U. PALM V. PAST



FÜÜSIKALINE KEEMIA

A - 34665 VII

U. PALM, V. PAST

FÜÜSIKALINE KEEMIA

Signaalekrempiar
„25" okt. 1974 a.

«VALGUS» • TALLINN 1974

54
P09

Kunstiliselt kujundanud T. Aru

Lubatud kasutada Eesti NSV Kõrgema ja Kesk-erihariduse Ministeeriumi poolt õpikuna Tallinna Polütehnilise Instituudi keemiatööstuse põhiprotsesside ja keemilise küberneetika erialal ning õppevahendina Eesti NSV kõrgemates õppesutustes erialadel, kus õppeplaanides on ette nähtud füüsikaline keemia.

Õpiku peatükid I, II, III, VIII, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX on kirjutanud U. Palm, peatükid IV, V, VI, VII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV V. Past.

2
TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU
229202

2—5—4
22—75

© Kirjastus «Valgus» 1974

SISSEJUHATUS

Lähimate naaberteadustena on keemial ja füüsikal palju kokkupuutepunkte, osaliselt kattub isegi uurimisobjekt — aatomid, molekulid, nende ehitus ja omadused. Mistahes keemiline reaktsioon on alati seotud mitmesuguste füüsikaliste protsessidega, nagu aine difusiooniline ülekanne, soojuse ülekanne, elektromagnetilise kiirguse eraldumine või neeldumine, elektrilised ja soojuslikud nähtused jm.

Füüsika meetodite ja seaduspärasuste rakendamine keemiliste nähtuste ning füüsikaliste ja keemiliste protsesside vastastikuste seoste kvantitatiivsel interpreteerimisel on viinud füüsikat ja keemiat ühendava teadusala — *füüsikalise keemia* kujunemisele. Füüsikaliseks keemiaks nimetatakse teadusharu, mille uurimisobjektiks on aine ehitus ja keemiliste protsesside kulgemise üldised füüsikalised seaduspärasused.

Tänu nii keemia kui ka füüsika eksperimentaalsetele ja teoreetilistele uurimismeetoditele ning ulatuslikule matemaatilisele aparatuurile on füüsikaline keemia kujunenud tänapäeval kõikide keemiliste distsipliinide, aga ka mitmete naaberteaduste teoreetilis-metodoloogiliseks aluseks. Füüsikalise keemia seadused ja uurimismeetodid on laialdaselt juurdunud anorgaanilises, analüütilises ja orgaanilises keemias ning on tugevasti mõjustanud nende teadusharude arengut. Teiselt poolt rikastavad need keemiaharud konkreetsete keemiliste ühendite ja reaktsioonide uurimise teel teadust uue faktilise materjaliga, mis on edasiste füsikokeemiliste üldistuste eeltingimus. Füüsikalise keemia abi on tõhus ka niisugustes teadusharudes nagu bioloogia, arstiteadus, farmaatsia, geoloogia, agrokeemia ja mullateadus. Pinnase mullastiku omaduste parandamisel, uute väetiste loomisel, võitluses taimekahjurite ja umbrohuga, organismide elutegevuse paljude aspektidega seotud küsimuste ning rea muude probleemide uurimisel ei saada läbi füüsikalise keemiata.

Füüsikaline keemia on ka keemilise tehnoloogia teoreetiline baas. Nüüdne keemiatööstus, aga ka mitmed teised tööstusharud on mõeldamatud selliste just füüsikalises keemias sügavalt uuritavate protsessideta nagu keemilise reaktsiooni elementaarakt, katalüüs, adsorptsioon, aurustumine ja kondenseerumine, sula-

mine ja kristallumine, difusioon, elektrolüüs jne. Füüsikalise keemia seaduspärasuste üldine iseloom võimaldab teoreetiliste arvutuste teel määrata paljude konkreetsete keemiliste reaktsioonide kulgemise suuna ja piiri, milleni protsess antud tingimustes võib minna. Füüsikalise keemia üks põhiülesandeid ongi keemiliste reaktsioonide ajalise kulgemise seaduspärasuste ennustamine reageerivate molekulide struktuuri ja omaduste põhjal. Paljude tehnoloogiliselt tähtsate protsesside (ammoniaagi, metanooli jt. ühendite süntees, plastmasside ja sulamite saamine jne.) täpsed kulgemistingimused on välja selgitatud füsiko-keemiliste uurimuste põhjal veel enne nende tööstuslikku rakendamist. Rida füsiko-keemilisi uurimismeetodeid (füsiko-keemiline analüüs, polarograafia, spektroskoopia, kromatograafia jt.) leiavad laialdast kasutamist paljude teadusharude uurimispraktikas ja tehnoloogiliste protsesside kontrollimisel.

Füüsikalisel keemial kui iseseisval teadusharul on ka oluline tunnetusteoreetiline tähtsus. Arenedes piirteadusena füüsika ja keemia kokkupuute aladel, hõlmab füüsikaline keemia protsesside paljusid külgi, käsitleb neid vastastikuses dialektilises seoses ning aitab sügavamalt mõista maailma materiaalset ühtsust. Protsesside ja nähtuste vaatlemine nende vastastikuses seoses loob tunnetusteoreetilised eeldused metodoloogiliselt ja sisuliselt ekslike järelduste vältimiseks. V. I. Lenin näitab oma teostes «Materialism ja empiriokritiitsism» (1908) ning «Filosoofilised vihikud» (1915) kujukalt, milliste sügavalt ekslike järeldusteni võivad jõuda ka andekad loodusteadlased, kui nad absolutiseerivad või lubamatult ekstrapoleerivad nähtuse mingit ühte külge. Nii jõudis füüsikalise keemia üks rajajaid W. Ostwald isegi aatomite ja molekulide reaalsuse eitamiseni.

Füüsikaline keemia kujunes iseseisvaks teadusharuks alles möödunud sajandi viimastel aastakümnetel, kuid tema mõned osad hakkasid arenema märksa varem. Mõiste «füüsikaline keemia» ja selle teadusharu ülesannete piiritlus pärinevad M. V. Lomonossovilt (1711—1765). Tema organiseeris 1748. a. Peterburi Teaduste Akadeemias esimese füüsikalise keemia uurimislaboratooriumi, koostas üliõpilastele õppeprogrammid, luges aastail 1752—1754 füüsikalise keemia loenguid ja koostas õpiku «Füüsikalise keemia kursuse plaan» (1752). Lomonossovilt pärinevad ka uurimused aine ehituse molekulaarkineetilise teooria alalt, ta avastas kaalu jäävuse seaduse keemilises reaktsioonis. Lomonossovile oli iseloomulik kasutada uurimistöös tol ajal veel vähe levinud kvantitatiivseid meetodeid (kaalumine jt.).

Järgneva saja aasta vältel uuriti gaaside (K. Scheele, 1773) ja lahustatud ainete adsorptsiooni (J. T. Lowits Peterburis, 1785), katalüüsinähtusi (H. Davy, J. Berzelius) ja elektrivoolu keemilist toimet (A. Volta, H. Davy, J. Berzelius, M. Faraday). Füüsikalise keemia arengule avaldasid tugevat mõju termodünaamika I seaduse avastamine XIX sajandi 40-ndatel aastatel (J. R. v. Mayer,

J. P. Joule, H. v. Helmholtz), termokeemia põhiseaduse avastamine G. H. Hessi poolt 1840. a. ning termodünaamika II seaduse formuleerimine (W. Thomson-Kelvin, R. Clausius) möödunud sajandi keskel.

Füüsikalise keemia iseseisvaks teadusharuks kujunemist valmistas ette gaaside molekulaarkineetilise teooria loomine (R. Clausius, J. C. Maxwell, L. Boltzmann jt.), keemilise reaktsiooni kiiruse kvantitatiivne määratlemine ja uurimine (L. Wilhelmy, 1850), keemilise tasakaalu termodünaamilise teooria väljatöötamine C. M. Guldbergi ja P. Waage (1864—1869), J. W. Gibbsi (1875—1878) ja J. H. van't Hoffi (1881—1884) poolt, aga samuti lahuste elektrijuhtivuse (T. Grotthuss, W. Hittorf, F. W. Kohlrausch) ning tekkemehhanismi (D. I. Mendelejev, 1865—1887) mitmekülgne uurimine. On mõistetav, et nimetatud uurimissuunad toetusid täielikult aine ehituse atomistlik-molekulaarsele teooriale, mille põhialused rajati XVIII sajandi lõpul ja XIX sajandi algul A. Lavoisier', J. Daltoni, J. Berzeliuse, L. J. Gay-Lussaci, A. Avogadro jt. poolt.

Füsiko-keemiliste teaduslike uurimistööde intensiivistumine, mis tegelikult kajastas areneva tööstuse ja põllumajanduse vajadusi, nõudis füüsikalise keemia aluste õpetamist ka ülikoolides. Teedrajavaks oli siin N. N. Beketovi tegevus, kes 1865. a. hakkas Harkovi ülikoolis õpetama «füüsiko-keemiat». Tema eeskuju järgiti kiiresti Tartu ülikoolis, kus W. Ostwald hakkas seda ainet õpetama 1878. a. Peagi võeti füüsikaline keemia ka enamiku Venemaa ja Lääne-Euroopa ülikoolide õppeprogrammidesse.

Füüsikalise keemia lõplik eraldumine keemia iseseisvaks haruks langeb möödunud sajandi 80-ndaisse aastaisse, mil asutati selle kiiret arenemist soodustavad organisatsioonid. 1887. a. rajati W. Ostwaldi poolt Leipzigis esimene iseseisev füüsikalise keemia kateeder ja vastav uurimisinstituut, Ostwaldi ja van't Hoffi algatusel hakati 1887. a. välja andma esimest füüsikalise keemia ajakirja «Zeitschrift für physikalische Chemie», koostati ka esimene ulatuslik füüsikalise keemia õpik. W. Ostwaldi intensiivne teaduslik-organisatoorne tegevus etendas möödunud sajandi lõpul füüsikalise keemia paljude harude arengus otsustavat osa. Eriti hoogsalt arenesid lahuste teooria, elektrokeemia, keemiline termodünaamika ja keemiline kineetika. Selle perioodi suurim avastus, mis viis keemia mitmete põhimõistete ümberhindamisele, oli elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria loomine S. Arrheniuse poolt 1887. a. Keemilise termodünaamika kõrval olid lahuste teooria ja elektrokeemia esimesi füüsikalise keemia valdkondi, kus peamiselt J. H. van't Hoffi, S. Arrheniuse, W. Ostwaldi, F. M. Raoult'i, D. P. Konovalovi, I. A. Kablukovi ja W. H. Nernsti töödega loodi praktikas põhjalikult kontrollitud kvantitatiivsed teooriad. Möödunud sajandi lõpul ja käesoleva sajandi algul tekkis uus füüsikalise keemia haru — füsiko-keemiline analüüs. Selle rangelt termodünaamikal põhineva suuna rajasid peamiselt G. Tammann

Tartus, N. S. Kurnakov Peterburis ja mitmed Lääne-Euroopa teadlased. Klassikalise füüsikalise keemia üks olulisemaid saavutusi oli ka termodünaamika III seaduse avastamine W. Nernsti poolt 1906. a.

Käesoleval sajandil on füüsikaline keemia väga hoogsalt arenenud nii laiuti kui ka sügavuti. Sisuliselt on klassikalise füüsikalise keemia niisugused harud nagu elektrokeemia, keemiline termodünaamika, keemiline kineetika, kiirguskeemia jt. muutunud omaette teadusaladeks. XX sajandi füüsikalisele keemiale on iseloomulik aatomite, molekulide ning ioonide omaduste ja ehituse arvestamine üldiste füsiko-keemiliste seaduspärasuste selgitamisel. Radioaktiivsuse avastamine P. ja M. Curie poolt, elektromagnetilise lainetuse korpuskulaarse loomuse selgitamine ja kvanthüpoteesi kasutuselevõtt M. Plancki, A. Einsteini ja N. Bohri poolt, aga samuti E. Rutherfordi ja N. Bohri uurimused aatomite sisemise ehituse alal viisid käesoleva sajandi esimestel aastakümnetel uue füüsikalise keemia haru — *aine ehituse* tekkimisele. Tänapäeval on aine ehituse teoreetiliseks baasiks 20-ndatel aastatel peamiselt E. Schrödingeri ja W. Heisenbergi poolt väljatöötatud lainemehaanika põhivõrrandid.

Jõudsalt on arenenud aatomite ja molekulide ehituse uurimise meetodid. Füüsikalise keemia niisuguse arengu on dikteerinud nii praktika vajadused kui ka tema enda sisemine loogika.

Paljudes füüsikalise keemia harudes kuulub juhtpositsioon nõukogude teadlastele. Eriti tuleb esile tõsta Nobeli preemia laureaadi N. N. Semjonovi koolkonna töid keemilise kineetika valdkonnas, A. N. Frumkini saavutusi elektrokeemia arendamisel, P. A. Rehbinderi ja V. A. Kargini uurimusi kolloidkeemia ning polümeeride alalt. Ulatuslikku füsiko-keemilist uurimistööd teostavad ka Eesti NSV keemikud.

Tänapäeva füüsikaline keemia on tinglikult liigendatav mitmeks suhteliselt iseseisvaks alajaotuseks. Allpool esitatav jaotus on vastavuses füüsikalise keemia kui teaduse struktuuriga, aga ka füüsikalise keemia kui kõrgema kooli õppeaine ülesehitusega.

1. *Aine ehitus* kui füüsikaga üks tihedamini seotud füüsikalise keemia osi, mis uurib aatomite ja molekulide ehitust ning ainete agregaatolekuid.

2. *Üldine ja keemiline termodünaamika,* mis uurib keemiliste protsesside ja faasiliste muundumiste seaduspärasusi vastavate energeetiliste nähtuste aspektist.

3. *Keemiline kineetika ja katalüüs* on füüsikalise keemia haru, mille eesmärgiks on keemilise protsessi lahutamine elementaarstaadiumideks, reaktsiooni elementaarakti uurimine ja keemilise reaktsiooni ajalise kulgemise seaduspärasuste selgitamine, samuti katalüsaatorite kasutamine reaktsioonide kiirendamiseks.

4. *Elektrokeemia* uurib elektrolüütide lahuste ja vedelate elektrolüütide omadusi, elektroodi ja lahuse piirpinna detailset ehitust ning seal kulgevaid protsesse.

5. *Kolloidkeemias* käsitletakse kõrge peenestusastmega mikroheterogeenseid süsteeme ja kõrgmolekulaarsete ühendite lahuseid. Pinna suure vabaenergia tõttu esinevad neis süsteemides spetsiifilised nähtused (ioonide ja molekulide adsorptsioon, elektrilised, optilised jt. nähtused), mida uuritakse füüsikalise keemia meetoditega. Kolloidkeemia on füüsikalise keemia suhteliselt iseseisev valdkond, mida sageli vaadeldakse isegi omaette teadusena ning nimetatakse ka mikroheterogeensete süsteemide füüsikaliseks keemiaks.

Füüsikalise keemia nagu teistegi teaduste uurimismeetodid võib üldises plaanis jaotada eksperimentaalseteks ja teoreetilisteks. Mitmesugustel kvantitatiivsetel eksperimentaalsetel meetoditel uuritakse ainete ehitust ja omaduste sõltuvust tingimustest, keemiliste muundumiste ning keemilise tasakaalu seaduspärasusi. Eksperimentaalsed andmed üldistatakse teoreetilise füüsika niisuguste meetodite nagu kvantmehaanika, statistilise füüsika ja termodünaamika abil.

I. KEEMILINE SIDE

1. AATOMI EHITUSE PÕHIMÕISTED

Kõik tuntud ained on moodustunud suhteliselt väheste (ligikaudu 100) eri liiki aatomite ühinemise teel väga mitmesugustes kombinatsioonides. Ainete lihtsaimate osakeste — molekulide omadused on määratud molekuli koostisse kuuluvate aatomite, nende arvu ja vastastikuse paigutusega. Lühidalt, aine omadused määrab tema ehitus. Aine ehitus sõltub oluliselt nende jõudude loomusest, mis seovad aatomeid molekulis. Aatomite vastastikuse toime seaduspärasusi molekulis aitab mõista aatomi ehitus.

Keemiliste elementide aatomid koosnevad 3 liiki põhiosakestest: *prootonitest, neutronitest* ja *elektronidest.* Prootoni ja neutroni massid on praktiliselt võrdsed vesiniku aatomi massiga, elektroni mass on aga 1837 korda väiksem. Neutron ei oma elektrilaengut, prooton ja elektron on elektriliselt laetud osakesed. Nende laengud on võrdsed ja vastasmärgilised (arvuline väärtus $1{,}60206 \cdot 10^{-19}$ kulonit ehk $4{,}80286 \cdot 10^{-10}$ laenguühikut). Prootoni laeng on võetud positiivseks ühiklaenguks (+1), elektroni laeng aga negatiivseks ühiklaenguks (—1). Inglise füüsik E. Rutherford näitas juba käesoleva sajandi algul (1911. a.), et aatom on elektriliselt neutraalne osake, mille mass on peaaegu täielikult koondunud tema tuuma. Elektronid liiguvad teatud kindlate seaduspärasuste kohaselt ümber tuuma. Aatomid tervikuna on mõõtmetelt väga väikesed, nende raadius on suurusjärgus 10^{-8} *cm* (1Å). Tuumad on mõõtmetelt aatomist omakorda kuni sada tuhat korda väiksemad, nende raadius on 10^{-13}—10^{-12} *cm.*

Aatomi üheks olulisemaks karakteristikuks on tema *tuumalaeng* z, mis ühtib vastava elemendi järjenumbriga Mendelejevi perioodilisustabelis. Tuumalaeng on võrdne prootonite arvuga tuumas, järelikult ka ümber tuuma tiirlevate elektronide arvuga. Aatomi teine tähtis iseloomustaja on tema *mass*, mida väljendab massiarv ning mis omakorda on määratud tuuma koostisse kuuluvate prootonite ja neutronite koguarvuga. Et ühe ja sama keemilise elemendi eri aatomites võib olla erineval arvul neutroneid, siis on keemilistel meetoditel määratud aatommassid enamasti murdarvuliste väärtustega. Ehkki aatomi tuuma ehitus ja tema mass on

määrava tähtsusega paljudes nähtustes (radioaktiivsus jt.), on keemilise sideme seisukohalt kõige olulisem aatomi tuumalaeng z ja sellega arvuliselt võrdne elektronide summaarne laeng —z ning elektronide paigutus ümber tuuma.

Elektronide liikumine aatomis ning eri aatomite elektronide vastastikune toime keemilise sideme tekkimisel on kirjeldatav kvant- ehk lainemehaanika meetoditega. Kvantteooria lähtekujutlused pärinevad M. Planckilt (1900) ja A. Einsteinilt (1905). Planck uuris absoluutselt musta keha soojuskiirguse spektri struktuuri, Einstein aga töötas välja fotoefekti teooria. Nad jõudsid järeldusele, et aine neelab või kiirgab elektromagnetilist kiirgust sagedusega ν mitte mistahes väikestes hulkades, vaid teatud kindlate portsjonitena, nn. kvantidena energiaga $h\nu$. Suurust h nimetatakse *Plancki konstandiks,* mille arvuline väärtus on $6{,}6256 \cdot 10^{-27}$ *erg·s* ($6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ *J·s*). Elektromagnetiline kiirgus on seega oma loomuselt dualistlik, evides nii lainelisi kui ka korpuskulaarseid omadusi.

2. BOHRI AATOMIMUDEL JA AATOMISPEKTRID

Taani füüsik Niels Bohr oli esimene, kes 1913. a. rakendas kvanthüpoteesi põhikujutlusi elektroni liikumise kirjeldamiseks lihtsaima ehitusega keemilise elemendi — vesiniku aatomis. Ehkki Bohri teooria on tänapäeval asendunud tunduvalt üldisema ja füüsikaliselt ning matemaatiliselt põhjendatuma aatomi ehituse kvantteooriaga, jääb Bohri vesinikusarnase aatomi mudel siiski keemilise sideme kvantitatiivse teooria arengu lähtepunktiks. Seetõttu on otstarbekohane lühidalt tutvuda Bohri aatomimudeli põhialustega.

Bohr võttis aluseks postulaadi, et elektron saab tiirelda vesiniku aatomis ümber tuuma üksnes niisugustel ringikujulistel orbiitidel (lubatud orbiitidel), mille impulsimomendil $mr^2\omega$ on suuruse $h/2\pi$ täisarvkordsed väärtused:

$$mr^2\omega = n\frac{h}{2\pi}, \qquad (I, 1)$$

kus m on elektroni mass; ω — tema liikumise nurkkiirus radiaanides sekundis (*rad/s*) orbiidil, mille kaugus tuumast on r; täisarv n võib omada väärtusi 1, 2, 3 ... ∞ ja teda nimetatakse *peakvantarvuks.* Nurkkiirusele ω vastab $\omega/2\pi$ tiiru sekundis, sama tiirude arv on väljendatav joonkiiruse v kaudu kui $v/2\pi r$, seega $\omega = v/r$. Viimase seose paigutamisel võrrandisse (I, 1) saadakse

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad \text{ehk} \quad v = n\frac{h}{2\pi mr}. \qquad (I, 2)$$

Ringorbiidil tuuma positiivse laengu väljas liikuvale elektro-

nile mõjuv tsentrifugaaljõud mv^2/r tasakaalustatakse elektrostaatilise tõmbejõu e^2/r^2 poolt erinimeliste laengute (e) vahel. Seega võime kirjutada:

$$\frac{mv^2}{r}=\frac{e^2}{r^2}.$$

Võrrandi (I, 2) arvestamine viimases seoses võimaldab avaldada elektronide võimalike orbiitide raadiused tiirlemisel ümber tuuma:

$$r=n^2\frac{h^2}{4\pi^2me^2}. \qquad (I, 3)$$

Arvuliste suuruste sisseviimine võrrandisse (I, 3) annab $r=0{,}529151\cdot10^{-8}\cdot n^2(cm)$. Esimese lubatud orbiidi raadius r_1, kus peakvantarv $n=1$, omab Bohri aatomimudelis väärtust 0,529 Å. Saadud suurus on katseandmetega heas vastavuses, mis kinnitab teooria põhiseisukohtade paikapidavust.

Märksa kaugemale ulatuvaid järeldusi elektroni käitumise kohta vesiniku aatomis saab teha elektroni orbiitidele vastavate energeetiliste tasemete analüüsimisel. Elektroni potentsiaalne energia E_p aatomis avaldub kauguse funktsioonina vesiniku aatomi tuumast võrrandi (I, 3) põhjal kujul

$$E_p=\int_{\infty}^{r}\frac{e^2}{r^2}dr=-\frac{e^2}{r}=-\frac{4\pi^2me^4}{n^2h^2},$$

kineetiline energia aga avaldisi (I, 2) ja (I, 3) arvestades kujul

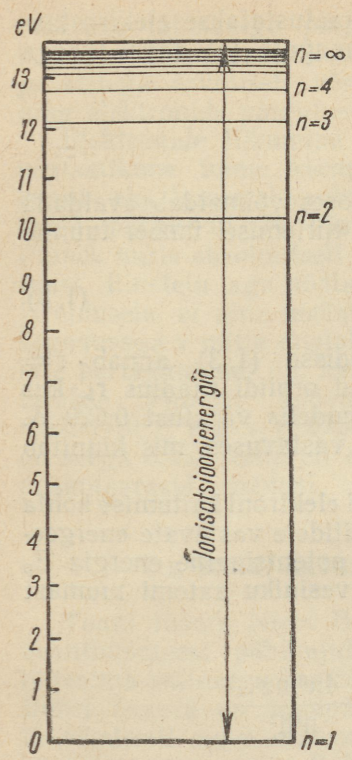
$$E_k=\frac{mv^2}{2}=\frac{2\pi^2me^4}{n^2h^2},$$

n-ndal orbiidil asuva elektroni koguenergia E_n tuumalaengu väljas kui

$$E_n=E_p+E_k=-\frac{4\pi^2me^4}{n^2h^2}+\frac{2\pi^2me^4}{n^2h^2}=-\frac{2\pi^2me^4}{n^2h^2}. \qquad (I, 4)$$

Elektroni koguenergial vesiniku aatomis on võrrandi (I, 4) põhjal negatiivne märk seetõttu, et energia nullnivooks valitakse seisund, kus elektron ja prooton on teineteisest eemaldunud lõpmata kaugele.

Võrranditest (I, 3) ja (I, 4) arvutatud elektroni lubatud orbiitidele vastavad energianivood vesiniku aatomis on skemaatiliselt kujutatud joonisel 1. Kõige madalamal võimalikul energianivool on elektron orbiidil $n=1$. Selles stabiilses, nn. *põhiseisundis* on vesiniku aatom harilikult madalatel ja mõõdukatel temperatuuridel. Energia neeldumisel ümbritsevast keskkonnast võib aga aatom põhiseisundist üle minna kõrgema energiaga, nn. *ergastatud olekusse*, mis vastab elektroni orbiitidele $n=2, 3\ldots$ ning vähem



Joonis 1. Vesiniku aatomi energianivood.

negatiivsetele E_n väärtustele. Vastupidi, ergastatud aatom võib tagasi minna madalama energiaga seisundisse vastavate energiaportsjonite kiirgamise tõttu. Võrrandist (I, 4) saab arvutada valguskvandi ehk footoni energia ja sellele vastava kiirguse sageduse, mida aatom niisugustel üleminekutel kiirgab või neelab. Üleminekul orbiidilt n_2 orbiidile n_1 on kiirgunud footoni energia määratud nende orbiitide energiate vahega $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$, mis võrrandi (I, 4) põhjal annab sageduse avaldiseks

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (I, 5)$$

Spektraalsetel mõõtmistel kasutatakse tavaliselt mitte sagedust, vaid sellele vastava lainepikkuse pöördväärtust $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ (cm^{-1}), mida nimetatakse *lainearvuks*. Et $1/\lambda = \nu/c$, kus c on valguse kiirus, siis omandab võrrand (I, 5) kuju

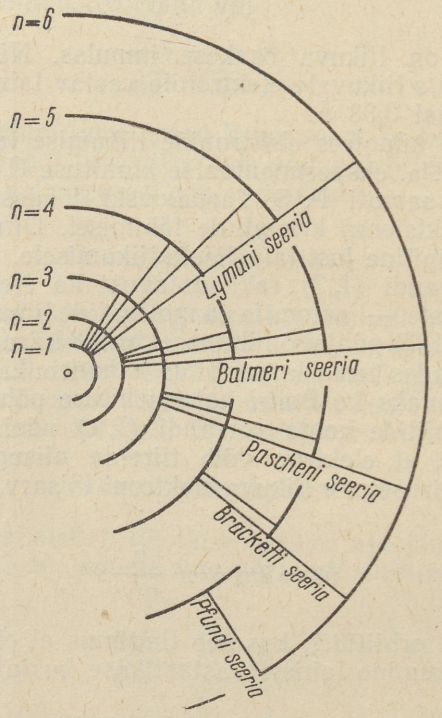
$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right). \quad (I, 6)$$

Suurust R võrrandis (I, 6) nimetatakse *Rydbergi konstandiks*. Arvutamisel saame tema väärtuseks 109 678 cm^{-1}. See Bohri poolt teoreetiliselt tuletatud ning võrrandite (I, 5) ja (I, 6) järgi arvutatud konstandi R väärtus ning spektrijoonte sagedused ühtisid väga täpselt katseandmetega, mis olid märksa varem saadud vesiniku aatomi kiirgusspektri eksperimentaalsel uurimisel.

Bohr seletas aatomite kiirgusspektrite joonstruktuuri elektroni üleminekuga kõrgema energiaga lubatud orbiidilt madalama energiaga lubatud orbiidile. Omistades võrrandites (I, 5) ja (I, 6) kvantarvudele n_1 ja n_2 arvulisi väärtusi, saame spektrijooned grupeerida seeriateks. Elektroni üleminekul kõrgema energiaga lähteorbiitidelt $n_2 = 2, 3, 4 \ldots \infty$ põhiorbiidile $n_1 = 1$ tekib *Lymani seeriaks* nimetatav spektrijoonte kogumik, $n_1 = 2$ korral moodustub

Balmeri seeria, $n_1=3$ vastab *Pascheni* ning $n_1=4$ *Bracketti seeriale.* Skemaatiliselt on nende seeriate tekkimine kujutatud joonisel 2. Huvitav on märkida, et Bracketti, Pascheni ja Balmeri seeriad olid tuntud spektraalsetest uurimustest juba enne Bohri töid, Lymani seeria, mis asub spektri kauges ultravioletses piirkonnas, avastati aga 1915. a. Bohri teoreetiliste ennustuste põhjal. Analoogiliselt avastati 1924. a. *Pfundi seeria.*

Ehkki Bohri teooria oli väga suur edusamm aatomite sisemise struktuuri ja aine ning elektromagnetilise kiirguse vastastikuse toime põhialuste mõistmisel, osutus ta täiesti sobimatuks kahe ja enama elektroniga aatomite käsitlemisel. Samuti ei õnnestunud Bohri teooriaga selgitada spektrijoonte erisugust intensiivsust, mõistetamatuks jäid keemilise sideme tekkepõhjused ja loomus aatomite vahel molekulis. Ka puhtloogilisest küljest oli kvantimisprintsiipide formaalne ühendamine klassikalise mehaanika põhiseadustega vasturääkiv. Kõik see viis teadlased käesoleva sajandi esimestel aastakümnetel aatomi ehituse ja keemilise sideme loogiliselt põhjendatud teooria otsingutele.



Joonis 2. Vesiniku aatomi spektrijoonte seeriad.

3. MATEERIA LAINELISED OMADUSED JA SCHRÖDINGERI VÕRRAND

Prantsuse füüsik L. de Broglie esitas 1924. a. hüpoteesi, et sarnaselt valguse dualistliku loomusega võib ka elektronide liikumist vaadelda lainelise protsessina. Üldisemalt rääkides, iga materiaalse osakese liikumine on seotud teatud sagedusega lainetuse levikuga. Lähtudes footonite jaoks kehtivast võrrandist $mc^2=h\nu$, mis seob footoni energia tema massiga m, ning seosest $\nu/c=1/\lambda$, saame avaldise

$$mc=\frac{h\nu}{c}=\frac{h}{\lambda}$$

ehk

$$\lambda=\frac{h}{mc}.$$

Kui paigutame viimasesse seosesse liikuva objekti (näiteks elektroni) massi m ja tema kiiruse v, saame põhivõrrandi *de Broglie lainepikkuse* määramiseks:

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{h}{p}. \qquad (I, 7)$$

Suurus $p=mv$ on liikuva osakese impulss. Näiteks kiirusega $v=2{,}182\cdot10^{10}$ *cm/s* liikuvale elektronile vastav lainepikkus on võrrandi (I, 7) põhjal 3,33 Å.

L. de Broglie hüpotees elektronide liikumise lainelise loomuse kohta leidis 1927. a. eksperimentaalse kinnituse C. J. Davissoni ja L. H. Germeri, samuti P. S. Tartakovski töödes, kes avastasid elektronide difraktsiooni kristallide läbimisel. Difraktsiooninähtus on teatavasti tüüpiline just lainelisele liikumisele. Hilisemates töödes näidati võrrandi (I, 7) rakendatavust ka elektronist märksa raskemate osakeste — aatomite ja molekulide liikumise kirjeldamiseks. Võrrandi (I, 7) põhjal on ilmne, et antud kiirusega liikuva osakese massi kasvades tema lainepikkus kahaneb. L. de Broglie tööde abil sai mõistetavaks ka Bohri aatomiehituse põhipostulaat elektroni lubatud orbiitide kohta võrrandi (I, 1) näol. Seostest (I, 1) ja (I, 7) tuleneb, et elektron võib tiirelda niisugustel orbiitidel, millele mahub kiirusega v liikuva elektroni täisarv $n=1, 2, 3 \ldots \infty$ lainepikkusi:

$$n\lambda=2\pi r=n\cdot\frac{h}{mv}.$$

Kõikidel muudel orbiitidel, kus see tingimus ei ole rahuldatud, ei ole elektroni liikumine lainete vastastikuse kustutamise tõttu võimalik.

Mikroosakeste liikumise lainelisest iseloomust tulenes põhimõttelise tähtsusega järeldus, mille kohaselt osakese asend ja

kiirus (impulss) ei ole üheaegselt täpselt määratavad. 1927. a. näitas W. Heisenberg, et mikroosakeste liikumine ei ole kirjeldatav täpsete klassikalise mehaanika seadustega, sest mikroosakeste asend ja impulss on antud ajamomendil määratavad vaid teatava täpsusega Δx ja Δp. Nende suuruste omavahelist matemaatilist seost väljendab *Heisenbergi määramatuse printsiip* (*relatsioon*):

$$\Delta p \cdot \Delta x \geqslant h. \qquad (I, 8)$$

Arendatud kujutluste valguses on mõistetav, et erinevalt makroobjektidest ei saa mikromaailmas osakeste liikumist iseloomustada täpse trajektoori ega kiirusega (energiaga), nagu seda tegi oma teoorias N. Bohr.

Mikroosakeste liikumisseaduste spetsiifika, mida kirjeldavad võrrandid (I, 7) ja (I, 8), leidis oma väljenduse 20-ndate aastate keskel E. Schrödingeri ja W. Heisenbergi töödega rajatud aatomite ja molekulide ehituse *kvant- ehk lainemehaanilises teoorias*. Et tänapäeva keemilise sideme teooria tuleneb lainemehaanika põhiseisukohtadest, siis püüame mehaaniliste ja optiliste nähtuste teatud analoogiale toetuvate kujutluste põhjal tuletada Schrödingeri nime kandva lainemehaanika põhivõrrandi.

Mingi tasapinnalise laine levikut x-telje suunas ajas t kirjeldab teist järku diferentsiaalvõrrand

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 A}{\partial t^2}, \qquad (I, 9)$$

kus A on laine amplituud antud kaugusel x ja c — laine levimiskiirus. Selle võrrandi lahendiks, mis võimaldab leida amplituudi A sõltuvalt ajast ja kaugusest, on funktsioon

$$A = a \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right),$$

kus λ on lainepikkus, ν — sagedus, a — mingi konstant. Elektronide liikumine aatomis statsionaarsetel energeetilistel nivoodel omab teatavat analoogiat seisvate lainete levikuga. Seisvad lained tekivad näiteks mõlemast otsast kinnitatud keele võnkumisel. Seisvate lainete korral avaldub diferentsiaalvõrrandi (I, 9) lahend kujul

$$A = 2a \sin (2\pi x/\lambda) \cos 2\pi \nu t. \qquad (I, 10)$$

Kui võtame võrrandist (I, 10) teise tuletise aja järgi ja paigutame selle avaldisse (I, 9), saame uue võrrandi, milles aega kui muutujat ei ole:

$$\frac{\partial^2 A}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot A = 0.$$

Saadud võrrand iseloomustab seisvaid tasapinnalisi laineid. Selle edasine üldistamine võimaldab lihtsasti saada ajast sõltumatu

Schrödingeri võrrandi. Kolmemõõtmelises ruumis omandab saadud võrrand kuju

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{4\pi^2\psi}{\lambda^2}=0 \text{ ehk } \nabla^2\psi+\frac{4\pi^2\psi}{\lambda^2}=0, \quad \text{(I, 11)}$$

kus ψ on võrrandis (I, 9) tasapinnalise laine amplituudi A kolmemõõtmeline analoog ja teda nimetatakse *lainefunktsiooniks*. Võrrandis (I, 11) tähistab ∇^2 avaldist

$$\nabla^2=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right).$$

Kui asendame võrrandis (I, 11) lainepikkuse λ avaldisest (I, 7), saame:

$$\nabla^2\psi+\frac{4\pi^2m^2v^2}{h^2}\psi=0. \quad \text{(I, 12)}$$

Et seda avaldist rakendada elektroni liikumise kirjeldamiseks elektriväljas, tuleb anda lainevõrrandile kuju, milles arvestatakse välisjõudude mõju osakese liikumisele. Iga liikuv osake peab alluma energia jäävuse seadusele, järelikult süsteemi koguenergia E kujutab endast potentsiaalse energia E_p ja kineetilise energia $E_k=mv^2/2$ summat:

$$E=E_p+\frac{mv^2}{2}.$$

Et lainevõrrandis sisaldub osakese liikumise kineetiline energia, siis elektrivälja toime arvestamiseks on otstarbekas väljendada osakese kineetiline energia koguenergia ja potentsiaalse energia vahe kaudu:

$$mv^2=2(E-E_p).$$

Selle avaldise paigutamisel võrrandisse (I, 12) saame *Schrödingeri võrrandi* ajast sõltumatute (statsionaarsete) olekute jaoks:

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2m}{h^2}\psi(E-E_p)=0. \quad \text{(I, 13)}$$

Nagu märgitud, on saadud võrrand sobiv niisuguste süsteemide kirjeldamiseks, mis on ajas muutumatud. Võrrand (I, 13) pole rakendatav hajumisnähtuste (röntgenikiirte, elektronide jne. hajumine), keemiliste reaktsioonide kiiruse jms. uurimisel. Niisugustel juhtumitel tuleb kasutada üldisemat võrrandit. Schrödingeri võrrand üldkujul on

$$i\frac{h}{2\pi}\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi, \quad \text{(I, 13}^a\text{)}$$

milles on muutujana aeg t. Võrrandis (I, 13^a) on operaatori $\hat{H}$ kuju määratud uuritava süsteemi iseloomuga, näiteks ühe elekt-

roni korral potentsiaali $E_p(x, y, z, t)$ väljas on hamiltoniaan $\hat{H}$ järgmise kujuga:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + E_p(x, y, z, t).$$

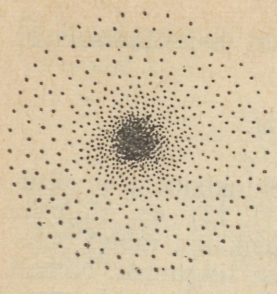
Võrrandi (I, 13) lahendamine annab lainefunktsiooni ψ sõltuvana ruumikoordinaatidest x, y, z. Võrrandil (I, 13) on üldjuhul palju lahendeid (omafunktsioone), millest füüsikalist mõtet omavad vaid need, mis rahuldavad mitmeid olulisi tingimusi. Nimelt peavad need funktsioonid olema pidevad, lõplikud, ühesed ja muutuma nulliks lõpmata suurel kaugusel. Funktsiooni saab kasutada osakese liikumise kirjeldamiseks vaid siis, kui kõik nimetatud tingimused on täidetud. Lisaks märgitule peab lõplikku väärtust omama veel integraal $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dV^*$, mis sisuliselt iseloomustab elektroni leidmise tõenäosust ruumis. Et mõningates ruumi alades $\psi > 0$, teistes $\psi < 0$, tõenäosus peab aga alati olema positiivne suurus, siis oleme elektroni tõenäosuse tiheduse kirjeldamiseks sunnitud kasutama mitte funktsiooni ψ, vaid tema ruutu $|\psi|^2$. Elektroni olemasolu korral peab tema esinemise tõenäosus ruumis võrduma ühega. Seepärast tuleb ψ-funktsiooni teisendada nii, et esitatud integraal võrduks ühega, s. t. $\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dV = 1$. Kui lainefunktsioon rahuldab seda tingimust, siis nimetatakse teda *normeeritud funktsiooniks* ja talle saab anda tõenäosusliku tõlgenduse. Sel juhul on suurus $|\psi|^2 dV$ võrdne elektroni leidmise tõenäosusega ruumielemendis dV.

Omafunktsioonidele vastavad ainult teatud kindlad koguenergia E väärtused. Ehkki E võib omada nii positiivseid kui ka negatiivseid väärtusi, on avaldise (I, 4) põhjal aatomi ehituse teoorias olulised võrrandi (I, 13) need lahendid, mis vastavad tingimusele $E < 0$. Niisugusel juhtumil on Schrödingeri võrrand (I, 13) lahendatav vaid kvantarvude n, l, m kogumi sisseviimise teel. Suurus n on Bohri aatomimudelis postuleeritud peakvantarvu n kvantmehaaniline analoog. Saadud lahendid annavad elektroni lainefunktsioonid $\psi_{n, l, m}$ ja energia diskreetsed väärtused.

Lainefunktsioon annab elektroni käitumise statistilise pildi aatomis. Et elektronide liikumist ei iseloomusta mitte liikumise trajektoor, vaid lainefunktsioon ja tõenäosuslik jaotus ruumis, siis on tarvitusele võetud *elektronipilve* mõiste. Joonisel 3 on skemaatiliselt kujutatud vesiniku aatomi kvantmehaaniline mudel, kus

---

* Üldjuhtumil võib ψ-funktsioon olla kompleksne suurus, sisaldades imaginaararvu $i = \sqrt{-1}$. Sellisel juhtumil tuleb ψ^2 vastavates avaldistes asendada $|\psi|^2$-ga, mis on võrdne korrutisega $\psi\psi^*$, kus ψ^* on ψ kaaskompleksfunktsioon.

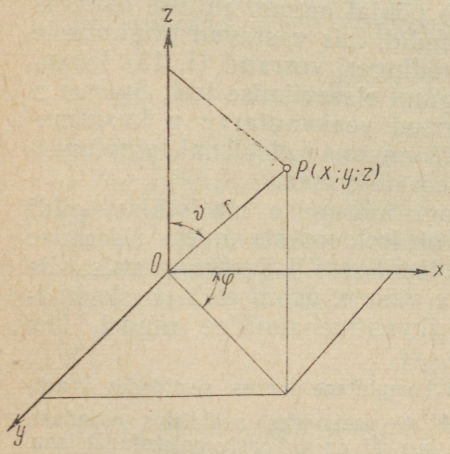


Joonis 3. Elektroni asukoha tõenäosuse jaotus vesiniku aatomis.

ainsa elektroni leidmise tõenäosust tuuma ümbruses iseloomustab muutuva tihedusega elektronipilv. Jooniselt ilmneb, et elektroni leidmise tõenäosus kahaneb kiiresti eemaldumisel tuumast. Nagu allpool näeme, ei kirjelda aatomi kvantmehaanilise mudeli seisukohalt Bohri orbiidid mitte elektroni asukoha ainsat võimalust aatomeis, vaid kõige tõenäolisemaid asukohti. Elektron võib asuda aatomis ka mistahes teises punktis väljaspool Bohri raadiust, kuid tema leidmise tõenäosus $|\psi|^2 dV$ on siis tunduvalt madalam.

4. VESINIKU AATOM

Schrödingeri võrrand on täpselt lahendatav vesiniku aatomi korral. Et vesiniku aatomi jaoks saadud tulemused on aluseks keerukamate süsteemide käsitlemisel, siis tutvume nimetatud probleemiga lähemalt. Arvestades aatomi kerasümmeetrilisust, on otstarbekohane väljendada elektronist massiga m_1 ja tuumast massiga m_2 koosneva vesiniku aatomi lainevõrrand sfäärilistes ehk polaarkoordinaatides. Polaar- ja ristkoordinaatide seos on skemaatiliselt kujutatud joonisel 4. Mistahes punkti $P(x, y, z)$ asend on polaar-



Joonis 4. Rist- ja polaarkoordinaadistiku seost kujutav skeem.

koordinaadistikus väljendatav joonisel kujutatud nurkade ϑ ja φ ning raadiuse r kaudu. Rist- ja polaarkoordinaadistik on omavahel seotud järgmiselt: $x=r\sin\vartheta\cos\varphi$, $y=r\sin\vartheta\sin\varphi$, $z=r\cos\vartheta$. Võrrand (I, 13) vesiniku aatomi jaoks omandab järgmise kuju:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\psi\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)=0. \qquad (I, 14)$$

μ tähistab võrrandis (I, 14) süsteemi *taandatud massi* $\mu=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$, mis antud juhul arvuliselt ei erine oluliselt elektroni massist m_1. Võrrand (I, 14) lahendatakse muutujate eraldamise meetodil, kus lahend $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ esitatakse kolme lainefunktsiooni korrutisena:

$$\psi(r, \vartheta, \varphi)=R(r)\theta(\vartheta)\Phi(\varphi). \qquad (I, 15)$$

Uued funktsioonid sõltuvad ainult sulgudes märgitud vastavast ühest koordinaadist. Teatud teisenduste teel on nüüd avaldis (I, 14) asendatav kolme järgmise võrrandiga:

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d^2\varphi}+m^2\Phi(\varphi)=0, \qquad (a)$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{d\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right)-\frac{m^2\theta(\vartheta)}{\sin^2\vartheta}+\beta\theta(\vartheta)=0, \qquad (b)$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{R(r)}{dr}\right)-\frac{\beta}{r^2}R(r)+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)R(r)=0, \qquad (c)$$

kus m ja β on mingid konstandid.

Võrrandi (a) lahendamine annab

$$\Phi_m(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\varphi. \qquad (I, 16)$$

Sageli väljendatakse lahend ka eksponentsiaalsel kujul:

$$\Phi_m(\varphi)=const\ e^{-k\varphi}, \qquad (I, 16^a)$$

kus k on mingi konstant. Avaldised (I, 16) ja (I, 16^a) on võrrandi (a) lahendeiks vaid siis, kui konstandil m on täisarvulised väärtused 0, ±1, ±2, ... Täisarvu m nimetatakse *magnetkvantarvuks.*

Samuti saab näidata, et võrrandid (b) ja (c) on lahendatavad, kui $\beta=l(l+1)$, kus l võib omada vaid positiivseid täisarvulisi väärtusi 0, 1, 2, 3, . . . , n — 1. Suurust l nimetatakse *orbitaal-* ehk *asimutaalkvantarvuks.* Kvantarvud n ja l määravad radiaalfunkt-

siooni R(r) kuju, l ja m orbitaalfunktsiooni $\theta(\vartheta)$ kuju, m aga iseloomustab funktsiooni $\Phi(\varphi)$. Seega võrrandi (I, 15) kohaselt on lainefunktsiooni $\psi(r, \vartheta, \varphi)$ kuju määratud kvantarvude n, l, m kogumiga. Kvantkeemias nimetatakse üksiku elektroni lainefunktsiooni teatud kindlate n, l ja m väärtuste korral ($\psi_{n,l,m}$) *elektroni orbitaaliks.*

Aatomispektrite uurimine näitab, et vesiniku aatomis on elektronipilve tiheduse jaotust ümber tuuma kirjeldavad orbitaalid $\psi_{n,l,m}$ ja neile vastavad diskreetsed energianivood E_1, E_2, E_3, ... üheselt määratud eespool toodud kolme kvantarvuga, mis on omavahel seotud järgmiselt:

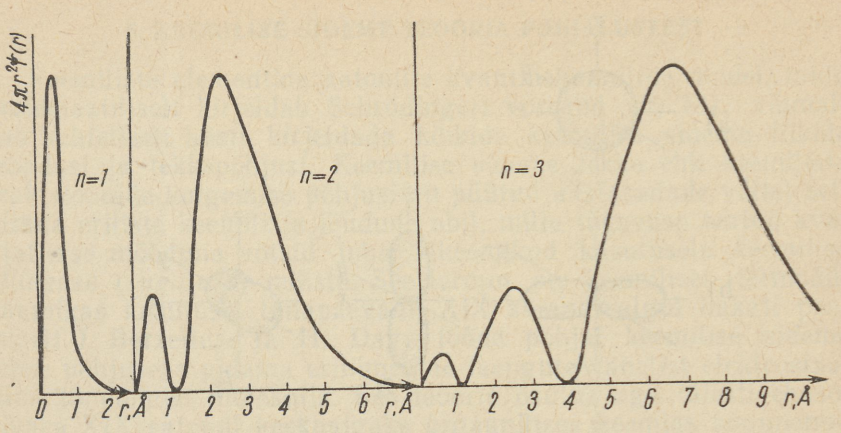
$$n=1, 2, 3, \ldots, \infty;$$
$$l=0, 1, 2, \ldots, (n-1);$$
$$m=0, \pm1, \pm2, \ldots, \pm l.$$

Kõikidel nimetatud kvantarvudel on kindel füüsikaline sisu. *Peakvantarv* n tuleb sisse tuua ψ-funktsiooni radiaalosa lahendamisel ning analoogiliselt Bohri mudeliga määrab ta esimeses lähenduses ka nüüd orbitaali energia ja kirjeldab kvalitatiivselt elektroni tõenäolisimat kaugust tuumast. Sageli tähistatakse n väärtusi tähtedega K(n=1), L(n=2), M(n=3), N(n=4) jne.

Kvantarvud l ja m on vajalikud ψ-funktsiooni sfäärilise osa lahendamisel ning nende väärtused määravad orbitaali kuju ja orientatsiooni ruumis. Kvantarvu l eri väärtusi tähistatakse tähtedega s (l=0), p (l=1), d (l=2), f (l=3). Üldjuhul on välise magnetvälja puudumisel orbitaali energia täielikult määratud kvantarvudega n ja l ning on seda suurem, mida kõrgemad on n ja l väärtused. Aatomispektrite jooned vastavad elektroni üleminekutele peakvantarvu n väärtustega nivoodele. Üleminekud ühesuguse n, kuid erisuguse l väärtusega energianivoode vahel põhjustavad spektrijoonte peenstruktuuri tekkimise. Aatomispektrite peenstruktuuri olemasolu ja spektrijoonte lõhenemine tugevates magnetväljades (*Zeemani efekt*) kinnitab aatomi ehituse kvantmehaanilise teooria põhiseisukohti.

Konkreetsete aatomorbitaalide eristamiseks tähistatakse indeksitena sümboli ψ juures peakvantarvu n väärtus arvuliselt, orbitaalkvantarvu l vastavad väärtused aga tähtedega s, p, d, ..., millele on omakorda indeksitena lisatud vastavad magnetkvantarvu m suurused. Näiteks võrrandi (I, 14) lahendid n=2 korral on järgmised: üks lahend ψ_{2s} ja kolm lahendit ψ_{2p_0} (l=1; m=0); $\psi_{2p_{-1}}$ (l=1; m=−1); $\psi_{2p_{+1}}$ (l=1; m=+1). Lähem analüüs näitab, et erineva energiaga orbitaalidele vastavad vaid lahendid ψ_{2s} ja ψ_{2p}, kõik kolm ψ_{2p} lahendit kirjeldavad ühesuguse energiaga 2p-orbitaale. Sama energiaga eri aatomorbitaale nimetatakse *kõdunuiks,* seega np-orbitaalid on kolmekordselt kõdunud, nd-orbitaalid viiekordselt kõdunud (m omab 5 erisugust väärtust) jne.

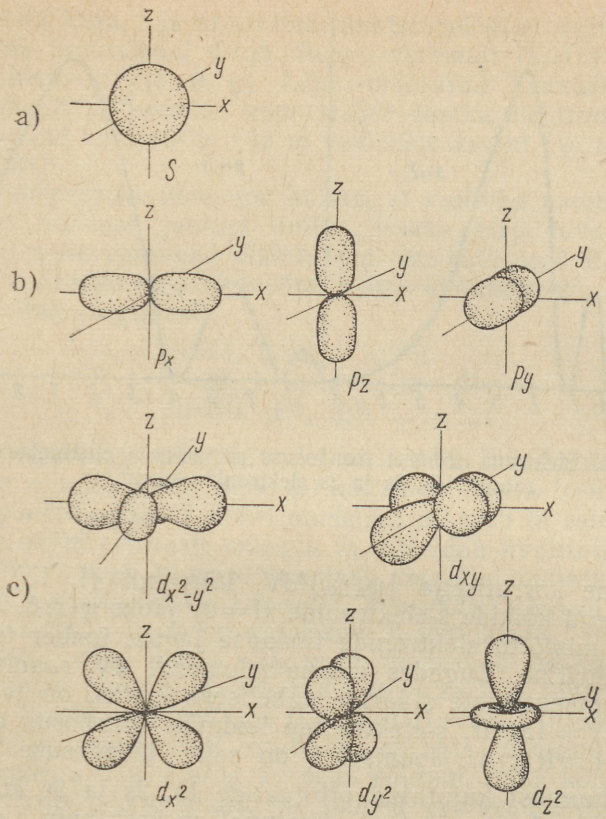
Teades $\psi_{n,l,m}$ väärtusi, võime arvutada iga orbitaali jaoks elektroni esinemise tõenäosuse ruumalaelemendis dV, mis on pro-



Joonis 5. Elektroni leidmise tõenäosuse radiaalne jaotusfunktsioon aatomis 1s, 2s ja 3s elektronide korral.

portsionaalne korrutisega $|\psi_{n,l,m}|^2 dV$. Võrrandi (I, 15) radiaalosa (c) lahend kõikide s-elektronide ($l=0$) jaoks $\psi(r, \theta, \vartheta)$ sõltub ainult r-st, mistõttu elektronide tiheduse jaotus ümber tuuma on kerasümmeetriline. Lugedes ruumalaelemendi dV raadiustega r ja r+dr kontsentriliste sfääride vaheliseks kihiks, on ta avaldatav kujul $dV=4\pi r^2 dr$. s-elektronide leidmise tõenäosus on seega $|\psi|^2_{ns} dV=4\pi r^2 R(r) dr$. Joonisel 5 on selle tõenäosuse sõltuvus kaugusest tuumast kujutatud orbitaalide 1s, 2s ja 3s korral. 1s-elektronide tõenäosuse jaotuse piirpinnal on kera kuju (joonis 6). Selle raadius r vastab niisugusele kaugusele tuumast, kus elektroni leidmise summaarne tõenäosus $\int_0^r |\psi|^2 dV$ moodustab näiteks 90%. Kõrgemat järku ns-elektronide pilv on suuremate mõõtmetega ja vastavalt joonisele 5 esineb neil n—1 minimaalse elektronide tihedusega sfäärilist piirkonda, kus $|\psi|^2=0$.

Märksa keerukam on orbitaalidele ψ_{np} ja ψ_{nd} vastavate elektronipilvede ruumiline kuju. Erinevalt s-elektronidest on p- ja d-elektronide korral $l>0$ ning elektronide leidmise tõenäosuse jaotus sõltub nurkadest ϑ ja φ (joon. 4). Nagu näitavad joonised 6[b] ja 6[c], ei ole p- ja d-orbitaalide elektronipilved kerasümmeetrilised. Et p-elektronide korral ($l=1$) võib magnetkvantarvul m olla 3 väärtust (—1; 0; +1), siis p-elektronide tiheduse jaotust aatomis saab kujutada koordinaattelgede suunas asetseva 3 vastava geomeetrilise figuuriga (joon. 6[b]). d-elektronide pilved ($l=2$; $m=-2, -1, 0, +1, +2$) on veel keerukama kujuga, nende arv on 5 (joonis 6[c]). Nii p- kui ka d-orbitaalid on ruumiliselt üksteise suhtes kindlal viisil orienteeritud.



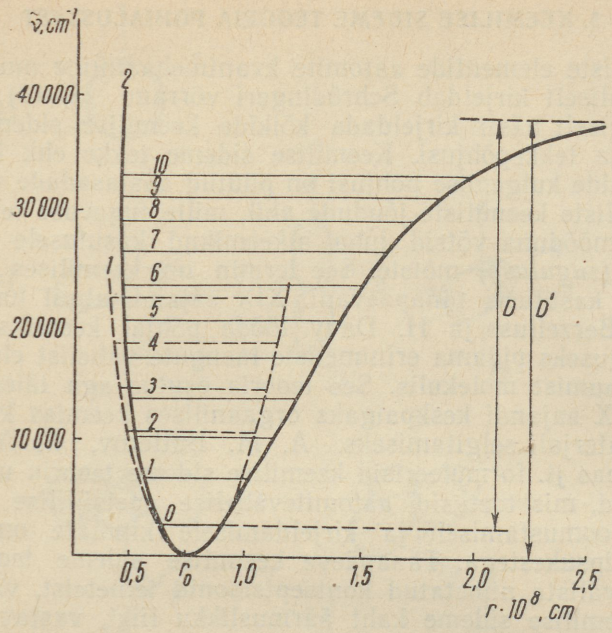
Joonis 6. Vesiniku aatomi s-, p- ja d-orbitaalide konfiguratsioonid.

Keerukamates aatomites, kus on rohkem kui üks elektron, ei saa võrrandit (I, 13) täpselt lahendada. Iga elektroni käitumist mõjustavad siin peale tuuma ka teised elektronid, nende mõju täpne arvestamine on aga seotud väga suurte raskustega. Lainevõrrandi ligikaudseks lahendamiseks on töötatud välja mitmeid lahendusmeetodeid. On leitud, et vesiniku aatomi kvantmehaanilisest teooriast tulenevad järeldused on põhimõtteliselt rakendatavad ka suuremates aatomites. Elektronipilvede kuju paljuelektronilistes aatomites osutub suhteliselt lähedaseks vesiniku aatomi kujule. Peamised erinevused on seotud sisemiste elektronkatete elektronide ekraneeriva toimega tuumalaengule, mis oluliselt nõrgendab tuumalaengu mõju aatomi väliskatete elektronidele. Seetõttu tuleb väliste orbitaalide energeetiliste nivoode määramisel vesiniku aatomi jaoks kehtivasse lainefunktsiooni $\psi_{n,l,m}$ viia sisse efektiivne tuumalaeng, mis mõjub vastavatele elektronidele.

Keemiliste elementide aatomite kvantmehaaniline mudel, mida matemaatiliselt kirjeldab Schrödingeri võrrand (I, 13), võimaldab suhteliselt hästi kirjeldada kõikide keemilise sideme liikide omadusi ja tekkepõhjusi. Keemilise sideme tekke ehk keemiliste reaktsioonide kulgemise põhjusi on püütud aastasadade vältel selgitada eriliste keemiliste jõudude abil, mille tugevuse teatud kvalitatiivse mõõduna võtsid juba alkeemikud kasutusele *keemilise afiinsuse* (*suguluse*) mõiste. See termin on keemilises termodünaamikas kasutusel tänapäevani. XIX sajandi algul hakati peamiselt J. Berzeliuse ja H. Davy tööde põhjal keemilise sideme tekke põhjuseks pidama erinimeliste laengute vahelist elektrostaatilist tõmbumist molekulis. See teooria osutus aga täiesti ebasobivaks XIX sajandi keskpaigaks orgaanilises keemias kogunenud tohutu materjali selgitamiseks. A. M. Butlerov, F. A. Kekulé, J. B. Dumas jt. formuleerisid keemilise sideme teooria uued kontseptsioonid, mis toetusid aatomitevahelise spetsiifilise keemilise toime iseloomustamisele ja kirjeldamisele kindlate omadustega valentskriipsukestega. Tänapäeva keemilise sideme teooria valguses ei välista nimetatud kontseptsioonid teineteist, vaid kirjeldavad keemilise sideme kaht äärmuslikku liiki, vastavalt iioonilist ja kovalentset sidet.

Esimesed kvalitatiivsed elektroonsed kujutlused keemilise sideme moodustumisest pärinevad käesoleva sajandi teise aastakümne keskpaigast W. Kosselilt (1916) ja G. N. Lewisilt (1916). Keemilise sideme kvantitatiivne teooria ning koos sellega kogu kvantkeemia hakkas intensiivselt arenema pärast W. Heitleri ja F. Londoni töid (1927), kes kasutasid nn. *valentssidemete meetodit* vesiniku molekuli statsionaarse põhiseisundi arvutamiseks. Keemilise sideme kvantmehaaniline teooria toetub reageerivate aatomite (molekulide) väliskihi elektronide vastastikuse toime iseloomule. Neid elektrone nimetatakse valentselektronideks. Aatomite vastastikusel lähenemisel keemilise sideme moodustumise protsessis nende potentsiaalne energia kahaneb. Vaadeldava kaheaatomilise süsteemi minimaalsele potentsiaalsele energiale vastab püsiva molekuli tekkimine, kus aatomid on teineteisega seotud keemilise sidemega. Kvantkeemia põhiülesanne seisnebki tekkinud keemilise sideme energia arvutamises.

Keemilise sideme mõningate karakteristikute määratlemise seisukohalt on otstarbekas analüüsida kahe aatomi vastastikuse toime energia sõltuvust aatomitevahelisest kaugusest. Vastav sõltuvus kaheaatomilise molekuli jaoks on graafiliselt kujutatud joonisel 7 (kõver 2). Lähteolekus lõpmata suurel kaugusel aatomite vahel ($r=r_\infty$) toime puudub, sest vastavad mõjujõud kahanevad kauguse kasvades väga kiiresti. Süsteemi potentsiaalne energia on lähteseisundis seega võrdne nulliga. Aatomite A ja B lähenemisel hakkavad nad vastastikku tõmbuma, mille tagajärjel potentsiaalne



Joonis 7. Kaheaatomilise molekuli AB potentsiaalse energia sõltuvus kaugusest aatomite vahel: 1 — molekul on harmooniline ostsillaator; 2 — molekul on anharmooniline ostsillaator.

energia kahaneb. Mingil aatomitevahelisel kaugusel r_0 tasakaalustatakse tõmbejõud tõukejõudude poolt. Sellel kaugusel on süsteem minimaalse potentsiaalse energiaga, seega kõige stabiilsemas seisundis. Aatomitevaheline kaugus ei saa tõukejõudude järsu suurenemise tõttu rohkem kahaneda ($r < r_0$).

Stabiilses molekulis võnguvad aatomid A ja B tasakaalulise kauguse r_0 ümber. Et aatomite võnkliikumine molekulis toimub diskreetsetel energiatasemetel, siis molekuli ergastamine põhjustab ülemineku kõrgematele diskreetsetele energianivoodele, mis skemaatiliselt on kujutatud joonisel 7 energiatasemetena 1; 2; ... Kõver $E = f(r)$ on arvutatav spektroskoopiliste mõõtmiste andmetest või kvantmehaanika võrranditest.

Kaheaatomilise molekuli korral on aatomite vastastikuse toime potentsiaalse energia kõvera miinimumi sügavus D esimeses lähenduses võrdne *sideme energiaga* aatomite A ja B vahel. Sideme energia vastasmärgiline väärtus —D on sideme katkemise ehk molekuli *dissotsiatsioonienergia.* Paljuaatomilises mitme ühetüübilise sidemega molekulis loetakse ühe keemilise sideme keskmiseks energiaks lähteaatomitest ühendi moodustumisel eralduva kogu-

energia vastav osa. Näiteks sideme C—H energia CH_4 molekulis on 1/4 metaani molekuli tekkeenergiast. Sideme energia väljendatakse tavaliselt kilokalorites või -džaulides ühe mooli kohta ja arvuliselt on ta enamasti 200—650 *kJ/mool* (50—150 *kcal/mool*).

Keemilise sideme pikkuseks nimetatakse ergastamata, s. o. energeetilises põhiseisundis asuva molekuli tuumade vahelist kaugust, mis kaheaatomilise molekuli AB korral vastab kaugusele r_0 tuumade A ja B vahel. Sideme pikkus on tavaliselt 1—2 Å, mis antud sidemetüübi puhul samatüübilistes molekulides oluliselt ei muutu. Näiteks alifaatsetes orgaanilistes ühendites on sideme —C—C— pikkus 1,54—1,58 Å, kuid küllastamata (kaksik- ja kolmiksidemetega) ühendites see väärtus mõnevõrra väheneb. Nii on sideme ≡C—C≡ pikkus 1,38 Å.

Keemilise sideme spetsiifilised omadused on *küllastatavus* ja *suunalisus*. Keemilise sideme kvantmehaanilise teooria järgi on need omadused seletatavad sidet moodustavate elektronide energeetilise seisundi spetsiifikaga molekulides. Lähemalt tutvume selle probleemiga kovalentse sideme käsitlemisel. Keemilise sideme suunalisus on seotud elektronipilvede kindla kuju ja paigutusega aatomis. Seetõttu moodustuvad erinevate keemiliste sidemete vahel keemilises ühendis teatud kindlad nurgad ja ühend omandab talle iseloomuliku ruumilise struktuuri. Näiteks süsiniku aatomi valentssidemed püüavad paigutuda tetraeedriliselt, vee molekulis on nurk sidemete O—H vahel 104°28′ jne.

Keemilist ühendit moodustavate aatomite omadustest sõltuvalt võivad nende valentselektronid olla mitmesugustes energeetilistes seisundites, mistõttu ka eri ühendites võib esineda mitmesuguseid keemilise sideme tüüpe. Keemilise sideme kaks äärmuslikku põhitüüpi on *iooniline* ja *kovalentne side*, peale nende esineb rida üleminekuvorme. Ioonilise sideme korral, mida sageli nimetatakse *elektrovalentseks* ehk *heteropolaarseks*, esineb aatomite või nende aatomite rühmade vahel ühendis ainult elektrostaatiline toime erinimeliselt laetud ioonide vahel. Ioonid on tekkinud valentselektronide ülemineku teel ühelt reageerivalt aatomilt teisele. *Kovalentses* (*homöopolaarses*) sidemes kuuluvad sidet moodustavad elektronid ühesugusel määral mõlemale aatomile. Eespool märgitud suunalisuse ja küllastatavuse omadused on iseloomulikud just kovalentsele keemilisele sidemele.

6. IOONILINE SIDE

Keemiliste elementide väliste elektronikihtide iseloomust olenevalt võivad aatomid stabiilsete ehk täidetud elektronikihtide moodustamiseks kas omastada või loovutada elektrone, omandades ühtlasi negatiivse või positiivse elektrilaengu. Tüüpiline suletud

8-elektroniline väliskiht, mis koosneb neljast s- ja p-elektronipaarist (ns^2; np^6), esineb inertgaasidel (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Sõltuvalt energeetilisest efektist, mis esineb elektronide liitumisel aatomile või sellest eemaldumisel inertgaasidele omase 8-elektronilise struktuuri saavutamiseks väliskihis, omavad keemilised elemendid tendentsi kas negatiivsete või positiivsete ioonide moodustamiseks. Näiteks neutraalse Cs aatomi valentskihis on 1 elektron ($6s^1$), Cl aatomil aga 7 elektroni ($3s^23p^5$). Cs aatom omandab temale lähedase inertgaasi ksenooni välise elektronikihi 8-elektronilise struktuuri $5s^25p^6$ ainsa valentselektroni $6s^1$ kaotamisel, muutudes sealjuures positiivselt ühevalentseks stabiilseks iooniks Cs^+. Cl aatomil on argooni struktuuri ($3s^23p^6$) saavutamiseks energeetiliselt kasulikum siduda üks elektron ja muutuda negatiivselt ühevalentseks iooniks Cl^-.

Eri elementide omadust loovutada või omastada elektrone iseloomustatakse vastavalt *ionisatsioonienergiaga* I ja *elektronafiinsusega* E_a. Elemendi elektronafiinsuseks nimetatakse energiahulka E_a, mis eraldub neutraalsele aatomile elektroni liitumisel. I on iseloomustatav energiahulgaga, mis kulub elektroni eemaldamiseks aatomist. Näiteks tuleb gaasilises olekus Cs aatomist elektroni eemaldamiseks kulutada energiat I=89,4 *kcal* ühe *g-aatomi* Cs^+-ioonide moodustamiseks, Cl aatomile elektroni lisandumisel eraldub aga energiat E_a=86,5 *kcal* ühe *g-aatomi* kohta. Ehkki gaasiliste Cs^+- ja Cl^--ioonide tekkimine neutraalsetest Cs ja Cl aatomitest on seotud energia kuluga 2,9 *kcal/g-aatom*, kompenseerib selle efekti täielikult Cs^+ ja Cl^- vastastikune elektrostaatiline tõmbumine, mille energia Coulomb'i seaduse kohaselt on

$$E_p = -N_A \frac{e^2}{r} = -\frac{332{,}57}{r} \; kcal/mool.$$

Saadud võrrandist tuleneb, et ioonidevahelise kauguse $r \leqslant 114{,}7$ Å korral on elektrostaatilise külgetõmbe energia küllaldane Cs^+- ja Cl^--ioonide paari täielikuks stabiliseerimiseks gaasilises olekus. Teistsuguste ioonipaaride korral on see piirkaugus märksa väiksem, kuid ületab siiski eksperimentaalselt leitud ioonidevahelise kauguse, mis kinnitab niisuguste ioonipaaride tekke energeetilist võimalikkust.

Üldjuhul tekib kahe põrkuva aatomi A ja B korral, mille ionisatsioonienergiad ja elektronafiinsused on vastavalt I_A, I_B, E_a^A ja E_a^B ioonide A^+ ja B^- paar, kui $I_A + E_a^A < I_B + E_a^B$, vastupidiste laengutega ioonide A^- ja B^+ paar tekib tingimusel $I_A + E_a^A > I_B + E_a^B$. Suuruste I ja E_a poolsummat $X = \frac{1}{2}(I + E_a)$ nimetatakse vastava elemendi *elektronegatiivsuseks*. Mida suurem on X, seda tugevamini on antud elemendi aatomitel väljendatud negatiivsete ioonide

tekkimise, s. t. elektroni sidumise tendents. Kahe vastastikku toimiva aatomi puhul läheb elektron seega üle elektronegatiivsemale aatomile, kuna niisugusel juhtumil eraldub rohkem energiat ning tekkinud molekul on energeetiliselt stabiilsem. Tabelis 1 on toodud mõningate elementide jaoks suuruste I, E_a ja X väärtused*.

Tabel 1

MÕNINGATE ELEMENTIDE IONISATSIOONIENERGIATE, ELEKTRONAFIINSUSTE JA ELEKTRONEGATIIVSUSTE ARVULISED VÄÄRTUSED (*kcal/g-aatom*)

Element	I	E_a	X	Element	I	E_a	X
H	313	17	165	O	314	34	174
Li	124	18	71	F	402	84	243
K	100	16	58	Cl	300	88	194
Cs	90	10	50	I	241	71	156

Lugedes tinglikult vastasnimeliselt laetud ioonide paari A^+B^- (näiteks Cs^+Cl^-) molekuliks, kus ioonid A^+ ja B^- on vaadeldavad jäikade keradena raadiustega r_{A^+} ja r_{B^-}, saame avaldada selle süsteemi energia A^+ ja B^- vahelise kauguse r funktsioonina:

$$E_p = I_A - E_a^B - \frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}. \qquad (I, 17)$$

Vahe $I_A - E_a^B$ väljendab võrrandis (I, 17) neutraalsetest aatomitest isoleeritud ioonide A^+ ja B^- moodustamiseks kulutatud energiat, liige $\frac{e^2}{r}$ kirjeldab tekkinud ioonide elektrostaatilise tõmbumise energiat (kulonilise stabiliseerumise liige). Viimane liige $\frac{b}{r^n}$, mille tõi võrrandisse (I, 17) M. Born, iseloomustab ioonide elektronikihtide vastastikuse tõukumise energia sõltuvust kaugusest A^+ ja B^- vahel, n ja b on ioonide iseloomust olenevad konstandid ($n \simeq 10$). Konstandi b väärtus on arvutatav avaldisest (I, 17) tasakaalulise kauguse $r_0 = r_{A^+} + r_{B^-}$ jaoks ioonide vahel molekulis A^+B^-,

* Andmed on võetud kogumikust «Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten», Leipzig, 1971, 200 s.

kus vastavalt joonisele 7 süsteemi potentsiaalne energia on minimaalne:

$$\left(\frac{\partial E_p}{\partial r}\right)_{r=r_0}=0.$$

Võrrand (I, 17) annab selle tuletise jaoks avaldise

$$\frac{e^2}{r_0^2}-\frac{bn}{r_0^{n+1}}=0,$$

millest $b=\frac{e^2 r_0^{n-1}}{n}$. Viimase väärtuse paigutamisel võrrandisse (I, 17) saame molekuli A^+B^- energia jaoks tasakaaluseisundis ($r=r_0$) avaldise

$$E_p=I_A-E_a^B-\frac{e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad (I, 18)$$

Avaldises (I, 18) on I_A ja E_a^B määratavad vastavate elementide aatomispektritest, r_0 aga molekuli A^+B^- spektraalsel, röntgenograafilisel või elektronograafilisel analüüsil. Võrrandi (I, 18) viimases liikmes on arvestatud tõukumise mõju molekuli potentsiaalsele energiale. Arvestades asjaolu, et $n\simeq 10$ korral tegur $1-\frac{1}{n}\simeq 0{,}9$, ei ületa elektronikihtide tõukumise nõrgendav toime elektrostaatilisele tõmbumisele tasakaaluasendis 10%. Võrrand (I, 18) annab suhteliselt häid tulemusi (täpsusega mõni protsent) vaid tüüpilise ioonilise sidemega ühendite (CsCl, CaO, NaCl jt.) korral. Ioonide vastastikuse polariseeriva toime arvestamine parandab märgatavalt avaldisest (I, 18) arvutatud energia E_p väärtuste ühtivust katseandmetega.

Ehkki võrrandid (I, 17) ja (I, 18) kirjeldavad A^+B^--tüüpi ioonilisi molekule gaasilises olekus, on nad põhimõtteliselt rakendatavad ka tahketes ainetes ioonilise kristallivõre energia arvutamiseks. Iooniliste kristallivõrede energia arvutamisega seotud küsimusi käsitletakse üksikasjalisemalt III peatükis.

7. KOVALENTNE SIDE

Kovalentse sideme tekkimine aatomite vahel ja selle sideme omadused on selgitatavad kvantmehaanikast lähtudes. Et kovalentne side moodustub ühesuguste või lähedaste omadustega aatomite vahel (H—H, C—H jt.), millel on võrdsed või lähedased elektronafiinsused, siis ei saa kovalentse sideme tekkimist, tema energiat, küllastatavust ja suunalisust kirjeldada eri aatomite

vaheliste elektrostaatiliste tõmbejõududega. Kovalentne side moodustub aatomite vahel seetõttu, et põrkuvate aatomite elektronipilvede kuju muutub ja elektronid lähevad üle isoleeritud aatomite orbitaalidelt kõiki omavahel reageerinud aatomeid haaravatele molekulorbitaalidele. Kovalentse sideme karakteristikute kvantitatiivseks arvutamiseks tuleb lahendada vaatlusaluse süsteemi jaoks koostatud Schrödingeri võrrand. See võrrand viib täpsele lahendusele ainult kolmelaengulise süsteemi, näiteks molekulaarse vesinikiooni H_2^+ korral. Keerukamates süsteemides, kus on kaks või enam elektroni, on Schrödingeri võrrandi lahendamine seotud väga suurte matemaatiliste raskustega ning täpse lahenduse saamine pole võimalik, sest ei suudeta arvestada kõigi laetud osakeste vastastikust toimet. Niisugustes ühendites kasutatakse keemilise sideme karakteristikute arvutamiseks peamiselt kaht lähendusmeetodit, mida nimetatakse vastavalt *valentssidemete* (ehk *elektronipaaride*) ja *molekulorbitaalide* (MO) *meetodiks*.

a. Valentssidemete meetod

Valentssidemete ehk elektronipaaride meetodi töötasid 1927. a. välja W. Heitler ja F. London vesiniku molekulis H—H-sideme energia arvutamiseks. Schrödingeri võrrand H_2 molekuli jaoks on

$$(\nabla_1^2+\nabla_2^2)\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E-E_p)\psi=0, \qquad (I, 19)$$

kus

$$E_p=\frac{e^2}{r_{12}}+\frac{e^2}{r}-e^2\sum_{i=1}^{2}\left(\frac{1}{r_{ai}}+\frac{1}{r_{bi}}\right)$$

tähistab vesiniku molekuli potentsiaalset energiat. Selles avaldises on r_{12} kaugus elektronide vahel, r_{ai} ja r_{bi} on i-nda elektroni kaugus ühest (a) ja teisest (b) tuumast, r — kaugus tuumade a ja b vahel. Kaks esimest liiget avaldises kirjeldavad vastavalt elektronide ja tuumade vastastikust tõukumist, viimane liige iseloomustab aga elektrostaatilist tõmbumist elektronide ja tuumade vahel.

Võrrandi (I, 19) ligikaudsel lahendamisel valentssidemete meetodil määratakse esmalt nn. null-lahend, mis vastab kahele isoleeritud aatomile ($r=\infty$) ja nende omavahelise toime puudumisele. Niisugusel tingimusel on võrrand (I, 19) jagatav kaheks osavõrrandiks, mis kujutavad endast kahe isoleeritud vesiniku aatomi Schrödingeri võrrandit. Kahest isoleeritud aatomist koosnevat süsteemi peab rahuldama ühine null-lahend $\psi'=\psi_a(1)\psi_b(2)$, kus $\psi_a(1)$ ja $\psi_b(2)$ on isoleeritud aatomite lainefunktsioonid. Sellise süsteemi lainefunktsioon saadakse $\psi_a(1)$ ja $\psi_b(2)$ korrutisena.

Et elektronid 1 ja 2 pole eristatavad, peab võrrandi (I, 19) lahendiks olema ka funktsioon $\psi''=\psi_a(2)\psi_b(1)$, mis saadakse elektronide vahetamisel aatomites ja mis kirjeldab teise elektroni sidet tuumaga a ning esimese elektroni sidet tuumaga b. Seega on võrrandi (I, 19) üldisemaks lahendiks funktsioon $\psi=c_1\psi'+c_2\psi''$, mis eeltoodu põhjal avaldub kujul

$$\psi=c_1\psi_a(1)\psi_b(2)+c_2\psi_a(2)\psi_b(1). \qquad (I, 20)$$

Võrrandis (I, 20) on c_1 ja c_2 konstandid, mis iseloomustavad funktsioonide ψ' ja ψ''osatähtsust üldises ψ-funktsioonis. Aatomite vastastikusel lähenemisel algab nendevaheline toime. Heitler ja London oletasid, et esimeses lähenduses on funktsioon (I, 20) kasutatav ka väikeste tuumadevaheliste kauguste korral aatomite vastastikuse mõju olemasolul. Võrrandiga (I, 20) väljendatud vesiniku molekuli lainefunktsiooni ruut $|\psi|^2$ võimaldab määrata elektronipilve kuju H_2 molekulis. $|\psi|^2$ arvutamiseks vajalikud kordajad c_1 ja c_2 määratakse võrrandis (I, 20) spetsiaalsete matemaatiliste võtete abil (näiteks variatsioonimeetodil). On leitud, et $c_1=\pm c_2=c$. Lainefunktsiooni normeerimistingimus võimaldab määrata kordaja c väärtuse $c=[2(1\pm S^2)]^{-1/2}$, kus S iseloomustab lainefunktsioonide kattumist keemilise sideme moodustumisel. Mida suurem on lainefunktsioonide kattumine, seda tugevam on moodustuv keemiline side aatomite vahel. Võrrand (I, 20) on esitatav järgmiselt:

$$\psi_\pm=c(\psi'\pm\psi''). \qquad (I, 21)$$

Selles seoses nimetatakse funktsiooni $\psi_+=\frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}}[\psi_a(1)\psi_b(2)+\psi_a(2)\psi_b(1)]$ sümmeetriliseks, funktsiooni $\psi_-=\frac{1}{\sqrt{2(1-S^2)}}\times[\psi_a(1)\psi_b(2)-\psi_a(2)\psi_b(1)]$ aga antisümmeetriliseks lainefunktsiooniks.

Aatomite vastastikuse toime energia H_2 molekulis, mis vastab võrrandiga (I, 21) avaldatud funktsioonile $\psi_\pm$, on lühidalt väljendatav kujul

$$E_\pm=2E_0+\frac{C\pm A}{1\pm S}, \qquad (I, 22)$$

kus $2E_0$ on kahe isoleeritud vesiniku aatomi summaarne energia. Sümbolid C ja A tähistavad integraale, mis kirjeldavad vastavalt energia elektrostaatilise toime komponenti (C — kuloniline integraal) ja elektronide vahetusest aatomites tingitud nn. vahetusenergia komponenti (A — vahetusintegraal) vesiniku molekulis. Integraalide C, A ja S väärtuste määramine näitab, et C ja A on negatiivsed arvud, S aga on väiksem kui 1 ($\sim$0,6). Absoluutväärtuselt on sealjuures $A \gg C$. Võrrand (I, 20) annab eelöeldu põhjal

H_2 molekuli jaoks seega kaks märgilt vastupidist energia väärtust:

$$E_+ = 2E_0 + \frac{C+A}{1+C} < 0,$$

$$E_- = 2E_0 + \frac{C-A}{1-S} > 0.$$

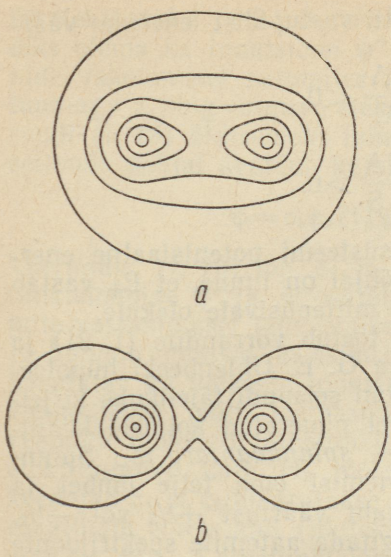
Et aatomite ühinemisel molekuliks süsteemi potentsiaalne energia kahaneb, siis toodud avaldiste põhjal on ilmne, et E_+ vastab molekuli püsivale seisundile, E_- aga mittepüsivale olekule.

Valentssidemete teooria raamides toetub võrrandite (I, 21) ja (I, 22) tõlgendamine S. Goudsmiti ja G. E. Uhlenbecki hüpoteesile (1925), mille kohaselt iga elektroni seisundi täielikuks kirjeldamiseks aatomis tuleb lisaks eespool nimetatud kolmele kvantarvule võtta kasutusele veel neljas — *spinnkvantarv* m_s. Spinnkvantarv iseloomustab elektroni pöörlemist oma telje ümber ja kvantteooria järgi võib ta omada kaht väärtust $+1/2$ või $-1/2$. Erinevate m_s väärtuste abil saab selgitada aatomite spektrijoonte lõhenemist välistes magnetväljades. *Pauli printsiibi* * kohaselt ei saa aatomis või molekulis olla kahte elektroni, mille kõik neli kvantarvu n, l, m, m_s oleksid ühesugused. Seega igale magnetkvantarvu m väärtusele vastaval energianivool vastab maksimaalselt kaks vastupidise ehk antiparalleelse spinniga elektroni. Et me võrrandi (I, 19) lahendis (I, 21) elektroni spinnkvantarvu ei arvesta, siis kooskõlas Pauli printsiibiga peab sümmeetriline ψ_+-funktsioon (I, 21) kirjeldama kaht antiparalleelsete spinnidega elektroni vesiniku molekulis. Vastasel korral oleks meil molekulis 2 täiesti identset elektroni, sest ψ_+-funktsioon elektronide vahetamisel aatomites ei muutunud. ψ_--funktsioon, mille väärtus muutub elektronide ümberpaigutumisel, vastab seega ühesuguste spinnkvantarvudega ehk paralleelsete spinnidega elektronidele vesiniku molekulis. Joonisel 8 on kujutatud elektronipilve tiheduse jaotus vesiniku molekulis, mis on arvutatud antiparalleelsete (ψ_+) ja paralleelsete (ψ_-) spinnidega elektronide jaoks $|\psi|^2$ väärtustest. Jooniselt on näha, et püsivas seisundis (ψ_+ ja E_+) elektronipilve tihedus tuumade vahel vesiniku molekulis kasvab ja moodustub keemiline side. Paralleelsete spinnidega elektronide korral, mida kirjeldavad ψ_- ja E_-, elektronipilve tihedus tuumade vahel kahaneb ning keemilist sidet ei teki.

Valentssidemete meetod võimaldab välja arvutada H_2, aga ka rea teiste lihtsamate molekulide (LiH, Li_2, N_2, O_2 jt.) potentsiaalse energia ligikaudsed väärtused tuumadevahelise kauguse funktsioonina. Saadud $E_p(r)$ kõverad ühtivad kvalitatiivselt joonisel 7

---

* Pauli printsiibi üldisem formuleering on järgmine: spinn- ja orbitaalkoordinaate sisaldava elektronide süsteemi lainefunktsioon peab olema antisümmeetriline iga elektronide paari kõigi koordinaatide vahetuse suhtes.



Joonis 8. Elektronipilve laenguti-heduse jaotus vesiniku molekuli püsivas (a) ja ebapüsivas (b) seisundis.

esitatud kaheaatomilise molekuli potentsiaalse energia kõveraga. Sel meetodil tehti kindlaks kvantkeemia seisukohalt fundamentaalse tähtsusega fakt, et elektriliselt neutraalsete aatomite vahel võivad esineda tugevad külgetõmbejõud, mis põhjustavad keemilise sideme tekkimise. Meetodi vaieldamatuks eeliseks on suhteline lihtsus ning tulemuste lähedus varasematele elektroonsetele kujutlustele valentsist kovalentsetes ühendites. Lewisi ja Langmuiri poolt oletatud elektronipaari tekkimine kovalentse sideme kandjana, mida märgitakse klassikalistes struktuurivalemites valentskriipsukestega, vastab Heitleri ja Londoni teoorias antiparalleelsete spinnidega elektronide vastastikusele toimele. Valentssidemete teoorias on elemendi valents määratud paaristumata elektronide arvuga aatomis. Paaristumata elektronide arvu isoleeritud aatomi orbitaalide täitumisel elektronidega kirjeldab *Hundi reegel*. Selle põhjal täituvad energeetilises põhiseisundis samale energiale vastavad nn. kõdunud aatomorbitaalid (p, d, f-orbitaalid) nii, et igal energeetilisel tasemel on maksimaalne arv paaristumata elektrone.

b. Molekulorbitaalide meetod

Kovalentse sideme tekke selgitamine antiparalleelsete spinnidega elektronide paaristumisega on oluliste raskusteta rakendatav vaid s-elektronide korral, paljudes orgaaniliste ja anorgaaniliste paramagnetiliste omadustega molekulides pole aga keemiline side selgitatav Heitler—Londoni teooria raamides. Uurimine näitab, et O_2 molekulis on põhiseisundis antiparalleelsete spinnidega elektronipaaride kõrval paaristumata elektrone. Tuntakse ka üsna stabiilseid üheelektronilise keemilise sidemega osakesi, näiteks H_2^+-ioon. Selliseid nähtusi suudab seletada hiljem väljatöötatud molekulorbitaalide meetod.

Selle meetodi lähtepunktiks on seisukoht, et põhiliseks faktoriks, mis määrab keemilise sideme tugevuse ja tekkiva ühendi püsivuse, on sideme tekkega kaasnenud energeetilised muutused

süsteemis. MO-meetodis, mille põhialused on välja töötatud 30-ndatel aastatel peamiselt R. S. Mullikeni, F. Hundi, G. Herzbergi jt. töödes, jaotatakse kõik elektronid molekulis *siduvateks, lõdvendavateks* või *mittesiduvateks*. Esimeste energia molekuli tekkimisel väheneb, teistel aga kasvab. Mittesiduvad on sisemiste kihtide elektronid, mille energia molekuli moodustumisel praktiliselt ei muutu. Molekulorbitaalide meetodi korral on põhiülesandeks siduvate ja lõdvendavate molekulorbitaalide energia kvantmehaaniline arvutamine. Molekulorbitaalil oleva elektroni lainefunktsiooni määramiseks molekulis kasutatakse kõige sagedamini elektronide aatomorbitaalide lineaarse kombineerimise matemaatilist võtet.

Iseloomustagu isoleeritud üheelektronilistes aatomites elektronide A ja B seisundit lainefunktsioonid ψ_A ja ψ_B. Molekuli AB moodustamiseks peavad aatomid lähenema. Aatomite vastastikuse mõju tõttu elektronide energeetiline seisund muutub ning uut seisundit iseloomustavad uued lainefunktsioonid (molekulorbitaalid) ψ_+ ja ψ_-, mis esimeses lähenduses on koostatavad ψ_A ja ψ_B lineaarsel kombineerimisel:

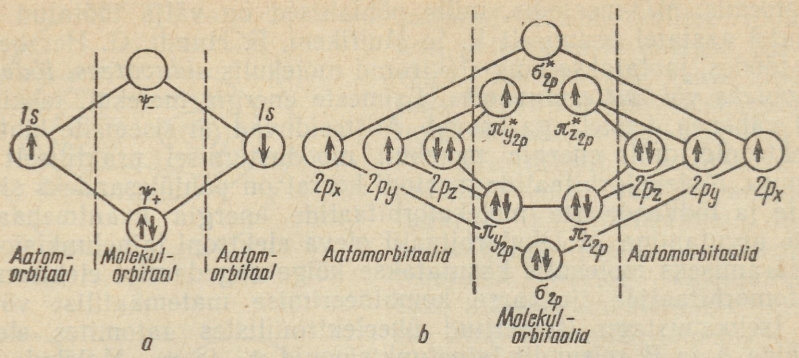
$$\psi_+ = c_A\psi_A + c_B\psi_B \quad \text{ja} \quad \psi_- = c_A\psi_A - c_B\psi_B,$$

kus c_A ja c_B on kordajad, mis arvestavad summeeritavate aatomorbitaalide osatähtsust molekulorbitaalis. Kui aatomid A ja B on identsed, siis $c_A = c_B$. Tuleb aga rõhutada, et molekulorbitaalid moodustuvad aatomorbitaalide vastastikuse toime tulemusena vaid siis, kui aatomorbitaalid on lähedaste energiatega, kattuvad küllaldasel määral ja omavad moodustuva sideme telje suhtes ühesugust sümmeetriat. Suurused $|\psi_+|^2$ ja $|\psi_-|^2$ iseloomustavad elektroni leidmise tõenäosust aatomite A ja B tuumade vahel. Et avaldis $|\psi_+|^2 = |\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 + 2\psi_A\psi_B$ vastab ilmselt elektronipilve tiheduse kasvule tuumade vahel, siis funktsioon ψ_+ iseloomustab siduva elektroni seisundit, ψ_- aga vastab lõdvendavale elektronile, sest elektronipilve tihedus aatomite lähenemisel tuumade vahel kahaneb: $\psi_- = |\psi_A|^2 + |\psi_B|^2 - 2\psi_A\psi_B$.

Koostades analoogilised lainefunktsioonid ka teise elektroni jaoks, saame kaheaatomilise ja kaheelektronilise molekuli seisundi kirjeldamiseks sümmeetrilise lainefunktsiooni

$$\psi = [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)] = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_B(1)\psi_A(2) + \psi_A(1)\psi_A(2) + \psi_B(1)\psi_B(2). \qquad (I, 23)$$

Võrreldes võrrandit (I, 23) valentssidemete meetodil saadud avaldisega (I, 20), näeme, et võrrandis (I, 23) on kaks täiendavat liiget, mis iseloomustavad mõlema elektroni esinemist ainult ühe või teise tuuma juures. Seega arvestab molekulorbitaalide meetod võimalike iooniliste struktuuride A^-B^+ ja A^+B^- osatähtsust molekuli energias. Arvutused näitavad, et ühesuguste aatomite korral ei ületa iooniliste struktuuride osatähtsus 6%, tugevalt erinevate elektronegatiivsustega elementide aatomite ühinemisel võib aga ioonidevaheline elektrostaatiline tõmbumine sidemes muutuda



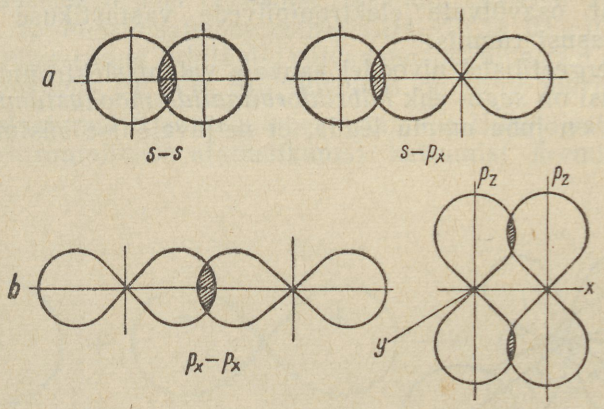
Joonis 9. Kovalentse sideme tekke skeem: a — vesiniku, b — hapniku molekulis.

määravaks. Põhimõtteliselt on ka valentssidemete meetodi korral võimalik arvestada iooniliste komponentide osatähtsust keemilise sideme moodustumisel.

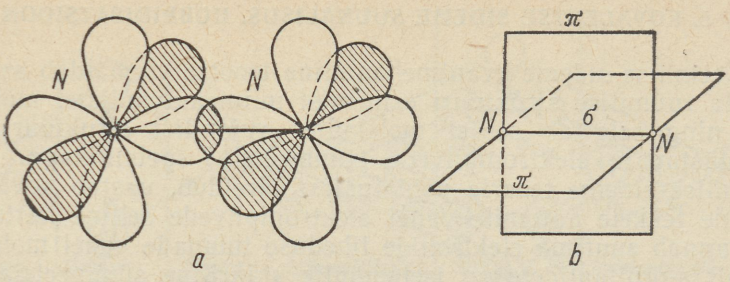
Võrrandi (I, 23) põhjal leitud lainefunktsioonid võimaldavad arvutada analoogiliselt valentssidemete meetodiga avaldises (I, 22) nii sümmeetrilisele (ψ_+) kui ka mittesümmeetrilisele (ψ_-) molekulorbitaalile vastavad energiad $E_\pm$. E_+ vastab ka nüüd siduvale molekulorbitaalile, E_- aga lõdvendavale, s. t. elektronide tõukumist kirjeldavale molekulorbitaalile. Joonisel 9 on kujutatud skemaatiliselt keemilise sideme moodustumine H_2 ja O_2 molekulis molekulorbitaalide meetodi kujutluste alusel. Jooniselt on näha, et keemilise sideme tekkele vastab vesiniku molekulis molekulorbitaal ψ_+, mille energia on madalam isoleeritud aatomite orbitaalide omast, molekulorbitaalil ψ_- on aga suurem energia kui isoleeritud aatomite orbitaalidel ning molekuli põhiseisundis sellel orbitaalil elektrone ei ole. Hapniku molekulis on põhiseisundis lisaks antiparalleelsete spinnidega elektronipaaridele veel kaks paralleelsete spinnidega elektroni lõdvendavatel molekulorbitaalidel. Analoogiliselt on käsitletav keemilise sideme tekkimine ka keerukama ehitusega aatomite vahel. MO teooria süvendab märgatavalt elemendi valentsi klassikalist mõistet, ta ei samasta seda mitte ainult paaristumata elektronide arvuga aatomis. MO-meetod leiab üha laiemat rakendust väga mitmesuguste molekulide uurimisel. Eriti hästi sobib MO-meetod molekulide ergastatud seisundite kirjeldamiseks (elektroonsed üleminekud ultravioletse või nähtava kiirguse neeldumisel), samuti annab ta häid tulemusi keemilise sideme uurimisel kompleksühendites.

Keemilise sideme kvantmehaaniline teooria võimaldab seletada kindla ruumilise struktuuri esinemist mitmeaatomilistel molekulidel ning selgitab sellist molekulide ruumilist struktuuri sidet moodustavate elektronipilvede sümmeetria spetsiifikaga. Nagu keemilise sideme teooria põhialustest järeldub, vastab kovalentse sideme tekkele aatomite vahel elektronipilvede selline kattumine, mis annab suurima elektronide tiheduse tuumade vahel molekulis. Ainult s-orbitaalidele on iseloomulik sfääriline sümmeetria. Seepärast võivad s-elektronid moodustada võrdse tugevusega sideme mistahes suunas ja elektronipilvede kattumise ulatus sõltub siis ainuüksi aatomite tuumade vahelisest kaugusest, mitte aga suunast.

p-orbitaalidel on aatomis sfäärilisest erinev sümmeetria ja nad on ruumis kindlasuunaliselt orienteeritud (vt. joonis 6). Järelikult sõltub lainefunktsioonide kattumise ulatus p-elektronide osavõtul keemilise sideme moodustamisest peale tuumadevahelise kauguse ka orbitaalide paiknemise suunast teineteise suhtes. On ilmne, et elektronipilved kattuvad maksimaalselt siis, kui lähenevaid tuumasid ühendav sirge ühtib kattuvate elektronipilvede pikiteljega. Joonisel 10 on kujutatud eri orbitaalide maksimaalse kattumise mitmesugused võimalused. Teoreetilised arvutused näitavad, et joonisel 10 kujutatud juhtudel kahaneb vastav sidemeenergia reas s—s, s—p, p—p. Kõik märgitud lihtsad sidemed kannavad σ-sidemete nime, nende ühiseks tunnuseks on silindriline sümmeetria sideme telje (x-telje) suhtes. σ-sidemete kõrval võib p-elektronide osavõtul tekkivates ühendites moodustuda keemiline side ka paralleelselt orienteeritud p_z- või p_y-orbitaalide külgkattu-



Joonis 10. Erisuguste elektronipilvede kattumise võimalused.

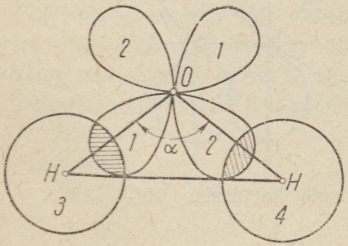


Joonis 11. Lämmastiku molekuli skeem: a — valentselektronipilvede asend; b — valentssideme skeem.

mise teel (joon. 10ᵇ). Niisugune elektronipilvede kattumine viib π-sidemete tekkimisele. π-sidemed on sümmeetrilised xy-tasandi suhtes, σ-sidemetega võrreldes on nad nõrgemad. π-sidemete moodustumise võimalikkus selgitab kaksik- ja kolmiksidemete olemasolu aatomite vahel. Joonisel 11 on skemaatiliselt kujutatud kolmikside aatomite vahel N≡N lämmastiku molekulis. See side koosneb ühest σ- ja kahest π-sidemest.

Et p-orbitaalid on teineteise suhtes orienteeritud risti, siis on ka nende orbitaalide osavõtul tekkinud kovalentsed sidemed teineteise suhtes ligikaudu 90° nurga all. Ühenimeliste laengute elektrostaatilise tõukumise tõttu on need nurgad tavaliselt veidi suuremad kui 90°. Näiteks joonisel 12 skemaatiliselt kujutatud H_2O molekulis on kahe O—H-sideme vahel nurk 104°30′. Keemiliste sidemete kindel suunalisus on põhjuseks, miks 3 valentselektroniga (p-elektronid) elementide P, As, Sb ja N ühendites on aatomid paigutunud tavaliselt püramidaalselt (NH_3, PH_3, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$ jt.). Molekulide struktuur peegeldab seega keemilise sideme tekkimisest osavõtvate elektronipilvede vastastikuse paigutuse seaduspärasusi ruumis.

Eri energeetilistel nivoodel asuvate valentselektronide üks olulisi omadusi on *sega-* ehk *hübriidorbitaalide moodustumine*. Katseandmetest on juba ammu teada, et neljavalentse süsinikuga seo-



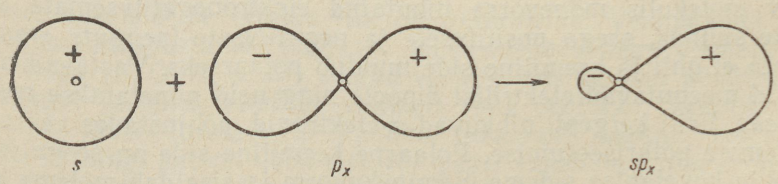
Joonis 12. Üheelektroniliste aatomorbitaalide kuju ja asend vee molekulis.

tud aatomid paiknevad tetraeedriliselt. Näiteks on CH_4 molekul kujult sarnane korrapärase tetraeedriga, mille tippudes asuvad vesiniku aatomi tuumad, tsentris aga C aatom. Kõik sidemed on energeetiliselt võrdsed. Varasemast on teada, et süsinikul on väliskihis üks s-orbitaal ja 3 p-orbitaali. Sellest lähtudes on raske selgitada tetraeedrilist valentssidemete paigutust süsinikul. Samuti peaksid näiteks metaanis esinema ka vastavad energeetiliselt erisuguse tugevusega sidemed, kuid reaalselt seda ei täheldata. Kvantkeemias selgitatakse esialgu eri energeetilistel nivoodel (s, p, d) asuvate elektronide energeetilist võrdsustumist keemilise sideme moodustumisel s- ja p-orbitaalide (või s- ja p- ning d-orbitaalide) hübridiseerumisega, mis viib uute, hübridiseerunud orbitaalide tekkele. Uut hübriidorbitaali kirjeldab uus lainefunktsioon, mis kujutab endast esialgsetele s- ja p-orbitaalidele vastavate lainefunktsioonide lineaarset kombinatsiooni. Näiteks s- ja p_x-orbitaalide hübridiseerumisel saadakse kaks uut *hübriidfunktsiooni*

$$\psi_1 = a_1\psi_s + b_1\psi_{p_x},$$

$$\psi_2 = a_2\psi_s + b_2\psi_{p_x},$$

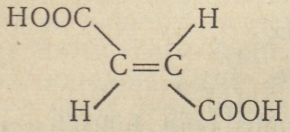
kus a_i ja b_i on kordajad, mis iseloomustavad hübridiseeruvate orbitaalide vastastikust toimet. Joonisel 13 on kujutatud s- ja p-orbitaalide hübridiseerumisel tekkivate uute elektronipilvede kuju. sp-hübridisatsioon esineb C_2H_2, CO_2, $Hg(CH_3)_2$ jt. molekulides, kus hübriidsed sp-orbitaalid asuvad 180° nurga all. sp^2- ja sp^3-hübridisatsioon viib vastavalt kolme ja nelja samaväärse orbitaali moodustumisele, mis paigutuvad ruumis üksteise suhtes teatud kindla nurga all. Näiteks süsiniku korral (CH_4, CCl_4 jt.) paiknevad neli sp^3-orbitaali nurga 109°28′ all ning on suunatud tetraeedri tippudesse. sp^2-hübridisatsioonil tekkinud kolm samaväärset orbitaali asetsevad ühel ja samal tasandil üksteise suhtes 120° nurga all. sp^2-hübridisatsioon esineb C_2H_4, BCl_3, BF_3 jt. molekulides. Hübridiseerunud orbitaalid võivad moodustuda ka d-elektronide osavõtul. Näiteks PF_6^-- ja $SiF_6^=$-ioonides on sp^3d^2-hübridisatsiooni tõttu moodustunud 6 samaväärset orbitaali. Hübridisatsioon soodustab elektronipilvede ulatuslikumat kattumist keemiliste side-



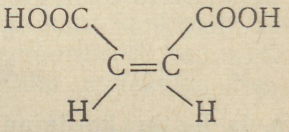
Joonis 13. sp_x-hübridiseeritud aatomorbitaali tekke skeem.

mete tekkimisel, mistõttu hübridiseeritud sp-orbitaalide osavõtul tekkinud sidemed on tugevamad kui tavaliste orbitaalide, näiteks p_x—p_x kattumisel moodustunud keemiline side. Hübriidsidemetest on kõige tugevamad sp-sidemed, millele järgnevad mõnevõrra nõrgemad sp^2- ja sp^3-sidemed.

Kui ühendites esineb mitmekordne side aatomite vahel, siis on neist üks alati σ-side ja ülejäänud üks ($C_2H=CH_2$) või kaks ($HC\equiv CH$) π-sidemed. π-sidemed on erinevalt σ-sidemest elektronipilvede kattumise iseloomu tõttu jäigad ja mitmekordsete sidemete olemasolul ei ole vastavate molekuli osade pöörlemine üksteise suhtes võimalik. Kaksiksidemete jäikus avaldub näiteks *cis-trans*-isomeeria nähtuses: esineb ühendeid, mis oma füüsikalis-keemilistelt omadustelt erinevad üksteisest mõningal määral, ehituselt aga erinevad ainult rühmade vastastikuse ruumilise paigutuse poolest kaksiksideme suhtes. Heaks näiteks on fumaar- ja maleiinhapped, millel on järgmine struktuur:



fumaarhape
(*trans*-isomeer)

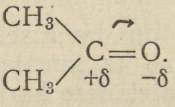


maleiinhape
(*cis*-isomeer)

9. KEEMILISE SIDEME TEISED LIIGID

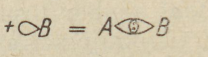
Kovalentse ja ioonilise keemilise sideme teoreetiliste aluste vaatlemisel käsitlesime juhtumeid, kus üks või teine sidemetüüp esineb ühendis täiesti puhtal kujul. Reaalsetes ühendites esinevad mitmesugustel põhjustel tihti kahe eespool nimetatud keemilise sideme äärmusliku tüübi üleminekuvormid. Eri elementide aatomid molekulis on erisuguse elektronegatiivsusega, mistõttu siduvad elektronid jagunevad tavaliselt aatomite vahel ebaühtlaselt. Ainult elektronegatiivsuste väga suured erinevused võivad viia elektronide täielikule üleminekule ühelt aatomilt teisele ja ioonide tekkimisele. Kõige sagedamini on siduvate elektronide pilv molekulis mõnevõrra nihutatud elektronegatiivsemate aatomite suunas, seega positiivsete ja negatiivsete laengute «raskuskese» ei ühti ja keemiline side muutub polaarseks. Vastavad molekulid meenutavad elektrilisi dipoole ning neid nimetatakse *polaarseteks*. Eriti kergesti nihkuvad π-elektronid, põhjustades vastavate sidemete polariseerumise. Polaarne keemiline side on seega ioonilise ja kovalentse sideme üleminekuvorm ja sisaldab mõlema sidemetüübi tunnuseid. Näiteks HCl molekulis on H ja Cl aatomeid

siduv elektronipaar tugevasti nihutatud Cl kui elektronegatiivsema (vt. tabel 1) elemendi suunas, mistõttu H aatom omandab positiivse osalaengu ($+\delta$), Cl aatom aga vastava negatiivse osalaengu ($-\delta$). Nende osalaengute absoluutväärtused on väiksemad kui üks. Analoogiline olukord esineb ka paljudes orgaanilistes ühendites, mille molekulis esinevad O, Cl, N, S jt. elementide aatomid. Näiteks atsetooni $(CH_3)_2C{=}O$ molekulis on C ja O aatomite vahel üks π-side. π-elektronid on nihutatud hapniku kui elektronegatiivsema elemendi tuuma suunas ja molekul tervikuna on polaarne. Kui tähistame struktuurivalemis kaarekesega elektronide nihke suuna, võime atsetooni struktuurivalemi kirjutada järgmiselt:



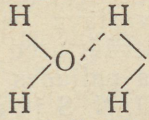
Sellest ilmneb, et süsinik on atsetooni molekulis mingi positiivse, hapnik aga negatiivse osalaengu kandja.

Kovalentse sideme erijuhtumina on vaadeldav *koordinatiivne* ehk *doonor-aktseptorside,* mis esineb eeskätt kompleksühendite koordinatsioonisfääris kompleksitekitaja ja ligandide vahel. Kui tavalise kovalentse sideme tekkimisest võtavad osa mõlema reageeriva osakese A ja B valentselektronid, siis koordinatiivne side moodustub ühe osakese vaba elektronipaari arvel. Näiteks üldjuhul A ja B vahel on koordinatiivse sideme tekkimine kujutatav järgmise skeemi abil:



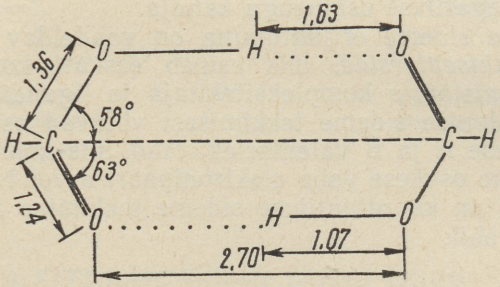
Osake A, millel on vaba elektronipaar, kannab elektronide *doonori*, B aga *aktseptori* nime. Üldiselt on koordinatiivne side polaarne ning tal on seega ka mõningal määral iooniline iseloom. Elektronide aktseptoriks võivad olla nii neutraalsed aatomid kui ka ioonid, milledel on vastavad vabad orbitaalid. Elektronide doonoriteks võivad olla neutraalsed aatomid (O, S, N, P jt.), molekulid (NH_3, H_2O, CO) või teatud aatomite rühm molekulist, aga ka ioonid (CN^-, halogeniidioonid, NO^- jt.).

Keemilise sideme oluline liik on *vesinikside.* Vesiniksidet on võimeline moodustama tugevalt elektronegatiivsete elementide aatomitega (F, O, N, S, Cl) seotud vesinik, mis kannab positiivset osalaengut ja omab seetõttu osaliselt vaba orbitaali. Vesinikside tekib positiivset osalaengut kandva polaarselt seotud vesiniku aatomi ja mingi aatomi vaba elektronipaari vaheliste tõmbejõudude tõttu. Sealjuures võib üks vesiniksideme tekkest osavõttev elektronegatiivne aatom olla vesinikuga samas või teises molekulis. Vas-

tavaid vesiniksidemeid nimetatakse siis kas *intra-* või *intermolekulaarseteks*. Näiteks H_2O eri molekulide vahel esineb intermolekulaarne vesinikside  , mis on tähistatud punktiiriga.

Intramolekulaarne vesinikside esineb enamasti orgaanilistes ühendites, põhjustades täiendavate molekulisiseste struktuuride tekkimise. Kõrgmolekulaarsete ühendite molekulide spetsiifilise struktuuri, valkude korral näiteks spiraalse ehituse üheks põhjustajaks peetakse intramolekulaarseid vesiniksidemeid. Intermolekulaarsed vesiniksidemed viivad molekulide agregaatide ehk assotsiaatide tekkele.

Vesiniksideme energia on tavaliselt 20—40 *kJ/mool* (4—10 *kcal/mool*), pikkuselt ületab ta kovalentse sideme 1,5—2 korda. Sipelghappe dimeersete molekulide korral on vesiniksideme struktuur piltlikult kujutatav järgmise skeemiga:



Dimeeri struktuuri uurimisel ilmneb, et OH ... O-vahelise vesiniksideme pikkus on 1,63 Å, vastava kovalentse sideme O—H pikkus aga on 1,07 Å. Vesiniksideme tekke tõttu on kovalentne side välja venitatud monomeerses molekulis esinevast pikkusest 0,97 Å dimeerse molekuli väärtuseni 1,07 Å.

Vesiniksideme olemasolu tõttu on elektronegatiivsete elementide ühenditel, nagu H_2O, NH_3, HF jt., anomaalselt kõrged keemis- ja sulamistemperatuurid. Näiteks H_2O-ga võrreldes on vesiniksidet mittemoodustava CH_4 keemistemperatuur ligi 200° madalam.

Vesiniksideme loomus pole veel lõplikult selge. Ta erineb märgatavalt nii tavalisest kovalentsest kui ka iooniliseest sidemest. Elektrostaatilised jõud etendavad vesiniksideme moodustamisel olulist osa. Paljud uurijad selgitavad vesiniksidet prootoni ja teise elektronegatiivse elemendi aatomi jagamata elektronipaari vastastikuse toimega.

Omapärane keemilise sideme liik esineb tüüpiliste metallide korral (vt. III peatükk). Madalate ionisatsioonipotentsiaalide tõttu

(vt. tabel 1) eralduvad väliskihtide elektronid aatomitest kergesti ning tekkivad positiivsed ioonid moodustavad metallide kristallivõre. Erinevalt eespool vaadeldud lokaliseeritud keemilise sideme juhtumist liiguvad vabanenud elektronid kristallivõres ioonidevahelises ruumis ja põhjustavad mittelokaliseeritud *metallilise sideme* tekkimise. Vabanenud kõrge liikuvusega elektronid kannavad *elektrongaasi* nime ja need annavad metallidele kõrge elektri- ja soojusjuhtivuse, samuti metalse läike. Metallilisel sidemel puudub suunalisus ja küllastatavus, ta on suhteliselt tugev keemilise sideme liik. Metallilise sidemega teatud sarnasust, nimelt elektronide delokalisatsiooni molekulis, võib täheldada ka ühendites, kus esinevad π-sidemed. π-elektronide delokaliseeritud iseloom eeskätt konjugeeritud ühendites on võimaldanud välja töötada meetodid metallidele lähedaste elektriliste ja magnetiliste omadustega polümeeride sünteesimiseks.

II. MOLEKULIDE STRUKTUUR JA OMADUSED

1. MOLEKULIDE STRUKTUURI FÜÜSIKALISED UURIMISMEETODID

Ainete omadused sõltuvad väga oluliselt nende molekulide ruumilisest ehitusest — ioonide, aatomite ja aatomite rühmade paigutusest molekulis, samuti molekulide omavahelisest suhtelisest asendist aines. Molekulide struktuuri võib lugeda määratuks, kui on täpselt teada aatomite suhtelise ruumilise paigutuse põhikarakteristikud molekulis (tuumadevahelised kaugused, sidemetevahelised nurgad, elektroonse laengutiheduse jaotus) ja nende suuruste sõltuvus mitmesugustest välismõjudest. Molekulide struktuuri uurimisel on olulise tähtsusega nende sümmeetria, mida iseloomustatakse vastavate sümmeetriaelementidega (sümmeetriakese, sümmeetriatelg, sümmeetriatasand). Sümmeetria korral väheneb märgatavalt parameetrite arv, mida tuleb määrata molekuli struktuuri selgitamiseks.

Molekulide ehituse uurimiseks on välja töötatud rida keemilisi ja füüsikalisi meetodeid. Viimastel aastakümnetel intensiivistub ja laieneb mitmesuguste füüsikaliste uurimismeetodite rakendamine molekulide ehituse uurimisel. Keemilised uurimisvõtted (elementaaranalüüs, spetsiifilised keemilised reaktsioonid, stereokeemia meetodid, isotoopvahetus jt.) on vähem täpsed, põhjustavad uuritavate molekulide ehituses suuri muudatusi ja nõuavad füüsikaliste meetoditega võrreldes tavaliselt rohkem aega. Molekulide ehituse paljude detailide uurimiseks pole keemilised meetodid sageli loetletud põhjustel sobivad, paljudel juhtudel aga võivad nad oluliselt täiendada füüsikaliste meetoditega saadud tulemusi, aidates süvendada kujutlusi molekulide ehitusest.

Tänapäeval leiavad ainete struktuuri uurimisel kõige rohkem rakendamist järgmised põhilised füüsikalised uurimismeetodid: a) difraktsioonilised; b) spektroskoopilised; c) optilised; d) elektri- ja magnetväljades molekulide polarisatsioonil põhinevad meetodid. Sageli eraldatakse iseseisvaks rühmaks veel mitmesugused resonantsimeetodid, kuhu kuuluvad elektroni paramagnetresonantsi, tuuma magnetresonantsi ja γ-resonantsi meetodid. Et aga nimetatud meetoditerühma füüsikaliseks aluseks on samasugused fundamentaalsed kvantmehaanilised printsiibid nagu spektroskoopilistel uurimisviisidel, vaatleme neid spektroskoopiliste uurimismeetodite rühmas.

Mitte ükski allpool esitatavatest meetoditest eraldi ei anna ammendavat informatsiooni molekulide struktuuri määramiseks kõikide vajalike suuruste kohta. Üksikud uurimismeetodid võimaldavad selgitada molekulide ehituse eri aspekte. Molekulide struktuuri sügavamaks mõistmiseks on samal objektil vaja tihti rakendada komplekssselt mitmesuguseid uurimisviise. Peaaegu kõik ülalloetletud uurimismeetodid võimaldavad saada hulgaliselt andmeid molekulide sümmeetria kohta, molekulide parameetrite määramiseks on sobivad vaid mõningad neist (difraktsioonilised meetodid, tuuma magnetresonantsspektroskoopia, mõningad infrapunase spektroskoopia liigid).

Allpool tutvume molekulide ehituse uurimise põhiliste füüsikaliste meetoditega üksikasjalisemalt. Põhitähelepanu pöörame sealjuures vastavate uurimisviiside füüsikalistele printsiipidele, eelmises peatükis esitatud teoreetilistele põhiseisukohtadele ja tulemuste interpreteerimisele ning rakendamisele ühe või teise aine molekulide ehituse selgitamisel. Täiendavad põhimõisted, millest enamik on süstemaatiliselt esitatud füüsikakursuse raamides, formuleerime probleemi arendamise käigus detailse põhjenduseta. Ülevaatlikkuse eesmärgil piirdume sageli vaid meetodi poolkvantitatiivse käsitlusega.

2. DIFRAKTSIOONILISED UURIMISMEETODID

Tuumadevahelise kauguse määramise üks otsesemaid võimalusi molekulides ja kristallides põhineb uurimisel kasutatava kiirguse difraktsiooninähtustel uuritavates süsteemides. Teatavasti esineb valguse läbiminekul läbi kitsa pilu, mille mõõtmed on võrreldavad valguse lainepikkusega, difraktsioon ja difrageerunud lainete interferents. Kindla sagedusega pealelangeva kiirguse korral tekib difrageerunud lainete tugevdava või nõrgendava interferentsi tõttu intensiivsete ja kustunud kiirgusalade teatud seaduspärane jaotus. Sellise interferentsiminimumide ja -maksimumide jaotuspildi karakteristikud sõltuvad pealelangeva kiirguse lainepikkusest λ ja difraktsiooni põhjustavate pilude (nimetatakse difraktsioonivõreks) kaugusest d üksteisest. Viimast suurust nimetatakse difraktsioonivõre konstandiks. Et nähtava valguse lainepikkus ületab tuumade-

vahelised kaugused molekulides ja kristallides mitu suurusjärku, siis niisuguste mikrosüsteemide uurimisel teda kasutada ei saa. Optikast on aga teada, et difraktsioon esineb igasuguse kiirguse korral, mille lainepikkus on lähedane difraktsioonivõre pilude laiusele. Kristallide ja molekulide struktuuri uurimiseks on seega otstarbekas kasutada sobiva energiaga röntgeni- ja neutronkiirgust ($\lambda \sim 0{,}7—2{,}5$ Å), samuti elektronkiirgust ($\lambda \sim 0{,}05—0{,}07$ Å). Korrapäraselt paigutatud kristalltasandid kujutavad endast omapärast difraktsioonivõret, millel toimub pealelangeva kiirguse difraktsioon. Et röntgenikiirgust hajutavad peamiselt sisemiste valentskihtide elektronid, siis kasutatakse röntgenograafiat eeskätt kristallide struktuuri- ja sümmeetriaelementide leidmiseks, kuna aga tuumadevahelist kaugust on sel meetodil üldjuhul raske täpselt määrata. Viimasel eesmärgil rakendatakse peamiselt elektronograafiat ja neutronograafiat.

Kristallide sümmeetriaelementide määramine difraktsiooniliste mõõtmiste andmetest toetub röntgenograafia põhivalemile, mis annab kristallide paralleeltasanditelt peegeldunud röntgenikiirte interferentsimaksimumide paigutuse röntgenogrammis

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \qquad (II, 1)$$

kus n on interferentsi järk ($n = 1, 2, 3 \ldots$), θ — nurk kristallile langevate kiirte ja kristalltasandite vahel (langemisnurk), d — kaugus kristallivõre paralleeltasandite vahel (võrekonstant). Avaldist (II, 1) nimetatakse *Wulff-Braggi võrrandiks* ja ta on aluseks ka arvutustele neutrono- ning elektronograafias. Võrrandist (II, 1) järeldub, et difraktsiooniliste röntgenogrammide saamiseks peab üks parameetritest, kas λ või θ, olema muutuv suurus. Seepärast on röntgenstruktuurianalüüsi võimalik teha mitmel meetodil.

Ajalooliselt vanimas, M. Laue poolt 1912. a. kasutuselevõetud meetodis suunatakse «polükromaatne» röntgenikiirgus (muutujaks on λ) teatud kindla nurga θ all orienteeritud monokristallile. Kristallivõre tasanditelt peegeldumisel tekivad registreerival fotoplaadil interferentsipildid vaid nende lainepikkuste korral, mis alluvad võrrandile (II, 1). Saadud röntgenogrammi (lauegrammi) interferentsipildi geomeetriline struktuur peegeldab uuritava kristalli sümmeetriat.

Kindla sagedusega kiirguse ($\lambda = const$) korral suunatakse kiirtekimp kas pöörlevale monokristallile (*pöörlemismeetod*) või silindriliseks tabletiks pressitud paigalseisvale pulbrile (*pulbri-* e. *Debye meetod*). Mõlemal juhul on muutuvaks suuruseks langemisnurk θ. Viimast meetodit eelistatakse peamiselt metallide ja sulamite struktuuri uurimisel, aga ka keemiliste ühendite korral, mille monokristalle on raske saada. Struktuur-analüütilistel eesmärkidel kasutatakse tänapäeval kõige sagedamini pöörlemismeetodit, sest röntgenogrammide arvutamiseks vajalikke parameetreid on suhteliselt lihtne määrata.

Uuritavate objektide struktuurielemendid leitakse eksperimentaalsete röntgenogrammide matemaatilisel analüüsimisel. Esmalt arvutatakse uuritava objekti elementaarse sümmeetriaühiku — paralleelepipeedi sümmeetriat ja ehitust kirjeldavad parameetrid, seejärel püütakse leida vastavate struktuuriühikute koordinaadid. Esimene arvutuste etapp põhineb peamiselt kristallide sümmeetria geomeetrilistel seadustel ja on suhteliselt lihtne. Molekulide konfiguratsiooni leidmine röntgenograafia andmetest on väga töömahukas protsess. Universaalseimaks osutub siin nn. katsete ja vigade meetod. Keemiliste, elektriliste jm. uurimiste andmetele toetudes valitakse antud molekuli paljude võimalike struktuuride hulgast mõningad kõige tõenäolisemad ja arvutatakse teoreetiliselt nendele struktuuridele vastavad intensiivsuste jaotused röntgenogrammis. Tulemused väljendatakse tavaliselt elektronide tiheduse jaotuse kaartidena oletatava struktuuriga molekulis. Mitmesuguste teoreetiliste struktuurivariantide «elektronkaartide» võrdlemine eksperimentaalselt saadud tulemustega võimaldab leida molekuli tõenäoliseima struktuuri, sellele vastavad tuumadevahelised kaugused ja nurgad valentssidemete vahel. Niiviisi on kindlaks määratud üsna keerukate molekulide struktuur. Näiteks inglise teadlane D. Hodgkin-Crowfoot määras röntgenograafiliselt penitsilliini, B_{12}-vitamiini jt. molekulide struktuuri.

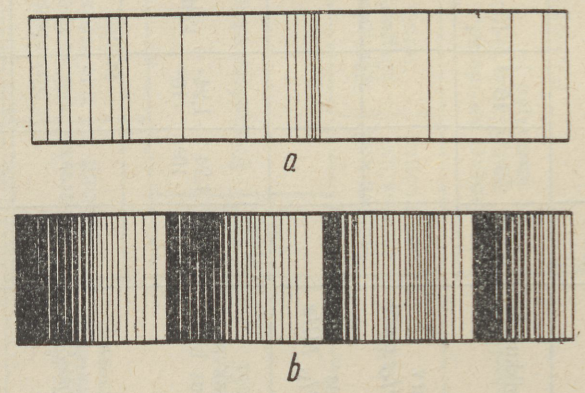
Et röntgenikiirte hajumine sõltub märgatavalt uuritavate aatomite järjenumbrist z ning kasvab elektronide arvu suurenemisel aatomis, siis on röntgenograafiliselt väga raske määrata kergete elementide, eriti vesiniku aatomeid kristallides. Röntgenograafiliselt on samuti väga raske eristada lähedaste z väärtustega aatomeid, näiteks ühendis $MgAl_2O_4$ ($z_{Mg}=12$, $z_{Al}=13$). Seetõttu täiendatakse ja täpsustatakse röntgenograafiliselt leitud andmeid neutronograafiliselt. Kooskõlas võrrandiga (I, 7) on struktuuranalüütiliseks uurimiseks sobivaima lainepikkusega ($\lambda \sim 1$—2 Å) neutronite voog energiaga ca 0,33 *eV*. Küllaldase intensiivsusega neutronite voo allikaks on tuumareaktor. Erinevalt röntgenikiirtest hajuvad neutronid peamiselt aatomite tuumadelt ning nende hajumine sõltub suhteliselt vähe elemendi järjenumbrist z. Seetõttu võimaldavad neutronograafilised difraktsioonipildid väga täpselt kindlaks määrata vesiniku aatomite koordinaadid molekulis, samuti ka lähedaste z väärtustega aatomite asendi kristallis. Eriti väärtuslikke andmeid on neutronograafiliselt saadud vesiniksideme omaduste kohta. Tuleb aga silmas pidada, et meetod on rakendatav vaid ainete korral, mille koostisse kuuluvad aatomituumad ei neela neutroneid ega põhjusta tuumareaktsioonide tekkimist.

Ka kiired elektronid energiaga ~ 40 *kV* hajuvad peamiselt aatomituumadelt, mistõttu nende difraktsioonipildid võimaldavad suhteliselt täpselt määrata tuumadevahelisi kaugusi. Et laengu olemasolu tõttu elektronkiirte toime ainesse on tugev ja läbimisvõime üsna väike, saab elektronograafiliselt määrata peamiselt

õhukestes kihtides (10^{-5}—10^{-6} *cm*) või gaasilises olekus esinevate molekulide struktuuri. Tuumadevahelisi kaugusi saab elektronograafiliselt määrata täpsusega kuni 0,01 Å ja sidemetevahelisi nurki mõningatel juhtudel täpsusega kuni üks kraad.

3. MOLEKULISPEKTRITE ÜLDISELOOMUSTUS

Spektroskoopiliste uurimismeetodite aluseks on teatavasti aatomite ja molekulide ning elektromagnetilise kiirguse kvantide vastastikune toime. Sarnaselt aatomitega võivad ka molekulid esineda mitmesugustes kvanditud energeetilistes seisundites. Molekuli mistahes üleminek ühest kvanditud seisundist teise on seotud vastava sagedusega elektromagnetilise kiirguse neeldumise või eraldumisega, mis viib *molekulispektrite* tekkimisele. Erinevalt eelmises peatükis vaadeldud aatomispektritest, mis tekkisid elektronide üleminekul ühelt energeetiliselt nivoolt teisele, on molekulispektrid tunduvalt keerukama ehitusega. Aatomispektritel on selgelt väljenduv joonstruktuur, molekulispektrites sulab rida väga lähestikku asuvaid jooni spektri kindlates piirkondades kokku ribadeks (joonis 14). Spektri struktuur peegeldab muutusi molekuli vastavates energiakomponentides. Eelmises peatükis näidati, et molekuli energia E on määratud elektronkatete energiaga kindla konfiguratsiooniga tuumade väljas ja aatomite tuumade tõukumisenergiaga. Et üksiku molekuli omadused ei sõltu tema liikumise kineetilisest energiast, võime molekulispektrite vaatlemisel jätta selle arvestamata. Molekulide korral tuleb aga täiendavalt arvesse võtta seda, et stabiilse molekuli igas elektroonses



Joonis 14. Aatomite joonspekter (a) ja molekulide ribaspekter (b).

Tabel 2

ELEKTROMAGNETILISE KIIRGUSE SPEKTER

	γ-kiirgus	Röntgenikiirgus			Vaakum-ultraviolett	Ultraviolett- ja nähtav kiirgus		Lähedane infrapunane	Kauge infrapunane	Mikrolaineala				Raadiolainete piirkond		
Lainepikkus λ, *cm*	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^{2}	10^{3}	10^{4}	10^{5}
Lainearv $\tilde{\nu}=1/\lambda$, cm^{-1}							10000	1000	100	10	1	0,1				
Sagedus $\nu=c/\lambda$, *MHz*										$3\cdot10^{5}$	$3\cdot10^{4}$	$3\cdot10^{3}$	$3\cdot10^{2}$	30	3	0,3
Energiakvandi suurus hν, *eV*	$1{,}24\cdot10^{6}$	$1{,}24\cdot10^{5}$	$1{,}24\cdot10^{4}$	1240	124	12,4	1,24	$1{,}24\cdot10^{-1}$	$1{,}24\cdot10^{-2}$	$1{,}24\cdot10^{-3}$						
kcal/mool					2860	286	28,6	2,86	0,286							
$\Theta^{0}=h\nu/k$, K°	$1{,}45\cdot10^{10}$				$1{,}45\cdot10^{6}$	$1{,}45\cdot10^{5}$	$1{,}45\cdot10^{4}$	1450	145	14,5	1,45			$1{,}45\cdot10^{-3}$		

Aatom- või molekulaarprotsessid	Tuumareaktsioonid	Sisemiste elektronikihtide ergastumine	Väliste elektronikihtide ergastumine	Molekulide vibratsioon	Molekulide roteerumine	Elektronide spinnüleminekud	Tuumade spinnüleminekud
Spektrid	Mössbaueri spektrid	Röntgenispektrid	Aatomite ja molekulide elektronspektrid	Molekulide vibratsioonirotatsioonispektrid		Elektroni paramagnetresonantsspektrid; rotatsioonispektrid	Tuuma magnetresonantsspektrid
Kiirgusallikad	Tsüklotronid, radioaktiivsed tuumad	Röntgenikiirguse torud	Kaarleek, gaaslahendustorud	Hõõgniidid		Magnetronid	Võnkeringid
Detektorid	Geigeri loendajad, stsintillatsioonloendajad jt.		Fotoelemendid, fotokordistid	Vaakumtermopaarid jt.		Kristalldetektorid	Raadiovastuvõtjad
	Fotoplaadid						

seisundis võivad molekulid roteeruda masskeset läbivate telgede ümber ning aatomituumad võnguvad suhtelise tasakaaluseisundi ümber.

Molekulispektrite analüüsimisel kasutatakse *Born-Oppenheimeri lähendust,* mille kohaselt molekuli koguenergiat võib vaadelda kolme sõltumatu energiakomponendi — *elektroonse* (E_e), *rotatsiooni-* (E_r) ja *vibratsioonienergia* (E_v) summana: $E = E_e + E_r + E_v$. Nii näiteks võib elektronide energia lugeda sõltumatuks tuumade võnkumisest. Born-Oppenheimeri lähenduse kohaselt võib vaadeldava süsteemi antud molekulaarse seisundi lainefunktsiooni ψ esitada kolme sõltumatu lainefunktsiooni korrutisena: $\psi = \psi_e \cdot \psi_r \cdot \psi_v$. Ka rotatsiooni- või vibratsioonienergial on kindlad kvanditud nivood. Et vastavad energiakomponendid erinevad üksteisest tunduvalt ($E_e \gg E_v \gg E_r$), siis hõlmavad molekulispektrid laia diapasooni elektromagnetilise kiirguse skaalas. Tabelis 2 on esitatud orienteerivad andmed elektromagnetilise kiirguse täieliku spektri kohta [lainepikkus λ, lainearv $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, sagedus ν, kvandi energia $h\nu$ (*eV, kcal/mool*), karakteristlik temperatuur * $\Theta = h\nu/k$, spektri liik, kiirgus- ja registreerimisvahendid]. Tuleb arvestada, et tabelis esitatud piirid eri kiirgusliikide, spektrite jm. vahel on üsnagi tinglikud ning neil on eeskätt süstematiseeriv tähendus.

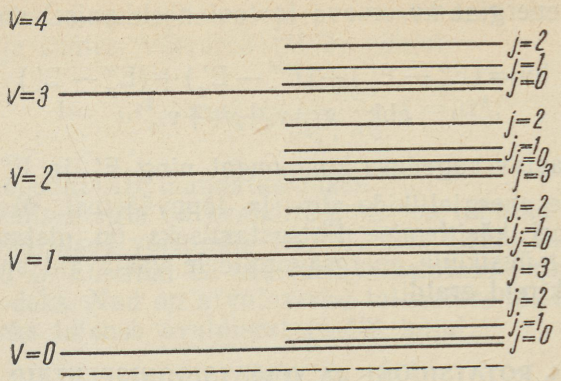
Tabeli andmetest nähtub, et elektromagnetiline spekter hõlmab piirkonna, kus lainepikkused muutuvad 15 suurusjärku, vastav kvandi energia muutub väärtusest 10^7 *eV* (γ-kiirgus) väärtuseni 10^{-8} *eV* (raadiolained).

Spektroskoopilised uurimismeetodid liigitatakse vastavalt nendele energiaväärtustele ja elementaarprotsessidele, mis elektromagnetilise kiirguse ühe või teise piirkonna energiakvandi toimel aatomites ja molekulides esinevad. On ilmne, et elektromagnetilise kiirguse kogu spektrit ei saa uurida üht ja sama tüüpi aparatuuri abil. Üleminek ühelt piirkonnalt teisele nõuab küll konkreetsete uurimisvahendite tunduvat muutmist, kuid spektroskoopilise aparatuuri põhiprintsiibid jäävad praktiliselt samaks. Neeldumisspektrite uurimiseks kasutatav aparatuur peab mistahes spektri piirkonna korral sisaldama järgmisi põhisõlmi: 1) kiirgusallikas; 2) küvett preparaadi jaoks; 3) monokromaator; 4) preparaati läbinud kiirguse intensiivsuse registreerija.

Molekulide ehituse uurimiseks kasutatakse peamiselt *neeldumisspektreid,* sest molekulide *kiirgusspektrid* on sageli kas liiga madala intensiivsusega või pole neid võimalik saada molekulide lagunemise tõttu termilisel ergastamisel. Tabelist 2 nähtub, et molekulide elektronnivood ergastuvad ultravioletse ja nähtava

---

* Θ iseloomustab temperatuuri, mille juures üheaatomilises gaasis aatomite keskmine soojusliikumise energia on ligikaudu võrdne vastava energiakvandiga.



Joonis 15. Kaheaatomilise molekuli vibratsiooni- ja rotatsiooninivoode skeem.

kiirguse toimel. Vibratsioonispektrite saamiseks piisab infrapunase kiirguse toimest, puhtad rotatsioonispektrid tekivad juba kauge infrapunase kiirgusega ergastamisel. Elektroonsete üleminekutega kaasnevad tavaliselt vibratsioon- ja rotatsioonüleminekud, mistõttu elektronspektritel on nendele üleminekutele vastav peenstruktuur. Vibratsioonispektril on enamasti rotatoorne peenstruktuur. Kaheaatomilise molekuli võnke- ja rotatsiooninivoode skeem on toodud joonisel 15 (v on vibratsiooni, j rotatsiooni kvantarv).

Mitmesuguste spektrite analüüsimisel ilmneb, et peale neelduva või kiirguva energiakvandi suuruse sõltub vastav energeetiline üleminek veel lisatingimustest, mida nimetatakse *valikureegliteks*. Sageli jaotatakse need üldisteks ja spetsiifilisteks valikureegliteks. Spetsiifilised valikureeglid määravad üksikute kvantarvude muutumise tingimused ja need on iseloomulikud antud spektritüübile. Üldised valikureeglid määravad selle, kas antud molekul üldse omab vastavat spektriliiki. Et röntgeni-, ultraviolett- ja nähtava kiirguse piirkonnas üldisi valikureegleid ei esine, siis omavad kõik molekulid ka vastavaid elektronspektreid. Teiselt poolt aga sellistel molekulidel nagu Cl_2, H_2, O_2 jt. infrapunane vibratsioonispekter üldiste valikureeglite nõuete põhjal puudub ning energiat neeldub vaid siis, kui sellega kaasneb molekuli laengutsentri muutumine, üksnes siis teeb molekulile toimiv elektromagnetiline väli elektrilist tööd. Üldjuhul nimetatakse valikureeglitele vastavaid üleminekuid *lubatuiks*, mittevastavaid aga *keelatuiks*.

Molekulispektrite analüüsimisel on nende keerukat struktuuri arvestades otstarbekas spektroskoopia põhivõrrandis $\Delta E = h\nu$ liigendada koguenergia muutus ΔE ülalnimetatud üksikkomponen-

tideks, mis energiat hν omava footoni neeldumisel võivad ergastuda:

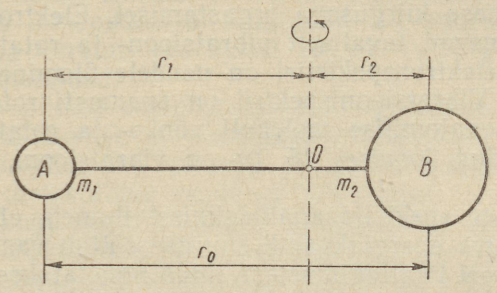
$$h\nu=(E''_e-E'_e)+(E''_v-E'_v)+(E''_r-E'_r)$$
$$\text{ehk}\quad \nu=\nu_e+\nu_v+\nu_r, \qquad \text{(II, 2)}$$

kus ν_i on vastav sageduse komponent ning E'_i ja E''_i tähistavad vaadeldavate energialiikide alg- ja lõppväärtusi. Molekulispektrite struktuuri käsitlemise lihtsustamiseks on otstarbekas vaadelda esmalt üksikuile energiavormidele vastavaid spektreid, nn. puhtaid spektreid eraldi.

4. ROTATSIOONI- JA VIBRATSIOONISPEKTRID

a. Rotatsioonispektrid

Kauge infrapunase ja mikrolaine piirkonda jääva puhta rotatsioonispektri põhiliste seaduspärasuste matemaatiliseks väljendamiseks ja nendest molekuli ehitust iseloomustavate suuruste määramiseks vaatleme kaheaatomilist molekuli AB jäiga rotaatorina, mis pöörleb oma masskeskme O ümber (joonis 16). Mehaanikas



Joonis 16. Kaheaatomilise molekuli AB roteerumine ümber masskeskme O.

momentide võrdsuse tingimuse põhjal on punkti O asukoht määratud seosega $m_1r_1=m_2r_2$, kus r_1 ja r_2 on tuumade A ja B kaugused masskeskmest; m_1, m_2 — tuumade massid. Et $r_1+r_2=r_0$, võib r_1 ja r_2 avaldada järgmiselt:

$$r_1=\frac{m_2}{m_1+m_2}r_0 \quad \text{ja} \quad r_2=\frac{m_1}{m_1+m_2}r_0. \qquad \text{(II, 3)}$$

Klassikaline mehaanika annab niisuguse süsteemi pöörlemisenergiaks

$$E=\tfrac{1}{2}I\omega^2, \qquad \text{(II, 4)}$$

kus ω on pöörlemise nurkkiirus ja I — süsteemi inertsimoment pöörlemistelje suhtes. Võrrandi (II, 3) põhjal

$$I=m_1r_1^2+m_2r_2^2=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}r_0^2=\mu r_0^2, \qquad (II, 5)$$

kus μ on molekuli AB taandatud mass.

Et pöörlemisenergia on kvanditud, siis on lubatud vaid teatud kindlad E väärtused võrrandis (II, 4), s. t. teatud kindlad pöörlemiskiirused ω. Lubatud E väärtusi nimetatakse rotatoorseteks energianivoodeks. Nad on arvutatavad lainevõrrandist, mis antud süsteemi jaoks tuleneb avaldisest (I, 13) kujul

$$\nabla^2\psi+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}E\psi=0, \qquad (II, 6)$$

kui arvestada, et joonisel 16 kujutatud jäiga rotaatori potentsiaalne energia $E_p=0$. Võrrandi (II, 6) lahendamine annab rotatoorsete energianivoode määramiseks avaldise

$$E=\frac{h^2j(j+1)}{8\pi^2\mu r_0^2} \quad \text{ehk} \quad \frac{E}{hc}=\frac{hj(j+1)}{8\pi^2Ic}=Bj(j+1), \qquad (II, 7)$$

kus j on *rotatsiooni kvantarv*, mis võib omada täisarvulisi väärtusi 0, 1, 2 ... Teooriast tuleneb, et kvantarv j võib energiakvandi neelamisel või kiirgamisel kauges infrapunases alas muutuda vaid ühiku võrra, s. t. tema muutus on väljendatav $\Delta j=\pm1$. Seda seaduspärasust nimetataksegi *valikureegliks*. Konstanti B võrrandis (II, 7) nimetatakse rotatsioonikonstandiks ja ta sõltub ainult uuritava molekuli iseloomust. Suurus c on valguse kiirus.

Kooskõlas võrrandiga (II, 2) on puhtas rotatsioonispektris spektrijoone lainearv $\tilde{\nu}$ määratud üleminekul rotatsiooninivoolt j nivoole $j'=j+1$ võrrandi (II, 7) põhjal järgmiselt:

$$\tilde{\nu}=\frac{E'}{hc}-\frac{E}{hc}=B[j'(j'+1)-j(j+1)]=$$
$$=B[(j+1)(j+2)-j(j+1)]=2B(j+1). \qquad (II, 8)$$

Võrrandist (II, 8) järeldub, et jäiga kaheaatomilise molekuli puhas rotatsioonispekter koosneb üksteisest võrdsetel kaugustel asuvatest joontest, kus esimene joon $j=0$ ilmub lainearvu $\tilde{\nu}=2B$ juures. Võrrand (II, 8) näitab samuti, et kahe naaberjoone lainearvude vahe $\Delta\tilde{\nu}$ peab olema võrdne 2B-ga. Eksperimentaalselt leitud konstandi B väärtuste põhjal saab võrrandite (II, 5) ja (II, 7) abil arvutada kaheaatomiliste molekulide inertsimomendi I ja sellele vastava tuumadevahelise kauguse r_0 väärtused.

Et rotatsioonispektrite põhiliseks uurimispiirkonnaks on mikrolaineala, siis on seoses mikrolainetehnika kiire arenguga rotat-

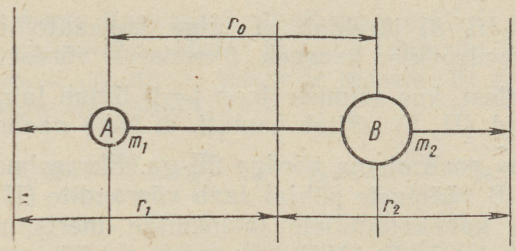
TARTU ÜLIKOOLI
RAAMATUKOGU

sioonispektrid kujunenud tänapäeval üheks täpsete andmete allikaks molekulide ehituse kohta. Joonstruktuuriga rotatsioonispektreid annavad ainult hõrendatud gaasid, kondenseeritud faasides jälgitakse selles sageduspiirkonnas dielektrilise dispersiooni ja absorptsiooni kõveraid. Tuleb ainult märkida, et rotatoorselt ergastuvad vaid polaarsed molekulid, ühesuguste tuumadega molekulid rotatsioonispektrit ei anna. Rotatsioonispektrid annavad hinnatavat informatsiooni ka mitmeaatomiliste molekulide korral, ehkki pöörlemise vabadusastmete arvu suurenemise tõttu on probleemi teoreetiline käsitlus siin tunduvalt raskem. Lineaarsete mitmeaatomiliste molekulide korral lahendus mõnevõrra lihtsustub, sest pole vaja arvestada roteerumisvõimalusi tuumasid läbiva telje ümber.

b. Vibratsiooni-rotatsioonispektrid

Kui molekuli poolt neelatud kvandi energia vastab lähedasele infrapunase spektri piirkonnale ($\tilde{\nu} \sim 500—10\,000\ cm^{-1}$, tabel 2), siis lisaks rotatoorsele muutub ka võnkliikumise energia. Kahe energiavormi üheaegne muutumine on põhjuseks, miks lähedane infrapunane spekter koosneb peenstruktuuri omavatest ribadest. Et võnkliikumise energia muutumisel võib samaaegselt ka rotatsiooni kvantarv j muutuda ühiku võrra või jääda konstantseks, siis on rotatoorsete üleminekute valikureegel vibratsioonispektris $\Delta j = 0 \pm 1$, mistõttu vibratsioonispektril on üldjuhul üsna keerukas peenstruktuur. Arvestades asjaolu, et n aatomist koosnevatel molekulidel on $3n - 6$, lineaarse ehitusega molekulidel $3n - 5$ võnkliikumise võimalust, siis on paljuaatomiliste molekulide infrapunaste spektrite teoreetiline tõlgendamine väga keerukas.

Teoreetilise käsitluse lihtsustamiseks valime antud juhul taas kaheaatomilise molekuli AB, milles aatomite A ja B tuumad võnguvad nendevahelise tasakaalulise kauguse r_0 ümber A-d ja B-d läbival ühisel teljel (joonis 17). Lugedes esimeses lähenduses nii-



Joonis 17. Kaheaatomilise molekuli AB vibratsioon.

suguse süsteemi *harmooniliseks ostsillaatoriks,* võime väikeste nihete korral tasakaaluseisundist avaldada jõu F, mis mõjub aatomitele:

$$F = -\frac{dE_p}{dr} = -k(r - r_0). \qquad (II, 9)$$

Võrrandis (II, 9) iseloomustab r nihet tasakaaluolekust ning k on *jõukonstant,* mis iseloomustab keemilise sideme tugevust aatomite vahel ja selle kaudu sideme kordsust (üksik-, kaksik-, kolmikside). Võrrandist (II, 9) järeldub, et kaugustel $r < r_0$ aatomid A ja B tõukuvad, $r > r_0$ korral aga tõmbuvad. Võrrandi (II, 9) integreerimisel saame võnkuva harmoonilise ostsillaatori potentsiaalse energia sõltuvuseks tuumadevahelisest kaugusest avaldise

$$E_p = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2. \qquad (II, 10)$$

Selle võrrandi graafik on parabool (joonis 7, kõver 1). Energia jäävuse seadusest lähtudes peab harmooniliselt võnkuva osakese kiirus olema maksimaalne kõvera miinimumis, osakese potentsiaalse energia kasvades peab aga kiirus kahanema. Järelikult liiguvad mõlemad tuumad molekulis AB vastavalt kiirendustega a_1 ja a_2, mis võrrandit (II, 3) arvestades on Newtoni II seaduse põhjal avaldatavad järgmiselt:

$$a_1 = \frac{d^2r_1}{dt^2} = \frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{d^2r}{dt^2} \quad \text{ja} \quad a_2 = \frac{d^2r_2}{dt^2} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\frac{d^2r}{dt^2}.$$

Et mõlemale osakesele mõjub jõud $F = m_1a_1 = m_2a_2$, mis püüab neid tasakaaluasendisse viia, saame jõu F jaoks avaldise

$$F = m_1a_1 = m_1\frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{d^2r}{dt^2} = \mu\frac{d^2r}{dt^2} = \mu\frac{d^2(r - r_0)}{dt^2}. \qquad (II, 11)$$

Võrdsustades avaldised (II, 9) ja (II, 11), saame seose

$$\frac{d^2(r - r_0)}{dt^2} = -\frac{k}{\mu}(r - r_0),$$

mille integreerimine annab

$$r - r_0 = a \sin t\sqrt{\frac{k}{\mu}}. \qquad (II, 12)$$

Võrrandis (II, 12) vastab a osakeste maksimaalsele eemaldatusele tasakaaluasendist. Tähistades

$$\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \nu_0, \qquad (II, 13)$$

saame võrrandile (II, 12) anda järgmise kuju:

$$r - r_0 = a \sin 2\pi\nu_0 t. \qquad \text{(II, 14)}$$

Võrrandiga (II, 13) defineeritud suurus ν_0 on sageduse dimensiooniga (s^{-1}), ta on molekuli võnkumise *põhisagedus* (*omavõnkesagedus*) ja on määratud molekuli taandatud massiga μ ning jõukonstandiga k. Teades ν_0 väärtust, saame määrata ka molekuli dissotsiatsioonienergia.

Vibratsioonienergia lubatud nivoode määramiseks tuleb võnkuva ostsillaatori potentsiaalse energia avaldis (II, 10) paigutada lainevõrrandisse (I, 13), mis seejärel omandab võnkuva molekuli AB jaoks kuju

$$\frac{\partial\psi^2}{\partial r^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E - \frac{1}{2}k(r-r_0)^2\right)\psi = 0. \qquad \text{(II, 15)}$$

Selle võrrandi lahenditele vastavad energiad on määratud avaldisega

$$E = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right). \qquad \text{(II, 16)}^*$$

v on *vibratsiooni kvantarv*, mis võib omada vaid täisarvulisi väärtusi 0, 1, 2 ... Võrrandist (II, 16) nähtub, et madalaimal vibratsioonienergia nivool v=0 on molekulil vibratsiooni nullenergia $E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0$. Niisugust vibratsioonienergiat omab igasugune molekul absoluutsel nulltemperatuuril.

Võrrandist (II, 16) järeldub, et kõik vibratsioonienergia nivood peaksid paiknema võrdsetel kaugustel, kuid tegelikult peab see paika vaid kõige madalamate energianivoode korral ja kvantarvu v kasvades hakkavad vibratsiooninivood üksteisele lähenema. Põhjus on selles, et reaalsed molekulid ei ole harmoonilised ostsillaatorid ja suuremate nihete korral tasakaaluasendist pole kaheaatomilise molekuli potentsiaalse energia kõver kirjeldatav parabooli võrrandiga (II, 10). Suurte nihete korral tasakaaluseisundist muutub molekuli võnkumine *anharmooniliseks* ja potentsiaalse energia kõver omandab joonisel 7 näidatud kõvera 2 kuju. Anharmoonilise ostsillaatori potentsiaalse energia sõltuvust tuumadevahelisest kaugusest (joonis 7, kõver 2) saab avaldada *Morse'i võrrandiga*

$$E_p = D'[1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2, \qquad \text{(II, 17)}$$

kus molekuli dissotsiatsioonienergia D′ on eksperimentaalse dis-

---

* Ostsillaatori võnkumise keskmine energia avaldub Maxwell-Boltzmanni jaotusseaduse põhjal $\bar{\varepsilon} = h\nu_0(e^{h\nu_0/kT} - 1)^{-1}$. $\text{(II, 16}^a\text{)}$

sotsiatsioonienergia D ja nullenergia $\frac{1}{2}h\nu_0$ summa: $D'=D+\frac{1}{2}h\nu_0$.

Konstant β määrab võrrandiga (II, 17) väljendatud potentsiaalse energia kõvera kuju. Kui paigutame avaldisega (II, 17) väljendatud anharmoonilise ostsillaatori potentsiaalse energia võrrandisse (II, 15), saame selle lahendamisel lineaarse anharmooniliselt võnkuva molekuli energianivoodeks

$$E=h\nu_0\left(v+\frac{1}{2}\right)-h\nu_0 x\left(v+\frac{1}{2}\right)^2+\ldots, \qquad (II, 18)$$

kus $x=\frac{h\nu_0}{4D}<1$. Avaldisest (II, 18) järeldub, et kvantarvu v kasvades kaugus vibratsioonienergia nivoode vahel kahaneb. See järeldus on kooskõlas eksperimentaalsete tulemustega.

Energiakvandi neeldumisel läheb molekul üle kõrgemale energeetilisele nivoole E″ ja vibratsioonispektris tekkiva joone lainearv on määratud vahega E″ — E′ vastavalt võrrandile

$$\tilde{\nu}=\frac{E''}{hc}-\frac{E'}{hc}. \qquad (II, 19)$$

Harmoonilise ostsillaatori korral on lubatud vibratoorsed üleminekud $\Delta v=\pm 1$, anharmoonilistel ostsillaatoritel võivad esineda ka üleminekud $\Delta v=\pm 2, \pm 3\ldots$ Tuleb rõhutada, et elektromagnetilise välja energiat suudavad neelata vaid dipoolsed molekulid, niisugused molekulid nagu N_2, H_2, O_2 jt. ei anna vibratsioonispektrit. Spektroskoopilistest mõõtmistest tuleneb, et tavalistel temperatuuridel on enamik lihtsaid molekule põhivibratsiooninivool v=0. Vibratsioonispektril on üks väga intensiivne neeldumisjoon (põhijoon), mis vastab üleminekule lähtenivoolt v=0 nivoole v=1. Peale selle esineb vähem intensiivseid jooni ehk *ülemtoone,* mis on tingitud üleminekutest nivoolt v=0 seisundisse v=2, 3.... Kui paigutame reaalse anharmooniliselt vibreeruva molekuli energia avaldise (II, 18) võrrandisse (II, 19), saame vibratsioonispektri põhijoone $v=0\rightarrow v=1$ lainearvu avaldiseks

$$\tilde{\nu}=\frac{\nu_0}{c}(1-2x)=\tilde{\nu}_0(1-2x), \qquad (II,20)$$

kus $\tilde{\nu}_0=\frac{\nu_0}{c}$. Vibratsioonispektri esimene ülemtoon $v=0\rightarrow v=2$ tekib võrrandi (II, 19) kohaselt lainearvu $\tilde{\nu}_1=(1-3x)2\tilde{\nu}_0$, teine ülemtoon $v=0\rightarrow v=3$ lainearvu $\tilde{\nu}_2=(1-4x)3\tilde{\nu}_0$ jne. juures.

Üldjuhul ilmub üleminekule $v=0\rightarrow v=v$ korral spektris joon lainearvu $\tilde{\nu}_v=\tilde{\nu}_0 v[1-x(v+1)]$ juures. Et üleminekud $v=0\rightarrow v=2$, $v=0\rightarrow v=3$ jne. on märksa väiksema tõenäosusega, siis ülemtoonide intensiivsus kahaneb v kasvades kiiresti. Kui x

on väike, suhtuvad lainearvud $\tilde{\nu}:\tilde{\nu}_0:\tilde{\nu}_2$ ligikaudu nii nagu täisarvud 1:2:3. Näiteks HCl lähisinfrapunases spektris on jooned $\tilde{\nu}$... 2885,9; 5668,0; 8346,9 cm^{-1}, mis annavad molekuli vibreerumise põhisageduse $\nu_0 = 8{,}66 \cdot 10^{13}$ (s^{-1}). Võnkumise põhisagedusest saame avaldise (II, 13) abil arvutada jõukonstandi k ja selle põhjal teha järeldusi keemilise sideme iseloomu kohta molekulis.

Et harilikult koos vibratsiooniga ergastuvad ka rotatsiooninivood, siis on vibratsioonispektril alati rotatsiooniline peenstruktuur. Võrrandi (II, 2) põhjal avalduvad vibratsiooni-rotatsioonispektris joonte lainearvud kui $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + \tilde{\nu}_r$. Pidades silmas, et avaldise (II, 8) alusel $\tilde{\nu}_r = B[j'(j'+1) - j(j+1)]$, saame rotatsioonilise üleminekute valikuseadust $\Delta j = \pm 1$ arvestades

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_v + 2Bm, \qquad (II, 21)$$

kus $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3$... Vibratsiooni-rotatsiooniriba tsentrile spektris vastab esimese ülemtooni põhisagedus $\tilde{\nu}_v$, millest kummalegi poole paigutuvad rotatsioonijooned. Joonte rühma $m = +1, +2$... nimetatakse spektri *R-haruks*, $m = -1, -2$... aga *P-haruks*. $m = 0$ üleminek on keelatud ning vastav joon, mis on spektri tsentris, puudub. Ka vibratsiooni-rotatsioonispektris võimaldab kaugus järjestikuste rotatsioonijoonte vahel $\Delta\tilde{\nu} = 2B$ määrata kindlaks molekuli inertsimomendi ja aatomitevahelised kaugused molekulis.

Paljuaatomiliste molekulide infrapunaste spektrite struktuur on tunduvalt keerukam, sest molekuli liikumisvõimaluste arv on märksa suurem kui vaadeldud lihtsal kaheaatomilisel molekulil. Oluline on aga see, et ühtesid ja neidsamu aatomirühmi sisaldavatel eri ainete molekulidel on spektris ühesugused sagedused. Need sagedused on määratud vastavate aatomirühmade struktuuriga ning sõltuvad suhteliselt vähe ülejäänud molekuliosa ehitusest, mistõttu neid nimetatakse *karakteristlikeks sagedusteks*. Tabelis 3 on toodud mõningate sidemetüüpide karakteristlike sageduste lainearvude vahemikud. Karakteristlike sageduste võrdlemine võimaldab infrapunaste spektrite põhjal saada andmeid molekulide ehituse, ainete koostise, puhtuse jms. kohta.

Infrapunases spektroskoopias võivad uuritavad objektid olla gaasilises, vedelas või tahkes agregaatolekus, samuti võivad nad olla lahuses. Spektri struktuur sõltub sealjuures oluliselt uuritava preparaadi olekust. Rotatsiooniline peenstruktuur esineb vaid gaaside korral. Kondenseerunud faaside spektris osakeste vastastikuse toime tõttu rotatsioonilist peenstruktuuri tavaliselt uurida ei saa. Vedelike ja tahkete ainete infrapunastes spektrites võib esineda rohkem ribasid, sagedused võivad nihkuda jm.

Infrapunased spektrid võimaldavad uurida ka molekulidevahe-

Tabel 3

KEEMILISTE SIDEMETE KARAKTERISTLIKUD SAGEDUSED (cm^{-1})

Rühm	Karakteristlik sagedus	Rühm	Karakteristlik sagedus	Rühm	Karakteristlik sagedus
—O—H	3800—3000	—C—H	3100—2750	$\rangle$C=O	1725—1650
$\rangle$N—H	3500—3100	=C—H	3020	—C≡N	2100
—S—H	2600—2500	≡C—H	3300	$\rangle$C=C$\langle$	1675—1575

list vastastikust toimet ning molekulisisest rühmitustevahelist toimet. Näiteks vesiniksideme moodustumisel neeldumisribade sagedused nihkuvad. Eeltoodud põhjustel on infrapunane spektroskoopia kujunenud tänapäeva keemias üheks levinumaks uurimismeetodiks.

c. Kombinatsioonhajumise spektrid

Molekulide struktuuri võimaldavad uurida ka valguse *kombinatsioonhajumise* spektrid. Kombinatsioonhajumine on selline valguse hajumine aine molekulidel, mille korral hajunud valguse sagedus muutub pealelangeva elektromagnetilise lainetuse sagedusega võrreldes. Kombinatsioonhajumise nähtuse avastasid 1928. a. india teadlane C. V. Raman ja nõukogude teadlased L. I. Mandelštam ja G. S. Landsberg. Kombinatsioonhajumise põhjuseks on energiavahetus pealelangeva valguse kvandi ja hajutava molekuli vahel. Kui molekul toimib energeetilisel nivool E footoniga hν, mille tagajärjel molekul läheb uuele nivoole E′ ning hajub valguskvant sagedusega ν′, peab energia jäävuse seaduse põhjal kehtima seos

$$h\nu + E = h\nu' + E'. \qquad (II,22)$$

Kombinatsioonhajumisel on footoni kokkupõrkamisel molekuliga suurema tõenäosusega molekuli üleminek madalamalt energeetiliselt nivoolt E kõrgemale nivoole E′, mis avaldise (II, 22) kohaselt põhjustab hajunud kiirguses pealelangevaga võrreldes madalamate sageduste ilmumise (ν′). Kuid footon võib kokku põrgata ka kõrgemal energeetilisel nivool E asuva molekuliga, mille tagajärjel molekul läheb üle madalama energiaga seisundisse E′ ning tekib suurema sagedusega ν′ hajunud footon. Viimane protsess on märksa vähem tõenäoline vastavate molekulide madala kontsentratsiooni tõttu ning seega on kõrgema sagedusega jooned kombinatsioonhajumise spektris väheintensiivsed. On oluline, et pealelangeva ja hajunud kiirguse sageduste vahe on iseloomulik hajutavale molekulile, ta ühtib molekuli omavõnkesagedusega. Kaheaatomilise molekuli korral on hajunud footoni sagedus võrrandite

(II, 20) ja (II, 22) põhjal seotud omavõnkesagedusega $\tilde{\nu}_0$ järgmiselt:

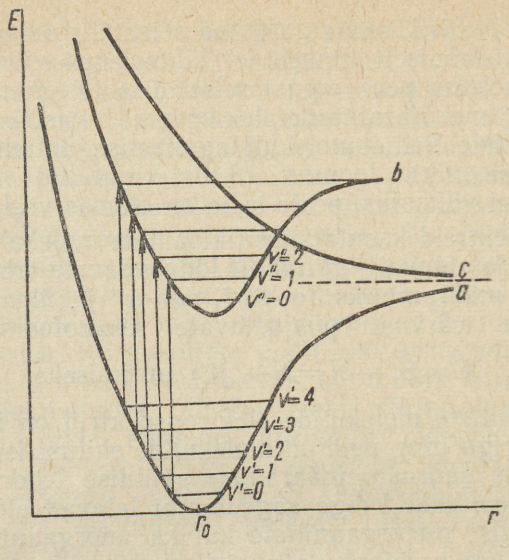
$$\tilde{\nu}' = \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0(1 - 2x).$$

Enamasti jäävad kombinatsioonhajumise spektrid lainearvude piirkonda 100—4000 cm^{-1} ning on seotud molekuli vibratsioonienergia muutumisega, millega võivad kaasneda ka rotatoorsed muutused. Et kombinatsioonhajumise spektreid annavad ka võnkumised, mille käigus ei muutu molekuli dipoolmoment, siis on nad oluliseks täienduseks infrapunastele vibratsiooni-rotatsioonispektritele molekulide ehituse uurimisel (omavõnkesagedused, aatomitevahelised kaugused jne.).

5. ELEKTRONSPEKTRID

Sarnaselt aatomitega võivad ka elektronid molekulides välise energia toimel põhiorbitaalilt kõrgema energiaga orbitaalidele minna või ergastatud seisundist kiirguse eraldumisega tagasi põhiseisundisse tulla. Muutused elektronikihtides on tavaliselt seotud suhteliselt suurte energeetiliste efektidega. Molekulide elektronspektrid tekivad nähtava või ultravioletikiirguse piirkonnas (tabel 2). Elektronide energia muutusega ultraviolett- või nähtava kiirguse neeldumisel kaasneb ka vibratsiooni- ja rotatsiooninivoode ergastumine, mistõttu täielik elektronspekter koosneb ribade süsteemist (vt. joonis 14). Iga elektroonne üleminek molekulis on seotud vibratsioonienergia muutusega ning sellele vastav spektririba omab rotatsioonüleminekutest tingitud peenstruktuuri. Erinevalt infrapunastest spektritest võib elektronspektrite korral vibratsiooni kvantarv v muutuda mitme ühiku võrra ja piisavalt kõrge energiaga kvandi neeldumise tagajärjel võib molekul dissotsieeruda.

Kaheaatomilise molekuli igale elektronide energeetilisele seisundile vastab erisugune potentsiaalse energia kõver. Elektronikihtide ergastumisel molekuli dissotsiatsioonienergia enamasti väheneb ja tuumadevaheline tasakaaluline kaugus r_0 kasvab, järelikult muutub ka omavõnkesagedus. Nendest asjaoludest tingituna on elektronikihtide eri energeetilistele seisunditele vastavad potentsiaalse energia kõverad tavaliselt üksteise suhtes nihutatud. Joonisel 18 vastavad kõverad a ja b elektronikihtide erisuguse energiaga ja tasakaalulise tuumadevahelise kaugusega stabiilse molekuli seisunditele, kõveral c aga puudub miinimum ja ta kirjeldab ainult aatomitevahelist tõukumist. Kui molekuli elektronkatte ergastumine põhjustab ülemineku potentsiaalse energia kõverale c, siis on molekul selles seisundis ebastabiilne ja dissotsieerub aatomiteks. Dissotsieerumisel tekkinud aatomite kineetiline energia ei ole kvanditud ja spektris moodustub pidev neeldumisala (kon-



Joonis 18. Kaheaatomilise molekuli potentsiaalse energia kõverad.

tiinum). Kui spektri pideval alal on selge piir, saab selle põhjal täpselt määrata molekuli dissotsiatsioonienergia väärtuse, on vaja veel täiendavalt teada tekkinud aatomite energeetilist seisundit. Näiteks O_2 spektris algab molekuli dissotsiatsioonile vastav kontiinum lainearvu $\tilde{\nu}=56877$ cm^{-1} juures ja üks tekkinud hapniku aatomitest on ergastatud seisundis, mille energia on 15868 cm^{-1} võrra suurem kui põhiseisundil. Hapniku molekuli dissotsiatsioonienergiale D_{O_2} vastab seega energia lainearvuga 56877—15868= =41009 cm^{-1} (117 *kcal/mool*).

Kui kaheaatomiline molekul läheb energiakvandi neelamisel ergastatud olekusse, mida iseloomustab joonisel 18 toodud potentsiaalse energia kõver b, võib võnkliikumise seisundi muutust *Franck-Condoni printsiibi* põhjal skemaatiliselt kujutada lähteoleku vibratsiooninivoolt tõmmatud vertikaali abil, mis lõikumisel ergastatud molekuli potentsiaalse energia kõveraga annab uue vibratsiooninivoo. Nimelt väljendab Franck-Condoni printsiip asjaolu, et elektroonsed üleminekud molekulis toimuvad tunduvalt kiiremini (üleminekuaeg *ca* 10^{-15} *s*), kui muutub võnkuvate tuumade kiirus ja kaugus nende vahel. Seetõttu jääb elektroni ülemineku vältel uuele energeetilisele nivoole kaugus tuumade vahel praktiliselt muutumatuks. Joonisel 18 on Franck-Condoni printsiibi põhjal skemaatiliselt kujutatud ergastatud molekuli (kõver b) vibratsiooniseisundi määramine. Kui molekul oli lähteolekus (kõver a) vib-

ratsiooninivool $v'=1$, siis ergastatud seisundis on ta vibratsiooninivool $v''=2$. Jooniselt ilmneb, et lähteolekus vibratsiooninivool $v'=4$ asuv molekul peab ergastamisel dissotsieeruma, sest ergastatud molekuli uus vibratoorne olek kõveral b vastab süsteemi ebastabiilsele olekule. Sellist molekuli lagunemise juhtumit nimetatakse fotodissotsiatsiooniks. Joonisel 18 on kujutatud vaid üks fotodissotsiatsiooni võimalus, peale selle on olemas veel teisigi viise.

Elektronspektreid kasutatakse lihtsamate molekulide dissotsiatsioonienergia ja siduvalt orbitaalilt lõdvendavale orbitaalile üleminekuenergia määramiseks ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ jt. üleminekud), eriti aga ühendite värvust põhjustavate kromofoorsete rühmade ($\rangle C=O\langle$, $\rangle C=S$, $-N=N-$ jt.) uurimiseks.

Paljuaatomiliste molekulide elektronspektrid on äärmiselt keeruka struktuuriga ning neid on molekulide ehitust iseloomustavate kvantitatiivsete suuruste määramiseks üldise teooria puudumise tõttu raske kasutada. Kõige sagedamini leiavad elektronspektrid aga rakendamist nii orgaaniliste kui ka anorgaaniliste ühendite värvusega seotud probleemide uurimisel. Värvilised on teatavasti niisugused ained, mis neelavad kiirgust spektri nähtavas piirkonnas (4000—7500 Å). Värvuseta on kõikides agregaatolekutes niisugusedioonilised ühendid, kus ioonide välised elektronikihid on täidetud, samuti sellised molekulaarsed ühendid, kus esinevad üksiksidemed või mittekonjugeeritud kordsed sidemed. Selliste ainete korral on tavaliselt esimene ergastatud energianivoo elektroonsest põhiseisundist nii palju kõrgemal, et elektroonne üleminek saab toimuda vaid ultraviolettkiirguse neeldumisel. Paljudel ühendite gruppidel on aga põhiseisundi ja ergastatud oleku energeetiline erinevus suhteliselt väike ning vastavaid elektronide üleminekuid põhjustab nähtava valguse neeldumine. Niisugused ühendid on värvilised. Sellesse rühma kuuluvad peamiselt delokaliseeritud elektrone ja osaliselt täidetud või täitmata d- ja f-orbitaale omavad ühendid.

Paljudel juhtudel saab mitmesuguste ainete lahuste absorptsioonispektreist nähtavas ja lähedases ultravioletses osas teha olulisi järeldusi lahustatud aine toime kohta lahusti dipoolidega, vesiniksideme moodustumise, lahustatud aine happelis-aluseliste jm. omaduste kohta. Nähtava piirkonna ja ultraviolettspektrid on leidnud ulatuslikku rakendamist ka analüütilistel eesmärkidel, peamiselt lahusti kontsentratsiooni määramisel (lähemalt käsitletakse neid küsimusi XV peatükis). Elektronspektrid annavad hinnalist informatsiooni ka fluorestsentsi ja fotokeemia probleemide kohta, sest nende protsesside olemuse mõistmiseks on vaja teada osakeste struktuuri ja omadusi ergastatud elektroonses olekus.

Kõrgete energiate spektroskoopia perspektiivsed arengusuunad on *fotoelektronspektroskoopia, röntgen-* ja *γ-resonantsspektros-*

koopia. Ultravioletkiirguse energia vaakum-ultravioletses piirkonnas on niivõrd kõrge, et võib põhjustada molekuli ionisatsiooni. Sellel nähtusel põhineb fotoelektronspektroskoopia. Antud meetod võimaldab määrata ionisatsioonipotentsiaalide väärtusi, põhjalikumalt uurida kõrgeimate täidetud molekulorbitaalide energiat jms. Röntgenspektroskoopia võimaldab uurida sisemiste elektronikihtide energiat. Käesoleval ajal on kõige suuremaid edusamme saavutatud paljude keemiliste elementide, metallide, sulamite ja keemiliste ühendite uurimisel tahkes agregaatolekus.

γ-resonantsspektroskoopia, mis põhineb *Mössbaueri efektil,* uurib üleminekuid, mida põhjustab γ-kvantide neeldumine uuritava objekti tuumades. Kiirgusallika poolt emiteeritavate γ-kiirte energiat saab teatud ulatuses varieerida, kui muuta kiirgusallika liikumiskiirust objekti suhtes. Doppleri efekti põhjal on γ-kiirte energia seda kõrgem, mida suurema kiirusega läheneb kiirgusallikas objektile. Mössbaueri spektri saamiseks uuritaksegi objektis γ-kvantide neeldumise intensiivsuse sõltuvust kiirgusallika liikumiskiirusest, s. t. γ-kvantide energiast. Maksimumid niisugustel graafikutel vastavad antud energiaga γ-kiirte maksimaalsele neeldumisele. Et elektronide tiheduse jaotus tuuma ümbruses mõjutab tuuma põhi- ja ergastatud seisundite energianivoosid, siis eri keemilistes ühendites esineb antud tuumades γ-kiirte resonantsneeldumine isesugustel energiaväärtustel (kiirgusallika liikumiskiirustel). Seega saab γ-resonantsspektreid (Mössbaueri spektreid) kasutada teatavates tingimustes ainete struktuuri uurimiseks.

6. ELEKTRONI PARAMAGNET- JA TUUMA MAGNETRESONANTSSPEKTROSKOOPIA

Elektronide ja tuumade pöörlemine oma telje ümber, samuti elektronide orbitaalliikumine aatomis viib vastavate magnetiliste momentide tekkimisele. Kooskõlas kvantmehaaniliste kujutlustega võivad välises magnetväljas need magnetmomendid omandada vaid teatud kindlad, diskreetsed orientatsioonid ja üleminek ühest energeetilisest seisundist teise võib toimuda sobiva energiakvandi $h\nu$ neeldumisel. Niisuguseid äärmiselt madala energiaga seotud üleminekuid (mikrolaine ja raadiosageduslik piirkond) uurib *elektroni paramagnet- ja tuuma magnetresonantsspektroskoopia.* Mõlemad spektroskoopiaharud, eriti aga tuuma magnetresonantsspektroskoopia on tänu tõsistele edusammudele vastava aparatuuri täiustamisel omandanud olulise ja järjest kasvava tähtsuse mitmesuguste ühendite, eriti orgaaniliste molekulide struktuuri uurimisel.

a. Elektroni paramagnetresonantsspektroskoopia (EPR)

Iga liikuv elektron aatomis tekitab magnetvälja, mille *efektiivne magnetmoment* μ_a koosneb nii *orbitaalsest* μ_l kui ka *spinnmomendist* μ_s: $\mu_e = \mu_l + \mu_s$, kus

$$\mu_s = \frac{eh}{4\pi m_e c}\sqrt{m_s(m_s+1)} = \mu_0\sqrt{m_s(m_s+1)},$$

$$\mu_l = \frac{eh}{4\pi m_e c}\sqrt{l(l+1)} = \mu_0\sqrt{l(l+1)}.$$

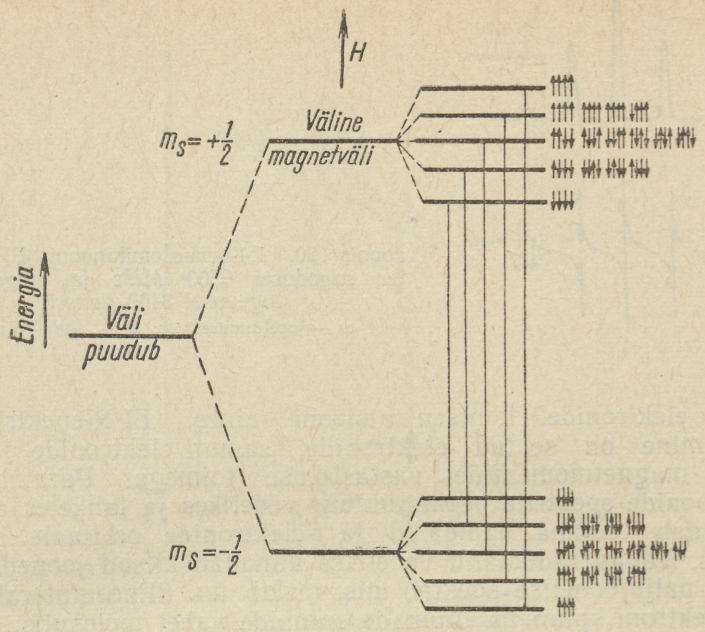
Suurus $\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_e c}$ kannab *Bohri magnetoni* nime. Kõikide elektronide poolt aatomis tekitatud moment μ on nende elektronide orbitaal- ja spinnmomentide vektorsumma, mida võib avaldada kui

$$\mu = \mu_0 g\sqrt{I(I+1)},$$

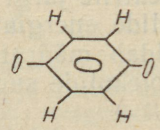
kus I on orbitaal- ja spinnkvantarvude summa; g — spektroskoopiline faktor, millel paaristumata elektronide korral on väärtus 2. Nullist erinev magnetmoment on seega osakestel, mis omavad paaristumata elektrone, näiteks vabad radikaalid. Niisugused ühendid, mille spinnmomendid on kompenseerimata, on paramagnetiliste omadustega. Elektroni spinnkvantarv $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Välise magnetvälja puudumisel on spinn kahekordselt kõdunud (mõlemad olekud on võrdse tõenäosusega). Kui rakendatakse välist magnetvälja tugevusega H, siis kõdumine kaob ning väli põhjustab elektronide magnetmomentide orienteerumise kas paralleelselt või antiparalleelselt välja suunaga. Nendele orientatsioonidele vastavad elektronide erisugused energeetilised seisundid. Madalaima energiaga seisundis on elektroni magnetmoment orienteeritud välja suunas, mis vastab kvantarvule $m_s = -\frac{1}{2}$, kõrgema energiaga seisundis $m_s = +\frac{1}{2}$ vastab väljale vastupidiselt orienteeritud moment (joonis 19). Energeetiliselt kasulikum on esimene seisund. Üleminek magnetväljas H ühest seisundist teise on võimalik elektromagnetilise kiirguse kvandi neelamisel või kiirgamisel, mille energia peab võrduma elektroni magnetmomentide kahe eri orientatsiooni energeetilise vahega:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_0 H. \qquad \text{(II, 23)}$$

Võrrandi (II, 23) põhjal tehtud arvutused näitavad, et elektronide magnetmomentide üleminekut ühest olekust teise põhjustava kiirguse sagedus vastab mikrolaine piirkonnale (tabel 2), kus

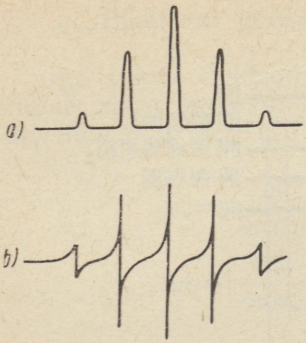


Joonis 19. Paaristumata elektroni energianivoode diagramm

1,4-bensosemikinoonradikaali  korral.

kvandi energia on suurusjärgus 10^{-24} *J*. Vastavat spektroskoopiaharu, mis uurib mikrolainelise kiirguse neeldumist kompenseerimata spinniga elektrone omavates ainetes, nimetatakse *elektroni paramagnetresonantsspektroskoopiaks* (EPR). Selle meetodi töötas 1944. a. välja nõukogude teadlane *E. K. Zavoiski*. EPR-spektreid saadakse spetsiaalsete seadmetega, kus uuritav aine on paigutatud muudetava tugevusega alalismagnetvälja H, millele on ristumissuunaliselt rakendatud raadiosageduslik elektromagnetiline väli. Võrrandi (II, 23) kohaselt toimub sagedusel $\nu = g\mu_0 H/h$ neeldumine, mis registreerivas seadmes annab joonisel 20 kujutatud signaali. Vastavat neeldumissagedust ν nimetatakse resonantsisageduseks.

EPR-spektrid võimaldavad määrata paaristumata elektronide arvu ja jaotust uuritavas osakeses. EPR-spektreid annavad peamiselt kahte tüüpi objektid — paramagnetilised ioonid ja vabad radikaalid, mis võivad esineda kõigis kolmes agregaatolekus. Tahketes ainetes annavad üksikud paaristumata elektronid ühe laienenud joone, mille intensiivsuse mõõtmine võimaldab määrata paaristu-

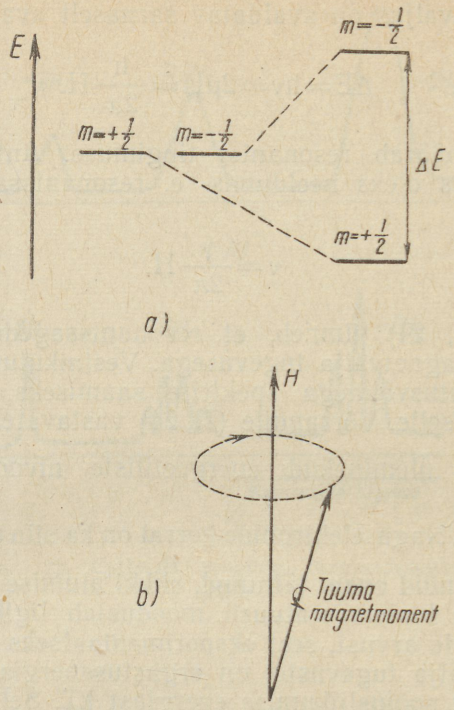


Joonis 20. 1,4-bensosemikinooni EPR-spekter sagedusel 9500 *MHz* ja magnetvälja tugevusel 3400 *gaussi*:
a — neeldumiskõver; b — selle tuletis.

mata elektronide kontsentratsiooni aines. EPR-spektrijoonte lõhenemine on seotud elektronide, samuti elektronide ja tuumade magnetmomentide vastastikuse toimega. Paramagnetiliste ioonide spektrite peenstruktuur vedelikes ja tahketes ainetes võimaldab tundma õppida d- ja f-elektronide orbitaale nendes ainetes. Vabad radikaalid vedelikes annavad kitsad jooned, sealjuures paljujoonelise spektri, mis vastab nn. ülipeeninteraktsioonile elektroni spinni ja tuumade spinnide vahel molekulis. Nende spektrite järgi saab otsustada elektronide delokalisatsiooni üle molekulis. EPR-spektrite järgi saab leida osakeste dipoolmomente, eri molekulorbitaalide energiat jne. EPR-spektroskoopia on väga tundlik, ta võimaldab määrata vabu radikaale normaalsete, nn. diamagnetiliste molekulide suure liia korral.

b. Tuuma magnetresonantsspektroskoopia

Sarnaselt elektronidega on ka paljudel tuumadel magnetiline moment, mida iseloomustab summaarne spinnkvantarv $J=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}\ldots$ Tuum spinniga J võib magnetväljas omada $(2J+1)$ seisundit. Arvestades asjaolu, et tuumade koostisse kuuluvad prootonid ja neutronid omavad spinnkvantarvu $m=\pm\frac{1}{2}$, siis summaarne spinnkvantarv $J=0$ niisuguste tuumade korral, mille massiarv ja laeng on paarisarvulised (^{12}C, ^{16}O jt.). Selliste tuumade magnetmoment on null ja magnetväljas on neil vaid 1 energeetiline seisund. Lihtsaimal juhul on tuumad kompenseerimata summaarse spinniga $J=\frac{1}{2}$ (^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P), laengu jaotus on sfääriline ja välises magnetväljas võivad need tuumad olla kahes energeetilises seisundis. Üks vastab tuuma magnetmomendi μ



Joonis 21. Seisundite $m = \pm 1/2$ lõhenemine magnetväljas (a) ja tuuma magnetmomendi pretsessioon magnetväljas tugevusega H (b).

vektori paralleelsele orientatsioonile $\left(m = +\frac{1}{2}\right)$ välise väljaga ja teine antiparalleelsele $\left(m = -\frac{1}{2}\right)$. Nagu näitab joonis 21, vastab madalam energiaolek tuuma spinnkvantarvule $m = +\frac{1}{2}$; seisund $m = -\frac{1}{2}$ on aga kõrgema energiaga. Magnetmomendiga μ tuum on vaadeldav pulkmagnetina, mis pöörleb oma telje ümber ning mis välises magnetväljas hakkab pöörlema ka veel ümber välja vektori sagedusega $\omega = \gamma H_0$, kus güromagnetiline suhe γ on antud tuuma korral konstantne. Ta kirjeldab tuuma magnetmomendi ja nurkmomendi suhet: $\gamma = \frac{2\pi\mu}{hJ}$.

Mitmesuguste spinnkvantarvudega energianivoode erinevus

välises magnetväljas on avaldatav sarnaselt avaldisega (II, 23):

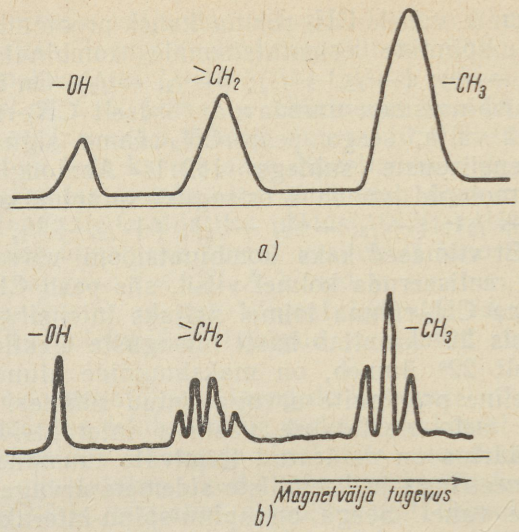
$$\Delta E = h\nu = 2\mu H = \frac{h}{2\pi} H.$$

See avaldis määrab resonantsi tingimuse. Antud magnetvälja tugevuse juures oleks neeldumis- e. resonantssagedus väljendatav avaldisega

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H. \qquad (II, 24)$$

Võrrandist (II, 24) ilmneb, et resonantssagedus on võrdeline rakendatava magnetvälja tugevusega. Vesinikutuumade korral on küllaldase lahutusvõimega spektrite saamiseks vajalik sagedus 40 *MHz* ja üle selle. Võrrandile (II, 24) vastavatel tingimustel toimuvad tuumas üleminekud energeetiliste nivoode $m = +\frac{1}{2}$ ja $m = -\frac{1}{2}$ vahel. Nagu elektronide korral on ka siin madalamad energeetilised seisundid enam täitunud, ehkki alumise ja ülemise nivoo täitumise vahe toatemperatuuril moodustab ligikaudu kuni 10^{-5} üldisest tuumade arvust, sest eksperimentaalseks uurimiseks sobivatel magnetvälja tugevustel on ergastusenergia ΔE palju väiksem keskmisest soojusliikumise energiast kT. Sellel tühisel erinevusel põhinebki *tuuma magnetresonantsspektroskoopia.*

Molekulide struktuuri uurimise seisukohalt on tuuma magnetresonantsspektroskoopia eriti väärtuslik seetõttu, et võrrandist (II, 24) tulenev resonantsisagedus ν sõltub tuuma ümbritsevate valentselektronide konfiguratsioonist. Et elektronid osaliselt ekraneerivad tuuma, siis viimasele mõjuv magnetväli erineb tugevuselt välisest väljast H ning vastav resonantsneeldumine esineb mitte avaldisest (II, 24) tuleneval sagedusel, vaid mingil muul sagedusel $\nu' = \gamma/2\pi[H(1-\sigma)]$, kus σ on tuumade ekraneerimist iseloomustav konstant. Eri ekraneerimisseisundites olevate prootonite resonantsisageduste vahet nimetatakse *keemiliseks nihkeks* δ (joonis 22). Et keemilise nihke absoluutväärtust (signaali nihe ekraneerimata prootoni signaali suhtes) pole eksperimentaalselt võimalik leida, siis määratakse δ tavaliselt mingi etalonaine suhtes ja teda võib avaldada vahena $\delta = \delta_{uuritav} - \delta_{standard} = \frac{\nu_u - \nu_{st}}{\nu_{st}}$, kus vastavad suurused käivad uuritava (ν_u) ja standardiks (ν_{st}) valitud ühendi kohta. Etalonideks võetakse harilikult ühendid, mis sisaldavad kas ühte või mitut samaväärset prootonit (kloroform, tsükloheksaan, benseen, dioksaan jt.). Tänapäeval on prootonite keemilise nihke uurimisel valitud rahvusvaheliseks standardiks tetrametüülsilaan $(CH_3)_4Si$, millel on signaal suuremal väljatugevusel kui enamikul prootoneil teistes ainetes. Et kaugus stan-



Joon 22. C_2H_5OH prootoni magnetresonants-spekter.

dardi ja uuritava aine signaalide vahel sõltub välja tugevusest (või sagedusest), siis mõõdetakse keemilist nihet suhtelistes ühikutes — väljatugevuse või resonantsisageduse miljondikes: $\delta = \frac{\nu_u - \nu_{st}}{\nu_{st}} \cdot 10^6$.

Keemilise nihke suuruse, aga ka tuuma magnetresonantsspektri teiste karakteristikute põhjal on võimalik teha olulisi järeldusi molekulide detailse struktuuri kohta. Keemilist nihet mõjustavad nii elektroni laengutihedus prootoni juures kui ka sekundaarsed magnetväljad, mis tekivad elektronide tsirkulatsiooni tõttu naaberaatomites ja -sidemetes. On ilmne, et mõlemad faktorid on otseselt seotud molekulide struktuuriga. Keemiline nihe sõltub ka niisugustest välistest teguritest nagu agregaatolek, lahuse kontsentratsioon, lahusti iseloom, temperatuur. Molekulide struktuuri uurimisel püütakse neid mõjusid vältida või hoida muutumatuna.

Keemilise nihke kõrval on TMR-spektreis spektrijoonte multipletsus teine oluline informatsiooniallikas molekulide ehituse kohta. Joonisel 22 on kujutatud keskmise (a) ja kõrge (b) lahutusega etüülalkoholi (vedelas agregaatolekus) TMR-spekter. Jooniselt 22^b on näha, et CH_2-rühmale vastav signaal koosneb 4, CH_3-rühma signaal 3 maksimumist, kus maksimumide pindalad suhtuvad vastavalt nagu 1:3:3:1 ja 1:2:1. Selle nähtuse põhjuseks on valentselektronide kaudu toimuv mittesamaväärsete prootonite spinnide interaktsioon, antud juhtumil toime CH_2- ja CH_3-

rühma prootonite vahel. CH_2-rühma kahel prootonil on 4 võrdse tõenäosusega spinnide orientatsioonide kombinatsiooni ($+^1/_2$, $+^1/_2$); ($+^1/_2$, $-^1/_2$); ($-^1/_2$, $+^1/_2$); ($-^1/_2$, $-^1/_2$). On ilmne, et teine ja kolmas kombinatsioon muudavad võrdselt CH_3-rühmale mõjuvat efektiivset välja, seega peab CH_3-rühma signaal lõhenema kolmeks intensiivsuste suhtega 1:2:1. Analoogiliselt võivad CH_3-rühma prootonid omada 4 erisugust spinnide kombinatsiooni ($+^1/_2$, $+^1/_2$, $+^1/_2$); ($-^1/_2$, $-^1/_2$, $-^1/_2$); ($+^1/_2$, $+^1/_2$, $-^1/_2$); ($-^1/_2$, $-^1/_2$, $+^1/_2$). Et viimased kaks kombinatsiooni võivad ühesuguse tõenäosusega realiseeruda kolmel viisil, siis peab CH_2-rühma signaal lõhestuma CH_3-rühma toimel neljaks intensiivsuste suhtega 1:3:3:1. Joonis 22[b] kinnitab hästi niisuguste efektide olemasolu. Nagu jooniselt 22[a] ilmneb, on maksimumide alune summaarne pindala võrdeline prootonite arvuga antud rühmas. Spinn-spinn-interaktsiooni iseloomustatakse vastava interaktsiooni konstandiga. Selle väärtus on määratud toimivate tuumade iseloomuga, molekuli geomeetriaga ja keemiliste sidemete arvuga ning loomusega tuumade vahel. Seega on spinn-spinn-interaktsiooni konstant teine oluline suurus keemilise nihke kõrval, mis võimaldab TMR-spektrite põhjal teha olulisi järeldusi uuritavate molekulide struktuuri kohta.

Tänapäeval rakendatakse tuuma magnetresonantsi ulatuslikult molekulide ehituse uurimisel ka teiste tuumade (^{13}C, ^{17}C jt.) korral. Oluliseks uurimusi lihtsustavaks tingimuseks on sealjuures see, et objekt ei tohi olla paramagnetiliste omadustega. TMR-spektroskoopia suureks eeliseks on asjaolu, et ta võimaldab edukalt uurida aineid vedelas või lahustunud olekus, mis teiste struktuuri uurimise meetodite korral (näit. röntgeni-struktuurianalüüs) on raskendatud. Tahkete ainete korral võimaldavad TMR-spektrid määrata väga täpselt kaugusi tuumade vahel, prootonite korral ulatub see mõnel juhul $\pm 0{,}004$ Å-ni. Üldiselt pakuvad tahkete ainete spektrid märksa vähem informatsiooni.

7. MOLEKULIDE ELEKTRILISED OMADUSED

Erisuguse elektronegatiivsusega elementide aatomitest koosnevas molekulis, millel puudub sümmeetriakese, ei lange positiivsete ja negatiivsete laengute keskmed kokku, vaid asetsevad teataval kaugusel l ka välise elektrivälja puudumisel. Niisuguseid molekule nimetatakse dipoolseteks ehk polaarseteks. Neid molekule võib vaadelda püsidipoolidena, millel on püsiv *dipoolmoment* μ. Tüüpilised püsidipoolsed molekulid on H_2O, H_2S, HCN, NH_3. Sümmeetrilistel molekulidel püsiv dipoolmoment puudub, näiteks $\mu = 0$ niisugustel molekulidel nagu H_2, O_2, CO_2, CH_4, CCl_4 jt. Kaugusel l asuvast kahest võrdsest laengust $+e$ ja $-e$ koosneva molekuli dipoolmoment avaldub kujul

$$\mu = el. \qquad (II, 25)$$

μ arvuliste väärtuste väljendamisel avaldatakse kaugus l tavaliselt sentimeetrites, laeng e elektrostaatilistes ühikutes. Arvestades seda, et molekulides $l \sim 10^{-8}$ *cm*, tuleneb võrrandist (II, 25) $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ *el-st. l. ü.* korral μ väärtuseks $\mu = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-8} = 4{,}8 \cdot 10^{-18}$ *el-st. l. ü.* $= 4{,}8$ *debaid*. Suurus 10^{-18} *el-st. l. ü.* kannab *debai* nimetust ja teda kasutatakse dipoolmomentide väljendamise ühikuna. Lihtsamates molekulides võimaldab dipoolmoment vahetult hinnata laengute eraldatuse ulatust. Näiteks HCl molekulis elektroni täieliku ülemineku korral vesinikult kloorile peaks tuumadevahelise kauguse $l = 1{,}27$ Å korral μ omama väärtust 6,08 *debaid*, katseandmetel on aga kõigest 1,03 *debaid*. Seega gaasifaasis on HCl molekulides laengud eraldatud vaid osaliselt ($\sim 17\%$).

Positiivsete ja negatiivsete laengute keskmete nihe ja laengute jaotuse asümmeetria tekib kõikide molekulide korral välises elektriväljas. Erinimeliste laengute keskmete eemaldumist välises elektriväljas nimetatakse keskkonna *elektriliseks polarisatsiooniks*. Välise välja tekitatud dipoolmomenti nimetatakse *indutseeritud dipoolmomendiks*, vastavat *molekuli indutseeritud dipooliks*. Molekulide polariseerumise efektiivsuse mõõduks elektriväljas on molekulide *polariseeritavus*. Polariseeritavusel α on ruumala ühik ja arvuliselt kirjeldab ta molekuli elektronkatte mõõtmeid, s. t. molekuli efektiivset ruumala. Lihtsaimal juhtumil on indutseeritud dipoolmoment μ_{ind} võrdeline molekulile mõjuva välja tugevusega E_v ning

$$\mu_{ind} = \alpha E_v. \qquad \text{(II, 26)}$$

Võrrandi (II, 26) põhjal on α võrdne ühikulise väljatugevuse poolt indutseeritud dipoolmomendiga. Et dipoolmoment on alati kindla suunaga, siis 1 cm^3-s oleva N molekuli summaarset dipoolmomenti nimetatakse *eripolarisatsiooniks* P. Võrrandi (II, 26) põhjal

$$P = N\mu_{ind} = N\alpha E_v. \qquad \text{(II, 27)}$$

1 mooli aine kohta väljendatud eripolarisatsiooni nimetatakse *molaarseks polarisatsiooniks* P_M. Elektrostaatilised kaalutlused näitavad, et dielektrilises keskkonnas üksikule molekulile mõjuva välja tugevus E_v on avaldatav võrrandiga

$$E_v = \frac{4\pi P}{D-1} + \frac{4}{3}\pi P. \qquad \text{(II, 28)}$$

Selle võrrandi paigutamine avaldisse (II, 27) annab

$$\frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{D-1}{D+2}, \qquad \text{(II, 29)}$$

kus D on keskkonna dielektriline konstant. Kui avaldame molekulide arvu 1 cm^3-s aine tiheduse d ja molekulmassi M kaudu,

saame $N = N_A \cdot \frac{d}{M}$, mille arvestamine viimases võrrandis võimaldab väljendada molaarset polarisatsiooni kujul

$$P_M = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \alpha N_A. \qquad (II, 30)$$

Avaldist (II, 30) nimetatakse *Clausius-Mosotti võrrandiks*. Rangelt võttes kehtib Clausius-Mosotti võrrand täpselt vaid gaaside korral.

Võrrandiga (II, 30) määratud molaarne polarisatsioon ja polariseeritavus α iseloomustavad piisavalt vaid püsivat dipoolmomenti mitteomavaid molekule. Üldjuhul, kui molekul omab püsivat dipoolmomenti μ, on P_M liitne suurus, mis koosneb *indutseeritud (deformatsioonilisest) polarisatsioonist* P_i ja *orientatsioonilisest polarisatsioonist* P_0, seega $P_M = P_i + P_0$; P_i on omakorda põhjustatud elektronide (P_e) ja tuumade (P_t) nihkest elektrivälja toimel. P_i ei sõltu temperatuurist. 1922. a. näitas P. Debye, et püsivat dipoolmomenti μ omavate molekulide energia sõltub oluliselt nende orientatsioonist välja suhtes. Elektriväljas püüavad püsidipoolid orienteeruda vastavalt välja suunale, kuid seda takistab molekulide soojusliikumine. Nende kahe vastupidi toimiva faktori tõttu võib molekulidele elektriväljas omistada mingi statistilise keskmise orientatsiooni ja mingi keskmise dipoolmomendi μ_k. On ilmne, et temperatuuri kasvades molekulide soojusliikumine intensiivistub ja elektrivälja orienteeriv mõju kahaneb, seega kahaneb ka μ_k. Suurus μ_k on orientatsioonilise polarisatsiooni teatud iseloomustaja. Debye leidis, et $\mu_k = E_v \mu^2 / 3kT$. Asetades selle μ_k väärtuse võrrandisse (II, 27), saame analoogiliselt võrrandile (II, 30) P_M arvutamiseks Debye võrrandi püsivat dipoolmomenti omavate molekulide jaoks

$$P_M = \frac{D-1}{D+2} \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) =$$

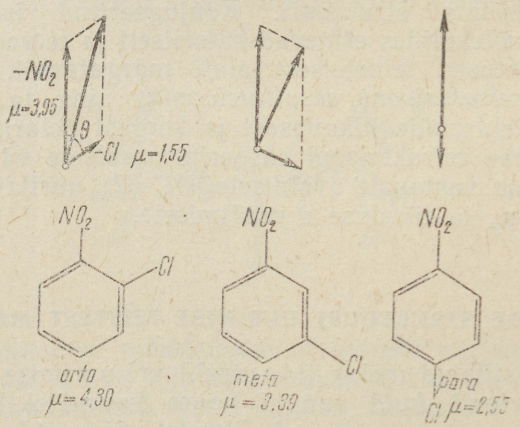
$$= \frac{4}{3} \pi \alpha N_A + \frac{4 \mu^2 \pi N_A}{9kT}. \qquad (II, 31)$$

Võrrandis (II, 31) kirjeldab liige $P_0 = \frac{4 \mu^2 \pi N_A}{9kT}$ elektrivälja orienteerivat mõju püsiva dipoolmomendiga molekulile gaasifaasis. Võrrand (II, 31) võimaldab määrata gaasilise aine (molekulidevahelist toimet võib mitte arvestada) dipoolmomenti μ, kui mõõta mitmesugusel temperatuuril aine dielektriline konstant D (näiteks elektrilise mahtuvuse kaudu) ja võrrandi (II, 30) põhjal arvutatud P_M väärtuste alusel koostada graafik $P_M = f\left(\frac{1}{T}\right)$. See graafik peab kujutama avaldise (II, 31) alusel sirgjoonelist sõltuvust $P_M =$

$= a + b\frac{1}{T}$, kus lõik a annab indutseeritud polarisatsiooni P_i ja sirge tõus $b = \frac{4\pi N_A \mu^2}{9k}$ võimaldab arvutada orientatsioonilise polarisatsiooni P_0 või dipoolmomendi $\mu = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{kb}{N_A \pi}}$. On ilmne, et püsivat dipoolmomenti mitteomavatel sümmeetrilistel molekulidel (N_2, H_2, CH_4 jt.) peab $b = 0$. Arvutused näitavad, et toatemperatuuril ja väljatugevusel 10^5 *V/cm* on dipoolsete molekulide orientatsiooni muutus üsna väike välja puudumisega võrreldes, kuid siiski ületab P_0 peaaegu suurusjärgu võrra P_i.

Kui on teada μ arvulised väärtused, saab teha järeldusi molekulide mõõtmete, valentsnurkade, keemilise sideme polaarsuse jm. kohta. μ on loomult vektorsuurus, mis kokkuleppeliselt on suunatud positiivsete laengute keskmelt negatiivsete laengute keskme poole. Paljude polaarsete sidemetega molekuli dipoolmoment on esimeses lähenduses määratav üksikute sidemete või gruppide momentide vektorsummana. Näiteks joonisel 23 on ortonitrobenseeni molekuli dipoolmoment määratud $-NO_2$ ja $-Cl$ tekitatud momentide vektorsummaga $\mu^2 = \mu^2_{NO_2} + \mu^2_{Cl} + 2\mu_{NO_2}\mu_{Cl}\cos\theta$. Teades eksperimentaalselt määratud μ väärtust, saame leida θ, mis iseloomustab sidemete- või rühmadevahelisi nurki molekulis.

Molekulid polariseeruvad ka vahelduvas elektromagnetilises väljas. Üsna kõrgetel sagedustel muutuvad kaks viimast liiget summaarses molaarse polarisatsiooni avaldises $P_M = P_e + P_t + P_0$ praktiliselt nulliks, sest dipoolid ei jõua orienteeruda kiiresti muu-



Joonis 23. o-, m- ja p-kloornitrobenseeni dipoolmomendid (debaides).

tuva välja suunas ja tuumad samuti ei nihku oluliselt statsionaarsest asendist. Seega näiteks optilises elektromagnetilise lainetuse piirkonnas mõõdetud P_M kirjeldab sisuliselt ainult elektronkatete polariseeritavust α_e vastavalt võrrandile (II, 30). Teda nimetatakse *molekulaarseks refraktsiooniks* ning tähistatakse R_M. Suurus R_M on ainet iseloomustav oluline molekulaarne konstant. Maxwelli valguse elektromagnetilisest teooriast on teada, et üsna kõrgetel sagedustel ($\nu \sim 10^{14}$ ja rohkem) kiirguse neeldumise puudumisel molekulides mõõdetud gaasilise aine dielektriline läbitavus $D = n_R^2$, kus n_R on valguse murdumisnäitaja selles keskkonnas. Paigutanud selle seose avaldisse (II, 30) ja arvestanud asjaolu, et $P_M = P_e = R_M$, saame *Lorentz-Lorentzi võrrandi* molekulaarse refraktsiooni määramiseks:

$$R_M = \frac{n_R^2 - 1}{n_R^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_e. \qquad \text{(II, 32)}$$

Nagu eespool nägime, iseloomustas polariseeritavus molekuli ruumala, järelikult $N_A \cdot \alpha_e$ kirjeldab ühe mooli aine molekulide efektiivset koguruumala. R_M on aditiivne suurus, mis praktiliselt ei sõltu temperatuurist ega rõhust, samuti mitte aine agregaatolekust. Katseandmed näitavad, et keerukate ühendite R_M on üsna heas lähenduses vaadeldav molekuli koostisse kuuluvate aatomite (ioonide) või aatomrühmade refraktsioonide R_A summana $R_M = \sum_{i=1}^{n} R_A$. See R_M omadus on aluseks uuritavate molekulide ehituse määramisel. Arvutatakse mitmesuguste tõenäoliste struktuuride teoreetilised R_M väärtused ja nende võrdlemine vastava eksperimentaalse suurusega võimaldab valida välja uuritava molekuli tõenäoliseima struktuuri. Konjugeeritud kaksiksidemeid sisaldavates molekulides erinevad katseliselt ja teoreetiliselt arvutatud R_M väärtused teineteisest alati märgatavalt. Seda efekti nimetatakse *refraktsiooni eksaltatsiooniks* ning ta on tingitud peamiselt π-elektronide liikuvusest ja kergest polariseeritavusest.

Molekulaarse refraktsiooni eksperimentaalsete väärtuste määramine taandub vastavalt avaldisele (II, 32) uuritava aine murdumisnäitaja n_R ja tiheduse d mõõtmisele.

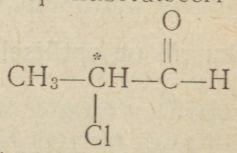
8. MOLEKULIDE STRUKTUURI UURIMISE TEISTEST MEETODITEST

Eespool käsitletud molekulide struktuuri uurimise meetodid on küll üsna levinud, kuid nad ei haara kaugeltki kõiki võimalusi molekulide ehituse uurimisel. Ühtedel või teistel juhtudel leiavad praktikas rakendamist veel mitmed teised uurimismeetodid, millest olulisemad on keemiliste ühendite optilise aktiivsuse ja

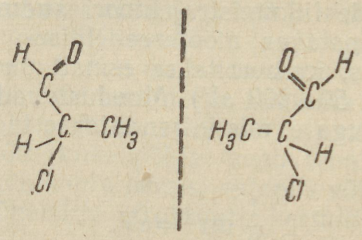
ainete magnetiliste omaduste uurimine, mass-spektromeetria ja termokeemilised meetodid. Tutvume allpool lähemalt nende uurimisviiside põhiprintsiipidega.

a. Optiline aktiivsus

Mingi keemiline ühend on *optiliselt aktiivne,* kui ta pöörab tasapinnaliselt polariseeritud monokromaatse valguse polarisatsioonitasandit. Optiliselt aktiivsed on vaid sellised molekulid, millel puuduvad II järku sümmeetriaelemendid (sümmeetriatasand, sümmeetriakese). Seega on optiline aktiivsus molekulaarse asümmeetria tagajärg ning niisugused ühendid on optiliselt aktiivsed kõikides füüsikalistes olekutes (gaas, lahus, kristall). Madala sümmeetriaga kristallides, kus sümmeetriliste aatomite, molekulide või ioonide paigutus on asümmeetriline, avaldub optiline aktiivsus kaksikmurdumisena ($NaClO_3$, SiO_2 jt.). Niisuguste kristallide sulamisel või lahustumisel kaob nende optiline aktiivsus täielikult. Orgaaniliste ühendite optiline aktiivsus on põhjustatud ühe või mitme asümmeetrilise süsinikuaatomi olemasolust molekulis. *Asümmeetriliseks* nimetatakse niisugust süsinikuaatomit, mis on seotud nelja erisuguse asendusrühmaga. Seega ei tohi asümmeetriline C aatom omada kordseid sidemeid (sp^2- ja sp-hübridisatsioon), asümmeetriline on vaid tetraeedriline sp^3-hübridiseeritud süsiniku aatom molekulis. Näiteks molekulis



on ainus asümmeetriline süsinikuaatom märgitud tärnikesega. See molekul võib omada kaht peegelsümmeetrilist ruumilist struktuuri:



Niisuguseid isomeere nimetatakse *optilisteks antipoodideks.* Keemilistelt omadustelt on nad identsed, kuid valguse polarisatsioonitasandit pööravad nad vastupidistes suundades — paremale (*d-isomeer*) ja vasakule (*l-isomeer*). Võrdsetes kogustes optilisi antipoode sisaldaval segul puudub optiline aktiivsus ja teda nimetatakse *ratseemiliseks* seguks. Mitmesugused optilised uuri-

misviisid võimaldavad määrata optilise isomeeri nn. absoluutse konfiguratsiooni, s. t. teha kindlaks, millises suunas üks või teine optiline isomeer pöörab valguse polarisatsioonitasandit. Optiline isomeeria on väga oluline organismide füsioloogiliste protsesside vaatlemisel. Väga sageli on erisugused optilised isomeerid isesuguse füsioloogilise toimega. Näiteks tubakas sisalduv l-nikotiin on loomadele äärmiselt mürgine, samal ajal kui d-nikotiin kutsub neil esile vaid lühiajalise värisemise. Mikroorganismid suudavad sageli kasutada vaid ühe ja sama ühendi üht peegelisomeeri.

Eri ainete optilise aktiivsuse võrdlemiseks on võetud tarvitusele *eripöörangu* mõiste, mille all mõistetakse valguse polarisatsioonitasandi pöördenurka kraadides, mida põhjustab 10 *cm* paksune lahusekiht, milles optiliselt aktiivse aine kontsentratsioon on 1 *g/ml*. Eripöörang antud lainepikkusel λ on väljendatav seosega

$$[\alpha]_\lambda = \frac{100\alpha}{lc\varrho},$$

kus α on eksperimentaalselt mõõdetud pöörang; l — lahusekihi paksus; c — lahuse kontsentratsioon (%-des); ϱ — lahuse tihedus. Sageli kasutatakse ka *molaarse pöörangu* $[\varphi]$ mõistet.

$$[\varphi] = \frac{M[\alpha]_\lambda}{100},$$

kus M on optiliselt aktiivse aine molekulmass.

b. Mass-spektromeetria

Mass-spektromeetriaks nimetatakse uurimismeetodit, mis võimaldab määrata uuritava gaasilise süsteemi (tugev hõrendus) osakeste massi nende liikumistrajektoori andmete põhjal elektri- ja magnetväljas. Vastavas mõõteseadeldises, mida nimetatakse mass-spektromeetriks, ioniseeritakse esmalt uuritav gaas elektronide vooga (energia 50—100 *eV*). Moodustuvad positiivsed ioonid massiga m ja laenguga e, mis kiirendatakse tugevate elektriväljadega kiiruseni v:

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV,$$

kus V on kiirendav potentsiaalide vahe. Ioonidevoog liigub kiirusega v magnetväljas tugevusega H ringorbiidil raadiusega r vastavalt võrrandile

$$\frac{mv^2}{r} = H e v.$$

Kui lahendame need võrrandid koos, saame seose

$$\frac{m}{e}=\frac{r^2H^2}{2V}.$$

Mitmesuguse suhtega $\frac{m}{e}$ ioonid läbivad kollektori pilu ka magnetvälja tugevuse H või potentsiaalide vahe E sujuval muutmisel ja annavad registreerivas seadmes signaali, mille intensiivsus on proportsionaalne vastavate ioonide sisaldusega uuritavas süsteemis. Saadav mass-spektrogramm kujutab endast signaalide intensiivsuse sõltuvust suhtest m/e. Mass-spektromeetria võimaldab määrata väga täpselt mitmesuguste elementide ja isotoopide aatommasse ning sel meetodil saab uurida ka mitmesuguste süsteemide koostist, keemiliste sidemete energiat jm.

c. Magnetilised uurimismeetodid

Ehkki viimasel ajal on uuritavate osakeste magnetilistel omadustel põhinevatest meetoditest kõige levinumad EPR- ja TMR-spektroskoopia, annab paljudel juhtudel üsnagi olulisi andmeid ainete ehituse kohta makroskoopilise magnetilise läbitavuse ja magnetilise vastuvõtlikkuse mõõtmine. Molekuli elektrilise polariseeritavuse teatavaks analoogiks on tema *molaarne magnetiline vastuvõtlikkus* χ_M, kusjuures

$$\chi_M=\chi_D+\chi_P,$$

kus χ_D ja χ_P nimetatakse vastavalt *molaarseks diamagnetiliseks* ja *molaarseks paramagnetiliseks vastuvõtlikkuseks*. χ_D ja χ_P on vastasmärgilised suurused. Kui $\chi_P=0$ (molekulil puudub püsiv magnetmoment), nimetatakse ainet *diamagnetiliseks*. Et $\chi_D<0$, siis läbib magnetväli sellist ainet halvemini kui vaakumit. Püsivat magnetmomenti omavatel ainetel $\chi_P>0$ ja neid nimetatakse *paramagnetilisteks aineteks*. Et tavaliselt $|\chi_P|>|\chi_D|$, siis paramagnetilistel ainetel on $\chi_M>0$. Kui on teada diamagnetiline vastuvõtlikkus, on võimalik hinnata ioonide ja aatomite raadiusi, keemiliste sidemete loomust, kristallide struktuuri parameetreid jm. Paramagnetilise vastuvõtlikkuse põhjal saab teha järeldusi paaristumata elektronide arvu kohta ioonis, aatomis või molekulis, osakeste valentsi, kompleksühendite struktuuri, keemilise sideme iseloomu jm. kohta.

d. Termokeemilised meetodid

Termokeemiliste uurimismeetodite teoreetiliseks aluseks on Hessi seadus (vt. IV peatükk). Termokeemilised uurimismeetodid võimaldavad määrata keemiliste reaktsioonide soojusefekte, mitmesuguste ainete põlemis- ja tekkesoojusi. Nende andmete põhjal

saab teha järeldusi keemiliste sidemete keskmise sidemeenergia kohta molekulis, molekulide struktuuri teatud iseärasuste, nende dissotsiatsioonienergia jm. kohta. Lähemalt vaadeldakse neid probleeme IV peatükis.

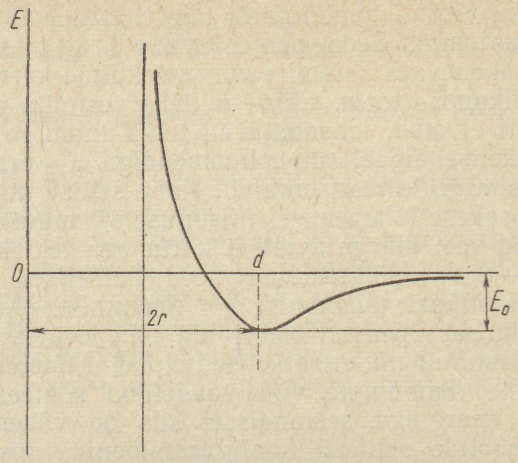
III. AINE AGREGAATOLEKUD

1. MOLEKULIDEVAHELISED MÕJUJÕUD JA AINE AGREGAATOLEKUD

Eelmistes peatükkides tutvusime aatomite, ioonide ja molekulide ehituse ning keemilise sideme mitmesuguste tüüpide tekke seaduspärasustega. Reaalsed süsteemid kujutavad endast aga väga paljudest aatomitest, ioonidest või molekulidest koosnevat kollektiivi, mis võib esineda gaasilises, vedelas või tahkes agregaatolekus. Need kolm agregaatolekut, mis on aine oleku põhivormid, erinevad üksteisest eeskätt osakestevahelise kauguse ja vastastikuse toime tugevuse poolest. Keemilise sideme eri tüüpide käsitlemisel nägime, et ainult ioonilisel sidemel puudus küllastatavuse omadus, mistõttu ioonilise ehitusega ainetes on osakeste vahel tugev elektrostaatiline toime ja enamasti esinevad niisugused ained tavalistes tingimustes tahkes agregaatolekus.

Ka elektroneutraalsed ja valentsküllastatud kovalentse sidemega molekulid võivad vastastikku toimida ning tõmbuda, mille tagajärjel kondenseeruvad vedelikeks ja tahketeks aineteks ning mis põhjustab adsorptsiooni ja kapillaarsuse nähtusi, molekulide assotsieerumist jm. Neutraalsete molekulide vahel toimivaid jõudusid nimetatakse *van der Waalsi jõududeks*. Need jõud esinevad ka dipoolmomenti mitteomavate molekulide või aatomite vahel ning põhjustavad vastavates tingimustes isegi inertsete gaaside vedeldumist ja tahkumist. Molekulide vastastikust toimet saab iseloomustada selle toime potentsiaalse energia molekulidevahelisest kaugusest sõltuvuse kõveraga (joonis 24). Sel kõveral on teatav sarnasus aatomite vastastikuse toime potentsiaalse energia kõveraga molekulis (vt. joonis 7). Jooniselt 24 on näha, et toimivate molekulide vahel on mingi kindel kaugus d, mis vastab potentsiaalse energia miinimumile. See kaugus võimaldab määrata molekulide mõõtmeid. Kaugustel, mis on väiksemad kui d, on lähenevate molekulide elektronkatete vahel ülekaalus tõukejõud. Molekulidevahelise vastastikuse toime potentsiaalse energia väärtus kõvera miinimumis (E_0) on mõni kilokalor.

Van der Waalsi jõud väljendavad mitmesuguseid mõjuliike molekulide või aatomite vahel summaarselt. Üldjuhul on need mõjud liigendatavad *orientatsiooni-*, *induktsiooni-* ja *dispersioonitoimeks*. *Kahe* molekuli lähenemisel võivad esineda kõik kolm mõjujõudude liiki ja molekulide vastastikuse toime energia $E_p = E_{or} + E_{ind} + E_{disp}$, kus indeksid tähistavad eespool märgitud toimeliike.



Joonis 24. Molekulide vastastikuse toime potentsiaalse energia kõver.

Tugev orientatsiooniline vastastikune mõju E_{or} esineb polaarsete molekulide korral, millel on püsiv dipoolmoment μ. Polaarsete molekulide vahel tekib elektrostaatiline toime, mis püüab orienteerida dipoole niisugusesse asendisse, millele vastab madalaim potentsiaalne energia. Elektrivälja orienteerivat toimet dipoolidele vähendab molekulide soojusliikumine, mis on seda intensiivsem, mida kõrgem on süsteemi temperatuur. Seetõttu sõltub orientatsioonitoime energia märgatavalt temperatuurist. Madalamatel temperatuuridel kirjeldab E_{or} võrrand

$$E_{or} = -\frac{2\mu^2}{r^3}, \qquad \text{(III, 1)}$$

kõrgematel temperatuuridel aga seos

$$E_{or} = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6}. \qquad \text{(III, 2)}$$

r tähistab mõlemal juhul dipoolidevahelist kaugust.

Induktsioonijõud mõjuvad dipoolmomenti μ omava polaarse molekuli ja mittepolaarse, kuid polariseeritava molekuli vahel. Kui molekulid on teineteisele küllalt lähedal, indutseerib polaarne molekul A mittepolaarsel molekulil B dipoolmomendi, mis on seda suurem, mida kõrgem on molekuli B polariseeritavus α. P. Debye näitas, et induktsioonitoime energia E_{ind} ei sõltu temperatuurist ja on avaldatav võrrandiga

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \qquad \text{(III, 3)}$$

Vastastikku võivad tõmbuda ka täiesti mittepolaarsed molekulid, samuti aatomid. Seda põhjustavad dispersioonijõud, mis tekivad lähenevate aatomite või molekulide korral elektronide sünkroonse liikumise tõttu. Ehkki näiteks vesiniku aatom püsivat dipoolmomenti ei oma, moodustavad tema tuum ja elektron igal ajahetkel hetkelise dipooli dipoolmomendiga $\mu = er$, mille suurus ja suund ajas väga kiiresti muutub. Kahe sellise muutuva dipoolmomendiga osakese lähenemisel niisugusele kaugusele, kus nende elektronipilved veel märgatavalt ei kattu ega teki keemilist sidet (kaugusel 2—3 Å), põhjustavad need hetkelised dipoolid kas aatomite vastastikust tõmbumist või tõukumist. Pidevate tõmbejõudude tekkimiseks peavad elektronid lähenevates aatomites liikuma kooskõlastatult nii, et hetkelised dipoolid tõmbuksid. Et püsiv dispersiooniline tõmbumine viib vaadeldud süsteemi madalama potentsiaalse energiaga seisundisse, siis on vähem tõenäolised hetkeliste dipoolide sellised konfiguratsioonid, mis põhjustavad tõukumist. 1930. a. näitas F. London kvantmehaaniliste kujutluste alusel, et dispersioonitoime energia molekulide vahel on määratud võrrandiga

$$E_{disp} = -\frac{3}{4}\frac{I\alpha^2}{r^6}, \qquad \text{(III, 4)}$$

kus I on molekuli ionisatsioonienergia. Dispersioonijõud ei sõltu temperatuurist, nad on üldised ja esinevad kõikides süsteemides, kus on elektronid. Nad on loomult aditiivsed, mistõttu dispersioonijõud võivad mõningatel juhtudel etendada otsustavat osa molekulide vastastikuses toimes. Eri toimeliikide osatähtsuse kohta molekulide vahel annavad ettekujutuse tabelis 4 esitatud andmed.

Tabelist ilmneb, et dipoolsetel molekulidel on orientatsioonijõud suuruselt võrreldavad dispersioonijõududega. Dipoolmomendi kahanemisega kaasneb orientatsioonitoime järsk langus. Induktsioonilised jõud on üldiselt nõrgad. Üldjuhul on võrrandite

Tabel 4

VAN DER WAALSI JÕUD

Aine	μ, *debai*	$\alpha \cdot 10^{24}$, cm^3	$E_{or} \cdot r^6$, $erg \cdot cm^6$	$E_{ind} \cdot r^6$, $erg \cdot cm^6$	$E_{disp} \cdot r^6$, $erg \cdot cm^6$
CO	0,12	1,99	0,0034	0,057	67,5
HJ	0,38	5,4	0,35	1,68	388
HBr	0,78	3,58	6,2	4,05	176
HCl	1,03	2,63	18,6	5,4	105
NH_3	1,5	2,21	84	10	93
H_2O	1,84	1,48	190	10	74,7

(III, 2)—(III, 4) põhjal dipoolmomenti μ ja polariseeritavust α omavate molekulide vastastikune toime avaldatav võrrandiga

$$E = E_{or} + E_{ind} + E_{disp} = -\left\{\frac{2}{3}\frac{\mu^4}{kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2\right\} \cdot \frac{1}{r^6}. \quad \text{(III, 5)}$$

Võrrandist (III, 5) järeldub, et van der Waalsi jõud kahanevad kauguse kasvades väga kiiresti.

Eriti olulised on van der Waalsi jõud tugevasti kokkusurutud gaasides ning vedelikes, samuti molekulkristallides. Reaalsete gaaside ja vedelike omadused on suures osas määratud just molekulidevahelise toime spetsiifikaga. Aatom- ja ioonkristallides on loomulikult määravaks vastavalt kovalentne ja elektrostaatiline toime, van der Waalsi jõudude osatähtsus niisugustes süsteemides on väike.

2. IDEAALNE GAAS

Gaasides on molekulidevahelised kaugused osakeste mõõtmetega võrreldes väga suured ning seega ka molekulide vastastikune toime suhteliselt nõrk. Sellele vaatamata mõjustavad van der Waalsi jõud reaalsete gaaside makroomadusi (rõhku, ruumala jm.) ning raskendavad oluliselt täpsete matemaatiliste seoste püstitamist vastavate omaduste vahel. Seepärast valitakse gaasilise agregaatoleku abstraktseks mudeliks nn. *ideaalne gaas*. Ideaalne gaas on paljudest korrapäratus soojusliikumises olevatest molekulidest koosnev süsteem, mille molekulidel puudub vastastikune toime ja omaruumala. Kõik tuntud reaalsed gaasid pole üldjuhul selle mudeliga täpselt kirjeldatavad. Ideaalse gaasi mudeli põhiväärtus seisneb selles, et tema põhjal tuletatud gaasilise agregaatoleku põhivõrrandid on sageli üsna hästi rakendatavad reaalsete gaaside kohta. Teatud hulga mistahes gaasi füüsikalist seisundit iseloomustatakse rõhuga P, ruumalaga V ja temperatuuriga T. Funktsionaalset seost nende suuruste vahel nimetatakse *olekuvõrrandiks* (IV peatükk). Eksperimentaalselt on leitud, et gaasi seisundi täpseks määratlemiseks on vaja teada kahte muutujat, kolmas on arvutatav olekuvõrrandi põhjal. Seos gaasi olekut kirjeldavate muutujate vahel on määratav eksperimentaalselt.

Juba 1662. a. leidis R. Boyle, et antud gaasihulga ruumala on konstantsel temperatuuril pöördvõrdeline rõhuga:

$$PV = k_1 \quad (T = const), \quad \text{(III, 6)}$$

kus k_1 on konstant. See seos kannab *Boyle*'i *seaduse* nime. J. L. Gay-Lussac leidis 1802. a., et antud gaasihulga ruumala on püsiva rõhu korral võrdeline tema temperatuuriga:

$$V = V_0(1 + \alpha t). \quad \text{(III, 7)}$$

Võrrandis (III, 7) on V_0 gaasi ruumala algtemperatuuril $t = 0°$ C.

Täpsed mõõtmised näitasid, et paisumiskoefitsient $\alpha=\frac{1}{273{,}16}=$ $=0{,}0036610$. Minnes üle absoluutsele temperatuurile $T=t+\frac{1}{\alpha}=$ $=t+273{,}16$, saame võrrandile (III, 7) anda kuju

$$V=\frac{V_0T}{273{,}16}=k_2T \quad (P=const), \qquad \text{(III, 8)}$$

kus k_2 on konstantne suurus. J. A. C. Charles üldistas selle seaduse ka rõhu kohta, leides, et püsival ruumalal on antud gaasihulga rõhk proportsionaalne gaasi temperatuuriga:

$$P=\frac{P_0T}{273{,}16}=k_3T \quad (V=const), \qquad \text{(III, 9)}$$

kus k_3 on konstant. Seoseid (III, 8) ja (III, 9) nimetatakse *Gay-Lussac-Charles'i seaduseks*. Võrrandid (III, 6)—(III, 9) on täpselt rakendatavad vaid ideaalsete gaaside korral.

Ideaalse gaasi oleku võrrandi leidmiseks lähtume ruumalast kui rõhu ja temperatuuri funktsioonist $V=f(P, T)$ ning eksperimentaalselt leitud võrranditest (III, 6)—(III, 9). Ruumalafunktsiooni täisdiferentsiaal avaldub kujul

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT. \qquad \text{(III, 10)}$$

Mõlemad osatuletised avaldises leiame vastavalt võrranditest (III, 6) ja (III, 8):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\frac{k_1}{P^2}=-\frac{V}{P} \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=k_2=\frac{V}{T}.$$

Saadud väärtuste paigutamine võrrandisse (III, 10) annab pärast võrrandi mõlema poole jagamist V-ga

$$\frac{dV}{V}+\frac{dP}{P}=\frac{dT}{T}.$$

Viimase avaldise integreerimisel saame seose $\ln V+\ln P=\ln T+$ $+\ln r$, mida võib esitada kujul

$$PV=rT \quad \text{ehk} \quad \frac{PV}{T}=r, \qquad \text{(III, 11)}$$

kus r on integreerimiskonstant. Konstandi r väärtus sõltub gaasi hulgast. Tema universaalne tähendus on avatav A. Avogadro poolt

1811. a. avastatud fundamentaalse seadusega. *Avogadro seaduse* kohaselt sisaldavad antud T ja P väärtusel eri gaaside võrdsed ruumalad võrdsel arvul molekule. Et mistahes gaasi ühele ja samale molekulide arvule vastab sama moolide arv n, siis antud P ja T korral on eri gaaside mooliruumalad võrdsed. Avogadro seaduse põhjal võime kahe erisuguse ruumala V_1 ja V_2 suhte väljendada moolide arvu n_1 ja n_2 suhte abil $V_1/V_2 = n_1/n_2$ (P, T = *const*). Võrrandist (III, 11) tuleneb aga P, T = *const* korral $V_1/V_2 = r_1/r_2$, seega $r_1/r_2 = n_1/n_2$ ehk $r = n \cdot R$. R on uus konstant, mis ei sõltu enam ei gaasi hulgast, rõhust, ruumalast ega ka iseloomust ning mida nimetatakse *gaasi universaalseks konstandiks.*

Võrrand (III, 11) on eelöeldu põhjal avaldatav kui

$$PV = nRT. \qquad \text{(III, 12)}$$

Et ühe mooli gaasi ruumala $V_m = \frac{V}{n}$, saame (III, 12) asemel seose

$$PV_m = RT. \qquad \text{(III, 13)}$$

Avaldisi (III, 12) ja (III, 13) nimetatakse *ideaalse gaasi oleku võrrandeiks* või *Clapeyron-Mendelejevi võrrandeiks.* Gaasi universaalse konstandi R väärtus võrrandis (III, 12) ja (III, 13) sõltub P ja V ühikutest. Et P = 1 *atm* ja T = 273,16° juures $V_m = 22{,}414$ *l*, saab R arvuliseks väärtuseks võrrandist (III, 13)

$$R = \frac{PV_m}{T} = 8{,}314\ J/deg \cdot mool = 8{,}314 \cdot 10^7\ erg/deg \cdot mool =$$

$$= 1{,}987\ cal/deg \cdot mool = 0{,}08205 \frac{l \cdot atm}{deg \cdot mool}. \qquad \text{(III, 14)}$$

Avaldisest (III, 14) ilmneb, et R ühik tähistab ühe mooli energiat ühe kraadi kohta.

Olekuvõrrandid (III, 12) ja (III, 13) on rakendatavad ka ideaalsete gaaside segude korral. J. Dalton formuleeris 1801. a. *osarõhkude* (partsiaalrõhkude) *seaduse,* mille kohaselt ideaalse gaasisegu üldrõhk on võrdne kõikide komponentide osarõhkude (p_i) summaga:

$$P = \sum_{i=1}^{k} p_i, \qquad \text{(III, 15)}$$

kus p_i on niisugune rõhk, mida vaatlusalune komponent omaks, kui ta antud temperatuuril täidaks üksinda segu koguruumala V.

Võrrand (III, 15) on lihtsasti tuletatav, kui gaasisegu moolide koguarv

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k$$

korrutada suurusega $\frac{RT}{V}$. Saadakse võrrand

$$n\frac{RT}{V} = n_1\frac{RT}{V} + n_2\frac{RT}{V} + \ldots + n_k\frac{RT}{V}.$$

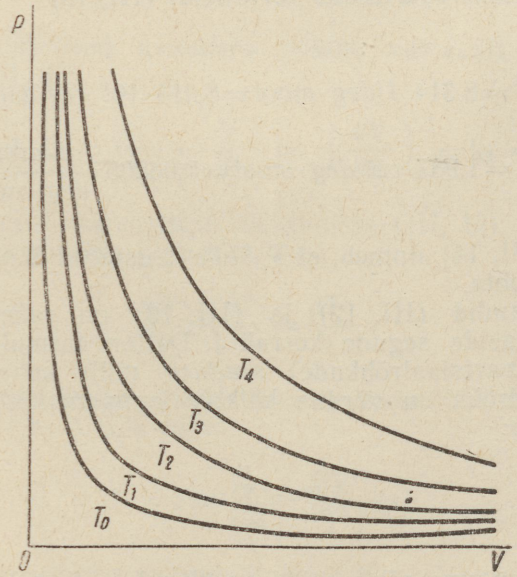
Võrrandi (III, 12) põhjal on $n\frac{RT}{V} = P$, $n_1\frac{RT}{V} = p_1$, $n_2\frac{RT}{V} = p_2$ jne., seega võime kirjutada:

$$P = p_1 + p_2 + \ldots + p_k.$$

Et $p_i = n_i\frac{RT}{V}$, saame leida seose mingi komponendi osarõhu ja segu üldrõhu vahel:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = X_i \quad \text{ehk} \quad p_i = X_i P, \qquad \text{(III, 16)}$$

kus X_i on antud komponendi moolimurd-kontsentratsioon gaasisegus. Võrrand (III, 16) näitab, et gaasisegu mingi komponendi osarõhk on võrdeline tema moolimurd-kontsentratsiooniga segus.



Joonis 25. Ideaalse gaasi isotermid.

Sageli on otstarbekohane kujutada gaasi olekut kirjeldavate muutujate vastastikust sõltuvust graafiliselt. Tasapinnalised diagrammid võimaldavad väljendada kahe muutuja vastastikust sõltuvust kolmanda mingil konstantsel väärtusel. Joonisel 25 on P,V-teljestikus kujutatud ideaalse gaasi isotermid mitmesugustel konstantsetel temperatuuridel T_1, T_2, T_3 jne. [võrrandid (III, 6) ja (III, 13)].

3. GAASIDE MOLEKULAARKINEETILINE TEOORIA

Gaaside oleku makroskoopiliste omaduste sisu ja arvulised väärtused saab määrata statistilise mehaanika põhiseisukohtade rakendamisel gaasilise agregaatoleku kohta. Ideaalse gaasi omaduste kirjeldamine statistilise mehaanika seaduste abil kannab gaaside molekulaarkineetilise teooria nime. Kui võtta aluseks eelmises punktis toodud ideaalse gaasi põhiomadused ja lugeda ideaalse gaasi molekulide põrked elastseiks, võib arvutada gaasi rõhu P kui molekulide anuma seinte vastu põrkamise resultaadi, samuti saab leida põrgete arvu ruumi- ja ajaühikus, molekulide vaba tee pikkuse jm.

Sisaldugu kuubis servapikkusega 1 sentimeetrit N_A molekuli, millel on kiirused v_1, v_2, v_3, ..., v_N ja mass m. Põrkumiseni anuma seinaga on molekulide liikumishulk vastavalt mv_1, mv_2, mv_3, ..., mv_N ehk lühidalt mv_i, kus i on üksikmolekuli tähistav indeks, millel on väärtused 1, ..., N_A. Kiirusega v_i seinale vertikaalselt lähenev molekul põrkab vastu seina 1 sekundi jooksul $v_i/2l$ korda. Igal põrkel muutub osakese liikumishulk $mv_i - -(-mv_i) = 2mv_i$ ja ühes sekundis ühe molekuli poolt anuma seinale antud liikumishulk, mis kujutab endast seinale mõjuvat jõudu, on $2mv_i \cdot \frac{v_i}{2l} = mv_i^2/l$. Toime seisukohalt anuma seinale võib N_A molekuli kaootilist liikumist tinglikult vaadelda 3 võrdsest osakeste voost koosnevana, mis liiguvad vastavate koordinaattelgede suunas. Seega jõud F, mis mõjub kuubi seinale ühes suunas, on võrdne $^1/_3$-ga üldisest liikumishulgast, mille anuma seinad 1 sekundis saavad. Jõu F väärtus on seega

$$F = \frac{1}{3l} m(v_1^2 + v_2^2 + \ldots + v_N^2). \qquad \text{(III, 17)}$$

Et gaasi poolt avaldatav rõhk P on 1 cm^2 suurusele pinnale mõjuv jõud, siis võrrandis (III, 17) $F = P \cdot l^2$. Viimase seose arvestamine võrrandis (III, 17) annab pärast selle parema poole korrutamist ja jagamist molekulide arvuga N_A

$$P=\frac{F}{l^2}=\frac{N_A}{3l^3}m\frac{v^2+v_2^2+\ldots+v_N^2}{N_A}=$$

$$=\frac{N_A}{3V}m\frac{v_1^2+v_2^2+\ldots+v_N^2}{N_A}. \qquad \text{(III, 18)}$$

Suuruse $\frac{v_1^2+v_2^2+\ldots+v_N^2}{N_A}$ põhjal võrrandis (III, 18) saab väljendada molekulide *ruutkeskmise kiiruse* $\bar{v}=\sqrt{\frac{v_1^2+v_2^2+\ldots+v_N^2}{N_A}}$, mille arvestamine avaldises (III, 18) annab seose

$$PV=\frac{1}{3}m\bar{v}^2\cdot N_A=\frac{1}{3}M\bar{v}^2, \qquad \text{(III, 19)}$$

kus M tähistab gaasi molekulmassi. Saadud avaldis on gaaside kineetilise teooria põhivõrrand. Et molekuli kineetiline energia $\varepsilon_i=\frac{mv_i^2}{2}$, siis võib võrrandi (III, 18) kirjutada kujul

$$PV=\frac{2}{3}N_A\frac{mv_1^2+mv_2^2+mv_3^2+\ldots+mv_N^2}{2N_A}=\frac{2}{3}E, \qquad \text{(III, 20)}$$

kus $E=\sum_{i=1}^{N_A}\varepsilon_i$ on 1 mooli ideaalse gaasi täielik kineetiline energia. Et ideaalse gaasi oleku võrrandi (III, 13) põhjal $PV=RT$, on 1 mooli gaasi energia

$$E=\frac{3}{2}RT. \qquad \text{(III, 21)}$$

Võrrand (III, 21) näitab, et ideaalse gaasi kineetiline energia on võrdeline tema absoluutse temperatuuriga. Ühe molekuli keskmine kineetiline energia

$$\bar{\varepsilon}=\frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T=\frac{3}{2}kT, \qquad \text{(III, 22)}$$

kus $k=\frac{R}{N_A}$ on *Boltzmanni konstant*, $k=1{,}3805\cdot10^{-23}$ *J/deg*. $\bar{\varepsilon}$ sõltub vaid gaasi temperatuurist, mitte aga selle iseloomust, rõhust ega ruumalast. Näiteks temperatuuril 300° K (27° C) on ühe mooli üheaatomilise ideaalse gaasi kineetiline energia $E=\frac{3}{2}\cdot1{,}987\cdot300$ *cal*$=895$ *cal*. Võrrandid (III, 19)—(III, 21) või-

maldavad avaldada molekuli ruutkeskmise kiiruse eksperimentaalselt mõõdetavate suuruste kaudu:

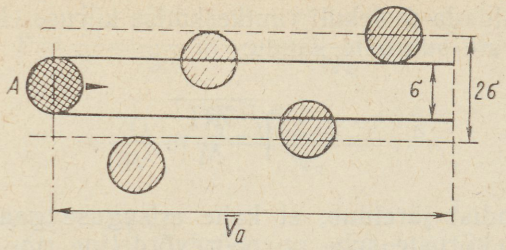
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \qquad \text{(III, 23)}$$

Sellest võrrandist järeldub, et kahe erisuguse gaasi molekulide ruutkeskmiste kiiruste suhe on pöördvõrdeline ruutjuurega molekulmasside suhtest:

$$\frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}.$$

Et ka molekulide keskmine kiirus on väljendatav koordinaatteljesuunaliste kiiruskomponentide kaudu $\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$, saab keskmise kineetilise energia samuti liigendada komponentideks $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{1}{2}m\bar{v}_x^2 + \frac{1}{2}m\bar{v}_y^2 + \frac{1}{2}m\bar{v}_z^2$ ehk $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_x + \bar{\varepsilon}_y + \bar{\varepsilon}_z$. Molekulide kaootilise liikumise tõttu on kõik suunad võrdselt tõenäolised, nii et $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2$ ja järelikult $E_x = E_y = E_z$. Et teiselt poolt võrrandi (III, 21) põhjal $E = \frac{3}{2}RT$, siis on iga telje suunas molekulide keskmine kineetiline energia $E_x = E_y = E_z = \frac{1}{2}RT$, ühe molekuli korral aga $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}kT$. Teatavasti nimetatakse molekuli eri liikumisvõimalusi tema *liikumise vabadusastmeteks*. Täpsemalt, vabadusastmeteks nimetatakse sõltumatuid koordinaate, mis tuleb määrata molekuli ja iga tema koosseisu kuuluva aatomi asendi fikseerimiseks ruumis. Mitmeaatomilistel molekulidel lisanduvad nimetatud 3 translatoorse liikumise vabadusastmele veel molekuli sisemised rotatoorse ja vibratoorse liikumise vabadusastmed. Ehkki kaks viimast liikumisvormi on loomult kvantprotsessid (vt. II peatükk), võib paljudel juhtudel võrdsustada $\frac{1}{2}kT$-ga ka nende liikumisvõimaluste ühe vabadusastme kohta tuleva energia. Seda printsiipi, mille kohaselt molekuli liikumise igale vabadusastmele omistatakse võrdne energia ($^1/_2$ kT), nimetatakse *energia võrdjaotumise printsiibiks* vabadusastmete järgi. Mitmeaatomiliste molekulide korral on see printsiip rakendatav vaid ligikaudselt. Teda kasutatakse peamiselt orienteerivate tulemuste saamiseks, näiteks soojusmahtuvuse korral (IV peatükk).

Molekulaarkineetiline teooria võimaldab arvutada molekuli keskmise vaba tee pikkuse kahe põrke vahel ja keskmise põrgete arvu ruumi- ja ajaühikus. Need suurused on olulise tähtsusega



Joonis 26. Molekulide vaba tee pikkust ja põrkumist iseloomustav skeem.

paljude probleemide lahendamisel (gaaside difusioon, viskoossus, soojusjuhtivus, keemiliste reaktsioonide kiirus gaasides jt.). Molekuli keskmise vaba tee pikkuse $\bar{l}$ määramiseks vaatleme molekuli A joonisel 26, mis liigub keskmise aritmeetilise kiirusega $\bar{v}_a$ ja mille diameeter on σ. *Keskmine aritmeetiline kiirus* on statistilises füüsikas defineeritud kui

$$\bar{v}_a = \frac{\int_0^N v\,dN}{N} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}. \qquad \text{(III, 24)}$$

Ühe sekundi kestel läbib molekul A teepikkuse $\bar{v}_a$ *cm* ja põrkab liikumisel kokku kõikide molekulidega, mille keskpunktid on A tsentrist kaugusel σ või lähemal. Lugedes teised molekulid paigalseisvateks, on niisuguste molekulide arv $\pi\sigma^2\bar{v}_aN$, kus N on molekulide arv 1 cm^3-s. Suurust $\pi\sigma^2$ nimetatakse *põrkumise efektiivseks ristlõikeks*. Et tegelikult võib esineda mistahes tüüpi põrkumisi otsesuunalistest, mille korral põrkuvate molekulide suhteline kiirus on $2\bar{v}_a$, kuni kerge libisemiseni, mille korral suhteline kiirus erineb vähe nullist, annavad statistilised kaalutlused kõikide kokkupõrkavate molekulide keskmise suhtelise kiiruse väärtuseks $\sqrt{2}\bar{v}_a$. Seega annab põrkuvate molekulide vastastikuse liikumise arvestamine ühe molekuli keskmiseks põrgete arvuks ühes sekundis $\bar{Z} = \sqrt{2}\pi\sigma^2\bar{v}_aN$. *Keskmine vaba tee pikkus* kahe põrke vahel on seega

$$\bar{l} = \frac{\bar{v}_a}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2N}. \qquad \text{(III, 25)}$$

Keskmine põrgete arv 1 sekundis on võrrandi (III, 24) järgi

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi\sigma^2N\bar{v}_a = 4\sigma^2N\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}. \qquad \text{(III, 26)}$$

Võrrand (III, 26) võimaldab lihtsasti leida 1 sekundi vältel 1 cm^3-s toimuvate põrgete arvu Z, mida keemilises kineetikas sageli kasutatakse. Selleks tuleb võrrandit (III, 26) korrutada 1 cm^3-s olevate molekulide arvuga ja jagada kahega, sest igast põrkest võtab osa kaks molekuli:

$$Z=\frac{4}{2}\sigma^2N^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}=2\sigma^2N^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}. \qquad \text{(III, 27)}$$

Võrrandist (III, 27) järeldub, et toatemperatuuril ja normaalrõhul on 1 sekundi jooksul 1 cm^3-s toimuvate põrgete arv suurusjärgus $\sim 10^{27}$—10^{29}. Näiteks lämmastiku korral on 1 *atm* ja 25° C juures ($\sigma=3{,}74\cdot10^{-8}$ *cm*) $Z=8{,}99\cdot10^{28}$ *põrget/*$cm^3\cdot s$. Kaht eri liiki molekulide põrgete arv avaldub võrrandiga

$$_1Z_2={}_1\sigma_2^2N_1\cdot N_2\sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M}+\frac{1}{M_2}\right)}, \qquad \text{(III, 28)}$$

kus $_1\sigma_2=\frac{\sigma_1+\sigma_2}{2}$, N_1 ja N_2 on vastavalt esimese ja teise gaasi molekulide arv 1 cm^3-s ning M_1 ja M_2 nende molekulmassid.

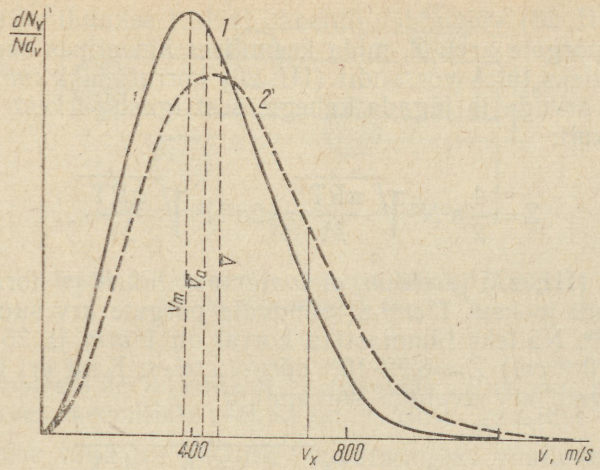
Seni kasutasime gaaside kineetilise teooria võrrandites enamasti keskmise kiiruse väärtusi, kuigi molekulide kiirused võivad üksteisest ja keskmisest kiirusest tunduvalt erineda. Tegelikult võib molekulide soojusliikumise kiirus muutuda igal põrkel väga väikesest väga suure väärtuseni ja molekulide suurt arvu ning nende liikumise täielikku korrapäratust arvestades pole võimalik üksikmolekuli kiirust ja energiat igal antud hetkel leida. Molekulide ja nendevaheliste põrgete väga suure arvu tõttu reaalsetes süsteemides püstitub ajas statistiliselt püsiv molekulide jaotus kiiruste (energiate) järgi, mille seaduspärasused on arvutatavad tõenäosusteooria alusel. *Molekulide jaotuse seaduse kiiruste järgi* tuletas J. C. Maxwell 1860. a. Aastail 1868—1871 üldistas L. Boltzmann seadust osakeste jaotuse kohta energia järgi. Jaotusseaduse leidmiseks tuleb määrata, millisel osal süsteemi molekulide üldarvust N on kiirused vahemikus v_1-st v_2-ni, v_2-st v_3-ni jne. või energiad vahemikus ε_1-st ε_2-ni, ε_2-st ε_3-ni jne.

Molekulide arv dN_v, mille kiirus jääb vahemikku v ja v+dv, on ilmselt võrdeline molekulide arvuga N ja mingi molekulide kiirusest sõltuva funktsiooniga f(v), seega

$$dN_v=Nf(v)\,dv. \qquad \text{(III, 29)}$$

Funktsiooni f(v) kujuks leidis Maxwell

$$f(v)=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$



Joonis 27. Maxwelli kiiruste jaotuskõver hapniku korral: *1* — 0° C; *2* — 100° C.

Saadud tulemuse paigutamisel võrrandisse (III, 29) saame

$$\frac{dN_v}{N}=4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2e^{-\frac{mv^2}{2kT}}dv. \qquad (III, 30)$$

Võrrand (III, 30) ongi *Maxwelli kiiruste jaotuse seadus*. Molekulide üldarvu osa $\frac{dN_v}{Ndv}$ kiirus on vahemikus v ja v+dv. Selle osa sõltuvust kiirusest nimetatakse jaotuskõveraks ning see on graafiliselt kujutatud joonisel 27 kahel eri temperatuuril oleva hapniku jaoks. Jooniselt on näha, et kõvera maksimumile vastav tõenäolisim kiirus $v_m=377$ *m/s* on väiksem kui aritmeetiline keskmine kiirus $\bar{v}_a=425$ *m/s* ja ruutkeskmine kiirus $\bar{v}=462$ *m/s*. Nende kolme kiiruse omavaheline seos tuleneb võrrandist (III, 30) ja on järgmine:

$$\bar{v}_a=\frac{2}{\sqrt{\pi}}v_m, \quad \bar{v}=\sqrt{\frac{3}{2}}v_m. \qquad (III, 31)$$

Võrrandist (III, 30) ja jooniselt 27 on näha, et antud gaasi molekulide jaotus kiiruste järgi sõltub oluliselt temperatuurist: selle kasvades nihkub jaotuskõvera maksimum kõrgemate kiiruste (energiate) suunas, seega kasvab tunduvalt molekulide arv, millel on etteantud väärtusest v_x kõrgem kiirus. Võrrandi (III, 30) alusel saab määrata ka osakeste arvu süsteemis, mille energia on kõrgem mingist etteantud väärtusest. Lihtsaimal juhtumil, kui

osake liigub tasandil, avaldub tema liikumise kineetiline energia kui $\varepsilon = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2) = \frac{1}{2} mv^2$ ning $d\varepsilon = mv\, dv$. Paigutades need seosed jaotusseadusse kahedimensioonilise liikumise kohta, mis tuleneb võrrandist (III, 30) kujul

$$\frac{dN_v}{N} = \frac{m}{2\pi kT} e^{-m^2(v_x^2+v_y^2)/2kT} dv_x dv_y,$$

saame molekulide arvu ${}_\varepsilon N_\infty$, mille kineetiline energia on kõrgem mingist valitud lähtenivoost:

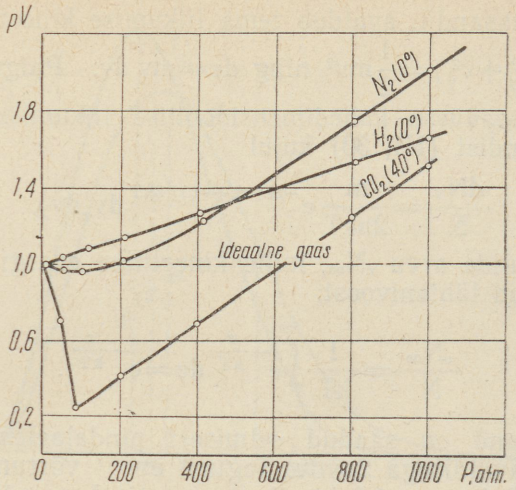
$$\frac{{}_\varepsilon N_\infty}{N} = \frac{1}{kT} \int_\varepsilon^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \qquad \text{(III, 32)}$$

Viimane võrrand on saadud eelmisest pindalaelemendi $dv_x dv_y$ asendamisel avaldisega $2\pi v dv$. Tegurit $e^{-\varepsilon/kT}$ võrrandis (III, 32) nimetatakse *Boltzmanni faktoriks* ja ta esineb sageli eri energiavormide jaotusseaduses. Antud juhul annab see faktor 1 moolis ideaalses gaasis molekulide arvu, mille kineetiline energia 2 vabadusastme kohta ületab väärtuse ε.

4. REAALNE GAAS

Täpsed eksperimentaalsed mõõtmised näitavad, et gaaside põhivõrrandid (III, 6)—(III, 9), (III, 12) ja (III, 13) kirjeldavad seoseid mitmesuguste reaalsete gaaside olekuparameetrite vahel vaid ligikaudselt. Joonisel 28 on kujutatud mõningate gaaside jaoks korrutise PV väärtuste sõltuvus rõhust. Ilmneb, et reaalsete gaaside käitumise kõrvalekaldumine Boyle'i seadusest (III, 6) kasvab märgatavalt rõhu suurenemisel. Üldiselt on ideaalsete gaaside seadused suhteliselt täpsemini rakendatavad reaalsete gaaside kohta kõrgemate temperatuuride ja madalamate rõhkude korral. Rõhu suurenedes ja temperatuuri vähenedes reaalsete gaaside erinevus ideaalsetest kasvab ja erinevalt ideaalsetest gaasidest muutuvad kõik reaalsed gaasid vastava rõhu juures ning üsna madalal temperatuuril vedelaks või isegi tahkeks. Nagu eespool märgitud, on reaalsete gaaside niisuguse käitumise põhjuseks molekulidevahelised van der Waalsi jõud, mis ideaalsetel gaasidel puuduvad. Vastastikused mõjujõud põhjustavad reaalsete gaaside molekulide tõmbumise, mis lisaks välisrõhu toimele kutsub esile ruumala lisakahanemise ja avaldub reaalsete gaaside *siserõhuna* P_s.

Väga suurte rõhkude korral vähenevad kaugused molekulide vahel sedavõrd, et tõukejõud ületavad tõmbejõud (joonis 24), mistõttu reaalsete gaaside kokkusurutavus järsult langeb. Reaalsete gaaside molekulidel on kindel omaruumala, mis määrab gaaside kokkusurutavuse piiri. Võrrandi (III, 13) kohaselt on ideaalne



Joonis 28. Korrutise PV sõltuvus rõhust erisuguste gaaside korral.

gaas kokkusurutav ruumalani V=0, reaalne gaas aga mingi piirsuuruseni b. On ilmne, et molekulide omaruumala ja vastastikuste mõjujõudude osatähtsus gaasi omadustes kasvab kauguse kahanedes molekulide vahel, s. o. temperatuuri vähenedes ja rõhu kasvades.

Reaalsete gaaside niisugused omadused teevad väga raskeks nende üldise olekuvõrrandi leidmise. See ülesanne on praeguse ajani lahendamata. On esitatud terve hulk piiratud kehtivusega olekuvõrrandeid, mis kirjeldavad erijuhtumeid. Üks lihtsamaid ja üsna mitmesugustes tingimustes rahuldava täpsusega rakendatavaid olekuvõrrandeid on 1873. a. *J. van der Waalsi* esitatud *reaalsete gaaside olekuvõrrand*

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT. \qquad \text{(III, 33)}$$

Võrrandis (III, 33) iseloomustab liige $\frac{a}{V^2}$ gaasi siserõhku P_s. Molekulide omaruumala arvestav liige b on keskmiselt 4 korda suurem molekulide tõelisest omaruumalast. Kui eeldada, et gaasi molekulid on kerakujulised osakesed diameetriga σ, on 1 mooli gaasi molekulide tõeline omaruumala $N_A \cdot \frac{4}{3}\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2$. Seega

$$b \simeq 4N_A\left[\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma}{2}\right)^2\right].$$

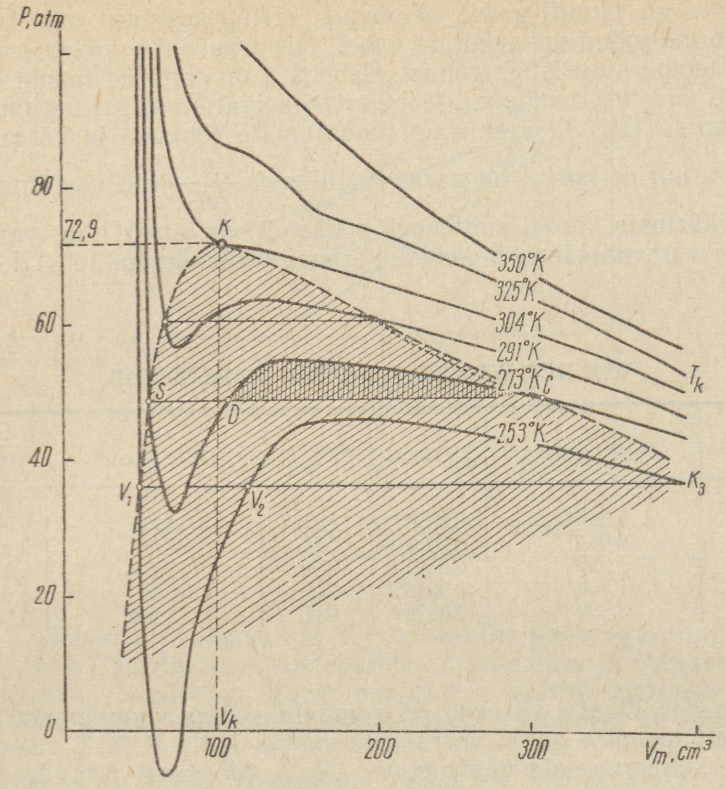
Suurus a on samuti gaasi iseloomust sõltuv konstant, mis iseloomustab mõjujõude molekulide vahel. Nii a kui ka b väärtused sõltuvad temperatuurist ja rõhust. Tabelis 5 on esitatud nende konstantide väärtused mõningate gaaside korral normaaltingimustes. Võrrandist (III, 33) järeldub, et madalamate rõhkude ja kõrgemate temperatuuride korral on parandusliikmete $\frac{a}{V^2}$ ja b osatähtsus P ja V väärtuste kõrval suhteliselt väike (V on suur) ning van der Waalsi võrrand läheneb ideaalse gaasi olekuvõrrandile (III, 13).

Tabel 5

VAN DER WAALSI VÕRRANDI KONSTANDID

Gaas	a, $l^2atm/mool^2$	b, $l/mool$	Gaas	a, $l^2atm/mool^2$	b, $l/mool$
H_2	0,2444	0,02661	HCl	3,80	0,041
He	0,0341	0,02370	NH_3	4,0	0,0366
N_2	1,390	0,03913	H_2O	5,284	0,03049
O_2	1,360	0,03183	n-C_5H_{12}	19,01	0,1460
CO_2	3,592	0,04267	CH_4	2,253	0,04278

Van der Waalsi võrrand on ruumala suhtes kuupvõrrand, kus erinevalt ideaalse gaasi võrrandist vastab igale P ja T väärtuste paarile kolm ruumala väärtust V_1, V_2, V_3. Võrrandi (III, 33) põhjal arvutatud CO_2 isotermid, mis on kujutatud joonisel 29, näitavad, et mingist temperatuurist T_k kõrgematel T väärtustel on füüsikaline mõte vaid ühel ruumala väärtusel, temperatuuridel $T<T_k$ on aga kõik kolm lahendit V_1, V_2, V_3 tõelised. Temperatuuril T_k, mida nimetatakse *kriitiliseks temperatuuriks,* langevad kõik (III, 33) lahendid kokku ühes punktis K, mida nimetatakse *kriitiliseks punktiks.* Sellele punktile vastavat rõhku P_k ja ruumala $V_1=V_2=V_3=V_k$ nimetatakse *kriitilisteks parameetriteks.* T_k, P_k ja V_k väärtused on igale gaasile iseloomulikud konstandid. Kriitilises punktis läheb vedelik auruks üle pidevalt, ilma et tema omadused hüppeliselt muutuksid. Gaasid on vedeldatavad kokkusurumise teel vaid allpool T_k väärtusi. Joonisel 29 on gaasilise ja vedela agregaatoleku vastastikused muundumised näha punktiirjoonega piiratud alal. Isotermide järsk tõus rõhu kasvades väikeste ruumalade piirkonnas iseloomustab vedelat agregaatolekut. Van der Waalsi võrrand kirjeldab seega nii gaasilist kui ka vedelat aine olekut, samuti nende vastastikuseid üleminekuid. Eksperimentaalselt mõõdetud isotermidel saadakse punktiirjoonega ümbritsetud alas sirged, teoreetilistel isotermidel esinevad maksimumiga ja miinimumiga alad kirjeldavad füüsikaliselt mitterealiseeritavaid metastabiilseid olekuid.



Joonis 29. Van der Waalsi võrrandi põhjal arvutatud CO_2 isotermid.

Konstantide a ja b väärtused võrrandis (III, 33) saab määrata gaasi kriitilistest parameetritest. Et kriitiline punkt K on vastaval isotermil käänupunkt, siis selles punktis peavad olema rahuldatud tingimused

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_k}=0 \quad \text{ja} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_k}=0. \qquad \text{(III, 34)}$$

Avaldades van der Waalsi võrrandist rõhu

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2}, \qquad \text{(III, 35)}$$

saame esimese ja teise tuletise avaldised ruumala järgi:

$$\frac{dP}{dV}=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3} \quad \text{ja} \quad \frac{d^2P}{dV^2}=\frac{2RT}{(V-b)^3}-\frac{ba}{V^4}. \qquad \text{(III, 36)}$$

Arvestades kriitilise punkti tingimusi (III, 34) ning tuues võrranditesse (III, 35) ja (III, 36) sisse kriitilised parameetrid T_k, V_k ja P_k, võime avaldada nendest võrranditest konstandid a, b ja R järgmiselt:

$$b=\frac{1}{3}V_k;\quad a=3P_kV_k^2;\quad R=\frac{8P_kV_k}{3T_k}. \qquad \text{(III, 37)}$$

Paigutades võrrandiga (III, 37) väljendatud konstantide väärtused van der Waalsi võrrandisse ning korrutades selle mõlemat poolt teguriga $\frac{3}{P_kV_k}$, saame seose

$$\left[\frac{P}{P_k}+3\left(\frac{V_k}{V}\right)^2\right]\left[3\frac{V}{V_k}-1\right]=8\frac{T}{T_k},$$

mis pärast $\frac{P}{P_k}=\pi$, $\frac{V}{V_k}=\varphi$ ja $\frac{T}{T_k}=\tau$ sisseviimist omandab kuju

$$\left(\pi+\frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi-1)=8\tau. \qquad \text{(III, 38)}$$

Seda avaldist nimetatakse *taandatud van der Waalsi võrrandiks.* Suurused π, φ ja τ on vastavalt *taandatud rõhk, taandatud ruumala* ja *taandatud temperatuur* ning väljendavad P, V ja T väärtusi kriitiliste parameetrite osadena. Et võrrandis (III, 38) pole ühtki gaasi iseloomust sõltuvat konstanti, siis peavad samade taandatud parameetrite väärtuste korral erisuguste reaalsete gaaside olekud ühtima. Seda võrrandist (III, 38) tulenevat järeldust nimetatakse *vastavate olekute printsiibiks,* mida rakendatakse gaaside mitmesuguste füüsikaliste omaduste määramiseks.

Teistest reaalse gaasi olekuvõrranditest kasutatakse sagedamini *Berthelot' võrrandit*

$$\left(P+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=RT,$$

kus konstant $a=3P_kV_k^2T_k$. See võrrand sobib täpseteks arvutusteks madalate rõhkude piirkonnas. Suhteliselt laias rõhkude vahemikus tagab piisava täpsuse *Beattie-Bridgemani võrrand*

$$PV^2=RT\left[V+B_0\left(1-\frac{b}{V}\right)\right]\left(1-\frac{c}{VT^3}\right)-A\left(1-\frac{a}{V}\right),$$

kus a, b, c, A ja B_0 on gaasi iseloomust sõltuvad empiirilised konstandid. Eriti oluline on reaalse gaasi oleku *viriaalvõrrand*

$$\frac{PV}{RT}=1+\frac{B(T)}{V}+\frac{C(T)}{V^2}+\ldots, \qquad \text{(III, 39)}$$

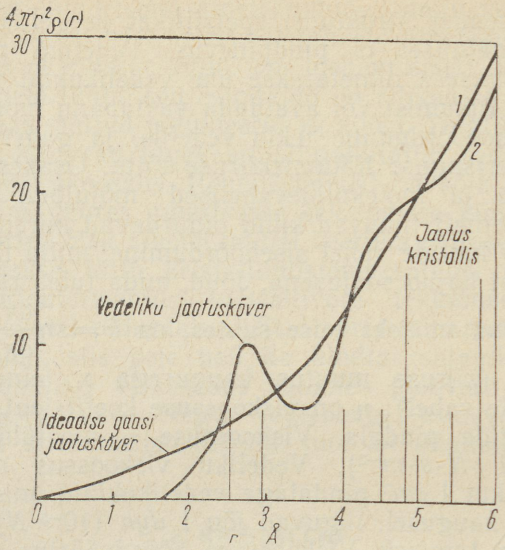
kus koefitsiendid B(T), C(T) ... on temperatuuri funktsioonid, mida nimetatakse teiseks, kolmandaks jne. viriaalkoefitsiendiks. Viriaalkoefitsientide väärtused saab määrata statistilise mehaanika meetoditel molekulidevaheliste jõudude väärtustest. Seda tüüpi võrrandite rakendatavus on piiratud astmerea koonduvuse tingimustega. Enamasti sobivad viriaalvõrrandid madalatel ja keskmistel gaasitihedustel.

5. VEDELIKUD

Kui molekulidevahelised kaugused aines muutuvad võrreldavaks molekulide mõõtmetega, siis külgetõmbejõud omandavad niisuguse tugevuse, et aine sisemises struktuuris hakkavad ilmnema teatud korrapärasuse algmed. Vedelas agregaatolekus paiknevad molekulid ruumis nii tihedalt, et neid on väga raske veel enam kokku suruda. Vedelike kokkusurutavust iseloomustav koefitsient $\chi = \frac{1}{V}\left(\frac{V}{P}\right)_T$ on $2 \cdot 10^{-6}$—$2 \cdot 10^{-4}$ atm^{-1} piirides, gaasidel aga mitmeid suurusjärke kõrgem. Molekulidevahelise tugeva toime tõttu on vedelikel kindel ruumala, et aga molekulidel on veel säilinud soojusliikumise vabadusastmed, siis pole vedelikel kindlat kuju. Vedelike tihedus d ja mooli ruumala V_m on võrreldavad tahkete ainete vastavate väärtustega. Paljudelt füüsikalistelt omadustelt kujutavad vedelikud üleminekuvormi gaasilise ja tahke agregaatoleku vahel, kusjuures keemistemperatuuri lähedal tugevneb sarnasus gaasilise, sulamistemperatuurile lähenemisel aga tahke agregaatolekuga.

Ka vedelike sisemises struktuuris on nii tahketele kristallidele iseloomuliku korrapärasuse kui ka gaasidele omase korrapäratuse elemente. Vedelike ehituse röntgenograafiline uurimine on näidanud, et vedelikes puudub kristallidele iseloomulik kogu ainet hõlmav teatud kindel kristallivõre ja sellest tulenev kaugstruktuur, neis esinevad aga dünaamilised lähistruktuurid, mis avalduvad korrapärase ehitusega molekulide rühmade olemasolus. Joonisel 30 on esitatud tsingi aatomite esinemise tõenäosuse kõverad kauguse r funktsioonina mingi lähteaatomi suhtes. ϱ tähistab aatomite lokaalset tihedust (aatomite arv ruumiühikus). Vertikaaljoonet vastavad Zn aatomite paigutusele kristallis ja sujuv kõver kujutab osakeste jaotust ideaalses üheaatomilises gaasis. Näeme, et kõveral 2, mis kujutab aatomite jaotust vedelas tsingis, on teatud kindlatel kaugustel maksimumid. Need maksimumid on kooskõlas tahkes Zn kristallis esineva aatomite jaotusega ning viitavad vedelas tsingis teatud struktuurirühmade olemasolule.

Vedelikes on üksikud struktuurielemendid molekulide pideva soojusliikumise tõttu väga lühikese elueaga, seal esineb pidev dünaamiline tasakaal lagunevate ja tekkivate struktuuriüksuste



Joonis 30. Aatomite jaotusköver vedelas tsingis 460° C juures.

vahel. Temperatuuri tõustes molekulide soojusliikumine intensiivistub ning struktuurielementide püsivus langeb, mis röntgenograafilisel uurimisel kajastub kõvera 2 kuju lähenemisel kõvera 1 kujule. Vedelike struktuurielementide ehitus ja stabiilsus sõltub oluliselt ka molekuli ehitusest. Tugevalt polaarsete ühendite korral võivad moodustuda suhteliselt püsivad assotsieerunud molekulide rühmad. Niisuguseid vedelikke nimetatakse *assotsieerunuiks* ning nende tüüpilised esindajad on H_2O, orgaanilised happed, alkoholid jt. Assotsiatsiooni tagajärjel vedelike mitmesugused omadused (aururõhk, aurustumissoojus jne.) muutuvad.

Nagu märgitud, on molekulide soojusliikumine vedelikes osakeste vaba tee pikkuse tunduva kahanemise tõttu gaasidega võrreldes tugevasti takistatud ning teatud mõttes meenutab juba võnkumist. Kuid nagu gaaside korralgi on ka vedelike molekulidel erisugune kineetiline energia ja nad alluvad Maxwell-Boltzmanni jaotusseadusele. Kõrge kineetilise energiaga molekulid on suutelised ületama vedeliku pindkihi osakeste külgetõmbejõu ning väljuma vedelikust gaasifaasi. Loomulikult võivad ka aurufaasi molekulid kokkupõrkamisel vedeliku pinnaga vedelasse faasi minna. Mõlema protsessi tasakaalu antud temperatuuril iseloomustab teatud kindel aururõhk, mis on omane vaadeldavale vedelikule. Tasakaaluline ehk küllastatud aururõhk sõltub peale vedeliku iseloomu veel märgatavalt temperatuurist. Seda olenevust kirjeldab Clausius-Clapeyroni võrrand (vt. VII peatükk).

Vedelike sisemise struktuuri spetsiifikat peegeldavad viskoossus, difusiooninähtused ja pindpinevus. Vedeliku *viskoossuseks* ehk *sisehõõrdumiseks* nimetatakse ühe vedelikukihi võimet takistada teise kihi liikumist või avaldada vastupanu mõne teise keha liikumisele. Sisehõõrdumine tekib vedelike ja gaaside liikumisel naaberkihtide erisuguse liikumiskiiruse tõttu. Osakeste kaootiline soojusliikumine ja molekulidevahelised mõjujõud põhjustavad seda, et aeglasemalt liikuvad kihid pidurdavad kiiremini liikuvaid kihte. Nii tekib kihtide vahel sisehõõrdumine, mille tagajärjel osa liikumisenergiat hajub soojusena. Jõud, mida tuleb rakendada ühe vedelikukihi nihutamiseks teise suhtes, on $F = s\eta \frac{dv}{dx}$, kus $\frac{dv}{dx}$ on kiirusgradient (kiiruse muutus kaugusega x teineteise suhtes liikuvate kihtide vahel). η on viskoossuse koefitsient, s — kokkupuutuvate kihtide pindala. Viskoossuse η mõõtühik on *puaas* (1 *puaas* $= 0{,}1\ N \cdot s \cdot m^{-2}$). Vedeliku viskoossus on 1 *puaas* ($g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$), kui 1 cm^2 pindalaga vedelikukihid, mis asuvad teineteisest 1 *cm* kaugusel, liiguvad jõu 1 *dyn* (10^{-5} *N*) toimel suhtelise kiirusega 1 *cm/sek*. Viskoossuse pöördväärtus on süsteemi voolavuse mõõduks. Vedelikes on viskoossuse mõõtmiseks otstarbekaks ühikuks üks sajandik puaasi (*sentipuaas*). Et viskoossusel, pindpinevusel ja difusiooninähtustel on oluline tähtsus kolloiddispergeeritud süsteemide tundmaõppimisel, käsitletakse neid suurusi üksikasjaliselt kolloidkeemia osas.

Vedela agregaatoleku üldine molekulaarkineetiline teooria puudub, sest vedelike molekulide liikumine pole küllalt kaootiline statistiliste seaduste rakendamiseks ega piisavalt korrapärane tasakaalulistes süsteemides kehtivate mehaanika ja elektrostaatika seaduste kasutamiseks. Puudub ka vedelat olekut ammendavalt kirjeldav olekuvõrrand nagu reaalsete gaaside korralgi. Paljude empiirilise päritoluga võrrandite hulgas on katseandmetega paremini kooskõlas G. Tammanni poolt 1912. a. esitatud võrrand

$$(P + \Pi_0)(V - V_\infty) = KT,$$

kus Π_0, V_∞ ja K on empiirilised konstandid. Π_0 kirjeldab vedelike molekulide vastastikusest tõmbumisest tingitud siserõhku ja suurtel välisrõhkudel molekulide vahel tekkivaid tõukejõude. V_∞ vastab ligikaudu konstandile b van der Waalsi võrrandis. Tammanni võrrand on rakendatav rõhkudeni 5000 *atm*. Üldiselt ulatuvad siserõhu väärtused vedelikes kümne tuhande ja enama atmosfäärini. Vedeliku sees mõjub siserõhk ühtlaselt kõikides suundades ega mõjusta seetõttu molekulide käitumist, pindkihis aga jääb siserõhk vedelikuga külgneva faasi suhtes tasakaalustamata ning pindmistele molekulidele mõjub vedeliku sisemusse suunatud jõud, mille tagajärjel tekib vedelike pindpinevus.

Üleminekuvormiks vedelike ja tahkete kristallide vahel on

amorfsed ained. Amorfsetel ainetel puudub nagu vedelikelgi kristallivõre, kuid samal ajal sarnaselt tahkete ainetega nad peaaegu ei voola, omavad kindlat kuju, on mehaaniliselt üsna tugevad. Niisuguste ainete tüüpilised esindajad on silikaatse ja orgaanilise päritoluga klaas, paljud polümeerid jt. ained. Tinglikult on amorfsed ained vaadeldavad tugevasti allajahutatud vedelikena, millel on väga kõrge viskoossus. Põhimõtteliselt on kõik ained vastava jahutamisrežiimi juures amorfsesse seisundisse viidavad. Eelistatult tekib amorfne olek ainetel, millel keeruka ehituse ja keskkonna kõrge viskoossuse tõttu kristallumistemperatuuri piirkonnas on molekulide orienteerumine kristallivõre tekkimiseks vajalikku asendisse tugevasti pidurdatud. Et amorfsetel ainetel ühtne kristallivõre puudub, siis pole neil ka kindlat sulamistemperatuuri, nende soojendamisel viskoossus kahaneb pidevalt ning vedelike omadused tugevnevad. Nagu vedelikelgi esinevad amorfsetel ainetel teatud struktuurielemendid, mis on dünaamiliselt kaunis püsivad.

6. KRISTALLID

Tahkes agregaatolekus puuduvad aine osakestel (molekulid, ioonid, aatomid) translatoorse liikumise vabadusastmed, mistõttu tahketel ainetel on kindel ruumala ja vorm. Väga väikese kauguse tõttu tahke aine osakeste vahel ($\sim$1—2 Å) on nende vastastikune toime äärmiselt tugev. Tüüpilistel tahketel ainetel on molekulide, ioonide või aatomite paigutus rangelt sümmeetriline. Nad moodustavad väga paljusid ioone, aatomeid või molekule hõlmava regulaarse ehitusega ruumilise kristallivõre. Niisugust kogu kristalli hõlmavat korrapärasust osakeste paigutuses nimetatakse *kaugstruktuuriks.* Korrapärase sisemise ehituse tõttu on tahketel kristallilistel ainetel kindel sulamistemperatuur, paljudelt füüsikalistelt omadustelt on nad anisotroopsed. Kaugstruktuuri puudumine on põhjuseks, miks amorfseid aineid ei peeta tüüpiliste tahkete ainete hulka kuuluvaiks.

Kristallivõred klassifitseeritakse osakeste paigutuse ja vastastikuse toime iseloomu alusel. Võret moodustavate osakeste geomeetrilise paigutuse seisukohalt on kõik kristallivõred sümmeetriatunnuste põhjal grupeeritavad 230 tüübiks, mis rühmitatakse omakorda 32 klassiks. Need moodustavad 7 kristallisüsteemi (kuubiline, heksagonaalne, trigonaalne, tetragonaalne, rombiline, monokliinne ja trikliinne). Iga süsteemi põhiühikuks on elementaarne paralleelepipeed, mille järjestikune kordumine 3 koordinaattelje suunas annab kristalli ruumvõre. Kristallide geomeetrilise struktuuri uurimise peamised meetodid on röntgeno- ja elektronograafia (II peatükk).

Kristallivõre osakeste iseloomu ja vastastikuse toime seisukohalt eristatakse *aatom-*, *molekul-*, *ioon-* ja *metallivõret.* Aatomvõrega kristallide sõlmpunktides paiknevad aatomid, mis on üks-

teisega seotud tugeva kovalentse keemilise sidemega. Aatomit ümbritsevate lähemate naaberaatomite arv 8—N (koordinatsiooniarv) aatomvõres vastab täpselt antud elemendi maksimaalsele valentsile (8—N), mis on määratud rühmanumbriga N Mendelejevi tabelis. Aatomvõre on süsinikul (teemant ja grafiit), seleenil, germaaniumil, telluuril, ränil, arseenil, SiC jt. Teemandis paiknevad süsiniku aatomid tetraeedriliselt ning iga C aatom on seotud sp^3-hübridiseerunud orbitaalide kattumisel tekkinud tugevate sidemetega 4 naaberaatomiga. Sideme pikkused naabertuumade vahel ühtivad peaaegu täpselt sideme C—C pikkusega alifaatsetes ühendites (1,54 Å). Perioodilisuse süsteemi kuuenda rühma elemendid Se ja Te moodustavad spiraalse ehitusega kristallivõre, kus igal aatomil on 2 naabrit. Tugeva kovalentse sideme olemasolu tingib aatomkristallide kõrge sulamistemperatuuri ja mehaanilise tugevuse, äärmiselt madala lahustuvuse ja lenduvuse. Et seda tüüpi kristallidel on tavaliselt kõik valentsnivood täidetud, on nad isolaatorid ega juhi elektrit.

Molekulvõre moodustavad elektriliselt neutraalsed molekulid, mille vahel tekib side nõrkade van der Waalsi jõudude tagajärjel. Molekulvõre esineb sagedasti orgaanilistes ühendites, kuid niisugust võretüüpi omavad ka CO_2, tahkunud inertgaasid, väävel, fosfor jt. ained. Et van der Waalsi jõud on väga nõrgad, siis tavaliselt on molekulkristallid pehmed, madala sulamistemperatuuriga ja sublimeeruvad kergesti. Geomeetriliselt struktuurilt võivad molekulvõred olla molekulide keerukast ehitusest tingituna väga keerukad. Paljudes orgaanilistes (valgud jt.), aga ka anorgaanilistes ühendites (H_2O, HF jt.) võib kristallivõre moodustumisel mängida otsustavat osa vesinikside, mis mõjustab nii kristallivõre energiat kui ka struktuuri. Näiteks jää kristallides paiknevad H_2O molekulid suhteliselt hõredasti (jää tihedus on väiksem kui veel) vesiniksidemete tõttu kristallivõre naabermolekulide vahel. Ka valkude molekulkristallide kuju on oluliselt tingitud vesiniksidemete olemasolust.

Ioonkristallides toimivad jõud on loomult peamiselt elektrostaatilised, mis toimivad kristallivõre sõlmpunktides reeglipäraselt vahelduvate positiivselt ja negatiivselt laetud ioonide vahel. Ioonvõre on tüüpiline anorgaanilistele ühenditele (soolad, oksiidid). Ioonide ruumilise paigutuse ioonvõres määravad peamiselt mitmesuguste mõõtmetega kerade paigutusvõimalused *tihedaima pakendi printsiibil* (ioonidevaheline tühi ruum on minimaalne). Üldjuhul seos ühendi keemilise koostise ja kristallivõre tüübi vahel puudub. Ioonvõres püüavad ioonid asetuda niisuguses konfiguratsioonis, et kristalli potentsiaalne energia oleks minimaalne, mis saavutatakse minimaalse kaugusega erinimeliste ja maksimaalse kaugusega samanimeliste ioonide vahel. Minimaalne kaugus kahe erinimelise iooni vahel kristallivõre tsentrites on määratud iooniraadiustega. Iooniraadiuste arvuliste väärtuste määramisel lähtutakse enamasti mingist kokkuleppelisest eeldusest erisuguste

ioonide mõõtmete vahekorra kohta. Näiteks oletatakse, et LiI kristallis on I^- anioonid üksteisega kokkupuutes, sest Li^+-iooni mõõtmed on I^- omadest palju väiksemad ja nad mahuvad I^--ioonide vahel olevatesse tühikutesse. Seega on r_I- võrdne poole kaugusega kahe kõrvuti asetseva I^--iooni vahel. Selle väärtuse põhjal määratakse ülejäänud ioonide raadiused. Tabelis 6 on esitatud mõningate ioonide kristallograafiliste raadiuste väärtused.

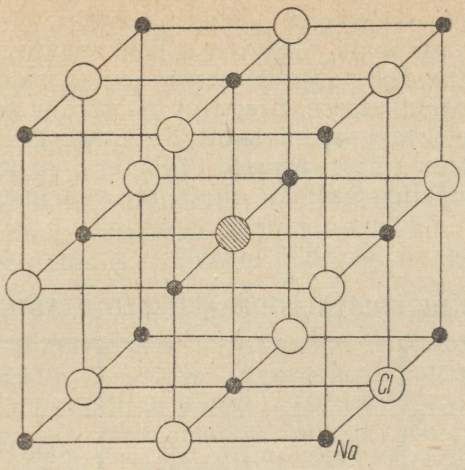
Tabel 6

IOONIDE KRISTALLOGRAAFILISED RAADIUSED

Ioon	r, Å	Ioon	r, Å	Ioon	r, Å
Li^+	0,60	Mg^{2+}	0,65	Sn^{4+}	0,71
Na^+	0,95	Ca^{2+}	0,99	Pb^{4+}	0,84
K^+	1,33	Ba^{2+}	1,35	O^{2-}	1,40
Rb^+	1,48	Zn^{2+}	0,74	S^{2-}	1,84
Cs^+	1,69	Hg^{2+}	1,10	F^-	1,36
Cu^+	0,96	Al^{3+}	0,50	Cl^-	1,81
Ag^+	1,26	C^{4+}	0,15	Br^-	1,95
Au^+	1,37	Si^{4+}	0,41	I^-	2,16

Ioonvõre oluline karakteristik on *võreenergia* E_{kr}. Võreenergia all mõistetakse tööd, mida tuleb kulutada 1 *mooli* kristalli võre lõhkumiseks ja ioonide eemaldamiseks üksteisest lõpmata suurele kaugusele. M. Borni arendatud ioonvõre teoorias loetakse võreenergia põhjuseks ioonide vastastikust elektrostaatilist toimet (tõmbumine ja tõukumine). Võrrand (I, 18) kirjeldab tasakaalulise isoleeritudioonilise molekuli moodustumise energiat gaasifaasis, milles liige $-\frac{e^2}{r_0}\left(1-\frac{1}{n}\right)$ iseloomustab elektrostaatilise stabilisatsiooni toimet ioonilises molekulis. Ioonkristallis ümbritseb iga iooni võre ehitusest sõltuv kindel arv teisi ioone, mistõttu iga vaatlusaluse iooni energeetiline seisund on määratud toimega paljudesse teistesse ioonidesse. Selle toime hindamine võimaldab arvutada kristallivõre energiat.

Püüame näiteks leida NaCl kristalli võreenergia, määrates valitud iooni (joonisel 31 viirutatud ioon) toime teistesse ioonidesse võres. Jooniselt 31 on näha, et valitud iooni esimeses koordinatsioonisfääris on 6 vastasnimelist iooni, tsentraaliooni toime nendesse on võrrandi (I, 18) kohaselt $-\frac{6e^2}{d}\left(1-\frac{1}{n}\right)$, kus d on võre iseloomust sõltuv kaugus vastasnimeliste naaberioonide vahel. Kaugusel $d\sqrt{2}$ on joonise 31 põhjal 12 tsentraaliooniga



Joonis 31. NaCl kristallivõre.

samamärgilist iooni, mis annavad potentsiaalse tõukumisenergia $\frac{12e^2}{d\sqrt{2}}\left(1-\frac{1}{n}\right)$. Järgmises koordinatsioonisfääris on 8 vastasmärgilist iooni, mis asuvad tsentraalioonist kaugusel $d\sqrt{3}$ ja annavad koguenergiasse tõmbumisest tingitud liikme $-\frac{8e^2}{d\sqrt{3}}\left(1-\frac{1}{n}\right)$. Arvutades niisuguse skeemi põhjal tsentraalioonist üha kaugemate koordinatsioonisfääride osatähtsuse kristallivõre summaarses energias, saame kristallivõre energia arvutamiseks avaldise 1 mooli NaCl korral

$$E_{kr}=-\frac{N_Ae^2}{d}\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\frac{24}{\sqrt{5}}-\ldots\right)\left(1-\frac{1}{n}\right)=$$

$$=-\frac{N_AAe^2}{d}\left(1-\frac{1}{n}\right). \qquad \text{(III, 40)}$$

Võrrandis (III, 40) nimetatakse liiget $A=\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}+\frac{24}{\sqrt{5}}-\ldots\right)$ *Madelungi konstandiks*, mille arvuline väärtus sõltub kristallivõre geomeetrilisest ehitusest. NaCl korral $A=1{,}74756$. E_{kr} arvutamiseks Borni võrrandi (III, 40) järgi peavad olema teada konstantide A ja d väärtused iga uuritava võretüübi jaoks. A. F. Kapustinski näitas 1943. a., et iga võretüüp on transformeeri-

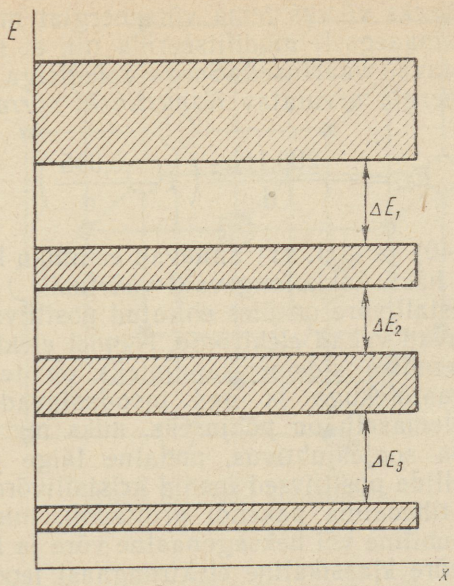
tav NaCl kuubiliseks võreks tema võreenergiat muutmata, kui A ja d väärtusi samaaegselt modifitseerida nii, et nad omandavad NaCl võrele vastavad väärtused. Seega valentsiga z_1 ja z_2 ioonide korral on võreenergia arvutatav *Kapustinski võrrandi* abil

$$E_{kr} = -\frac{290{,}1 z_1 z_2}{d}\left(1 - \frac{0{,}345}{d}\right). \qquad \text{(III, 41)}$$

Võrrandid (III, 40) ja (III, 41) annavad enamiku kristallide jaoks katseandmetega hästi kokkulangevaid väärtusi.

Metallide kristallivõre on üles ehitatud positiivsetest ioonidest, mille vahel liiguvad vabad elektronid. Nendel elektronidel, mis on metallivõres keemilise sideme kandjateks, on teatav analoogia gaasilise agregaatolekuga ja nad moodustavad *elektrongaasi*. Elektrongaasi olemasolu on põhjuseks, miks metallidel on väga kõrge elektri- ja soojusjuhtivus, metalne läige ja spetsiifilised omadused. Metallide positiivsed ioonid kristallivõre sõlmpunktides on paigutunud tihedaima pakendi printsiibil, mistõttu enamikul metallidel on kuubiline või heksagonaalne võre ja koordinatsiooniarv 12. Metallivõre klassikaline elektrongaasi teooria on kvalitatiivne ega suuda seletada metallide paljusid omadusi kvantitatiivselt. Nüüdisaegne *metallivõre tsooniteooria* vaatleb tahket keha kõikide vastastikku toimivate osakeste kollektiivina, kus elektronide energeetilised nivood on kvanditud. Paljude aatomite vastastikuse toime tõttu tekib kristallis arvukalt lähedase energiaga elektronide energeetilisi nivoosid, mis moodustavad energeetilise tsooni. Nii moodustavad s-elektronid s-tsooni, p-elektronid p-tsooni jne. (joonis 32). Igas tsoonis on elektroni energia kvanditud ning võib muutuda 10^{-22} *eV* piires. Lubatud tsoonid võivad olla täielikult või osaliselt elektronidega täidetud. Täidetud tsoonidega kristallid on isolaatorid või pooljuhid, osaliselt täidetud tsoonidega ained elektrijuhid. Kristallis võivad täidetud ja täitmata tsoonid kattuda, mistõttu elektronid võivad juba soojusliikumise tagajärjel üle minna täidetud tsoonist täitmata tsooni ja kristall omandab hea elektrijuhtivuse. Elektronide lubatud energeetilised nivood on üksteisest eraldatud keelutsooniga, kus elektronid olla ei saa. Pooljuhtideks nimetatakse ühendeid, kus täidetud ja juhtivustsoonid on tavaliselt eraldatud ligikaudu 0,1—1 *eV* laiuse keelutsooniga. Kui keelutsooni laius on 5—10 *eV*, on vastav aine reaalselt saavutatavas temperatuurivahemikus hea isolaator.

Loetletud tüüpiliste kristallivõrede kõrval esineb mitmesuguseid üleminekuvorme. Grafiidil on näiteks tasapinnal heksagonaalselt paigutunud süsiniku aatomite vahel tugev kovalentne side, eri tasandid on üksteisega seotud aga suhteliselt nõrkade van der Waalsi jõududega. Pooljuhtides on kombineerunud enamasti ioonilise ja kovalentse sideme tüübid (metallide oksiidid ja sulfiidid). Et puudub kindel piir metallide ja mittemetallide vahel, siis esineb kristallivõresid, kus kohtame nii metallilise, ioonilise kui ka



Joonis 32. Tahke keha energeetiliste tsoonide skeem, ΔE — keelutsooni laius.

kovalentse sideme tunnuseid (vismut, arseen, astaat jt.). Eriti iseloomulik on mitmesuguste sidemetüüpide läbipõimumine nende intermetalliliste ühendite korral, mis on moodustunud üksteisest märgatavalt erineva elektronegatiivsusega metallidest (KBi_2, LiAl, $CaZn_2$, $AgBe_2$ jt.). Nendel ühenditel võib leida nii metallilise kui ka ioonilise sideme ning vastavate kristallivõrede tunnuseid. Ioonilise komponendi kasv toob endaga kaasa ka elektrolüütidele iseloomuliku elektrijuhtivuse mehhanismi elemendid. Näiteks 700 °C juures kannavad ühendis Mg_3Bi_2 0,1 % voolust üle ioonid. Eri võretüüpidele omaste elementide esinemise tõttu muutuvad ka vastavate üleminekuvormide füüsikalised ja keemilised omadused.

IV. TERMODÜNAAMIKA I PÕHISEADUS. TERMOKEEMIA

1. TERMODÜNAAMIKA AINE JA KOHT FÜÜSIKALISES KEEMIAS

Füüsikaline keemia kasutab ainete omaduste ja keemiliste protsesside seaduspärasuste uurimisel kahte käsitlusviisi. Esiteks keemiliste nähtuste molekulaarne teooria, mis tugineb aatomite ja molekulide omaduste igakülgsele tundmisele. Keemiliste protsesside komplitseerituse tõttu on nende uurimine aga molekulaarse teooria alusel üsna keerukas ja praegu vaid kohati rakendatav Molekulaarset käsitlusviisi füüsikalises keemias tutvustati eelmistes peatükkides.

Keemiliste nähtuste uurimise teine, termodünaamiline meetod arenes pikemat aega aine ehituse teooriast sõltumatult. Termodünaamika tekkis möödunud sajandi keskel õpetusena termiliste protsesside soojusefektidest ja tööst. Tänapäeval on termodünaamika ainevald tunduvalt laiem: ta uurib eri energiavormide vastastikuseid üleminekuid mitmesugustes füüsikalistes ja keemilistes protsessides.

Termodünaamika aluseks on kolm põhiseadust — paljude uurijate poolt katseliselt leitud seaduspärasuste üldistust. Termodünaamika põhiseadustest lähtudes ja mõningaid abifunktsioone kasutades on võimalik käsitleda mitmesuguseid konkreetseid protsesse ja nähtusi ning enamasti kiiresti leida püstitatud probleemile lahendus. Termodünaamilise meetodi põhimõtted ja kasutatav matemaatiline aparatuur on suhteliselt lihtsad ning meetodi rakendamisel saadud tulemused väga usaldusväärsed. Nende asjaoludega võib seletada, miks termodünaamika loogilised arendused on tunginud kõikidesse keemiaharudesse.

Termodünaamika rakendamisest keemiliste nähtuste uurimisel kasvas välja *keemiline termodünaamika*, mis moodustab lahutamatu osa füüsikalisest keemiast. Keemilise termodünaamika raames vaadeldakse keemiliste reaktsioonide energeetilisi efekte, keemilist tasakaalu, faaside tasakaalu, lahuste omadusi, elektrolüüdilahuseid ja elektrokeemilisi elemente, pinnanähtusi jne. Keemilise termodünaamika tähtsust aitab selgitada järgmine näide tööstuse arengu ajaloost.

Raua tootmisel kõrgahjus taandatakse raud rauamaagist süsinikoksiidiga. Seda võib väljendada võrrandiga

$$Fe_2O_3+3CO=2Fe+3CO_2.$$

Sealjuures ei lähe reaktsioon lõpuni, mida näitab asjaolu, et kõrgahjust väljuv gaas sisaldab veel tunduval hulgal mittereageerinud süsinikoksiidi. Arvati, et protsess ei kulge lõpuni seepärast, et CO on liiga lühikest aega kokkupuutes rauamaagiga. Puuduse kõrvaldamiseks tehti suuri kulutusi kõrgahju ümberehitamisele ja tehnoloogilise režiimi muutmisele, soovitud tulemust see aga ei andnud. Lõpuks jõuti järeldusele, et raudoksiidi taandamine CO-ga ei lähe lõpuni reaktsiooni pöörduvuse tõttu. Keemilise tasakaalu termodünaamika tundmine oleks võimaldanud ette öelda tasakaalu mõjustavad tegurid (antud juhul temperatuur ja CO osarõhk), millest sõltub Fe_2O_3 taandumise aste.

Keemiliste protsesside käsitlemisel on termodünaamikal eriline lähenemisviis: ta vaatleb protsesse nende võimalikkuse, neid esilekutsuvate jõudude, nende kulgemise suuna ja lõpptulemuste seisukohalt. Termodünaamika abil tehakse tänapäeval kõik keemiliste protsesside energeetilised ja keemilise tasakaalu arvutused. See-juures ei suuda termodünaamika anda ettekujutust reaktsiooni toimumise kiirusest ja mehhanismist. Keemiliste reaktsioonide termodünaamilist käsitlust on seetõttu hädavajalik täiendada kineetilise käsitlusega.

2. TERMODÜNAAMIKA PÕHIMÕISTEID

Termodünaamika uurib süsteemide omadusi. *Termodünaamiliseks süsteemiks* võib olla paljudest mikroosakestest koosnev mistahes keha või kehade rühm, mida saab ümbritsevast keskkonnast kuidagi eraldada ja eksperimentaalselt uurida. Seega uurib termodünaamika ainult makrosüsteeme, mitte aga üksikuid molekule või nendest väiksemaid osakesi. Süsteemi olekut iseloomustatakse *olekuparameetritega.* Sõltumatuteks olekuparameetriteks võetakse mõõdetavad suurused, nagu temperatuur T, rõhk P, mooli ruumala V_m, kontsentratsioon c või moolide arv n.

Süsteemi olekut iseloomustav parameetrite omavaheline sõltuvus antakse *olekuvõrrandina.* Siiani on kindlaks tehtud vaid suhteliselt lihtsate süsteemide olekuvõrrandid (ideaalne gaas, reaalsed gaasid).

Olekufunktsiooni all mõistetakse suurust, mis sõltub ainult süsteemi olekust, mitte aga selle oleku saavutamise viisist (protsessi teest). Olekufunktsiooni tõestatakse matemaatilise tunnuse järgi: suurus $Z=f(x, y)$ on olekufunktsioon, kui tema lõpmata väike muutus dZ on täisdiferentsiaal:

$$dZ=\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy. \qquad (IV, 1)$$

Olekufunktsioone tähistame edaspidi suurte tähtedega (siseenergia U, entalpia H, entroopia S jne.), protsessi läbiviimise viisist sõltuvaid nn. protsessi funktsioone aga väikestega (töö w, soojus q).

Füüsikalises keemias käsitletakse *homogeenseid* ja *heterogeenseid* süsteeme. Homogeense süsteemi omadused on kõikides süsteemi osades samad või muutuvad ühest kohast teise üleminekul pidevalt. Heterogeensed süsteemid koosnevad mitmest erisuguste omadustega osast — *faasist*. Faasideks nimetatakse üksteisest ruumiliselt eraldatud homogeenseid süsteemiosi. Ühesuguste termodünaamiliste ja keemiliste omadustega süsteemiosad loetakse seejuures üheks faasiks ka siis, kui nad on üksteisest lahutatud eralduspindadega. Nii näiteks moodustavad mingi aine kristallid ühe faasi.

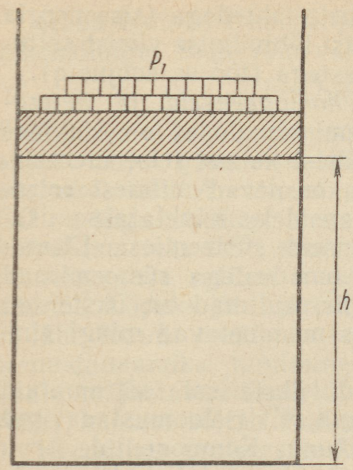
Komponentidena vaadeldakse neid üksteisest sõltumatuid keemilisi ühendeid, mille abil saab keemiliselt iseloomustada igat süsteemi faasi ja kogu süsteemi tervikuna. Komponentide arvu leidmiseks tuleb keemiliste ühendite üldarvust lahutada nende ühendite vaheliste reaktsioonide arv.

Olulist mõju süsteemi omadustele avaldab süsteemi kontakt ümbritseva keskkonnaga. Kui süsteem on ümbrusega mehaanilises või termilises vastastikuses mõjustuses, mis avaldub vastavalt kas süsteemi töös väliste jõudude vastu või soojusülekandes süsteemi ja teda ümbritseva keskkonna vahel, nimetame seda *suletud* süsteemiks. *Avatud* süsteemi ja ümbruse vahel esineb ainevahetus. Süsteemi, millel puudub ümbrusega igasugune vastastikune mõjustamine, nimetatakse *isoleeritud* süsteemiks.

3. TERMODÜNAAMIKA I SEADUSE OLEMUS. SISEENERGIA

Termodünaamika I seadus on üldise energia jäävuse seaduse konkreetne väljendus termiliste protsesside korral. Jäävuse seaduse järgi on süsteemi energia tema oleku üheseks funktsiooniks. Väliskeskkonnast isoleeritud süsteemi koguenergia on jääv. Mitmesuguste protsesside korral sellises süsteemis võib energia muunduda ühest liigist teise rangelt ekvivalentsetes vahekordades. Nüüdisajal tuntud kuju omandas termodünaamika I seadus tänu J. P. Joule'i (1840), J. R. v. Mayeri (1842) ja H. v. Helmholtzi (1847) töödele.

Kujutleme katseseadet, milles termodünaamiliseks süsteemiks on soojust mitteläbilaskvate seintega silindrisse paigutatud teatud gaasihulk (vt. joonis 33). Gaasi poolt avaldatavat rõhku tasakaalustab koormus $P_1 = P \cdot s$ hõõrdumisvabalt liikuval kaaluta kolvil, mille pindala olgu s cm^2. Anname gaasile võimaluse paisuda, vähendades koormust P_1. Paisumisel gaasi ruumala suureneb ja ta teeb tööd koormuse tõstmiseks uude asendisse kõrguselt h kõrguseni $h+\Delta h$. Vaadeldaval juhul on töö seotud välisrõhu P üle-



Joonis 33. Katseseade gaasi paisumise jälgimiseks.

tamisega süsteemi paisumisel. Seda tööd nimetatakse *paisumistööks* ja tähistatakse w-ga.*

Gaasi lõpmata väikese paisumise elementaarprotsessi tööd väljendab seos

$$\partial w = PdV = pdV, \qquad (IV, 2)$$

kus dV on lõpmata väike ruumala juurdekasv ja p on välisrõhuga võrdne gaasi rõhk. Lõpliku töö gaasi paisumisel ruumalalt V_1 ruumalani V_2 saame avaldise (IV, 2) integreerimisel:

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV. \qquad (IV, 3)$$

Avaldise (IV, 3) kirjutamisel on oletatud, et igas paisumisstaadiumis on gaasi rõhk tasakaalustatud välisrõhuga p=P, seega paisumise vältel on gaas pidevalt tasakaalus väliskeskkonnaga.

Tavaliselt iseloomustatakse gaasi paisumist P ja V graafiku abil. Nagu on näha jooniselt 34, vastab gaasi paisumistööle P,V-kõverate alla jääv pindala. On selge, et keha paisumistöö sõltub peale alg- ja lõppruumala veel protsessi iseloomust (P,V-sõltuvuse kõvera kujust).

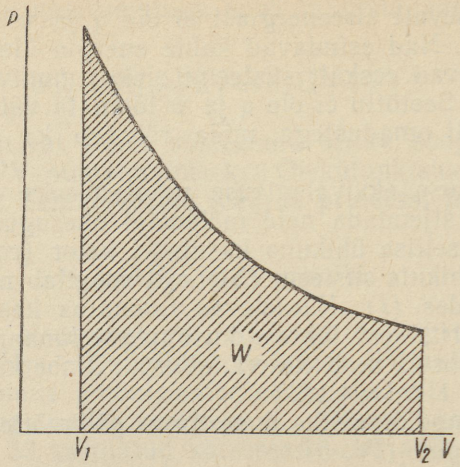
Gaasi paisumisel termiliselt isoleeritud anumas saab tehtud töö ainukeseks allikaks olla gaasi energia. Ülalkirjeldatud katses tegi gaas tööd oma *siseenergia* vähenemise arvel, mistõttu ta paisudes jahtus.

Siseenergia olemuse selgitamiseks peame väljuma termodünaamika piiridest ja abiks võtma aine molekulaarse ehituse kujutlused. Siseenergia koosneb molekulide liikumise kineetilisest energiast ja nende vastastikuse toime potentsiaalsest energiast, millega liitub veel elektronide ning aatomituumade energia, kiirgusenergia jt. Siseenergia absoluutväärtust ei ole võimalik leida, kuid termodünaamika kasutab siseenergia muutust, mis on eksperimentaalselt määratav suurus. Kui siseenergia väärtus süsteemi algolekus on U_1 ja lõppolekus U_2, siis on U muutus protsessis $\Delta U = U_2 - U_1$.

Molekulide liikumise kineetiline energia sõltub eeskätt temperatuurist, potentsiaalne energia aga molekulidevahelisest kaugusest, seega gaasi ruumalast. Seepärast vaadeldakse antud gaasi-

---

* Peale paisumistöö tuntakse veel nn. kasulikku tööd (vt. VII ptk.).



Joonis 34. Gaasi paisumistöö graafiline määramine.

hulga siseenergiat U tavaliselt argumentide T ja V funktsioonina: $U=f(T,V)$. Siseenergia kui olekufunktsiooni lõpmata väikest muutust saame väljendada täisdiferentsiaali avaldise (IV, 1) abil:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \qquad (IV, 4)$$

Eespool nägime, et lihtsas termiliselt isoleeritud süsteemis piirduvad süsteemi oleku muutused töö ja siseenergiaga. Kui süsteem ei ole isoleeritud, toimub veel energiavahetus väliskeskkonnaga. Tavaliselt on energiavahetuse põhjuseks süsteemi piiravate vaheseinte soojusjuhtivus. Süsteemi ja väliskeskkonna poolt vahetatud energiat nimetatakse sel juhul *soojuseks*. Energia jäävuse seaduse põhjal kulutatakse süsteemile antud soojushulk q süsteemi siseenergia muutmiseks ΔU võrra ja töö sooritamiseks, seega

$$q=\Delta U+w. \qquad (IV, 5)$$

Võrrandit (IV, 5) saab esitada ka seosena lõpmata väikeste suuruste vahel:

$$\partial q=dU+\partial w. \qquad (IV, 6)$$

Võrrandid (IV, 5) ja (IV, 6) väljendavad matemaatiliselt *termodünaamika I seadust*. Suletud süsteemi siseenergia muutus üleminekul algolekust lõppolekusse on võrdne väliskeskkonnast soojuse kujul saadava energiahulgaga, millest on lahutatud energiahulk, mille süsteem annab ära töö kujul, seega $\Delta U=$

$=w-q$.* Erinevalt siseenergiast ei ole q ja w süsteemi olekufunktsioonideks. Nad esindavad kahte energia ülekande vormi ja sellistena olenevad eeskätt süsteemi olekut muutva protsessi toimumise viisist. Seetõttu ei ole q ja w lõpmata väikesed muutused täisdiferentsiaali omadustega, mida rõhutab ka valemi (IV, 6) kirjutusviis.

Töö ja soojuse ekvivalentsuse rõhutamiseks on termodünaamikas tavaks väljendada neid mõlemaid ühesugustes mõõtühikutes. Varem oli sellise ühikuna kasutusel kalor (*cal*), uus rahvusvaheline mõõtühikute süsteem (SI) aga soovitab neid suurusi väljendada džaulides (*J*). Käesolevas raamatus kasutatakse džauli kõrval ka kalorit, sest lähteandmed termodünaamiliste suuruste tabelites on üldiselt veel kalori alusel. Ümberarvutamisel võib kasutada seost 1 $cal=4{,}1868$ *J*.

Võtame termodünaamika I seaduse põhimõtted kokku järeldustena võrrandist (IV, 5).

1. Isoleeritud süsteemi siseenergia on konstantne: $\Delta U=0$, sest sel juhul $w=q=0$. Suletud süsteemi energia muutub tänu energiavahetusele soojuse ja töö kujul süsteemi ning ümbritseva keskkonna vahel.

2. Tsüklilises protsessis langevad süsteemi alg- ja lõppolekud kokku ning üldine siseenergia muutus $\Delta U=0$. Seega on tsüklilises protsessis süsteemi töö võrdne ümbruselt saadud soojusega $w=q$. Järelikult ei ole võimalik luua igavest jõumasinat, mis töötaks energia tarbimiseta.

4. PROTSESSID PÜSIVAL RUUMALAL VÕI RÕHUL. ENTALPIA

Keemilised reaktsioonid, samuti mitmesugused füüsikalised protsessid kulgevad enamasti kas püsival rõhul või süsteemi muutumatu ruumala juures. Esimest liiki, nn. *isobaariliste* protsesside hulka kuuluvad kõik atmosfäärirõhul lahtises nõus toimuvad reaktsioonid. Hermeetiliselt suletud jäigaseinalises aparatuuris toimuvad jääval ruumalal nn. *isokoorilised* protsessid.

Kui süsteemi soojendada, kuid jätta ta ruumala konstantseks, siis mehaaniline töö w puudub ja võrrandite (IV, 5, 6) järgi võrdub soojusefekt siseenergia muutusega:

$$q_v=\Delta U \quad \text{ja} \quad \partial q_v=dU. \qquad \text{(IV, 7)}$$

---

* Vastavalt kehtivale kokkuleppele loetakse w positiivseks energia ülemineku süsteemist väliskeskkonda (kui süsteem teeb tööd väliskeskkonna jõudude ületamiseks), q aga loetakse positiivseks siis, kui energia kandub soojusena väliskeskkonnast süsteemi. Seetõttu ongi w ja q märgid ΔU avaldises erisugused.

Kui rõhk jääb muutumatuks, saab termodünaamika I seaduse avaldada kujul

$$\partial q_p = dU + PdV = d(U + PV).^* \qquad (IV, 8)$$

Seega läheb püsival rõhul süsteemile antav soojus olekufunktsiooni $H = U + PV$ suurendamiseks. Olekufunktsiooni H nimetatakse *entalpiaks*. Tema muutus määrab protsessi isobaarilise soojusefekti:

$$q_p = \Delta H \quad \text{ja} \quad \partial q_p = dH. \qquad (IV, 9)$$

Entalpia on siseenergiaga analoogiline süsteemi omadus. Nende erinevus H — U võrdub korrutisega PV, mida võib tõlgendada väliskeskkonna potentsiaalse energiana, mis on seotud süsteemi asetsemisega selles keskkonnas. Viimast väidet saab illustreerida joonisel 33 kujutatud katseseadeldise abil. Gaasi viimisel silindrisse tuleb koormus P_1 tõsta kõrgusele h. Selle tagajärjel suureneb väliskeskkonna potentsiaalne energia suuruse $Psh = PV$ võrra.

Termodünaamika I seaduse rakendamise lihtsa näitena vaatleme 1 mooli vee pöörduvat aurustamist temperatuuril 100° C ja rõhul 1 *atm*.**

Suurde soojusreservuaari (termostaati) on asetatud silinder, milles vesi on tasakaalus oma küllastatud auruga. Silindri kaaneks on hõõrdumisvabalt liikuv kaaluta kolb. Keemistemperatuuril 100° C on vee aururõhk p võrdne välisrõhuga ja süsteem on tervikuna tasakaalus. Kui tõsta reservuaaris temperatuuri dT võrra, läheb soojushulk ∂q reservuaarist silindrisse ja kasutatakse seal ära lisa veekoguse aurustamiseks. Selle tagajärjel suureneb ruumala süsteemis vesi + aur dV võrra, kusjuures p ja T jäävad konstantseiks.

Vee aurustamist võib kirjeldatud katses pidada pöörduvaks protsessiks, sest igal ajal võib reservuaari temperatuuri vähendamisega dT võrra esile kutsuda pöördprotsessi — auru kondenseerumise veeks. Reservuaar saab seejuures tagasi soojuse ∂q, mis esmalt kulus aurustamiseks. Et aurustamine ja kondenseerumine toimub väga aeglaselt, siis tasakaal auru ja vee vahel püsib.

Auru paisumistöö saadakse võrrandist (IV, 2), mis pärast integreerimist tingimusel $P = const$ omandab kuju

$$w = P(V_2 - V_1). \qquad (IV, 10)$$

---

* Indeksid v ja p avaldistes (IV, 7, 8) märgivad vastavalt ruumala või rõhu konstantsust.

** SI-süsteemis väljendatakse rõhku njuutonites ruutmeetrile: 1 *atm* = $= 1{,}01325 \cdot 10^5$ N/m^2.

1 mooli vee ruumala V_1 on ligikaudu 18 cm^3, veeauru 1 mooli ruumala V_2 võib leida ideaalse gaasi olekuvõrrandist $V_2 = 30\,600$ cm^3. Järelikult auru paisumistöö

$$w = 1\,(30\,600 - 18) \cdot 0{,}101 = 3090 \; J.$$

Siinkohal arvestatakse üleminekutegurit 1 $atm \cdot cm^3 = 0{,}101$ J.

Vee aurustamiseks kuluva soojuse leiame aurustumissoojuste tabelist $q = 9720$ $cal = 40\,700$ J.

Termodünaamika I seaduse võrrandi (IV, 5) põhjal

$$\Delta U = q - w = 8980 \; cal = 37\,610 \; J.$$

Nagu näitab arvutus, läheb suurem osa reservuaarist võetud soojusest vee siseenergia muutmiseks ja vaid väike osa kulutatakse välisrõhu ületamiseks.

1 mooli vee siseenergia erinevust auru siseenergiast võib põhimõtteliselt arvutada ka molekulide omaduste alusel, kuid see on palju keerukam kui termodünaamiline arvutus.

Temperatuuri muutusega kaasnevates soojuse ülekande protsessides on oluline arvestada kehade *soojusmahtuvusi*. Keskmise soojusmahtuvuse all mõistetakse soojushulka, mis kulub keha temperatuuri tõstmiseks 1° C võrra, kui temperatuuri tõstmine ei muuda aine agregaatolekut ega keemilist koostist. Järelikult keskmine soojusmahtuvus

$$\bar{C} = \frac{q}{\Delta T}. \qquad \text{(IV, 11)}$$

Termodünaamikas kasutatakse tõelist soojusmahtuvust C, mis defineeritakse $\bar{C}$ piirväärtusena ΔT lõpmatul vähenemisel:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{q}{\Delta T} = \frac{\partial q}{dT}. \qquad \text{(IV, 12)}$$

Soojusmahtuvust võib väljendada mistahes ainehulga kohta, kuid tavaliselt mõistetakse keemilises termodünaamikas C all mool- või aatomsoojust, s. t. ta väärtus esitatakse 1 gramm-molekuli või 1 grammaatomi aine kohta.

Et q on võrrandis (IV, 12) protsessi funktsioon, siis on igal kehal tegelikult väga palju soojusmahtuvusi, mis viitavad väga mitmesugustele soojuse süsteemi viimise viisidele. Enamasti kasutatakse kas soojusmahtuvust konstantsel rõhul C_p või soojusmahtuvust konstantsel ruumalal C_v.

Võrrandite (IV, 7, 9) põhjal võib välja kirjutada C_v ja C_p avaldised:

$$C_v = \frac{\partial q_v}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v, \qquad \text{(IV, 13)}$$

$$C_p = \frac{\partial q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IV, 14)}$$

Tuletame võrrandi C_v ja C_p erinevuse jaoks. U diferentsiaalavaldise (IV, 4) ja võrrandi (IV, 6) põhjal saame:

$$\partial q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV,$$

millest

$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \frac{\partial V}{\partial T}.$$

Tingimustes $P = const$ ning pärast asendamist seosest (IV, 13) saame, et

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \qquad (IV,15)$$

C_p ja C_v erinevus on oluline gaaside korral, sest paisumistöö arvel ja ka siseenergia olenevuse tõttu ruumalast on q_p tunduvalt suurem kui q_v, mistõttu gaasidel $C_p > C_v \cdot C_p - C_v$ suurus sõltub gaasi omadustest, kuid enamasti ei erine ta tugevasti gaasi universaalkonstandi R väärtusest (~ 2 *cal/mool·deg*). Vedelike ja tahkete ainete korral on $C_p - C_v$ arvuline väärtus suhteliselt väike (näiteks 0,2 *cal/mool·deg*), nii et selle erinevuse võib enamasti arvestamata jätta.

5. IDEAALSE GAASI PROTSESSID

Kui gaasi temperatuur on üsna kõrge ja ruumala suur, on suure vahekauguse tõttu molekulide vastastikuse toime potentsiaalne energia kineetilise energiaga võrreldes tähtsusetu. Sel juhul läheneb gaas oma omadustelt ideaalsele gaasile, mille siseenergia (sisuliselt molekulide kineetiline energia) sõltub vaid temperatuurist, mitte aga ruumalast.

Et ainukeseks parameetriks, millest sõltuvad ideaalse gaasi U ja H, on temperatuur, avalduvad soojusmahtuvused võrranditest (IV, 13, 14) täistuletistena

$$C_v = \frac{dU}{dT} \qquad (IV, 16)$$

ja

$$C_p = \frac{dH}{dT}. \qquad (IV, 17)$$

Võrrandist (IV, 15) järeldub, et ideaalse gaasi korral $C_p - C_v = R = 1{,}987$ *cal/mool·deg* $= 8{,}314$ *J/mool·deg*.

Kasutades seost (IV, 16) võime termodünaamika I seaduse võrrandi (IV, 6) n mooli ideaalse gaasi protsesside korral esitada ka kujul

$$\partial q = nC_v dT + PdV. \qquad (IV, 18)$$

Leiame termodünaamika I seaduse abil ideaalse gaasi *isotermilise paisumisprotsessi* energeetilised efektid. Olgu võetud 10 mooli gaasi, mis paisub temperatuuril 0°C rõhult 1 *atm* rõhuni 0,1 *atm*.

Et ideaalse gaasi siseenergia isotermilises protsessis ei muutu ($\Delta U = 0$), kulutatakse kogu gaasile paisumisel antud soojus paisumistööks. Viimase väärtus leitakse võrrandist

$$w = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}, \qquad (IV, 19)$$

kus gaasi rõhk ja ruumala on algolekus P_1, V_1 ja lõppolekus P_2, V_2. Arvude asetamisel võrrandisse (IV, 19) saame:

$$w = 10 \cdot 8{,}314 \cdot 273 \cdot 2{,}3 \log \frac{1}{0{,}1} = 52\,340 \ J.$$

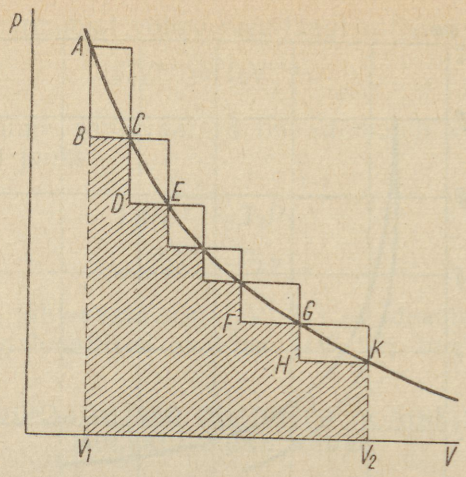
Nii võrrandi (IV, 19) kui ka avaldise (IV, 3) tuletamisel on oletatud, et paisumise kõikides vaheolekutes on gaasi rõhk p tasakaalustatud välisrõhuga P. Niisugust paisumisprotsessi, milles süsteem ei eemaldu tasakaaluolekust ja protsess on üksteisele lõpmata lähedaste tasakaaluolekute järjestu, nimetatakse *pöörduvaks protsessiks*.

Pöörduvat protsessi iseloomustab võimalus muuta protsessi suunda igal ajamomendil mingi süsteemile mõjuva välisjõu lõpmata väikesel muutmisel. Gaasi pöörduval paisumisel järgib gaasi rõhk p täpselt välisrõhu P muutumist, viimase suurendamisel dP võrra gaasi ruumala väheneb ja ta rõhk suureneb dp võrra. Pärisuunalisel protsessil (paisumisel) läbib gaas kõik needsamad vaheolekud, mis vastassuunalisel protsessil (kokkusurumisel).

Vaatleme joonisel 33 kujutatud katseseadme abil ideaalse gaasi isotermilist paisumist algruumalalt V_1 lõppruumalani V_2. Et gaas saaks pöörduvalt paisuda, tuleb koormust P_1 vähendada lõpmata väikeste osade kaupa, s. t. paisumine peab olema lõpmata aeglane. Sel juhul ei eemaldu paisuv gaas tasakaaluolekust ja kõikides mõeldavates vaheolekutes $pV = const$. Pöörduvale paisumisele vastab pidev kõver (isoterm) AK joonisel 35.

Kui punktile A vastavas olekus eemaldada silindri kaanelt korraga lõplik koormus ΔP_1, langeb rõhk järsult punktini B, millele järgneb ruumala muutumine tasakaalulise väärtuseni (punkt C). Jätkates lõplike koormuste eemaldamist kolvilt, jõuame lõpuks süsteemi ruumalani V_2, kuid sel juhul toimuvale mittepöörduvale paisumisele vastab treppjoon ABCDEFGHK. Jooniselt ilmneb, et mittepöörduva protsessi töö (treppjoonealune pindala) on väiksem antud alg- ja lõppoleku vahel tehtud pöörduva protsessi tööst (pideva joone alusest pindalast).

Gaasi järkjärgulist mittepöörduvat kokkusurumist ruumalalt



Joonis 35. Gaasi pöörduva ja mittepöörduva paisumisprotsessi graafikud.

V_2 ruumalani V_1 kujutab joonisel 35 ülemine treppjoon. Koormuse ΔP_1 lisamisel kasvab järsult süsteemile mõjuv rõhk, millele järgneb ruumala vähenemine ning süsteemi üleminek tasakaaluolekusse. Et pöörduvat kokkusurumist iseloomustab pidev joon KA, siis kulub gaasi mittepöörduvaks kokkusurumiseks rohkem tööd kui vastavaks pöörduvaks protsessiks.

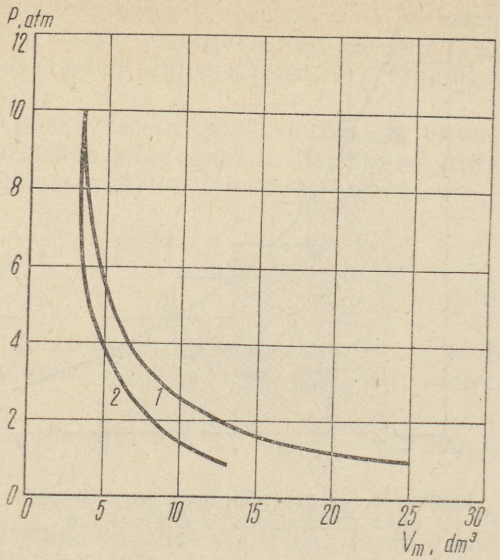
Gaas võib paisuda märgatava soojusvahetuseta gaasi ja ümbritseva väliskeskkonna vahel. Sellist protsessi nimetatake *adiabaatiliseks.* Adiabaatilised protsessid esinevad termiliselt isoleeritud süsteemides, samuti aeglase soojusvahetusega süsteemides, kui protsessi kiirus on suur.

Et adiabaatilises protsessis $q=0$, siis termodünaamika I seaduse võrrandi (IV, 5) põhjal $\Delta U=-w$. Seega teeb süsteem paisumisel tööd siseenergia arvel, mistõttu temperatuur protsessi tagajärjel langeb. Nendel asjaoludel kulgeb ideaalse gaasi paisumisel P, V-kõver adiabaatilise protsessi korral järsemalt (P muutumine on tugevam) kui vastava isotermilise protsessi korral. Adiabaatilisele ja isotermilisele paisumisele iseloomulikud graafikud on toodud joonisel 36. Jooniselt on näha, et isotermilise paisumise töö on suurem kui adiabaatilisel paisumisel. Energia, mis on vajalik lisatöö tegemiseks isotermilises protsessis, saadakse tänu soojusvahetusele süsteemi ümbritsevast soojusmahutist.

Ideaalse gaasi adiabaatilise paisumise töö leitakse võrrandist

$$w=-\Delta U=C_v(T_1-T_2), \qquad \text{(IV, 20)}$$

kus T_1 ja T_2 on temperatuur paisumise algul ja lõpul.



Joonis 36. Lämmastiku isotermiline (1) ja adiabaatiline (2) paisumine algrõhult 10 *atm* rõhuni 1 *atm*. Algtemperatuur 25° C.

Rakendame adiabaatilise protsessi iseloomustamiseks võrrandit (IV, 18):

$$nC_v dT = -PdV. \qquad (IV, 21)$$

Asendades ideaalse gaasi olekuvõrrandist $P = \frac{nRT}{V}$, saame pärast ümberkorraldamist

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v}\frac{dV}{V}.$$

Kui gaas läheb üle algolekust ruumalaga V_1 ja temperatuuriga T_1 lõppolekusse ruumalaga V_2 ja temperatuuriga T_2, siis

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v}\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

kust integreerimisel ja avaldise $\frac{R}{C_v} = \gamma - 1$ sissevõtmisel saame:

$$\ln\frac{T_2}{T_1} = (\gamma - 1)\ln\frac{V_1}{V_2}.$$

Pärast antilogaritmimist võime resultaadi esitada kujul

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}. \qquad (IV, 22)$$

Viimase võrrandiga samaväärsed on adiabaadi võrrandid teiste muutujate paari jaoks

$$T_1P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}=T_2P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}, \qquad (IV, 23)$$

$$P_1V_1^{\gamma}=P_2V_2^{\gamma}, \qquad (IV, 24)$$

mille tuletamine lähteavaldisest (IV, 21) ja ideaalse gaasi olekuvõrrandist on analoogilised avaldise (IV, 22) tuletuskäiguga.

6. TERMODÜNAAMILISED OMADUSED JA AINE EHITUSE MOLEKULAARNE MUDEL

Termodünaamika ei vaja oma probleemide lahendamisel aine molekulaarse ehituse teooriat, kuid viimane osutub siiski kasulikuks termodünaamiliste suuruste füüsikalise olemuse mõistmise seisukohalt. Seejuures on otstarbekohane valida objektiks ideaalne gaas, mille molekulaarne mudel on lihtne. Reaalsete gaaside ning eriti vedelike ja tahkete ainete molekulaarne mudel on tunduvalt keerukam ja paljudel juhtudel ei rahulda meid veel.

Süsteemi siseenergia võib jaotada kahte ossa: a) temperatuurist sõltumatu osa U_0, mis vastab molekulide energia kõige madalamale lubatud nivoole, ja b) temperatuurist sõltuv siseenergia osa $U(t)$, mis on seotud molekulide üleminekuga kõrgematele energianivoodele tänu termilisele ergastamisele. Seega võib 1 mooli ideaalse gaasi siseenergiat ja entalpiat esitada kujul

$$U=U_0+U(t) \qquad (IV, 25)$$

ja

$$H=U_0+U(t)+RT. \qquad (IV, 26)$$

Suurust $U(t)$ on võimalik arvutada molekulaarse teooria põhjal. Oletame, et energia jaotub molekuli translatsiooni ja rotatsiooni vabadusastmete vahel ühtlaselt (vt. III, 3). Sel juhul on gaaside kineetilise teooria järgi ideaalse gaasi siseenergia summa $U(t)=\frac{3}{2}RT+\frac{1}{2}rRT$, milles r on rotatsiooni vabadusastmete arv. Aatomite võnkliikumisega molekulis seotud siseenergia tuletatakse harmoonilise ostsillaatori energia avaldisest (II, 16a) kujul $U(t)=RTx/(e^x-1)$ iga vibratsiooni vabadusastme kohta (x on määratud molekuli omavõnkesagedusega ν järgmiselt: $x=h\nu/kT$).*

Arvutame näiteks 1 mooli NO_2 siseenergia ja entalpia tempe-

*Kõrgel temperatuuril (tavaliselt üle 1500° C) tuleb arvestada ka elektronüleminekute energiat.

ratuuril 25° C. NO_2 on mittelineaarne molekul ($r=3$). Molekulaarspektroskoopia abil on leitud kolmele vibratsiooni vabadusastmele vastavad x väärtused $x_1=3{,}63$, $x_2=6{,}40$, $x_3=7{,}80$. Seega

$$U(t)=\frac{3}{2}RT+\frac{3}{2}RT+\frac{RTx_1}{e^{x_1}-1}+\frac{RTx_2}{e^{x_2}-1}+\frac{RTx_3}{e^{x_3}-1}=$$
$$=888+888+60+7+2=1845\ cal=7725\ J$$

ja järelikult NO_2 siseenergia ning entalpia väärtused on vastavalt $U=U_0+1845$, $H=U_0+2437$ *cal*.

Võrrandite (IV, 16, 17) kohaselt on C_v ja C_p funktsioonide U ja H tuletised temperatuuri järgi. Diferentseerides U(t) avaldist temperatuuri järgi, saame C_v avaldise, mis samuti nagu siseenergiagi koosneb järgmistest osadest: a) molekulide translatoorse liikumisega seotud soojusmahtuvus $\frac{3}{2}R$; b) molekulide rotatsiooniga seotud soojusmahtuvus $\frac{3}{2}R$ (lineaarsel ja kaheaatomilisel molekulil R); c) vibratsiooniga seotud soojusmahtuvus võnkliikumise iga vabadusastme kohta

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{Rh\nu/k}{e^{h\nu/kT}-1}\right)=\frac{Rx^2e^x}{(e^x-1)^2}.$$

Viimase suuruse arvutamiseks kasutatakse nn. Einsteini funktsioonide tabelit.

Soojusmahtuvuse arvutamist vaatame jälle NO_2 näite varal. Arvutus annab tulemuse $C_v=6{,}89$ ja $C_p=C_v+R=8{,}88$ *cal/mool·deg*, mis suhteliselt hästi (±1% piires) langeb kokku eksperimentaalse soojusmahtuvusega.

Toodud arvutusskeemil on suur praktiline väärtus, sest ta võimaldab paljudel juhtudel leida termodünaamilisi suurusi tingimustes, kus neid eksperimentaalselt on võimatu või raske määrata, näiteks kõrgetel temperatuuridel. Mõnikord on võimalik termodünaamika andmete abil leida molekulide struktuuri iseloomustavaid suurusi, näiteks hinnata ainele iseloomulikku omavõnkesagedust v eksperimentaalse soojusmahtuvuse temperatuuriolenevuse põhjal.

Gaaside soojusmahtuvuste klassikaline teooria võtab arvesse vaid molekulide translatoorse ja rotatoorse liikumisega seotud soojusmahtuvuse osa. Sel juhul peaksid C_p ja C_v olema $\frac{1}{2}R$ kordsed ja mitte sõltuma temperatuurist. See järeldus on õige üheaatomiliste gaaside ja peaaegu õige osa kaheaatomiliste gaaside (H_2, N_2, NO) korral. Kõikidel teistel juhtudel on gaaside soojusmahtuvused kõrgemad klassikalise teooriaga määratud väärtusest (vt. tabel 7) ning ilmneb C_v ja C_p tunduv temperatuuriole-

Tabel 7

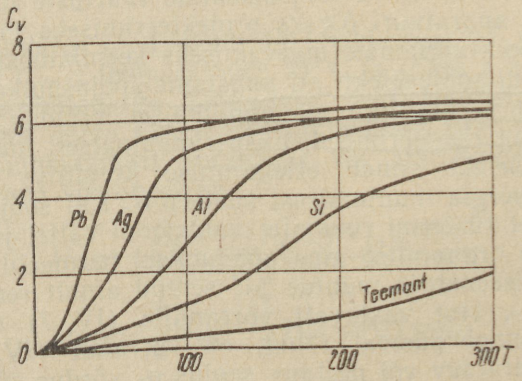
MÕNINGATE GAASIDE SOOJUSMAHTUVUSED TEMPERATUURIL 25° C

(*cal/mool·deg*)

Gaas	C_v	C_p	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
Ar, He	2,98	4,97	1,99	1,67
H_2	4,91	6,90	1,99	1,41
N_2	4,95	6,94	1,99	1,40
O_2	5,05	7,05	2,00	1,40
NO	5,11	7,11	2,00	1,39
CO	4,97	6,97	2,00	1,40
HCl	5,01	7,05	2,04	1,41
CO_2	6,92	9,96	2,04	1,29
N_2O	7,29	9,33	2,04	1,28
NH_3	6,57	8,63	2,06	1,31
CH_4	6,59	8,60	2,01	1,31
C_2H_6	10,65	12,71	2,06	1,19

nevus. Vibratsioonliikumise energiat arvestav soojusmahtuvuste kvantteooria võimaldab kvantitatiivselt seletada katseliselt täheldatud soojusmahtuvuste sõltuvust temperatuurist ja nende absoluutväärtusi.

Eriti tugevasti olenevad temperatuurist tahkete ainete soojusmahtuvused madalatel temperatuuridel (joon. 37). Lähenemisel absoluutsele nulltemperatuurile läheneb puhta kristallilise aine soojusmahtuvus nullile. Eriti madalatel temperatuuridel kasvab soojusmahtuvus võrdeliselt T^3-ga (mõningate ainete korral T^2-ga).



Joonis 37. Tahkete ainete soojusmahtuvuse sõltuvus temperatuurist.

A. Einsteini (1907) ja P. Debye (1912) poolt loodud tahkete kehade soojusmahtuvuse kvantteooria võimaldab hästi seletada katsetulemusi.

Kvantteooria järgi vaadeldakse aatomit tahke aine kristallivõres ostsillaatorina, millel on 3 võnkliikumise vabadusastet. Avaldades kristalli siseenergia ostsillaatorite energiate kaudu ja diferentseerides seda temperatuuri järgi, sai Einstein kristallilise aine soojusmahtuvuse võrrandi

$$C_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \qquad (IV, 27)$$

Suurus x on temperatuuri funktsioon $x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\Theta}{T}$, kus temperatuuri dimensiooni omavat suurust Θ nimetatakse aine *iseloomulikuks temperatuuriks*. Einsteini võrrandist järgneb, et C_v sõltuvused taandatud temperatuurist T/Θ langevad kõikide ainete korral ühte.

Debye teooria arvestab aatomite vibratsioonliikumiste omavahelist mõju, mis võimaldab paremini seletada soojusmahtuvusi eriti madalatel temperatuuridel. Tahkete ainete siseenergia, soojusmahtuvuse ja mõningate teiste termodünaamiliste suuruste arvutamisel kasutatakse Einsteini ja Debye funktsioonide $U = f(x)$, $C_v = f(x)$ tabeleid.

7. KEEMILISTE REAKTSIOONIDE SOOJUSEFEKTID

Keemiliste reaktsioonidega kaasnevate soojusefektide mõõtmise ja arvutamisega tegelevat füüsikalise keemia haru nimetatakse *termokeemiaks*. Termokeemia andmeid kasutatakse keemiliste ühendite suhtelise energia või entalpia leidmisel, samuti keemilise tasakaalu arvutamisel. Termokeemial on ka otsene praktiline tähtsus. Näiteks on soojusefektide väärtuste tundmine vajalik keemilise aparatuuri õigeks projekteerimiseks ja optimaalsete ekspluatatsioonitingimuste määramiseks keemiatööstuses.

Reaktsiooni soojusefekti all mõistame soojushulka, mis püsival temperatuuril ja kasuliku töö puudumisel eraldub või neeldub ainete täielikul reageerimisel. Eksperimentaalselt määratav reaktsiooni soojusefekt annab ettekujutuse keemilise reaktsiooniga kaasnenud energia muutumisest süsteemis. Kui soojusefekti määratakse nii, et süsteemi ruumala reaktsiooni vältel jääb konstantseks (näiteks orgaanilise aine põletamisel hermeetilises terasballoonis), on siseenergia muutus ΔU seotud ainult reaktsiooni soojusefektiga q_v, sest vastavalt võrrandile (IV, 7) $q_v = \Delta U$. Kui reaktsioon toimub püsival rõhul, on võrrandi (IV, 9) kohaselt reaktsioonis eralduv või neelduv soojus q_p võrdne süsteemi entalpia muutusega: $q_p = \Delta H$.

Järelikult iseloomustavad reaktsiooni soojusefektid q_v ja q_p

vastavalt siseenergia ja entalpia muutumist reaktsioonis. Soojusefekti asemel võime seega rääkida kas reaktsioonienergiast (ΔU) või reaktsioonientalpiast (ΔH). Kui U ja H keemiliste reaktsioonide käigus suurenevad, siis soojust neeldub: $q>0$ (tegemist on endotermilise reaktsiooniga), kui aga U ja H vähenevad, siis soojust eraldub: $q<0$ (eksotermiline reaktsioon).*

Termokeemias iseloomustavad keemilisi reaktsioone *termokeemilised võrrandid,* mis sisaldavad reaktsiooni soojusefekti (reaktsioonienergia, reaktsioonientalpia) arvulisi väärtusi. Termokeemiliste võrrandite koostamisel ja kasutamisel on oluline silmas pidada järgmisi asjaolusid:

1) et reaktsioonisoojus sõltub reaktsioonist osavõtvate ainete olekust, siis peavad termokeemilised võrrandid sisaldama andmeid ainete agregaatolekute või kristallivormide kohta. Nii märgivad tähed g, v, t aine valemi järel sulgudes vastava aine agregaatolekut;

2) võrrandites kasutatakse ka murdarvulisi koefitsiente. Kui meid näiteks huvitab 1 mooli vee tekkeentalpia, siis kirjutame võrrandi kujul

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(v),\ \Delta H=-68{,}317\ kcal.$$

Murdarvulise koefitsiendi kaotamiseks võime korrutada kõiki võrrandi liikmeid kahega. Sel juhul on ka vastav ΔH 2 korda suurem;

3) reaktsioonivõrrandile tuleb lisada andmed rõhu ja temperatuuri kohta. Nende puudumine tähendab reaktsiooni toimumist temperatuuril 25° C ja rõhul 1 *atm.*

Vaatleme näitena HCl tekkimise reaktsiooni, mille termokeemiline võrrand antakse kujul

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)=HCl(g),\ \Delta H=-22{,}06\ kcal.$$

Selle võrrandi järgi on 1 mooli HCl tekkimine 0,5 moolist H_2-st ja 0,5 moolist Cl_2-st temperatuuril 25° C ja rõhul 1 *atm* seotud 22 *kcal* soojuse eraldumisega. Seega on 1 mooli HCl entalpia ja siseenergia 22 *kcal* võrra väiksemad lähteainete (0,5 mooli H_2+0,5 mooli Cl_2) summaarsest entalpiast või siseenergiast. Viimast asjaolu märgime võrranditega

$$U_{HCl}-\frac{1}{2}U_{H_2}-\frac{1}{2}U_{Cl_2}=\Delta U=q_v,$$

$$H_{HCl}-\frac{1}{2}H_{H_2}-\frac{1}{2}H_{Cl_2}=\Delta H=q_p.$$

---

* Keemilises kineetikas kasutatakse ka ülaltoodule vastupidiseid soojusefektide märke.

Allpool on näidatud, et vaadeldava reaktsiooni korral langevad ΔU ja ΔH arvuliselt kokku.

Termokeemilisi andmeid reaktsiooni soojusefektide ja mõnede teiste suuruste (näiteks soojusmahtuvuste) kohta annab kalorimeetriline mõõtmine. Kalorimeetriliseks soojusefekti määramiseks peab keemiline reaktsioon olema kiire, lähteained peaksid reageerima täielikult ja andma mingi kindla reaktsiooniprodukti. Kaugeltki mitte kõik keemilised reaktsioonid ei rahulda neid tingimusi, mistõttu paljude reaktsioonide soojusefekte otseselt määrata ei saa. Orgaaniliste ainete iseloomustamiseks sobivad hästi põlemisreaktsioonid, mis O_2 liias kulgevad kiiresti ja annavad keemiliselt täpselt defineeritud produkte (H_2O, CO_2 jt.). Tänapäeval on põlemissoojuste määramise täpsus vähemalt 0,01%. Et soojusefekt sõltub ka temperatuurist, siis on seda tarvis siduda mingi kindla temperatuuriga. Praktiliselt on see tingimus täidetud, sest kalorimeetrilisel mõõtmisel muutub temperatuur väga vähe.

Erinevus kahe ülaldefineeritud soojusefekti ΔU ja ΔH vahel sõltub reaktsiooni ruumalaefektist ΔV. Võrrandist (IV, 8) järeldub, et erinevus reaktsioonienergia ja reaktsioonientalpia vahel on määratud paisumistööga

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \qquad \text{(IV, 28)}$$

Kui protsessist võtavad osa ainult tahked ja vedelad ained (nn. kondenseeritud faasid), muutub ruumala reaktsiooni käigus vähe ja korrutis $P\Delta V$ on reaktsiooni soojusefektiga võrreldes väike.

Kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained, mille moolide arv reaktsioonis muutub Δn võrra, siis tulenevalt ideaalse gaasi olekuvõrrandist $P\Delta V = \Delta nRT$

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT. \qquad \text{(IV, 29)}$$

Seosest (IV, 29) järeldub, et muutmatu moolide arvuga gaasireaktsioonides $\Delta H = \Delta U$, mida märgiti juba HCl tekkereaktsiooni käsitlemisel.

Võtame näiteks reaktsiooni

$$2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g).$$

Kalorimeetrilises pommis määratud reaktsiooni soojusefekt on $\Delta U = -134{,}68$ *kcal*. Et antud reaktsioonis $\Delta n = -1$, siis temperatuuril 25° C arvutatud reaktsioonientalpia

$$\Delta H = -134{,}680 - 1{,}987 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = -135{,}27 \text{ } kcal.$$

8. HESSI SEADUS

Eespool oli märgitud, et paljude reaktsioonide soojusefekte ei saa kalorimeetriliselt mõõta. Siin osutub väga kasulikuks U ja H muutuste määramise kaudne meetod, mille aluseks on Hessi seadus. Keemiliste reaktsioonide uurimisel leidis vene akadeemik G. H. Hess 1836. a. järgmise seaduspärasuse: *soojusefekt sõltub süsteemi alg- ja lõppolekust, mitte aga protsessi läbiviimise viisist ega reaktsiooni vahestaadiumidest.*

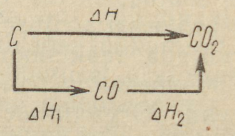
Hessi seadus on termodünaamika I põhiseaduse rakendus keemilistele protsessidele. Tema matemaatiliseks väljenduseks on võrrandid (IV, 7, 9), millest järgneb, et Hessi seadus on täpselt täidetud reaktsiooni isobaarilisel või isokoorilisel läbiviimisel.

Peatume Hessi seaduse mõnel rakenduslikult tähtsal järeldusel:

1) pärisuunalise keemilise reaktsiooni soojusefekt on võrdne vastasmärgiga võetud vastassuunalise reaktsiooni soojusefektiga;

2) astmelistes reaktsioonides on summaarne soojusefekt võrdne üksikute reaktsioonistaadiumide soojusefektide summaga.

Nii näiteks peab Hessi seaduse kohaselt grafiidi põlemisreaktsiooni soojusefekt olema sõltumatu sellest, kas grafiit läheb otse üle CO_2-ks või moodustub algul CO, mis edasi muundub CO_2-ks. Kujutame neid reaktsioone tsüklilise skeemi abil:



Olekufunktsiooni H üldine muutus ringprotsessis peab olema null, seega $\Delta H - \Delta H_1 - \Delta H_2 = 0$.

Eksperimentaalselt on lihtne määrata soojusefekte reaktsioonides

$$C(\text{grafiit}) + O_2(g) = CO_2(g), \quad \Delta H = -94{,}05 \ kcal$$

ja

$$CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO_2(g), \quad \Delta H_2 = -67{,}63 \ kcal.*$$

Nendest andmetest saame arvutada reaktsiooni

$$C(\text{grafiit}) + \frac{1}{2} O_2(g) = CO(g)$$

---

* On antud soojusefektid temperatuuril 25° C.

soojusefekti $\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_2 = -26{,}42$ *kcal*. Viimane suurus ei ole eksperimentaalselt mõõdetav, sest grafiidi mittetäieliku oksüdeerumise tõttu on saaduseks alati CO ja CO_2 segu;

3) *tekkesoojus* on ühendit iseloomustav suurus, mis ei sõltu ühendi saamise viisist. Termokeemias nimetatakse tekkesoojuseks soojushulka, mis vabaneb või neeldub liitaine tekkimisel püsivas olekus olevatest lihtainetest, kui vastav reaktsioon toimub standardtingimustes (rõhul 1 *atm*) ja temperatuuril 298° K (25° C). Arvutamisel kasutatakse enamasti ühendite tekkeentalpiaid ΔH°_{298}.* Eelmise näite põhjal on CO_2 ja CO standardsed tekkeentalpiad vastavalt —94,05 ja —26,42 *kcal/mool*.

Hessi seaduse järgi tuleb mingi reaktsiooni soojusefekti ΔH arvutamiseks produktide tekkesoojuste summast lahutada lähteainete tekkesoojuste summa:

$$\Delta H = \Sigma \nu_j \Delta H_j - \Sigma \nu_i \Delta H_i, \qquad (IV, 30)$$

kus ΔH ja ν vastavat ainet iseloomustava indeksiga on selle aine tekkesoojus ja stöhhiomeetriline koefitsient reaktsioonivõrrandis, i ja j aga on vastavalt reaktsiooni lähteainet ja produkti märkivad indeksid;**

4) kui kahes eri lähteainetest koosnevas süsteemis kulgevate reaktsioonide tulemuseks on samade produktide moodustumine, siis nende reaktsioonide soojusefektide erinevus annab esimese süsteemi teiseks üleviiva protsessi soojusefekti. See järeldus Hessi seadusest võimaldab arvutada reaktsiooni soojusefekti reageerivate orgaaniliste ainete *põlemissoojuste* abil, mis on eksperimentaalselt täpselt määratavad. Orgaanilise aine põlemissoojuseks nimetatakse aine täielikul põlemisel standardtingimustes vabanevat soojushulka. Täieliku põlemise all mõistetakse põlemisreaktsiooni, mille korral ühendis esinev süsinik läheb täielikult üle CO_2-ks, vesinik H_2O-ks, lämmastik N_2-ks ja teised elemendid oksiidideks. Et orgaaniliste ainete põlemisproduktid on ühesugused, siis saadakse reaktsiooni soojusefekt, kui lähteainete põlemissoojuste summast lahutada produktide põlemissoojuste summa:

$$\Delta H = \Sigma \nu_i \Delta H'_i - \Sigma \nu_j \Delta H'_j. \qquad (IV, 31)$$

$\Delta H'$ indeksiga tähistab ühendi põlemissoojust, teised tähistused on samad mis võrrandis (IV, 30).***

Järeldust selgitame muundumisprotsessi

$$C\,(\text{grafiit}) \rightarrow C\,(\text{teemant})$$

---

* Rahvusvaheliselt märgitakse tekkeentalpiat sümboliga H_f.

** Tuleb tähele panna erinevust reaktsioonientalpia ja tekkeentalpia tähistamises: esimene kirjutatakse indeksita (ΔH), teise juures on alati ainet tähistav indeks (näiteks ΔH_{CO}).

*** Rahvusvaheliselt märgitakse põlemisentalpiat sümboliga H_c.

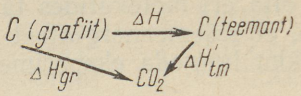
soojusefekti ΔH arvutamisega. Viimast suurust ei ole eksperimentaalselt võimalik määrata. Arvutamisel lähtutakse grafiidi ja teemandi põlemissoojustest:

$$C(\text{grafiit}) + O_2(g) = CO_2(g), \quad \Delta H'_{gr.} = -94{,}052 \ kcal,$$
$$C(\text{teemant}) + O_2(g) = CO_2(g), \quad \Delta H'_{tm.} = -94{,}502 \ kcal.$$

Valemiga (IV, 31) väljendatud reegli põhjal

$$\Delta H = \Delta H'_{gr.} - \Delta H'_{tm.} = 450 \ cal.$$

Sama tulemuse saaksime analüütiliselt teise põlemisreaktsiooni võrrandi lahutamisel esimesest. Selline lahutamine on õigustatud, sest termokeemilised võrrandid on algebralised avaldised. Ülaltoodud tulemuse võiksime saada ka siis, kui kujutame reaktsioone skemaatiliselt tsüklina.



milles $\Delta H + \Delta H'_{tm.} - \Delta H'_{gr.} = 0$.

Ühendite tekkeentalpiate, reaktsioonientalpiate jt. termokeemiliste suuruste arvutamisel võib aluseks võtta ka *sidemeenergiad*.

Tõeline sidemeenergia on individuaalse aine energia juurdekasv teatava keemilise sideme lõhkumisel igas molekulis ja tekkinud molekuliosade eemaldamisel üksteisest. Kaheaatomilise molekuli korral langeb tõeline sidemeenergia kokku molekulide aatomiteks dissotsieerumise energiaga. Viimast suurust on eksperimentaalselt lihtne määrata.

Paljuaatomiliste molekulide sidemeenergiad on vähem täpselt määratavad suurused. Praktiliselt mõistetakse sidemeenergia all antud sidemele langevat osa molekuli üldisest dissotsiatsioonienergiast. Sidemeenergiate arvutamisel võetakse aluseks ainete aatomaarne tekkeentalpia ΔH_{at}, mida defineeritakse gaasilise ühendi tekkeentalpiana vabadest gaasifaasis olevatest aatomitest.

Näiteks selgitame sideme C—H energia leidmist metaani molekulis. Tabelites antakse metaani standardne tekkeentalpia

$$C(\text{grafiit}) + 2H_2(g) = CH_4(g), \quad \Delta H^\circ_{298} = -17{,}89 \ kcal.$$

Et leida CH_4 aatomaarset tekkeentalpiat, tuleb arvestada veel grafiidi sublimatsioonisoojust

$$C(\text{grafiit}) = C(g), \quad \Delta H^\circ = 170{,}4 \ kcal$$

ja vesiniku dissotsiatsioonienergiat

$$H_2(g) = 2H(g), \quad \Delta H^\circ = 104{,}2 \ kcal.$$

Toodud võrrandite kombineerimisel leitakse tekkeentalpia otsitud väärtus:

$$C(g)+4H(g)=CH_4(g),\quad \Delta H_{at}=-396{,}7\ kcal.$$

Arvestades kõikide sidemete võrdväärsust CH_4 molekulis, saame ühe C—H-sideme energia väärtuseks 99 *kcal*.

Edasi võime leida sideme C—C energia, lähtudes näiteks etaani $H_3C—CH_3$ atomaarsest tekkeentalpiast $\Delta H_{at}=-673$ *kcal*. Kuue C—H-sideme energia lahutamisel ΔH_{at} väärtusest jääb sideme C—C energiaks 79 *kcal*.

Sidemete O—H, N—H, S—H energiaid on samuti üsna lihtne leida ühendite H_2O, NH_3, H_2S termokeemilistest andmetest.

Käsiraamatutes esitatakse tabelid, mis sisaldavad paljude ühendite uurimisel leitud keskmisi sidemeenergiaid. Neid suurusi ei saa pidada sidemeenergia täpseteks väärtusteks, sest antud sidemele mõjuvad teised sidemed molekulis ja seepärast ei saa teataval sidemetüübil olla eri molekulides täpselt ühesugust energiat. Öeldust järeldub, et sidemeenergiatest arvutatud soojusefektid ei pruugi alati kokku langeda eksperimentaalsete suurustega.

9. HESSI SEADUSE RAKENDAMINE MITMESUGUSTE PROTSESSIDE SOOJUSEFEKTIDE LEIDMISEL

a. Keemilised reaktsioonid

Termokeemiliste arvutuste aluseks on termodünaamiliste suuruste tabelid, mis sisaldavad ühendite ja ioonide standardseid tekkeentalpiaid ning ühendite standardseid põlemisentalpiaid temperatuuril 298° K. Näitena on esitatud tabelid 8 ja 9.

Tabelitesse kantud tekke- ja põlemisentalpiate väärtused on saadud täpsetel kalorimeetrilistel mõõtmistel kõrge puhtusega ainete kasutamisel. Tabelite andmete abil saab arvutada väga paljude reaktsioonide soojusefekte. Arvutamine läheb kiiresti ja tulemuse täpsus ei jää alla kõige parema kalorimeetrilise mõõtmise täpsusele. Reaktsioonide soojusefekte saadakse peale tekke- ja põlemissoojustest arvutamise ka teistel meetoditel (arvutamine reaktsioonitsükli abil või reaktsioonivõrrandite algebralise liitmise teel), mille kohta eelmises punktis anti iseloomulikud näited.

Ainete standardsed tekkeentalpiad on enamasti negatiivsed suurused suurusjärgus 10—100 *kcal/mool*. Suhteliselt vähem on positiivse tekkeentalpiaga, nn. endotermilisi ühendeid (näiteks NO, NO_2). Definitsioonist järeldub, et lihtainete püsivate teisendite tekkeentalpiad on standardtingimustes võrdsed nulliga. Tahkete lihtainete vähem püsivate modifikatsioonide ΔH°_{298} on alati positiivne, sest nende saamisel püsivast teisendist tuleb ainele anda soojust.

Tabel 8

MÕNINGATE AINETE STANDARDSED TEKKEENTALPIAD 25° C JUURES

(*kcal/mool*)

Aine	ΔH°_{298}	Aine	ΔH°_{298}
H_2O (g)	—57,798	Al_2O_3 (t)	—399,09
H_2O (v)	—68,318	CaO (t)	—151,9
HCl (g)	—22,06	$CaCO_3$ (t)	—288,45
HBr (g)	—8,66	NaF (t)	—136,0
HI (g)	—6,20	NaCl (t)	—98,23
S (monokliinne)	0,071	CH_4 (g)	—17,89
SO_2 (g)	—70,96	C_2H_6 (g)	—20,24
H_2SO_4 (v)	—193,91	C_3H_8 (g)	—24,82
NO (g)	21,60	n-C_4H_{10} (g)	—30,15
NO_2 (g)	8,09	iso-C_4H_{10} (g)	—32,15
NH_3 (g)	—11,04	C_2H_4 (g)	12,50
C (teemant)	0,450	C_2H_2 (g)	54,19
CO (g)	—26,416	C_6H_6 (v)	11,72
CO_2 (g)	—94,052	CH_3OH (v)	—57,04
PbO_2 (t)	—66,12	C_2H_5OH (v)	—66,36
$PbSO_4$ (t)	—219,50	CH_3COOH (v)	—116,4

Tabel 9

MÕNINGATE AINETE STANDARDSED PÕLEMISENTALPIAD 25° C JUURES

(*kcal/mool*)

Aine	ΔH°_{298}	Aine	ΔH°_{298}
CH_4 (g)	—212,80	C_6H_6 (v)	—780,98
C_2H_6 (g)	—372,82	CH_3OH (v)	—173,67
C_3H_8 (g)	—530,61	CH_3COCH_3 (v)	—430,9
n-C_4H_{10} (g)	—687,93	$C_{12}H_{32}O_{11}$ (t)	—1349,0
iso-C_4H_{10} (g)	—686,34	$C_{10}H_8$ (t)	—1231,8
C_2H_4 (g)	—337,23	CO (g)	—67,636
C_2H_2 (g)	—310,62	H_2 (g)	—68,318

Põlemisentalpiad ületavad tavaliselt 100 *kcal/mool*. Sel juhul leitakse reaktsiooni soojusefekt kahe suure arvu vahest, mistõttu ka viga on suurem kui tekkeentalpiatest arvutamisel.

b. Faasilised muundumised

Faasilised muundumised on ainete agregaatoleku ja tahkete ainete kristallvormi muutumise protsessid. Nende protsesside soojusefektide leidmiseks kasutatakse aine tekkeentalpiaid mitmesugustes agregaatolekutes või teisendites.

Näiteks veeauru ja vee standardsed tekkeentalpiad on vastavalt —57,798 ja —68,318 *kcal/mool*. Nende andmete põhjal on vee aurustumissoojus ΔH 25° C juures 10,52 *kcal/mool*.

c. Protsessid lahustumisel

Ainete lahustumisel soojust kas neeldub või eraldub. Seda iseloomustab *lahustumissoojuse* väärtus. Integraalseks lahustumissoojuseks nimetatakse entalpia muutust 1 mooli aine lahustumisel n moolis lahustis. Integraalse lahustumissoojuse olenevust lahusti hulgast iseloomustavad andmed gaasilise HCl lahustumise kohta mitmesugustes veehulkades:

$$HCl(g) + 5H_2O(v) = HCl,\ 5\ \text{moolis}\ H_2O\ (11{,}11\ m\ \text{lahus})$$
$$\Delta H_1 = -15{,}31\ kcal,$$

$$HCl(g) + 200H_2O(v) = HCl,\ 200\ \text{moolis}\ H_2O\ (0{,}278\ m\ \text{lahus})$$
$$\Delta H_1 = -17{,}74\ kcal.$$

$$HCl(g) + aq = HCl(aq),\quad \Delta H_1 = -17{,}96\ kcal.*$$

Et lahjendatud lahuste tekkimine on seotud suurema soojusefektiga (1 mooli lahustunud aine kohta väljendatult) kui kontsentreeritud lahuste tekkimine, siis esineb ka lahuse lahjendamisel teatud soojusefekt. Seda efekti nimetatakse *lahjendamissoojuseks*. Ülaltoodud andmetest järeldub, et HCl lahuse integraalne lahjendamissoojus 195 mooli H_2O lisamisel 11,11-molaalsele lahusele on —2,43 *kcal*.

Gaaside lahustumissoojused vedelikes on üldiselt negatiivsed (kondensatsiooniprotsessi soojusefekt on negatiivne). HCl lahustumissoojuse absoluutväärtus on ebatavaliselt suur, mida seletatakse lahustunud aine ja lahusti tugeva omavahelise keemilise toimega. Keemilise mõjustuse puudumisel lahusti ja lahustunud aine osakeste vahel võib tahke aine lahustumissoojust pidada praktiliselt võrdseks tema sulamissoojusega, sest lahustumisel tuleb nagu sulamiselgi kulutada energiat osakestevaheliste tõmbejõudude ületamiseks ja kristallivõre lõhkumiseks. Teiselt poolt tuleb paljudel juhtudel arvestada ka ioonide ja molekulide solvatatsiooni, mille korral eraldub soojust. Tahke aine lahustumissoojuse määrab seega kristallivõre lõhkumise energia ja solvatatsioonienergia vahekord.

LiCl lahustumisel vees esinevaid termilisi efekte iseloomustab entalpiadiagramm joonisel 38. LiCl hüdratatsioonisoojus (soojusefekt ioonide üleminekul gaasifaasist vesilahusesse) ΔH_h ületab arvuliselt kristallivõre lõhkumise soojusefekti (kristallivõre ental-

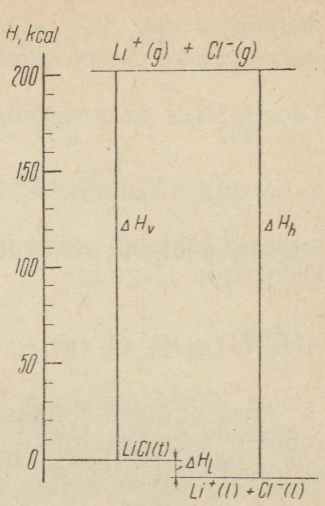
---

* Sümbolit aq kasutatakse väga suure veekoguse märkimiseks, nii et vee lisamine saadud lahusele ei kutsu enam esile soojuse eraldumist ega neeldumist.

pia) ΔH_v. Seetõttu on LiCl lahustumissoojus negatiivne: $\Delta H_l = -9$ *kcal/mool.*

Võrdluseks toome ΔH_l väärtused NaCl ja KCl korral: esimesel juhul $\Delta H_l = 1$ *kcal/mool*, teisel juhul $\Delta H_l = 4{,}2$ *kcal/mool.* Lahustumissoojuse selline muutumine on tingitud katiooni hüdratatsiooni märgatavast vähenemisest reas Li^+, Na^+, K^+.

Eksperimentaalselt määratud suuruste ΔH_h ja ΔH_l abil on võimalik leida tahke aine kristallivõre energiat.



Joonis 38. Entalpiadiagramm LiCl lahustumissoojuse määramiseks.

d. Keemilised reaktsioonid lahustes

Tugevasti lahjendatud lahuses võib KBr ja $AgNO_3$ reaktsiooni esitada võrrandiga

$$Ag^+(l) + Br^-(l) = AgBr(t), \quad \Delta H = -20{,}19 \text{ kcal.}$$

Soojusefekt ei olene võetud hõbedasoola anioonist ega bromiidiooniga seotud katioonist.

Samuti väljendab võrrand

$$H^+(l) + OH^-(l) = H_2O(v), \quad \Delta H^\circ_{298} = -13{,}36 \text{ kcal}$$

tugeva happe ja tugeva aluse vahelist neutralisatsioonireaktsiooni, sõltumata reageerivate ainete keemilisest koostisest.* Teisiti on olukord nõrga happe või aluse neutralisatsiooniga, mille korral soojusefekt on üldiselt väiksem nõrga komponendi dissotsieerimiseks kuluva energia tõttu.

Toodud näidetest selgub, et lahustes kulgevate reaktsioonide soojusefektide arvutamisel on otstarbekohane kasutada üksikute ioonide suhtelisi tekkeentalpiaid. Neid suurusi ei saa mõõta, sest igas lahuses esinevad koos katioonid ja anioonid, mis avaldavad ühist toimet. Et üksikute ioonide tekkeentalpiaid siiski arvuliselt esitada, tuleb leppeliselt kindlaks määrata tekkeentalpiate skaala algpunkt. Selleks on võetud iooni $H^+(l)$ tekkeentalpia, mis loetakse nulliks ja mille suhtes antakse teised suurused.

Sidudes võrrandid

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(v), \quad \Delta H^\circ_{298} = -68{,}32 \text{ kcal}$$

ja

$$H^+(l) + OH^-(l) = H_2O(v), \quad \Delta H^\circ_{298} = -13{,}36 \text{ kcal,}$$

leiame ioonide H^+ ja OH^- summaarse tekkeentalpia:

* Siin ja edaspidi tähistatakse vesinikiooni lihtsustatult sümboliga H^+.

$$H_2\,(g)+\frac{1}{2}O_2\,(g)=H^+\,(l)+OH^-\,(l),\quad \Delta H^\circ_{298}=-54{,}96\ kcal.$$

Toome sisse normeerimistingimuse

$$\frac{1}{2}H_2\,(g)+aq=H^+\,(l)+\bar{e},\quad \Delta H^\circ_{298}=0,$$

milles $\bar{e}$ tähistab elektroni. Järelikult on iooni OH^- suhteline tekkeentalpia järgmine:

$$\frac{1}{2}H_2\,(g)+\frac{1}{2}O_2\,(g)+aq+\bar{e}=OH^-\,(l),\quad \Delta H^\circ_{298}=-54{,}96\ kcal.$$

Analoogiliselt leitakse termokeemiliste arvutuste teel ka teiste ioonide tekkeentalpiate väärtused. Mõningate ioonide standardsed tekkeentalpiad on toodud tabelis 10.

Tabel 10

MÕNINGATE IOONIDE TEKKEENTALPIAD VESILAHUSES

(*kcal/g-ioon*)

Ioon	ΔH°_{298}	Ioon	ΔH°_{298}
H^+	0,00	OH^-	—54,96
Li^+	—66,55	F^-	—78,66
Na^+	—57,28	Cl^-	—40,02
K^+	—60,04	Br^-	—28,90
Ca^{2+}	—129,77	S^{2-}	10,0
Ag^+	25,31	SO_4^{2-}	—216,9
Zn^{2+}	—36,43	NO_3^-	—49,37
Cu^{2+}	15,39		

10. REAKTSIOONI SOOJUSEFEKTI OLENEVUS TEMPERATUURIST

Seni vaatlesime termilisi efekte reaktsiooni kulgemisel mingil püsival temperatuuril (näiteks 25° C juures). Soojusefektide ümberarvutamisel ühelt temperatuurilt teisele on tarvis arvesse võtta ΔH olenevust temperatuurist.

Reaktsioonientalpiat saab avaldada süsteemi entalpiate vahest algolekus (süsteemis on ainult lähteained) H_i ja lõppolekus (ainult produktid) H_j:

$$\Delta H=H_j-H_i.$$

Diferentseerides

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial H_j}{\partial T}\right)_p-\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_p$$

ja asendades tuletised vastavalt võrrandile (IV, 14) süsteemi summaarsete soojusmahtuvustega alg- ja lõppolekus, saame avaldise

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = (C_p)_j - (C_p)_i = \Delta C_p, \qquad (IV, 32)$$

kus ΔC_p tähistab süsteemi soojusmahtuvuse muutust reaktsiooni lõpuni kulgemise tõttu.

Kasutades analoogilist mõttekäiku, võime kirjutada protsessi jaoks konstantsel ruumalal

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_v = \Delta C_v. \qquad (IV, 33)$$

Võrrandid (IV, 32, 33) väljendavad matemaatiliselt saksa teadlase G. R. Kirchhoffi poolt 1858. a. leitud seaduspärasust: *keemilise reaktsiooni soojusefekti temperatuurikoefitsient on arvuliselt võrdne reaktsioonist osavõtvate ainete molaarsete soojusmahtuvuste algebralise summaga, milles produktide soojusmahtuvused loetakse positiivseteks, lähteainete omad negatiivseteks ja arvestatakse reaktsioonivõrrandi stöhhiomeetrilisi koefitsiente.*

Soojusefektide ümberarvutamisel kasutatakse mitmesuguse kujuga integraalseid võrrandeid. Väikese temperatuuriintervalli korral võib võtta $\Delta C_p = const$, millest pärast võrrandi (IV, 32) integreerimist saadakse

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1). \qquad (IV, 34)$$

ΔH_1 ja ΔH_2 on soojusefektid temperatuuridel T_1 ja T_2.

Kui välja jätta väga madalad temperatuurid, millega keemias tavaliselt kokku puutuda ei tule, on aine soojusmahtuvuse sõltuvus temperatuurist ligikaudselt väljendatav ühega järgmistest võrranditest:

$$C_p = a + bT + cT^2 \qquad (IV, 35)$$

või

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \qquad (IV, 36)$$

kus a, b, c ja c′ on ainele iseloomulikud katseliselt määratud konstandid (antakse termodünaamiliste suuruste tabelites). Võrrandite kasutamisel tuleb arvestada, et antud aine korral on C_p võrrand konstantide teatavate väärtustega õige vaid ühe agregaatoleku piires.

Diferentsiaalvõrrandile (IV, 32) vastab integraalne kuju

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \qquad (IV, 37)$$

Kui väljendame ainete soojusmahtuvused ühel juhul astmereaga (IV, 35) ja teisel juhul reaga (IV, 36) ning arvutame ja

asendame ΔC_p, saame võrrandist (IV, 37) pärast integreerimist vastavalt

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta c (T_2^3 - T_1^3) \quad \text{(IV, 38)}$$

ja

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta b (T_2^2 - T_1^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad \text{(IV, 39)}$$

kus Δa, Δb, Δc ja $\Delta c'$ on ΔC_p avaldise vastavad koefitsiendid.

Võttes $T_1 = 298°$ ja $T_2 = T$ ning $\Delta H_1 = \Delta H_{298}$ ja $\Delta H_2 = \Delta H_T$, saame võrrandid (IV, 38, 39) kirjutada ka kujul

$$\Delta H_T = \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + const, \quad \text{(IV, 40)}$$

$$\Delta H_T = \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \Delta c' \frac{1}{T} + const. \quad \text{(IV, 41)}$$

Konstant võrrandites (IV, 40, 41) võtab kokku kõik avaldiste (IV, 38, 39) liikmed, mis vastavad temperatuurile $T_1 = 298°$. Võrrandites (IV, 40, 41) on reaktsiooni soojusefekt antud temperatuuri funktsioonina. Kui avaldise $\Delta H = f(T)$ kuju on teada, saab antud reaktsiooni korral sellest leida soojusefekti mistahes temperatuuril (piirides, kus reaktsioonist osavõtvate ainete agregaatolekud ei muutu).

V. TERMODÜNAAMIKA II JA III PÕHISEADUS. ENTROOPIA

1. TERMODÜNAAMIKA II SEADUSE PÕHIMÕTE

On teada, et kõik protsessid looduses toimuvad iseenesest (s. t. välise jõu mõjuta) vaid ühes suunas, kuigi termodünaamika I seadus ei keelaks nende kulgemist ka vastassuunas. Igasugust iseenesest toimuvat protsessi võib põhimõtteliselt kasutada töö saamiseks. Protsessi tulemusena läheb süsteem üle tasakaaluolekusse ja kaotab võime teha tööd.

Võtame näiteks energia tootmise hüdroelektrijaamades. Siin kasutatakse töö saamiseks vee spontaanset tendentsi voolata kõrgemalt tasemelt madalamale tasemele. Soojusmasin teeb tööd soojuse iseenesliku ülekandumise arvel kõrgema temperatuuriga kehalt («soojendajalt») madalama temperatuuriga kehale («jahutajale»). Kui «soojendaja» ja «jahutaja» temperatuurid võrdsustuvad, siis termilise tasakaalu tõttu masin tööd teha ei saa. Sel-

leks et viia soojust vastassuunas, külmemalt kehalt soojemale, tuleb kulutada energiat. Võime tuua veel näiteid ühesuunalistest protsessidest: gaas levib kõrgema rõhuga alalt madalama rõhuga alale, vedelikud segunevad üksteisega, moodustades lahuse. Pärast nende protsesside toimumist ei saa süsteem iseenesest lähteolekusse tagasi pöörduda. Seega saavutab reaalsete protsesside kulgemisel süsteem lõpuks tasakaaluoleku, millest ta oma jõududega enam väljuda ei suuda.

Kujutlus tasakaalust on eriti oluline keemias, sest ta võimaldab öelda, millised ained omavahel reageerivad ja milline on selle reaktsiooni tulemus. Näiteks teame, et kõrgemal temperatuuril reageerivad vesinik ja hapnik enamasti plahvatusega, katalüsaatori juuresolekul kulgeb aga reaktsioon väga kiiresti juba tavalisel temperatuuril. Reaktsiooni abil galvaanielemendis saame toota elektrienergiat 3,65 *kWh* ühe kilogrammi vesiniku kohta. Reaktsiooni produkt H_2O on aga nendes tingimustes täiesti püsiv. Tema lagundamine vesinikuks ja hapnikuks on võimalik näiteks elektrolüüsil, kuid selleks tuleb kulutada energiat. Neid asjaolusid on lihtne seletada, kui arvestada, et keemiline tasakaal

$$2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$$

on nihutatud täiesti paremale.

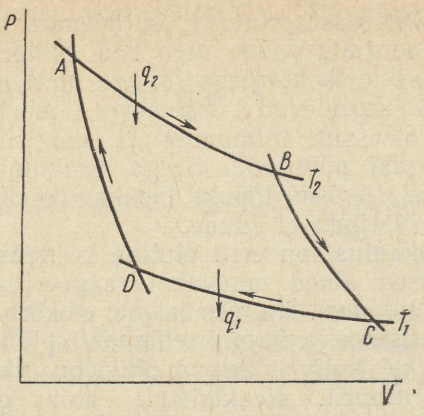
Protsesside suuna ja tasakaaluoleku kindlakstegemine põhineb termodünaamika II seadusel. Seda seadust on sõnastatud mitut moodi. Esitame kaks tähtsamat sõnastust.

W. Thomson-Kelvin sõnastas 1851. a. seaduse II liiki *perpetuum mobile* võimatuse kaudu: *ei ole võimalik luua masinat, mis püsival temperatuuril muudaks keskkonna soojust tööks pidevalt.* Muidugi on võimalik soojust üks kord tööks muuta, nagu see toimus näiteks ideaalse gaasi isotermilisel paisumisel. Selleks et gaas saaks pidevalt teha tööd neelatud soojuse arvel, on tarvis paisunud gaas vahepeal kokku suruda, milleks kulutatakse kogu saadud töö.

R. Clausius sõnastas 1850. a. termodünaamika II seaduse järgmiselt: *tööd kulutamata ei saa soojust üle viia külmemalt kehalt soojemale kehale.*

2. CARNOT' RINGPROTSESS

Termodünaamika II seadusele rakenduslikult sobivama vormi andmiseks on otstarbekohane käsitleda soojuse osalist muutmist tööks nn. soojusmasinate abil. 1824. a. vaatles N. L. S. Carnot soojusmasina töötsükli idealiseeritud mudelina erilist ringprotsessi, milles töötav keha (näit. gaas) teeb läbi isotermilise ja adiabaatilise paisumise ning seejärel isotermilise ja adiabaatilise kokkusurumise. Carnot' ringprotsess on pöörduv, mille vältel süsteem ei kaldu kõrvale tasakaaluolekust. Vaatlusalune soojusmasin ei ole praktiline seadeldis, kuid järgnev analüüs omab suurt



Joonis 39. Carnot' ringprotsess.

tähtsust aurumasinate ja sisepõlemismootorite töötingimuste väljaselgitamisel.

Carnot' ringprotsessi graafik P, V-tasandil on toodud joonisel 39. Töötava keha isotermiline paisumine kõrgemal temperatuuril T_2 on seotud soojuse q_2 ülekandega soojendusreservuaarist. Madalamal temperatuuril T_1 toimuval isotermilisel kokkusurumisel annab töötav keha jahutusreservuaarile soojushulga q_1. Seega on ringprotsessi ainukeseks tulemuseks soojuse ülekanne ühest reservuaarist (temperatuuriga T_2) teise reservuaari (temperatuuriga T_1) ja teatud hulga töö w tegemine. Et töötav keha jõuab pärast ringprotsessi ABCDA sooritamist tagasi lähteasendisse A, siis $\Delta U = 0$ ja termodünaamika I seaduse põhjal

$$q_2 + q_1 = w. \qquad (V, 1)$$

Carnot' soojusmasina kasutegur defineeritakse suhtena

$$\eta = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 + q_1}{q_2}. \qquad (V, 2)$$

On võimalik näidata, et Carnot' ringprotsessi kasutegur ei sõltu töötava keha iseloomust, vaid ainult temperatuuride vahest, milles keha töötab (Carnot' teoreem).

Tuletuskäigu lihtsustamiseks on otstarbekas valida töötavaks kehaks 1 mool ideaalset gaasi. Avaldisest (V, 2) on näha, et ringprotsessi kasuteguri leidmisel on tarvis arvestada ainult isotermilist paisumist AB ja isotermilist kokkusurumist CD (adiabaatiliste protsesside BC ja DA tööefektid on võrdvastupidised ja langevad seetõttu arvestusest välja).

Võrrandi (IV, 19) kohaselt saame isotermiliste protsesside tööefektid esitada avaldistega

$$w_2 = q_2 = RT_2 \ln \frac{V_B}{V_A}, \qquad (V, 3)$$

$$w_1 = q_1 = RT_1 \ln \frac{V_D}{V_C}, \qquad (V, 4)$$

kus V_A tähistab gaasi ruumala algolekus (punkt A), V_B — sedasama isotermilise paisumise lõppedes (punkt B) jne.

Ringprotsessi adiabaatilistele staadiumidele rakendame ideaalse gaasi adiabaadi võrrandit (IV, 22), mille järgi

$$T_1 V_C^{\gamma-1} = T_2 V_B^{\gamma-1}$$

ja

$$T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}.$$

Jagades esimese võrrandi teisega ja võttes $\gamma - 1$ astme juure, saame võrduse

$$\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}. \qquad (V, 5)$$

Pärast q_1 ja q_2 avaldiste (V, 3, 4) asendamist võrrandis (V, 2) ja viimase lihtsustamist, arvestades võrdust (V, 5), leiame kasuteguri jaoks võrrandi

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \qquad (V, 6)$$

On lihtne veenduda selles, et saadud tulemus on kooskõlas termodünaamika II seadusega. Kõikidel soojusmasinatel, mis kasutavad jahutusreservuaari temperatuuriga üle absoluutse nulltemperatuuri $T_1 > 0$ ($T_1 = 0$ ei ole aga võimalik), on võrrandi (V, 6) põhjal ühest väiksem kasutegur. Seega muudavad soojusmasinad vaid osa soojendusreservuaarist võetud soojusest tööks, ja et ringprotsess oleks võimalik, peavad nad ülejäänud soojuse andma jahutusreservuaarile. See mõttekäik näitab II liiki *perpetuum mobile* võimatust.

Clausiuse sõnastuse kinnitamiseks kujutleme vastupidist Carnot' ringprotsessi, milles töötav keha läbib olekud järjekorras ADCBA (joon. 39). Nüüd on tegemist külmutusmasinaga, mis võtab soojust q_1 madalama temperatuuriga reservuaarist ja annab soojushulga q_2 kõrgema temperatuuriga reservuaari. Et q_2 on negatiivne ja absoluutväärtuselt suurem kui q_1, siis on avaldise (V, 1) kohaselt ka $w < 0$. Seega tuleb soojuse ülekandmiseks madalamalt temperatuurilt kõrgemale temperatuurile kulutada tööd.

Termodünaamika II seadus aitab iseloomustada seadmeid, milles soojus muundub tööks. Oletame näiteks, et aurumasin töötab temperatuurivahemikus 125° ja 25° C. Vastava Carnot' soojusmasina kasutegur

$$\eta = \frac{398 - 298}{398} \cdot 100 = 25\%.$$

Igast aurule antud 4 džaulist saadakse tööd ekvivalentselt vaid 1 džaulile, 3 *J* aga antakse soojusena ümbrusele. See on kasuteguri maksimaalne väärtus, mille saavutaksime, kui suudaksime protsessid läbi viia pöörduvalt. Praktiliselt ei saa energia lisakadusid kunagi vältida, mistõttu soojusmasinate tegelikud kasutegurid on veel madalamad. Kasuteguri avaldisest (V, 6) saab mõistetavaks, miks kõrge temperatuuriga sisepõlemismootorid ja kõrge aurutemperatuuriga ning -rõhuga aurumasinad on efektiivsemad.

3. ENTROOPIA

Carnot' ringprotsessi tähtsus füüsikalises keemias on seotud eeskätt võimalusega defineerida selle protsessi abil uut termodünaamilist funktsiooni — *entroopiat.*

Ühendades kasuteguri avaldised (V, 2) ja (V, 6), saame võrduse

$$\frac{q_2 + q_1}{q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}, \qquad (V, 7)$$

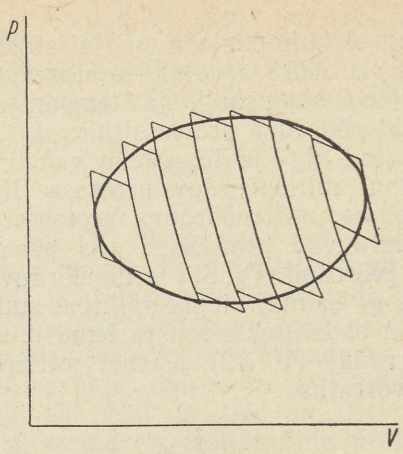
mida on lihtne teisendada võrrandiks

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0. \qquad (V, 8)$$

Kui soojusmasin on töötsükli vältel kontaktis paljude väliskeskkonna kehadega (soojusmahutitega), millega temperatuuridel T_i pöörduvalt vahetatakse soojushulgad q_i, väljendab soojuse tööks muutumise seaduspärasusi avaldise (V, 8) üldistus

$$\sum \frac{q_i}{T_i} = 0. \qquad (V, 9)$$

Igasugust keha oleku muutumist võib vaadelda lõpmata paljude ja lõpmata väikeste isotermiliste ning adiabaatiliste protsesside kogumina, milles isotermilised ja adiabaatilised protsessid vahelduvad üksteisega. Seda arvestades võib suvalise pöörduva ringprotsessi asendada lõpmata paljude Carnot' ringprotsesside kogumiga, kus töötav keha vahetab igas isotermilises osas ümbrusega



Joonis 40. Ringprotsessi lahutamine Carnot' protsessideks.

soojushulga ∂q_r temperatuuril T.* Ringprotsessi asendamist isotermiliste ja adiabaatiliste staadiumide jadaga iseloomustab joonis 40.

Eeltoodu põhjal võib suvalise ringprotsessi korral summeerimise võrrandis (V, 9) asendada integreerimisega üle kinnise kontuuri

$$\oint \frac{\partial q_r}{T} = 0. \qquad (V, 10)$$

Viimase võrrandi põhjal on jagatis $\partial q_r/T$ täisdiferentsiaal ja järelikult peab olemas olema olekufunktsioon S, mis rahuldab tingimust

$$\frac{\partial q_r}{T} = dS. \qquad (V, 11)$$

Funktsiooni S nimetatakse *entroopiaks.*

Entroopia definitsioonavaldis on aluseks entroopia muutuse arvutamisel. Integreerides võrrandit (V, 11) mingist olekust 1 olekusse 2 viivat üleminekuteed mööda (oletades, et üleminek on pöörduv), saame üldise avaldise entroopia erinevuse jaoks olekutes 1 ja 2:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\partial q_r}{T}. \qquad (V, 12)$$

* Indeks r märgib pöörduvat, ir aga mittepöörduvat protsessi.

Et entroopia on olekufunktsioon, siis ei sõltu tema muutus ΔS protsessist. Tähtis on, et ΔS arvutamise aluseks oleksid pöörduval üleminekul mõõdetud soojushulk ja temperatuur, sest võrrand (V, 12) kehtib vaid pöörduva protsessi korral.

Oletame, et antud alg- ja lõppoleku vahel kulgeb ühel juhul pööduv, teisel juhul mittepöörduv protsess. Et ΔU on mõlema protsessi korral sama, mittepöörduva protsessi töö on aga alati väiksem tööst pöörduvas protsessis, siis peab termodünaamika I seaduse põhjal [võrrand (IV, 5)] mittepöörduvas protsessis ülekantud soojushulk q_{ir} samuti olema väiksem suurusest q_r.

Et entroopia on olekufunktsioon ja tema muutus ei sõltu protsessist, tuleb võrrandi (V, 12) asemel mittepöörduva protsessi korral kirjutada võrratus

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\partial q_{ir}}{T}. \qquad (V, 13)$$

Mittepöörduvas protsessis ülekantud soojushulk q_{ir} on täpselt defineerimata suurus, mida ei saa entroopia muutuse arvutamisel kasutada.

Adiabaatilises protsessis soojust süsteemi ei sisene ega ka välju sealt. Võrrandite (V, 12) ja (V, 13) põhjal on termiliselt isoleeritud süsteemis toimuva protsessi korral entroopia muutus võrdne nulliga (protsess on pöörduv):

$$\Delta S = 0 \qquad (V, 14)$$

või suurem nullist (protsess on mittepöörduv):

$$\Delta S > 0. \qquad (V, 15)$$

Kõik reaalsed iseenesest toimuvad protsessid on rohkem või vähem mittepöörduvad. Seega kasvab isoleeritud süsteemi entroopia, kui temas kulgeb iseeneslik protsess. Viimast tingimust $\Delta S > 0$ loetakse protsessi iseeneslikkuse kriteeriumiks isoleeritud süsteemis. Järelikult isoleeritud süsteemi entroopia kasvab reaalse ühesuunalise protsessi kulgemisel ja saavutab maksimaalse väärtuse, kui süsteemis saabub tasakaal ning ühesuunalised protsessid lakkavad.

4. ENTROOPIA MUUTUMINE PÖÖRDUVAS PROTSESSIS

Aine üleminek kahe tasakaalus oleva faasi vahel on isotermiline protsess, mida võib läbi viia pöörduvalt. Tahke aine sulamine sulamistemperatuuril, vedelike aurustumine, kui aine osarõhk on võrdne küllastatud aururõhuga, üleminek kahe tahke faasi vahel teisendite muundumistemperatuuril — need on näited isotermi-

listest protsessidest, mille suuna võib muuta esialgsele vastupidiseks keha temperatuuri lõpmata väikesel muutmisel. Nende protsesside korral leitakse entroopia muutus võrrandist

$$\Delta S = \frac{q_r}{T}, \qquad (V, 16)$$

mis saadakse võrrandi (V, 12) parema poole integreerimisel, kusjuures on arvestatud temperatuuri konstantsust.

Võrrandi (V, 16) põhjal on lihtne arvutada faasiliste muundumiste entroopiaid faasilise ülemineku soojusefekti jagamisel ülemineku absoluutse temperatuuriga. Väljendades soojusefekti kalorites mooli kohta, saame entroopia mõõtühikuks (lühendatult *e. ü.*) *cal/mool·deg*. Et vesi ja jää on 0° C juures omavahel tasakaalus ning sulamine on isotermiline protsess, leitakse jää sulamisentroopia ΔS_s temperatuuril 0° C sulamissoojuse $\Delta H_s = 80$ *cal/g* väärtusest:

$$\Delta S_s = S_{H_2O(v),\,273°} - S_{H_2O(t),\,273°} = \frac{18 \cdot 80}{273} = 5{,}27 \text{ } e.\,ü.$$

Analoogiliselt saab leida 1 mooli vee aurustumisentroopia

$$\Delta S_a = S_{H_2O(g),\,373°} - S_{H_2O(v),\,373°} = \frac{18 \cdot 539}{373} = 26{,}0 \text{ } e.\,ü.$$

Siin on vee aurustumissoojus $\Delta H_a = 539$ *cal/g*.

Jää sulamiseks või vee aurustumiseks vajalik soojus saadakse ümbritsevast väliskeskkonnast (näiteks soojusmahutist). Seega on väliskeskkonna entroopia muutus aine faasilise muundumise korral võrdne ja vastasmärgiline süsteemi entroopia muutusega. Süsteemi ja väliskeskkonna jaoks kokku $\Delta S = 0$, mis on kooskõlas avaldisega (V, 14).

Keha entroopia juurdekasvu temperatuuri tõusmisel saab samuti arvutada avaldisest (V, 12) lähtudes. Kui temperatuur muutub aeglaselt, on soojuse ülekanne väliskeskkonnast kehale pööratav ja leitav seosest $\partial q_r = C\,dT$, kus C on keha soojusmahtuvus. Soojusmahtuvuse konstantsuse korral arvutatakse entroopia muutus temperatuuri muutumisel T_1-st T_2-ni võrrandist

$$\Delta S_t = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}. \qquad (V, 17)$$

Keha soojusmahtuvuse muutumisel temperatuuri tõustes tuleb võrrandisse (V, 17) enne integreerimist viia vastav soojusmahtuvuse temperatuurist sõltuvuse avaldis (IV, 35, 36) .

Näiteks avaldatakse entroopia muutus vee soojendamisel temperatuurilt 0° C kuni 100° C järgmiselt:

$$\Delta S_t = S_{H_2O(v),\,373^\circ} - S_{H_2O(v),\,273^\circ} =$$

$$= C \ln \frac{373}{273} = 18 \cdot 1 \cdot 2{,}3 \log \frac{373}{273} = 5{,}62 \ e.\ ü.$$

Toodud arvutusnäidete varal saame leida entroopia muutuse 1 mooli jää üleminekul temperatuurilt 0° C auruks keemistemperatuuril 100° C:

$$\Delta S = \Delta S_s + \Delta S_t + \Delta S_a = 5{,}27 + 5{,}62 + 26{,}0 = 36{,}89 \ e.\ ü.$$

Käesolevas punktis toodud valemitest ja näidetest ilmneb, et sulamisel või aurustumisel aine entroopia alati kasvab. Samuti kasvab entroopia keha temperatuuri tõstmisel. Nende seaduspärasuste tõlgendamisel lähtume kujutlusest, mille järgi entroopiat vaadeldakse korrapäratuse mõõduna süsteemis. Tahkes aines on molekulid, ioonid või aatomid paigutunud kristallivõres kindla korra järgi. Gaasi molekulide paigutus ja liikumine on korrapäratu. Vahepealsed omadused on vedelikel, mille molekulid ei moodusta küll kindlat ruumvõret, kuid nende paigutuses täheldatakse teatud korrapära (eriti madalamatel temperatuuridel). Ühe agregaatoleku piires on molekulide liikumise korrapäratus kõrgematel temperatuuridel alati suurem kui madalatel temperatuuridel.

Järgmise käsitluse seisukohalt on oluline esitada võrrandid ideaalse gaasi paisumis- (kokkusurumis-)protsessi entroopiamuutuse arvutamiseks. Ühendades termodünaamika I ja II seaduse analüütilised avaldised (IV, 18) ja (V, 11), saame 1 mooli ideaalse gaasi jaoks avaldise

$$dS = \frac{P dV + C_v dT}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}. \quad (V, 18)$$

Toodud diferentsiaalavaldise integreerimisel (arvestades asjaolu, et $C_p = const$ ja $C_v = const$), tuletatakse võrrandid ΔS arvutamiseks eri parameetrite kaudu, näiteks

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (V, 19)$$

või

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (V, 19)$$

Entroopia muutus gaasi oleku muutumisel mingi parameetri konstantsuse korral arvutatakse lihtsamaist võrrandeist

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{(protsess on isotermiline)}, \quad (V, 20)$$

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{(protsess on isokooriline)}, \qquad (V, 21)$$

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{(protsess on isobaariline)}. \qquad (V, 22)$$

Avaldisest (V, 19) on näha, et ideaalse gaasi paisumisel tema entroopia kasvab. Reaalse gaasi entroopia samuti kasvab gaasi pöörduval paisumisel, kuid ΔS väärtuse leidmine on keerukam, sest tuleb arvestada reaalse gaasi olekuvõrrandit ja soojusmahtuvuste võimalikku sõltuvust temperatuurist.

5. ENTROOPIA MUUTUMINE MITTEPÖÖRDUVAS PROTSESSIS

Entroopia muutumist mittepöörduvas protsessis võib leida juhul, kui protsessi antud alg- ja lõppoleku vahel saab kujutleda pöörduvalt kulgevana. Näiteks arvutame entroopia muutuse 1 mooli vee külmumisel —10° C juures. Sellel temperatuuril ei ole vee ja jää vahel tasakaalu ning jää otsene tekkimine on neis tingimustes mittepöörduv protsess. ΔS arvutamiseks vaatleme allajahutatud vee külmumist järgmiste pöörduvate protsesside resultaadina: esmalt soojendame —10° C juures võetud vee 0° C-ni, seejärel laseme veel külmuda temperatuuril 0° C ja jahutame tekkinud jää —10° C-ni.

Kasutades valemeid (V, 16, 17), saame leida entroopia muutused üksikutes mõttelise protsessi staadiumides ja nende summeerimisel üldise entroopiamuutuse:

$$\Delta S = 18 \cdot 1 \cdot 2{,}3 \log \frac{273}{263} + \frac{18 \cdot (-80)}{273} + 18 \cdot 0{,}5 \cdot 2{,}3 \log \frac{263}{273} =$$

$$= 0{,}67 - 5{,}27 - 0{,}34 = -4{,}94 \ e.\ ü.$$

Antud temperatuuridel võib vee erisoojuseks võtta 1 ja jää erisoojuseks 0,5 *cal/g·deg*.

Entroopia vähenemine protsessides, mis on seotud energia eraldumisega (kristallisatsioon, kondensatsioon), ei ole vastuolus termodünaamika II seadusega. Seaduse rakendamisel tuleb arvesse võtta ka süsteemi soojusvahetust ümbrusega. Toodud näites võtab vee külmumisel eralduva soojuse vastu soojusmahuti väliskeskkonnas. Kui soojusmahuti on suur, ei muuda vee tahkumissoojus praktiliselt tema temperatuuri. Oletame, et mahuti temperatuur on —10° C. Selle entroopia muutub siis suuruse võrra

$$\Delta S = \frac{18 \cdot 74{,}6}{263} = 5{,}10 \ e.\ ü.,$$

kus vee sulamissoojus —10° C juures on 74,6 *cal/g*.

Süsteemi ja väliskeskkonna summaarne entroopiamuutus on antud juhul järgmine:

$$\Delta S = 5{,}10 - 4{,}93 = 0{,}17 \text{ } e.\ ü.$$

See tulemus on kooskõlas kujutlusega, et süsteem ja väliskeskkond koos moodustavad isoleeritud süsteemi, mille entroopia peab kasvama mistahes mittepöörduva protsessi korral.

Põhimõtet, mille järgi *isoleeritud süsteemis toimuval spontaansel protsessil peab entroopia kasvama,* nimetatakse *entroopia kasvu seaduseks.* Selle seaduse kehtivuse kohta võib tuua väga mitmesuguseid näiteid.

Soojuse q üleminekul soojemalt kehalt (temperatuuriga T_1) külmemale kehale (temperatuuriga T_2) muutub esimese keha entroopia ΔS_1 ja teise keha entroopia ΔS_2 võrra. Üldine entroopiamuutus

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{q}{T_1} + \frac{q}{T_2}$$

on positiivne suurus, sest $T_1 > T_2$. On lihtne veenduda selles, et gaasi paisumine, keemiline reaktsioon ja teised iseeneslikud protsessid põhjustavad süsteemi ja temaga termilises kontaktis oleva väliskeskkonna koguentroopia kasvu.

Suuri teeneid entroopia mõiste kasutuselevõtmisel (1865. a.) ja selle kasuliku funktsiooni omaduste selgitamisel on saksa füüsikul R. Clausiusel. Entroopia kasvu põhimõtte avastajana tegi Clausius ise sellest põhimõttest ometi ka ebaõigeid järeldusi. Nii vaatles ta kogu universumit isoleeritud termodünaamilise süsteemina, milles mittepöörduvate protsesside kulgemise tõttu entroopia pidevalt kasvab, lähenedes maksimumile. Et entroopia mõõdab energia hajumise astet, siis tähendab entroopia kasv võimaluste vähenemist töö saamiseks energia ülekande protsessides. Mittepöörduvate protsesside ühesuunalisuse tõttu peaks universum lõppude lõpuks saavutama absoluutse termilise tasakaalu («soojusliku surma») oleku, kus energia mistahes muundumised saavad võimatuks.

Clausiuse idealistlike järelduste vastu astusid välja nii materialistlikel positsioonidel olevad füüsikud (näiteks L. Boltzmann) kui ka filosoofid — dialektilised materialistid (F. Engels). Clausiuse viga seisnes selles, et ta rakendas ajaliselt ja ruumiliselt piiratud kogemusest tuletatud seadust lõpmatule universumile, mida ei saa kuidagi pidada termodünaamiliseks süsteemiks. Teaduslikud avastused on korduvalt tõestanud energia kontsentreerumisprotsesside olemasolu universumis, mis põhjustavad entroopia vähenemist. Teiselt poolt tähendab termodünaamika II seaduse absoluutiseerimine mateeria liikumisvormide jäävuse, seega ka energia jäävuse ja muundumise seaduse eitamist. «Soojusliku surma» kontseptsioon

ei tähenda mitte ainult mateeria liikumise lakkamist teataval universumi arenguastmel, vaid ta on paratamatult seotud oletusega, et universum koos mittepöörduvate protsesside kulgemise võimalikkusega on loodud mingi väljaspool oleva jõu tegevuse tulemusena. On ilmne, et küsimuse niisugune käsitlus ei ole teaduslikult põhjendatud ja on vastuolus dialektilise materialismi põhimõtetega. Clausiuse järelduste täielik alusetus ilmneb ka termodünaamika II seaduse statistilisel tõlgendamisel, mille alused formuleeris L. Boltzmann.

6. TERMODÜNAAMIKA II SEADUSE STATISTILINE TÕLGENDUS

Reaalsete protsesside ühesuunalisuse (mittepöörduvuse) põhjust tuleb otsida aine molekulaarses ehituses. Võtame lihtsa näite. Olgu vaheseinaga poolitatud gaasimahuti üks pool täidetud gaasiga, teine mitte. Vaheseina eemaldamisel liiguvad molekulid ka anuma teise poolde ja teatud aja pärast saabub tasakaal, millele vastab molekulide ühtlane jaotumine mõlema mahutipoole vahel. On tühiselt väikese tõenäosusega, et molekulid oma pidevas ja korrapäratus liikumises jälle koguneksid ainult ühte mahutipoolde.* Molekulide ühtlane jaotumine kogu ruumalas on aga suure tõenäosusega, mistõttu gaasi paisumine tühjusse ongi mittepöörduv protsess.

Eelöeldu põhjal võime teha järelduse, et süsteemi igale olekule vastab kindel tõenäosus. Protsessid kulgevad iseenesest tõenäosuse kasvu suunas, maksimaalse tõenäosusega on süsteemi tasakaaluolek. Seega võime öelda, et tõenäosus on kriteerium, mis määrab protsessi suuna ja tasakaaluoleku.

Matemaatilise tõenäosuse asemel kasutatakse termodünaamikas tavaliselt *termodünaamilist tõenäosust*. Teatud siseenergia väärtusega iseloomustatud süsteemi olek (nn. makroolek) võib realiseeruda mitmesuguse energiajaotuse juures üksikute molekulide vahel (s. t. erisuguste mikroolekute kaudu). Termodünaamiliseks tõenäosuseks W nimetataksegi mikroolekute arvu, mille abil saab teostada antud makroolekut. Kui kõik mikroolekud esinevad võrdse tõenäosusega, on süsteemi oleku tõenäosus tõepoolest seda suurem, mida suurem on võimaluste arv antud makrooleku realiseerimiseks. Et paljude osakestega süsteemi makroolekule vastab tavaliselt suur hulk mikroolekuid, on W arvulised väärtused üldiselt palju suuremad ühest.

Füüsikalise keemia kursuses on termodünaamika aluste käsit-

---

* Gaasi molekulide üheaegse viibimise tõenäosus ühes anumapooles on ühe molekuli korral 0,5, kahe molekuli korral $0{,}5 \cdot 0{,}5 = 0{,}25$, kolme molekuli korral $0{,}5 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}5 = 0{,}125$, järelikult N molekuli korral $0{,}5^N$. Et N on suur arv (meenutame, et 1 cm^3 gaasis on normaaltingimustes $2{,}7 \cdot 10^{19}$ molekuli), siis on molekulide kogunemise tõenäosus ühes anumapooles tõepoolest äärmiselt väike.

lemise üks tähtsamaid eesmärke keemilise tasakaalu tingimuste leidmine. Defineeritud suuruse W kasutamine tasakaalu arvutamisel ei ole otstarbekas juba sellepärast, et ta ei ole otseselt seotud süsteemi termiliste omadustega. Seetõttu toobki termodünaamika II põhiseadus sisse entroopiafunktsiooni, mida on võimalik arvutada erisoojusest ja faasiliste üleminekute soojusefektidest lähtudes. Entroopial on adtiivsuse omadus. Tasakaaluolekule vastab S maksimaalne väärtus. See kõik teeb entroopia kasutamise tasakaalu ja protsessi suuna iseloomustamisel otstarbekaks.

Seose entroopia ja termodünaamilise tõenäosuse vahel annab L. Boltzmanni võrrand (1896)

$$S = k \ln W, \qquad (V,23)$$

mille järgi isoleeritud süsteemi entroopia on mingis olekus (tasakaalulises või mittetasakaalulises) võrdeline selle oleku tõenäosuse logaritmiga. Võrdelisuse teguriks on Boltzmanni konstant

$$k = \frac{R}{N_A} = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J/deg.$$

Et näidata võrrandi (V, 23) vastavust entroopia definitsioonile, vaatleme näitena gaasi isotermilist paisumist olekust 1 olekusse 2. Entroopia muutus protsessis on seotud alg- ja lõppoleku tõenäosusega järgmiselt:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1}. \qquad (V, 24)$$

On kerge veenduda selles, et tõenäosuste suhe molekulide leidmiseks lõppruumalas V_2 ja nende leidmiseks algruumalas V_1 on võrdne ruumalade suhtega astmes, mis on võrdne molekulide arvuga. Seega 1 mooli korral

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{N_A} \qquad (V, 25)$$

ehk asendamisel võrrandis (V, 24)

$$\Delta S = k N_A \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (V, 26)$$

Isotermilises protsessis muutub kogu ideaalsele gaasile antud soojus paisumistööks ($\Delta U = 0$). Seega (IV, 19) kohaselt

$$q = RT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

mille asendamisel võrrandis (V, 26) saame:

$$\Delta S = \frac{q}{T}.$$

Sama tulemuse saaksime otseselt entroopia definitsioonavaldisest (V, 11) $T = const$ korral.

Boltzmanni võrrand peegeldab termodünaamika II seaduse statistilist iseloomu. Entroopia kasvu seadus ja teised järeldused II põhiseadusest näitavad vaid protsessi kõige tõenäolisemat kulgemist. Et termodünaamika käsitleb väga paljudest osakestest koosnevaid süsteeme, määrab protsessi tegeliku suuna ikka termodünaamika II seadus, sest need protsessid, mis ei ole viimasega kooskõlas, on tühiselt väikese tõenäosusega. Mikrosüsteemide korral, samuti makrosüsteemide juhuslike kõrvalekaldumiste korral keskmisest käitumisest võib protsessi tegelik suund olla täiesti erinev sellest suunast, mida lubab entroopia kasvuprintsiip. Seega kaotab kogemusest tuletatud termodünaamika II põhiseadus statistilises tõlgenduses oma absoluutsuse ja muutub tõenäosuse seaduseks.

7. TERMODÜNAAMIKA III SEADUS. ABSOLUUTSE ENTROOPIA ARVUTAMINE

Termodünaamika II seadus defineeris entroopia, andis meetodi entroopia muutuse määramiseks ning selle kaudu iseeneslike protsesside suuna ja tasakaaluoleku iseloomustamiseks. Siiski jääb II seaduse raames entroopia absoluutväärtus määramatuks. See asjaolu toob kaasa määramatuse ka keemilise tasakaalu arvutamise võrrandites. Lahenduse annab termodünaamika III seadus.

Nagu kaks esimest seadust tuleneb ka III seadus katseist, peamiselt katsetest saavutada väga madalaid temperatuure ja uurida ainete omadusi nendel temperatuuridel. Kuigi piiriliselt madalate temperatuuride saavutamise meetodid on erisugused, juhivad kõik sellekohased katsed järeldusele, et *madalaim kõikidest temperatuuridest — absoluutne nulltemperatuur — on saavutamatu.*

Vaatleme lähemalt ühte väga madalate temperatuuride saamise viisi — adiabaatilist demagnetiseerimist. Selle meetodi järgi jahutatakse paramagnetiline sool magnetväljas vedela heeliumi temperatuurini. Soolale on iseloomulik väikeste magnetitena käituvate paaristumata elektronide olemasolu. Välises magnetväljas on need väikesed magnetid kindlalt orienteeritud, mistõttu osakeste maksimaalse korrastatuse juures on soola entroopia neis tingimusis minimaalne. Magnetvälja väljalülitamisel saavad spinnid võimaluse suvaliselt orienteeruda, millega kaasneb aine entroopia kasv. Võrrandi (V, 11) kohaselt on S kasv seotud soojuse neeldumisega. Et paramagnetiline aine on ümbrusest termiliselt isoleeritud, siis võetakse vajalik soojus kristallivõre võnkliikumise energiast, mille tagajärjel kristalli temperatuur langeb. Kirjeldatud viisil on saadud madalaim seni saavutatud temperatuur (10^{-7} °K).

Üldiselt võib iga protsessi abil, mis toimub erisuguse ent-

roopiaga olekute vahel, esile kutsuda aine jahtumist. Kui S erinevused esineksid veel absoluutsel nulltemperatuuril, võiks neid põhimõtteliselt ära kasutada absoluutse nulli saavutamiseks. Seega tähendab absoluutse nulltemperatuuri saavutamatus, et eri kehade entroopiad absoluutsel nullil peavad olema ühesugused.

Kristallilistes ainetes alluvad molekulid, aatomid või ioonid soojuslikule võnkliikumisele oma tasakaaluasendite ümber. Kõrgematel temperatuuridel jaotuvad aineosakesed eri energiatasemete vahel. Sellise jaotumise võimaluste arv on määratud termodünaamilise tõenäosusega W. Temperatuuri lähenemisel absoluutsele nullile lähevad kõik molekulid üle madalaimale energiatasemele ja antud oleku realiseerimise võimaluste arv läheneb ühele. Sellele vastab võrrandi (V, 23) järgi entroopia nullväärtus.

Öeldut kokku võttes võime termodünaamika III seaduse sõnastada järgmiselt: *korrapärase kristallistruktuuriga puhta aine entroopia absoluutsel nulltemperatuuril on võrdne nulliga* ($S_0=0$). Nii sõnastas termodünaamika III seaduse M. Planck (1911).

Entroopia läheneb nullväärtusele juhul, kui ka aine soojusmahtuvus läheneb nullile madalal piirtemperatuuril. See tuleneb näiteks võrrandist

$$S=\int_0^T \frac{C}{T}\,dT, \qquad (V, 27)$$

mis on saadud avaldisest (V, 17) tingimusel $S_0=0$, kui $T=0$. Kui C ei läheneks nullile $T\to 0$ korral, peaks entroopia olema võrrandi (V, 27) kohaselt lõpmata suur, mis ei ole kooskõlas termodünaamikaga.

Ehkki soojusmahtuvusi saab eksperimentaalselt mõõta temperatuuridel üle 10—15° K, võib ka katseandmetest järeldada, et $C\to 0$, kui $T\to 0$ (vt. punkt IV, 6).

Tahkete lahuste ja mittepuhaste ainete korral on ka absoluutsel nullil võimalik realiseerida makroolekut mitmesugusel viisil eri komponentide osakeste kohtade vahetamise teel omavahel. Seepärast on nende süsteemide entroopia $T=0$ juures suurem nullist, sel ajal kui C_p ja C_v ikkagi saavad võrdseks nulliga.

Termodünaamika III seadus võimaldab absoluutset entroopiat arvutada kalorimeetriliste mõõtmiste andmetest. Selleks summeeritakse kõikide nende protsesside ΔS väärtused, mida keha peab läbi tegema, et algolekust (puhta aine tasakaaluline olek absoluutsel nulltemperatuuril), kus entroopia on null, üle minna antud temperatuurile ja rõhule vastavasse olekusse. Faasiliste üleminekute entroopiad leitakse valemi (V, 16) abil. Keha temperatuuri kasvuga kaasneva entroopia juurdekasvu arvutamisel või graafilisel määramisel kasutatakse avaldist (V, 17).

Rõhu muutumise mõju gaasi entroopiale arvestab võrrand

(V, 19). Entroopia arvutamisel tuleb arvestada S muutumist madalate temperatuuride piirkonnas, mis saadakse tavaliselt integreerimise teel graafikult C_p, ln T vastavalt võrrandile

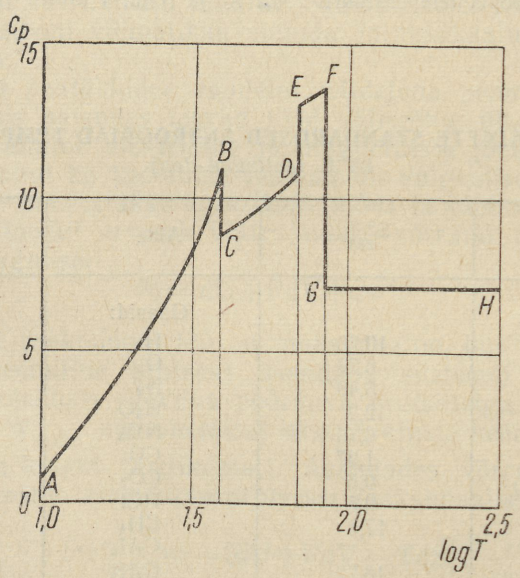
$$\Delta S = \int_0^T C_p \, d \ln T. \qquad (V, 28)$$

Et C_p eksperimentaalsed väärtused pole üldiselt temperatuuridel alla 10—15° K määratud, on tavaks leida ΔS selles alas ekstrapoleeritud graafiku abil. Et parandus on suhteliselt väike, ei avalda ekstrapoleerimise vead mõju S suurusele.

Ülalkirjeldatud meetodil ei ole raske termilistest omadustest lähtudes leida ainete absoluutsed entroopiad rõhul 1 *atm* ja temperatuuril 25° C (S^0). Ainete standardsetest entroopiatest on võimalik arvutada reaktsioonide standardseid entroopiaid ΔS^0, mida kasutatakse keemilise tasakaalu kvantitatiivsel iseloomustamisel.

Näitena standardse entroopia arvutamisest on tabelis 11 ja joonisel 41 toodud andmed 1 mooli lämmastiku entroopia kohta.

Entroopiat on võimalik arvutada ka statistilise termodünaamika meetodite abil molekulide struktuuri andmete alusel (vt. IX, 10). Märgime vaid, et real juhtudel annab statistiline arvutusmeetod täpsemaid tulemusi kui S^0 leidmine ainete eksperimentaal-



Joonis 41. Lämmastiku soojusmahtuvuse graafik standardse entroopia arvutamiseks (kõverad AB, CD vastavad tahkele, EF vedelale ja GH gaasilisele lämmastikule).

selt saadud termilistest omadustest. Statistiliselt arvutatud lämmastiku standardne entroopia 25° C juures on 45,77 *e. ü.*, mida peetakse täpsemaks tabelis 11 saadud väärtusest.

Mõningate ainete standardsed entroopiad on esitatud tabelis 12.

Tabel 11

LÄMMASTIKU STANDARDSE ENTROOPIA ARVUTAMINE

Temperatuurid °K	Protsess	ΔS arvutamine	ΔS väärtus (*e. ü.*)
0—10	T tõus	Ekstrapoleerimine	0,46
10—35,61	T tõus	Graafiline integr.	6,03
35,61	Polümorfne muundumine	54,71/35,61	1,54
35,61—63,14	T kasv	Graafiline integr.	5,59
63,14	Sulamine	172,3/63,14	2,73
63,14—77,32	T kasv	Graafiline integr.	2,73
77,32	Aurustumine	1322,9/77,32	17,24
77,32—298,2	T kasv ideaalsel gaasil	$6{,}94 \cdot 2{,}3 \log \frac{298{,}2}{77{,}32}$	9,37
Parandus gaasi mitteideaalsuse arvel			0,22
Lämmastiku entroopia temperatuuril 298,2 K° ja rõhul 1 *atm*			45,9 e. ü

Tabel 12

MÕNINGATE AINETE STANDARDSED ENTROOPIAD TEMPERATUURIL 25° C (*cal/mool·deg*)

Aine	S°_{298}	Aine	S°_{298}
Tahked ained:		Gaasid:	
Ag	10,20	H_2	31,21
Al	6,77	O_2	49,00
Fe	6,49	N_2	45,77
Sn	12,3	H_2O	45,11
Li	6,70	NH_3	46,01
C (grafiit)	1,37	CO	47,30
C (teemant)	0,6	CO_2	51,06
CaO	9,5	HCl	44,62
NaCl	17,3	CH_4	44,50
Vedelikud:		C_2H_6	54,85
H_2O	16,72	C_3H_8	64,51
Br_2	36,4	C_2H_4	52,45
Hg	18,17	C_2H_2	48,00
CH_3OH	30,3	C_6H_6	41,30
CH_3COOH	38,2		

VI. TERMODÜNAAMIKA II SEADUSE RAKENDUSI

1. TERMODÜNAAMILISED POTENTSIAALID

Pika aja vältel oli keemilise termodünaamika arengu tõukejõuks püüe iseloomustada termodünaamiliste suuruste abil ainete reaktsioonivõimelisust (vanema terminoloogia järgi keemilist sugulust). Möödunud sajandi teisel poolel määrasid M. Berthelot ja J. Thomsen paljude reaktsioonide soojusefektid. Nende andmete alusel lootsid nad iseloomustada ainete kalduvust üksteisega reageerida. Analoogia põhjal lihtsate mehaaniliste süsteemidega oletasid nad, et keemilise reaktsiooni korral süsteemi energia alati väheneb ja eraldunud soojus on reagentide keemilise suguluse (ehk afiinsuse) mõõduks. Praktika näitab, et kiiresti lõpuni kulgevate reaktsioonide (näiteks põlemisreaktsioonide) käigus eraldub tõepoolest suur hulk soojust, kuid samal ajal ei ole ka endotermilised reaktsioonid ebatavalised. Seega ei saa Berthelot' ja Thomseni põhimõtet üldiselt õigeks pidada.

Termodünaamika II seadusest järeldub, et ainete reageerimisel isoleeritud süsteemis saab entroopia ainult kasvada, kuna tasakaalu saabumisele vastab entroopia püsiv väärtus. Sel juhul võib keemilise suguluse mõõduks võtta ainete reageerimisele vastava entroopiamuutuse. Praktiliselt ei kulge keemilised reaktsioonid isoleeritult: keemilise muundumisega käib kaasas soojusvahetus ja tihti ka ruumala muutus. Seetõttu tuleb otsida teisi keemilise reaktsiooni võimalikku suunda ja tasakaaluolekut määravaid suurusi.

Eelmistes peatükkides vaadeldi näidetena peamiselt gaasilisi süsteeme, mis paisudes teevad tööd välisrõhu ületamiseks. Töö võib olla suunatud elektriliste ja magnetiliste jõudude vastu, ta võib olla seotud ka keemilise reaktsiooni kulgemisega süsteemis. Neid tööliike nimetatakse *kasulikuks tööks* ja tähistatakse sümboliga w'. Eeltoodut arvesse võttes tuleks võrrand (IV, 6) ümber kirjutada järgmiselt:

$$\partial q = dU + PdV + \partial w'. \qquad (VI, 1)$$

Keemilise reaktsiooni töö on maksimaalne, kui tegelikult mittepöörduv keemiline protsess asendada süsteemi antud lähteolekust lõppolekusse üleviiva pöörduva protsessiga. Maksimaalse kasuliku töö w'_{maks} suurenemisel kasvab ainete keemiline sugulus ja reaktsioon kulgeb täielikumalt. Asendades võrrandis (VI, 1) $\partial q_r = TdS$, saame elementaarprotsessi maksimaalse kasuliku töö avaldise

$$\partial w'_{maks} = -(dU + PdV - TdS). \qquad (VI, 2)$$

Viimasest seosest järeldub, et saab defineerida olekufunktsioone, mille vähenemine pöörduvas protsessis teatavate parameetrite konstantsuse juures on võrdne protsessi maksimaalse

kasuliku tööga. Selliseid funktsioone nimetatakse *termodünaamilisteks potentsiaalideks.*

Kahega termodünaamilistest potentsiaalidest tutvusime varem, need olid siseenergia U ja entalpia H. Võrrandi (VI, 2) põhjal on lihtne veenduda selles, et

$$\partial w'_{maks} = -dU \quad (\text{kui } V, S = const) \qquad (VI, 3)$$

ja

$$\partial w'_{maks} = -dU + d(PV) = -dH \quad (\text{kui } P, S = const). \qquad (VI, 4)$$

Sulgudes mägitud parameetrite konstantsusele vastav termodünaamilise potentsiaali muutus on keemilise suguluse mõõduks, seega iseloomustab ta nii protsessi suunda kui ka tasakaaluolekut.

Võrrandid (VI, 3) ja (VI, 4) näitavad, et Berthelot-Thomseni printsiipi võib tegelikult kasutada ainete reaktsioonivõimelisuse iseloomustamiseks üksnes siis, kui reaktsioonis jääb konstantseks süsteemi entroopia, viimane tingimus realiseerub keemias aga harva. Hoopis suuremat tähtsust keemilises termodünaamikas omavad kaks termodünaamilist potentsiaali, mille tuletamiseks võrrandist (VI, 2) tuleb oletada temperatuuri ning ruumala või rõhu konstantsust. Esimesel juhul ($T, V = const$) saame:

$$\partial w'_{maks} = -[dU - d(TS)] = -d(U - TS). \qquad (VI, 5)$$

Et võrrandi (VI, 5) parem pool on täisdiferentsiaal, siis on U—TS olekufunktsioon, mida nimetatakse *vabaenergiaks* * (täpsemalt *Helmholtzi vabaenergiaks*) ja tähistatakse F-ga:

$$F \equiv U - TS. \qquad (VI, 6)$$

Teisel juhul ($T, P = const$) võime kirjutada võrrandi (VI, 2) kujul

$$\partial w'_{maks} = -[dU + d(PV) - d(TS)] = -d(U + PV - TS), \qquad (VI, 7)$$

mille põhjal defineeritakse olekufunktsioon G:

$$G \equiv U + PV - TS \equiv H - TS. \qquad (VI, 8)$$

Funktsiooni G nimetatakse *Gibbsi vabaenergiaks* e. Gibbsi funktsiooniks.** Funktsioonid F ja G on omavahel seotud järgmiselt:

---

* Funktsiooni F varasematest nimetustest tarvitatakse veel isokoorilist potentsiaali ja isokoorilis-isotermilist potentsiaali.

** Kohati tarvitatakse veel järgmisi vananenud nimetusi: isobaariline potentsiaal, isobaarilis-isotermiline potentsiaal, vabaentalpia.

$$G = F + PV. \qquad (VI, 9)$$

Diferentseerides definitsioonavaldist (VI, 6) ja arvestades võrrandit (VI, 2), saame F diferentsiaalavaldise kujul

$$dF = -SdT - PdV - \partial w'_{maks}. \qquad (VI, 10)$$

Kui V, T = *const*, siis

$$dF_{V,T} = -\partial w'_{maks}$$

ehk

$$-\Delta F_{V,T} = w'_{maks}. \qquad (VI, 11)$$

Järelikult on pöörduva reaktsiooni kasulik töö arvuliselt võrdne vabaenergia F väärtuste vahega süsteemi alg- ja lõppolekus, kui reaktsioon kulgeb püsival ruumalal ja temperatuuril.

Diferentseerides avaldist (VI, 9) ja asendades dF võrrandist (VI, 10), saame G diferentsiaalavaldise

$$dG = -SdT + VdP - \partial w'_{maks}, \qquad (VI, 12)$$

millest P, T = *const* korral

$$dG_{P,T} = -\partial w'_{maks}$$

ja

$$-\Delta G_{P,T} = w'_{maks}. \qquad (VI, 13)$$

Seega on keemilise reaktsiooni maksimaalne kasulik töö arvuliselt võrdne Gibbsi vabaenergia muutusega püsival rõhul ja temperatuuril kulgevas reaktsioonis.

Olekufunktsioonide F ja G muutused ei sõltu protsessi pöörduvusest ega mittepöörduvusest, ΔF ja ΔG määramiseks on aga vaja teada pöörduva protsessi kasulikku tööd w'_{maks}, sest mittepöörduvas protsessis on töö väiksem: $\partial w' < \partial w'_{maks}$.

Võrdused (VI, 11, 13) muutuvad mittepöörduva protsessi kasuliku töö asendamisel võrratusteks

$$dF_{V,T} < -\partial w' \quad \text{või} \quad -\Delta F_{V,T} > w' \qquad (VI, 14)$$

ja

$$dG_{P,T} < -\partial w' \quad \text{või} \quad -\Delta G_{P,T} > w' \qquad (VI, 15)$$

Võrratused (VI, 14, 15) näitavad, et mittepöörduva protsessi kasulik töö on väiksem vabaenergia vähenemisest. See on tingitud soojuse tekkimisest ühe osa vabaenergia vähenemise arvel. Protsessis, mille käigus vabaenergia väheneb, langeb süsteemi võime toota tööd olenemata sellest, kas F või G muutumisest saadakse tööd või mitte.

Vabaenergia F definitsioonavaldisest (VI, 6) järeldub, et U = F + TS. Seega koosneb süsteemi siseenergia kahest osast: vabast energiast F ja seotud energiast TS. Vaba energia väljendab süsteemi energia «töövõimet», sest teda võib pöörduva prot-

sessi korral täielikult tööks muuta [vt. võrrand (VI, 11)]. Seotud energia muutumise tõttu eraldub samas ka teatav hulk soojust.

2. KEEMILISE TASAKAALU JA REAKTSIOONI SUUNA KRITEERIUMID

Termodünaamika II seaduse tähtsust keemias seostatakse eeskätt võimalusega ennustada tema abil mistahes reaktsiooni suunda ning väljendada matemaatiliselt keemilise ja faaside tasakaalu tingimusi. Süsteemide termodünaamilisi omadusi võimaldavad täielikult avada nn. *iseloomulikud funktsioonid,* milleks on termodünaamilised potentsiaalid (U, H, F, G), entroopia jt. Keemiliste nähtuste käsitlemisel kasutatakse iseloomulike funktsioonidena enamasti vabaenergiaid F ja G, sest parameetreid (V, P, T, kontsentratsioon), millest need funktsioonid sõltuvad, on lihtsalt määratavad ja nendest ühe või mitme parameetri konstantsus realiseerub praktiliselt sagedasti.

Vaatleme keemilist protsessi, mis toimub püsival rõhul ja temperatuuril. Iseloomulikuks funktsiooniks valime Gibbsi vabaenergia G. Selles süsteemis määrab funktsiooni G vähenemine võrrandi (VI, 13) kohaselt maksimaalse kasuliku töö, mida võib saada keemilisest protsessist. Põhimõtteliselt võib igas spontaanselt kulgevas protsessis saada tööd, kuid praktiliselt saadav tööefekt on protsessi mittepöörduvuse tõttu väiksem maksimaalsest tööst või võrdne nulliga. Sõltumata töö saamise võimaluse praktilisest realiseerimisest, käib spontaanse protsessiga kaasas vabaenergia vähenemine. Järelikult võime protsessi suunda määrava tingimuse sõnastada järgmiselt: *püsival rõhul ja temperatuuril võivad spontaanselt kulgeda vaid need protsessid, mille juures vabaenergia G väheneb.* Matemaatiliselt väljendab pärisuunalise protsessi iseenesest toimumise võimalikkust tingimus

$$\Delta G_{P,T} < 0. \qquad \text{(VI, 16)}$$

Öeldus avaldub eriti ilmekalt suuruse ΔG omadus olla keemilise suguluse (ainete reaktsioonivõimelisuse) mõõduks. Mida suurem on vabaenergia vähenemine arvuliselt, seda kaugemal on süsteem keemilise tasakaalu olekust ning seda tugevam on süsteemi kalduvus keemiliselt reageerida ja läheneda tasakaaluolekule.

Kui protsess kulgeb spontaanselt pärisuunas reaktsiooniproduktide tekkimisega, siis vastassuunaline protsess (produktide lagundamine lähteaineteks) antud P ja T juures iseeneslikult võimalik ei ole, sest vastassuunalise protsessi jaoks

$$\Delta G_{P,T} > 0. \qquad \text{(VI, 17)}$$

See tingimus on protsessi põhimõttelise teostamatuse tunnus.

Reaktsioon kulgeb iseenesest vaid selles suunas, mis lähendab süsteemi keemilise tasakaalu olekule. Reaktsiooni vältel vaba-

energia G väheneb ja saavutab minimaalse väärtuse tasakaaluoleku saabumisel. Seega vastab püsivale tasakaalule konstantse P ja T korral vabaenergia G absoluutne miinimum ning G edasine muutumine ei ole enam võimalik. Püsival rõhul ja temperatuuril antakse tasakaalutingimus kujul

$$dG_{P,T}=0 \quad \text{või} \quad \Delta G_{P,T}=0. \qquad \text{(VI, 18)}$$

Toodud seisukohad on skemaatiliselt näidatud joonisel 42. Joonise abil võime veenduda selles, et lähteainete reageerimine (lähteainete vabaenergiale vastab punkt A) või produktide reageerimine (punkt B) on seotud G vähenemisega. Tasakaaluolekule vastab punkt C ja tasakaaluasend ei sõltu sellest, millisest küljest talle läheneda. Süsteem ei suuda iseenesest tasakaaluolekust väljuda, sest mõlemas suunas väljumisel oleks $\Delta G>0$.

Graafik joonisel 42 vastab keemiliselt nn. pöörduvale (pärija vastassuunas toimuda võivale) protsessile. Lõpuni kulgevate (keemiliselt mittepöörduvate) reaktsioonide korral langeb tasakaaluasend praktiliselt kokku reaktsiooni produktide olekuga ning miinimumpunkt C asetseks teljel.

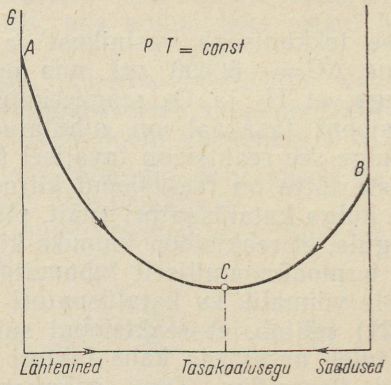
Püsival ruumalal ja temperatuuril kulgevas protsessis määrab reaktsiooni suuna tingimus

$$\Delta F_{V,T}<0 \qquad \text{(VI, 19)}$$

ja tasakaaluoleku vabaenergia F miinimumi tingimus

$$dF_{V,T}=0 \quad \text{või} \quad \Delta F_{V,T}=0. \qquad \text{(VI, 20)}$$

Võrratustena (VI, 16, 19) esitatud protsessi võimalikkuse kriteeriumid on oma sisult termodünaamilised ja nende põhjal ei saa



Joonis 42. Vabaenergia muutumine keemilise reaktsiooni kulgemisel.

teha järeldust protsessi kiiruse kohta. On võimalik olukord, kus ainete A ja B vaheline reaktsioon on küll termodünaamiliselt võimalik, kuid reaktsiooni tegelik kiirus on nii väike, et A ja B käituvad teineteise suhtes täiesti inertsetena.

3. KEEMILISE REAKTSIOONI VABAENERGIA ARVUTAMINE. STANDARDSED VABAENERGIAD

Vabaenergia muutus isotermilises protsessis avaldatakse seosest (VI, 8) järgmisel kujul:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad \text{(VI, 21)}$$

Selle võrrandi järgi arvutatakse tihti keemilise reaktsiooni vabaenergia muutus kalorimeetrilistel mõõtmistel leitud ΔH ja ΔS andmetest. ΔG väärtusi kasutatakse reaktsiooni tasakaalukonstandi leidmisel, galvaanielemendi elektromotoorse jõu arvutamisel ning ühendi püsivuse ja reaktsiooni võimalikkuse hindamisel.

Näiteks arvutame ΔG 1 mooli vee tekkimisel temperatuuril 25° C ja rõhul 1 *atm* järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \text{ (v)}.$$

Leiame ΔG valemi (VI, 21) abil. Reaktsioonientalpia ΔH on võrdne vee standardse tekkeentalpiaga, mis tabeli 8 andmetel on —68318 *cal*.

Reaktsioonientroopia ΔS arvutame tabelis 12 toodud ainete standardsete entroopiate väärtuste kaudu:

$$\Delta S = S^\circ_{H_2O} - \frac{1}{2} S^\circ_{O_2} - S^\circ_{H_2} = 16{,}72 - \frac{1}{2} \cdot 49{,}00 - 31{,}21 = -38{,}99 \ e.ü.$$

Seega kaasneb vee tekkimisega vesinikust ja hapnikust vabaenergia vähenemine $\Delta G = -56690$ *cal*, mis on kooskõlas hästi teadaoleva asjaoluga, et H_2 ja O_2 reageerimine on spontaanne protsess ja reaktsiooni tasakaal on nihutatud H_2O tekkimise suunas. Siiski ei kulge see reaktsioon tavalisel temperatuuril, sest kineetiliste takistuste tõttu on reaktsiooni kiirus äärmiselt väike. Piisab aga väikese hulga katalüsaatori (näit. plaatinamusta) lisamisest H_2 ja O_2 segule, et reaktsioon toimuks kiiresti ja täielikult. Tuleb märkida, et termodünaamiliselt lubamatu reaktsioon, mille korral $\Delta G > 0$, ei ole võimalik ka katalüsaatori juuresolekul.

Võrrand (VI, 21) näitab, et reaktsiooni suuna ja tasakaaluoleku määramisel tuleb arvestada kahe faktori — entalpiafaktori ja entroopiafaktori koosmõju. Tänu miinusmärgile võrrandis (VI, 21) on nende mõju vastassuunaline. Protsessi tegeliku suuna määrab see faktor, mille mõju on tugevam. Et entroopiafaktor

esineb korrutisena $T\Delta S$, siis on tema mõju madalatel temperatuuridel väiksem kui kõrgetel.

Reaktsiooni soodustab nii entalpia vähenemine ($\Delta H<0$) kui ka entroopia kasv ($\Delta S>0$). Vaadeldud näites entalpiafaktor soodustab reaktsiooni ($\Delta H\ll 0$), entroopia muutus reaktsioonis ($\Delta S<0$) töötab aga vastu vee tekkimisele. Et gaasi entroopia on kõrgem kui vedelikul või tahkel ainel, siis põhjustab gaasiliste ainete muundumine reaktsioonis osaliselt või täielikult vedelateks või tahketeks aineteks entroopia vähenemise, kusjuures väheneb ka reageerivate ainete ruumala ($\Delta V<0$).

Kui reaktsiooni lähteained ei ole gaasilised, produktid sisaldavad aga gaase, kaasneb reaktsiooniga ruumala ja ka entroopia kasv ($\Delta V>0$, $\Delta S>0$). Näiteks $CaCO_3$ lagunemisel

$$CaCO_3=CaO+CO_2\ (g)$$

on entroopia muutus $\Delta S^\circ_{298}=38{,}36$ *e. ü.*

Reaktsioonides vedelike ja tahkete ainete vahel, millest ei võta osa gaasid, omab ΔS reeglina väikest väärtust ja reaktsioonide võimalikkuse hindamisel ei etenda entroopiafaktor olulist osa.

ΔG väärtust vajavate ülesannete lahendamine kergeneb tunduvalt, kui kasutatakse termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabeleid. Need tabelid sisaldavad ühendite standardseid vabaenergiaid ΔG°_{298}. Viimased suurused annavad vabaenergia G muutuse ühendite tekkimisel vastavatest lihtainetest temperatuuril 25° C ja rõhul 1 *atm*. ΔG°_{298} väärtus on null kõikide lihtainete püsivatel teisenditel standardtingimustes. Reaktsiooni vabaenergia ΔG arvutatakse reaktsioonist osavõtvate ainete ΔG°_{298} väärtuste abil nii, nagu tekkeentalpiaid kasutatakse reaktsioonientalpia leidmisel.

Näiteks võime tabelite abil kiiresti teada saada, kas on mõtet otsida katalüsaatorit, mis võimaldaks eteeni hüdrogeenida standardtingimustes.

Reaktsiooni $C_2H_4\ (g)+H_2=C_2H_6\ (g)$ vabaenergia muutuse arvutame ainete standardsetest vabaenergiatest, mille väärtused saame tabelist 13. Reaktsiooni vabaenergia $\Delta G^\circ_{298}=-24{,}142$ *kcal*. Seega võib reaktsioon toimuda spontaanselt, ja et ta oleks küllalt kiire, tuleb kasutada katalüsaatorit.

Suurt tähtsust omab termodünaamiline analüüs ammoniaagi sünteesireaktsiooni

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2=NH_3\ (g)$$

teostatavuse hindamisel. Reaktsiooni vabaenergia väärtus $\Delta G^\circ_{673}=5800$ *cal* räägib sellest, et 400° C ja 1 *atm* rõhu juures

NH_3 sünteesida ei saa. Et ΔG°_{673} positiivne väärtus on suhteliselt väike, siis ei saa sellest järeldada, et reaktsioon oleks üldse võimatu. Piisab rõhu tõstmisest, et ΔG omandaks negatiivse väärtuse. Termodünaamiline analüüs võimaldas leida optimaalsed tingimused NH_3 sünteesiks (mõõdukad temperatuurid ja küllalt kõrged rõhud) ning pani sel viisil aluse ammoniaagi tööstuslikule tootmisele Haber-Boschi menetluse järgi.

Tabel 13

MÕNINGATE AINETE STANDARDSED VABAENERGIAD TEMPERATUURIL 25° C

(*kcal/mool*)

Aine	ΔG°_{298}	Aine	ΔG°_{298}
H_2O (g)	—54,636	CaO (t)	—144,4
H_2O (v)	—56,690	$CaCO_3$ (t)	—269,78
HCl (g)	—22,77	NaF (t)	—129,3
HBr (g)	—12,72	NaCl (t)	—91,79
HI (g)	0,31	CH_4 (g)	—12,14
S (monokliinne)	0,023	C_2H_6 (g)	—7,86
SO_2 (g)	—71,79	C_3H_8 (g)	—5,61
NO (g)	20,72	n-C_4H_{10} (g)	—3,75
NO_2 (g)	12,39	iso-C_4H_{10} (g)	—4,23
NH_3 (g)	—3,98	C_6H_{14} (g)	0,05
C (teemant)	0,685	C_2H_4 (g)	16,28
CO (g)	—32,808	C_2H_2 (g)	50,00
CO_2 (g)	—94,26	C_6H_6 (v)	29,356
PbO_2 (t)	—52,34	CH_3OH (v)	—39,73
$PbSO_4$ (t)	—193,89	C_2H_5OH (v)	—41,77
Al_2O_3 (t)	—376,77	CH_3COOH (v)	—93,8

4. VABAENERGIA OLENEVUS RÕHUST JA TEMPERATUURIST

Oletame, et süsteemis ei toimu keemilist reaktsiooni ega ainevahetust väliskeskkonnaga. Nendes tingimustes sõltub vabaenergia G ainult P-st ja T-st. Et G on olekufunktsioon, siis võime tema jaoks välja kirjutada täisdiferentsiaalavaldise

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP+\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT. \qquad (VI, 22)$$

Arvestades kasuliku töö puudumist ($\partial w'=0$), saame avaldise (VI, 12) põhjal:

$$dG=VdP-SdT. \qquad (VI, 23)$$

Võrrandite (VI, 22, 23) võrdlus annab võimaluse väljendada G osatuletised P ja T järgi:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \qquad \text{(VI, 24)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S. \qquad \text{(VI, 25)}$$

Vabaenergia G sõltuvuse temperatuurist ($P = const$) määrab entroopia väärtus S ja G sõltuvuse rõhust ($T = const$) määrab ruumala V.

Entroopia muutust mingis protsessis saab avaldada lõppoleku ja algoleku entroopiate vahest, seega

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P =$$

$$= -\left(\frac{\partial (G_2 - G_1)}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right)_P. \qquad \text{(VI, 26)}$$

Kui asendame võrrandis (VI, 21) ΔS, saame:

$$\Delta G = \Delta H + T\left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T}\right]_P. \qquad \text{(VI, 27)}$$

Valides iseloomulikuks funktsiooniks $F = f(V, T)$ ja oletades süsteemi koostise muutumatust ning kasuliku töö puudumist, võime kirjutada avaldise (IV, 1) põhjal, et

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT \qquad \text{(VI, 28)}$$

ja võrrandist (VI, 10)

$$dF = -PdV - SdT, \qquad \text{(VI, 29)}$$

millest

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_P = -P, \qquad \text{(VI, 30)}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \qquad \text{(VI, 31)}$$

Väljendame ΔS analoogiliselt avaldisega (VI, 26) ΔF kaudu:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T}\right)_V. \qquad \text{(VI, 32)}$$

Asendades võrrandis

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \qquad \text{(VI, 33)}$$

saame võrrandi

$$\Delta F = \Delta U + T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_v. \qquad \text{(VI, 34)}$$

Võrrandeid (VI, 27) ja (VI, 34) tuntakse *Gibbs-Helmholtzi võrranditena.* Nende tähtsus seisneb sideme loomises reaktsiooni soojusefekti ja vabaenergia muutuse (maksimaalse töö) vahel.

Selleks et oleks võimalik arvestada rõhu või temperatuuri muutmise mõju funktsioonile G, tuleb diferentsiaalavaldistest (VI, 24, 25) saada integraalsed võrrandid.

Rõhu mõju suurusele G väljendab konstantsel temperatuuril avaldis

$$dG = VdP. \qquad \text{(VI, 35)}$$

Vedelike ja tahkete ainete korral on mooli ruumalad suhteliselt väikesed, mistõttu kondenseeritud süsteemides ei ole G olenevust P-st vaja arvestada.

Gaaside korral on nimetatud sõltuvus oluline. Avaldame vabaenergia muutuse gaasi rõhu muutumisel P_1-st P_2-ni, kui gaasi käitumine allub ideaalse gaasi olekuvõrrandile

$$G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} VdP = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}. \qquad \text{(VI, 36)}$$

Kui lähteolekuks on standardolek

$$P_1 = 1 \ atm \quad \text{ja} \quad G_1 = G^\circ$$

ja lõppolekuks gaasi olek rõhul P, siis võrrandi (VI, 36) põhjal

$$G = G^\circ + RT \ln P. \qquad \text{(VI, 37)}$$

Seega kasvab gaasilise aine vabaenergia rõhu tõustes.

Kõrgematel rõhkudel hakkavad gaasid käituma mitteideaalsetena. Reaalse gaasi vabaenergia leidmine avaldise (VI, 36) ja sobiva olekuvõrrandi alusel on keerukas, sest gaaside olekuvõrrandid on tihti kohmakad ja nende rakendusala piiratud. Lihtsam on G-d leida valemist

$$G = G^\circ + RT \ln \gamma P, \qquad \text{(VI, 38)}$$

kus γ on aktiivsuskoefitsient, mis arvestab gaasi omaduste erine-

vust ideaalse gaasi omadustest. γ määratakse reaalse gaasi omaduste (näit. kokkusurutavuse) uurimisel.

G. N. Lewisi järgi nimetatakse rõhu korrutist aktiivsuskoefitsiendiga *fugitiivsuseks* f:

$$f = \gamma \cdot P. \qquad \text{(VI, 39)}$$

Seega võib võrrandi (VI, 38) kirjutada ka kujul

$$G = G^0 + RT \ln f. \qquad \text{(VI, 38a)}$$

Rõhu (ka osarõhu) asendamine fugitiivsusega ideaalse gaasi termodünaamilistes võrrandites muudab viimased kasutatavateks reaalsete gaaside ja nende segude korral. Fugitiivsus on valitud selliselt, et P vähenedes erinevus f ja P vahel väheneb ning küllalt madalal rõhul $f = P$ ja $\gamma = 1$.

Fugitiivsust võib arvutada eksperimentaalsetest andmetest.

5. VABAENERGIA OLENEVUS KOOSTISEST. KEEMILINE POTENTSIAAL

Keemilises termodünaamikas käsitletakse harilikult süsteeme, mille koostis muutub keemilise reaktsiooni tõttu, samuti ainete ülemineku tõttu heterogeense süsteemi ühest homogeensest osast teise või süsteemist väliskeskkonda ja vastassuunas. Kõikidel nimetatud juhtudel tuleb arvestada süsteemi koostise muutumisest tingitud vabaenergia (ka siseenergia, entalpia, entroopia) muutumist. Väljendades süsteemi koostist süsteemi moodustavate komponentide moolide arvude $n_1, n_2, \ldots, n_k$ (üldiselt n_i) kui parameetrite kaudu, võime homogeense süsteemi vabaenergiad esitada funktsioonidena

$$G = f(P, T, n_1, n_2, \ldots\ldots, n_k)$$

ja

$$F = f(V, T, n_1, n_2, \ldots\ldots, n_k).$$

Et arvestada ainete moolide arvu muutumise mõju, tuleb Gibbsi vabaenergia diferentsiaalavaldist (VI, 23) täiendada järgmiselt:

$$dG = VdP - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P, T, n_j} dn_1 + \ldots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{P, T, n_j} \cdot dn_k. \qquad \text{(VI, 40)}$$

Indeks n_j märgib süsteemi koostise püsivust kõikide komponentide järgi, välja arvatud komponent, mille moolide arvu järgi on osatuletis võetud.

Gibbs pani ette nimetada termodünaamilise potentsiaali osatuletist aine moolide arvu järgi selle aine *keemiliseks potentsiaaliks* ja tähistada seda suurust μ_i. Kui süsteemi olekut iseloomustavaks funktsiooniks võtta endiselt G, siis i-nda komponendi keemiline potentsiaal avaldatakse kujul

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} \qquad \text{(VI, 41)}$$

ja G diferentsiaalavaldis (VI, 40) kujul

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i. \qquad (VI, 42)$$

Väljendades keemilist potentsiaali osatuletisena Helmholtzi vabaenergiast moolide arvu järgi

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j}, \qquad (VI, 43)$$

saame dF avaldise (VI, 29) asendada üldisema diferentsiaalvõrrandiga

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i. \qquad (VI, 44)$$

Analoogiliselt toimitakse koostise muutumise mõju arvestamisel U ja H muutusele.

Keemiline potentsiaal on oluline suurus, mida tagapool sageli kasutatakse. Seepärast pole üleliigne peatuda selle suuruse tõlgendamisel. Keemiline potentsiaal on termodünaamilise potentsiaali (näit. vabaenergia) kasvu mõõt antud komponendi sisalduse muutumisel süsteemis, kusjuures teised süsteemi olekuparameetrid ei muutu. Teisiti väljendatult on keemiline potentsiaal aine 1 mooli kohta arvestatud suurus, mis näitab süsteemi vabaenergia G muutumist antud komponendi lõpmata väikese hulga lisamisel süsteemile, kui rõhk ja temperatuur on püsivad. Kui süsteem koosneb ühest puhtast ainest, langeb keemiline potentsiaal kokku termodünaamilise potentsiaaliga.

Nagu temperatuuri ja rõhku nimetatakse ka keemilist potentsiaali *intensiivseks suuruseks*. Nii nagu temperatuuride erinevus määrab soojuse ülekande kehade vahel, määrab keemiliste potentsiaalide erinevus aine spontaanse ülekandeprotsessi suuna ja intensiivsuse süsteemi eri osade vahel. Nimetatutest erinevad on nn. *ekstensiivsed suurused,* nagu mass, ruumala ja energia, mis olenevad süsteemi suurusest (massist). Seejuures on ekstensiivsed omadused aditiivsed, intensiivsed aga mitte.

Keemilise potentsiaali kui intensiivse suuruse ja aine moolide arvu kui ekstensiivse suuruse korrutis määrab keemilise reaktsiooniga või aine ülekandeprotsessiga seotud kasuliku töö. Tõepoolest, võrrandite (VI, 10) ja (VI, 44) ning (VI, 12) ja (VI, 42) võrdlemisel näeme, et

$$\partial w'_{maks} = -\sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i. \qquad (VI, 45)$$

Keemiline potentsiaal näitab, millist kasulikku tööd võib põhimõtteliselt anda ühe mooli antud aine läbireageerimine või üleminek faaside vahel, kui teiste komponentide massid seejuures ei muutu (neid on võetud suures liias).

Keemilist potentsiaali ei saa otseselt mõõta. Tema praktiliseks

kasutamiseks on tarvis leida võimalused μ väljendamiseks mõõdetavate suuruste (rõhu ja kontsentratsiooni) kaudu. Vastav sõltuvus on kõige lihtsam ideaalsete gaaside ja nende segude korral.

Et puhta gaasi korral $\mu = G$, siis võib ideaalse gaasi keemilise potentsiaali arvutada võrrandist (VI, 37):

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P, \qquad (VI, 46)$$

kus μ^0 on standardne keemiline potentsiaal (1 mooli gaasi keemiline potentsiaal rõhul 1 *atm* ja temperatuuril T).

Võrrand (VI, 46) määrab ka komponendi keemilise potentsiaali ideaalsete gaaside segus, kui rõhk asendada osarõhuga p_i:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i. \qquad (VI, 47)$$

Et kasutada võrrandeid (VI, 46, 47) mitteideaalsete gaaside korral, tuleb rõhk asendada fugitiivsusega vastavalt avaldisele (VI, 38a).

6. PUHTA AINE FAASIDE TASAKAAL. CLAPEYRON-CLAUSIUSE VÕRRAND

Käsitleme faaside tasakaalu tingimusi ja aine üleminekut eri faaside vahel lihtsas süsteemis, mis koosneb ühest puhtast ainest. Oletame, et sõltumatuteks muutujateks on P ja T ning järelikult valime iseloomulikuks funktsiooniks Gibbsi vabaenergia $G = f(P, T)$.

Kui soojusvahetus süsteemi ja väliskeskkonna vahel on aeglane, võib aine süsteemi ühest faasist teise üle minna pöörduvalt, ilma et see rikuks faaside tasakaalu. Antud juhul määrab faaside tasakaalu süsteemi vabaenergia konstantsuse tingimus, seega võimalik vabaenergia muutus $dG_{P,T} = 0$ vaatamata sellele, et leiab aset aine üleminek ühest faasist teise. Järelikult on tasakaal kahe faasi vahel võimalik, kui sama ainehulga vabaenergiad kokkupuutuvates faasides on täpselt võrdsed. Seega on püsival rõhul ja temperatuuril kahe faasi tasakaalu tingimuseks

$$G' = G'', \qquad (VI, 48)$$

kus ülemised indeksid märgivad eri faase. Puhta aine korral võib tingimuse kirjutada ka kujul

$$\mu' = \mu''. \qquad (VI, 49)$$

Aine spontaanne (mittepöörduv) üleminek saab aset leida, kui G' ja G'' on erinevad. Selline üleminek toimub vabaenergia (keemilise potentsiaali) vähenemise suunas, sest sel juhul on täidetud süsteemi üldise vabaenergia vähenemise tingimus spontaanses protsessis: $\Delta G_{P,T} < 0$.

Kui kahe faasi tasakaalu korral tõsta süsteemi temperatuuri dT võrra, peab ka rõhk muutuma dP võrra, et uus olek oleks jällegi

tasakaaluolek. Tingimuse (VI, 48) kohaselt peavad vabaenergia muutused faasides olema ühesugused:

$$dG' = dG''. \qquad (VI, 50)$$

dG asendamiseks kasutame võrrandit (VI, 23), sest antud tingimustes kasulikku tööd ei tehta. Seega

$$V'dP - S'dT = V''dP - S''dT,$$

kus V′ ja V″ on aine mooli ruumalad ning S′ ja S″ entroopiad esimeses ja teises faasis. Kirjutades viimase võrrandi kujul

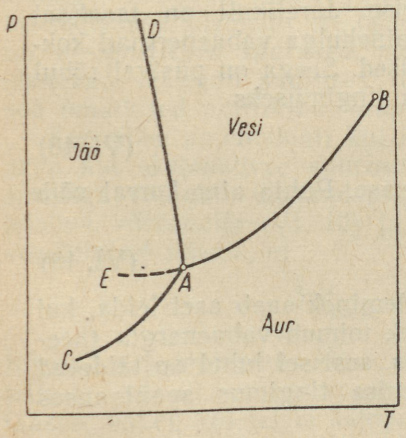
$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'}$$

ja asendades faasilise muundumise entroopia muutuse soojusefekti ΔH ja muundumistemperatuuri T kaudu $S'' - S' = \frac{\Delta H}{T}$, saame *Clapeyroni võrrandi*

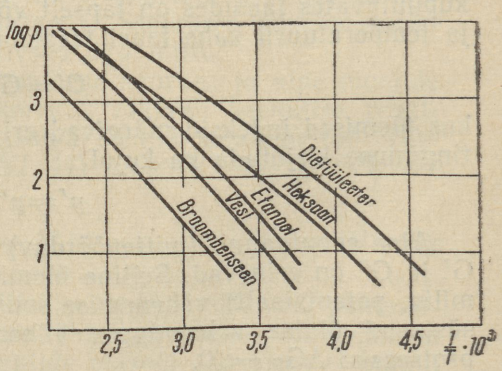
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V'' - V')}. \qquad (VI, 51)$$

Võrrandi (VI, 51) tuletamisel ei tehtud mingeid oletusi tasakaalus olevate faaside iseloomu kohta. Seepärast kirjeldab ta parameetrite sõltuvust tasakaalu korral vedeliku ja auru, tahke aine ja auru, vedeliku ja tahke aine kui ka tahke aine kahe isesuguse kristallivormi vahel.

Joonisel 43 on antud vee oleku diagramm, mille kõverad AB ja AC näitavad vee ja jää aururõhkude olenevust temperatuurist (AE vastab allajahutatud veele), kõver AD aga jää sulamistem-



Joonis 43. Vee oleku diagramm.



Joonis 44. Vedelike aururõhu logaritmi sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest.

peratuuri olenevust rõhust. Kõiki neid kõveraid kirjeldab matemaatiliselt Clapeyroni võrrand (VI, 51).

R. Clausius näitas, et aurustumise ja sublimatsiooni korral saab võrrandit (VI, 51) lihtsustada, kui oletada, et aur käitub ideaalse gaasina ja vedeliku või tahke aine mooli ruumala võib jätta arvestamata auru mooli ruumalaga võrreldes. Sel juhul

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_a}{T \cdot V_{aur}} = \frac{p \Delta H_a}{RT^2}$$

ehk.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_a}{RT^2}, \qquad \text{(VI, 52)}$$

kus p on vedeliku või tahke aine aururõhk.

Clapeyron-Clausiuse võrrandi (VI, 52) integreerimiseks tuleb teha oletus aurustumis- (sublimatsiooni-)soojuse ΔH_a olenevuse kohta temperatuurist. Kui $\Delta H_a = const$, saadakse võrrandi (VI, 52) integraalvorm kujul

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \qquad \text{(VI, 53)}$$

kus p_1 ja p_2 on aururõhud temperatuuridel T_1 ja T_2. Võrrandi (VI, 53) graafiliseks vasteks on sirge koordinaatides $\log p$, $\frac{1}{T}$ (joonis 44). Võrrand (VI, 53) võimaldab analüütiliselt või graafiliselt leida aurustumissoojust aururõhu mõõtmise alusel. Graafiliseks määramiseks tuleb leida sirge $\log p$, $\frac{1}{T}$ tõus, millest ei ole raske arvutada ΔH_a. Laiemas temperatuurivahemikus kaldub $\log p$, $\frac{1}{T}$ sõltuvus mõningal määral sirgest kõrvale, sest ΔH_a väärtus oleneb temperatuurist.

VII. LAHUSED

1. SISSEJUHATUS

Lahuseks nimetatakse teatud piirides pidevalt muutuva koostisega faasi (homogeenset süsteemiosa). Seega on lahus kahe või enama aine molekulide (ka aatomite või ioonide) ühtlane segu.

Omadustelt asub lahus keemiliste ühendite ja mehaaniliste segude vahepeal. Koostise ebapüsivus lähendab teda segule. Teiselt poolt on lahustumine analoogiliselt keemilise ühendi

tekkimisega tihti seotud ruumala- ja soojusefektiga. Nii näiteks on 1 cm^3 etanooli ja 1 cm^3 vee segamisel saadava lahuse ruumala 1,93 cm^3 (temperatuuril 25° C), kusjuures eraldub soojust. Ruumala vähenemine ja soojuse eraldumine lahustumisel näitab tugeva vastastikuse toime olemasolu erisuguste molekulide vahel lahuses, mis näiteks antud juhul väljendub vesiniksidemete tekkimises alkoholi ja vee molekulide vahel.

Pikka aega käsitati lahustumist kõigepealt keemilise protsessina. Seda külge nähtuses rõhutas ka D. I. Mendelejev, kes vaatles lahustena eeskätt tugeva komponentidevahelise keemilise toimega süsteeme ($C_2H_5OH—H_2O$, $H_2SO_4—H_2O$ jt.). Uurides tiheduse ja lahuse teiste omaduste olenevust koostisest, näitas Mendelejev ebapüsivate keemiliste ühendite (hüdraatide) moodustumist lahusti (vee) ja lahustunud aine vahel. Teistsugust vaadet lahustumisele kui molekulide segunemise protsessile propageerisid lahuste nn. füüsikalise teooria pooldajad. Füüsikalise teooria arengu tõukejõuks said lahjendatud lahuste uurimise edusammud möödunud sajandi 80-ndatel aastatel, mis võimaldasid luua lahuste esimese kvantitatiivse teooria (W. Ostwald, J. H. van't Hoff, S. Arrhenius). Selle teooria kohaselt sõltuvad lahjendatud lahuste omadused ainult lahustunud aine kontsentratsioonist, mitte aga tema keemilistest omadustest. Viimastel aastakümnetel on kahe vastassuunalise käsituse vaheline võitlus asendunud nii keemiliste kui ka füüsikaliste faktorite tähtsuse koostunnustamisega, mis võimaldab arendada kõiki asjaolusid arvestavat ühtset lahuste teooriat.

Lahused võivad olla gaasilised, vedelad või tahked. Siinkohal käsitletakse vedelaid binaarseid (s. o. kahest komponendist — lahustunud ainest ja lahustist koosnevaid) lahuseid.

Lahuse oleku iseloomustamisel võetakse parameetriteks rõhk, temperatuur ja kontsentratsioonid. Lahustunud ainete kontsentratsiooni võib väljendada mitmeti. Füüsikalises keemias kasutatakse harilikult kontsentratsiooni väljendamiseks moolimurdu või molaalsust, mis teatava lahustunud aine hulga korral ei olene ei temperatuurist ega rõhust.

Moolimurd X_i näitab komponendi i moolide arvu ja lahuse kõikide komponentide moolide arvude summa suhet, seega

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \qquad \text{(VII, 1)}$$

kus X tähistab moolimurdu ja n moolide arvu.

Molaalne kontsentratsioon m määrab lahustunud aine grammmolekulide arvu 1 *kg* lahustis.

Lahuste termodünaamikas on otstarbekohane valida iseloomulikuks funktsiooniks Gibbsi vabaenergia $G=f(p, T, n_1, n_2, \ldots, n_k)$. Lahustumine kui spontaanne protsess on seotud G vähenemisega

[vt. võrratus (VI, 16)], kusjuures lahusel on antud rõhul ja temperatuuril püsiv (minimaalne) vabaenergia.

Selgitame vabaenergia vähenemist lahuste moodustumisel seose (VI, 21) abil:

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

Kui lahustumisega kaasneb soojuse neeldumine ($\Delta H > 0$), nagu see esineb paljude kristalliliste ainete korral, peab lahuse tekkimisel entroopia kasvama võrreldes vastavate puhaste ainete summaarse entroopiaga. Tingimus $\Delta S > 0$ realiseerub tänu aineosakeste erisuguse paigutumise võimaluste kasvule nende üleminekul tahkest kristallist lahusesse. Kui lahustumine on eksotermiline protsess (tugevasti solvateeruvate ainete ja gaaside lahustumine vedelikes), siis $\Delta H < 0$ tõttu ΔS märk ei ole üheselt määratud. Näiteks gaaside lahustumisel vedelikes $\Delta S < 0$.

2. PARTSIAALSED MOOLSUURUSED

Lahuse üldisi omadusi väljendavate suuruste (lahuse ruumala, entroopia, vabaenergia) kõrval tuleb kokku puutuda ka nn. partsiaalsete suurustega, mis iseloomustavad ühe komponendi omadust lahuses. Et lahuse üldine ruumala võib olla erinev võetud ainete ruumalade summast, ei tarvitse teatud hulga komponendi osakeste poolt enda alla võetav ruumala lahuses kokku langeda vastava puhta aine ruumalaga.

Antud binaarse lahuse ruumala V sõltub püsiva P ja T korral komponentide moolide arvudest n_1 ja n_2. Seetõttu tuleb V diferentsiaalavaldis esitada kujul

$$dV_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1} dn_2. \qquad \text{(VII, 2)}$$

Ruumala osatuletist komponendi moolide arvu järgi konstantse rõhu, temperatuuri ja teise komponendi moolide arvu korral nimetatakse komponendi *partsiaalseks mooliruumalaks*:

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} \quad \text{ja} \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}. \qquad \text{(VII, 3)}$$

Osatuletise võtmise tingimused on täidetud, kui näiteks väga suurele lahuse ruumalale püsival rõhul ja temperatuuril lisada 1 mool teatavat komponenti. Sel juhul lahuse kontsentratsioon praktiliselt ei muutu ja vastav lahuse ruumala muutus ongi lisatud komponendi partsiaalne mooliruumala.

Kui lahus moodustub komponentidest ruumalaefektita ($\Delta V = 0$), on partsiaalne mooliruumala võrdne puhta aine mooliruum-

alaga: $V_i^0 = \bar{V}_i$, kus indeks ^{0} näitab, et aine on puhtas olekus. Sel juhul on binaarse lahuse ruumala avaldis esitatav kujul

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0. \qquad \text{(VII, 4)}$$

Üldjuhul tuleb teatava kontsentratsiooniga lahuse ruumala arvutada avaldisest, milles mooliruumalad on asendatud partsiaalsete mooliruumaladega:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2. \qquad \text{(VII, 5)}$$

Osasuurused $\bar{V}_1$ ja $\bar{V}_2$ sõltuvad üldiselt kontsentratsioonist. Seepärast eeldab lahuse ruumala arvutamine valemist (VII, 5) osaruumalade teadmist antud kontsentratsioonil. Sageli on partsiaalseid mooliruumalasid lihtne leida katseandmetest. Nii näiteks vastab lahustunud aine partsiaalsele ruumalale $\bar{V}_2$ kõvera $V = f(n_2)$ tõus antud koostisele vastavas punktis. Mainitud kõver $V = f(n_2)$ on saadud lahuse ruumala mõõtmisel püsival rõhul ja temperatuuril sõltuvalt kindlas hulgas lahustis olevast lahustunud aine moolide arvust (või molaalsusest, kui lahusti hulgaks on võetud 1 *kg*).

Erinevalt mooliruumalast V_i^0 võib partsiaalne mooliruumala olla ka negatiivne. $\bar{V}_i$ negatiivne väärtus näitab, et molekulide vastastikuse toime tõttu komponendi lisamisel lahusele selle ruumala väheneb.

Partsiaalne suurus on olemas igasugusel ekstensiivsel omadusel, nagu entroopial, siseenergial, entalpial, vabaenergial. Erilist tähtsust omab partsiaalne vabaenergia

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,\,T,\,n_j}. \qquad \text{(VII, 6)}$$

Nagu näitab avaldiste (VI, 41) ja (VII, 6) võrdlemine, langeb see kokku keemilise potentsiaali mõistega, seega $\mu_i = \bar{G}_i$.

Gibbsi vabaenergia on esitatav analoogiliselt V avaldisega (VII, 5):

$$G = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2. \qquad \text{(VII, 7)}$$

Diferentseerides avaldist (VII, 7) konstantse P ja T korral, saame:

$$dG_{p,\,T} = n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \qquad \text{(VII, 8)}$$

Teiselt poolt on G kui olekufunktsiooni täisdiferentsiaalavaldis kirjutatav ka kujul

$$dG_{p,\,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,\,T,\,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,\,T,\,n_1} dn_2 = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2. \qquad \text{(VII, 9)}$$

Diferentsiaalavaldiste (VII, 8, 9) võrdlemine näitab, et

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \qquad \text{(VII, 10)}$$

Viimane võrrand, mille esitasid J. W. Gibbs ja P. Duhem, annab olulise sõltuvuse partsiaalsete moolsuuruste (antud juhul keemiliste potentsiaalide) ja lahuse koostise vahel.

Partsiaalseid suurusi kasutatakse peamiselt gaaside segude ja lahuste omaduste uurimisel. Mitmekomponendiliste süsteemide korral saab rakendada individuaalsete ainete termodünaamilisi võrrandeid, kui viimastes ekstensiivseid omadusi väljendavad funktsioonid asendada partsiaalsete suurustega. Selle põhimõtte rakendamise näiteid tuuakse edaspidi.

3. IDEAALSED LAHUSED

Osakeste vastastikune toime lahuses võib olla väga keerukas, mistõttu üldkujul ei ole lahuste omadusi veel alati võimalik käsitleda. Seepärast on algul otstarbekas vaadelda mõningaid idealiseeritud olukordi, milles lahuste kui termodünaamiliste süsteemide olulised küljed avalduvad lihtsamal kujul. Üheks selliseks lahuste alaliigiks on ideaalne lahus, mis moodustub lähedaste omadustega komponentidest (isotoopidest, optilistest isomeeridest, mõnedest orgaaniliste ühendite homoloogilise rea liikmetest, lähedaste omadustega oksiididest ja teistest ühenditest sulas olekus).

Vastastikused tõmbejõud ideaalses lahuses on üheliigiliste ja eriliigiliste osakeste vahel ühesugused. Seetõttu ei muutu molekulidevaheline vastastikune mõjustamine üleminekul puhtast ainest lahusesse. Öeldu põhjal saab mõistetavaks, miks ideaalse lahuse tekkimisel ei esine soojus- ega ka ruumalaefekti. Binaarse lahuse entalpia ning ruumala avaldatakse kujul

$$H = n_1 H_1^0 + n_2 H_2^0, \qquad \text{(VII, 11)}$$

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 V_2^0, \qquad \text{(VII, 4)}$$

sest komponendi partsiaalne entalpia ja ruumala on ideaalses lahuses võrdsed vastavate suurustega puhtas olekus: $\bar{H}_i = H_i^0$ ja $\bar{V}_i = V_i^0$.

Lahuse moodustumine on spontaanne protsess, millega kaasneb süsteemi vabaenergia vähenemine. Et ideaalse lahuse korral $\Delta H = 0$, siis võrrandi (VI, 21) põhjal $\Delta G = -T\Delta S$. Seega on ideaalse lahuse tekkimine alati seotud entroopia kasvuga.

Ideaalse lahuse entroopiat ja vabaenergiat väljendavad võrrandid

$$S = n_1 S_1^0 + n_2 S_2^0 + \Delta S \qquad \text{(VII, 12)}$$

ja

$$G = n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0 + \Delta G, \qquad \text{(VII, 13)}$$

kus S^0 ja G^0 tähistavad vastava puhta komponendi entroopiat ja vabaenergiat ning ΔS ja ΔG on komponentide segunemise entroopia ja vabaenergia.

Entroopia muutus lahuse moodustumisel on leitav võrrandist

$$\Delta S = k \ln \frac{W}{W_0}, \qquad \text{(VII, 14)}$$

kus W ja W_0 on vastavalt lahuse ja segunemata komponentide termodünaamilised tõenäosused.

Olgu 1 moolis ideaalses lahuses N_1 molekuli esimest ja N_2 molekuli teist komponenti. Lahuses on ühtekokku Avogadro arv N_A molekulikohta, mis võivad olla täidetud kas esimese või teise komponendi molekulidega. Lahuse moodustumisel komponentidest ruumala ei muutu, kuid osakeste erisuguse paigutumise võimaluste arv kasvab, mistõttu suureneb ka oleku tõenäosus.

N_A molekuli paigutuste üldarv N_A koha vahel on võrdne $N_A!$ (loe faktoriaal!). Tuleb aga arvestada, et esimese komponendi osakeste omavaheline ümberasetumine, samuti ka teise komponendi osakeste omavaheline ümberasetumine ei anna uusi mikroolekuid. Et on N_1 ja N_2 ühesugust molekuli, mille omavahelise kohavahetuse võimaluste arv on vastavalt $N_1!$ ja $N_2!$, siis on erisuguste molekulide ümberasetuste arv lahuses võrdne jagatisega

$$\frac{N_A!}{N_1!\, N_2!}$$

ja järelikult termodünaamiline tõenäosus

$$W = W_0 \frac{N_A!}{N_1!\, N_2!}. \qquad \text{(VII, 15)}$$

Pärast (VII, 15) asendamist võrrandis (VII, 14) saame avaldise

$$\Delta S = k \ln \frac{N_A!}{N_1!\, N_2!}, \qquad \text{(VII, 16)}$$

mille lihtsustamisel kasutame Stirlingi lähendusvalemit

$$\ln y! = y \ln y - y,$$

mis on piisavalt täpne küllalt suure y korral.

Avaldise (VII, 16) teisendamisel saame võrrandi

$$\Delta S = k \left(N_1 \ln \frac{N_A}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_A}{N_2} \right).$$

Asendades siin molekulide arvude suhted moolimurdudega

$$X_1 = \frac{N_1}{N_A} \quad \text{ja} \quad X_2 = \frac{N_2}{N_A}$$

ning Boltzmanni konstandi universaalse gaasikonstandiga seose

$R=kN_A$ abil, tuletame entroopia muutuse avaldise 1 mooli ideaalse lahuse tekkimisel:

$$\Delta S=-R(X_1 \ln X_1+X_2 \ln X_2). \qquad \text{(VII, 17)}$$

Arvestades asjaolu, et $\Delta G=-T\Delta S$, avaldame ideaalse lahuse tekkimise vabaenergia muutuse järgmiselt:

$$\Delta G=RT(X_1 \ln X_1+X_2 \ln X_2). \qquad \text{(VII, 18)}$$

Võrrandite (VII, 17, 18) põhjal on lihtne veenduda selles, et ideaalse lahuse moodustumisel $\Delta S>0$ ja $\Delta G<0$.

1 mooli lahuse korral $n_1+n_2=1$, seega võrrand (VII, 18) on esitatav ka kujul

$$\Delta G=RT(n_1 \ln n_1+n_2 \ln n_2). \qquad \text{(VII, 19)}$$

Arvestades avaldist (VII, 19), saame G avaldises (VII, 13):

$$G=n_1(G_1^0+RT \ln n_1)+n_2(G_2^0+RT \ln n_2). \qquad \text{(VII, 20)}$$

Viimase võrrandi diferentseerimisel n_1 järgi konstantsel n_2-l saame keemilise potentsiaali avaldise

$$\mu_1=\left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,\,T,\,n_2}=G_1^0+RT \ln n_1+RT, \qquad \text{(VII, 21)}$$

kus asendame $n_1=X_1$ ja võtame kokku koostisest sõltumatud liikmed. Sel viisil tuletatakse ideaalse lahuse komponendi keemilise potentsiaali võrrandid

$$\mu_1=\mu_1^0+RT \ln X_1$$

ja

$$\mu_2=\mu_2^0+RT \ln X_2. \qquad \text{(VII, 22)}$$

Järelikult on ideaalsele lahusele iseloomulik iga tema komponendi keemilise potentsiaali lineaarne olenevus kontsentratsiooni logaritmist. μ_i^0 tähistab komponendi keemilist potentsiaali (vabaenergiat) puhtas olekus ($X_1=1$) antud rõhul P ja temperatuuril T.

4. IDEAALSETE LAHUSTE AURURÕHK. RAOULT'i SEADUS

Vaatleme ülaltoodud termodünaamiliste seaduspärasuste abil tasakaalu vedela lahuse ja tema auru vahel.

Avaldame süsteemi vabaenergia muutuse mingi i-nda komponendi moolide arvu muutumisel konstantse P ja T korral võrrandist (VI, 42):

$$dG=\mu_i' dn_i'+\mu_i'' dn_i'', \qquad \text{(VII, 23)}$$

kus ülemised indeksid tähistavad vedelat ($''$) ja gaasilist ($'$) faasi. Tasakaalu korral $dG=0$ ja seega

$$\mu_i' dn_i'=-\mu_i'' dn_i'',$$

kusjuures võimalikud moolide arvu muutused ühes ja teises faasis peavad olema võrdvastupidised: $dn_i' = -dn_i''$.

Järelikult määrab komponendi i tasakaalu kahe faasi vahel keemiliste potentsiaalide võrdsus kummaski faasis:

$$\mu_i' = \mu_i''. \qquad \text{(VII, 24)}$$

Võrdusega (VII, 24) väljendatud tingimus on täiesti üldine ja kehtib iga tasakaalus oleva komponendi kohta, sõltumata tema käitumise allumisest ideaalsete või mitteideaalsete süsteemide seadustele. Eelmises peatükis näidati, et keemiliste potentsiaalide võrdsus määrab ka puhta aine (ühekomponendilise süsteemi) faaside tasakaalu tingimuse [vt. (VI, 49)].

Olgu ideaalne lahus tasakaalus auruga, mis käitub ideaalsete gaaside seguna. Avaldame komponendi keemilise potentsiaali aurufaasis tema osarõhu p_i kaudu võrrandist (VI, 47):

$$\mu_i' = \mu_i^{0'} + RT \ln p_i$$

ja keemilise potentsiaali lahusefaasis moolimurru X_i kaudu võrrandist (VII, 22):

$$\mu_i'' = \mu_i^{0''} + RT \ln X_i.$$

Tingimuse (VII, 24) järgi

$$\mu_i^{0'} + RT \ln p_i = \mu_i^{0''} + RT \ln X_i, \qquad \text{(VII, 25)}$$

millest

$$\ln \frac{p_i}{X_i} = \frac{\mu_i^{0''} - \mu_i^{0'}}{RT} = const.$$

Seega $\frac{p_i}{X_i} = k$, kus k on tasakaalu antud rõhul ja temperatuuril iseloomustav konstant.

Kui aine moolimurd lahuses $X_i \to 1$, siis peab p_i saama võrdseks puhta komponendi kohal oleva küllastatud auru rõhuga p_i^0 samal temperatuuril, järelikult

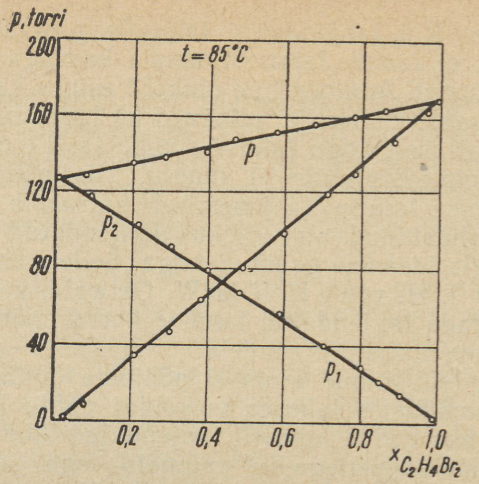
$$p_i = p_i^0 X_i. \qquad \text{(VII, 26)}$$

Võrrandi (VII, 26) tuletas empiiriliselt F. M. Raoult 1886. a. Seaduspärasus, mille järgi *aine aururõhk ideaalse lahuse kohal on võrdne puhta aine aururõhu ja aine moolimurru korrutisega vedelas faasis*, kannab Raoult'i seaduse nime. Ideaalset lahust defineeritakse ka lahusena, mille kõik komponendid käituvad Raoult'i seadusele vastavalt laias kontsentratsioonide, temperatuuride ja rõhkude vahemikus.

Kahest komponendist koosneva lahuse korral

$$p_1 = p_1^0 X_1, \qquad \text{(VII, 26a)}$$

$$p_2 = p_2^0 X_2. \qquad \text{(VII, 26b)}$$



Joonis 45. Üldise aururõhu ja osarõhkude sõltuvus lahuse koostisest (ideaalne lahus).

Et üldine aururõhk lahuse kohal p koosneb komponentide aururõhkudest ($p = p_1 + p_2$), siis

$$p = p_1^0 X_1 + p_2^0 X_2 = p_1^0 (1 - X_2) + p_2^0 X_2 = p_1^0 - (p_1^0 - p_2^0) X_2. \quad \text{(VII, 27)}$$

Seega püsival temperatuuril on ideaalse lahuse aururõhk koostise lineaarseks funktsiooniks.

Võrrandeid (VII, 26a, b) ja (VII, 27) illustreerib joonis 45, mis näitab, et komponentidest $C_2H_4Br_2$ ja $C_3H_6Br_2$ koosneva lahuse korral aururõhud p_1, p_2 ja nende summa p tõepoolest sõltuvad lineaarselt vedela lahuse koostisest.

5. LÕPMATA LAHJAD LAHUSED. GAASIDE LAHUSTUMINE VEDELIKES

Teine idealiseeritud lahuse tüüp on lõpmata lahjad lahused, mida võib määratleda lahustena, kus lahustiks nimetatud komponendi moolimurd $X_1 \to 1$ ja lahustunud aine moolimurd $X_2 \to 0$. Lõpmata lahjade lahuste omadused on vähelahustuvate gaaside (H_2, N_2, O_2, CO, CH_4) lahustel vedelikes, samuti mitteelektrolüütide lahjendatud lahustel. Kirjeldatud lahusetüüpi nimetame edaspidi lahjendatud lahuseks.

Lahjendatud lahuste omapära on tingitud asjaolust, et lahustunud aine molekulid on eraldatud üksteisest väga paljude lahusti molekulidega. Sellises lahuses on lahusti molekulid vastastikuses toimes lahustunud aine osakestega, kuid puudub viimaste oma-

vaheline toime. Kui lahjendatud lahusele püsival temperatuuril lisada lahustit, ei kaasne lahuse ruumala kasvuga siseenergia või entalpia muutumist. Analoogiline olukord esines ka ideaalse gaasi korral. Nagu gaasi molekulid, püüavad ka lahustunud aine osakesed jaotuda ühtlaselt kogu lahuse ruumalas. Et osakestevaheline vastastikune toime seejuures ei muutu, siis põhjustab osakeste ühtlase jaotumise lahuse lahjenemisel entroopia kasv. Öeldust järeldub, et lahustunud aine olekus lahjendatud lahuses esineb teatav analoogia ideaalse gaasi olekuga. Sellele analoogiale juhtisid tähelepanu J. H. van't Hoff ja W. Ostwald, kes tegid ka ettepaneku rakendada lahjendatud lahuste korral mõningaid ideaalse oleku termodünaamilisi võrrandeid.

Väike hulk lahustunud ainet ei põhjusta olulisi kõrvalekaldumisi lahusti omadustes lahuses võrreldes puhta lahusti omadustega. Ükskõik kas lisada lahustit lahjendatud lahusele või puhtale lahustile, ei kaasne sellega ei ruumala- ega soojusefekti. Kui tähistada indeksiga 1 lahusti, võime lk. 165 toodu põhjal järelikult kirjutada:

$$\bar{V}_1 = V_1^0 \quad \text{ja} \quad \bar{H}_1 = H_1^0.$$

Lahustunud aine lisamisega on aga seotud ruumala- ja soojusefekt, kuid viimane ei olene sellest, kas lahustunud aine lisatakse lahjendatud lahusele või puhtale lahustile. Seega ei sõltu $\bar{V}_2$ ja $\bar{H}_2$ lahjendatud lahuste korral kontsentratsioonist.

Lahjendatud lahustes on lahusti ideaalseks komponendiks ja tema korral kehtib Raoult'i võrrand $p_1 = p_1^0 X_1$. Lahustunud aine aururõhk lahjendatud lahuse kohal on määratud seadusega, mille formuleeris W. Henry 1803. a. gaaside lahustuvuse olenevuse uurimisel nende rõhust.

Henry seaduse võrrandi tuletamiseks vaatleme lahustunud aine tasakaalu vedelas ja gaasilises faasis, mille tingimus on avaldatav üldisest võrrandist (VII, 24) kujul

$$\mu_2' = \mu_2''. \qquad \text{(VII, 28)}$$

Keemilise potentsiaali gaasifaasis annab võrrand

$$\mu_2' = \mu_2^{0'} + RT \ln p_2.$$

Et lahjendatud lahuses puuduvad vastastikuse mõjustuse jõud lahustunud aine osakeste vahel, võib selle keemilise potentsiaali avaldada kontsentratsiooni kaudu:

$$\mu_2'' = \mu_2^{0''} + RT \ln X_2.$$

Pärast keemiliste potentsiaalide sisseviimist võrdusesse (VII, 28) ja viimase teisendamist saame:

$$\ln \frac{p_2}{X_2} = \frac{\mu_2^{0''} - \mu_2^{0'}}{RT} = const.$$

Siit

$$p_2 = k_H \cdot X_2. \qquad \text{(VII, 29)}$$

Henry võrrandi (VII, 29) tuletuskäik on sarnane Raoult'i võrrandi (VII, 26) tuletamisega, kuid võrrandi (VII, 29) oluliseks erinevuseks on tema kehtimine ainult küllalt lahjades lahustes. Henry konstant k_H ei lange kokku puhta aine aururõhuga p_2^0, sest kõrgemate kontsentratsioonide korral kaotab võrrand (VII, 29) kehtivuse.*

Henry võrrandit (VII, 29) kasutatakse *gaaside lahustumise* iseloomustamiseks vedelikes. Selle võrrandi järgi on gaasi lahustuvus antud temperatuuril võrdeline gaasi osarõhuga vedeliku kohal. Enamik gaase lahustub vees vähe ja lahustuvuse olenevus gaasi rõhust on lineaarne, kui rõhk ei ole liiga kõrge. Nendel gaasidel puudub reaktsioonivõimelisus lahusti suhtes, nad lahustuvad tänu lahustunud aine ja lahusti vahelisele molekulaarsele tõmbele (nn. van der Waalsi jõududele). Kõige vähem lahustuvad madala keemistemperatuuriga gaasid (He, H_2, N_2 jt.), millel molekulidevahelised tõmbejõud on nõrgad. Lahustiga keemiliselt reageerivad gaasid lahustuvad tunduvalt rohkem, näiteks HCl, NH_3, SO_2 ja CO_2 vees.

Eri gaaside lahustuvust vedelikes iseloomustatakse harilikult *Bunseni absorptsioonikoefitsiendi* β abil, mis defineeritakse kui 1 cm^3 lahusti poolt antud temperatuuril ja rõhul 1 *atm* absorbeeritud gaasi ruumala (cm^3), mis on taandatud normaaltingimustele (0° C ja 1 *atm*). Mõningate gaaside absorptsioonikoefitsiendid temperatuuril 20° C eri tüüpi lahustites on toodud tabelis 14.

Tabel 14

GAASIDE ABSORPTSIOONIKOEFITSIENDID

Solvent	H_2	He	N_2	O_2	CO	CO_2
Vesi	0,017	0,009	0,015	0,028	0,025	0,88
Etanool	0,080	0,028	0,130	0,143	0,177	3,0
Benseen	0,066	0,018	0,104	0,163	0,153	—

J. Dalton tõestas, et üksiku gaasi lahustuvus segust teiste gaasidega on võrdeline gaasi osarõhuga, kusjuures gaasi lahustuvus peaaegu ei sõltu teiste gaaside juuresolekust. Seega määrab gaasi lahustuvuse korrutis βp_i, kus β on gaasi individuaalne

* Erinevalt Raoult'i seadusest [võrrand (VII, 26)] kehtib Henry võrrand kontsentratsiooni mistahes väljendusviisi korral.

absorptsioonikoefitsient ja p_i tema osarõhk. Hapniku lahustuvus vees on umbes kaks korda suurem kui lämmastikul. Selle asjaolu tõttu on hapnikusisaldus õhus (21 mooliprotsenti) märgatavalt madalam hapniku kontsentratsioonist vees lahustunud õhus (33,4 mooliprotsenti).

Enamasti eraldub gaaside lahustumisel vedelikes soojust. Seepärast suureneb gaasi lahustuvus temperatuuri tõustes. Termodünaamiliselt on võimalik tuletada võrrand

$$\ln \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right), \qquad \text{(VII, 30)}$$

kus β_1 ja β_2 on gaasi absorptsioonikoefitsiendid temperatuuridel T_1 ja T_2 ning ΔH gaasi lahustumissoojus, mis loetakse temperatuurist sõltumatuks. Kui gaasi lahustumisega kaasneb keemiline reaktsioon, on selle gaasi lahustumissoojus suurem ja järelikult lahustuvus sõltub temperatuurist rohkem.

Gaaside lahustuvus vees väheneb harilikult, kui vesi sisaldab lahustunud elektrolüüte. Elektrolüüdilahustes on polaarsed veemolekulid osaliselt orienteerunud ioonide elektriväljas ning seepärast nõrgeneb vee ja lahustunud gaasi molekulide vastastikune toime, mis põhjustabki gaasi «väljasoolamise» lahusest. Matemaatiliselt väljendab gaasi lahustuvuse olenevust elektrolüüdi kontsentratsioonist tuntud füsioloogi I. M. Setšenovi antud võrrand

$$\log \frac{s_0}{s} = k_e \cdot c, \qquad \text{(VII, 31)}$$

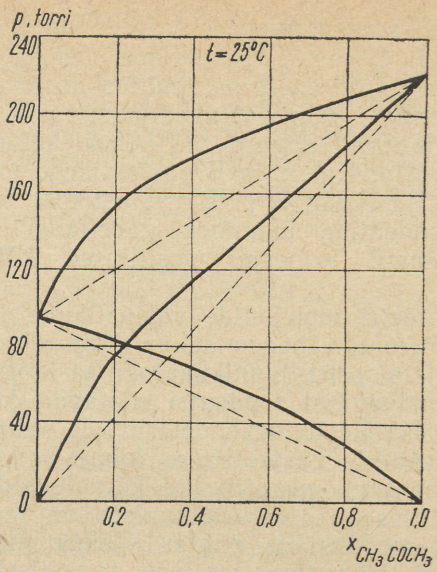
kus s_0 ja s tähistavad gaasi lahustuvust puhtas vees ja elektrolüüdilahuses, mille kontsentratsioon on c. Empiiriline konstant k_e oleneb elektrolüüdi iseloomust ja temperatuurist, kuid on eri gaaside korral ühesugune.

6. MITTEIDEAALSED LAHUSED. AKTIIVSUSE MÕISTE

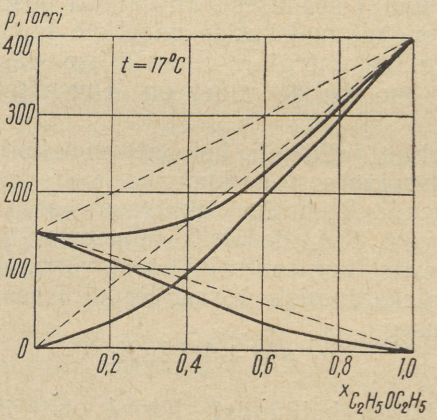
Mitteideaalsete lahuste korral ei kehti aururõhu lahuse koostisest lineaarse sõltuvuse seaduspärasus. Uurimine näitas, et ühtedel juhtudel oli aururõhk suurem, teistel juhtudel aga väiksem vastava ideaalse lahuse aururõhust. Kõrvalekaldumisi Raoult'i seadusest hakati nimetama esimesel juhul positiivseteks, teisel juhul negatiivseteks.

Positiivsete kõrvalekaldumiste näitena on joonisel 46 antud aururõhu diagramm süsteemis benseen—atsetoon. Mitteideaalses lahuses kloroform—dietüüleeter esinevad aururõhu kõveratel negatiivsed kõrvalekaldumised, mida kujutatakse joonisel 47.

Et seletada kõrvalekaldumisi Raoult'i seadusest, tuleb arvestada vastastikuse toime erinevusi puhtas aines ja lahuses. Ideaalne on selline ainete A ja B lahus, kus molekulide A ja B oma-



Joonis. 46. Üldise aururõhu ja osarõhkude sõltuvus lahuse koostisest (mitteideaalne lahus).



Joonis 47. Üldise aururõhu ja osarõhkude sõltuvus lahuse koostisest (mitteideaalne lahus).

vaheline toime on samasugune kui A ja A või B ja B omavaheline toime. Kui A ja B vastastikuse toime energia on suurem osakeste vastastikuse toime energiast puhtas aines A või aines B, on molekulide üleminek lahusest gaasifaasi raskendatud ja aururõhu kõveratel ilmnevad negatiivsed kõrvalekaldumised Raoult'i seadusest (joonis 47). Kui A ja B vastastikuse toime energia on väike võrreldes A ja A või B ja B vastastikuse toime energiaga, on lahuse komponentide üleminek gaasifaasi soodustatud ja aururõhu diagrammil esinevad positiivsed kõrvalekaldumised (joonis 46).

Kloroformi ja eetri molekulide vastastikune toime, mis põhjustab lahuse aururõhu vähenemist, on tingitud nõrga vesiniksideme moodustumisest eetri hapnikuaatomi ja kloroformi vesinikuaatomi vahel. Analoogilist tendentsi näitavad ketoonid ja karboonhapped süsivesinike halogeenderivaatide suhtes. Et benseeni ja atsetooni molekulide vastastikune toime on suhteliselt nõrk, ei esine selles süsteemis negatiivseid kõrvalekaldumisi aururõhu diagrammil. Positiivsed kõrvalekaldumised on seotud komponentide kalduvusega moodustada puhtas olekus molekulide assotsiaate, mis lahuse tekkimisel lagunevad osaliselt molekulideks. Molekulid assotsieeruvad polaarsete vedelike korral, assotsiaadid lagunevad polaarse vedeliku lahustumisel mittepolaarses lahustis.

Mitteideaalse lahuse moodustumisega kaasneb soojus- ja ruumalaefekt, mis on samuti tingitud molekulide vastastikuse toime iseloomu muutumisest komponendi üleminekul lahusesse. Niisuguste lahuste tekkimise soojusefekt, millel on positiivseid kõrvalekaldeid Raoult'i seadusest, on samuti positiivne ($\Delta H > 0$), sest puhta komponendi molekulide vaheliste tõmbejõudude ületamiseks tuleb kulutada energiat. Spetsiifilise vastastikuse toime korral erisuguste molekulide vahel on lahuse tekkesoojus negatiivne ($\Delta H < 0$).

Polaarse vedeliku (alkoholi, ketooni) molekulide assotsiaatide lagunemisel mittepolaarses keskkonnas vabadeks molekulideks vastava komponendi keemiline aktiivsus (seega ka keemiline potentsiaal) kasvab. Kui ideaalses lahuses väljendas keemilise potentsiaali olenevust kontsentratsioonist võrrand (VII, 22), siis positiivsete kõrvalekaldumiste korral Raoult'i seadusest tuleb see asendada võrratusega

$$\mu_i > \mu_i^0 + RT \ln X_i.$$

Negatiivsete kõrvalekaldumiste korral on erisuguste molekulide vastastikuse toime tõttu komponendi keemiline aktiivsus lahuses väiksem, kui ta oleks selle toime puudumisel vastavas ideaalses lahuses. Järelikult sel juhul

$$\mu_i < \mu_i^0 + RT \ln X_i.$$

Mitteideaalse lahuse komponendi keemilist potentsiaali ja teisi termodünaamilisi omadusi ei ole võimalik lihtsal kujul avaldada

funktsioonina kontsentratsioonist. Seepärast hakati G. N. Lewis'i ettepanekul kasutama reaalsete lahuste termodünaamiliste omaduste väljendamisel kontsentratsiooni asemel *aktiivsust* a_i. Aktiivsus on defineeritud selliselt, et ideaalsete lahuste termodünaamilised võrrandid jääksid kehtima ka mitteideaalsete lahuste korral, kui neis võrrandites kontsentratsioon aktiivsusega asendada. Järelikult on võimalik arvutada reaalse lahuse komponendi keemilist potentsiaali võrrandist

$$\mu_i = \mu^0_i + RT \ln a_i. \qquad \text{(VII, 32)}$$

Aktiivsuse erinemine kontsentratsioonist on tingitud osakestevahelisest toimest lahuses. Igasugused jõud lahuse osakeste (sama- või erisuguste) vahel vähendavad üldiselt komponendi aktiivsust kontsentratsiooniga võrreldes, selliste jõudude nõrgenemine tähendab aga aktiivsuse tõusu. Seega on negatiivsete kõrvalekaldumiste korral Raoult'i seadusest $a_i < X_i$, kuna positiivsete kõrvalekaldumiste korral $a_i > X_i$.

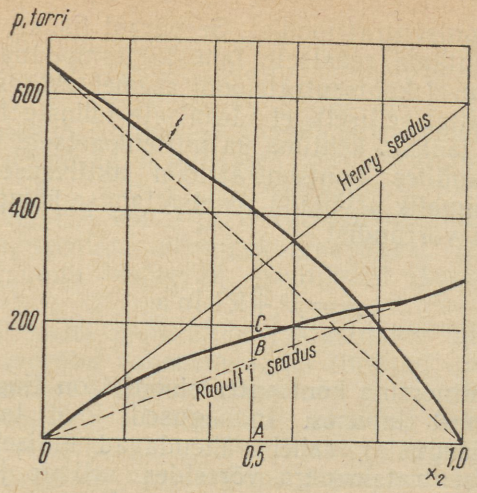
Komponendi käitumise kõrvalekaldumist tema käitumisest ideaalses lahuses iseloomustatakse kvantitatiivselt aktiivsuskoefitsiendiga γ_i:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}. \qquad \text{(VII, 33)}$$

Ideaalses lahuses $\gamma_i = 1$. Aktiivsuskoefitsient on keerukas funktsioon lahuse kõikide komponentide kontsentratsioonidest, nende omadustest, temperatuurist ja rõhust. Aktiivsuskoefitsiendi väärtus sõltub ka kontsentratsiooni väljendamise viisist. Aktiivsuskoefitsientide teoreetiline arvutamine on võimalik vaid üksikutel juhtudel (elektrolüütide lahjendatud lahused). Enamasti kasutatakse eksperimentaalselt määratud aktiivsuskoefitsiente.

Keemilises termodünaamikas arvutatakse vabaenergiat, keemilist potentsiaali ja teisi suurusi süsteemi kindla võrdlusoleku, nn. *standardoleku* suhtes. Seepärast on ka aktiivsuse definitsioon seotud standardoleku valikuga. Et μ^0_i vastab keemilisele potentsiaalile standardolekus, on võrrandi (VII, 32) järgi aktiivsus standardolekus võrdne ühega: $a^0_i = 1$.

Lahusti aktiivsus. Aururõhu diagrammide üksikasjalikumal vaatlemisel võib neist järeldada, et reaalse lahuse komponendi aururõhu kontsentratsioonist sõltuvuse iseloom oleneb sellest, kas vaatlusalust komponenti on lahuses palju ($X_i \to 1$) või väga vähe ($X_i \to 0$). Joonise 48 abil on lihtne veenduda selles, et lahuse koostise lähenemisel puhta komponendi koostisele hakkab selle komponendi aururõhk alluma Raoult'i seadusele, kuigi madalamatel kontsentratsioonidel esinevad tunduvad kõrvalekaldumised



Joonis 48. Raoult'i ja Henry seaduse kehtivuse alad lahuse aururõhu diagrammil.

sellest seadusest. Sel põhjusel nimetatakse ala reaalse lahuse aururõhu diagrammil, kus $X_1 \to 1$, *Raoult'i alaks.*

Eeltoodust võib järeldada, et lahuse lahjenemisel ja lahusti moolimurru X_1 lähenemisel ühele saab lahusti aktiivsus a_1 võrdseks moolimurruga ja aktiivsuskoefitsiendi väärtus γ_1 läheneb ühele, seega

$$\gamma_1 \to 1 \quad \text{ja} \quad a_1 \to X_1, \text{ kui } X_1 \to 1. \qquad \text{(VII, 34)}$$

Lahusti keemilise potentsiaali võrrandis

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \qquad \text{(VII, 35)}$$

X_1 lähenemisel ühele $RT \ln a_1 \to 0$ ja μ_1 saab võrdseks μ_1^0-ga. Järelikult on lahusti standardolekuks lahuses puhta lahusti olek antud rõhul ja temperatuuril.

Lahusti aktiivsuskoefitsiendi määramiseks tuleb mõõta lahusti auru osarõhk lahuse kohal p_1 ja puhta lahusti aururõhk p_1^0. Auru molaarse vabaenergia erinevus lahuse ja puhta lahusti kohal on antud avaldisega $RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}$, mis tasakaalutingimuse (VII, 24) järgi peab olema võrdne solvendi keemiliste potentsiaalide erinevusega lahuses ja puhtas lahustis. Seega võime kirjutada, et

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}, \qquad \text{(VII, 36)}$$

ja avaldada aktiivsuse $a_1 = \frac{p_1}{p_1^0}$

ning aktiivsuskoefitsiendi

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{X_1} = \frac{p_1}{X_1 p_1^0}. \qquad \text{(VII, 37)}$$

Aururõhu mõõtmise tulemustest on viimase võrrandi abil kerge leida aktiivsuskoefitsientide väärtusi. Arvutada võib ka aururõhu diagrammilt (joon. 48) võetud andmete järgi. Aktiivsuskoefitsient avaldub kui tegeliku aururõhu p_1 ja Raoult'i seadusele vastava «ideaalse» aururõhu $X_1 p_1^0$ suhe. Kui $X_1 = 0{,}5$, siis esimest suurust väljendab lõigu pikkus $\overline{AC}$ ja teist suurust $\overline{AB}$, seega

$$\gamma_1 = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}}$$

Kahest vedelikust moodustunud lahuses võib lahustiks ühesugusel määral olla nii esimene kui ka teine komponent. Seepärast on ülaltoodud standardoleku määrang [tingimus (VII, 34)] ja aktiivsuskoefitsientide arvutamise võte rakendatav selle lahuse mõlema komponendi korral.

Lahustunud aine aktiivsus. Kui vedelikesüsteemides ei ole tarvidust eristada lahustit ja lahustunud ainet, siis on seda otstarbekas teha lahuste korral, mis on saadud tahkete ainete või gaaside lahustumisel vedelikes. Tahked ja gaasilised ained lahustuvad vedelikes tihti suhteliselt väikestes kogustes, mistõttu neid nimetatakse lahustunud aineteks ja nende termodünaamilised omadused väljendatakse puhta aine olekust erineva standardoleku suhtes.

Pöördume veel kord vedelikesüsteemide aururõhu diagrammide juurde. Jooniselt 48 on näha, et ka selle komponendi aururõhk, mida lahuses on vähe, sõltub lineaarselt komponendi moolimurrust. Aururõhu diagrammi selles osas kehtib Henry võrrand (VII, 29). Aururõhu p_2 lineaarset sõltuvust X_2-st iseloomustava sirge tõus (konstant k_H) erineb tunduvalt sõltuvuse p_2, X_2 tõusust ideaalses lahuses (p_2^0).

Tuleme nüüd selle juurde, kuidas valida standardolekut, mille suhtes väljendatakse lahustunud gaasilise või tahke aine (ka vähelahustuva vedeliku) keemiline potentsiaal ja teised termodünaamilised suurused. Puhta lahustunud aine oleku valimine võrdlusolekuks ei ole otstarbekas, sest see võib olla väga erinev lahustunud aine olekust lahuses.

Lahjendatud lahuste kontsentratsiooni väljendamisel kasutatakse enamasti lahustunud aine molaalsust m_2. Kontsentratsiooni

väljendusviisi muutumisel muutub ka Henry võrrandi (VII, 29) konstandi arvuline väärtus, seega

$$p_2 = k'_H m_2. \qquad \text{(VII, 29a)}$$

Lahustunud aine keemilise potentsiaali võrrand esitatakse kujul

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln \gamma'_2 m_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2, \qquad \text{(VII, 38)}$$

kus suurused μ_2^0 ja γ'_2 vastavad molaalsustes väljendatud kontsentratsioonile.

Lahustunud aine aktiivsuskoefitsient läheneb ühele lahusele lõpmatul lahjendamisel:

$$\gamma'_2 \to 1 \quad \text{ja} \quad a_2 \to m_2, \text{ kui } m_2 \to 0. \qquad \text{(VII, 39)}$$

Järelikult vastab suurus μ_2^0 võrrandis (VII, 38) lahustunud aine keemilisele potentsiaalile hüpoteetilises standardolekus, milles lahustunud aine kontsentratsioon $m_2 = 1$ ja aktiivsuskoefitsient $\gamma'_2 = 1$. Selles olekus on lahustunud aine kontsentratsioonil $m_2 = 1$ ideaalsete omadustega, mis on iseloomulikud lõpmata lahjadele lahustele.

Henry võrrand (VII, 29a) kehtib lahustunud aine aururõhu avaldumisel lahjendatud lahustes. Seda kehtivusala saab laiendada, kui kontsentratsioon asendada aktiivsusega:

$$p_2 = k'_H a_2. \qquad \text{(VII, 40)}$$

Võrrandist (VII, 40) ja seosest $a_2 = \gamma'_2 m_2$ saame avaldada valemi

$$\gamma'_2 = \frac{p_2}{k'_H \cdot m_2}, \qquad \text{(VII, 41)}$$

mille abil arvutatakse lahustunud aine aktiivsuskoefitsiente aururõhu admetest.

Standardoleku valik on kokkuleppeline. Ülaltoodud põhimõtted vastavad kõige enam levinud määrangutele, kuigi probleemi lahendamise otstarbekus tingib mõningail juhtumeil ka teisiti defineeritud võrdlusolekute kasutamist.

7. LAHJENDATUD LAHUSTE ÜLDISED OMADUSED

Üldiste omaduste all mõistetakse neid lahjendatud lahuste omadusi, mis sõltuvad küll lahustist, kuid ei sõltu lahustunud aine omadustest. Üldistel omadustel on füsiko-keemilises uurimistöös oluline koht. Võimaldades määrata lahustunud aine molekulmassi, annavad nad ettekujutuse lahustunud aine molekulaarsest

seisundist lahuses, tema assotsiatsioonist või dissotsiatsioonist. On välja töötatud meetodid aktiivsuskoefitsientide eksperimentaalseks määramiseks lahjendatud lahuste üldiste omaduste uurimise teel.

Enamasti käsitletakse üldisi omadusi lihtsas süsteemis, mis koosneb vedelast lahustist (esimene komponent) ja temas lahustunud mittelenduvast ainest (teine komponent). Vaatleme seaduspärasusi, mis kehtivad ainult mitteelektrolüütide lahjendatud lahustes.

a. Lahuse aururõhu langus

Mittelenduva aine lahjendatud lahuse aururõhk p on võrdne lahusti aururõhuga lahuse kohal, mida saab avaldada Raoult'i võrrandist (VII, 26a):

$$p = p_1 = p_1^0 X_1, \qquad \text{(VII, 42)}$$

kus X_1 on lahusti moolimurd lahuses. Võrrand (VII, 42) näitab, et lahustunud aine vähendab võrdeliselt X_1 vähenemisega lahusti kalduvust üle minna aurufaasi.

Lahjendatud lahuste korral on võrrandites kohasem kasutada lahustunud aine kontsentratsiooni $X_2 = 1 - X_1$. Siis võib võrrandi (VII, 42) esitada ka kujul

$$\frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = X_2. \qquad \text{(VII, 43)}$$

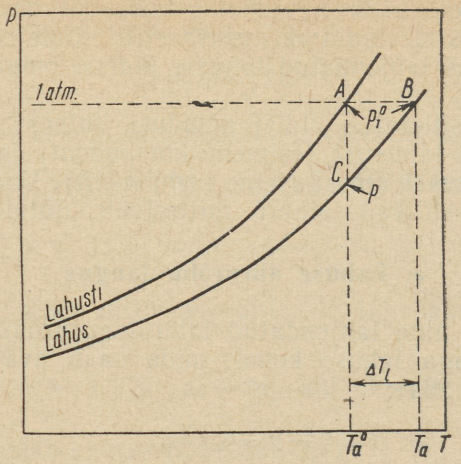
Seega on *aururõhu suhteline langus võrdne lahustunud aine moolimurruga lahuses,* mis väljendabki Raoult'i seadust mittelenduva aine lahjendatud lahuse korral.

Lahustunud aine molekulmassi leidmiseks on tarvis teada aururõhu langust $p_1^0 - p$, mille täpne eksperimentaalne määramine ei valmista raskusi.

b. Lahuse keemistemperatuuri tõus

Vedelik keeb temperatuuril, mille juures tema aururõhk saab võrdseks välisrõhuga. Mittelenduva aine lahustamine vedelikus vähendab Raoult'i seaduse järgi aururõhku. Seepärast on lahuse korral tarvis kõrgemat temperatuuri, et tema aururõhk saaks võrdseks välisrõhuga. Järelikult lahustuva aine lisamise tagajärjel vedelikule tõuseb keemistemperatuur suuruse $T_a - T_a^0 = \Delta T_e$ võrra, kus T_a^0 ja T_a on lahusti ja lahuse keemistemperatuurid sama välisrõhu (näiteks 1 *atm*) korral ning ΔT_e on lahuse keemistemperatuuri tõus.

Lahusti ja lahjendatud lahuse aururõhu kõverad keemistempe-



Joonis 49. Lahuse keemistemperatuuri tõus.

ratuuri lähedal on graafiliselt kujutatud joonisel 49. Suurusele ΔT_e vastab joonisel lõik AB. Lõik AC määrab aururõhu languse $p_1^0 - p$ temperatuuril T_a^0. Et p_1^0 on jääv suurus, on $\overline{AC}$ võrdeline aururõhu suhtelise langusega ja seega ka kontsentratsiooniga X_2 [vt. võrrand (VII, 43)].

Kui eri lahuste aururõhu kõverad on keemistemperatuurialas üksteisega paralleelsed (mis on iseloomulik lahjendatud lahustele), on lõikude $\overline{AB}$ ja $\overline{AC}$ suhe antud lahuse korral jääv. Eeltoodut arvestades võime kirjutada, et

$$\Delta T_e = k_e X_2, \qquad \text{(VII, 44)}$$

kus võrdelisuse tegur k_e on võrdne suhtega $\overline{AB}/\overline{AC}$.

Konstandi k_e loomuse ja arvutamisvõimaluste selgitamiseks on vaja anda võrrandi (VII, 44) termodünaamiline tuletuskäik. Kõige lihtsam on seejuures aluseks võtta Clapeyron-Clausiuse võrrand (VI, 53), milles T_1 ja T_2 asendame suurustega T_a^0 ja T_a. Jooniselt 49 on näha, et nendele temperatuuridele vastavad lahuse aururõhud p ja p_1^0. Sel teel saame võrrandi

$$\ln \frac{p}{p_1^0} = -\frac{\Delta H_a}{R}\left(\frac{1}{T_a^0} - \frac{1}{T_a}\right) = -\frac{\Delta H_a}{R} \cdot \frac{\Delta T_e}{T_a^0 T_a}, \qquad \text{(VII, 45)}$$

kus ΔH_a tähistab lahusti molaarset aurustumissoojust.

Et vaatluse all on ainult lahjendatud lahused, võime võrrandis (VII, 45) teha järgmised lihtsustused. Temperatuurid T_a^0 ja T_a

on lähedased, mistõttu asendame nad: $T_a^0 \cdot T_a \approx (T_a^0)^2$. Võrrandi (VII, 43) järgi $p/p_1^0 = 1 - X_2$, millest saame avaldise (VII, 45) vasakus pooles liikme $\ln(1 - X_2)$. Väikese X_2 korral on lähendusvalemi järgi õigus kirjutada $\ln(1 - X_2) \approx -X_2$. Tehes võrrandis (VII, 45) vastavad asendused, saame:

$$X_2 = \frac{\Delta H_a}{R} \cdot \frac{\Delta T_e}{(T_a^0)^2}$$

ehk

$$\Delta T_e = \frac{R(T_a^0)^2}{\Delta H_a} X_2. \qquad \text{(VII, 46)}$$

Sisuliselt langeb see kokku avaldisega (VII, 44), sest antud lahusti korral on T_a^0 ja ΔH_a konstandid.

Tavaliselt väljendatakse lahustunud aine kontsentratsioon molaalsuse m abil. Lahjendatud lahuses on lahustunud aine moolide arv n_2 palju väiksem lahusti moolide arvust n_1, seega $X_2 \approx \approx \frac{n_2}{n_1}$. Kui $n_2 = m$, siis $n_1 = \frac{1000}{M_1}$, kus M_1 on lahusti molekulmass. Asendades X_2, saame võrrandi (VII, 46) esitada kujul

$$\Delta T_e = \frac{R(T_a^0)^2}{\Delta H_a} \cdot \frac{M_1}{1000} m = K_e m. \qquad \text{(VII, 47)}$$

Lahuse keemistemperatuuri tõus on seega võrdeline lahustunud aine molaalse kontsentratsiooniga. Võrdelisuse tegurit K_e nimetatakse *ebullioskoopiliseks konstandiks*. Suurus K_e sõltub ainult lahusti omadustest ja teda on kerge arvutada.

Leiame vee ebullioskoopilise konstandi, teades, et vee aurustumissoojus keemistemperatuuril (373,16° K) on 539,7 *cal/g*. Võrrandi (VII, 47) põhjal

$$K_e = \frac{R(T_a^0)^2}{\Delta H_a} \cdot \frac{M_1}{1000} = \frac{1{,}987 \cdot 373{,}16^2 \cdot 18{,}0}{1000 \cdot 18{,}0 \cdot 539{,}7} = 0{,}51.$$

Eri lahustite ebullioskoopilised konstandid on toodud tabelis 15. Suurust K_e saab määrata ka katseliselt: ta on lahjendatud lahuse keemistemperatuuri tõus, mis on ümber arvutatud kontsentratsioonile $m = 1$. Ühemolaalses lahuses tegelikult mõõdetud keemistemperatuuri tõus on üldiselt erinev suurusest K_e, sest kontsentratsioonil $m = 1$ ei saa lahust pidada nii lahjendatuks, et tema korral võiks rakendada Raoult'i võrrandit (VII, 43) ja teha ülalmärgitud lihtsustusi.

Kui teame lahustunud aine hulka g_2 grammides 1000 *g* lahusti

Tabel 15

EBULLIOSKOOPILISED JA KRÜOSKOOPILISED KONSTANDID

Lahusti	Keemistemperatuur °C	K_e *deg/mool*	Külmumistemperatuur °C	K_k *deg/mool*
Vesi	100	0,51	0	1,860
Benseen	80,2	2,53	5,4	5,12
Etaanhape	118,1	2,93	17	3,9
Kloroform	61,2	3,63		
Etanool	78,3	1,22		
Dietüüleeter	34,4	2,02		
Naftaleen			80	6,8
Tsükloheksaan			6,5	20
Kamper			173	40

kohta ja määrame eksperimentaalselt keemistemperatuuri tõusu, võime lahustunud aine molekulmassi arvutada seosest

$$M_2 = \frac{K_e}{\Delta T_e} \cdot g_2. \qquad \text{(VII, 48)}$$

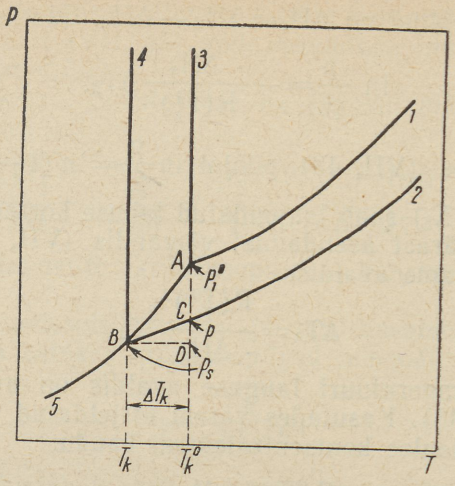
Raskuste tõttu lahuse keemistemperatuuri eksperimentaalsel määramisel, samuti lahustunud aine termilise lagunemise ohu tõttu kasutatakse ebullioskoopilist meetodit vähem kui molekulmassi määramist külmumistemperatuuri langusest. Valem (VII, 48) annab tõelise molekulmassi vaid siis, kui lahustunud aine ei assotsieeru ega dissotsieeru.

c. Lahuse külmumistemperatuuri langus

Igapäevasest elust on teada, et lahustunud ained alandavad vee külmumistemperatuuri. Sellel põhineb soolade (NaCl jt.) kasutamine jää ja lume sulatamiseks.

Veidi mittelenduvat lahustunud ainet sisaldava lahuse aururõhu temperatuurist sõltuvuse ja külmumistemperatuuri rõhust sõltuvuse kõverad 2 ja 4 on nihutatud lahusti vastavate faaside tasakaalukõverate 1 ja 3 suhtes joonisel 50 näidatud viisil. Tahke faasi aururõhu kõver 5 ei muuda oma asukohta, kui lahuse külmumine algab tahke lahusti kristallide eraldumisega, mis ei sisalda lahustunud ainet.

Et lahuse aururõhk on madalam kui lahustil, saabub külmumistemperatuurile vastav vedela ja tahke faasi aururõhkude võrdsus lahuse korral madalamal temperatuuril. Lahusti ja lahuse külmumistemperatuuride vahelist erinevust nimetatakse *külmumistemperatuuri languseks:* $\Delta T_k = T_k^0 - T_k$.



Joonis 50. Lahuse külmumistemperatuuri langus.

Aururõhu kõverate põhjal joonisel 50 on kerge jõuda järeldusele, et ΔT_k on võrdelises olenevuses lahuse kontsentratsioonist. Aururõhu kõverate paralleelsuse ja ligilähedaselt sirgjoonelise kulgemise tõttu külmumispunkti lähenduses on suhe $\overline{AC}/\overline{CB}$ eri lahuste korral jääv. Seega on ΔT_k võrdeline aururõhu langusega p_1^0 — p temperatuuril T_k^0 ja järelikult ka kontsentratsiooniga X_2.

Termodünaamilise võrrandi tuletamisel lahuse külmumistemperatuuri languse jaoks lähtume avaldisest (VI, 53). Lahuse aururõhud on temperatuuridel T_k ja T_k^0 vastavalt p_s ja p (vt. joonis 50), seega

$$\ln \frac{p_s}{p} = -\frac{\Delta H_a}{R} \cdot \frac{T_k - T_k^0}{T_k \cdot T_k^0}. \qquad \text{(VII, 49)}$$

Tahke faasi aururõhu kõveral vastavad temperatuuridele T_k ja T_k^0 aururõhud p_s ja p_1^0. Tasakaalu tahke faasi ja aurufaasi vahel iseloomustab Clapeyron-Clausiuse võrrand kujul

$$\ln \frac{p_s}{p_0} = -\frac{\Delta H_b}{R} \cdot \frac{T_k - T_k^0}{T_k \cdot T_k^0}, \qquad \text{(VII, 50)}$$

kus ΔH_b on sublimatsioonisoojus.

Lahutame võrrandist (VII, 50) võrrandi (VII, 49) ning asendame $T_k^0 - T_k = \Delta T_k$, $T_k \cdot T_k^0 \approx (T_k^0)^2$ ja sulamissoojuse ΔH_s, mis

Hessi seaduse põhjal on $\Delta H_s = \Delta H_b - \Delta H_a$. Saame võrrandi

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H_s}{R(T_k^0)^2} \Delta T_k. \qquad \text{(VII, 51)}$$

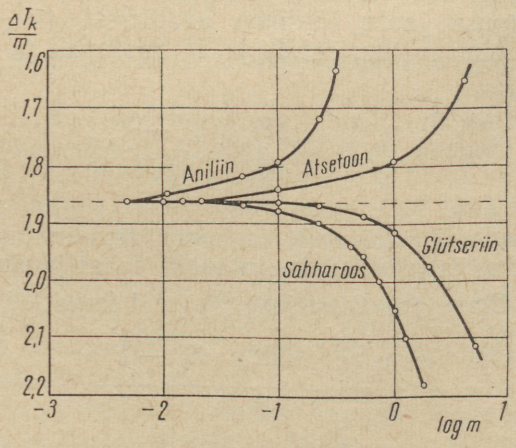
Raoult'i seaduse (VII, 43) põhjal $\ln \frac{p}{p_0} = \ln (1 - X_2)$, kusjuures suurust $\ln (1 - X_2)$ saab lahjendatud lahuse korral asendada suurusega $-X_2$. Pärast asendamist võrrandis (VII, 51) ja viimase teisendamist saame avaldise

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{\Delta H_s} X_2. \qquad \text{(VII, 52)}$$

Külmumistemperatuuri languse avaldis on analoogiline võrrandiga (VII, 46). Kasutades varem kirjeldatud võtet, avaldame ΔT_k lahuse molaalse kontsentratsiooni kaudu:

$$\Delta T_k = \frac{R(T_k^0)^2}{\Delta H_s} \frac{M_1}{1000} m = K_k \cdot m. \qquad \text{(VII, 53)}$$

Võrrandist (VII, 53) järeldub, et külmumistemperatuuri langus on võrdeline lahuse molaalsusega. K_k on lahusti omadustest sõltuv *krüoskoopiline konstant*. Suurust K_k nimetatakse mõnikord ka molaalseks külmumistemperatuuri languse konstandiks, sest ta on tegelikult 1-molaalsele kontsentratsioonile ümberarvutatud külmumistemperatuuri langus: $K_k = \frac{\Delta T_k}{m}$, kus ΔT_k on mõõdetud piisavalt lahjas lahuses. Joonis 51 iseloomustab molaalse külmu-



Joonis 51. Molaalse külmumistemperatuuri languse sõltuvus kontsentratsioonist mõningate ainete vesilahuste korral.

mistemperatuuri languse sõltuvust lahuse kontsentratsioonist, mis näitab, et võrrandit (VII, 53) võib rakendada ainult lahjendatud lahuste korral ($m<0{,}1$).

Vesilahuste korral arvutatakse K_k jää sulamissoojuse $\Delta H_s = 79{,}7$ *cal/g* abil:

$$K_k = \frac{R(T_k^0)^2}{\Delta H_s} \cdot \frac{M_1}{1000} = \frac{1{,}987 \cdot 273{,}16^2 \cdot 18{,}0}{1000 \cdot 18{,}0 \cdot 79{,}7} = 1{,}86.$$

Mõningate lahustite krüoskoopilised konstandid on antud tabelis 15.

Lahuses mittedissotsieeruvate ja mitteassotsieeruvate ainete molekulmass määratakse krüoskoopilisel meetodil näiteks valemi

$$M_2 = \frac{K_k}{\Delta T_k} g_2 \qquad \text{(VII, 54)}$$

järgi, kus g_2 tähistab lahustunud aine hulka grammides 1000 *g* lahusti kohta. Tabelist 15 selgub, et eriti kõrge krüoskoopiline konstant on kampril, mistõttu ka ΔT_k väärtused on suhteliselt suured ja kampris lahustunud orgaanilise aine molekulmassi võib orienteeruvalt määrata tavalise laboratooriumitermomeetri abil. Vesilahuste külmumistemperatuuri langus tehakse tavaliselt kindlaks E. Beckmanni poolt väljatöötatud meetodil, mida kirjeldatakse praktikumi raamatutes.

Krüoskoopiline meetod on üldiselt täpsem kui ebullioskoopiline molekulmassi määramise meetod. Esimene annab usaldusväärsemaid tulemusi juhul, kui on karta lahustunud aine oleku muutumist lahusti keemistemperatuuril. Paljud bioloogilised vedelikud sisaldavad valke, mis on kõrgematel temperatuuridel ebapüsivad. Nende asjaolude ja samuti aparatuuri lihtsuse tõttu on krüoskoopiline meetod laialdaselt kasutusel.

Ülaltoodud seaduspärasused on kehtivad ainult lahuste korral, mille külmumisel eraldub tahke faasina lahusti. Kui tahke faas sisaldab ka lahustunud ainet, on tema aururõhk madalam puhta tahke lahusti aururõhust, mistõttu ΔT_k on väiksem võrrandiga (VII, 53) antud suurusest.

d. Osmoos

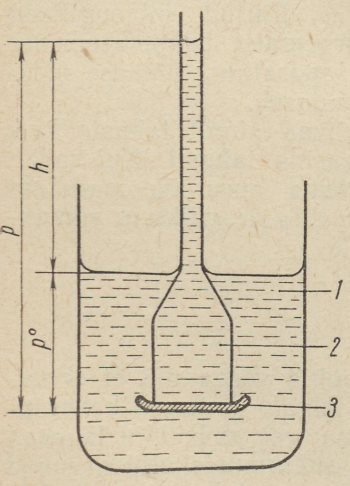
Viime suhkrulahuse kokkupuutesse puhta veega nii, et ei toimuks faaside mehaanilist segunemist. Algab osakeste kahesuunaline difusioon läbi faaside eralduspinna: vee molekulid lähevad eelistatult üle lahusti faasist lahusesse, suhkrumolekulid liiguvad vastassuunas, püüdes ühtlaselt jaotuda ka lahusti ruumalas. Analoogiliselt ideaalse gaasi paisumisega on nimetatud ülemineku vee ja suhkrulahuse vahel tingitud süsteemi entroopia kasvust või vabaenergia vähenemisest osakeste ühtlasel jaotumisel

kogu ruumalas, kuna siseenergia säilitab seejuures püsiva väärtuse.

Kui lahus eraldada lahustist membraaniga, mis ei lase läbi lahustunud aine molekule, siis on selle aine difusioon lahustisse kõrvaldatud. Membraan laseb aga vabalt läbi suhteliselt väikesi lahusti molekule. Lahusti ühesuunalist difusiooni läbi poolläbilaskva membraani puhtast lahustist lahusesse nimetataksegi *osmoosiks*. Osmoos võib esineda ka kahe erineva kontsentratsiooniga lahuse vahel.

Poolläbilaskvate membraanidena on vesilahustes kasutusel taimse või loomse päritoluga kiled, samuti kunstlikult saadud materjalid (pärgament, tsellofaan jt.). Poolläbilaskvate seintega anumad valmistatakse keraamilistest esemetest, mille pooridesse sadestatakse $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

Osmoosi võib demonstreerida joonisel 52 kujutatud lihtsa katseseadme abil. Membraaniga altpoolt suletud klaastorusse valatakse lahus ja asetatakse veega täidetud suuremasse anumasse. Vee tungimisel läbi membraani tõuseb vedelikunivoo torus teatava tasemeni h, mille juures vedelikusamba hüdrostaatiline rõhk on selles piisavalt suur, et katkestada lahusti edasitungimist läbi membraani. Lahusele avaldatavat lisarõhku, mis paneb seisma lahusti ühesuunalise liikumise läbi poolläbilaskva membraani, nimetatakse *osmootseks rõhuks*. Kui tasakaalu korral mõjub membraanile lahuse poolt rõhk P ja puhta lahusti poolt rõhk P^0 (vt. joon. 52), siis osmootne rõhk $\pi = P - P^0$.



Joonis 52. Vee osmoos läbi poolläbilaskva membraani (1 — vesi, 2 — lahus, 3 — membraan).

Osmoos on tingitud lahusti keemilise potentsiaali erinevusest puhtas lahustis (μ_1^0) ja lahuses (μ_1) püsival rõhul ning temperatuuril. Et lahuse korral $X_1 < 1$, siis on avaldise $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1$ järgi $\mu_1 < \mu_1^0$, mistõttu lahusti peabki liikuma läbi membraani lahusesse. Lahusti keemilist potentsiaali lahuses saab tõsta väärtuseni μ_1^0, kui lahusele avaldada osmootse rõhuga võrdset lisarõhku. Sel juhul on süsteem tasakaalus, sest $\mu_1^0 = \mu_1$.

Kirjutame võrrandi (VI, 24) partsiaalsete suuruste kaudu ja avaldame lahusti partsiaalse mooliruumala $\bar{V}_1$:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial P}\right)_{T, X_2} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T, X_2} = \bar{V}_1. \qquad \text{(VII, 55)}$$

Püsiva temperatuuri ja lahuse koostise korral

$$d\mu_1 = \bar{V}_1 dP. \qquad \text{(VII, 56)}$$

Integreerime võrrandit (VII, 56) rajades μ_1 ja μ_1^0 ning rõhu järgi rajades P^0 ja P (rõhu tõstmine P^0-st P-ni muudab μ_1 võrdseks μ_1^0-ga):

$$\int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_{P^0}^{P} \bar{V}_1 dP.$$

Et lahusti käitub lahjendatud lahuses ideaalse komponendina, siis võrrandite (VII, 4) ja (VII, 22) põhjal

$$\bar{V}_1 = V_1^0 \quad \text{ja} \quad \mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln X_1.$$

Sel juhul annab (VII, 56) integreerimine avaldise

$$\mu_1^0 - \mu_1 = V_1^0 (P - P^0),$$

millest

$$\pi V_1^0 = -RT \ln X_1. \qquad \text{(VII, 57)}$$

Küllalt suure lahjenduse korral võib logaritmilist liiget arendada ritta ja piirduda rea esimese liikme arvestamisega:

$$\ln X_1 = \ln (1 - X_2) \approx -X_2.$$

Arvestades veel asjaolu, et $X_2 \approx n_2/n_1$ ja lahuse ruumala $V = n_1 V_1^0$, saame võrrandi (VII, 57) kirjutada kujul

$$\pi V = n_2 RT. \qquad \text{(VII, 58)}$$

J. H. van't Hoff sai sõltuvuse (VII, 58) esmakordselt katseandmete põhjal (1887).

Võrrand (VII, 58) on oma kujult sarnane ideaalse gaasi olekuvõrrandiga. See võimaldas van't Hoffil väita, et *osmootne rõhk on arvuliselt võrdne rõhuga, mida avaldaks lahustunud aine, kui ta ideaalse gaasina täidaks antud temperatuuril lahuse poolt enda alla võetud ruumala* (van't Hoffi seadus). Tegelikult on sõltuvuse (VII, 58) analoogia ideaalse gaasi võrrandiga vaid väline, sest gaasi rõhu ja osmootse rõhu tekkemehhanismid on teineteisest täiesti erinevad.

Osmootse rõhu uurimine etendas tähtsat osa lahuste kvantitatiivse teooria tekkimises ja arenemises XIX saj. lõpul ja XX saj. algul. Nüüdisajal kasutatakse osmootset rõhku kõrgmolekulaarsete ühendite molekulmassi määramisel (vt. XIX ptk.).

Väga oluline koht on osmoosil loomade ja taimede elutegevuses. Raku seinad on poolläbilaskvate omadustega: vesi läbib neid kergesti, rakuvedelikus lahustunud ained aga peaaegu üldse mitte. Seepärast oleneb vee jaotumine kudedes osmootsest rõhust.

Lahuseid, mille eraldamisel üksteisest poolläbilaskva vaheseinaga ei esine osmoosi, nimetatakse *isotoonilisteks*. Sel juhul on

lahustunud ainete summaarne kontsentratsioon kummalgi pool vaheseina ühesugune. Füsioloogiline lahus (NaCl 0,9% lahus) mõjub inimesele soodsalt, sest tema osmootne rõhk (~ 7 *atm*) ja koostis on lähedane vereplasma osmootsele rõhule ja koostisele.

Kui rakumahla osmootne rõhk on väiksem ümbritseva lahuse osmootsest rõhust, on viimane rakumahla suhtes *hüpertooniline* lahus. Vee liikumise tõttu rakumahlast hüpertoonilisse lahusesse tõmbub rakk kokku ja seejärel eraldub protoplasma rakuseinast (plasmolüüs). Vastassuunaline vee üleminek väljast raku sisemusse leiab aset *hüpotoonilise* lahuste korral, mille osmootne rõhk on väiksem rakuvedeliku osmootsest rõhust. Kontakti tagajärjel hüpotoonilise lahusega rakk pundub ja rakuseinad isegi purunevad. Osmoosi tõttu ei saa mageveekalad elada soolases vees ja merekalad hukkuvad üleviimisel mageveekogudesse. Taimedel on rakuvedeliku osmootne rõhk tavaliselt 5 kuni 20 *atm*.

8. JAOTUSSEADUS

Kahe mitteseguneva või väheseguneva vedeliku (vesi — dietüüleeter, vesi — benseen) kokkuvalamisel saadakse vedelikukihtidest koosnev kahefaasiline süsteem. Lahustuva aine jaotumise seaduspärasuse leidmisel vedelikukihtides võetakse aluseks tasakaalutingimus, milleks püsival rõhul ja temperatuuril on lahustunud aine keemiliste potentsiaalide võrdsus kummaski faasis: $\mu' = \mu''$. Kui asendame keemilised potentsiaalid võrrandi (VII, 32) järgi ja eraldame muutujad konstantsetest suurustest, saame avaldise

$$\ln \frac{a'}{a''} = \frac{\mu_{'}^{0} - \mu_{''}^{0}}{RT} = const, \qquad \text{(VII, 59)}$$

kus a' ja a'' on lahustunud aine aktiivsused esimeses ja teises faasis. Avaldisest (VII, 59) järeldub, et

$$\frac{a'}{a''} = exp\left(\frac{\mu_{'}^{0} - \mu_{''}^{0}}{RT}\right) = K, \qquad \text{(VII, 60)}$$

kus konstant K on *jaotuskonstant*.

Võrrand (VII, 60) väljendab jaotusseadust, mille kohaselt lahustunud aine aktiivsuste suhte tasakaalus olevate faaside vahel määrab individuaalne jaotuskonstant K, mis ei sõltu lahustunud aine üldisest hulgast ega teiste lahustunud ainete olemasolust. Lahjendatud lahustes asendatakse aktiivsuste suhe kontsentratsioonide suhtega. Sel juhul on jaotusseadus esitatav ka kujul

$$\frac{c'}{c''} = K. \qquad \text{(VII, 61)}$$

Võrrand (VII, 61) võib sisaldada küllastuskontsentratsioonide (lahustuvuste) suhet tingimusel, et küllastatud lahuste kontsentratsioon ei ole kõrge. Järelikult on K sellisel juhul arvuliselt võrdne aine lahustuvuste suhtega kummaski vedelikus.

Võrrand (VII, 61) väljendab jaotusseadust mõlemas faasis ühesuguses molekulaarses seisundis olevate osakeste kontsentratsioonide kaudu. Lahustunud aine molekulide assotsiatsiooni või dissotsiatsiooni korral ühes vedelikus tuleb jaotusseaduse võrrand esitada muudetud viisil. Võtame näiteks bensoehappe jaotumise vee ja benseeni vahel. Vees on bensoehape peamiselt C_6H_5COOH molekulidena, benseenis on aga üksikmolekulide kontsentratsioon väike ja lahustunud aine peamiseks esinemisvormiks on assotsiaadid $(C_6H_5COOH)_2$. Kui bensoehappe üldkontsentratsioon vees on c' ja benseenis c'', on jaotusseaduse matemaatiliseks väljenduseks võrrand

$$\frac{c'}{\sqrt{c''}} = K. \qquad \text{(VII, 62)}$$

Võrrandi (VII, 62) kehtivust kinnitavad tabelis 16 toodud katseandmed.

Tabel 16

BENSOEHAPPE JAOTUMINE VEE JA BENSEENI VAHEL

$c' \cdot 10^2 \left(\frac{mooli}{l}\right)$	$c'' \cdot 10 \left(\frac{mooli}{l}\right)$	c'/c''	$c'/\sqrt{c''}$
4,88	3,64	0,134	0,0256
8,00	8,59	0,093	0,0273
16,0	33,8	0,047	0,0275
23,7	75,3	0,030	0,0274

Jaotusseadusel põhineb ainete segudest eraldamise meetod ekstraheerimise teel. Vees lahustunud aine väljatoomiseks loksutatakse vesilahust korduvalt orgaanilise lahustiga (eeter, benseen, kloroform), millesse jaotusseaduse järgi läheb järk-järgult üle suurem osa lahustunud ainest. Paljukordne ekstraheerimine väikeste lahustihulkadega on alati efektiivsem lahuse ühekordsest töötlemisest kogu lahustiga. Ekstraheerimisega eraldatakse väärtuslikke aineid lahusest ja puhastatakse lahuseid ebasoovitavatest lisanditest.

Üldiselt kehtib jaotusseadus aine jaotumisel mistahes faaside (vedel — vedel, vedel — tahke, gaas — vedel) vahel. Ka Henry seadus [võrrand (VII, 29)] on üks jaotusseaduse eri kujusid.

VIII. FAASILINE TASAKAAL HETEROGEENSETES SÜSTEEMIDES

1. GIBBSI FAASIDE REEGEL

Tasakaalulises heterogeenses süsteemis võib üldjuhul muuta teatud arvu parameetreid tasakaaluliste faaside arvu muutmata. 1878. a. tuletas J. W. Gibbs võrrandi, mis võimaldab leida tasakaalulises heterogeenses süsteemis sõltumatute muutujate ehk *vabadusastmete arvu* v süsteemi faaside arvu f ja komponentide arvu k kaudu. Süsteemi vabadusastmete arvuks nimetatakse vähimat sõltumatute muutujate arvu (rõhk, temperatuur, komponentide kontsentratsioonid eri faasides), mis on vajalikud süsteemi oleku kirjeldamiseks ja mida võib muuta, ilma et muutuks faaside arv süsteemis.

Faaside reegliks nimetatava Gibbsi võrrandi tuletamisel lähtutakse üldisest termodünaamilisest tasakaalutingimusest $dG=0$ $P, T=const$ korral (VI, 18). Tasakaalulises heterogeenses süsteemis peab valitsema termiline

$$T'=T''=T'''=\ldots=T$$

ja mehaaniline

$$P'=P''=P'''=\ldots=P$$

tasakaal kõikide faaside vahel. Samuti peab kõikides faasides olema püstitunud keemiline tasakaal ja vastavalt võrrandile (VI, 49) peab iga komponendi keemiline potentsiaal kõikides kooseksisteerivates faasides olema ühesugune. Seega

$$\begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots = \mu_1^f, \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots = \mu_2^f, \\ \mu_k' &= \mu_k'' = \mu_k''' = \ldots = \mu_k^f. \end{aligned} \qquad \text{(VIII, 1)}$$

Siin ja edaspidi tähistavad sümboli juures ülemised indeksid faasi, alumised aga komponenti. Tähistades n-ga kõikides faasides samade sõltumatute parameetrite arvu (antud juhul P ja T, seega $n=2$), saame süsteemi kui terviku seisundit määravate muutujate arvu $n+f(k-1)$, kus $f(k-1)$ annab sõltumatute kontsentratsioonide arvu kõikides tasakaalulistes faasides. Kui faas sisaldab kolme komponenti, siis kahe komponendi kontsentratsioone X_1 ja X_2 võime muuta vabalt, kolmanda kontsentratsioon X_3 on aga määratud võrrandiga $X_3=1-(X_1+X_2)$. Iga komponendi tasakaalulist jaotumist faaside vahel iseloomustavate võrrandite arv on võrdne faasidevaheliste piirpindade arvuga, s. o. $(f-1)$-ga, k komponendi jaoks kokku võrrandisüsteemi (VIII, 1) põhjal $k(f-1)$. Tasakaalulise heterogeense süsteemi termodünaamiliste vabadusastmete arv (*variantsus*), mida võib tasakaalulises süsteemis muuta faaside arvu muutmata, on

sõltumatute muutujate ja tasakaale kirjeldavate seosevõrrandite arvu vahe, seega

$$v = n + f(k-1) - k(f-1) = k + n - f. \qquad \text{(VIII, 2)}$$

Võrrand (VIII, 2) kannabki *Gibbsi faaside reegli* nime. Ta näitab, et tasakaalulise süsteemi vabadusastmete arv on seda suurem, mida rohkem on temas komponente, faaside arvu kasv põhjustab aga vabadusastmete arvu languse. Tasakaaluolekut mõjustavate välisfaktorite arv n sisaldab muutujatena rõhku, temperatuuri ning uuritavale süsteemile mõjuvaid elektri- või magnetvälju iseloomustavaid parameetreid. Et enamikul juhtudel on süsteemile mõjuvateks välisfaktoriteks vaid rõhk ja temperatuur, siis $n=2$. Järelikult neil juhtudel avaldub võrrand (VIII, 2) kujul $v=k+2-f$. Kui rõhk või temperatuur on konstantne, siis $n=1$ ja $v=k+1-f$. Mõlema muutuja konstantsuse korral (P, T = *const*) $n=0$ ja $v=k-f$.

Vabadusastmete arvu järgi võib heterogeensed tasakaalulised süsteemid jaotada *invariantseteks* ($v=0$), *monovariantseteks* ($v=1$), *bivariantseteks* ($v=2$) jne. Et alati $v \geqslant 0$, siis maksimaalne tasakaaluline kooseksisteerivate faaside arv on võrrandi (VIII, 2) kohaselt $f \leqslant k+n$. Näiteks ühekomponendilises süsteemis, kus $k=1$, pole niisugused P ja T tingimused realiseeritavad, kus $f=4$ (v peaks olema siis -1, mis on füüsikaliselt mõttetu). Selles süsteemis võivad tasakaalus olla maksimaalselt 3 faasi.

Faaside reegli rakendamisel tuleb arvestada, et keemiliste reaktsioonide korral on komponentide arv süsteemis sisalduvate individuaalsete keemiliste ühendite arvust R väiksem vastavate seosevõrrandite arvu r võrra, s. t. $k=R-r$. Näiteks tasakaaluseisundit süsteemis $CaCO_3 = CaO + CO_2$ iseloomustab selle reaktsiooni tasakaalukonstant $K_p = p_{CO_2}$ ja komponentide arv on keemiliste ühendite arvust ühe võrra väiksem: $k=3-1=2$. Seega on antud süsteem *kahekomponendiline*, ehkki ta koosneb kolmest individuaalsest ühendist.

Seosevõrrandite arv süsteemi koostiskomponentide kontsentratsioonide vahel võib olla ka suurem kui üks. Kui näiteks tahke NH_4Cl termilisel dissotsiatsioonil on gaasifaasi koostis määratud ainult NH_4Cl lagunemisel tekkiva NH_3 ja HCl ekvimolekulaarse sisaldusega, siis reaktsiooni $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ tasakaaluolekut iseloomustavad seosed $K_p = p_{HCl} \cdot p_{NH_3}$ ja $p_{NH_3} = p_{HCl}$. Et antud juhul $R=3$ ja $r=2$, siis on süsteem vaadeldav ühekomponendilisena. Kui sama reaktsiooni korral gaasifaas sisaldab NH_3 või HCl liiga, siis iseloomustab reaktsiooni $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ tasakaalu vaid üks võrrand $K_p = p_{HCl} \cdot p_{NH_3}$ ($r=1$) ning süsteem on kahekomponendiline: $k=3-1=2$, s. t. antud kahefaasilise süsteemi ülesehitamiseks piisab kahest ainest.

Võrrandi (VIII, 2) tuletamisel on eeldatud, et iga komponent võib takistamatult üle minna ühest faasist teise. Seetõttu ei ole

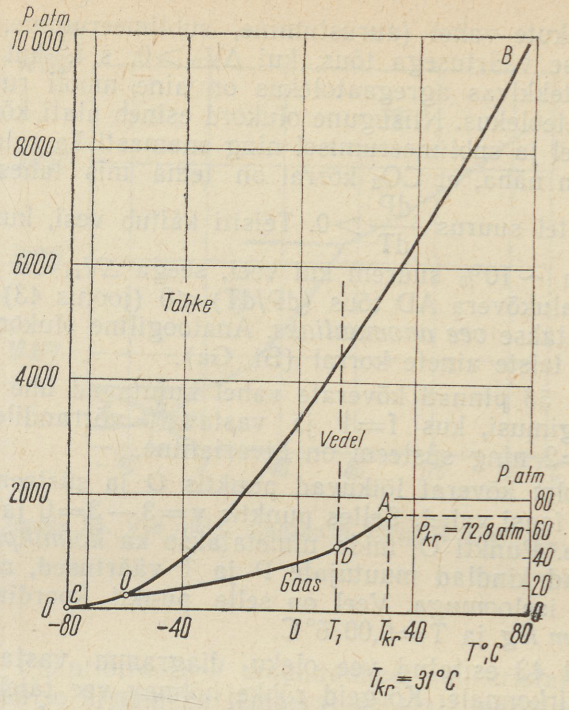
võrrand rakendatav süsteemides, kus faase eraldavad *poolläbilaskvad membraanid* või esinevad mingid muud ainete vaba difusiooni takistavad faktorid.

2. ÜHEKOMPONENDILISED SÜSTEEMID

Gibbsi faaside reegli kohaselt $n=2$ korral *ühekomponendilistes süsteemides* $v=1+2-f=3-f$ ja tasakaalus saab olla maksimaalselt 3 faasi. Harilikult koosnevad ühekomponendilise süsteemi üksikfaasid ühest ja samast ainest eri agregaatolekutes või polümorfsetes modifikatsioonides. Näiteks on veel 6, väävlil 2 ja ränidioksiidil 7 polümorfset kristallmodifikatsiooni. Seega süsteemi näilisest lihtsusest hoolimata võib temas tingimustest sõltuvalt esineda üsna palju erisuguseid faaside tasakaalulisi kombinatsioone.

Heterogeensetes süsteemides on tasakaaluseisundite kujutamiseks otstarbekas kasutada *olekudiagramme,* mis tasapinnaliste või ruumiliste geomeetriliste kujunditena väljendavad sõltuvust süsteemi mitmesuguste omaduste või omaduste ja koostise vahel. Ühekomponendilise süsteemi täielik olekudiagramm on ruumiline kujund P, V, T-teljestikus, mis koosneb reast keeruka kujuga pindadest. Iga üksikpind iseloomustab teatud kindla faasi olekutingimusi ning punkt sellel pinnal määrab antud faasi mooli ruumala konkreetsel rõhul ja temperatuuril. Väljaspool pinda asuvatel punktidel füüsikaline mõte puudub, sest nad väljendavad reaalsetes tasakaalulistes süsteemides mittesaavutatavaid tingimuste kombinatsioone. Ruumiliste olekudiagrammide kasutamisega seotud praktiliste raskuste tõttu on tunduvalt enam levinud tasapinnalised olekudiagrammid. Neid diagramme võib kujutada mitmesuguste muutujapaaride (P, T; P, V; V, T) sõltuvusena, kuid praktiliselt tähtsamad on need, kus sõltumatuteks muutujateks on rõhk ja temperatuur. Tutvume mõningate levinumate ühendite (CO_2, S) oleku diagrammidega. *Vee oleku diagramm* on toodud VI peatükis joonisel 43.

Joonisel 53 on esitatud *süsihappegaasi oleku diagramm.* Sellel diagrammil kujutavad kõverad neid temperatuuri ja rõhu tingimusi, kus kaks faasi on tasakaalus, ning ühtlasi on nad ühe või teise faasi eksisteerimistingimuste piiriks. Kõver OA iseloomustab vedela CO_2 aururõhu sõltuvust temperatuurist ning vastab vedeliku ja aurufaasi tasakaalule. Võrrandi (VIII, 2) kohaselt omab kahefaasiline süsteem kõveral OA üht vabadusastet ($v=3-2=1$) ja on monovariantne. Soovides muuta kahefaasilise süsteemi tasakaalutingimusi faaside arvu muutmata, võime kõveral OA vabalt varieerida vaid üht parameetrit. Mingil vabalt valitud temperatuuril T_1 omandab aururõhk kindla, süsteemi omadustest sõltuva väärtuse. Näiteks CO_2 korral on tahke ja gaasiline CO_2 tasakaalus CO_2 aururõhul 200 *mm Hg* temperatuuril —93° C,



Joonis 53. CO_2 oleku diagramm.

veel on samasugune tasakaaluline aururõhk aga temperatuuril 66,5° C. Kõver OA lõpeb alati kriitilises punktis A, kus erinevus vedela ja aurufaasi vahel kaob. Vastavad kriitilised parameetrid on süsihappegaasil T_{kr} = 31° C ja P_{kr} = 72,8 *atm*, veel aga vastavalt 374,2° C ja 218,3 *atm*.

Kõver OC joonisel 53 vastab auru ja tahke faasi, OB aga vedela ja tahke CO_2 tasakaalule ning sarnaselt eespool vaadeldud juhtumiga on mõlemad süsteemid kahefaasilised ja monovariantsed. Teatavasti iseloomustab faasilist tasakaalu ühe ja sama aine eri agregaatolekute või polümorfsete modifikatsioonide vahel Clausius—Clapeyroni võrrand (VI, 51):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V''_m - V'_m)},$$

kus iga kõvera OA, OB, OC tõusu väärtus $\frac{dP}{dT}$ on määratud aine mooli ruumala muutusega üleminekul ühest faasist teise $\Delta V_m = V''_m - V'_m$ ja faasilise muundumise soojusefektiga ΔH. Võrrand näitab, et soojuse neeldumisega seotud ülemineku kõveratel

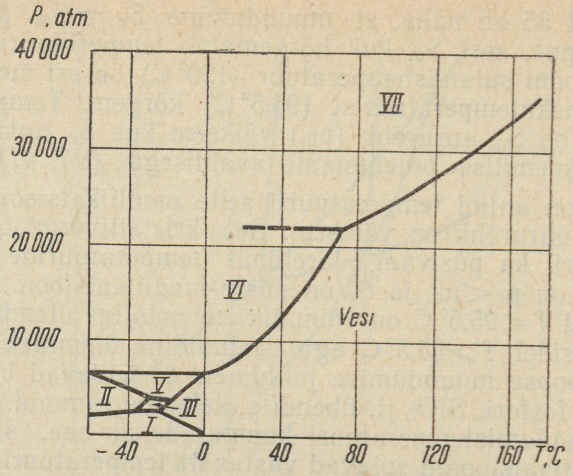
agregaatolekute vahel (aurustumine, sublimeerumine, sulamine) on positiivse väärtusega tõus, kui $\Delta V_m > 0$, s. t. kui ülemineku tagajärjel tekkivas agregaatolekus on aine mooli ruumala suurem kui lähteolekus. Niisugune olukord esineb alati kõikide ainete aurustumisel ja sublimeerumisel ning enamasti ka sulamisel. Jooniselt 53 on näha, et CO_2 korral on tema mis tahes faasilistel muundumistel suurus $\frac{dP}{dT} > 0$. Teisiti käitub vesi, kus jää mooli ruumala on $\sim 10\%$ suurem kui veel, seega $\Delta V_m < 0$ ja jää ning vee tasakaalukõvera AD tõus $(dP/dT) < 0$ (joonis 43). Seda nähtust nimetatakse *vee anomaaliaks*. Analoogiline olukord esineb ka mõningate teiste ainete korral (Bi, Ga).

Joonisel 53 pinnad kõverate vahel kujutavad ühe faasi eksisteerimistingimusi, kus $f = 1$ ja vastavalt võrrandile (VIII, 2) $v = 3 - 1 = 2$ ning süsteem on bivariantne.

Kõik kolm kõverat lõikuvad punktis O ja süsteemis püstitub tasakaal 3 faasi vahel. Selles punktis $v = 3 - 3 = 0$ ja süsteem on invariantne. Punkti O, mida nimetatakse ka *kolmikpunktiks*, iseloomustavad kindlad muutujate P ja T väärtused, mis on määratud aine iseloomuga. Veel on selle punkti koordinaadid $P = 4{,}579$ *mm Hg* ja $T = 0{,}0076°$ C.

Joonisel 43 esitatud vee oleku diagramm vastab madalate rõhkude piirkonnale. Kõrgeid rõhke hõlmav vee täielik olekudiagramm on märksa keerukam. Tartu ülikooli professor G. Tammann avastas 1899. a., et kõrgete rõhkude valdkonnas ($P > 2000$ *atm*) tekib jääl rida polümorfseid kristallmodifikatsioone (jää II, jää III jne.), millel erinevalt tavalisest jääst on väiksem mooli ruumala kui veel. Et nendel nn. raske jää modifikatsioonidel $\Delta V_m > 0$, siis ka $(dP/dT) > 0$ ning need jääliigid ei ole anomaalsed. G. Tammanni ja hiljem P. W. Bridgmani koostatud vee oleku täielik diagramm on kujutatud joonisel 54. Jää IV kristallmodifikatsioon osutus hilisemate uurimiste põhjal metastabiilseks, mistõttu tasakaalulisel olekudiagrammil ta puudub. Jooniselt on näha, et väga kõrgetel rõhkudel ($P > 6000$ *atm*) tõuseb jää modifikatsioonide VI ja VII sulamistemperatuur tunduvalt üle 0° C. Jää polümorfsete modifikatsioonide olemasoluga seletatakse jääliustike voolamist.

Nagu joonisel 54 esitatud vee oleku diagrammist ilmneb, on igal kristallmodifikatsioonil teatud kindlad püsivuse piirid, mille ületamisel algab uutes tingimustes ebapüsiva modifikatsiooni muundumine uueks, püsivaks kristallstruktuuriks. Polümorfsete modifikatsioonide vastastikused muundumised võivad kulgeda pöörduvalt või mittepöörduvalt. Kahe eri kristallmodifikatsiooni vastastikust muundumist nimetatakse *enantiotroopseks*, kui see tingimustest sõltuvalt võib kulgeda nii otse- kui ka pöördsuunas. Kristallmodifikatsioonide faasilisi muundumisi, mis tingimustest sõltumata saavad kulgeda vaid ühes suunas, nimetatakse *mono-*



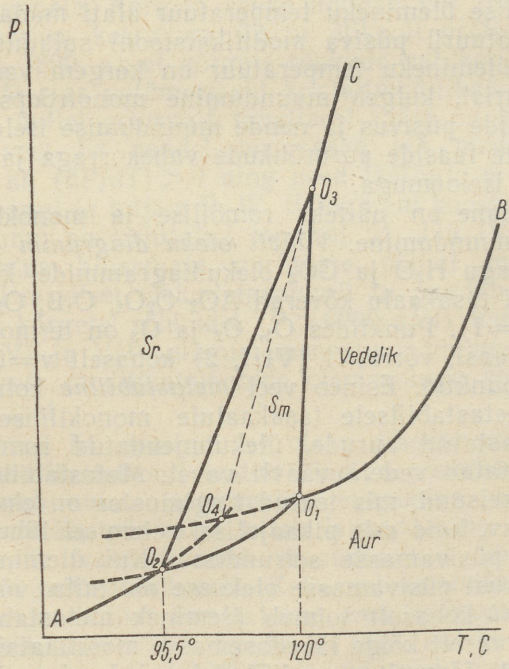
Joonis 54. Vee oleku diagramm kõrgetel rõhkudel.

troopseteks. Enantiotroopsel muundumisel on kristallmodifikatsioonide faasilise ülemineku temperatuur alati madalam kui kõrgemal temperatuuril püsiva modifikatsiooni sulamistemperatuur. Kui faasilise ülemineku temperatuur on kõrgem vastavast sulamistemperatuurist, kulgeb muundumine monotroopselt. Kristallmodifikatsioonide püsivus ja nende muundumise iseloom on määratud vastavate faaside aururõhkude vahekorraga ja temperatuurist sõltuvuse iseloomuga.

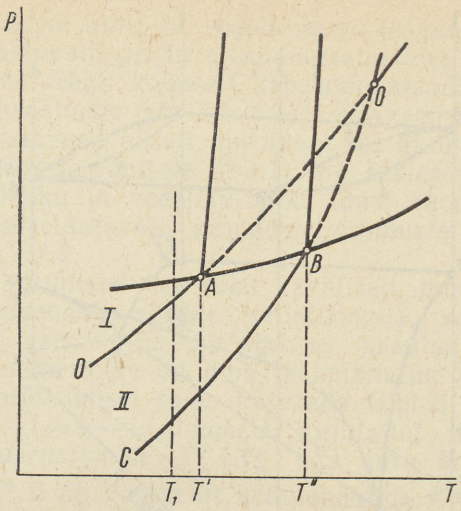
Enantiotroopne on näiteks rombilise ja monokliinse väävli vastastikune muundumine. *Väävli oleku diagramm* on kujutatud joonisel 55. Nagu H_2O ja CO_2 olekudiagrammide korral on ka siin kahe faasi tasakaalu kõverad AO_2 O_2O_1, O_1B, O_2O_3 jt. monovariantsed (v=1). Punktides O_1, O_2 ja O_3 on termodünaamilises tasakaalus 3 faasi, võrrandi (VIII, 2) kohaselt v=0 ja need on väävli kolmikpunktid. Esineb veel *metastabiilne* kolmikpunkt O_4, mis vastab metastabiilsele tasakaalule monokliinse väävli S_m suhtes üleküllastatud aurude, ülekuumendatud rombilise väävli S_r ja allajahutatud vedela väävli vahel. Metastabiilne on suhtelise püsivuse seisund, mis teatud tingimustes on eksperimentaalselt kättesaadav, kuid mis pikaajalisel seismisel läheb üle termodünaamiliselt püsivamasse seisundisse. Kui üleminekuks metastabiilsest olekust püsivamasse olekusse on mitu võimalust, siis *Ostwaldi reegli* kohaselt toimub üleminek metastabiilsele lähteseisundile püsivuselt kõige lähedasemasse modifikatsiooni ja sealt edasi püsivuselt järgmisse modifikatsiooni, kuni saabub tasakaaluolek.

Jooniselt 55 on näha, et muundumine $S_r \rightleftarrows S_m$ peab olema enantiotroopne, sest S_m kui kõrgematel temperatuuridel püsiva modifikatsiooni sulamistemperatuur (120° C) on eri modifikatsioonide üleminekutemperatuurist (95,5° C) kõrgem. Temperatuuridel $T > 95{,}5°$ C on S_m aururõhk (p_m) väiksem kui S_r aururõhk (p_r). Kooskõlas keemilise potentsiaali avaldisega (VI, 47) $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$ on antud temperatuuril selle modifikatsiooni μ_i madalam, mille aururõhk on väiksem. See kristallivorm on vastaval temperatuuril ka püsivam. Järelikult temperatuuride piirkonnas $T < 95{,}5°$ C on $\mu_r < \mu_m$ ja S_r on püsiv modifikatsioon. Seega temperatuuridel $T < 95{,}5°$ C on võimalik isevooluline üleminek $S_m \rightarrow S_r$, temperatuuridel $T > 95{,}5°$ C aga vastupidine üleminek $S_r \rightarrow S_m$.

Monotroopse muundumise juhtumeid kirjeldavad bensofenooni (joon. 56), fosfori, SiO_2 jt. ühendite olekudiagrammid. Et kristalle üle nende sulamistemperatuuri kuumutada ei saa, siis bensofenooni modifikatsioonid sulavad vastavalt temperatuuridel T′ ja T″ ning kõikidel modifikatsioonide I ja II eksisteerimistingimustel on $p_I > p_{II}$, seega ka $\mu_I > \mu_{II}$. Isevoolulised muundumised on järelikult võimalikud vaid suunas I→II, näiteks tempratuurini T_1



Joonis 55. Väävli oleku diagramm.

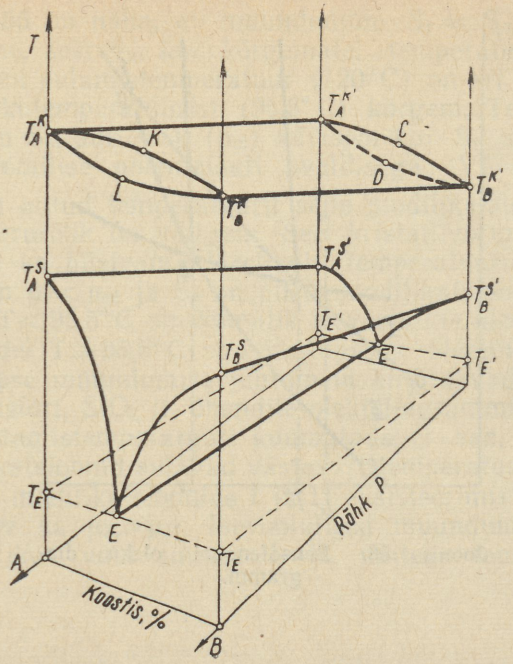


Joonis 56. Bensofenooni oleku diagramm.

allajahutatud vedelikust eralduv I faas muundub isevooluliselt II modifikatsiooniks. Vastupidised isevoolulised muundumised pole võimalikud mitte mingitel eksperimentaalselt realiseeritavatel tingimustel, sest modifikatsioonide I ja II aururõhu kõverate lõikepunktis O esineb vedel faas. Aururõhu kõverate alad AO ja BO ei ole katseliselt määratavad, vaid on leitud katseandmete ekstrapoleerimisel.

3. KAHEKOMPONENDILISED SÜSTEEMID JA NENDE GEOMEETRILINE KUJUTAMINE

Kahekomponendilise süsteemi täielik olekudiagramm on kujutatav neljamõõtmelises ruumis, kus muutujateks on P, T, c_1 ja c_2. Et see pole põhimõtteliselt võimalik, siis kasutatakse molaarsete kontsentratsioonide asemel moolimurdusid või kaaluprotsente. Kui valida sõltumatuks kontsentratsiooniks esimese komponendi moolimurd X_1, ei ole teise oma enam sõltumatu muutuja, vaid on määratud X_1-ga ja väljendub kui $1 - X_1$. Kontsentratsioonide väljendusviisi niisuguse valiku korral on kahekomponendilise süsteemi täielik olekudiagramm kolmemõõtmeline ruumiline kujund P, T, X_1-teljestikus. Arvestades asjaolu, et P, T ja X_1 on kõik sõltumatud muutujad, on saadud ruumilise diagrammi igal punktil füüsikaline tähendus.



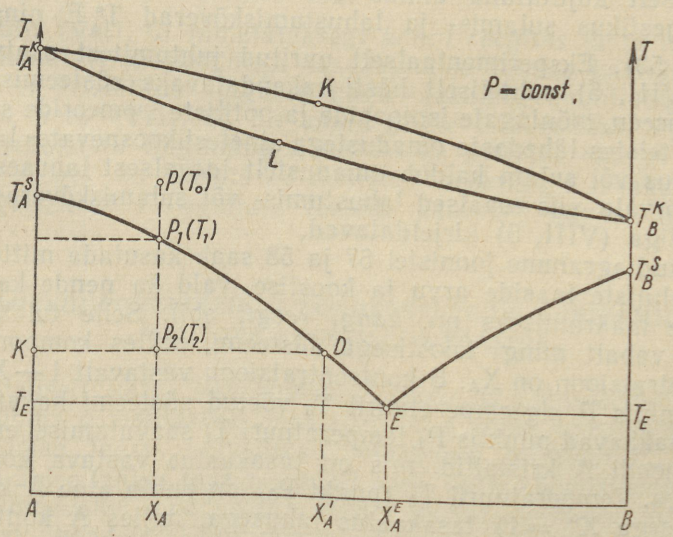
Joonis 57. Kahekomponendilise süsteemi ruumiline olekudiagramm.

Niisuguse kahekomponendilise süsteemi lihtsaim ruumiline olekudiagramm, mille korral koostisosad tahkes faasis teineteises ei lahustu, vedelas olekus lahustuvad aga piiramatult, on kujutatud joonisel 57. Sellel diagrammil moodustavad mõlemad komponendid küllalt kõrgetel temperatuuridel aurufaasi, mille jahutamisel tekkivatele küllastatud aurudele vastab pind $T_A^k K T_B^k T_B^{k'} C T_A^{k'}$. Edasisel jahutamisel kondenseeruvad aurud vedelikuks ja pindade $T_A^k L T_B^k T_B^{k'} D T_A^{k'}$ ning $T_A^s E T_B^s T_B^{s'} E' T_A^{s'}$ vahel eksisteerib ala, mis vastab homogeensele vedelale faasile. Viimati märgitud pinna ja tasandi $T_E E T_E T'_E E' T'_E$ vahel on süsteem kahefaasiline. Lõigu EE′ suhtes parempoolne ruumiosa vastab vedela sulami ja kristallide B tasakaalule, vasakpoolne ruumiosa aga kristallide A ja sulami tasakaalule. Temperatuuridel, mis on madalamad tasandist $T_E E T_E T'_E E' T'_E$, koosneb süsteem kahest tahkest faasist — kristallidest A ja B. Diagrammi piirkond $T_A^k L T_B^k K T_B^{k'} D T_A^{k'} C$ vastab auru ja vedeliku tasakaalule. Kõrge sulamistemperatuuriga süsteemide korral (metallide sulamid, soolade lahused või

segud jne.) jäetakse auru ja vedela faasi tasakaal vaatluse alt kõrvale ning vastavaid pindu olekudiagrammidel ei kujutata.

Gibbsi faaside reegli kohaselt kahekomponendilises süsteemis üldjuhul vabadusastmete arv $v=4-f$. Diagrammi nendes ruumiosades, mis vastavad ainult aurufaasi või ainult vedela homogeense sulami eksisteerimisele ($f=1$), on süsteem seega trivariantne. Auru-vedeliku ja vedeliku-tahke faasi (komponent A või B) tasakaalu kirjeldatavate pindade tingimustel on süsteemis $f=2$ ja $v=4-2=2$.

Praktilistel uurimistel on rõhk tavaliselt muutumatu ($P=const$, olles enamasti võrdne välisrõhuga), seega ruumilise olekudiagrammi asemel on otstarbekas kasutada selle lõiget antud rõhul. Saadud lõige on juba tasapinnaline kujund (joonis 58) ja selle analüüsimisel tuleb kasutada Gibbsi faaside reeglit kujul $v=k+1-f=3-f$. Joonisel kujutatud diagrammil on kõver $T^k_A KT^k_B$ *aurustumise*, $T^k_A LT^k_B$ aga auru *kondenseerumise* kõver. $T^s_A E$ ja $T^s_B E$ on vastavalt komponentide A ja B *kristallumis-* (*sulamis-*) või *lahustumiskõverad*. Kui süsteemi koostiskomponentide vedel segu käitub ideaalse lahusena, siis kõverad $T^s_A E$ ja $T^s_B E$ kirjeldavad vastavalt kristallide A ja lahuse ning kristallide B ja lahuse tasakaalu. Formaalselt on need kõverad vaadeldavad ainete A ja B lahustuvuse temperatuurist sõltuvustena vastava koostisega tasakaalulises lahuses. Niisugust tasakaalu võib vaadelda heterogeense keemilise tasakaaluna kristallide A



Joonis 58. Kahekomponendilise süsteemi tasapinnaline olekudiagramm teljestikus temperatuur-koostis.

või B ja vastava koostisega lahuse (sulami) vahel, mida kirjeldab tasakaalukonstant $K_p = X_i$, kus X_i on A või B moolimurd tasakaalulises lahuses (sulamis). Väljendades X_i sõltuvuse süsteemi temperatuurist van't Hoffi keemilise reaktsiooni isobaari võrrandiga (IX, 39), saame vaadeldava komponendi lahustuvuse temperatuurist sõltuvuse ideaalses lahuses:

$$\left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H_i}{RT^2}. \qquad \text{(VIII, 3)}$$

Selle võrrandi tuletas tasakaalulise lahustuvuse temperatuurist sõltuvuse kohta ideaalses lahuses vene teadlane W. Schröder (1894). Saadud võrrandis tähistab ΔH_i vastava lahustuva komponendi *lahustumissoojust küllastatud lahuses. Schröderi võrrandi* integreerimine ühe komponendi sulamistemperatuurilt T_i^s ($X_i = 1$) mingi temperatuurini T annab tingimusel, et integreerimisvahemikus ΔH_i ei sõltu temperatuurist, avaldise

$$\ln X_i = -\frac{\Delta H_i}{RT} + \frac{\Delta H_i}{RT_i^s} = \frac{\Delta H_i}{R} \cdot \frac{T_i^s - T_i}{T_i^s T_i}. \qquad \text{(VIII, 4)}$$

Võrrand (VIII, 4) on otstarbekas esitada kujul

$$X_i = e^{\Delta H_i/R} \cdot e^{(T_i^s - T)/T_i^s T}. \qquad \text{(VIII, 5)}$$

Graafiliselt kujutatuna annab see ideaalse lahustuvuse korral T, X_i-teljestikus sulamis- ja lahustumiskõverad $T_A^s E$ ning $T_B^s E$ (joonis 58). Eksperimentaalselt uuritud juhtumitest osutus võrrand (VIII, 5) suhteliselt hästi rakendatavaks süsteemis naftaleen-benseen, mõningate isotoopide ja optiliste isomeeride segudes, aga ka teistes lähedaste omadustega ainetest koosnevates lahustes. Kui lahus või sulam kaldub omadustelt ideaalsest lahusest tugevasti kõrvale, siis reaalsed lahustumis- või sulamiskõverad ei ole võrrandiga (VIII, 5) kirjeldatavad.

Olekudiagramme joonistel 57 ja 58 saab kasutada mitte ainult tasakaaluliste faaside arvu ja koostise, vaid ka nende kaaluliste hulkade määramiseks nn. *kangi reegli* abil. Selle tuletamiseks valime vabalt mingi koostisega süsteemi, milles komponendi A kontsentratsioon on X_A, B kontsentratsioon vastavalt $1 - X_A = X_B$. Kui punktis P algtemperatuuril T_0 võetud süsteemi hakata jahutama, hakkavad punktis P_1 temperatuuri T_1 saavutamisel eralduma komponendi A kristallid, mis on tasakaalus vastava koostisega lahusega. Temperatuuril T_2 (punkt P_2) on puhta aine A kristallid (koostisega $X^\circ_A = 1$) tasakaalus lahusega, milles A kontsentratsioon on X'_A. Kui lähtelahust oli võetud 1 *kg*, siis punktis P_2 on lahuse hulk m *kg*, eraldunud A kristallide kogus aga vastavalt

$(1-m)$ *kg*. Punktile P_2 vastavates tasakaalulistes tingimustes on aine A üldhulk süsteemis seega

$$1 \cdot X_A = mX'_A + 1 - m = 1 - m(1 - X'_A)$$

ja lahuse kogus

$$m = \frac{1 - X_A}{1 - X'_A}.$$

Nende seoste alusel saame väljendada komponendi A kristallide hulga:

$$1 - m = 1 - \frac{1 - X_A}{1 - X'_A} = \frac{X_A - X'_A}{1 - X'_A}.$$

Eelviimase võrrandi jagamine viimasega annab seose

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{1 - X_A}{X_A - X'_A}.$$

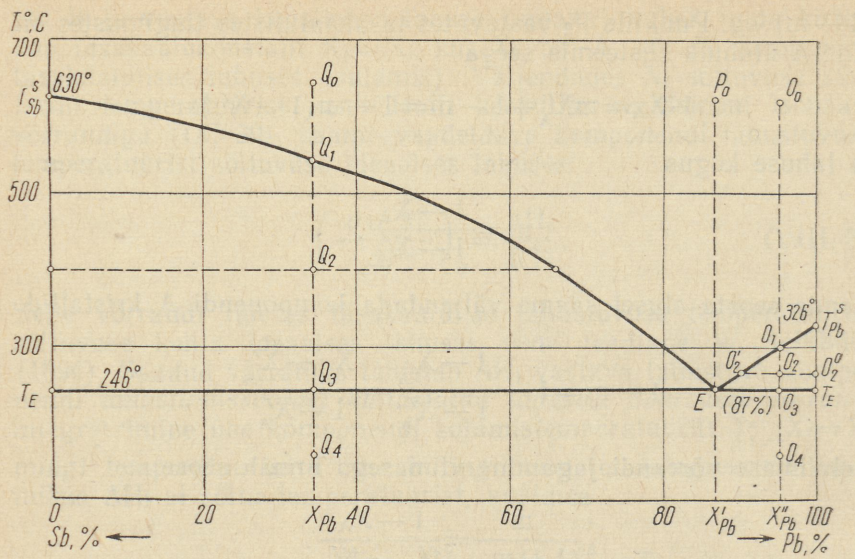
Joonise 58 põhjal vastab suurus $(1 - X_A)$ lõigule KP_2 ning $(X_A - X'_A)$ lõigule P_2D. Kasutades neid seoseid, saame väljendada tasakaaluliste faaside kaalulise suhte vastavate lõikude kaudu:

$$\frac{m}{1 - m} = \frac{KP_2}{P_2D}. \qquad \text{(VIII, 6)}$$

Võrrandit (VIII, 6) nimetataksegi *kangi reegliks* ja ta näitab, et komponendi A kristallidega tasakaalulise lahuse kaaluline hulk suhtub A kristallide hulgasse nagu olekudiagrammi lõigud KP_2 ja P_2D. Seos (VIII, 6) on analoogiline toetuspunkti P_2 omava kangi tasakaalu tingimusega, sellest ka nimetus «kangi reegel». Kangi reegel on kasutatav mistahes koostisega tasakaalulistes heterogeensetes süsteemides faaside kaalulise koguse määramiseks.

4. KAHEKOMPONENDILISED KONDENSEERITUD SÜSTEEMID ÜHE MUUTUVA KOOSTISEGA FAASIGA

Suhteliselt lihtsa kahekomponendiliste kondenseeritud süsteemide rühma moodustavad need süsteemid, mille koostiskomponendid vedelas faasis lahustuvad teineteises piiramatult, kuid ei lahustu üldse tahkes faasis, samuti need, mille koostiskomponendid võivad omavahel moodustada kindla stöhhiomeetrilise koostisega keemilisi ühendeid. Komponentidevahelise vastastikuse keemilise toime puudumisel saadav olekudiagramm oli kujutatud joonistel 57 ja 58. Kahekomponendilise süsteemi mitmesugustel koostistel



Joonis 59. Süsteemi Pb—Sb oleku diagramm.

esinevate võimalike faasiliste üleminekute selgitamiseks vaatleme joonisel 59 kolmel erisugusel koostisel (O_0, P_0 ja Q_0) Pb-Sb-süsteemi jahutamisel kulgevaid muundumisi. Et süsteemide aur-vedelik tasakaalu käsitletakse üksikasjalikult hiljem, siis joonisel 59 oleval olekudiagrammil ei ole vastavaid tasakaalukõveraid kujutatud.

Koostisega O_0 sulami jahtumisel punktile O_1 vastava temperatuurini jääb süsteem ühefaasiliseks ja vastavalt Gibbsi faaside reeglile vabadusastmete arv $v=2+1-1=2$. Seega võib punkti O_0 ümbruses varieerida nii temperatuuri kui ka koostist faaside arvu muutmata. Punktile O_1 vastaval temperatuuril hakkavad eralduma Pb kristallid, süsteem muutub kahefaasiliseks ja vastavalt võrrandile (VIII, 2) monovariantseks ($v=3-2=1$). Niisuguses tasakaalulises kahefaasilises süsteemis võime varieerida kas ainult temperatuuri või ainult vedela faasi koostist, teise parameetri väärtus on määratud kõvera $T^s_{Pb}E$ vastava koordinaadiga. Süsteemi edasisel jahutamisel jätkub plii kristallumine, järelikult ka vedela faasi vaesustumine Pb poolest, mistõttu plii kristallidega tasakaalulise vedeliku koostist väljendav kontsentratsioon läheneb punktile O'_2.

Punktile O_2 vastaval temperatuuril on süsteem heterogeenne ja kahefaasiline, tasakaalus on Pb kristallid ja lahus koostisega O'_2. Süsteem on monovariantne, $v=2+1-2=1$. Sulami ja Pb kristallide kaalulised hulgad suhtuvad kangi reegli kohaselt nagu

lõigud $O_2^{\circ}O_2$ ja O_2O_2'. Süsteemi jahutamisel temperatuurini T_E jätkub plii kristallumine ning tasakaalulise lahuse rikastumine Sb-ga. T_E on madalaim temperatuur, mille juures saab veel eksisteerida vedel sulam ning sulami koostist väljendavad punkti E koordinaadid. Punktile E vastav koostis ja temperatuur on igale süsteemile iseloomulikud suurused. Punkt E on *eutektiline punkt*, T_E *eutektiline temperatuur*, X'_{Pb}, X'_{Sb} aga vastavalt *eutektiline koostis*. Eutektilise punkti saavutamise momendil on süsteem veel kahefaasiline, kuid eutektilisel temperatuuril algab koos plii kristallide jätkuva eraldumisega ka antimoni väljakristallumine. Lahuse kristallumisel temperatuuril T_E faaside arv $f=3$ ja vabadusastmete arv $v=3-3=0$. Eutektiline punkt on seega invariantne.

Eutektilise koostisega sulami lõpliku kristallumise järel on süsteem tahke ja koosneb 2 faasist — komponentide Pb ja Sb kristallide segust. Seega punktile O_4 vastab monovariantne ($v=1$) kahefaasiline süsteem, omavahel on tasakaalus puhtad komponendid Pb ($X^0_{Pb}=1$) ja Sb ($X^0_{Sb}=1$).

Täiesti analoogilised on vastavad nähtused koostisega Q_0 süsteemi jahutamisel. Siin hakkavad temperatuuril, mis vastab punktile Q_1, eralduma Sb kristallid. Temperatuurivahemikus Q_1Q_3 on süsteem heterogeenne ja kahefaasiline ning faaside reegli kohaselt monovariantne. Faaside kaalulised hulgad on nagu eelmisel juhulgi määratavad kangi reegli abil. Eutektilisel temperatuuril T_E hakkavad nüüd lisaks antimonile eralduma ka plii kristallid, $f=3$ ja $v=0$. Punktile Q_4 vastavatel tingimustel on jällegi tasakaalus puhtad Pb ja Sb ning süsteem on monovariantne. Termodünaamilistelt ja keemilistelt omadustelt ei ole süsteemid tingimustel O_4 ja Q_4 eristatavad, sest nad erinevad teineteisest vaid kristallograafiliselt struktuurilt. Punktis O_4 on mikroskoopilisel uurimisel näha eutektilise segu tardumisel moodustuvate peente kristallide foonil plii suured kristallid, punktis Q_4 aga peenekristallilise eutektilise segu taustal suured antimoni kristallid.

Eutektilisele segule vastava koostisega P_0 segu jahtumisel jääb süsteem temperatuurini T_E homogeenseks ja bivariantseks, punktis E algab mõlema komponendi üheaegne kristallumine, $f=3$ ja $v=0$. Sulami täieliku tardumise järel püstitub tasakaal puhaste komponentide Pb ja Sb vahel ning süsteem muutub taas monovariantseks, jäädes selliseks edasisel jahutamisel allpool eutektilist temperatuuri.

Vaadeldud juhtumiga sarnased olekudiagrammid esinevad veel näiteks para-toluidiini ja orto-nitrofenooli, Bi—Cd, mitmete anorgaaniliste ühendite vesilahuste jt. süsteemide korral. Soola ja vee kristalluvaid eutektilisi segusid nimetatakse *krüohüdraatideks* ning neid kasutatakse madala temperatuuri saamiseks jahu-

Tabel 17

KRÜOHÜDRAATSED SEGUD

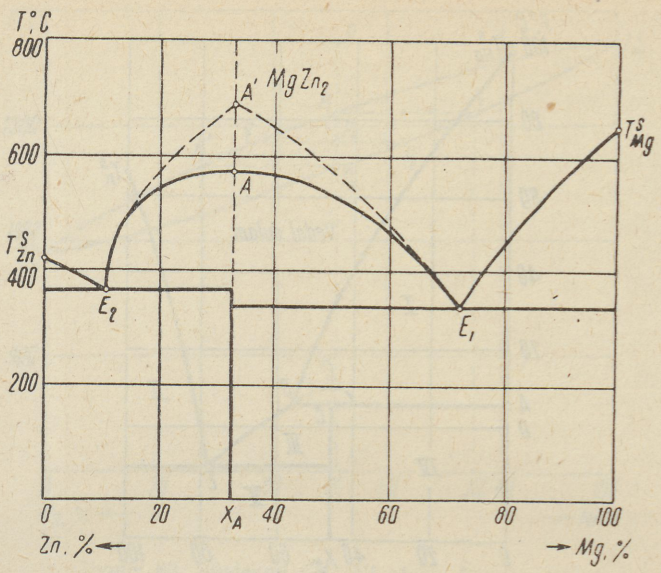
Sool	Krüohüdraatne t, °C	Soola kontsentratsioon krüohüdraadis, %	Sool	Krüohüdraatne t, °C	Soola kontsentratsioon krüohüdraadis, %
Na_2SO_4	—1,2	3,85	NaCl	—21,2	22,4
KCl	—11,1	19,8	$CuCl_2$	—40	36,3
NH_4Cl	—16,0	19,4	$CaCl_2$	—55	29,9
$(NH_4)_2SO_4$	—19,05	38,4	CrO_3	—105	57,2

tussegudena. Tabelis 17 on esitatud mõningate tähtsamate soolade krüohüdraatsed koostised ja temperatuurid.

Kui süsteemi koostiskomponentide vahel toimuva keemilise reaktsiooni tulemusena moodustub keemiline ühend, siis vastavatel olekudiagrammidel esineb rohkem kui üks eutektikum ning keemilise ühendi koostisele vastab maksimum. Keemilist ühendit iseloomustava maksimumi kuju sõltub oluliselt ühendi termilisest stabiilsusest. Joonisel 60 on kujutatud süsteemi Mg—Zn oleku diagramm, kus koostisele X_A vastab keemiline ühend $MgZn_2$. See diagramm on analüüsi lihtsustamiseks otstarbekas jagada kaheks osaks lõiguga, mis läbib keemilise ühendi sulamistemperatuurile vastavat punkti A ja koostist X_A. Nii moodustub kaks diagrammi, mis iseloomustavad süsteeme Mg—$MgZn_2$ ja $MgZn_2$—Zn. Kummalgi süsteemil on oma eutektikum (punktid E_1 ja E_2). Faaside ja kangi reeglit rakendatakse ning diagramme analüüsitakse täpselt nii nagu joonisel 59 vaadeldud juhtumil.

Joonisel 60 kujutatud keemilise ühendi sulamisele vastav maksimum on lame ja viitab ühendi $MgZn_2$ osalisele termilisele dissotsiatsioonile. Kui sulamisel termiline dissotsiatsioon puudub, on vastaval sulamiskõveral punktiiriga märgitud kuju, maksimum olekudiagrammil on terav ja puhta $MgZn_2$ sulamistemperatuuri iseloomustab punkt A′. Ühendi $MgZn_2$ mõningasele dissotsiatsioonile vaatamata on lahuse ja tahke faasi koostised punktis A siiski üsna lähedased. Nii punktile A′ kui ka A vastava maksimumiga keemilisi ühendeid nimetatakse *kongruentselt sulavateks ühenditeks*.

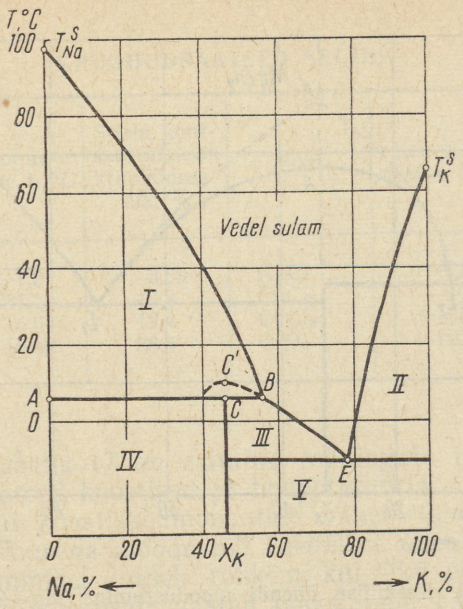
Keemilisi ühendeid võib kahekomponendilises süsteemis moodustuda ka rohkem kui üks. Arvukalt annavad üksteisega keemilisi ühendeid metallid, neid nimetatakse *intermetallilisteks ühenditeks* ehk *intermetalliidideks*. Rohkesti tekib kristallhüdraatide näol keemilisi ühendeid ka soolade ja vee vahel, näiteks $FeCl_3$ moodustab veega 4 kristallhüdraati: $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; $2FeCl_3 \cdot 7H_2O$; $2FeCl_3 \cdot 5H_2O$; $FeCl_3 \cdot 2H_2O$.



Joonis 60. Keemilise ühendi moodustumine Mg—Zn oleku diagrammil.

Mingi kindla temperatuuri saavutamisel lagunevad keemilise ühendi kristallid sageli kaheks erisuguse koostisega faasiks — vedelaks ja kristalliliseks. Niisugune sulamine on *inkongruentne.* Inkongruentselt sulav keemiline ühend moodustub süsteemides Au—Sb, KCl—$CuCl_2$, Ni—Mg jt. Joonisel 61 on kujutatud Na—K-süsteemi oleku diagramm, kus koostisele X_K vastab inkongruentselt sulav ühend Na_2K. Selles süsteemis laguneb ühend Na_2K pöörduvalt 7° C juures tahkeks naatriumiks ja vedelaks sulamiks punktile B vastava koostisega. Ühend oletataval sulamistemperatuuril C′ ei eksisteeri. Seetõttu eraldub jahutamisel diagrammi I alas tahke naatrium, mis on tasakaalus lahusega kõveral $T^s_{Na}B$. II piirkond kirjeldab kristallilise kaaliumi ja lahuse tasakaalu, süsteem on siin samuti monovariantne. Lõigule AB vastavatel tingimustel on tasakaalus 3 faasi: sulam koostisega B, keemiline ühend koostisega C ja tahke Na. Süsteem on sel temperatuuril invariantne (v=2+1—3=0). Punkti B, mis vastab sulami tasakaalule kahe tahke faasiga, nimetatakse *peritektiliseks punktiks.* Erinevalt eutektilisest punktist on lahus peritektilises punktis tasakaalus kahe tahke faasiga, mis mõlemad on rikkamad ühe ja sama komponendi (Na) poolest.

III piirkonnas on tasakaalus tahke keemiline ühend ja vedel sulam BE, f=2 ja v=1. Eutektilises punktis E kristallumisel on tasakaalus 3 faasi (Na_2K ja K kristallid, vedel eutektiline sulam



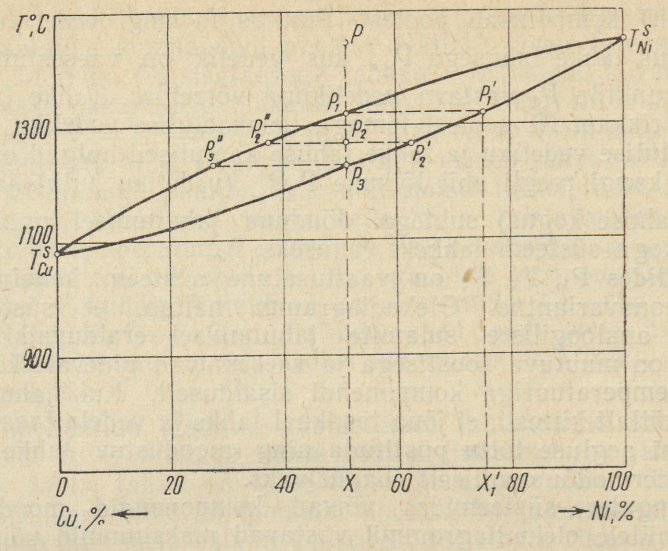
Joonis 61. Süsteemi Na—K oleku diagramm.

E), süsteem on invariantne. V piirkonnale vastab tasakaal keemilise ühendi ja K kristallide vahel. IV piirkonnas on tasakaalus keemilise ühendi ja Na kristallid.

5. KAHEKOMPONENDILISED KONDENSEERITUD SÜSTEEMID MITME MUUTUVA KOOSTISEGA FAASIGA

Paljudes süsteemides lahustuvad koostiskomponendid teineteises ka tahkes faasis ja moodustavad *tahkeid lahuseid* või *segakristalle*. Komponentide vastastikune lahustuvus sõltub oluliselt tahket lahust moodustavate ainete iseloomust. Piiratud lahustuvus esineb tavaliselt siis, kui ühe komponendi aatomid või molekulid on märksa väiksemad lahusti vastavatest osakestest ja nad paigutuvad teise komponendi võre sõlmpunktide vahelistesse tühikutesse. Kui aga mõlema komponendi osakeste mõõtmed on teineteisele lähedased, võib üks asendada teise aatomeid või molekule tema kristallivõres tingimusel, et mõlema aine kristallistruktuurid on lähedased. Sellisel juhul esineb tahkes faasis piiramatu lahustuvus.

Muutuva koostisega tahkete lahuste rea, kus komponentide vastastikune lahustumine on piiramatu, annavad tardumisel pal-



Joonis 62. Süsteemi Cu—Ni oleku diagramm.

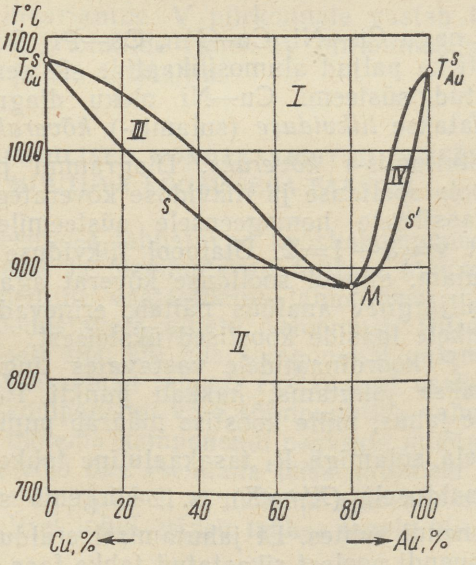
jud süsteemid, nagu Cu—Ni, Cu—Mn, Cu—Pt, Cu—Au, Au—Ag, Au—Pd, samuti ka paljud alumosilikaatide süsteemid jt. Joonisel 62 on kujutatud süsteemi Cu—Ni oleku diagramm. Kõverat $P_3''P_2'''P_1$ nimetatakse *liikviduse* (sulamis-) *kõveraks*, $P_3P_2'P_1'$ aga *sooliduse* (kristallumis-) *kõveraks*. Diagrammi piirkonnad, mis jäävad väljapoole sooliduse ja liikviduse kõveratega piiratud ala, vastavad ühefaasilisele homogeensele süsteemile, kus faaside reegli kohaselt $v=3-1=2$. Ülalpool liikviduse kõverat eksisteerib vedel sulam, allpool sooliduse kõverat aga Cu—Ni tahke lahus. Nagu alljärgnev analüüs näitab, erinevad tasakaaluliste vedelike ja tahkete faaside koostised üksteisest.

Kui punkti P koordinaatidele vastavates tingimustes võetud sulamit hakatakse jahutama, hakkab punkti P_1 temperatuuril eralduma tahke lahus, mille koostise määrab punkt P_1'. Jooniselt ilmneb, et vedela sulamiga P_1 tasakaaluline tahke lahus P_1' on rikkam niklisisalduselt ($X_1' > X$), s. t. kõrgema sulamistemperatuuriga komponendi suhtes. Et jahutamisel eraldub vedelast faasist ühe komponendi poolest rikastatud tahke faas, siis peab jahutamise käigus vedela faasi koostist iseloomustav punkt nihkuma vasakule, s. t. vedelik peab vaesestuma esimese (Ni) ja rikastuma

teise (Cu) komponendi poolest. Punktis P_2 ongi vedel faas P_2'' tasakaalus tahke lahusega P_2', kus vedelik on vaesestunud Ni suhtes punktile P_1 vastava vedelikuga võrreldes. Tahke faas on endiselt rikkam Ni poolest temaga tasakaalulise vedeliku suhtes. Tasakaalulise vedeliku ja tahke lahuse kaalulised hulgad on määratavad kangi reegli abil lõikude P_2P_2' (vedeliku hulk) ja P_2P_2'' (tahke lahuse kogus) suhtega. Jõudnud jahutamisel punkti P_3, tardub kogu süsteem tahkeks lahuseks P_3.

Punktides P_1, P_2, P_3 on vaatlusalune süsteem kahefaasiline ning monovariantne. Olekudiagramm näitab, et süsteemiga Cu—Ni analoogiliste sulamite jahutamisel eralduvad tahked lahused on muutuva koostisega ja vaesestuvad pidevalt kõrgema sulamistemperatuuriga komponendi sisalduselt. Kui jahutamine toimub küllalt kiiresti, ei jõua tasakaal tahke ja vedela faasi vahel difusiooni aegluse tõttu püstituda ning moodustuv tahke lahus muutub termodünaamiliselt ebapüsivaks.

Mõningates süsteemides võivad komponendid moodustada segud, millele olekudiagrammil vastavad maksimumid või miinimumid sooliduse ja liikviduse kõveratel. Joonisel 63 on niisuguse näitena esitatud Cu—Au-süsteemi oleku diagramm. Jahutades vedelat lahust, mille koostis erineb kõverate miinimumi omast, hakkab vastava kristallumistemperatuuri saavutamisel eralduma



Joonis 63. Süsteemi Cu—Au oleku diagramm.

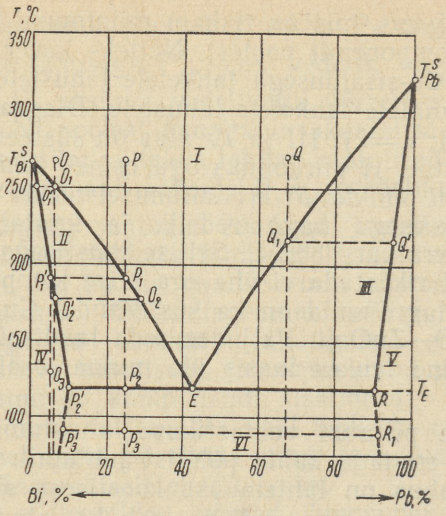
niisugune tahke lahus, mis on rikkam miinimumi koostise suhtes enamsisalduva komponendi poolest. Näiteks kõver S vastab suhteliselt suurema Cu-sisaldusega tahketele lahustele, kõver S′ aga Au poolest rikkamatele tahketele lahustele. Diagrammi I alas on vedel lahus (f=1, v=2), III ja IV alas on süsteem kahefaasiline ning monovariantne, II piirkonnas aga esineb tahke lahus (f=1, v=2). Miinimumi punktis M kristallumisel tekkiv tahke lahus on samasuguse koostisega nagu vedelik ja kristallumine toimub konstantsel temperatuuril 880° C. Sellise koostisega sulamit ei saa kristallumise teel rikastada ei ühe ega teise komponendiga. Analoogilised olekudiagrammid on ka süsteemidel Cu—Mn, Ni—Mn, KCl—NaCl, MgO—ZnO jt. Paljudes seda laadi süsteemides võib täielik lahustumine tahkes faasis üle minna osaliseks, piiratud lahustuvuseks.

Komponentide piiratud vastastikuse lahustumise korral tahkes faasis tuleb eristada kahte põhilist juhtumit: a) jahutamisel eralduv tahke lahus on lähtelahuse koostisest sõltuvalt rikkam kord ühe, kord teise komponendi poolest; b) jahutamisel eralduv tahke faas on vedela sulami koostisest sõltumata rikkam alati ühe ja sama komponendi poolest. Esimese rühma näiteks on süsteemid Cu—Ag, Pb—Bi, Pb—Sn, Cd—Zn, NaCl—CuCl, $CdCl_2$—CdI_2 jt., teise rühma tüüpilised esindajad on süsteemid Mg—Cd, AgCl—LiCl, $AgNO_3$—$NaNO_3$, Hg—Cd jt.

Esimese rühma tüüpilise näitena vaatame joonisel 64 Bi—Pb-süsteemi oleku diagrammi. I piirkond vastab siin homogeensele ühefaasilisele vedelale sulamile, II ja III kirjeldavad kahefaasilise heterogeense süsteemi olekut, kus tasakaalus on tahke lahus ja vedelik. IV ja V piirkond iseloomustavad tahke lahuse eksisteerimistingimusi, VI ala kirjeldab kahe tasakaalulise tahke lahuse valdkonda.

Koostisega O vedela sulami jahutamisel hakkab punktis O_1 eralduma tahke lahus O'_1, mis on sulamist O_1 rikkam Bi poolest. Nii lähtesulam O kui ka punktis O_1 sellest väljakristalluv tahke lahus sisaldavad mõlemad vismutit rohkem kui pliid. Punkti O'_2 saavutamisel esineb veel tasakaal tahke lahuse O'_2 ja vedeliku O_2 vahel. Selles punktis tahkub vedelik täielikult ja madalamatel temperatuuridel (näiteks O_3) kujutab süsteem endast homogeenset tahket faasi. Kõikides vaadeldud punktides on sarnaselt eespool vaadeldud juhtumitega rakendatav Gibbsi faaside reegel, punktide O_1 ja O'_2 vahemikus on aga tasakaaluliste faaside suhtelised hulgad määratavad kangi reegli (VIII, 6) abil.

Vedela sulami P jahutamisel eraldub punktis P_1 tahke lahus P'_1, mis jällegi on rikkam Bi poolest. Jahutamisel temperatuurist P_1 temperatuurini P_2 valitseb tasakaal tahke lahuse ja vedeliku vahel, mille koostised on määratud vastavalt kõveratega $P'_1P'_2$

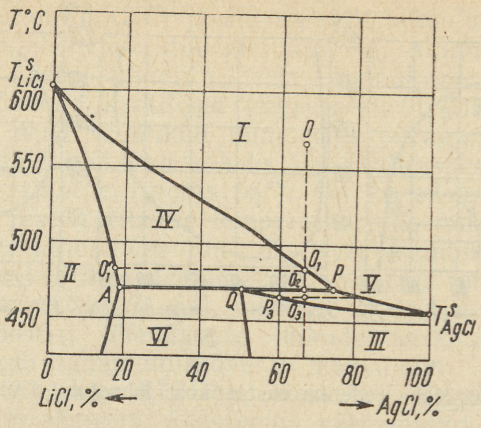


Joonis 64. Süsteemi Bi—Pb oleku diagramm.

ja P_1E. Temperatuuril $T_E = 116°C$ hakkab eutektilise koostisega vedelikust eralduma lisaks tahkele faasile P'_2 ka tahke lahus R. Sellel temperatuuril on süsteem kristallumisprotsessis 3-faasiline, järelikult invariantne. Eutektilise vedela sulami täieliku tardumise järel muutub süsteem taas kahefaasiliseks, kus omavahel on tasakaalus tahked lahused $P'_2P'_3$ ja RR_1.

Kui lähtevedeliku koostis vastab punktile Q, hakkab jahutamisel punktis Q_1 eralduma tahke lahus Q'_1, mis on Pb poolest rikkam kui vedelik. Samal ajal sisaldavad aga nii vedelik Q kui ka tahke faas Q'_1 pliid märksa enam kui vismutit. Edasisel jahutamisel on nähtused samasugused kui punktis P esinenud juhtumil. Seega siis sõltuvalt süsteemi lähtekoostisest võib väljakristalluv tahke lahus vedelikuga võrreldes olla rikkam ühe või teise komponendi suhtes.

Joonisel 65 on AgCl—LiCl-süsteemi oleku diagramm, mille kujust ilmneb, et sõltumata lähtevedeliku koostisest eraldub jahutamisel alati vedela sulamiga võrreldes LiCl poolest rikkam tahke lahus. Niisuguse olekudiagrammiga süsteemidele on iseloomulik just koostiste piirkond, mis jääb punkti Q koordinaatidest paremale. Süsteem on homogeenne ($f=1$, $v=2$), kui koostist iseloomustav punkt asub I (vedel sulam), II või III (tahke lahus) piirkonnas. Koostiste IV, V ja VI juures koosneb süsteem kahest tasakaalulisest faasist. Lõigu AQP koostistel on süsteem kolmefaasiline, järelikult invariantne.

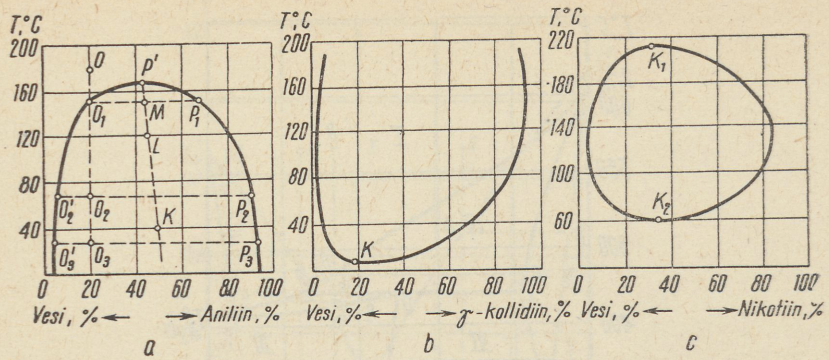


Joonis 65. Süsteemi LiCl—AgCl oleku diagramm.

Punktis O on süsteem vedel, punktis O_1 hakkab vedelast sulamist eralduma tahke lahus O'_1. Jõudes jahutamisel punkti O_2, on süsteem endiselt kahefaasiline, kus tasakaalus on tahke lahus A ja vedelik P. Punktile O_2 vastaval temperatuuril hakkab tahkest lahusest A moodustuma teine tahke lahus Q, mis sisaldab nagu eelminegi endiselt vedelikuga võrreldes rohkem LiCl. Konstantsel temperatuuril kulgevas ümberkristallumisprotsessis on süsteem kolmefaasiline ja invariantne. Kui kogu tahke lahus A on ära kulutatud uue tahke lahuse Q tekkeks, hakkab edasisel jahutamisel vedelikust eralduma tahke lahus III (koostist väljendab kõver QP_3). Diagrammil 65 punktile P vastav tasakaal ühe vedela ja kahe tahke faasi vahel on samuti peritektiline nagu joonisel 61 vaadeldud juhul.

6. VEDELIKE TASAKAAL

Praktiliselt tähtis binaarsete süsteemide liik on vedelike segud. Nendes segudes võivad komponendid lahustuda *piiramatult* või *piiratult*. Kogu vedela agregaatoleku eksisteerimistingimuste vahemikus lahustuvad teineteises piiramatult näiteks vesi ja etüülalkohol. Konstantse rõhu korral ja aurufaasi mittearvestamisel on see süsteem ühefaasiline ning bivariantne ($v=2+1-1=2$). Enamikus süsteemides lahustuvad komponendid vastastikku piiratult, kuid temperatuuri muutumisel võib see üle minna piiramatuks lahustumiseks. Temperatuuri, mille juures pii-



Joonis 66. Kahe vedeliku vastastikuse lahustumise diagrammid.

ratud lahustuvus läheb üle piiramatuks või vastupidi, nimetatakse *lahustuvuse kriitiliseks temperatuuriks* (T_{kr}). Sõltuvalt loomusest on süsteemil *alumine, ülemine* või *mõlemad kriitilised temperatuurid.* Binaarsete vedelike olekudiagrammid püsival rõhul on kujutatud joonisel 66. Joonis näitab, et ülemise kriitilise temperatuuri korral esineb olekudiagrammil maksimum (66[a]), alumise T_{kr} korral on vedelate tasakaaluliste faaside koostise kõveral miinimum (66[b]), mõlema kriitilise temperatuuri olemasolul aga esinevad nii maksimum kui miinimum (66[c]).

Ülemine kriitiline temperatuur esineb süsteemides vesi—aniliin (T_{kr} = 167° C), vesi—fenool (65,9°), metanool—väävelsüsinik (40,5°) jt. Joonisel 66[a] kujutatud süsteemi vesi—aniliin oleku diagrammil on süsteem punktis O ühefaasiline ja faaside reegli järgi bivariantne. Selle süsteemi jahutamisel konstantse rõhu juures punktini O_1 hakkab homogeenne süsteem jagunema kaheks tasakaaluliseks vedelaks faasiks. Ühe faasi koostist väljendab kõver $O_1O_2'O_3'$, teise koostist kõver $P_1P_2P_3$. Edasisel jahutamisel muutuvad faaside suhtelised koostised vastavalt koostiskõveratele. Punktis O_2 on tasakaalus aniliinilahuse kiht vees (O_2') veelahuse faasiga aniliinis (P_2). Süsteem on kahefaasiline ja monovariantne nagu punktis O_1 (v = 1). Jooniselt ilmneb, et kaks segunevat vedelikku lahustuvad teineteises piiratult kõveraga $O_3'O_2'O_1P'P_1P_2P_3$ piiratud tingimuste alas. Väljaspool seda kõverat on süsteem homogeenne. Ülemise kriitilise temperatuuri korral vedelike vastastikune lahustuvus temperatuuri kasvades tõuseb ning punktis P′ mõlema tasakaalulise faasi kõverad ühtivad. See punkt vastabki lahustumise kriitilisele temperatuurile. Sellest temperatuurist kõrgemal lahustuvad vedelikud teineteises piiramatult.

Lahustuvuse alumine kriitiline temperatuur esineb süsteemi-

des vesi—dietüülamiin (23°) jt. Piiramatult lahustuvad siin vedelikud madalamatel temperatuuridel kui T_{kr}. Mõningatel binaarsetel vedelikel (vesi—nikotiin, vesi—metüülpiperidiin jt.) on lahustumise mõlemad kriitilised temperatuurid. Ülal- ja allpool T_{kr} lahustuvad need vedelikud teineteises piiramatult, kõveraga piiratud alas aga kihistuvad kaheks tasakaaluliseks faasiks, süsteem on monovariantne (joonis 66^c). On ka süsteeme, kus eksperimentaalselt realiseeritavas temperatuurivahemikus jääb vedelike vastastikune lahustuvus piiratuks (vesi—amüülalkohol).

Lahustumise kriitilise temperatuuri väärtus on ligikaudselt määratav *Aleksejevi reegli* abil, mille kohaselt lahuse tasakaaluliste faaside koostisi ühendavate lõikude keskpunktid asuvad sirgel, mis lõikub lahustumiskõvera maksimumi või miinimumiga (joonisel 66^a sirge KLMP′). Aleksejevi reegel on rakendatav vaid siis, kui süsteemi koostis on väljendatud kaaluprotsentides.

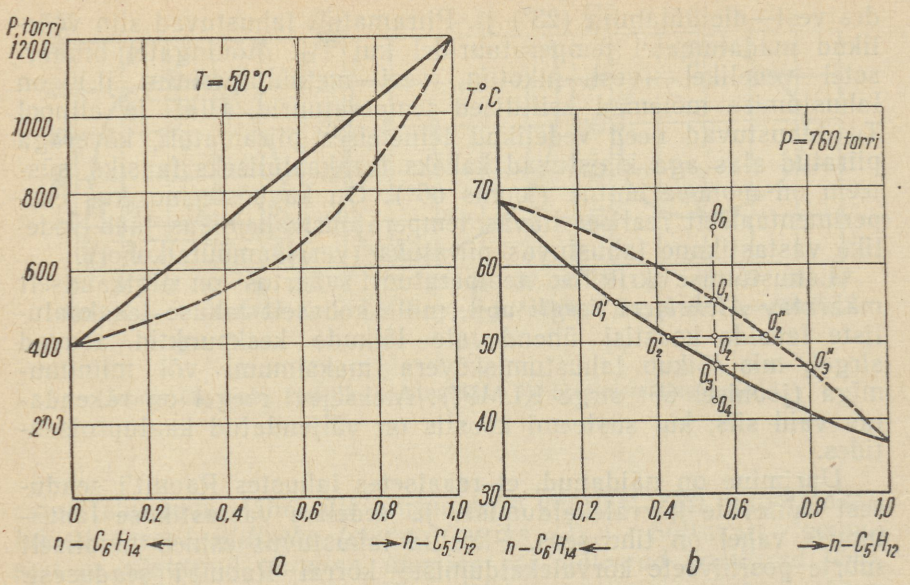
Uurimine on näidanud, et reaalsetes lahustes Raoult'i seadusest esinevate kõrvalekaldumiste ja vedelike vastastikuse lahustumise vahel on tihe seos. Piiratud lahustuvus esineb tavaliselt suurte positiivsete kõrvalekaldumiste korral Raoult'i seadusest. Miinimum vedelike lahustuvuse temperatuurist sõltuvuse kõveratel esineb enamasti segu komponentide tugeva vastastikuse keemilise toime korral (peatükk VII, 6).

7. TASAKAAL VEDELIKU JA AURUFAASI VAHEL. KONOVALOVI SEADUSED

Vedelikust ja aurufaasist koosnevate süsteemide olekudiagrammid on kujult kaunis lähedased eelmistes punktides vaadeldud kondenseeritud süsteemide olekudiagrammidele ning on määratud peamiselt vedelike vastastikuse lahustuvusega. Vaatleme esmalt teineteises piiramatult lahustuvate vedelike binaarsete lahuste ja auru tasakaalu.

Nagu eespool on näidatud, on ideaalsete binaarsete lahuste kohal kummagi komponendi aururõhk määratud Raoult'i seaduse (VII, 26) põhjal vastava komponendi moolimurruga X_i^v lahuses $p_i = p_i^0 X_i^v$. Kui mõlemad komponendid käituvad aurufaasis ideaalsete gaasidena, siis Daltoni seaduse (III, 15) kohaselt üldrõhk $P = p_1 + p_2$ ja komponentide osarõhk aurufaasi koostise X_i^a kaudu $p_i = P \cdot X_i^a$. Seega binaarse lahuse koostiskomponentide aururõhk $p_1 = p_1^0 X_1^v = P \cdot X_1^a$ ja $p_2 = p_2^0 X_2^v = P \cdot X_2^a$. Nendest võrranditest tulenev avaldis

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{X_1^v}{X_2^v} = \frac{X_1^a}{X_2^a} \qquad \text{(VIII, 7)}$$



Joonis 67. Rõhu-koostise ja keemistemperatuuri-koostise diagrammid ideaalse lahuse ja ideaalsete gaaside segu korral.

näitab, et antud temperatuuril ja rõhul on tasakaaluliste auru ja vedela faasi koostised erinevad isegi ideaalsetes lahustes, kui puhaste komponentide ($X_1=1$) aururõhud on erinevad, s. t. $p_1^0 \neq p_2^0$. Reaalsetes süsteemides võivad need erinevused komponentide vastastikuse toime tõttu tunduvalt suuremad olla.

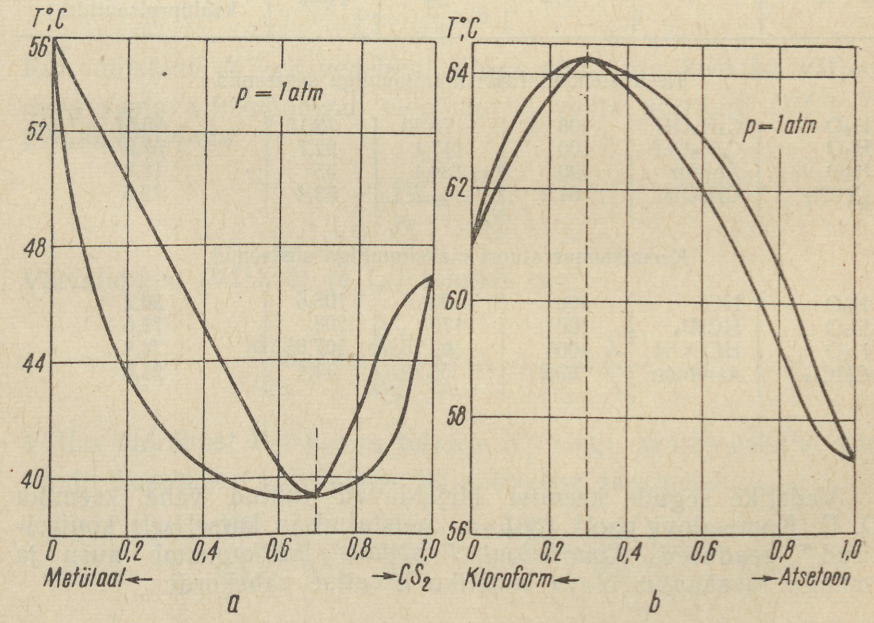
Vedelast ja aurufaasist koosnevate kahekomponendiliste süsteemide ruumiline olekudiagramm piiramatult lahustuvate vedelike korral on kujutatud joonisel 57 pindadena $T_A^k KT_B^k LT_B^{k'} CT_A^{k'} D$. Tavaliselt kasutatakse sellise ruumilise kujundi lõikeid T, X_1- või P, X_1-teljestikes vastavalt P=*const* või T=*const* korral. Joonisel 67 on kujutatud mõlemad olekudiagrammid süsteemi n-heksaan—n-pentaan jaoks. Omadustelt on see süsteem lähedane ideaalsetele lahustele. Punktiirkõver joonisel 67[a] iseloomustab antud temperatuuril (t=50° C) aurufaasi üldrõhu sõltuvust aurufaasi koostisest, pidev joon aga näitab aururõhu sõltuvust vedeliku koostisest.

Joonisel 67[b] esitatud koostisega O_0 auru jahutamisel esinevad nähtused on analoogilised joonisel 63 vedeliku jahutamisel esinevate muundumistega. Jahutamisel hakkab aur punktis O_1 kondenseeruma vedelikuks koostisega O_1', süsteem muutub kahefaasiliseks ja monovariantseks (v=3—2=1). Edasisel jahutamisel muutub aurufaasi koostis piki kõverat $O_1O_2''O_3''$, temaga

tasakaalulise vedeliku koostist kirjeldab kõver $O'_1O'_2O_3$. Tasakaaluliste auru ja vedela faasi suhtelised hulgad on määratavad kangi reegli abil, näiteks punktis O_2 lõikude O'_2O_2 ja $O_2O''_2$ suhtega. Kõver $O_1O''_2O''_3$ on *kondenseerumise*, $O'_1O'_2O_3$ aga *keemise kõver*. Joonis näitab, et kondenseerumisel moodustuv vedelik on rikkam n-C_6H_{14}, s. t, kõrgema keemistemperatuuriga vedeliku poolest, temaga tasakaaluline aurufaas aga sisaldab kooskõlas võrrandiga (VIII, 7) rohkem lenduvamat komponenti n-C_5H_{12}.

Punktis O_4 on aur täielikult kondenseerunud, süsteem koosneb vaid homogeensest vedelikust, f=1 ja v=2.

Nagu VII peatükis näidatud, võivad reaalsetes lahustes Raoult'i seadusest kõrvalekaldumised viia maksimumide või miinimumide tekkele aururõhu või keemistemperatuuri koostisest sõltuvuse kõveratel. Vastavad olekudiagrammid on kujutatud joonisel 68. Neid diagramme võib lihtsuse mõttes vaadelda koosnevaina kahest joonisel 67 kujutatud lihtsast diagrammist, millel on miinimum- või maksimumpunkti läbiv ühine temperatuuritelg. Joonise 68 mõlema diagrammi analüüs ning faaside ja kangi



Joonis 68. Keemistemperatuuri-koostise diagrammid binaarsete süsteemide korral: a) esineb keemistemperatuuri miinimum, b) esineb keemistemperatuuri maksimum.

reegli rakendamine on samasugune kui joonise 67[a] korral. Maksimum- ja miinimumpunktis langevad auru ja vedela faasi koostised kokku ning nendes punktides läheb vedelik aurustumisel koostise muutumiseta aurufaasi. Nendele punktidele vastava koostisega binaarseid vedelike lahuseid nimetatakse *aseotroopseteks segudeks*. Erinevalt joonisel 67 vaadeldud lahuste tüübist ei saa aseotroopseid segusid aurustamisega koostiskomponentideks eraldada. Et maksimumi või miinimumi T, X_1-kõveral iseloomustab täiendav võrrand $X_i^v = X_i^a$, siis komponentide arv väheneb ühe võrra (k = R — r) ja faaside reegli kohaselt on süsteemid nendes punktides invariantsed, s. t. f = (2 — 1) + 1 — 2 = 0 (P või T = *const*). Seega on antud aseotroopse segu koostis ja tema keemistemperatuur süsteemile iseloomulikud suurused. Andmed mõningate aseotroopsete segude kohta ja puhaste komponentide keemistemperatuurid T_1 ja T_2 on esitatud tabelis 18.

Tabel 18

ASEOTROOPSED SEGUD

Koostiskomponendid		Keemistemperatuurid, °C			Aseotroopse segu koostis (II komponendi sisaldus kaaluprotsentides)
I	II	T_1	T_2	T_{segu}	
Keemistemperatuuri miinimumiga süsteemid					
H_2O	C_2H_5OH	100	78,30	78,15	95,57
H_2O	C_4H_9OH	100	117,4	92,7	57,5
H_2O	Aniliin	100	184,4	75	18,2
$CHCl_3$	CH_3OH	61,2	64,7	53,4	12,6
Keemistemperatuuri maksimumiga süsteemid					
H_2O	HCl	100	—80	108,6	20,2
H_2O	$HClO_4$	100	110	203	71,6
H_2O	HCOOH	100	100,75	107,65	74,5
$CHCl_3$	Atsetoon	61,2	56,10	64,4	21,5

Vedelike segude keemist kirjeldavad tuntud vene keemiku D. P. Konovalovi poolt 1881. a. avastatud ja katseliselt kontrollitud * seadused. *Konovalovi I seadus* iseloomustab auru ja temaga tasakaalus oleva vedeliku koostise vahekordi:

* Üldistest termodünaamilistest kujutlustest lähtudes formuleeris Gibbs analoogilised printsiibid mõned aastad varem.

küllastatud aur on temaga tasakaalulise lahuse suhtes rikkam selle komponendi poolest, mille lisamine süsteemile tõstab antud temperatuuril üldist aururõhku või antud rõhul madaldab lahuse keemistemperatuuri.

Eespool vaadeldud näites joonisel 67[a] oli aurufaas kõikides vaadeldud punktides (O_1, O_2, O_3) suhteliselt rikkam n-pentaani kui madalama keemistemperatuuriga komponendi sisalduselt; n-C_5H_{12} lisamine mingil $T=const$ korral tõstab kooskõlas Konovalovi I seadusega süsteemi kohal üldist aururõhku.

Konovalovi II seadus kirjeldab niisuguste süsteemide keemist, mille aururõhu (või keemistemperatuuri) koostisest sõltuvuse kõveratel esineb ekstreemumpunkt (joonis 68[a] ja 68[b]):

ekstreemumpunktid aururõhu (keemistemperatuuri) kõveral vastavad küllastatud auru ja lahuse niisugusele tasakaalule, mille juures mõlemal faasil on ühesugune koostis.

Konovalovi seaduste tõestamiseks lähtume Gibbs—Duhemi võrrandist (VII, 10), mis aurufaasis ideaalselt käituva binaarse süsteemi korral on püsival temperatuuril väljendatav kujul

$$X_1 RT\, d\ln p_1 + X_2 RT\, d\ln p_2 = 0 \quad \text{ehk}$$

$$X_1 \frac{dp_1}{p_1} + X_2 \frac{dp_2}{p_2} = 0. \qquad \text{(VIII, 8)}$$

Kui tähistame X_i^v-ga vedeliku, X_i^a-ga aga auru koostist väljendava vastava komponendi moolimurru, võime võrrandi (VIII, 7) põhjal kirjutada:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{X_1^a}{X_2^a}. \qquad \text{(a)}$$

Võrranditest (VIII, 8) ja (a) tuleneb seos

$$\frac{dp_1}{dp_2} = -\frac{X_2^v}{X_1^v} \cdot \frac{p_1}{p_2} = -\frac{X_2^v}{X_1^v} \cdot \frac{X_1^a}{X_2^a}.$$

Võttes üldrõhust $P = p_1 + p_2$ tuletise X_2^v järgi, saame eelmist võrrandit kasutades väljendada selle tuletise järgmiselt:

$$\frac{dP}{dX_2^v} = \frac{dp_1}{dX_2^v} + \frac{dp_2}{dX_2^v} = \frac{dp_2}{dX_2^v}\left(1 + \frac{dp_1}{dp_2}\right) =$$

$$= \frac{dp_2}{dX_2^v}\left(1 - \frac{X_2^v}{X_1^v}\frac{X_1^a}{X_2^a}\right). \qquad \text{(b)}$$

Eeldame, et süsteemi üldist aururõhku tõstab teise komponendi lisamine, seega

$$\frac{dP}{dX_2^v} > 0 \quad \text{ja} \quad \frac{dp_2}{dX_2^v} > 0.$$

Et võrrandis (b) nii dP/dX_2^v kui ka dp_2/dX_2^v on positiivse väärtusega, siis peab olema positiivne ka sulgavaldis

$$\left(1 - \frac{X_2^v}{X_1^v} \frac{X_1^a}{X_2^a}\right) > 0.$$

Järelikult

$$\frac{X_2^a}{X_1^a} > \frac{X_2^v}{X_1^v}$$

ja aur on suhteliselt rikkam teise komponendi poolest. See järeldus vastab Konovalovi I seaduse nõuetele.

Kui aururõhu (keemistemperatuuri) kõveral esineb ekstreemumpunkt, siis võrrandis (b) $dP/dX_2^v = 0$, kuid endiselt $dp_2/X_2^v > 0$. Järelikult ekstreemumpunktis on võrrand (b) kehtiv vaid siis, kui

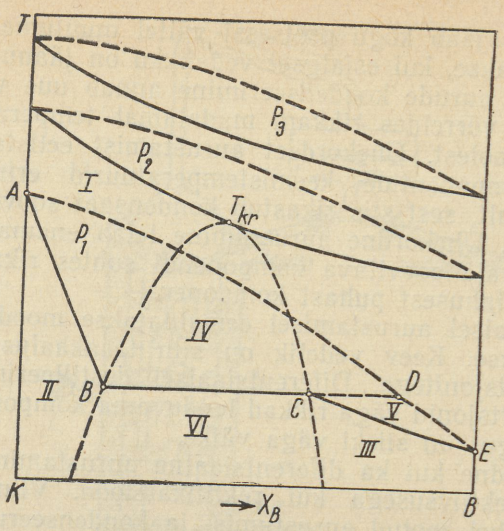
$$1 - \frac{X_2^v}{X_1^v} \cdot \frac{X_1^a}{X_2^a} = 0.$$

Siit

$$\frac{X_2^a}{X_1^a} = \frac{X_2^v}{X_1^v},$$

seega kooskõlas Konovalovi II seadusega on aururõhu kõvera ekstreemumpunktides auru ja vedeliku koostis ühesugune.

Faaside tasakaalu diagrammid kahe vedeliku piiratud vastastikuse lahustuvuse korral on $P = const$ korral väliskujult sarnased joonistel 64 ja 65 kujutatud kondenseeritud binaarsete süsteemide olekudiagrammidega. Tahkete lahuste asemel esinevad siin tasakaalulised vedelike lahused, vedelat sulamit asendab aga aurufaas. Üks ülemise kriitilise temperatuuriga olekudiagramm on kujutatud joonisel 69. Siin vastab I piirkond aurufaasi esinemistingimustele, II ja III on vedelike vastastikused lahused, IV ja V kirjeldavad auru ja vedelike lahuste tasakaalu, VI piirkonnas on tasakaalus kaks küllastatud lahust. Kõver ADE



Joonis 69. Piiratult teineteises lahustuvate vedelike faasiliste tasakaalude sõltuvus temperatuurist.

iseloomustab auru kondenseerumistemperatuuride sõltuvust süsteemi koostisest. Et vedelike keemistemperatuur oleneb tugevasti rõhust, siis rõhu tõusmisel väärtuseni P_2 ja P_3 nihkuvad auru ja vedeliku tasakaalu kõverad kõrgemate temperatuuride suunas. Vedelike lahustuvus muutub ülemise kriitilise temperatuuri juures piiramatuks ja vastav olekudiagramm omandab joonisel 67b esitatud kuju.

8. VEDELIKE DESTILLEERIMINE

Võrrandi (VIII, 7) põhjal on binaarsetes süsteemides üldjuhtumil (kui $p_1^0 \neq p_2^0$) auru ja vedeliku tasakaalulised koostised erisugused. Sellel asjaolul põhineb lahuste koostiskomponentide eraldamine *destillatsiooni* teel. Et Konovalovi seaduste kohaselt on aurud suhteliselt rikkamad madalama keemistemperatuuriga komponendi poolest, siis keemisel tekkivate aurude kondenseerimisel saadakse uus lahus, mis esialgsega võrreldes sisaldab märksa rohkem madalama keemistemperatuuriga komponenti. Destilleerimine kujutab endast kas *ühekordset* aurustamist (tasakaaluline destillatsioon), *diferentsiaalset* ehk lihtsat aurustamist või *rektifikatsiooni.*

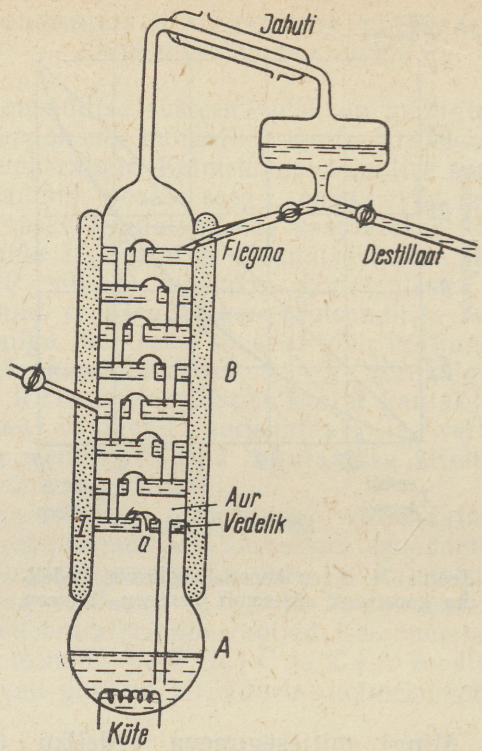
Ühekordsel aurustamisel esinevad nähtused on lähemalt selgitatavad joonise 67 põhjal. Sellisel aurustamisel ei eemaldata aurufaasi vedeliku kohalt, mistõttu süsteemi üldkoostis (punkti

O_0 koordinaat) jääb kogu protsessi vältel muutumatuks. Aurustamine lõpetatakse, kui esialgset vedelikku on jäänud väga vähe järele. Saadud aurude kondenseerimine annab uue vedeliku, mis on esialgsega võrreldes rikkam madalamal temperatuuril keeva komponendi poolest. Ühekordset aurustamist eelistatakse juhul, kui koostiskomponentide keemistemperatuurid erinevad teineteisest tunduvalt, sest siis rikastub kondensaat soovitava komponendiga enam. Ühekordne aurustamine leiab enamasti aset siis, kui segu on vaja soovitava komponendi suhtes rikastada, mitte aga eraldada lahusest puhast komponenti.

Diferentsiaalsel aurustamisel eemaldatakse moodustuv aur ja kondenseeritakse. Keev vedelik on siin tasakaalus ainult auru elementaarportsjonitega. Diferentsiaalsel destilleerimisel on esimesed auruportsjonid väga rikkad lenduvama komponendi poolest, kuid tema kogus on siiski väga väike.

Nii ühekordne kui ka diferentsiaalne aurustamine on märksa madalama efektiivsusega kui rektifikatsioon. Viimane kujutab endast omavahel seotud aurustumis- ja kondenseerumisprotsesse, mille lõpptulemusena eralduvad lähtelahusest etteantud puhtusega koostiskomponendid. Rektifikatsiooniprotsess kulgeb *rektifikatsioonikolonnis,* mis skemaatiliselt on kujutatud joonisel 70. Rektifikatsioonikolonn B kujutab endast silindrilist toru, mis on jagatud omavahel ühendatud vahesektsioonideks, nn. taldrikuteks. Kolonni ümbritseb soojust mittejuhtiv isolatsioonikiht. Destilleeritav lahus paigutatakse kolonni all asuvasse kolbi A. Keemisel eralduvad lahusest aurud, mis sisaldavad rohkem madalama keemistemperatuuriga komponenti (joonis 67). Ava a kaudu lähevad eraldunud aurud I taldrikule, kus nad madalama temperatuuri tõttu osaliselt kondenseeruvad. Seega on vedelik I taldrikul lenduvama komponendi poolest rikkam kui lähtelahus. Aurufaas I taldriku vedeliku kohal sisaldab Konovalovi seaduse kohaselt jällegi madalama keemistemperatuuriga komponenti rohkem kui lahus. Need aurud tõusevad teisele taldrikule, kondenseeruvad seal, moodustunud vedelik aurustub taas. Nii tõuseb piki kolonni järjest kõrgemal asuvatel taldrikutel nii vedelikus kui ka temaga tasakaalulises aurus kergemini keeva komponendi sisaldus. Tuleb rõhutada, et auru—vedeliku tasakaal saavutatakse kolonnis flegma tagasijooksu abil. Kui taldrikuid on piisavalt, saadakse lõpuks kätte kas praktiliselt puhas lenduvam komponent või minimaalse keemistemperatuuriga aseotroopne segu, kui viimase taldriku kohal aurud kondenseerida. Vedeliku nivoo püsib keemise ajal kõikidel taldrikutel konstantsel kõrgusel tänu tagasivoolutorukestele taldrikute vahel.

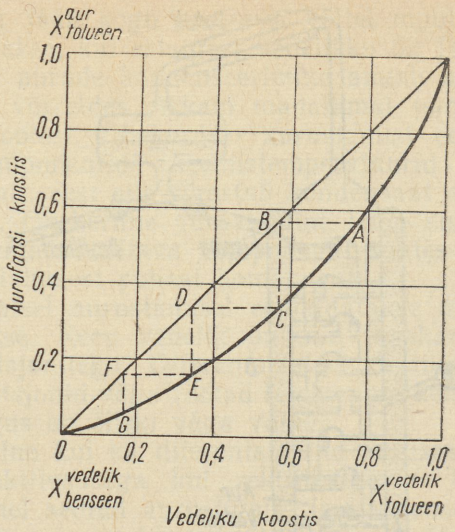
Sedamööda kuidas keemisel vedeliku hulk väheneb, viiakse sisse värsket lahust, tavaliselt kolonni keskossa. Rektifitseerimisel võib kolonni täita ka sobiva inertse materjaliga, et suurendada auru ja vedeliku vahelise kontakti pinda. Kolonni efektiivsust iseloomustatakse ekvivalentsete *teoreetiliste taldrikute arvuga.*



Joonis 70. Rektifikatsioonikolonn.

Kolonni teoreetiliste taldrikute arv näitab vedeliku-auru järjestikuste tasakaalude arvu, mille korral reaalses kolonnis saavutatakse komponentide eraldumine. Teoreetiliste taldrikute arv on lihtsasti määratav graafiliselt joonise 71 põhjal, kus aurufaasi koostis on lahuse keemistemperatuuril väljendatud lahuse koostise funktsioonina üldrõhul 1 *atm*. Kõver GECA iseloomustab reaalse süsteemi aurufaasi koostise sõltuvust vedeliku koostisest. Lähtelahusest A soovitava koostisega G destillaadi saamiseks tuleb aurustada ja kondenseerida kolm korda (staadiumid ABC, CDE, EFG). Seega lahusest A destillaadi G saamiseks peab kolonn olema ekvivalentne 3 teoreetilise taldrikuga. Arvestades asjaolu, et kolvis keev lähtesegu vastab ühele taldrikule, peab kolonn olema ekvivalentne kahe teoreetilise taldrikuga.

Teineteises mittelahusuvate vedelike segu üldine aururõhk on praktiliselt võrdne mõlema puhta vedeliku aururõhkude summaga: $P = p_1^0 + p_2^0$. Järelikult keeb niisugune segu madalamal temperatuuril kui üksikkomponendid. Sellel nähtusel põhineb *veeauruga*



Joonis 71. Auru koostise sõltuvus vedeliku koostisest süsteemis benseen—tolueen.

destilleerimine. Mingi mitteseguneva vedeliku (näiteks H_2O) lisamisel destilleeritavale vedelikule tekib segu, mis keeb seda madalamal temperatuuril, mida madalam on inertse komponendi keemistemperatuur. Veeauruga destilleeritakse tehnoloogilistes protsessides neil juhtudel, kui uuritav vedelik ei ole oma normaalsel keemistemperatuuril püsiv. Destilleerimisel saadav kondensaat sisaldab mõlemaid komponente proportsionaalselt nende aururõhkudega ning

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{n_1}{n_2},$$

kus n_1 on vastava komponendi moolide arv. Et $n_1 = g_1/M_1$, siis viimane suhe on avaldatav kujul

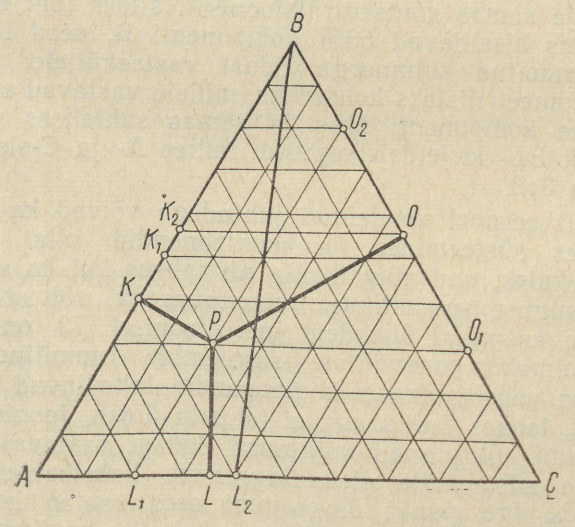
$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{p_1^0 M_1}{p_2 M_2}.$$

g_1 ja g_2 on vastavate vedelike massid. See võrrand võimaldab arvutada suhtelisi kaalulisi hulki, mida sisaldab mittelahustuvate vedelike aurude kondensaat.

9. KOLMEKOMPONENDILISTE SÜSTEEMIDE TASAKAALU KUJUTAMISE GEOMEETRILISED ALUSED

Kolmekomponendilise süsteemi olek on määratud, kui on fikseeritud iga komponendi molaarsed kontsentratsioonid c_1, c_2 ja c_3 ning rõhk ja temperatuur. Kolmekomponendilise süsteemi ruumilisel olekudiagrammil peaks seega olema viis koordinaattelge. Geomeetriliste raskuste ülekandmiseks kasutatakse kolmekomponendiliste süsteemide lihtsustatud olekudiagramme, kus üks välistingimustest (P või T) võetakse konstantseks ja molaarsed kontsentratsioonid c_i asendatakse protsendilise või moolimurdkontsentratsiooniga. Süsteemi koostist võib sealjuures väljendada kas täisnurkses koordinaadistikus või võrdkülgse kolmnurga külgede kaudu. Ristkoordinaadistiku korral kantakse kahe komponendi kaaluosad vastavalt horisontaal- ja vertikaaltelgedele, kolmanda komponendi kaaluosa arvutatakse. Kolmas telg väljendab rõhku või temperatuuri.

Ristkoordinaadistikuga võrreldes väljendatakse suhtelist koostist kolmekomponendilises süsteemis sagedamini nn. *Gibbs-Roozeboomi koostiskolmnurgaga,* mis on kujutatud joonisel 72. Kolmnurga tipud vastavad märgitud komponentide 100%-lisele (või $X_i=1$) kontsentratsioonile, küljed iseloomustavad kahekomponendiliste süsteemide A+B, B+C ja C+A koostist. Kõik kolmnurga sees asuvad punktid kirjeldavad kolmekomponendilise süs-



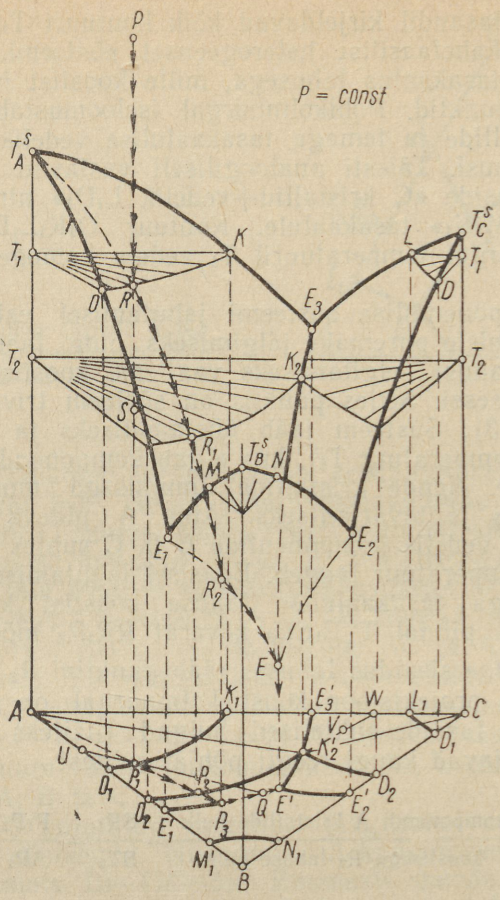
Joonis 72. Kolmekomponendilise süsteemi koostise kujutamine koostiskolmnurgal.

teemi koostist. Mingis punktis P on süsteemi koostis väljendatav Gibbsi või Roozeboomi meetodil. Gibbsi meetod põhineb sellel, et kolmnurga ABC sees mis tahes punktist külgedele tõmmatud ristlõikude summa on võrdne kolmnurga kõrgusega. Antud komponendi suhtelist kontsentratsiooni väljendab selle lõigu pikkus, mis on tõmmatud koostist iseloomustavast punktist komponendile vastava tipu vastasküljele. Nii iseloomustab joonisel 72 lõik PO komponendi A suhtelist sisaldust punktile P vastava koostisega süsteemis, lõigud PL ja PK kirjeldavad vastavalt komponentide B ja C sisaldust. Seega punktis P on süsteemi koostis 50% A+20% C+ +30% B.

Hollandi füsikokeemiku B. Roozeboomi meetod põhineb asjaolul, et antud punktist külgedele tõmmatud nendega paralleelsete sirglõikude summa võrdub kolmnurga küljepikkusega. Koostise võib seejärel määrata kas igal küljel vastavate lõikude projektsioonidena (A — lõik BK_1, B — lõik CO_1, C — lõik AL_1) või ühel mingil küljel tekkivate lõikude kaudu. Näiteks küljel BC väljendab lõik BO_2 komponendi C, O_2O_1—A, O_1C—B sisaldust. Süsteemi koostis on endiselt 50%A+20% C+30% B. Nii Gibbsi kui Roozeboomi kolmnurgad on kontsentratsioonide määramise lihtsustamiseks kaetud iga küljega paralleelsete sirglõikude võrguga, mis jagavad nii kolmnurga kõrguse kui ka küljed 10 või 100 võrdseks osaks.

Koostiskolmnurga üksikelementide olulisemate geomeetriliste omadustena tuleb veel märkida, et sirglõigud, mis on paralleelsed kolmnurga mingi küljega, kujutavad endast niisuguste punktide geomeetrilisi kohti, millele vastavad segud sisaldavad üht komponenti ühes ja samas kontsentratsioonis. Näiteks lõik K_2O vastab segudele, mis sisaldavad 56% komponenti B, need lõigud aga, mis on tõmmatud kolmnurga tipust vastasküljele, on selliste punktide geomeetrilisteks kohtadeks, millele vastavad segud sisaldavad kahte komponenti ühes ja samas suhtelises vahekorras. Näiteks lõik BL_2 kirjeldab segusid, milles A- ja C-sisaldus suhtuvad nagu 3:2.

Sarnaselt eespool vaadeldud juhtudega võivad ka kolmekomponendilistes süsteemides üksikkomponendid olla erisugustes agregaatolekutes, nad võivad olla nii tahkes kui ka vedelas olekus mitmesuguse vastastikuse lahustuvusega, võivad üksteisega moodustada keemilisi ühendeid jne. Joonisel 73 on kujutatud lihtsaim kolmekomponendiliste süsteemide ruumiline olekudiagramm, kus vedelas faasis komponendid lahustuvad vastastikku piiramatult, tahkes faasis aga ei lahustu üldse. Jooniselt nähtub, et diagrammi külgpinnad kujutavad endast vastavate kahekomponendiliste süsteemide olekudiagramme kaksikeutektikumidega E_1, E_2 ja E_3. Iga punkt diagrammi sees vastab kolmiksüsteemile eri temperatuuridel, E on kolmikeutektikum. Pinnast $T^s_A E_1 T^s_B E_2 T^s_C E_3 E$ kõrgemale jääv ruum iseloomustab ühefaasilist



Joonis 73. Kolmekomponendilise süsteemi ruumiline olekudiagramm.

vedelat kolmiksulamit. Sellel pinnal algab homogeensest süsteemist tahkete komponentide eraldumine, süsteem muutub heterogeenseks. Allpool punkti E temperatuuri koosneb süsteem komponentide A, B ja C kristallidest.

Ruumilise diagrammi asemel kasutatakse tavaliselt koostiskolmnurgale kantud projektsioone, mis on saadud ruumilise diagrammi lõikamisel eri temperatuuritasanditega. Tasandi T_1 isotermid OK, LD ja MN iseloomustavad vastavalt komponentide A, C ja B kristallumise alguse tingimusi. Nende kõverate projektsioonid koostiskolmnurgale O_1K_1, L_1D_1 ja M_1N_1 piiravad kolmnurgal need pinnaosad, kus süsteem on heterogeenne. Tem-

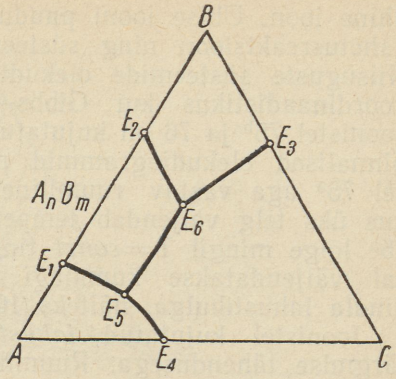
peratuuri T_1 tasandil kirjeldavad kõik kontuuri T_1OK sisse jäävad punktid kahefaasilist heterogeenset süsteemi, kus aine A kristallid on tasakaalus lahusega, mille koostist iseloomustavad kõvera OK punktid. Põhikolmnurgal iseloomustab pind AO_1K_1 aine A kristallide ja temaga tasakaalulise vedeliku O_1K_1 eksisteerimistingimusi. Täiesti analoogiliselt vastavad pinnad CD_1L_1 ja N_1BM_1 faaside «C kristallid+vedelik L_1D_1» ning «B kristallid+vedelik M_1N_1» tasakaalule. Kontuur $O_1K_1L_1D_1N_1M_1$ piirab koostiskolmnurgal temperatuuril T_1 vedela homogeense süsteemi esinemisala.

Kolmekomponendilise süsteemi jahutamisel esinevate faasiliste muundumiste paremaks jälgimiseks ning faaside ja kangi reegli rakendamise selgitamiseks vaatleme koostisega P sulami jahutamisprotsessi. Selles punktis on süsteem trivariantne ($v = 3+1-1=3$). Süsteem jääb ühefaasiliseks ja trivariantseks punktini R (temperatuur T_1), kus algab komponendi A kristallide moodustumine. Nende kristallide ilmumisega muutub süsteem kahefaasiliseks ja bivariantseks. Aine A pideva kristallumise tõttu rikastub vedelik komponentide B ja C suhtes ning süsteemi kristallumistemperatuur langeb. Edasisel jahutamisel nihkub aine A kristallidega tasakaalulise lahuse koostist kirjeldav figuratiivne punkt pinnal $T^s_A E_1 E E_3$ kõverat RR_1R_2 mööda allapoole. C ja B suhteline sisaldus lahuses jääb punktini R_2 muutumatuks. Kõvera RR_1R_2 projektsioon koostiskolmnurgal on sirge $P_1P_2P_3$. Tasakaaluliste faaside suhtelised hulgad (näiteks temperatuuril T_2) on määratavad kangi reegli põhjal suhtest

$$\frac{\text{komponendi A kristallide hulk}}{\text{koostisega } R_2 \text{ lahuse hulk}} = \frac{SR_1}{ST_2} = \frac{P_1P_2}{AP_1}.$$

Temperatuuril T_2 kirjeldab piirkond $AO_2K'_2$ põhikolmnurgal ABC tasakaalu aine A kristallide ja lahuse $O_2K'_2$ vahel, piirkond $CD_2K'_2$ aga aine C kristallide ja lahuse $D_2K'_2$ vahel. Punkt K'_2 iseloomustab niisuguse lahuse koostist, mis on samaaegselt tasakaalus ainete A ja C kristallidega. Sellise lahuse jahutamisel kristalluvad samaaegselt A ja C, seega kolmnurk ACK'_2 kirjeldab süsteemi, kus ainete A ja C kristallid on tasakaalus lahusega K'_2. Näiteks mingi süsteem koostisega V sisaldab ainete A ja C kristalle ning lahust K'_2, mille hulgad suhtuvad nagu lõigud K'_2V ja VW.

Punkti R_2 temperatuuril muutub lahus komponendi A kõrval küllastatuks ka aine B suhtes ning edasisel jahutamisel hakkavad eralduma ka selle komponendi kristallid. Süsteem on nüüd kolmefaasiline ja monovariantne ($v=3+1-3=1$), kus kristallid A ja B on tasakaalus vedelikuga, mille koostist iseloomustab



Joonis 74. Keemilise ühendi A_nB_m moodustumine kolmekomponendilises süsteemis.

kõver R_2E. Põhikolmnurgal muutub kristallumisel lahuse koostis piki kõverat P_3E'. Selles jahutamisstaadiumis rikastub vedelik komponendi C suhtes. Kangi reegli kohaselt sisaldab süsteem mingis punktis Q kristalle A ja B suhtelises koguses, mida iseloomustab lõik P_1Q, ja vedelikku koostisega Q, mille kogust kirjeldab lõik P_1U. Kristallide A ja B hulgad on määratavad kolmnurga küljelt AB vastavate lõikude BU ja AU põhjal.

Temperatuuril T_E hakkab lisaks komponentidele A ja B kristalluma ka C, süsteem on kristallumisprotsessis neljafaasiline ja invariantne ($v=3+1-4=0$). Vedeliku täieliku kristallumise järel muutub süsteem kolmefaasiliseks, koosnedes tahketest kristallidest A, B ja C.

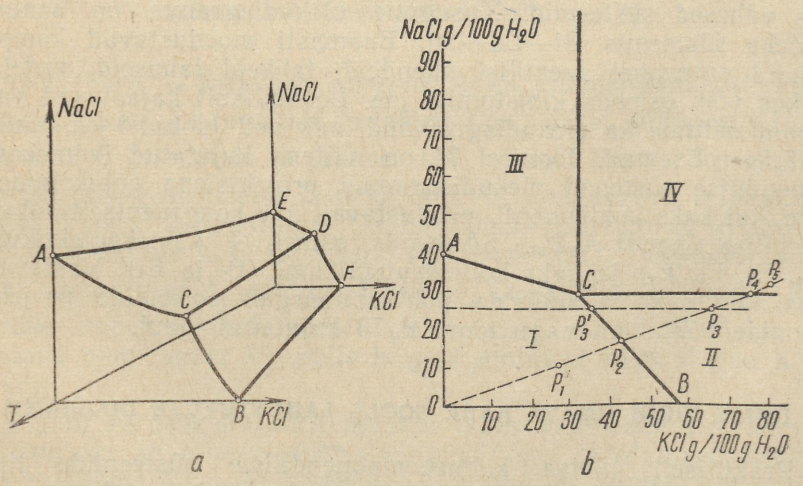
Joonisel 73 kujutatud ruumilise diagrammi annavad praktikas vähesed süsteemid. Niisugune olekudiagramm on saadud näiteks süsteemis Bi—Cd—Sn. Enamasti moodustavad komponendid omavahel keemilisi ühendeid, tahkeid lahuseid, vedelas olekus võib esineda kihistumist jne. Loomulikult kajastavad vastavaid nähtusi ka olekudiagrammid, mis neil juhtudel on tunduvalt keerulisemad. Joonisel 74 on näitena kujutatud kolmekomponendilise süsteemi olekudiagrammi projektsioon põhikolmnurgale, kui kaks komponenti moodustavad ühe kongruentselt sulava keemilise ühendi A_nB_m. Süsteemis esineb 4 kaksikeutektikumi (E_1, E_2, E_3, E_4) ja kaks kolmikeutektikumi (E_5 ja E_6). Vastavaid tasakaale saab analüüsida põhikolmnurgal isotermide projektsioonide põhjal nii nagu joonisel 73 kujutatud juhul.

10. ÜHIST IOONI OMAVA KAHE SOOLA LAHUSTUVUSE DIAGRAMMID

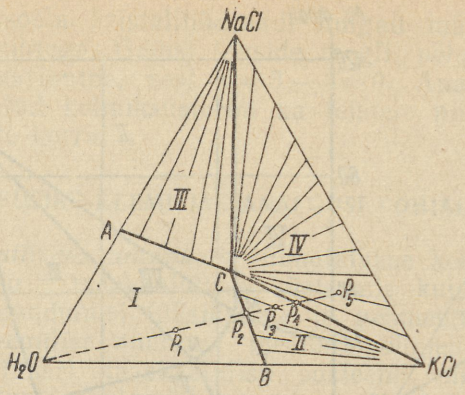
Praktiliselt tähtsa kolmekomponendiliste süsteemide liigi moodustavad kahe soola segu lahused, kus kolmandaks komponendiks on mingi vedelik, tavaliselt vesi. Kahe soola segu on vaadeldav kolmekomponendilisena vaid siis, kui sooladel on üks

ühine ioon. Ühise iooni puudumisel võib soolade vahel kulgeda vahetusreaktsioon ning süsteem muutub neljakomponendiliseks. Niisuguste süsteemide olekudiagramme võib kujutada nii ristkoordinaadistikus kui Gibbs—Roozeboomi kolmnurga kaudu. Joonistel 75[b] ja 76 on kujutatud süsteemi H_2O—NaCl—KCl tasapinnalised olekudiagrammid mõlemas koordinaadistikus, joonisel 75[a] aga vastav ruumiline diagramm ristkoordinaadistikus, kus üks telg väljendab temperatuuri. Joonis 75[b] on diagrammi 75[a] lõige mingil T=*const* tingimusel. Ristkoordinaadistiku korral väljendatakse kummagi soola kontsentratsioon tavaliselt kindla lahustihulga, näiteks 100 *g* kohta.

Joonistel kujutatud *lahustuvusdiagrammide* elemendid on järgmise tähendusega. Ruumilisel diagrammil väljendavad jooned AE ja BF vastavalt NaCl ja KCl lahustuvuse sõltuvust temperatuurist. Pinnad ACDE ja BFDC iseloomustavad NaCl ja KCl lahustuvuse sõltuvust temperatuurist teise soola juuresolekul. Kõver CD väljendab mõlema soola suhtes küllastatud lahuse koostise olenevust temperatuurist. Telgede ja pinna AEDFBC poolt piiratud ruumiosas on süsteem homogeenne, lahus on küllastamata. Joonistel 75[b] ja 76 on I piirkond mitteküllastatud lahuse ala, kus süsteem on bivariantne (v=3—1=2; n=0, sest P, T=*const*). Kõverad AC ja CB annavad NaCl ja KCl lahustuvuse sõltuvuse vastavalt KCl ja NaCl sisaldusest. Nad väljendavad kahe faasi (tahke sool ja küllastatud lahus) tasakaalu ning kirjeldavad monovariantset tasakaalu süsteemis. Punktis C on lahus mõlema soola suhtes küllastatud ja süsteem on siin



Joonis 75. Ühist iooni omava kahe soola lahustumise ruumiline diagramm (a) ja selle isotermiline lõige (b).

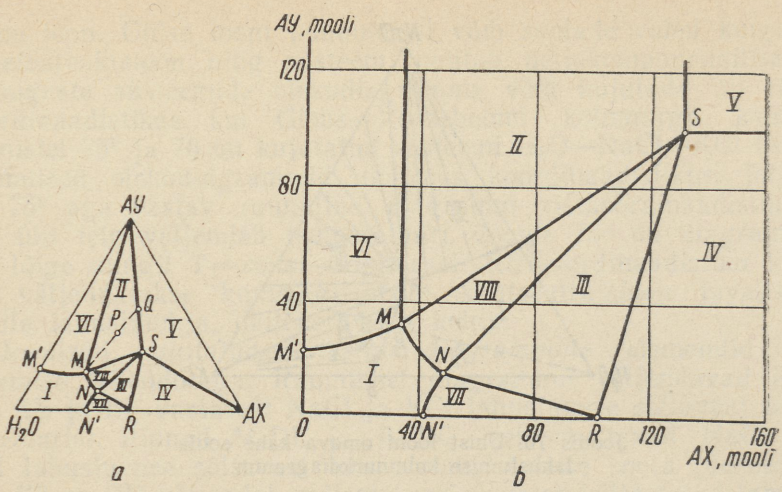


Joonis 76. Ühist iooni omava kahe soola lahustumise kolmnurkdiagramm.

invariantne. II piirkonnas on tasakaalus KCl kristallid ja lahus, III alas NaCl kristallid ja lahus. Diagrammi IV alas on mõlema ühendi kristallid tasakaalus lahusega C.

Joonistel 75[b] ja 76 kirjeldavad sirged $P_1P_2P_3P_4P_5$ konstantsel rõhul ja temperatuuril lahusti väljaaurutamisel esinevaid muundumisi. Punktis P_1, mis langeb I piirkonda, on lahus küllastamata. Lahusti edasisel eemaldamisel jääb soolade suhteline sisaldus süsteemis muutumatuks ja figuratiivne punkt liigub mööda sirget $P_1P_2P_3P_4P_5$. Punktis P_2 küllastub lahus KCl suhtes. Lahusti edasisel eemaldumisel hakkab KCl kristalluma, süsteem muutub kahefaasiliseks ja monovariantseks. II alas olevas punktis P_3 koosneb süsteem KCl kristallidest ja lahusest koostisega P'_3. Koostisel P_4 on lahus muutunud küllastatuks ka teise soola (NaCl) suhtes ning siitpeale muutub süsteem kolmefaasiliseks, kus on tasakaalus tahked soolad ja nende suhtes küllastatud lahus C. Kangi reegel ei ole ristkoordinaadistikus rakendatav, sest vedeliku suhtelist hulka väljendava lõigu pikkus pole määratud. Süsteemi koostis tervikuna ja üksikute tasakaaluliste faaside koostised eraldi leitakse vastavate punktide koordinaatide põhjal vahetult telgedelt. Nii on punktis P_3 iga 100 *g* H_2O kohta 65 *g* KCl ja 25 *g* NaCl. Süsteem on selles punktis lagunenud kaheks faasiks — lahuseks P'_3 (sisaldab 100 *g* vees 25 *g* NaCl ja 37 *g* KCl) ja tahkeks KCl, mida selles punktis on 65—37= =28 *g*.

Paljudel juhtudel võivad ühist iooni omavad soolad moodustada kristallhüdraate vee molekulidega, nad võivad omavahel reageerides anda kaksiksoola või moodustada tahke lahuse, mis võib omakorda kristalluda lahusest kristallhüdraadina. Joonisel



Joonis 77. Ühist iooni omava kahe soola lahustumise diagramm, kui soolad moodustavad keemilise ühendi kristallhüdraadi: a— kolmnurkses, b — täisnurkses koordinaadistikus.

77[a, b] on kujutatud ühist iooni omava kahe soola lahustuvuse diagrammid, kus soolad moodustavad kaksiksoola kristallhüdraadi $(AX)_2(AX)_3 \cdot (H_2O)_4$. Komponent AX annab samuti kristallhüdraadi $AX \cdot 4H_2O$. Nendel diagrammidel tähistab I piirkond küllastumata lahuse ala, punkt S vastab kaksiksoola kristallhüdraadi koostisele, punkt M väljendab AY ja kaksiksoola suhtes küllastatud lahuse koostist, N — AX ja kaksiksoola küllastatud lahuse koostist, R — kristallhüdraadi $AX \cdot 4H_2O$ koostist. Pinnad IV ja V kujutavad täielikult kristallunud süsteemi olekut: $AX \cdot 4H_2O + AX + (AX)_2(AY)_3(H_2O)_4$ (IV) ja $AX + AY + (AX)_2(AY)_3(H_2O)_4$ (V). Ülejäänud alad väljendavad heterogeense süsteemi olekutingimusi, kus on tasakaalus lahus MM′ ja AY kristallid (VI), lahus M ja AY ning $(AX)_2(AY)_3(H_2O)_4$ kristallid (II), lahus MN ja $(AX)_2(AY)_3 \cdot (H_2O)_4$ kristallid (VIII), lahus N ja $AX \cdot 4H_2O$ ning $(AX)_2(AY)_3 \cdot (H_2O)_4$ kristallid (III), $AX \cdot 4H_2O$ kristallid ja lahus NN′ (VII). Kolmnurkse olekudiagrammi korral on kõikide tasakaaluliste faaside suhtelised hulgad arvutatavad kangi reegli alusel, ristkoordinaadistikus saab aga tasakaaluliste faaside koostised ja hulgad määrata otse telgedelt. Kui näiteks joonisel 77[a] iseloomustab süsteemi koostist punkt P, siis sellise koostisega süsteem koosneb AY ja $(AX)_2(AY)_3(H_2O)_4$ suhtes küllastatud lahusest M, ja nagu näitab punkt Q, AY ning $(AX)_2(AY)_3(H_2O)_4$ kristallidest. Tahke ja lahuse faasi hulgad suhtuvad nagu lõigud MP ja PQ. Tahkes faasis on

AY ja kaksiksoola kristallhüdraadi hulgad määratud lõikudes QS ja QAY suhtega. Gibbsi faaside reegli põhjal on süsteem punktis P invariantne, sest $v=3-3=0$. Analoogiliselt saab analüüsida antud kolmiksüsteemi ka teistele piirkondadele vastavate koostiste korral.

11. FÜSIKO-KEEMILISE ANALÜÜSI PÕHIALUSED

Füsiko-keemiliseks analüüsiks nimetatakse keemia seda valdkonda, mis uurib tasakaalulises süsteemis kulgevaid keemilisi ja faasilisi muundumisi füüsikaliste ja geomeetriliste meetodite abil. Füsiko-keemilise analüüsi meetod põhineb funktsionaalse sõltuvuse uurimisel tasakaalulise süsteemi mingi füüsikalise omaduse väärtuste (sulamistemperatuur, elektrijuhtivus, tihedus, murdumisnäitaja jne.) ja tasakaalu määravate parameetrite (koostis, rõhk, temperatuur) vahel. Valides uuritavaks mingi omaduse R, saame üldjuhul f faasist koosneva süsteemi jaoks vastavaid funktsionaalseid sõltuvusi kirjeldavate võrrandite süsteemi, mis sisaldab muutujatena P, T ja R ning kõikide $k-1$ sõltumatute komponentide kontsentratsioone kõikides faasides $c'_1, c'_2 \ldots c'_{k-1}$, $c''_1, c''_2 \ldots c''_{k-1}$, $\ldots$, $c^f_1, c^f_2, \ldots, c^f_{k-1}$:

$$f'(c'_1, c'_2 \ldots c'_{k-1}, P, T, R) = 0$$

$$f''(c''_1, c''_2 \ldots c''_{k-1}, P, T, R) = 0$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$f^f(c^f_1, c^f_2 \ldots c^f_{k-1}, P, T, R) = 0$$

Et üldjuhul pole nende võrrandite konkreetne analüütiline kuju teada, siis määratakse valitud füüsikalise omaduse olenevus tasakaalu kirjeldavatest faktoritest graafilisel meetodil. Sõltuvus koostatakse olekudiagrammi näol katseandmetest. Kõige sagedamini kasutatakse praktikas koostis-omadusdiagramme. Tänapäeval on välja töötatud meetodid enam kui 40 omaduse sõltuvuse uurimiseks süsteemi koostisest. Tähtsamad neist on elektrilised (elektrijuhtivus, elektromotoorne jõud jt.), soojuslikud (soojusmahtuvus, soojusjuhtivus jne.), optilised (murdumisnäitaja, neeldumisspektrid) jt. omadused.

Füsiko-keemilise analüüsi aluseks on pidevuse ja vastavuse printsiibid. Pidevuse printsiibi kohaselt muutuvad süsteemi olekuparameetrite (P, T, kontsentratsioonid) pideval muutumisel üksikute faaside omadused samuti pidevalt. Süsteemi omadused muutuvad pidevalt vaid püsiva faasilise koostise korral. Faaside iseloomu või arvu muutumisel esineb süsteemi kui terviku omadustes hüpe. Näiteks joonisel 53 muutuvad gaasifaasi pideval kokkusurumisel temperatuuril T_1 tema omadused (soojusjuhtivus, tihedus, viskoossus jt.) pidevalt punktini D. Punktis D ilmub

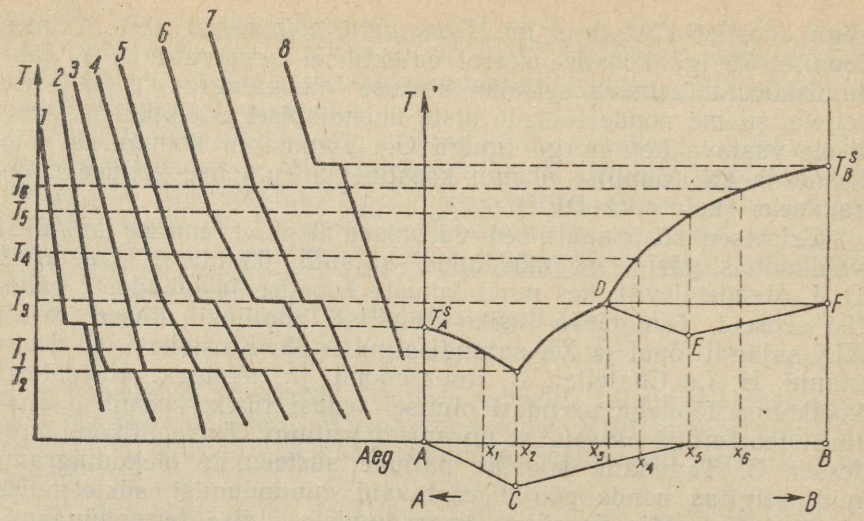
uus faas — vedel CO_2. See põhjustab süsteemi omaduste hüppelise muutuse. Gaasi täieliku kondenseerimise järel muutuvad temperatuuril T_1 rõhu sujuval tõstmisel vedeliku omadused pidevalt.

Vastavuse printsiip nõuab, et tasakaalulises süsteemis peab igale faaside kompleksile vastama olekudiagrammil kindel geomeetriline kujund. Selle printsiibi illustreerimiseks sobib mistahes eespool vaadeldud olekudiagramm. Näiteks joonisel 53 vastab punkt O kolme faasi (tahke, vedel ja gaasiline CO_2) tasakaalule, kõverad OA, OB ja OC on kahe faasi tasakaalutingimuste geomeetriliseks kohaks, pinnad kõverate vahel kirjeldavad vaid üheainsa faasi eksisteerimistingimusi. Vastavuse printsiibi kohaselt peab olekudiagrammil igale tahkele faasile vastama tema sulamiskõver.

Kui süsteemi koostiskomponendid moodustavad omavahel keemilise ühendi, siis mittedissotsieeruva ühendi korral võib omadus-koostiskõveral esineda *singulaarne punkt* (joonisel 60 punkt A'), mille koordinaadid võimaldavad avastada muutuva koostisega süsteemis keemiliste ühendite moodustumist. Graafiliselt kujutab singulaarne punkt endast omadus-koostiskõveral murdepunkti ja tema koostiskoordinaadid ei tohi sõltuda tingimustest (P, T). Faaside arvu muutusest tingitud murdepunktid vastavatel kõveratel sõltuvad aga tingimustest ja nad ei ole singulaarsed punktid. Tõelised singulaarsed punktid esinevad ühe ja sama koostise, kuid erisuguste omaduste korral.

Füsiko-keemilise analüüsi üks meetodeid on *termiline analüüs*, mille korral visuaalselt või automaatse registraatoriga määratakse kindla koostisega lahuse jahutamisel temperatuuri ajalise muutumise käik, nn. *jahtumiskõver*. Jahutamisprotsessis langeb lahuse temperatuur ligikaudu ühtlase kiirusega, kui süsteemis ei esine faasilisi ega keemilisi muundumisi. Vastavate protsesside tõttu muutub süsteemi jahtumiskiirus järsult, mis kajastub eksperimentaalsetel jahtumiskõveratel murdepunktide ilmumises. Kui lahus on jahtunud temperatuurini, millal hakkavad eralduma ühe komponendi kristallid, kahaneb jahtumiskiirus kristallisatsioonisoojuse eraldumise tõttu süsteemis ja kristallumise algtemperatuuril tekib jahtumiskõveral murdepunkt. Kui vedela faasi koostis kristallumisel ei muutu, siis moodustuvad jahtumiskõveratel seisakud. Joonisel 78 on skemaatiliselt kujutatud inkongruentselt sulava keemilise ühendiga binaarse süsteemi olekudiagrammi koostamine jahtumiskõverate järgi.

Võtame süsteemid koostisega X_1, X_2 ... X_6 ning puhtad komponendid A ja B. Registreerime nende jahtumiskõverad. Jahtumiskõver 1 vastab komponendile A. Vedel A hakkab kristalluma sulamistemperatuuril T^s_A. Kogu kristallumise kestel jääb temperatuur soojuse eraldumise tõttu konstantseks. Jahtumiskõveral



Joonis 78. Inkongruentselt sulava keemilise ühendi binaarse süsteemi olekudiagrammi koostamine jahtumiskõverate põhjal.

1 esineb temperatuuril T_A^S seisak. Seisakust allpool vastab jahtumiskõvera käik komponendi A kristallide jahtumisele. Seisaku temperatuur T_A^S kantakse kõrvaloleva olekudiagrammi teljele. Nii saadakse diagrammi esimene punkt. Analoogiliselt leitakse kõveralt 8 ka komponendi B sulamistemperatuur T_B^S. Koostisega X_1 segu jahutamisel hakkavad temperatuuril T_1 eralduma komponendi A kristallid. Lahuse koostise pideva muutumise tõttu kristallumistemperatuur langeb ning vahemikus T_1T_2 vähendab jahtumiskiirust komponendi A kristallide eraldumisel vabanev soojus. Eutektilisel temperatuuril T_2 kristallub kogu lahus muutumatu koostisega ning temperatuur jääb kristallumise vältel konstantseks. Segu X_2 vastab täpselt eutektilisele koostisele, süsteem kristallub muutumatu koostisega temperatuuril T_2. Temperatuuril T_2 kristallub süsteem täielikult. Süsteemides koostisega X_4, X_5 ja X_6 eralduvad komponendi B esimesed kristallid temperatuuridel T_4, T_5 ja T_6, mis annavad vastavad sulamiskõvera punktid. Segu X_3 jahutamisel hakkab temperatuuril T_3 tekkima keemiline ühend koostisega X_5, mis on tasakaalus kindla koostisega lahusega X_3 punktis D. Jahtumiskõveratel esineb seisak, mis on kestvaim keemilise ühendi koostisel X_5.

G. Tammann näitas, et eutektiliste seisakute pikkused jahtumiskõveratel on proportsionaalsed eutektilise segu hulgaga süsteemis. See seaduspärasus võimaldab määrata täpselt eutektilise

segu koostist süsteemis nn. *Tammanni kolmnurga* abil. Kandes joonisel 78 iga koostise korral eutektilisel temperatuuril T_2 jahtumiskõveral esineva seisaku kestuse olekudiagrammi koostise teljele, saame nende lõikude otste ühendamisel eutektilisele koostisele vastava kolmnurga tipuga G. Tammanni kolmnurka võib kasutada ka keemilise ühendi koostise ja suhtelise koguse määramiseks (kolmnurk DEF).

Esimesed süstemaatilised uurimised füsiko-keemilise analüüsi valdkonnas pärinevad möödunud sajandi 60-ndatest aastatest D. I. Mendelejevilt, kes uuris lahuste koostise ja omaduste vahelisi seoseid. Tänapäeva füsiko-keemilise analüüsi alused rajati XIX sajandi lõpul ja XX sajandi algul N. S. Kurnakovi, G. Tammanni, H. Le Chatelier, B. Roozeboomi jt. töödega. Kurnakovi koolkonna töödega arendati oluliselt edasi füsiko-keemilise analüüsi teoreetilisi aluseid ja uurimisaparatuuri. Tartu ülikooli professor G. Tammann koostas paljude süsteemide olekudiagrammid, selgitas nende põhjal vastavaid muundumisi süsteemides ning töötas välja faasiliste muundumiste üldise termodünaamilise ja kineetilise teooria alused. Tänapäeval on füsiko-keemilise analüüsi meetodid juurdunud paljudes keemia, keemilise tehnoloogia, metallurgia, mineraloogia jt. teadusharudes. Eriti tähtsad on füsiko-keemilise analüüsi meetodid uute metalliliste sulamite saamisel, sulatatud soolade ja šlakkide uurimisel ning soolade vesilahustes esinevate tasakaalude selgitamisel. Nii on Nõukogude Liidus Kurnakovi ja tema koolkonna tööde põhjal välja töötatud sobivad meetodid suurte looduslike soolaleiukohtade (Kara-Bogazi lahe, Solikamski jt.) tööstuslikuks ekspluateerimiseks. Roozeboomi ja van't Hoffi uurimustel rajanevad Saksa DV-s Stassfurti soolalademete tööstuslikud kasutamisviisid. Süsteemi $CaO—SiO_2—Al_2O_3$ füsiko-keemiline uurimine on olnud aluseks metallurgiliste šlakkide loomuse selgitamisel ja metallide tootmisviiside täiustamisel. Olulise tähtsusega on füsiko-keemilise analüüsi meetod klaasitööstuses uute klaasisortide loomisel, orgaanilises sünteesis (sünteetilise teemandi ja teiste vääriskivide saamine) jm. Paljudel juhtudel on füsiko-keemilise analüüsi võtted kujunenud tööstuses igapäevasteks kontrollimeetoditeks.

IX. KEEMILINE TASAKAAL

1. MASSITOIMESEADUS

Keemilised reaktsioonid ei kulge üldiselt lähteainete täieliku kadumiseni, vaid peatuvad näiliselt teatava kindla oleku — tasakaaluoleku saavutamisel. Reaktsiooni ühesuunalisel kulgemisel muutub süsteemi koostis pidevalt, kuid tasakaaluolekus jääb

koostis ajas täiesti püsivaks, kui P ja T on konstantsed. Koostise püsivus ei ole tingitud reaktsiooni täielikust seiskumisest, vaid sellest, et päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused on tasakaalu korral võrdsed.

Reaktsiooni lähteainete ja produktide vahekord tasakaaluolekus on määratav C. M. Guldbergi ja P. Waage poolt aastail 1864—67 väljatöötatud *massitoimeseaduse* alusel. Nüüdisaegse terminoloogia järgi tähendab massitoimeseadus seda, et *keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete molaarsete kontsentratsioonidega*.

Vaatleme üldkujulist pöörduvat reaktsiooni

$$bB+dD \rightleftarrows mM+nN, \qquad (IX, 1)$$

kus väiketähed märgivad moolide arvusid ja suured reaktsioonist osavõtvaid aineid. Massitoimeseaduse järgi on pärisuunalise reaktsiooni kiirus v_1 ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus v_2 vastavalt

$$v_1 = k_1 c_B^b c_D^d, \qquad (IX, 2)$$

$$v_2 = k_2 c_M^m c_N^n. \qquad (IX, 3)$$

k_1 ja k_2 tähistavad kontsentratsioonist sõltumatuid võrdelisuse tegureid, mida nimetatakse kiiruskonstantideks. Tasakaaluolekus on päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused võrdsed, seega

$$k_1 (c_B^b c_D^d)_t = k_2 (c_M^m c_N^n)_t, \qquad (IX, 4)$$

kus indeks t märgib, et kontsentratsioonid vastavad tasakaalule.

Võrrandi (IX, 4) ümberkorraldamisel saame avaldise

$$\left(\frac{c_M^m c_N^n}{c_B^b c_D^d} \right)_t = \frac{k_1}{k_2}, \qquad (IX, 5)$$

mille järgi tasakaal on võimalik vaid kindla, protsessile iseloomuliku kontsentratsioonide suhte korral. Selle suhte määrab *tasakaalukonstandi* K_c väärtus:

$$K_c = \left(\frac{c_M^m c_N^n}{c_B^b c_D^d} \right)_t. \qquad (IX, 6)$$

Tasakaalukonstant K_c on seega reaktsiooni (IX, 1) iseloomulik konstant, mis oleneb temperatuurist, kuid ei olene reageerivate ainete kontsentratsioonist. Tasakaalu korral on kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonid omavahel seotud võrrandiga (IX, 6). Ei saa muuta üht kontsentratsiooni, ilma et see tooks kaasa teiste reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonide vastava muutumise, mistõttu tasakaalukonstant säilitab oma esialgse väärtuse.

Keemilise tasakaalu kvalitatiivsel käsitlemisel kasutatakse tihti *H. Le Chatelier' printsiipi*, mille järgi *mingi välise toime*

poolt esilekutsutud protsessid kulgevad tasakaalus olevas süsteemis selliselt, et nad nõrgendavad välist toimet ja viivad süsteemi olekusse, kus välisteguri toime on nõrgem.

Kui näiteks viia tasakaalus olevasse süsteemi juurde ainet B, siis Le Chatelier' printsiibi järgi peab reaktsiooni (IX, 1) tasakaal nihkuma aine B suurema ärakasutamise, seega M ja N tekkimise suunas. Et c_B suurenemisega käib kaasas ka c_M ja c_N suurenemine, siis säilitab K_c võrrandis (IX, 6) oma konstantse väärtuse.

2. REAKTSIOONI ISOTERMI VÕRRAND

Termodünaamika abil on võimalik avada keemilise tasakaalu seaduspärasusi üldisemalt, kui seda tehti eelmises paragrahvis. Eriti suured teened keemilise tasakaalu termodünaamikas on J. H. van't Hoffil, kes esmakordselt tuletas ka reaktsiooni isotermi võrrandi.

Võrrandist (VI, 42) järeldub, et püsival rõhul ja temperatuuril toimuva protsessi korral

$$dG = \sum \mu_i dn_i, \qquad \text{(IX, 7)}$$

kus i tähistab antud juhul reaktsioonist osavõtvat ainet.

Vabaenergia muutust keemilises protsessis väljendatakse tihti mingi reaktsioonist osavõtva aine ühe mooli kohta:

$$\Delta G = \sum \nu_i \mu_i. \qquad \text{(IX, 8)}$$

ν_i tähistab reaktsioonivõrrandi stöhhiomeetrilist koefitsienti, mis on võrdeline vastava aine moolide arvu muutusega reaktsioonis. Võrrandi (IX, 8) kohaselt tuleb ΔG leidmiseks liita kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete keemiliste potentsiaalide ja nendele ainetele vastavate reaktsiooni võrrandi stöhhiomeetriliste koefitsientide korrutised, kusjuures reaktsiooni produktide stöhhiomeetrilised koefitsiendid loetakse positiivseteks, lähteainete omad negatiivseteks.

Rakendame võrrandit (IX, 8) reaktsiooni (IX, 1) vabaenergia muutuse avaldamiseks:

$$\Delta G = m\mu_M + n\mu_N - b\mu_B - d\mu_D. \qquad \text{(IX, 9)}$$

Kasutades reageeriva aine kontsentratsiooni väljendamiseks aktiivsust, saame ainete keemilised potentsiaalid esitada kujul

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

Pärast asendamist avaldises (IX, 9) ja võrrandi liikmete ümberkorraldamist saame:

$$\Delta G = (m\mu_M^0 + n\mu_N^0 - b\mu_B^0 - d\mu_D^0) + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_B^b a_D^d}.$$

Sulgudesse koondatud osa vastab vabaenergia muutusele standardtingimustes toimuvas reaktsioonis, mida tähistatakse $\Delta G°$-ga*, seega

$$\Delta G - \Delta G° = RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_B^b a_D^d}. \qquad \text{(IX, 10)}$$

Asetame tasakaalutingimuse $\Delta G_{P,T} = 0$ [vt. võrrand (VI, 18)] avaldisse (IX, 10):

$$-\Delta G° = RT \ln \left(\frac{a_M^m a_N^n}{a_B^b a_D^d} \right)_t. \qquad \text{(IX, 11)}$$

Kirjutame reaktsiooni (IX, 1) tasakaalukonstandi aktiivsuste abil:

$$K_a = \left(\frac{a_M^m a_N^n}{a_B^b a_D^d} \right)_t. \qquad \text{(IX, 12)}$$

Asetame selle võrrandisse (IX, 11):

$$-\Delta G° = RT \ln K_a. \qquad \text{(IX, 13)}$$

Võrrandi (IX, 13) järgi on K_a reaktsiooni iseloomulik konstant, mis sõltub ainult temperatuurist**. Suurust K_a nimetatakse ka termodünaamiliseks tasakaalukonstandiks. Võrrandist (IX, 12) on võimalik koostada avaldised paljude erikujuliste tasakaalukonstantide (näiteks ka ülaltoodud K_c) jaoks.

Võrrand (IX, 13) väljendab ühte keemilise termodünaamika olulisemat tulemust — sõltuvust reaktsiooni tasakaalukonstandi ja termodünaamilise funktsiooni muutuse vahel. Ta võimaldab arvutada tasakaalukonstandi väärtust reageerivate ainete vabaenergiate väärtuste abil ja, vastupidi, leida ΔG mõõdetud tasakaalukonstandi väärtusest.

Pöördume tagasi võrrandi (IX, 10) juurde. Logaritmimärgi all seisab jagatis, mis oma väliskujult ei erine tasakaalukonstandist (IX, 12), kuid erinevalt viimasest sisaldab mingi etteantud või meie poolt valitud lähteoleku aktiivsusi (kontsentratsioone). Tähistame selle lähteoleku aktiivsuste avaldise Q_a-ga:

$$Q_a = \frac{a_M^m a_N^n}{a_B^b a_D^d}. \qquad \text{(IX, 14)}$$

---

* Et $\mu^0 = f(T)$, siis on ka $\Delta G°$ eri temperatuuridel erisugune. Seega ei mõisteta standardtingimuste all siin ja edaspidi temperatuuri fikseerimist.

** K_a sõltub ka standardtingimuste valikust, mida püütakse mitte muuta.

Asendades avaldised (IX, 13, 14) võrrandis (IX, 10), leiame reaktsiooni vabaenergia üldkujulise sõltuvuse

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln Q_a, \qquad \text{(IX, 15)}$$

mida nimetatakse *reaktsiooni isotermi võrrandiks* (J. H. van't Hoff, 1886).

Võrrand (IX, 15) näitab, et ΔG sõltub nii reagentide lähteolekust kui ka tasakaaluolekust. Antud reaktsiooni korral püsival temperatuuril $K_a = const$ ja ΔG oleneb ainult Q_a-st. Kui $Q_a = K_a$, on süsteem tasakaalus. Kui $Q_a < K_a$ (reaktsiooni produkti kontsentratsioon lähteolekus on väiksem tasakaalukontsentratsioonist), siis $\Delta G < 0$ ja süsteemis kulgeb pärisuunaline reaktsioon. Kui $Q_a > K_a$, siis $\Delta G > 0$ ja süsteemis saab kulgeda vaid vastassuunaline reaktsioon.

Võtame näiteks lihtsa gaaside reaktsiooni

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI,$$

milles moolide arv ei muutu. Oletades, et gaasid käituvad peaaegu ideaalsetena, võime keemilise potentsiaali avaldada osarõhkude kaudu [vt. võrrand (VI, 47)]. Eespool olevast tuletuskäigust selgub, et HI reaktsiooni tasakaalukonstant ja suurus Q on avaldatavad kujul

$$K_p = \left(\frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}} \right)_t$$

ja

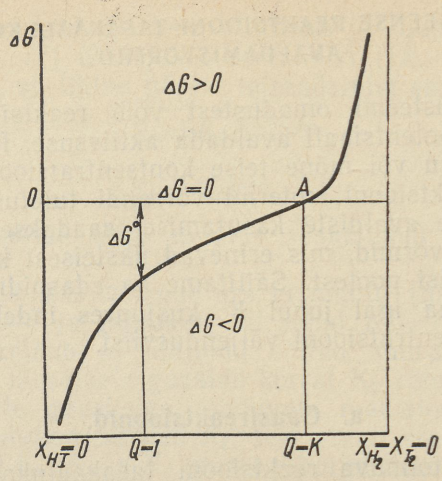
$$Q_p = \frac{p_{HI}^2}{p_{H_2} p_{I_2}}$$

ning järelikult võrrand (IX, 15) kujul

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p.$$

Keemiline analüüs näitab, et H_2 ja I_2 ekvivalentsete hulkade reageerimisel 446° C juures läheb tasakaalu saabumisel 78% lähteainetest üle HI-ks. Siit saame tasakaalukonstandi $K_p = (0{,}78/0{,}11)^2 \approx \approx 50$ ja võrrandi (IX, 13) abil leida reaktsiooni standardse vabaenergia $\Delta G^\circ = -1{,}987 \cdot 719 \ln 50 = -5590$ *cal*. Saadud suuruse võrra kõrgem vabaenergia on standardolekus võetud lähteainetel ($H_2 + I_2$) võrreldes standardolekus oleva produktiga (2 HI). Suuruse ΔG° arvel võib saada tööd, kui 1 mooli H_2 ja 1 mooli I_2 reaktsioon kulgeb pöörduvalt ja isotermiliselt lähteolekust $p_{H_2} = p_{H_2} = p_{HI}$.

Näitena võetud reaktsiooni ΔG arvutamise tulemused eri lähte-



Joonis 79. Reaktsiooni vabaenergia sõltuvus süsteemi koostisest.

olekute korral koos järeldustega reaktsiooni suuna kohta on antud tabelis 19.

Joonis 79 näitab ΔG muutumist sõltuvalt süsteemi H_2+I_2+HI koostisest.

Tabel 19

VABAENERGIA MUUTUS REAKTSIOONI KULGEMISEL H_2, I_2 JA HI SEGUS

Osarõhud lähteolekus			Q_p	$-\Delta G$, *cal*	Reaktsiooni suund
H_2	I_2	HI			
1	1	1	1	$-\Delta G^\circ = 5590$	HI tekkimine
2	2	1	0,25	7560	„
1	1	2	4	3610	„
0,1	0,2	1	50	0	tasakaal
0,1	0,2	2	200	—2020	HI lagunemine

3. HOMOGEENSE REAKTSIOONI TASAKAALUKONSTANDI AVALDAMISVORMID

Olenevalt süsteemi omadustest võib reaktsioonist osavõtva aine keemilise potentsiaali avaldada aktiivsuse, fugitiivsuse, osarõhu, moolimurru või mõne teise kontsentratsiooni väljendamise viisi kaudu. Reaktsiooni isotermi võrrandi tuletuskäik näitab, et μ_i mitmesuguste avaldiste kasutamisel saadakse tasakaalukonstandi avaldamisvormid, mis erinevad üksteisest kontsentratsiooni väljendamise viisi poolest. Säilitame ka edaspidi tasakaalukonstandi tähistusena igal juhul K, kusjuures indeks iseloomustab kasutatud kontsentratsiooni väljendusviisi.

a. Gaasireaktsioonid.

Gaasifaasis toimuva reaktsiooni tasakaalukonstanti avaldatakse kõige üldisemal kujul fugitiivsuste kaudu:

$$K_f = \left(\frac{f_M^m f_N^n}{f_B^b f_D^d} \right)_t . \qquad \text{(IX, 16)}$$

Sagedamini esitatakse K reageerivate gaaside tasakaaluliste osarõhkude abil:

$$K_p = \left(\frac{p_M^m p_N^n}{p_B^b p_D^d} \right)_t . \qquad \text{(IX, 17)}$$

Rangelt võttes eeldatakse võrrandi (IX, 17) kasutamisel, et kõik reageerivad ained ja segu tervikuna käituvad ideaalsete gaasidena.

Mõnel juhul on gaasi kontsentratsiooni mugavam väljendada mitte osarõhu, vaid moolimurru X või molaarse kontsentratsiooni c kaudu. Moolimurru korral saame tasakaalukonstandi avaldise

$$K_x = \left(\frac{X_M^m X_N^n}{X_B^b X_D^d} \right)_t , \qquad \text{(IX, 18)}$$

kuna K_c on antud võrrandiga (IX, 6).

Kui on teada kontsentratsiooni väljendusviiside vahelised seosed, on lihtne siduda omavahel ka tasakaalukonstante K_p, K_x ja K_c.

Ideaalsete gaaside segu korral

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT \qquad \text{(IX, 19)}$$

ja

$$p_i = X_i P, \qquad \text{(IX, 20)}$$

kus P ja V tähistavad süsteemi üldrõhku ja ruumala. Asendades p_i avaldises (IX, 17) ühel juhul võrrandist (IX, 19), teisel juhul seosest (IX, 20), on lihtne pärast teisendamist saada võrrandid

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \qquad \text{(IX, 21)}$$

ja

$$K_p = K_x P^{\Delta n}, \qquad \text{(IX, 22)}$$

kus gaaside moolide arvu muutus reaktsiooni $\Delta n = (m+n) - (b+d)$.

Reaktsioonides, kus moolide arv ei muutu (näiteks HI tekkereaktsioon), $\Delta n = 0$ ja järelikult sel juhul $K_p = K_c = K_x$. Võrrandist (IX, 22) järeldub, et üldjuhul sõltub suurus K_x üldrõhust süsteemis, kuna ideaalsete gaaside korral K_p rõhust ei sõltu.

Mitteideaalsete gaasidega toimuvate reaktsioonide korral on tõeliseks tasakaalukonstandiks K_f, sest ainult see suurus ei sõltu rõhust. Suurused K_p, K_c ja K_x on sel juhul mittekonstantsed «tasakaalukonstandid».

Võrrandi (VI, 39) põhjal $f_i = \gamma_i p_i$ ja järelikult

$$K_f = \frac{p_M^m p_N^n}{p_B^b p_D^d} \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_B^b \gamma_D^d} = K_p K_\gamma, \qquad \text{(IX, 23)}$$

kus K_γ tähistab tasakaalukonstandi avaldisega väliselt sarnanevat aktiivsuskoefitsientide avaldist, millel aga sisuliselt ei ole midagi ühist tasakaalukonstandiga. K_γ mõju on oluline ainult küllalt kõrgetel rõhkudel, kus eri gaaside kokkusurutavus jt. omadused märkimisväärselt erinevad. Võrrand (IX, 23) seletab tasakaalukonstandi K_p olenevust rõhust sellega, et aktiivsuskoefitsientide avaldis K_γ muutub kõrgete rõhkude korral.

Reaktsiooni saagise iseloomustamisel kasutatakse tihti moolimurru või moolide arvu kaudu väljendatud tasakaalukonstante. Paljudel juhtudel olenevad need suurused rõhust. Näiteks NH_3 sünteesil lämmastikust ja vesinikust suureneb reaktsiooni saagis rõhu tõustes. Kirjutame võrrandite (IX, 22, 23) põhjal avaldise

$$K_x = K_p \cdot P^{-\Delta n} = K_f \cdot K_\gamma^{-1} P^{-\Delta n}, \qquad \text{(IX, 24)}$$

millest saame suuruse K_x (seega ka NH_3 saagise) sõltuvust rõhust siduda järgmiste asjaoludega: a) NH_3 sünteesireaktsioonis $\Delta n < 0$, seega P tõustes K_x kasvab; b) kõrgetel rõhkudel K_γ väheneb (NH_3 suure kokkusurutavuse tõttu), mis põhjustab K_x lisakasvu. Tasakaalukonstantide K_p ja K_f vahekorda iseloomustab tabel 20.

Gaasireaktsioonide tasakaal võib olla tundlik ka inertgaasi lisandi suhtes. Inertgaasi lisamine reaktsioonisegule kutsub esile K_x muutumise, mis on analoogiline üldrõhu vähenemise mõjuga. NH_3 sünteesil vähendab inertgaaside (Ar, CH_4 jt.) kogunemine reaktoris NH_3 saagist.

Tabel 20

REAKTSIOONI $\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$ TASAKAALUKONSTANDID TEMPERATUURIL 450° C

Üldrõhk, *atm*	NH_3 tasakaaluline osarõhk, *atm*	K_p	K_γ	K_f
10	0,204	0,0066	0,99	0,0065
50	4,58	0,0068	0,94	0,0064
100	16,35	0,0072	0,88	0,0063
300	106,5	0,0088	0,69	0,0061
600	322	0,0129	0,50	0,0064

b. Reaktsioonid lahustes

Tõeliseks tasakaalukonstandiks lahustes toimuvatel reaktsioonidel on K_a, mis on antud võrrandiga (IX, 12). Praktiliselt kasutatakse suurusi K_x [võrrand (IX, 18)] ja K_c [võrrand (IX, 6)].

Mitteelektrolüütide lahuseid saab paljudel juhtudel pidada ligilähedaseks ideaalsetele lahustele. Et sel juhul

$$a_i=X_i=c_i\frac{V}{\sum n}=c_iV_m \qquad \text{(IX, 25)}$$

(V ja $\sum n$ — lahuse üldine ruumala ja summaarne moolide arv; V_m — lahuse keskmine mooliruumala), siis

$$K_a=K_x=K_cV_m^{\Delta n}. \qquad \text{(IX, 26)}$$

Molaarse kontsentratsiooni kaudu väljendatud tasakaalukonstant ei sõltu kontsentratsioonist lahjendatud mitteelektrolüütide lahustes, sest ainult sel juhul on X_i võrdeline c_i-ga ja V_m muutumist võib mitte arvestada.

Elektrolüüdilahustes kulgevatel reaktsioonidel tuleb arvestada aktiivsusi: $a_i=\gamma_iX_i$. Siit

$$K_a=K_\gamma K_x. \qquad \text{(IX, 27)}$$

K_γ on reaktsioonist osavõtvate lahustunud ainete aktiivsuskoefitsientidest koostatud avaldis. Reaalsete lahuste korral jääb K_a konstantseks, kuid K_γ ja järelikult ka K_x sõltuvad lahuse kontsentratsioonist.

4. NÄITEID GAASIREAKTSIOONIDE SAAGISE JA GAASIDE DISSOTSIATSIOONIASTME ARVUTAMISE KOHTA

Massitoimeseaduse praktilist tähtsust on kõige lihtsam näidata gaaside reaktsioonide korral, kus tasakaalukonstandi väärtuse teadmine võimaldab kergesti leida tasakaalusegu koostist, reaktsiooni saagist, gaasi dissotsiatsiooniastet jms.

a. Moolide arvu muutuseta toimuvad reaktsioonid

Kui reageerivate ainete molekulide arv on võrdne reaktsiooni produktide molekulide arvuga, siis võrrandite (IX, 21, 22) kohaselt ei sõltu tasakaalukonstant kontsentratsiooni väljendamise viisist: $K_p = K_x = K_c$.

Üsna põhjalikult on uuritud tasakaalu $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$.

Võeti a mooli H_2 ja b mooli I_2 segu, millest tasakaalu saabumisel oli läbi reageerinud y mooli ja seega moodustunud 2y mooli HI. Asetades need andmed tasakaalukonstandi avaldisse, saame:

$$K = \frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} c_{I_2}} = \frac{n_{HI}^2}{n_{H_2} n_{I_2}} = \frac{4y^2}{(a-y)(b-y)}.$$

Tasakaalusegu koostist iseloomustava suuruse y arvutamine ei valmista raskusi, kui on teada lähtesegu koostis (a ja b) ning tasakaalukonstandi väärtus antud temperatuuril. Nagu võiski arvata, ei sõltu tasakaal antud juhul üldrõhust.

b. Moolide arvu muutusega toimuvad reaktsioonid

Sageli kasutatavaks näiteks on siin ammoniaagi sünteesireaktsioon

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftarrows NH_3,$$

mis on üks tööstusliku keemilise sünteesi põhiprotsesse.

Olgu algul N_2 ja H_2 ekvivalentses vahekorras: 1 moolile N_2 vastab 3 mooli H_2. Tasakaalu saabumiseni reageerib ära 1 moolist lämmastikust osa y ja sellest tekib 2y mooli NH_3, seega on tasakaaluolekule vastavad moolide arvud

$$n_{N_2} = 1 - y, \quad n_{H_2} = 3(1-y), \quad n_{NH_3} = 2y$$

ja osarõhud võrrandist (IX, 20)

$$p_{N_2} = \frac{1-y}{4-2y} P, \quad p_{H_2} = \frac{3(1-y)}{4-2y} P, \quad p_{NH_3} = \frac{2y}{4-2y} P.$$

Koostame (IX, 17) põhjal NH_3 sünteesireaktsiooni tasakaalu-

konstandi võrrandi, millele võib tasakaaluliste osarõhkude asendamise järel anda kuju

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} p_{H_2}^{3/2}} = \frac{4y(2-y)}{\sqrt{27}\,P(1-y)^2}. \qquad (IX, 28)$$

Väikese y korral võib sulgudes olevates liikmetes y ära jätta. Sel juhul saame avaldise (IX, 28) asemele lihtsama võrrandi

$$K_p \cdot P = \frac{8}{\sqrt{27}} y. \qquad (IX, 29)$$

Et antud temperatuuril $K_p = const$, siis kasvab NH_3 saagis võrrandi (IX, 29) järgi lineaarselt üldrõhuga. Kõrgema y korral on sõltuvus küll keerukam, kuid saagis ikkagi rõhu tõustes kasvab.

Arvutus võrranditest (IX, 28, 29) näitab, et temperatuuril 400° C (kus $K_p = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$) on NH_3 saagis rõhul 1 *atm* 0,4% (ruumala järgi), rõhul 10 *atm* 3,8%, rõhul 100 *atm* 25%, rõhul 300 *atm* 47% ja rõhul 600 *atm* 65%. Kõrgetel rõhkudel tuleb arvestada parandust K_p avaldises, mis on tingitud gaaside omaduste kõrvalekaldumisest ideaalsete gaaside omadustest (tabel 20).

Analüüs näitab, et NH_3 sünteesil peab rõhk olema võimalikult kõrge, kuid temperatuur mitte eriti kõrge, sest K_p ja järelikult ka NH_3 saagis vähenevad temperatuuri tõustes.

c. Gaaside dissotsiatsioonireaktsioonid

Gaaside dissotsiatsiooniastme eksperimentaalne määramine põhineb andmetel gaasi tiheduse või näilise molekulmassi kohta.

Olgu esialgu 1 mool (N_A molekuli) gaasi, mille dissotsieerumisel α osa molekulidest laguneb, 1 — α jääb aga lagunemata. Kui molekuli lagunemisel tekib ν osakest, siis on osakeste üldarv tasakaaluolekus

$$\nu\alpha N_A + (1-\alpha) N_A = [1 + (\nu - 1)\alpha] N_A.$$

Püsival rõhul ja temperatuuril on gaasi tihedus pöördvõrdeline osakeste arvuga antud ainehulgas. Sel juhul väljendatakse mittedissotsieerunud gaasi tiheduse ϱ_1 ja osaliselt dissotsieerunud gaasi tiheduse ϱ_2 suhet järgmiselt:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{[1 + (\nu - 1)\alpha] N_A}{N_A},$$

millest

$$\alpha = \frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_2 (\nu - 1)}. \qquad (IX, 30)$$

Püsival rõhul ja temperatuuril on gaasi molekulmass võrde-

line tihedusega, seega on ϱ_1 ja ϱ_2 suhe asendatav M_1 ja M_2 suhtega, kus M_1 on mittedissotsieerunud gaasi molekulmass ja M_2 — osaliselt dissotsieerunud gaasi näiline molekulmass, mis määratakse eksperimentaalselt. Järelikult on α leitav võrrandist

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M_2(\nu - 1)}. \qquad \text{(IX, 31)}$$

Tavaliselt määratakse võrranditest (IX, 30) või (IX, 31) gaasi dissotsiatsiooniaste mingil ühel kontsentratsioonil, selle põhjal arvutatakse dissotsiatsiooni tasakaalukonstant, millest saadakse α väärtused kõikide teiste kontsentratsioonide jaoks antud temperatuuril.

Avaldame tasakaalukonstandi K_p dissotsiatsiooniastme kaudu mõne tüüpilise dissotsiatsioonireaktsiooni korral.

Dilämmastiktetroksiidi dissotsiatsioon kulgeb vastavalt võrrandile $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$. Avaldame tasakaaluoleku osarõhud dissotsiatsiooniastme α ja üldrõhu P kaudu [vt. võrrand (IX, 20)]:

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \quad \text{ja} \quad p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P.$$

Asendame need tasakaalukonstandi avaldises:

$$K_p = \frac{p^2_{NO_2}}{p_{N_2O_4}} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} P. \qquad \text{(IX, 32)}$$

Fosforpentakloriidi dissotsiatsioonil kulgeb reaktsioon $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$. 1 mooli PCl_5 dissotsiatsioonil tekib α mooli PCl_3 ja Cl_2 ning jääb $(1-\alpha)$ mooli PCl_5. Seega on üldine moolide arv tasakaaluolekus (nagu N_2O_4 dissotsiatsiooni korralgi) $(1+\alpha)$ ja järelikult osarõhud

$$p_{PCl_5} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P; \quad p_{PCl_3} = p_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P.$$

Pärast asendamist K_p avaldises ja viimase teisendamist saame:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} \cdot p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P, \qquad \text{(IX, 33)}$$

millest tuleneb α sõltuvus rõhust:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P}}. \qquad \text{(IX, 33a)}$$

Kui rõhk on kõrge, võib K_p tavaliselt arvestamata jätta võrreldes suurusega P ja avaldis (IX, 33a) taandub lihtsale seosele $\alpha = \sqrt{K_p/P}$.

Võrrandist (IX, 33a) selgub, et üldrõhu tõusuga käib kaasas gaasi dissotsiatsiooniastme vähenemine. Et dissotsiatsioonil gaasi ruumala suureneb, siis on tehtud järeldus kooskõlas

Le Chatelier' printsiibiga. Selle printsiibiga on vastavuses ka järeldus ülaltoodud võrranditest, mille kohaselt gaasi dissotsiatsiooni tõrjub tagasi dissotsiatsioonireaktsiooni produktide lisamine.

5. KEEMILINE TASAKAAL HETEROGEENSES SÜSTEEMIS

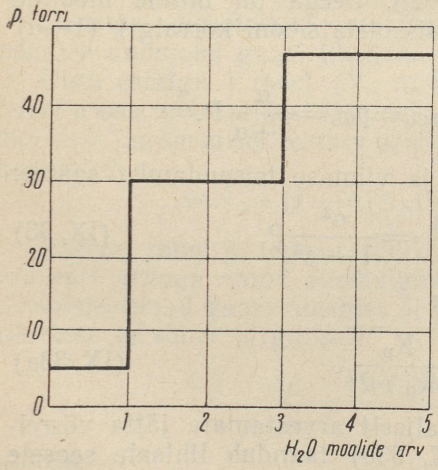
Tavaliselt toimuvad keemilised reaktsioonid heterogeense süsteemi mingis ühes faasis (gaasifaasis või lahuses), millega võib kontaktis olla rida puhta reageeriva aine faase (tahkeid või vedelaid). Puhta aine aururõhk (samuti ka lahustuvus vedelikus) on antud temperatuuril konstantne suurus.* Et heterogeense reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldis sisaldab ainete kontsentratsioone (aktiivsusi) või osarõhkusid reaktsiooni toimumise faasis, siis ei avalda eri faase moodustavate ainete massid tasakaalule mingit mõju. Seepärast võetakse eri faasis olevate ainete kontsentratsioonid (aktiivsused) tasakaalukonstandi avaldises võrdseks ühega ja märgitakse K avaldises ära ainult nende ainete kontsentratsioonid, mis on tervikuna reaktsioonifaasis.

Näiteks dissotsiatsioonireaktsiooni

$$CaCO_3\ (t) \rightleftarrows CaO\ (t) + CO_2\ (g)$$

tasakaalukonstandi avaldises

$$K_a = \frac{a_{CaO} \cdot a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}}$$



Joonis 80. $CuSO_4$ kristallhüdraatide dissotsiatsioonirõhu olenevus kristallvee hulgast.

on a_{CaO} ja a_{CaCO_3} võrdsed ühega ning seepärast esitatakse tasakaalukonstant kujul $K_a = a_{CO_2}$. Kui CO_2 käitub ideaalse gaasina, saadakse

$$K_p = p_{CO_2}. \quad \text{(IX, 34)}$$

Viimase võrrandi kohaselt on CO_2 osarõhk tasakaalu korral $CaCO_3$ ja CaO vahel alati püsiv suurus, kui $T = const$. Seda suurust nimetatakse ka $CaCO_3$ dissotsiatsioonirõhuks, sest ta vastab piirrõhule, millest algab $CaCO_3$ spontaanne dissotsieerumine. Temperatuuril 880° C on $CaCO_3$ dissotsiatsioonirõhk 1 *atm*.

* On õige eeldusel, et aine on hästi lenduv (lahustuv).

Toodud põhimõtetest lähtudes on lihtne seletada ka vee aururõhu muutumise omapära kristallilise soola kohal sõltuvalt veesisaldusest soolas (joonis 80).

6. TASAKAALUKONSTANDI OLENEVUS TEMPERATUURIST. VAN'T HOFFI VÕRRAND

Kõik tasakaalukonstandid, olgu nende väljendusviis milline tahes, olenevad temperatuurist. Võrrandis

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \qquad \text{(IX, 13)}$$

väljendab vasakul poolel märgitud suurus Gibbsi vabaenergia muutust reaktsioonis, milles reageerivad ained ja produktid on võetud oma standardolekutes (näit. ideaalse gaasi olekus rõhul 1 *atm*). Parempoolne avaldis sisaldab muutujaid T ja K_a, kuid ei olene rõhust. Seetõttu saame ülaltoodud võrrandi tuletise temperatuuri järgi konstantsel rõhul anda kujul

$$\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_p = -R \ln K_a - RT \frac{d \ln K_a}{dT}. \qquad \text{(IX, 35)}$$

Korrutades võrrandi (IX, 35) liikmeid T-ga ja asetades avaldise (IX, 13) võrrandisse (IX, 35), saame:

$$T\left(\frac{\partial(\Delta G^0)}{\partial T}\right)_p = \Delta G^0 - RT^2 \frac{d \ln K_a}{dT}. \qquad \text{(IX, 36)}$$

Kirjutame Gibbs—Helmholtzi võrrandi (VI, 27) seosena standardolekule vastavate suuruste vahel:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\left(\frac{\partial(\Delta G^\circ)}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(IX, 37)}$$

Võrrandite (IX, 36) ja (IX, 37) võrdlemisel näeme, et

$$RT^2 \frac{d \ln K_a}{dT} = \Delta H^\circ$$

ja

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \qquad \text{(IX, 38)}$$

Et reaktsioonientalpia ei sõltu märkimisväärselt rõhust, võime ΔH° asendada üldisema ΔH-ga. Gaasireaktsioonide korral võetakse tasakaalukonstandiks tavaliselt K_p, mis võib sõltuda ka rõhust, kui arvestada gaaside mitteideaalsust. Öeldust tuleneb üks tasakaalukonstandi temperatuurist olenevuse esitamise viise *reaktsiooni isobaari võrrandi* kujul

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{(IX, 39)}$$

ehk

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial (1/T)}\right]_p = -\frac{\Delta H}{R}.$$

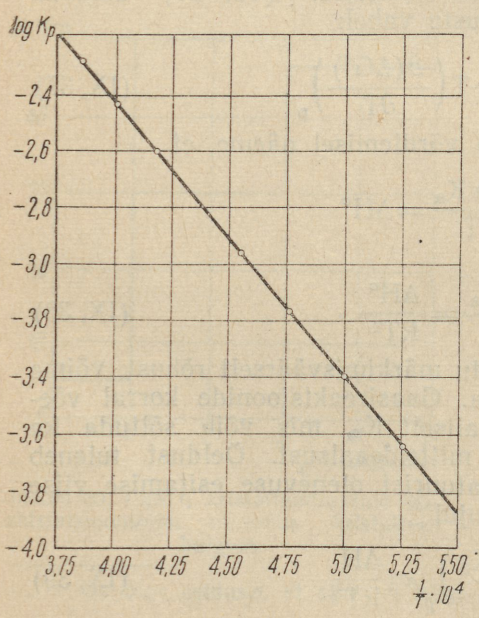
Lahustes toimuvate reaktsioonide korral kasutatakse *reaktsiooni isokoori võrrandit*

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = \frac{\Delta U}{RT^2}. \qquad (IX, 40)$$

Võrrandid (IX, 39, 40) tuletas van't Hoff. Nendest järeldub, et temperatuuri mõju suuna tasakaalukonstandile määrab reaktsiooni soojusefekti ΔH või ΔU märk. Endotermiliste reaktsioonide korral $\Delta H > 0$, seega K_p peab T tõustes kasvama. Eksotermiliste reaktsioonide korral $\Delta H < 0$, seega K_p väheneb T tõustes. Soojuse neeldumisega tekkinud ühendid on suhteliselt püsivamad kõrgetel, soojuse eraldumisega tekkinud ühendid aga madalatel temperatuuridel. Toodud järeldused on kooskõlas Le Chatelier' printsiibiga.

Oletades, et kitsamas temperatuurivahemikus on ΔH konstantne, saame võrrandit (IX, 39) integreerida rajades K'_p (tasakaalukonstant temperatuuril T_1) kuni K''_p (temperatuuril T_2) ja esitada sõltuvuse tasakaalukonstandi ja temperatuuri vahel kujul

$$\ln \frac{K''_p}{K'_p} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (IX, 41)$$



Joonis 81. Tasakaalukonstandi logaritmi sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest reaktsiooni $N_2+O_2=2NO$ korral.

Vastavalt võrranditele (IX, 39, 41) on sõltuvus $\ln K_p$ ja $1/T$ vahel sirgjooneline, kui $\Delta H = const$ (vt. joonis 81). Sirge tõusust saab leida reaktsiooni soojusefekti arvulise väärtuse. Tuntud ΔH väärtuse korral arvutatakse reaktsiooni tasakaalukonstant ümber ühelt temperatuurilt teisele võrrandi (IX, 41) järgi.

Tasakaalukonstandi temperatuurist olenevuse võrrandid kehtivad ka heterogeensete reaktsioonide korral. Eespool näidati, et $CaCO_3$ dissotsiatsioonireaktsioonis $K_p = p_{CO_2}$. Võrrandist (IX, 39) järeldub, et konstantse soojusefekti korral on $CaCO_3$ dissotsiatsioonirõhu logaritmi olenevus temperatuuri pöördväärtusest sirgjooneline, mida kinnitavad katseandmed temperatuurivahemikus 600—1000° C.

Üldiselt tuleb van't Hoffi võrrandite integreerimisel arvestada reaktsiooni soojusefekti temperatuurist olenevust. Seda olenevust väljendab näiteks võrrand

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3, \qquad \text{(IX, 42)}$$

kus $\Delta H_0 = const$ ja Δa, Δb, Δc on empiirilised koefitsiendid, mis on saadud reaktsioonist osavõtvate ainete soojusmahtuvuste temperatuurist sõltuvuse võrrandite summeerimisel (vt. IV, 10). ΔH avaldise (IX, 42) asendamisel van't Hoffi võrrandis (IX, 38) saame diferentsiaalavaldise

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{1}{2}\frac{\Delta b}{R} + \frac{1}{3}\frac{\Delta c}{R} T, \qquad \text{(IX, 43)}$$

mille integreerimine annab

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I. \qquad \text{(IX, 44)}$$

Järelikult sel ajal, kui reaktsiooni soojusefekt on üheselt määratud temperatuurifunktsioon, on reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtus määramatu, sest võrrand (IX, 44) sisaldab määramatut integreerimiskonstanti I. Suuruse I määramatuse tõttu pole võimalik leida võrrandist (IX, 44) tasakaalukonstandi arvulisi väärtusi, kui meie käsutuses pole katseandmeid K_a väärtuste kohta mitmesugustel temperatuuridel. Viimaseid andmeid on tihti üsna raske saada. Analoogilised raskused esinevad reaktsiooni vabaenergia arvutamisel, sest $\Delta G°$ temperatuuri funktsioonina saadakse võrrandist (IX, 44):

$$\Delta G° = -RT \ln K_a =$$

$$= \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3 - IRT. \qquad \text{(IX, 45)}$$

Termodünaamika I ja II seadus ei võimalda leida oluliste termodünaamiliste suuruste absoluutväärtusi, ometi on need häda-

vajalikud näiteks keemilise suguluse ja reaktsiooni tasakaalu arvutamisel. Probleemi lahendamine sai võimalikuks tänu termodünaamika III seadusele, mille esialgsel kujul tõi füüsikalisse keemiasse W. Nernst 1906. aastal.

7. NERNSTI SOOJUSSEADUS

Reaktsioonientalpia ja reaktsiooni vabaenergia seos antakse Gibbs-Helmholtzi võrrandiga (VI, 27):

$$\Delta G - \Delta H = T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p.$$

Vaadeldes keemilisi reaktsioone kristalliliste ainete vahel, oletas W. H. Nernst, et väga madalatel temperatuuridel muutuvad reaktsioonientalpia (soojusefekt) ja reaktsiooni vabaenergia (maksimaalne kasulik töö) temperatuurist sõltumatuteks ja saavad omavahel võrdseks. Järelikult kui $T \to 0$, siis

$$\Delta G - \Delta H = 0 \qquad \text{(IX, 46)}$$

ja

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 0. \qquad \text{(IX, 47)}$$

Katseandmed kinnitasid Nernsti oletust kondenseeritud süsteemides kulgevate reaktsioonide korral, mistõttu ülaltoodud väidet võib õigusega pidada seaduseks.

Et $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \Delta C_p$ [vt. võrrand (IV, 32)] ja $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ [vt. võrrand (VI, 26)], siis tuleneb Nernsti teoreemist, et

$$\Delta C_p = 0 \quad (\text{kui } T \to 0), \qquad \text{(IX, 48)}$$

$$\Delta S = 0 \quad (\text{kui } T \to 0). \qquad \text{(IX, 49)}$$

Seega kulgevad protsessid väga madalatel temperatuuridel muutumatu soojusmahtuvuse ja muutumatu entroopia juures ning protsessi suuna määrab Berthelot-Thomseni printsiibi kohaselt reaktsiooni soojusefekt ($\Delta G = \Delta H$). Süsteem teeb kasulikku tööd oma siseenergia (entalpia) arvel, ei neela ümbritsevast keskkonnast soojust ega anna ka soojust ära ümbrusele, sest süsteemid käituvad nendes tingimustes adiabaatilistena ($\Delta S = 0$).

Süsteemi entroopia konstantsus mistahes protsessidel ja spontaansete endotermiliste reaktsioonide võimatus väga madalatel temperatuuridel kinnitavad termodünaamika III seadust. Selle seaduse järgi ei ole olemas reaalset protsessi, mille abil keha oleks võimalik jahutada nulltemperatuurini (vt. V, 7).

Soojusteoreemi abil saab ΔG ja $\ln K_a$ esitada üheselt määratud

temperatuurifunktsioonidena. Võttes võrranditest (IX, 42) ja (IX, 45) tuletised T järgi, asendades saadud avaldistes T=0 ning arvestades tingimust (IX, 47), saame: Δa=0 ja I=0. Seega on kondenseeritud süsteemides soojusefekti ja reaktsiooni vabaenergia funktsioonid võrrandite (IX, 42, 45) põhjal esitatavad lihtsamal kujul järgmiselt:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3, \qquad \text{(IX, 50)}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0 - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{6}\Delta cT^3. \qquad \text{(IX, 51)}$$

Viimasest avaldisest on kerge leida $\ln K_a$ konkreetset võrrandit.

8. KEEMILISE TASAKAALU ARVUTAMINE

Termiliste suuruste (soojusmahtuvuste ja soojusefektide) eksperimentaalne määramine mitmesugustes kalorimeetrites ei valmista nüüdisajal raskusi. Paljude laboratooriumide andmete alusel täpsustatakse ja laiendatakse standardväärtuste tabeleid. Hoopis keerukam ja töömahukam on keemilist tasakaalu iseloomustavate suuruste K või ΔG katseline määramine. Reaktsiooni tasakaalu vahetu uurimine tasakaalusegu keemilise koostise määramise teel on edukas vaid eriaparatuuris, mis tagab vastavate parameetrite konstantsuse ja koostise määramise võimaluse tasakaalu rikkumata. Tasakaalu saabumine nõuab paljudel juhtudel väga pikka katseaega. Neil põhjustel uuritakse tasakaalu keemiliselt harva. Tasakaalukonstanti saab täpselt määrata galvaanielemendi elektromotoorse jõu mõõtmise teel. Kahjuks pole aga paljude keemiliste reaktsioonide läbiviimine galvaanielemendis tehniliselt võimalik.

Keemiatööstuse ja metallurgia arenedes käesoleva sajandi algul vajati mitmesuguseid andmeid keemilise tasakaalu kohta. Oli tarvis leida võimalusi keemilise tasakaalu arvutamiseks termiliste mõõtmiste andmete alusel, et vältida tülikaid eksperimentaalseid uurimisi. Selle praktiliselt tähtsa ülesande lahendamine osutus võimalikuks termodünaamika III seaduse alusel.

Keemilise tasakaalu täpsel arvutamisel termiliste andmete alusel kasutatakse lähtevõrrandit

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K_a. \qquad \text{(IX, 52)}$$

Tasakaalukonstandi leidmine taandub seega reaktsioonientalpia ΔH° ja reaktsioonientroopia ΔS° arvutamisele antud temperatuuril T. Aluseks võetakse termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelid, milles olevatest ainete tekkeentalpiatest on summeerimise teel lihtne leida ΔH°_{298}. Viimane suurus arvutatakse ümber temperatuurile T Kirchoffi võrrandite abil (vt. IV, 10). Reaktsioonientroopia ΔS° arvutamiseks tuleb leida reaktsioonist osa-

võtvate ainete absoluutsed entroopiad temperatuuril T. Enamasti kasutatakse tabelites toodud S°_{298} väärtusi ja ainete soojusmahtuvuste temperatuurist sõltuvusi. Absoluutsete entroopiate arvutamist käsitlesime lähemalt punktis V, 7.

Standardväärtuste tabelites on tavaliselt toodud ka ühendite tekke vabaenergiad standardtingimustes ΔG°_{298}. Reaktsioonist osavõtvate ainete ΔG°_{298} summeerimisel leitakse reaktsiooni vabaenergia ΔG°_{298}, millest saab arvutada tasakaalukonstandi temperatuuril 298° K. ΔG°_{298} suuruse ja märgi järgi määratakse reaktsiooni võimalikkus. Kui ΔG°_{298} omab kõrget positiivset väärtust, pole reaktsioon termodünaamiliselt võimalik ka temperatuurist 298° K tunduvalt erinevatel temperatuuridel, mistõttu edasistel arvutustel puudub mõte.

Võib juhtuda, et tabelites olevate andmete puudulikkuse tõttu ei ole võimalik otseselt leida reaktsiooni vabaenergiat ΔG°. Sel juhul tuleb arvutada kaudselt tasakaalude kombineerimise reegli abil. Selle reegli kohaselt saab määrata rektsiooni ΔG°, kui on teada ΔG° väärtused reaktsioonide jaoks, mille võrrandite liitmisel või lahutamisel võib saada uuritava reaktsiooni võrrandi. Tasakaalude kombineerimise reegel põhineb reaktsiooni vabaenergia aditiivsusel.

Näiteks olgu teada järgmiste reaktsioonide vabaenergiad ja tasakaalukonstandid:

1) $FeO + H_2 \rightleftarrows Fe + H_2O \ldots\ldots \Delta G^\circ_1, \quad K_1 = \dfrac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$;

2) $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \ldots\ldots \Delta G^\circ_2 \quad K_2 = \dfrac{p^2_{H_2} p_{O_2}}{p^2_{H_2O}}$.

On tarvis leida 3. reaktsiooni
$2FeO \rightleftarrows 2Fe + O_2$ vabaenergia ΔG°_3 ja tasakaalukonstant K_3.

On lihtne veenduda selles, et otsitava reaktsiooni võrrandi saame, kui 1. reaktsiooni võrrandit korrutame 2-ga ja liidame temaga 2. reaktsiooni võrrandi. Seega $\Delta G^\circ_3 = 2\Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$. Arvestades avaldist (IX, 52), saame $K_3 = K_1^2 \cdot K_2$. Tasakaalukonstantide K_1 ja K_2 asendamisel leiame, et $K_3 = p_{O_2}$, mis tuleneb otseselt ka 3. reaktsioonivõrrandist.

Termodünaamika III seaduse põhjal võime $\ln K_a$ avaldada võrrandist (IX, 38) integraali kujul:

$$\ln K_a = \int \frac{\Delta H}{RT^2} dT. \qquad \text{(IX, 53)}$$

Ülaltoodud võrrandi järgi ja teadaoleva avaldise $\Delta H = f(T)$ põhjal on võimalik arvutada $\ln K_a$ ükskõik millisel temperatuuril. Oluliseks tingimuseks on vaid reaktsiooni kulgemine tahkete või vedelate ainete vahel, sest ainult sel juhul on integreerimiskonstandi ärajätmine avaldises (IX, 53) põhjendatud.

Gaaside osavõtul kulgevate reaktsioonide korral muudab konstandi I olemasolu $\ln K_a$ avaldistes [võrrand (IX, 44)] arvutamise raskeks. W. H. Nernst tegi ettepaneku leida gaasireaktsioonide tasakaalukonstant ligikaudsest avaldisest

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \Delta i, \qquad (IX, 54)$$

mis on saadud võrrandist (IX, 44) oletusel, et reaktsioonist osavõtvate ainete soojusmahtuvused ei olene temperatuurist. Sel juhul on ainete soojusmahtuvused esitatavad kujul $C_p = a$ ja soojusmahtuvuse muutus kujul $\Delta C_p = \Delta a$. Oletatakse, et $\Delta H_0 = \Delta H_{298}$, mida võib leida standardtabelitest. Integreerimiskonstanti asendab Δi, mis leitakse reaktsioonist osavõtvate gaaside empiiriliste keemiliste konstantide i summeerimisel. Viimased on eri gaaside jaoks valitud katseandmete põhjal selliselt, et arvutuse tulemused langeksid võimalikult hästi kokku praktilise määramise tulemustega. Üheaatomilistel gaasidel $i = 1{,}5$, $H_2 - 1{,}6$, $O_2 - 2{,}8$, $CO_2 - 3{,}2$, $NH_3 - 3{,}3$, $CO - 3{,}5$, $H_2O - 3{,}6$. Tehtud oletustele vaatamata annab võrrandi (IX, 54) rakendamine sageli rahuldavaid tulemusi.

9. STATISTILISE FÜÜSIKA PÕHIALUSTEST

Eespool võisime veenduda, et termodünaamika annab ratsionaalse meetodi keemilise tasakaalu arvutamiseks. Siiski ei tohi ka siin unustada, et termodünaamika järeldused on rakendatavad vaid piiratud ulatuses. Soojusnähtuste täielik kirjeldamine on võimalik vaid molekulaarse teooria abil, mis käsitleb kehasid ja süsteeme molekulide suurte kogumitena. Klassikalise mehaanika meetoditega on kolossaalsest arvust mikroosakestest koosneva makrosüsteemi uurimine praktiliselt teostamatu. Juba sellise ülesande püstitamine oleks ekslik, sest see tähendaks mateeria keerukama liikumisvormi (soojusliikumise) taandamist lihtsamale (mehaanilisele). Osutub, et termodünaamilises tasakaalus allub korrapäratu soojusliikumine oma seaduspärasustele, mida käsitlebki statistiline füüsika. Statistiline füüsika kujutab endast soojusnähtuste järjekindlat teooriat. See tugineb kujutlusele aine molekulaar-atomistlikust ehitusest ning talle on omane tõenäosusteooria ja matemaatilise statistika kasutamine.

Statistiline füüsika annab termodünaamikale rangema põhjenduse. Põgusalt puutusime sellega kokku termodünaamika II sea-

duse tõlgendamisel (vt. V, 6). Molekulide ehituse uurimise edusammud ja statistilise füüsika areng võimaldasid luua termodünaamiliste funktsioonide ja keemilise tasakaalu uue arvutusmeetodi. Kehade siseenergia, entroopia ja soojusmahtuvuse arvutamisel arvestatakse molekulide kõikide kvantseisundite energiaid, mis leitakse peamiselt molekulispektrite karakteristikute abil. Lihtsamate molekulide korral ei ole statistiline arvutus ka liialt keeruline. Spektraalandmete kõrge täpsuse tõttu on statistilisel meetodil leitud suurused täpsemad kalorimeetriliselt mõõdetud väärtustest.

Defineerides eespool termodünaamilise tõenäosuse (vt. V, 6) rõhutasime, et süsteemi teatavale makroolekule vastab tavaliselt väga palju mikroolekuid, s. o. erinevaid molekulide jaotusi koordinaatide, kiiruste või energiate järgi. Sel juhul on süsteemi oleku tõenäosus (oleku realiseerimise võimaluste arv) suur.

Suurest arvust molekulidest koosneva süsteemi koguenergia võib jaotuda üksikute osakeste vahel väga erinevalt. Energia jaotuse iseloom on iga makrooleku oluliseks karakteristikuks. Seejuures peab arvestama, et molekuli energia saab omada ainult teatavaid diskreetseid väärtusi ε_0', ε_1', ε_2' jne.

Vaatleme ideaalse gaasi molekulide tasakaalulist jaotust diskreetsete energiatasemete järgi. Vastastikuse mõjustuse puudumine osakeste vahel lihtsustab mõttekäiku, sest molekuli ülemineku tõenäosus mingisse süsteemi osasse ei olene seal varem olnud molekulide arvust. Teatava energiaga ε_i oleku tõenäosuse W_i leidmiseks arvestame, et N_i molekuli jaotusvõimaluste arv z_i mikrooleku vahel on $z_i^{N_i}$. Klassikalises statistilises füüsikas loetakse teatavat energiat ε_i omavaid molekule eristamatuteks. Seega on molekulide vastastikuse kohavahetuse teel saadud mikroolekud identsed. Kuna igas mikroolekus on ainult üks molekul, siis on $z_i^{N_i}$ jaotuses $N_i!$ vastastikust kohavahetust, mis tulevad arvestusest välja jätta. Järelikult on energiaga ε_i oleku tõenäosus

$$W_i = \frac{z_i^{N_i}}{N_i!}. \qquad \text{(IX, 55)}$$

Üldine N molekuli jaotuste arv saadakse kõikide W_i-de korrutamisel

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{z_i^{N_i}}{N_i!}. \qquad \text{(IX, 56)}$$

W on antud makrooleku termodünaamiline tõenäosus, mis valemi (V, 23) järgi on seotud süsteemi entroopiaga järgmiselt

$$S = k \ln W = k \sum_i (N_i \ln z_i - \ln N_i!). \qquad \text{(IX, 57)}$$

Siinkohal, nagu ka valemi (VII, 16) teisendamisel, kasutame Stirlingi lähendusvalemit

$$\ln (N_i!) \approx N_i \ln N_i - N_i,$$

mille abil saame entroopia avaldise

$$S = k \sum_i N_i \ln z_i - k \sum_i N_i \ln N_i + k \sum_i N_i. \qquad \text{(IX, 58)}$$

Leiame võrrandist (IX, 58) S tuletise antud energiataseme olevate molekulide arvu järgi

$$\frac{\partial S}{\partial N_i} = k \ln \frac{z_i}{N_i}. \qquad \text{(IX, 59)}$$

Avaldame entroopia tuletise termodünaamilisest seosest

$$S = \frac{1}{T} (U - F),$$

millest

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{V,T} = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{V,T} - \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{V,T}\right]. \qquad \text{(IX, 60)}$$

Siseenergia tuletis molekulide arvu N_i järgi on võrdne molekuli energiaga ε_i'. Vabaenergia tuletis N_i järgi on ühesugune kõikide energiatasemete korral ning võrdub ühe molekuli kohta arvutatud keemilise potentsiaali väärtusega μ', kusjuures üldine keemiline potentsiaal $\mu = \mu' N_A$.

Asendamisel avaldises (IX, 60) saame

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{V,T} = \frac{1}{T} (\varepsilon_i' - \mu'). \qquad \text{(IX, 61)}$$

Võrrandite (IX, 59) ja (IX, 61) võrdlemisest järeldub, et

$$k \ln \frac{z_i}{N_i} = \frac{1}{T} (\varepsilon_i' - \mu')$$

ning

$$\frac{N_i}{z_i} = e^{-\frac{\varepsilon_i'}{kT}} \cdot e^{\frac{\mu'}{kT}}. \qquad \text{(IX, 62)}$$

Toome sisse normeerimistingimuse. Kõige madalama võimaliku energiataseme jaoks:

$$N_i = N_0, \quad z_i = z_0 \quad \text{ja} \quad \varepsilon_i' = \varepsilon_0$$

ning järelikult

$$\frac{N_0}{z_0} = e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot e^{\frac{\mu'}{kT}}. \qquad \text{(IX, 63)}$$

Avaldame seosest (IX, 63) suuruse $e^{\frac{\mu'}{kT}}$ ja asendame võrrandis (IX, 62)

$$N_i = N_0 \frac{z_i}{z_0} e^{-\frac{\varepsilon'_i - \varepsilon_0}{kT}}. \qquad \text{(IX, 64)}$$

Tähistame ε_i-ga molekuli energia, mida arvestatakse alates nullenergia ε_0 tasemest: $\varepsilon_i = \varepsilon'_i - \varepsilon_0$. Energiale ε'_i vastava mikroolekute arvu suhet nullenergiale ε_0 vastavasse mikroolekute arvusse nimetame antud i-nda energiataseme *statistiliseks kaaluks* $g_i = \frac{z_i}{z_0}$. Suurus g_i määrab võimalike kvantseisundite arvu, mis omavad ühesugust (täpsemalt peaaegu ühesugust) energiat. Seega on ta antud energiataseme multipletsuse või antud energiale vastava oleku tõenäosuse mõõduks.

Öeldu põhjal saab võrrandit (IX, 64) esitada kujul

$$N_i = N_0 g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \qquad \text{(IX, 65)}$$

Liites molekulide arvud kõikidel energiatasemetel, saame üldise molekulide arvu N jaoks võrrandi

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \qquad \text{(IX, 66)}$$

Summaliiget võrrandis (IX, 66) nimetatakse *statistiliseks summaks* Z (ka seisundite summaks)

$$Z = \frac{N}{N_0} = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \qquad \text{(IX, 67)}$$

Suurus Z sõltub ainult süsteemi koostises olevate molekulide omadustest ja temperatuurist, kuid mitte ainehulgast. Statistiline summa on ainele (või ainete segule) iseloomulik suurus, mis peegeldab aineosakeste energiaseisundite mitmekesisust ja arvestab ka nende seisundite suhtelist tõenäosust. Temperatuuri tõustes Z suureneb.

Asendades $N_0 = \frac{N}{Z}$ võrrandis (IX, 65), saame

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \qquad \text{(IX, 68)}$$

Tuletatud võrrandid (IX, 67), (IX, 68) määravad molekulide jaotuse energia järgi Maxwell—Boltzmanni statistikas. Toodud jaotus on praktiliselt õige kõrgematel (gaaside korral ka mada-

lamatel) temperatuuridel, kus $z_i \gg N_i$ ja igas mikroolekus on üks molekul või mitte ühtegi molekuli. Sel juhul võib antud kvantseisundile vastavat molekulide arvu piiravat Pauli printsiipi mitte arvestada. Kvantstatistikas tuletatakse jaotusseaduse võrrandid Pauli printsiibile alluvate osakeste jaoks (Fermi—Diraci jaotus), samuti footonite jaoks (Bose—Einsteini jaotus), mis üldiselt erinevad ülaltoodud võrranditest. Kõrgematel temperatuuridel on kvantstatistikast tulenevad jaotused üldiselt kokkulangevad klassikalise Maxwell—Boltzmanni jaotusseadusega.

10. TERMODÜNAAMILISTE FUNKTSIOONIDE STATISTILINE ARVUTUSMEETOD

Statistiline meetod tugineb statistilise summa Z leidmisele, mille abil on võimalik arvutada ainete ja protsesside termodünaamilisi karakteristikuid.

Esmalt vaatleme suuruse Z seost termodünaamiliste funktsioonidega.

1 mooli aine siseenergia on N_A molekuli energia summa, seega (IX, 68) põhjal

$$U=\sum_i N_i\varepsilon_i'=\sum_i N_i\varepsilon_0+\sum_i N_i\varepsilon_i=U_0+\frac{N_A}{Z}\sum\varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \qquad \text{(IX, 69)}$$

Viimast võrrandit saab teisendada, kasutades Z definitsioonavaldist (IX, 67)

$$U=U_0+\frac{N_A}{Z}kT^2\sum_i\frac{\varepsilon_i}{kT^2}g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}=U_0+\frac{RT^2}{Z}\frac{dZ}{dT}=$$

$$=U_0+RT^2\frac{d\ln Z}{dT}. \qquad \text{(IX, 70)}$$

Entroopiavõrrandi (IX, 58)

$$S=k\sum_i N_i\left(\ln\frac{z_i}{N_i}+1\right)$$

teisendamiseks asendame seosest (IX, 64) suhte z_i/N_i ja toome seejärel sisse statistilise summa $Z=N_A/N_0$

$$S=k\sum_i N_i\left(\ln\frac{z_0}{N_0}e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}}+\ln e\right)=$$

$$=k\sum_i N_i\ln\frac{z_0}{N_A}Ze+\frac{1}{T}\sum_i N_i\varepsilon_i. \qquad \text{(IX, 71)}$$

Viimane summaliige esines ka U avaldises (IX, 69), kus tema ümberkujundamine andis

$$\sum N_i \varepsilon_i = RT^2 \frac{d \ln Z}{dT}. \qquad \text{(IX, 72)}$$

Asendades (IX, 72) võrrandis (IX, 71) ja arvestades, et 1 mooli aine korral on $k \sum_i N_i = R$, saame entroopia avaldisele anda arvutusteks sobiva kuju

$$S = R \ln Z + RT \frac{d \ln Z}{dT} - R \ln \frac{N_A}{z_0 e}. \qquad \text{(IX, 73)}$$

Keemilise potentsiaali definitsioonist (vt. VI, 5) järeldub, et see suurus ühtib 1 mooli individuaalse aine puhul termodünaamilise potentsiaaliga, seega

$$G = \mu = N_A \mu'.$$

Avaldame μ' võrrandist (IX, 63) ja asendame viimases seoses

$$G = N_A \varepsilon_0 + N_A kT \ln \frac{N_0}{z_0} = U_0 + RT \left(\ln N_A - \ln \frac{N_A}{N_0} - \ln z_0 \right) =$$

$$= U_0 - RT \ln Z + RT \ln \frac{N_A}{z_0}. \qquad \text{(IX, 74)}$$

Saadud avaldiste (IX, 70), (IX, 73) ja (IX, 74) õigsust kinnitab asjaolu, et nad rahuldavad termodünaamilist tingimust $G = U - TS + PV = U - TS + RT$. Teisi termodünaamilisi suurusi on lihtne avaldada tuletatud võrrandite põhjal. Näiteks

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_v. \qquad \text{(IX, 75)}$$

Molekuli keerukat liikumist saab jaotada kolmeks lihtsamaks ning esimeses lähenduses üksteisest mittesõltuvaks liikumiseks: translatoorseks, rotatoorseks ja vibratoorseks liikumiseks. Sel juhul koosneb molekuli energia ε nimetatud liikumistele vastavate energiate summast

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v. \qquad \text{(IX, 76)}$$

Ranges käsitluses tuleks arvestada ka molekuli kuuluvate elektronide liikumist, ent selleks pole praktilist vajadust, kuna molekuli elektronkesta energia jääb tavalistel temperatuuridel konstantseks. Suur enamus molekulidest on sel juhul põhiolekus, sest esimesse ergastatud olekusse ülemineku energia (suurusjärgult umbes 100 *kcal/mool*) ületab kaugelt molekulide soojusliikumise keskmise energia. Kõrgetel temperatuuridel ($T > 2000°$ K) on ergastatud elektronidega molekulide osatähtsus juba tunduv.

Elektronüleminekutega seotud statistiline summa Z_e taandub tavalistes tingimustes elektronide põhiseisundi statistilisele kaa-

lule $Z_e = g_0$, sest põhiseisundi energia ε_0 suhtes on avaldatud kõik energiatasemed ja seega eksponentfunktsioon statistilise summa avaldises (IX, 67) omab väärtust üks. Valdaval enamikul kaheaatomilistel gaasidel $g_0 = 1$, mis tähendab elektronide põhiseisundi multipletsuse puudumist vastavatel molekulidel.

Statistilised kaalud kui oleku tõenäosuse väljendajad tuleb sõltumatute osaliikumiste kombineerimisel korrutada

$$g = g_t g_r g_v. \qquad \text{(IX, 77)}$$

Seega võib molekuli mistahes seisundi jaoks kirjutada

$$g \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = g_t g_r g_v e^{-(\varepsilon_t+\varepsilon_r+\varepsilon_v)/kT} =$$

$$= g_t e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \cdot g_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} \cdot g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}}. \qquad \text{(IX, 78)}$$

Statistilise summa saamiseks tuleb summeerida võrrandi (IX, 78) liikmed kõikide ε_t, ε_r ja ε_v väärtuste järgi

$$Z = \sum_t g_t e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} \cdot \sum_r g_r e^{-\frac{\varepsilon_r}{kT}} \cdot \sum_v g_v e^{-\frac{\varepsilon_v}{kT}} = Z_t \cdot Z_r \cdot Z_v. \qquad \text{(IX, 79)}$$

Järelikult saadakse molekulide keeruka liikumise korral statistiline summa üksikute sõltumatute liikumisliikide statistiliste summade korrutamisel. Et termodünaamilised funktsioonid sisaldavad statistilise summa logaritmi (võrrandid (IX, 70), (IX, 73)—(IX, 75)), saab neid leida üksikutele liikumisliikidele vastavate suuruste liitmisel. Näiteks võrrandist (IX, 73)

$$S = S_t + S_r + S_v - R \ln \frac{N_A}{z_0 e}, \qquad \text{(IX, 80)}$$

kus

$$S_t = R \ln Z_t + RT \frac{d \ln Z_t}{dT} \text{ jne.}$$

Kvantmehaanikas tuletatakse energiaavaldis osakese lineaarsel liikumisel mingis suunas x

$$\varepsilon_t = \frac{n_x^2 h^2}{8ma^2}, \qquad \text{(IX, 81)}$$

kus n_x on kvantarv, m — osakese mass ja a liikumistee pikkus. Et translatoorse liikumise energianivood on üksteisele väga lähedal, võib summeerimist asendada integreerimisega. Sel viisil

saadud statistilise summa avaldis, mis arvestab kolmemõõtmelist liikumist, esitatakse kujul

$$Z_t = \frac{V}{z_0}\left(\frac{2\pi MkT}{h^2 N_A}\right)^{3/2}, \qquad \text{(IX, 82)}$$

kus M on aine molekulmass ja V mooli ruumala. Suurus Z_t on ainsaks statistilise summa osaks, mida peab arvestama ideaalse üheaatomilise gaasi statistilise summa leidmisel.

Punktis II, 4 tuletasime jäiga rotaatori energia avaldise (valem (II, 7))

$$E = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I},$$

milles j on rotatsiooni kvantarv ja I rotaatori inertsmoment.

Vaadeldes kaheaatomilist molekuli AB jäiga rotaatorina, mis pöörleb oma masskeskme ümber, ja arvestades olekute statistilist kaalu $g_r = 2j+1$, võime energiatasemete väikese erinevuse korral kirjutada

$$Z_r = \int_0^\infty (2j+1)\, e^{-\frac{j(j+1)\varrho}{T}}\, dj = \frac{T}{\varrho},$$

kus

$$\varrho = \frac{h^2}{8\pi^2 kI}.$$

Seega

$$Z_r = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I. \qquad \text{(IX, 83)}$$

Molekuli vibratsioonienergia leiame harmoonilise ostsillaatori energia avaldisest kujul

$$\varepsilon'_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu, \qquad \text{(IX, 84)}$$

milles v on vibratsiooni kvantarv ja ν — molekuli omavõnkesagedus (vt. II, 4). Kõige madalamal vibratsioonienergia nivool $v=0$ on molekulil nullenergia $\varepsilon_0 = \frac{1}{2}h\nu$, mille lahutamisel avaldisest (IX, 84) saame

$$\varepsilon_v = \varepsilon'_v - \varepsilon_0 = vh\nu.$$

Arvutame statistilise summa valemist

$$Z_v = 1 + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-2\frac{h\nu}{kT}} + e^{-3\frac{h\nu}{kT}} + \ldots.$$

kusjuures $g_v = 1$. Saadud geomeetrilise progressiooni summa esitatakse kujul

$$Z_v = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1}. \qquad \text{(IX, 85)}$$

Saadud võrrandid (IX, 83) ja (IX, 85) on tuletatud kaheaatomiliste molekulide jaoks. Paljuaatomiliste molekulide statistilise summa avaldised on keerukamad, sest need molekulid omavad rohkem vibratsiooni ja rotatsiooni vabadusastmeid. Aatomit tahke aine kristallivõres saab vaadelda ostsillaatorina, millel on 3 võnkliikumise vabadusastet. Sel juhul

$$Z = Z_v^3 = \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-3}.$$

Z avaldise logaritmimisel ja $\ln Z$ tuletamisel T järgi leitakse kristallilise aine siseenergia ja sellest valemi (IX, 75) põhjal soojusmahtuvuse võrrand. Nii saadakse statistilise meetodi abil C_v avaldis (IV, 27).

Kasutame statistilise summa liikmete Z_t, Z_r ja Z_v avaldisi vastavate osade leidmiseks entroopia võrrandis (IX, 80). Asendame Z_t võrrandist (IX, 82) avaldises (IX, 73) ning leiame aine entroopia, mille molekulidel on ainult translatoorse liikumise vabadusastmed. S_t väljendusele liidetakse tavaliselt ka konkreetse liikumisvormiga mitteseotud liige $-R \ln \frac{N_A}{z_0 e}$ võrrandis (IX, 80).

Avaldame võrrandist (IX, 82) $\ln Z_t$ ja selle tuletise, arvestades, et Z_t (erinevalt suurustest Z_r ja Z_v) oleneb peale T veel ruumalast (või rõhust) ning et $V = RT/P$

$$\ln Z_t = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k}{h^2 N_A} M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V - \ln z_0 \qquad \text{(IX, 86)}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Z_t}{\partial T}\right)_p = \frac{3}{2T} + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T}\right)_p = \frac{5}{2T}. \qquad \text{(IX, 87)}$$

Asendame seoses (IX, 73)

$$S_t = R \ln \frac{(2\pi k M)^{3/2} e}{h^3 N_A^{5/2}} + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + \frac{5}{2} R.$$

Seega saadakse üheaatomilise gaasi entroopia seosest

$$S_t = S_0 + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V, \qquad \text{(IX, 88)}$$

kus S_0 on aine molekulmassist olenev konstant. Avaldisest (IX, 88) on lihtne saada ideaalse gaasi paisumisprotsessis entroopia muutuse võrrandid (V, 19) jt.

Võrrand (IX, 88) määrab molekulide translatoorse liikumisega seotud entroopiakomponendi mitmeaatomiliste gaaside korral. Kasutades seoseid (IX, 83) ja (IX, 85) saame avaldada kaheaatomiliste molekulide rotatsioonientroopia

$$S_r = R \ln Z_r + RT \frac{d \ln Z_r}{dT} =$$

$$= R \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + R \ln I + R \ln T + R \qquad \text{(IX, 89)}$$

ja vibratsioonientroopia

$$S_v = -R \ln (1 - e^{-x}) + Rx(e^x - 1)^{-1}, \qquad \text{(IX, 90)}$$

kus $x = \frac{h\nu}{kT}$.

Kaheaatomilise gaasi üldentroopia saadakse S_t, S_r ja S_v avaldiste summeerimisel. Peale gaasi individuaalsete omadustega määratud liikmete sisaldab üldentroopia avaldis S olenevust välistest parameetritest T ja V (või P). Entroopia temperatuurioleneVuse annab S_t ja S_r summaarne võrrand liikmega $\frac{5}{2} R \ln T$, millele lisandub keeruka temperatuurisõltuvusega S_v avaldis (IX, 90).

Kirjeldatud meetod võimaldab arvutada ainete absoluutseid entroopiaid. Kaheaatomiliste gaaside korral langevad arvutuslikult leitud väärtused hästi kokku eksperimentaalselt määratud entroopiatega ja esimesi peetakse isegi täpsemateks teistest. Suurt praktilist väärtust omab statistiline meetod gaasireaktsioonide keemilise tasakaalu arvutamisel võrrandi (IX, 52) põhjal. Reaktsioonientroopia ΔS^0 leitakse statistilisel meetodil määratud reaktsioonist osavõtvate ainete absoluutsete entroopiate algebralisest summast. Reaktsioonientalpia ΔH^0 väärtus saadakse kalorimeetriliste mõõtmiste andmeid sisaldavatest tabelitest. Võrrandist (IX, 52) arvutatakse reaktsiooni tasakaalukonstant.

Sageli kasutatakse tasakaalukonstandi arvutamisel nn. taandatud termodünaamilise potentsiaali Φ väärtusi. Taandatud potentsiaal on defineeritud seosega

$$\Phi = \frac{G^0 - U_0^0}{T}, \qquad \text{(IX, 91)}$$

kus U_0^0 on standardne siseenergia absoluutsel nulltemperatuuril. Võrrandist (IX, 74) on näha, et

$$\Phi = -R \ln Z', \qquad \text{(IX, 92)}$$

kus Z' on statistiline summa, mis sisaldab jagatist z_0/N_A. Seega saab Φ väärtust gaaside korral lihtsalt leida spektroskoopia andmetest. Vedelike ja tahkete ainete korral tuleb selleks kasutada kalorimeetriliste mõõtmiste tulemusi.

Avaldame tasakaalukonstandi taandatud potentsiaali muutuse $\Delta\Phi$ kaudu keemilises reaktsioonis

$$R \ln K_a = -\frac{\Delta G^0}{T} = -\left(\Delta\Phi + \frac{\Delta U_0^0}{T}\right) \qquad \text{(IX, 93)}$$

või reaktsioonist osavõtvate ainete statistiliste summade Z_i korrutise kaudu

$$K_a = \Pi (Z_i')^{\nu_i} e^{-\Delta U_0^0/RT}, \qquad \text{(IX, 94)}$$

milles ν_i on reaktsioonivõrrandi stöhhiomeetriline koefitsient. ΔU_0^0 on siseenergia muutus absoluutsel nulltemperatuuril kulgevas reaktsioonis, mis leitakse reaktsioonist osavõtvate ainete dissotsiatsioonienergiatest aatomiteks ja määratakse spektroskoopiliselt. Tasakaalukonstandi arvutamisel kasutatakse nii avaldist (IX, 93) kui ka (IX, 94). Praktilist arvutust lihtsustab spetsiaalsete tabelite olemasolu, mis sisaldavad Φ ja U_0^0 väärtusi mitmesuguste ainete jaoks. Taandatud potentsiaal Φ sõltub suhteliselt vähe temperatuurist. Seepärast saab interpolatsiooni teel leida Φ suurust mingil temperatuuril väheste (näit. 500° temperatuuriintervallile vastavate) taandatud potentsiaali väärtuste abil.

X. ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSED

1. ELEKTROLÜÜTILISE DISSOTSIATSIOONI TEOORIA

Elektrokeemia käsitleb ioone sisaldavate lahuste omadusi ning lahuse ja metalli kokkupuute piiril toimuvaid protsesse, millest võtavad osa ioonid ja elektronid.

Elektrolüütideks nimetatud keemilistel ühenditel on kalduvus lagüneda lahustumisel vees või mõnes teises lahustis vastasnimeliselt laetud osadeks — ioonideks. Ioonideks lagunemist hakati nimetama elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Viimase tõttu on elektrolüüdilahustel omadusi, mis mitteelektrolüütide lahustel puuduvad, nagu elektrijuhtivus.

Elektrolüüdilahuste esimese kvantitatiivse teooria töötas välja rootsi keemik S. Arrhenius aastail 1883—1887. Seda nn. elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriat iseloomustavad järgmised põhiseisukohad:

1) elektrolüüdilahuste elektrijuhtivus on tingitud ioonide liikumisest välises elektriväljas. Ioonid tekivad juba aine lahustumisel, seega veel enne elektrivoolu läbijuhtimist lahusest.* Elektrolüütide hulka kuuluvad nii ioonilise kristallivõrega tahked ained (näiteks NaCl) kui ka mitmesugused molekulaarse ehitusega gaasid või vedelikud (näiteks HCl, HBr, H_2SO_4, CH_3COOH). Ioonilise kristallivõre või molekulide lõhkumiseks tuleb kulutada märkimisväärne kogus energiat, mis saadakse ioonide ja lahusti molekulide omavahelise toime tagajärjel eralduva solvatatsioonisoojuse arvel. Paljude ioonide solvatatsioon vesilahuses (hüdratatsioon) on tugevalt eksotermiline protsess. Seetõttu on ioonid kindlalt seotud vee molekulidest solvaatkattega, mis takistab vastaslaengutega ioonide ühinemist. Vee kõrge dielektriline läbitavus (temperatuuril 25° C 78,25) nõrgendab samuti ioonide vastastikust elektrostaatilist tõmmet. Nendel põhjustel on ka kõrge ioonide kontsentratsiooniga lahused täiesti stabiilsed süsteemid.

---

* Termin «elektrolüütiline dissotsiatsioon» ei peegelda ioonideks lagunemise protsessi õigesti.

Arrhenius ei arvestanud ioonide ja lahusti molekulide omavahelist toimet, mistõttu ioonide tekkimine aine lahustumisel jäi tema teoorias termodünaamiliselt põhjendamata. Ülaltoodud seletus anti hiljem. I. A. Kablukov ja V. A. Kistjakovski rajasid aluse hüdratatsiooni arvestamiseks lahuste füüsikalises teoorias.

Tüübilt liigitatakse elektrolüüdid binaarseteks, ternaarseteks ja kvaternaarseteks. Binaarse elektrolüüdi molekulid lagunevad kaheks iooniks, näiteks NaCl moodustab ühevalentse katiooni ja ühevalentse aniooni (tähistame selliseid kui 1,1-elektrolüüte) või näiteks $ZnSO_4$ annab kahelaengulise katiooni ja kahelaengulise aniooni (2,2-elektrolüüt). Ternaarsed elektrolüüdid, mille hulka kuuluvad kõik 1,2- või 2,1-elektrolüüdid (näiteks Na_2SO_4 või $CaCl_2$), moodustavad dissotsiatsioonil igast molekulist 3 iooni. Neli iooni tekib kvaternaarsete elektrolüütide dissotsiatsioonil, milleks on 1,3- ja 3,1-elektrolüüdid (näiteks K_3PO_4 ja $LaCl_3$);

2) Arrhenius oletas, et dissotsiatsioon pole täielik ja kõrvuti ioonidega esineb lahuses alati ka elektrolüüdi molekule. Ioonideks lagunenud molekulide arvu N_d ja üldise lahustunud molekulide arvu N suhet nimetatakse *dissotsiatsiooniastmeks* ja tähistatakse α-ga seega $\alpha = \frac{N_d}{N}$. Püsival temperatuuril oleneb α dissotsieeruva aine iseloomust ja tema kontsentratsioonist. Hästi dissotsieeruvaid aineid nimetatakse tugevateks elektrolüütideks, vähedissotsieeruvaid aineid aga nõrkadeks elektrolüütideks ($0 < \alpha \ll 1$). Tugevate elektrolüütide hulka kuuluvad soolad, hästi dissotsieeruvad anorgaanilised happed ja alused. Nõrkade elektrolüütidena tuntakse orgaanilisi, samuti mõningaid anorgaanilisi happeid ja aluseid, näiteks CH_3COOH, H_2CO_3, HCN, NH_4OH. Lahuse lahjendamisel α suureneb;

3) dissotsiatsioonile võib rakendada massitoimeseadust. Tasakaalu ioonide ja aine MA dissotsieerumata molekulide vahel

$$MA \rightleftarrows M^+ + A^-$$

väljendab kvantitatiivselt dissotsiatsioonikonstant

$$K_c = \frac{c_+ \cdot c_-}{c_2}. \qquad (X, 1)$$

Kui dissotsiatsiooniaste antud elektrolüüdi üldkontsentratsioonil c on α, siis ioonide kontsentratsioon $c_+ = c_- = \alpha c$ ja dissotsieerumata molekulide kontsentratsioon $c_2 = (1 - \alpha)c$. Asetades need võrrandisse (X, 1), saame avaldise

$$K_c = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \qquad (X, 2)$$

mis väljendab matemaatiliselt *W. Ostwaldi lahjendusseadust*.

Erinevalt dissotsiatsiooniastmest ei sõltu dissotsiatsioonikons-

tant kontsentratsioonist. Nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandi ja dissotsiatsiooniastme vahel kehtib sõltuvus

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c}}, \qquad (X, 3)$$

mis saadakse võrrandist (X, 2) oletusel, et $\alpha \ll 1$;

4) elektrolüüdilahustes võib ioonide omavahelise mõju arvestamata jätta. Seetõttu peaksid need lahused käituma ligilähedaselt nii nagu lõpmata lahjad lahused (vt. VII, 5).

Vaadeldud seisukohtade abil suudeti elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriaga seletada ja kvantitatiivselt iseloomustada paljusid elektrolüüdilahuste omadusi.

Dissotsiatsiooniteooria loomise ajaks oli katseliselt kindlaks tehtud, et elektrolüüdilahuste osmootse rõhu, aururõhu languse, keemistemperatuuri tõusu ja külmumistemperatuuri languse väärtused olid anomaalselt kõrged. Katselised määratud efektid erinesid tunduvalt antud molaarsel või molaalsel kontsentratsioonil oodatavatest efektidest ja vastasid arvuliselt kõrgemale lahustunud aine kontsentratsioonile. Van't Hoffi ettepanekul võeti kasutusele empiiriline koefitsient i ($i > 1$), millega tuleks korrutada kontsentratsiooni, et saavutada kooskõla teooria ja praktika vahel. Nii näiteks tuleb elektrolüüdilahuste osmootse rõhu võrrand esitada kujul

$$\pi = i\, c\, RT, \qquad (X, 4)$$

kus c on lahustunud aine üldine molaarne kontsentratsioon ja i — van't Hoffi isotooniline koefitsient.

Arrheniuse teooria kohaselt oli isotoonilise koefitsiendi sissetoomine vajalik selleks, et arvesse võtta lahustunud aine osakeste kontsentratsiooni kasvu elektrolüütilise dissotsiatsiooni tõttu. Seega peab i sõltuma elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmest α. Kui molekul laguneb ν iooniks, on osakeste tõeline kontsentratsioon lahuses $\nu\alpha c + (1 - \alpha)c = i\, c$, millest $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$ ja

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}. \qquad (X, 5)$$

Valemiga (X, 5) antud sõltuvus võimaldab osmootse rõhu, külmumistemperatuuri languse või keemistemperatuuri tõusu mõõtmisel leitud i väärtuse abil arvutada elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet.

Arrheniuse teooria tegi mõistetavaks ka lahuste elektrijuhtivuse mõõtmise tulemused. Lahuse elektrijuhtivust on otstarbekohane väljendada lahustunud aine ühesuguse hulga — 1 grammekvivalendi kohta. Selliselt defineeritud elektrijuhtivust nimetatakse *ekvivalentjuhtivuseks* ja tähistatakse tähega λ (lähemalt vt. ekvivalentjuhtivuse kohta lk. 295). Katseliselt kindlakstehtud

λ tõusu aine kontsentratsiooni vähenemisel lahuses seletab teooria lahustunud aine dissotsiatsiooniastme kasvuga lahuse lahjendamisel. Lõpmata suure lahjenduse korral peaksid kõik elektrolüüdid olema täielikult dissotsieerunud, seega $c \to 0$ korral läheneb dissotsiatsiooniaste α ühele. Jagades ekvivalentjuhtivuse antud kontsentratsioonil λ ekvivalentjuhtivusega lõpmata suure lahjenduse korral λ_0, saame elektrolüüdi dissotsiatsiooniastme kontsentratsioonil c:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0}. \qquad (X, 6)$$

Külmumistemperatuuri langusest ja lahuse ekvivalentjuhtivusest määratud dissotsiatsiooniastme väärtused lahjendatud lahustes olid hästi kooskõlas ja kinnitasid seega oluliselt Arrheniuse teooriat.

2. TUGEVAD ELEKTROLÜÜDID

Elektrolüüdilahuste omaduste üldisel seletamisel saadi suurepäraseid kinnitusi elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooriale, kuid nende omaduste täpsemal uurimisel hakkasid käesoleva sajandi algul ilmnema tõsised vasturääkivused Arrheniuse teooria ja eksperimendi vahel, eeskätt teooria rakendamisel tugevate elektrolüütide korral.

Mitmesugustel meetoditel määratud dissotsiatsiooniastme α väärtused olid ligilähedaselt kokkulangevad 1,1-elektrolüütide lahjendatud lahustes. Elektrolüüdi kontsentratsiooni suurenedes ja üleminekul suurema laenguga ioone sisaldavate lahuste juurde ületas erinevus α väärtustes paljudel juhtudel võimaliku katsevea. Mõnikord saadi ühest suuremad α väärtused, mille füüsikaline sisu jäi Arrheniuse teooria raames täiesti lahtiseks.

Oodatud tulemusi ei andnud ka massitoimeseaduse rakendamine tugevate elektrolüütide dissotsiatsiooni korral. Eksperimentaalselt määratud α abil võrrandist (X, 2) arvutatud dissotsiatsioonikonstant peaks olema kontsentratsioonist sõltumatu. Nagu võib veenduda tabelis 21 toodud andmetest, on püstitatud tingimus enam-vähem täidetud küll nõrga elektrolüüdi CH_3COOH korral, kuid mitte tugeva elektrolüüdina tuntud HCl vesilahuses. HCl dissotsiatsioonikonstandi oluline muutumine molaarse kontsentratsiooniga c näitab, et kujutlus tasakaalust ioonide ja HCl molekulide vahel lahuses ei leia kinnitust.

Mitmesugustes katseandmetes ilmnes põhimõtteline erinevus tugevate ja nõrkade elektrolüütide vahel. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria kehtis hästi nõrkade elektrolüütide lahjendatud lahuste korral, tugevate elektrolüütide lahuste omadusi ei olnud aga võimalik selle teooria abil kvantitatiivselt tõlgendada. Optiliste uurimistega, termokeemiliste mõõtmistega jms. tõestati, et tugevate elektrolüütide lahused koosnevad ainult ioonidest ja et

Tabel 21

ELEKTRIJUHTIVUSE MÕÕTMISE PÕHJAL ARVUTATUD DISSOTSIATSIOONIASTME α JA DISSOTSIATSIOONIKONSTANDI K_c VÄÄRTUSED HCl JA CH_3COOH LAHUSTES 25° C JUURES

HCl			CH_3COOH		
c	α	K_c	c	α	$K_c \cdot 10^5$
0,001	0,99	0,10	0,000028	0,539	1,76
0,005	0,98	0,24	0,00011	0,328	1,78
0,01	0,97	0,31	0,00103	0,124	1,80
0,05	0,94	0,73	0,0098	0,042	1,83
0,1	0,92	1,1	0,02	0,030	1,84
0,5	0,84	2,2	0,05	0,0187	1,85
1,0	0,78	2,8	0,12	0,0124	1,84
			0,23	0,0088	1,81

oletus mittetäielikust dissotsiatsioonist ei ole antud juhul õige. Sellega seoses langesid ära ka Arrheniuse teooria teised lähtealused — postulaat massitoimeseaduse rakendatavusest ioonide ja mittedissotsieerunud molekulide vahelisele tasakaalule ning oletus ioonide omavahelise toime puudumisest tugeva elektrolüüdi lahuses.

Kui arvestada täielikku dissotsiatsiooni ja intensiivset ioonidevahelist toimet, võib oletada isegi tugevate elektrolüütide väga lahjade lahuste omaduste märgatavat kõrvalekaldumist ideaalsete lahuste omadustest. See kõik teeb hädavajalikuks rakendada tugevate elektrolüütide omaduste uurimisel aktiivsust.

Tugevate dis. korral tulets kasutus ele rõtte elektrolüütide aktiivsused.

3. ELEKTROLÜÜTIDE AKTIIVSUSED JA AKTIIVSUSKOEFITSIENDID

Elektrolüüdilahustes on vabad ioonid tasakaalus mittedissotsieerunud molekulidega (kui dissotsiatsioon ei ole täielik) või aniooni ja katiooni liitumisel tekkinud ioonipaaridega (täielik dissotsiatsioon). Arvestades elektrolüüdilahuste mitteideaalsust, peame tasakaalu $MA \rightleftarrows M^+ + A^-$ iseloomustama konstandi

$$K_a = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_2} \qquad \text{(X, 7)}$$

aktiivsus

abil, kus a_+ ja a_- on vabade ioonide aktiivsused ja a_2 elektrolüüdi molekulide või ioonipaaride aktiivsus.

Ehkki K_a avaldis langeb väliskuju poolest kokku K_c avaldisega (X, 1), on need avaldised sisuliselt ometi teineteisest erinevad. K_c saab kasutada dissotsiatsioonikonstandina ainult nõrkade elektrolüütide lahjendatud lahustes, kus ioonide omavahe-

lise toime võib arvestamata jätta. Aktiivsusi sisaldav K_a on reaalse elektrolüüdilahuse kontsentratsioonist sõltumatu tõeline dissotsiatsioonikonstant.

Aktiivsus erineb kontsentratsioonist selle poolest, et ta arvestab osakestevahelise vastastikuse mõju jõudusid lahuses. Ka nn. vabade ioonide käitumine lahuses oleneb teiste ioonide poolt tekitatud elektriväljast ning iooni ja lahusti molekulide omavahelisest toimest. Nendel põhjustel tulebki elektrolüüdilahuse omadusi väljendada ioonide tegelikult mõjuva kontsentratsiooni — aktiivsuse abil, mis saadakse ioonide kontsentratsiooni c korrutamisel vastastikust mõju arvestava parandusteguri — aktiivsuskoefitsiendiga f:

$$a_c = f \cdot c. \qquad \text{(X, 8)}$$

Võrrand (X, 8) annab aktiivsuse molaarse kontsentratsiooni ja molaarse aktiivsuskoefitsiendi korrutisena. Enamasti kasutatakse molaalset kontsentratsiooni

$$a_m = \gamma \cdot m, \qquad \text{(X, 9)}$$

kus γ on molaalne aktiivsuskoefitsient.

Elektrolüüdi madala kontsentratsiooni korral on erinevus koefitsientide f ja γ vahel väike ning paljudes arvutustes võib võtta $f = \gamma$. Lõpmata suure lahjenduse korral langevad aktiivsus ja kontsentratsioon kokku ning järelikult võrdub aktiivsuskoefitsient ühega, olgu kontsentratsiooni väljendusviis milline tahes. Aine olek hüpoteetilises lahuses, milles aine käitumine aktiivsusel $a = 1$ ühtib käitumisega lõpmata suure lahjenduse korral ($\gamma = 1$), on valitud standardolekuks.

Et elektrolüüdilahuses esinevad katioonid ja anioonid alati koos, siis sisaldab lahuse omaduste uurimise põhjal määratud aktiivsus a nii katioonse osa aktiivsust a_+ kui ka anioonse osa aktiivsust a_-. Ühe iooniliigi aktiivsust lahuses ei ole võimalik eksperimentaalselt määrata. Katsetes avaldab mõju elektrolüüdi kõikide ioonide *keskmine aktiivsus,* mida defineeritakse lahuses olevate iooniliikide aktiivsuste geomeetrilise keskmisena. Kui elektrolüüdi molekuli dissotsieerumisel tekib ν_+ katiooni ja ν_- aniooni, siis keskmine aktiivsus

$$a_\pm = (a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \qquad \text{(X, 10)}$$

kus $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Täpselt samuti väljendatakse keskmist aktiivsuskoefitsienti

$$\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu_+} \cdot \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}, \qquad \text{(X, 11)}$$

millest tuleneb, et

$$a_\pm = \gamma_\pm m_\pm, \qquad \text{(X, 12)}$$

kus $m_\pm$ on ioonide keskmine molaalne kontsentratsioon.

Binaarsete elektrolüütide korral saab võrrandeid (X, 10, 11) anda lihtsamal kujul:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}, \qquad (X, 13)$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} \qquad (X, 14)$$

ning

$$m_{\pm} = m_+ = m_-. \qquad (X, 15)$$

Elektrolüütide aktiivsuskoefitsiente on võimalik määrata lahuste omaduste uurimisel. Sageli määratakse $\gamma_{\pm}$ lahuse aururõhu mõõtmisel, elektrolüüdi jaotumise uurimisel vedelate faaside vahel, elektromotoorsete jõudude mõõtmisel, krüoskoopilistel ja ebullioskoopilistel määramistel, raskestilahustuva soola lahustuvuse mõõtmisel jne.

Aktiivsuskoefitsientide katseandmete üldistamisel täheldasid G. N. Lewis ja M. Randall olulisi empiirilisi seaduspärasusi, millest füüsikalises keemias omandas kõige suurema tähtsuse *ioontugevuse reegel.*

Aktiivsuskoefitsient on esmajoones lahuse omadus, mitte aga antud liiki ioonide omadus. Ta oleneb üldisest ioonide kontsentratsioonist lahuses ja nende laengutest. Seda olenevust saab esitada üldise seaduspärasusena, kui väljendada ioonide summaarne kontsentratsioon ioontugevuse kaudu. Lahuse ioontugevuse I saamiseks summeeritakse kõikide iooniliikide kontsentratsioonide m_i ja nende laenguarvude ruutude z_i^2 korrutised:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2. \qquad (X, 16)$$

Ioonide kontsentratsiooni m_i leidmisel tuleb arvestada nii dissotsiatsiooniastet α (kui dissotsiatsioon ei ole täielik) kui ka molekuli dissotsieerumisel tekkivat ioonide arvu ν_i, seega

$$m_i = m\nu_i\alpha. \qquad (X, 17)$$

Ioontugevuse reegel on sõnastatav järgmiselt: *kindla laengutüübiga elektrolüüdi keskmine aktiivsuskoefitsient on ioontugevuse ühene funktsioon. Püsiva ioontugevusega lahustes on aktiivsuskoefitsient ühesugune antud elektrolüüdi iseloomust või kontsentratsioonist sõltumatu.*

Ioontugevuse reegli mõte saab selgeks, kui arvestada, et lahjendatud elektrolüüdilahuste kõrvalekaldumist ideaalsetest lahustest tingib eeskätt ioonide omavaheline elektriline toime. Teatava iooni käitumist mõjustab teiste ioonide poolt esilekutsutud elektriväli, mille intensiivsuse mõõduks ongi ioontugevus. Seega on sama ioontugevusega lahustes ühesuguse laengutüübiga elektrolüütide käitumise kõrvalekaldumised käitumisest ideaalses lahuses samuti ühesugused.

Võrrandist (X, 16) järeldub, et tugevate 1,1-elektrolüütide

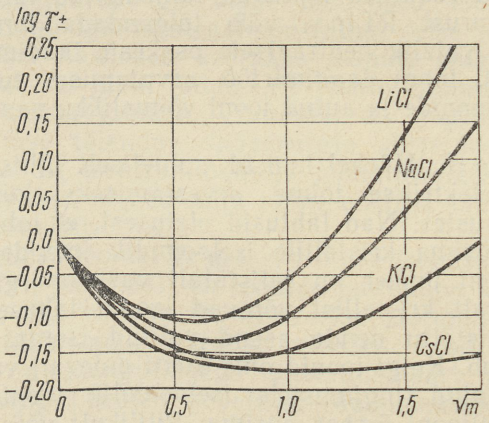
korral langeb ioontugevus arvuliselt kokku nende kontsentratsiooniga: I=m. Teiste tugevate elektrolüütide korral on I alati konsentratsioonist suurem. Näiteks 1,2- või 2,1-elektrolüüdil I=3m ja 2,2-elektrolüüdil I=4m. Segude ioontugevuse leidmisel tuleb arvestada kõikide lahuses olevate elektrolüütide ioonide kontsentratsioone ja laenguid.

Leiti, et elektrolüütide lahjendatud lahustes sõltub elektrolüüdi aktiivsuskoefitsiendi logaritm lineaarselt ioontugevuse ruutjuurest:

$$\log \gamma_{\pm} = -h\sqrt{I}, \qquad (X, 18)$$

kus h on elektrolüüdi laengutüübist, lahusti omadustest ja temperatuurist sõltuv koefitsient. Ioontugevuse reegli ja võrrandi (X, 18) kehtivust 1,1-elektrolüütide lahjendatud lahustes illustreerib joonis 82, mis kujutab $\log \gamma_{\pm}$ sõltuvust elektrolüüdi üldise molaalse kontsentratsiooni ruutjuurest.

Aktiivsuskoefitsiendi kontsentratsioonist olenevust võib tõlgendada järgmiselt. Väga suure lahjenduse korral on kaugused ioonide vahel suured ja ioonide vastastikune toime puudub. Sel juhul $\gamma=1$ ja $\log \gamma=0$. Kontsentratsiooni suurenedes lähenevad ioonid üksteisele ja nende käitumist hakkab mõjustama eri laengutega ioonide vastastikune tõmbumine, mille tagajärjel γ väheneb. Nagu näitab joonis 82, ei olene γ vähenemine esialgu ioonide iseloomust. Viimast asjaolu väljendabki ioontugevuse reegel, seega ka võrrand (X, 18). Ioontugevuse reegel on õige ainult madalatel kontsentratsioonidel ($m \leqslant 0{,}02$), mõõdukatel kontsent-



Joonis 82. Leelismetallide halogeniidide vesilahuste keskmised aktiivsuskoefitsiendid temperatuuril 25° C.

ratsioonidel ($m \leqslant 0{,}1$) on ta õige vaid esimeses lähenduses. Kõrgematel kontsentratsioonidel γ vähenemine pidurdub ja sellele järgneb tavaliselt γ suurenemine m edasisel kasvamisel. Selles alas on aktiivsuskoefitsiendi kontsentratsioonist olenevus eri elektrolüütide korral erisugune.

Elektrolüütide aktiivsuskoefitsientide teoreetilise põhjenduse andsid oma teoorias P. Debye ja E. Hückel (1923).

4. DEBYE-HÜCKELI TEOORIA ALUSED

Komponendi vabaenergia reaalses lahuses erineb selle komponendi vabaenergiast ideaalses lahuses osakeste vastastikuse toime energia võrra. Elektrolüüdilahuses paiknevad ioonid teiste ioonide poolt tekitatud elektriväljas, mistõttu ioonide potentsiaalset energiat tuleb siduda eeskätt ioonidevahelise elektrilise toimega. Keemilise potentsiaali kirjutusviisi

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i$$

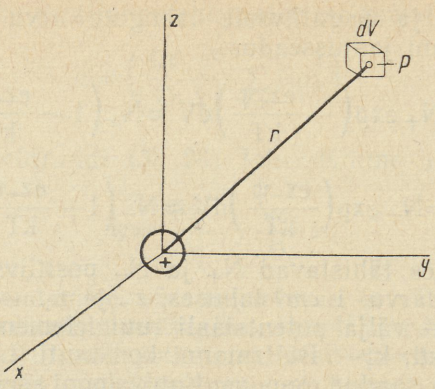
abil on kerge veenduda selles, et keemilise potentsiaali (seega partsiaalse molaarse vabaenegria) muutus ioonide üleviimisel hüpoteetiliselt ideaalsest lahusest, kus osakestevaheline elektriline toime puudub, reaalsesse elektrolüüdilahusesse on määratud γ_i sisaldava liikmega

$$\Delta\mu_i = RT \ln \gamma_i. \qquad (X, 19)$$

Järelikult on aktiivsuskoefitsient funktsionaalses sõltuvuses ioonide vastastikuse toime partsiaalsest vabaenergiast $\Delta\mu_i$.

Neutraalsed osakesed käituvad lahjendatud lahuses enamasti ideaalselt. Suurust $RT \ln \gamma_i$ võib tõlgendada termodünaamilise tööna, mis on vajalik neutraalsete osakeste laadimiseks, et neist saaksid ioonid. Iooni laadimistöö arvutamisel tuleb arvestada kõikide teiste ioonide ja antud iooni võimalikku vastastikust elektrilist toimet.

P. Debye ja E. Hückel leidsid suhteliselt lihtsa tee ioonide vastastikuse elektrilise toime arvestamiseks küllalt lahjades elektrolüüdilahustes. Nad lähtusid oletusest, et lahuses jääb teatud määral püsima kristallile iseloomulik ioonide jaotus, mille korral iga iooni ümber on eelistatult vastasmärgilise laenguga ioonid. Erinevalt kristallist võtavad ioonid lahuses osa soojusliikumisest, mistõttu nende asend valitud tsentraaliooni suhtes pidevalt muutub. Kuigi ioonid oma kohti pidevalt vahetavad, jääb siiski mingi antud tingimustele iseloomulik ioonide statistiline jaotus tsentraaliooni ümber püsima. Piltlikult võib vastasioonide jaotumist tsentraaliooni elektriväljas võrrelda atmosfääri moodustavate osakeste jaotumisega Maa gravitatsiooniväljas. Selles mõttes räägitakse iooni ümbritsevate teiste ioonide pilvest kui



Joonis 83. Laengute jaotumise skeem tsentraaliooni väljas.

ioonatmosfäärist. Positiivset iooni ümbritseb negatiivne ioonatmosfäär, mis koosneb nii positiivsetest kui ka negatiivsetest ioonidest, kusjuures viimaste leidmise tõenäosus mingis ioonatmosfääri ruumielemendis on suurem esimeste leidmise tõenäosusest. Et elektrolüüdilahus on tervikuna elektroneutraalne, peab tsentraaliooni laeng olema märgilt vastupidine, kuid suuruselt võrdne ioonatmosfääri summaarse laenguga.

Kirjeldatud mudeli järgi võib elektrolüüdilahust vaadelda tsentraalioonidest ja neid ümbritsevatest ioonatmosfääridest koosnevana, kusjuures iga iooni ümbritseb ioonatmosfäär ja samal ajal kuulub iga tsentraalioon mingi teise iooni ioonatmosfääri koosseisu. Äärmiselt keerukas ioonide omavaheline toime lahuses taandub sel juhul lihtsamate tsentraaliooni ja ioonatmosääri vastastikusele toimele. Viimasest on tingitud lahjendatud elektrolüüdilahuse täiendav vabaenergia võrreldes vastava ideaalse lahusega. Et tsentraaliooni ja ioonatmosfääri omavaheline toime on elektriline, oleneb selle toime energia laengust ja elektrivälja potentsiaalist.

Valime tsentraalioonist kaugusel r oleva ioonatmosfääri ruumielemendi dV (vt. joon. 83). Et ioonide jaotumine ioonatmosfääris on statistiline, siis võib nende diskreetse jaotumise arvestamata jätta ja kasutada laengutiheduse mõistet. Positiivse tsentraaliooni korral on laengutihedus ioonatmosfääri mistahes osas negatiivne. Laengutihedust ϱ valitud ruumielemendis dV väljendab võrrand

$$\varrho = \frac{e\, z_+ dN_+ - e\, z_- dN_-}{dV}, \qquad (X, 20)$$

kui positiivsete ja negatiivsete laengute arvu ruumielemendis annab Boltzmanni jaotusseadus

$$dN_+ = N_+ \exp\left(-\frac{ez_+\psi}{kT}\right)dV \approx N_+\left(1-\frac{ez_+\psi}{kT}\right)dV,$$

$$dN_- = N_- \exp\left(\frac{ez_-\psi}{kT}\right)dV \approx N_-\left(1+\frac{ez_-\psi}{kT}\right)dV. \qquad (X, 21)$$

Toodud avaldistes tähistavad N_+ ja N_- positiivsete ja negatiivsete ioonide üldarvu 1 cm^3 lahuses, z_- ja z_+ — nende ioonide laenguarve, ψ — välja potentsiaali ruumielemendi tsentris, e — elementaarlaengut, k — Boltzmanni konstanti. Ligikaudsed avaldised (X, 21) on saadud eksponentfunktsiooni asendamisel vastava reaga, milles on ära jäetud kõrgemat järku liikmed. Tehtud asendus on õigustatud, kui $ez\psi \ll kT$, s. t. elektrostaatilise toime energia on soojusliikumise energiaga võrreldes väike.

Kui asetame avaldise (X, 21) avaldisse (X, 20) ning arvestame lahuse elektroneutraalsuse nõuet $N_+z_+ = N_-z_-$, saame laengutiheduse võrrandi

$$\varrho = \frac{e^2\psi}{kT}(-N_+z_+^2 - N_-z_-^2). \qquad (X, 22)$$

Viimast avaldist on kerge üldistada lahuse jaoks, milles on i liiki ioone:

$$\varrho = -\frac{e^2\psi}{kT}\sum_i N_i z_i^2. \qquad (X, 23)$$

Laengutiheduse seob temale vastava välja potentsiaaliga elektrostaatikast tuntud Poissoni võrrand

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi\varrho}{D}, \qquad (X, 24)$$

milles Δ tähistab Laplace'i operaatorit ja D dielektrilist konstanti. Kui väljendame Laplace'i operaatori polaarkoordinaatides ja arvestame ioonatmosfääri kerasümmeetriat, mis tähendab välja potentsiaali ψ sõltuvust ainult kaugusest r, saame Poissoni võrrandi esitada kujul

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi\varrho}{D}. \qquad (X, 25)$$

Asendades ϱ võrrandis (X, 25) avaldisest (X, 23), saame võrrandi

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = \varkappa^2\psi, \qquad (X, 26)$$

kus $\varkappa$ võtab kokku välja potentsiaalist sõltumatud suurused:

$$\varkappa = \left(\frac{4\pi}{D} \frac{e^2}{kT} \sum_i N_i z_i^2 \right)^{1/2}. \qquad (X, 27)$$

Diferentsiaalvõrrandi (X, 26) lahendamine annab ψ avaldise:

$$\psi = \frac{ez_i}{Dr} - \frac{ez_i}{D} \varkappa. \qquad (X, 28)$$

Viimase tõlgendamisel võtame arvesse, et välja üldine potentsiaal moodustab summa tsentraaliooni poolt ja ioonatmosfääri poolt põhjustatud elektrilistest potentsiaalidest: $\psi = \psi_1 + \psi_2$. Kui tsentraaliooni vaadelda punktlaenguna, on tema poolt põhjustatud potentsiaal ruumipunktis P teiste ioonide puudumisel elektrostaatika seaduste põhjal järgmine:

$$\psi_1 = \frac{ez_i}{Dr}. \qquad (X, 29)$$

Seega peab võrrandi (X, 28) parema poole teine liige väljendama ioonatmosfäärist tingitud potentsiaali

$$\psi_2 = \frac{-ez_i}{D\, 1/\varkappa}. \qquad (X, 30)$$

Kui kogu ioonatmosfääri laeng, mis on võrdvastupidine tsentraaliooni laengule ja võrdub $-ez_i$, oleks koondunud punkti $1/\varkappa$ kaugusel ioonist, oleks ioonatmosfäärist tingitud potentsiaal määratud avaldisega (X, 30). Seega on ioonatmosfääri mõju tsentraalioonile ekvivalentne viimastest kaugusel $1/\varkappa$ asetseva vastasmärgilise laenguga ooni mõjuga. Selles mõttes võib suurust $1/\varkappa$ nimetada ioonatmosfääri efektiivseks paksuseks.

Osakeste arv N_i 1 cm^3 lahuses on seotud kontsentratsiooniga $c_i = \frac{1000 N_i}{N_A}$. Et lahjendatud lahuses $c_i \approx m_i$, siis avaldise (X, 27) põhjal avaldatakse ioonatmosfääri efektiivne paksus

$$\frac{1}{\varkappa} = const \left(\frac{DT}{\sum_i m_i z_i^2} \right)^{1/2} \qquad (X, 31)$$

ehk avaldise (X, 16) põhjal

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{B_1}{\sqrt{I}},$$

kus B_1 on lahusti dielektrilisest läbitavusest D ja temperatuurist olenev suurus. Vesilahuses temperatuuril 25° C on $B_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-8}$.

Järelikult on ioonatmosfääri paksus suhteliselt kõrgetel kontsentratsioonidel suurusjärgus 10^{-7} — 10^{-8} *cm*. Ta väheneb elektrolüüdi ioonide laengu kasvades ja suureneb elektrolüüdi kontsentratsiooni vähenedes.

5. AKTIIVSUSKOEFITSIENTIDE TEOREETILINE ARVUTAMINE

Aktiivsuskoefitsientide arvutamine põhineb ioonide vastastikuse elektrostaatilise toime vabaenergia leidmisel elektrivälja potentsiaali teoreetilise avaldise (X, 28) abil.

Määrame lahuses oleva i-ndat liiki iooni laadimise elektrilise töö. Kui laadida lõpmata väikeste elektrihulkade $ez_i d\lambda$ toomisega lõpmatusest iooni juurde, mille laeng moodustab λ-nda osa lõplikust laengust ez_i, siis väljendub iooni laadimise elektriline töö w_i integraalina

$$w_i = \int_{\lambda=0}^{1} ez_i \psi_\lambda \, d\lambda. \qquad (X, 32)$$

Ioonile laenguga $ez_i\lambda$ vastab võrrandi (X, 28) kohaselt välja potentsiaal

$$\psi_\lambda = \frac{ez_i\lambda}{Dr} - \frac{ez_i\lambda}{D}\varkappa_\lambda \qquad (X, 33)$$

ja ioonatmosfääri efektiivne paksus $\varkappa_\lambda = \lambda\varkappa$.

Avaldise (X, 32) integreerimine annab iooni laadimistöö

$$w_i = \frac{e^2 z_i^2}{Dr}\int_0^1 \lambda d\lambda - \frac{e^2 z_i^2 \varkappa}{D}\int_0^1 \lambda^2 d\lambda =$$

$$= \frac{e^2 z_i^2}{2Dr} - \frac{e^2 z_i^2 \varkappa}{3D}. \qquad (X, 34)$$

Et antud liiki ioonide arv 1 cm^3 lahuses on N_i, siis kõikide ioonide laadimistöö

$$w = \sum_i N_i w_i = \sum_i \frac{N_i e^2 z_i^2}{2Dr} - \sum_i \frac{N_i e^2 z_i^2 \varkappa}{3D}. \qquad (X, 35)$$

Lahuse lõpmatul lahjendamisel kaugeneb ioonatmosfäär tsentraalioonist, sest võrrandi (X, 31) järgi $\varkappa \to 0$, kui $m_i \to 0$.

Ioonide laadimistöö lõpmata lahjas lahuses

$$w_0 = \sum_i \frac{N_i e^2 z_i^2}{2Dr}, \qquad (X, 36)$$

sest teine summaliige avaldises (X, 35) on sel juhul võrdne nulliga. Ühendades võrrandid (X, 35, 36) ja asendades osakeste arvu N_i moolide arvuga n_i ($N_i = n_i N_A$), saame:

$$w - w_0 = -\sum_i \frac{N_A e^2 z_i^2 \varkappa n_i}{3D}. \qquad (X, 37)$$

Et kirjeldatud laadimine on pöörduv protsess, milles $P, T = const$, võib laadimistööde vahet võrdsustada vabaenergia muutusega ioonide üleviimisel lõpmata lahjast lahusest, kus iooni toime ioonatmosfääriga puudub, antud kontsentratsiooniga lahusesse

$$w - w_0 = \Delta G^*. \qquad (X, 38)$$

Avaldis (X, 38) sisaldab ioonide vastastikuse elektrilise toime vabaenergiat ΔG^*, mida on lihtne siduda partsiaalse molaarse vabaenergiaga võrrandis (X, 19):

$$\left(\frac{\partial \Delta G^*}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = \Delta \mu_i = RT \ln \gamma_i. \qquad (X, 39)$$

Avaldise (X, 37) paremas pooles esineb n_i astmenäitajaga $\frac{3}{2}$ (kui arvestada, et $\varkappa = \sqrt{n_i}$). Selle avaldise tuletamisel n_i järgi kõikide teiste komponentide moolide arvu n_j konstantsuse korral ja asendamisel võrrandis (X, 39) leiame, et

$$\ln \gamma_i = -\frac{N_A e^2 z_i^2 \varkappa}{2D\,RT}. \qquad (X, 40)$$

Pärast $\varkappa$ asendamist seosest (X, 31) ja lahustunud aine kontsentratsioonist või ioonide valentsist mittesõltuvate suuruste kokkuvõtmist saadakse i-ndat liiki ioonide aktiivsuskoefitsiendi võrrand

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}. \qquad (X, 41)$$

Suurus A on lahustile iseloomulik konstant, mis sõltub veel temperatuurist, kuid ei olene lahustunud ainest. Vesilahuste korral 25° C juures $A = 0{,}51$.

Praktiliselt tähtis on elektrolüüdi keskmise aktiivsuskoefitsiendi avaldis, mida saab otseselt kõrvutada katseandmetega. Võrrandist (X, 41) võime binaarse elektrolüüdi aktiivsukoefitsiendi avaldada kujul

$$\log \gamma_\pm = -A z_+ z_- \sqrt{I}. \qquad (X, 42)$$

Saadud võrrand väljendab Debye-Hückeli seadust. Selle abil põhjendatakse teoreetiliselt ioontugevuse reeglit ja empiirilist võrrandit (X, 18).

Debye-Hückeli teooria tuletuskäikudes on arvestatud paljusid lihtsustavaid asjaolusid, mistõttu võrrandit (X, 42) kui teooria esimest lähendusvalemit saab kasutada vaid küllalt palju lahjendatud lahuste korral. Lihtsustatud teooria vastavus katseandmetele halveneb elektrolüüdi kontsentratsiooni ja tema laengutüübi kasvades ning lahuse dielektrilise konstandi vähenedes.

Võrrandi (X, 42) tuletamisel on oletatud, et ioone võib vaadelda punktlaengutena. Arvestades teoorias ioonide lõplikke mõõtmeid, said Debye ja Hückel teise lähendusvalemi

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}, \qquad (X, 43)$$

kus B on lahustist ja temperatuurist sõltuv konstant ning a väljendab ioonide keskmist efektiivset diameetrit (kaugust ioonide vahel, millele vastab nende minimaalne potentsiaalne energia).* Vesilahuste korral võime võrrandi (X, 43) kirjutada ka lihtsamal kujul:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \qquad (X, 44)$$

sest sel juhul $aB \approx 1$. Kuigi avaldis (X, 44) ei sisalda empiirilisi konstante, kirjeldab ta hästi paljude elektrolüütide omadusi madalatel ja mõõdukatel kontsentratsioonidel ($I \leqslant 0{,}1$).

Kõrgemate kontsentratsioonide korral saab võrrandit (X, 44) parandada empiirilise liikme bI sissetoomisega:

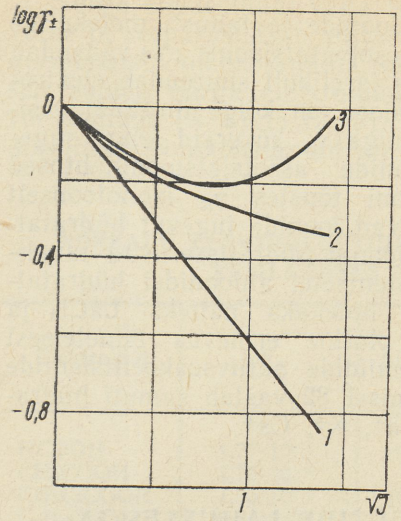
$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A z_+ z_- \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + bI. \qquad (X, 45)$$

Lisaliiget bI seletab E. Hückel keskkonna dielektrilise konstandi D muutumisega sõltuvalt ioonide elektrivälja tugevusest. Lahuse kontsentratsiooni kasvades D väheneb, sest ioonide ümber orienteerunud lahusti dipoolid reageerivad välise elektrivälja muutumisele vähem. Mainitud efekti pole veel õnnestunud lihtsamal kujul teoorias arvestada.

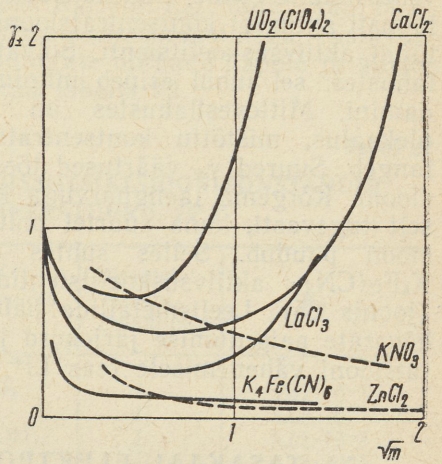
Joonisel 84 on toodud $\log \gamma_{\pm}$ võrrandite graafikud. Sirge 1 vastab lihtsamale valemile (X, 42). Ioonide mõõtmete arvestamisel

---

* Kaugus a ei ole arvutatav ioonide kristallograafilistest raadiustest. Sisuliselt on ta empiiriline suurus.



Joonis 84. Aktiivsuskoefitsiendi võrrandite graafikud.



Joonis 85. Mõningate elektrolüütide keskmised aktiivsuskoefitsiendid vesilahustes temperatuuril 25° C.

saadakse võrrandite (X, 43, 44) kohaselt kõveraga 2 kujutatud sõltuvus. Sellise kujuga kõveraid saadakse sageli ka katseliselt. Lisaliikme bI sissetoomine vastavalt võrrandile (X, 45) põhjustab $\gamma_\pm$ kasvu kõrgematel kontsentratsioonidel. Vastav kõver 3 on kogu graafikul esitatud kontsentratsioonide vahemikus üsna heas kooskõlas katseandmetega. Nii näiteks langeb võrrandist (X, 45) arvutatud $\gamma_\pm$ täpselt kokku eksperimentaalse $\gamma_\pm$ väärtusega NaCl mitmesuguste kontsentratsioonidega lahustes.

Eksperimentaalsete aktiivsuskoefitsientide kontsentratsioonist sõltuvuse graafikute põhjal võib teha mõningaid järeldusi elektrolüüdilahuste omaduste kohta. Madalatel ja mõõdukatel kontsentratsioonidel $\gamma_\pm$ alati väheneb m kasvades. Vähenemine on olulisem kõrgema laengutüübiga elektrolüütide korral (vt. joon. 85). Aktiivsuskoefitsiendi kõvera langevat osa seletatakse peamiselt ioonide omavahelise elektrostaatilise toimega. Suurema laenguarvuga ioonide vastastikune toime on eriti tugev, mis põhjustab kõrgemal kontsentratsioonil ioonide assotsiatsiooni ja ioonipaaride tekkimist. Ioonide assotsiatsioon vähendab vabade ioonide kontsentratsiooni, mistõttu elektrolüüdi aktiivsuskoefitsient väheneb tunduvalt.

Kontsentratsiooni edasisel kasvamisel $\gamma_\pm$ vähenemine aeglustub, aktiivsuskoefitsiendi kõver läbib enamasti miinimumi ja seejärel $\gamma_\pm$ suureneb. Kõrgetel kontsentratsioonidel on $\gamma_\pm$ sageli suurem ühest. Aktiivsuskoefitsiendi kõvera tõusvas osas avaldab

lahustunud aine aktiivsusele mõju ioonide ja lahusti molekulide vastastikune toime. See mõju seisneb solvatatsioonis, mis vähendab lahusti aktiivset kontsentratsiooni ja järelikult suurendab elektrolüüdi aktiivsuskoefitsienti. Solvatatsioon on kõige ilmekam vesilahustes: sel juhul esineb miinimumiga $\gamma_\pm$ kõveraid kõige sagedamini. Mittevesilahustes on ioonide assotsiatsiooninähtused ülekaalus, mistõttu kontsentratsiooni tõustes $\gamma_\pm$ monotoonselt langeb. Suured $\gamma_\pm$ väärtused tõestavad ioonide tugevat hüdratatsiooni. Kõrgema laenguarvuga katioonid hüdratiseeruvad tavaliselt tugevasti, kuna suurtel polüvalentsetel anioonidel hüdratatsioon puudub. Selles suhtes on ilmekaks näiteks $LaCl_3$ ja $K_4Fe(CN)_6$ aktiivsuskoefitsientide oluline erinevus teineteisest (joonis 85). Leelismetallide halogeniidide aktiivsuskoefitsientide kõverate paigutumise järjekord joonisel 82 vastab samuti hüdratatsiooni vähenemisele reas Li^+, Na^+, K^+, Cs^+.

XI. TASAKAAL ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES JA LAHUSTE ELEKTRIJUHTIVUS

1. ELEKTROLÜÜTIDE DISSOTSIATSIOONIKONSTANDID

Kasutades aktiivsusi, võime nii tugevate kui ka nõrkade elektrolüütide korral rakendada massitoimeseadust ja avaldada dissotsiatsiooni tasakaalukonstanti ühtse kirjutusviisi järgi. 1,1-elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandi määrab võrrand (X, 7), mida saab teisendada järgmiselt:

$$K_a = \frac{a_+ \cdot a_-}{a_2} = \frac{m_+ \cdot m_-}{m_2} \cdot \frac{\gamma_+ \cdot \gamma_-}{\gamma_2} = K_m \frac{\gamma_\pm^2}{\gamma_2}. \qquad (XI, 1)$$

K_m tähistab kontsentratsioone sisaldavat klassikalist «dissotsiatsioonikonstanti». Üks sellistest «konstantidest» on antud võrrandiga (X, 1). Keskmine aktiivsuskoefitsient $\gamma_\pm$ on sisse toodud vastavalt avaldisele (X, 14).

Elektrolüüdi mittedissotsieerunud osa aktiivsuskoefitsient γ_2 erineb ühest enamasti vähe, sest ioonide elektriväli ei mõjusta oluliselt elektriliselt neutraalsete osakeste MA käitumist. Seega on termodünaamiline dissotsiatsioonikonstant esitatav 1,1-elektrolüüdi korral kujul

$$K_a = K_m \cdot \gamma_\pm^2. \qquad (XI, 2)$$

Viimast avaldist on lihtne üldistada väljendamaks mistahes elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstanti:

$$K_a = K_m \cdot \gamma_\pm^\nu, \qquad (XI, 3)$$

kus ν on molekuli dissotsieerumisel tekkinud ioonide arv.

Nõrga elektrolüüdi väga lahjendatud lahustes on ioontugevus väike ja seepärast võib võtta $\gamma_{\pm} \approx 1$. Sel juhul kasutatakse tõelise dissotsiatsioonikonstandina suurusi K_m või K_c, mida saab otseselt siduda nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniastmega vastavalt võrranditele (X, 2) ja (X, 3). Mõningate nõrkade hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstandid on antud tabelis 22.

Tabel 22

NÕRKADE ELEKTROLÜÜTIDE DISSOTSIATSIOONIKONSTANDID VESILAHUSES TEMPERATUURIL 25° C

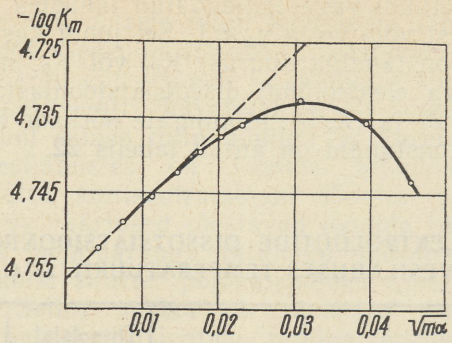
Elektrolüüt	K_a	Elektrolüüt	Dissotsiatsiooni staadium	K_a
HCOOH	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	H_2CO_3	I	$4{,}47 \cdot 10^{-7}$
CH_3COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$		II	$5{,}62 \cdot 10^{-11}$
$CH_2ClCOOH$	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$	$(COOH)_2$	I	$5{,}02 \cdot 10^{-2}$
C_6H_5COOH	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$		II	$5{,}18 \cdot 10^{-5}$
C_6H_5OH	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	H_3PO_4	I	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$
HCN	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$		II	$6{,}22 \cdot 10^{-8}$
NH_3	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$		III	$4{,}8 \cdot 10^{-13}$

Valemite (X, 16, 17) järgi võib 1,1-elektrolüüdilahuse ioontugevuse avaldada kujul $I = m\alpha$. Avaldise (XI, 2) logaritmimisel ja $\log \gamma_{\pm}$ asendamisel Debye-Hückeli võrrandist (X, 42) saadakse järgmine sõltuvus:

$$\log K_a = \log K_m - 2A\sqrt{m\alpha}\,. \qquad (XI.\,4)$$

Nõrga elektrolüüdi lahuse elektrijuhtivuse mõõtmise tulemustest on kerge määrata α ja viimase abil arvutada Ostwaldi valemist (X, 2) suurus K_m. Kui kujutada graafikul $\log K_m$ funktsioonina argumendist $\sqrt{m\alpha}$, peame võrrandi (XI, 4) järgi saama sirge, mille tõus on 2A. Vesilahuses temperatuuril 25° C on A väärtus 0,51, seega sirge tõus peaks olema 1,02. Võrrandi (XI, 4) kehtivuse iseloomustamiseks antakse joonisel 86 andmed $\log K_m$ sõltuvuse kohta suurusest $\sqrt{m\alpha}$ etaanhappe korral. Punktiirjoonel on teoreetiline tõus 1,02. Jooniselt on näha, et lahjendatud lahustes ühtivad katseandmed teooriaga hästi, kuid kõrgematel kontsentratsioonidel ilmneb kõrvalekaldumine, mis on tingitud võrrandi (X, 42) kehtivusest ainult suhteliselt väikese kontsentratsiooniga lahustes.

Joonisel 86 toodud sõltuvuse ekstrapoleerimisel lõpmatule lahjendusele saame võrrandi (XI, 4) kohaselt tõelise dissotsiat-



Joonis 86. Etaanhappe dissotsiatsioonikonstant (t=25° C).

sioonikonstandi logaritmi $\log K_a = -4{,}756$, millest $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$. See dissotsiatsioonikonstandi väärtus on väga lähedane tabelis 21 antud K_c väärtusele kõige suurema lahjenduse korral. Eeltoodu põhjal on seletatav nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooni iseloomustava suuruse K_c vähene muutumine sõltuvalt c-st (tabel 21) ioonide omavahelise toimega lahuses.

Ioonide intensiivse vastastikuse mõju tõttu peab suurus K_m tugevate elektrolüütide korral oluliselt sõltuma kontsentratsioonist, sest $\gamma_\pm$ oleneb kontsentratsioonist ja K_a on konstantne [vt. võrrand (XI, 2)]. Lahjade lahuste korral võib kasutada võrrandit (XI, 4), milles tugeva elektrolüüdi korral võetakse $\alpha = 1$, seega

$$\log K_a = \log K_m - 2A\sqrt{m}. \qquad \text{(XI, 5)}$$

2. LAHUSTUVUSKORRUTIS

Püsival rõhul ja temperatuuril on puhta aine keemiline potentsiaal konstantne. Kui tahke aine on tasakaalus oma küllastatud lahusega, peab tasakaalu termodünaamilise tingimuse järgi aine keemiline potentsiaal küllastatud lahuses olema samuti konstantne suurus.

Olgu püsival rõhul ja temperatuuril tasakaal raskesti lahustuva soola X ja tema koostisse kuuluvate ioonide X^+ ja X^- vahel lahuses

$$X\,(t) \rightleftarrows \nu_+X^+\,(l) + \nu_-X^-\,(l).$$

Termodünaamilise tasakaalu tingimuse järgi

$$\mu_x = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = const. \qquad \text{(XI, 6)}$$

Avaldame ioonide keemilised potentsiaalid nende aktiivsuste kaudu küllastatud lahuses:

$$\mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln a_+,$$

$$\mu_- = \mu_-^0 + RT \ln a_-.$$

Asetades need avaldisse (XI, 6), saame:

$$\nu_+(\mu_+^0 + RT \ln a_+) + \nu_-(\mu_-^0 + RT \ln a_-) = const. \quad \text{(XI, 7)}$$

Et ioonide standardsed keemilised potentsiaalid μ_+^0 ja μ_-^0 on konstantsed suurused ($T = const$), võib tingimuse (XI, 7) esitada ka kujul

$$\ln a_+^{\nu_+} + \ln a_-^{\nu_-} = const$$

ehk

$$a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = const. \quad \text{(XI, 8)}$$

Võrrand (XI, 8) näitab, et raskesti lahustuva soola küllastatud lahuses on dissotsiatsioonivõrrandi stöhhiomeetrilistele koefitsientidele vastavates astmetes võetud ioonide aktiivsuste korrutis antud temperatuuril alati konstantne. Seda ainele iseloomulikku konstanti nimetatakse *termodünaamiliseks lahustuvuskorrutiseks* K_l, seega

$$K_l = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{\nu}. \quad \text{(XI, 9)}$$

1,1-elektrolüüdi korral $\nu_+ = \nu_- = 1$ ja lahustuvuskorrutise avaldise võime esitada lihtsamal kujul:

$$K_l = a_+ \cdot a_- = m_+ \cdot m_- \gamma_\pm^2. \quad \text{(XI, 10)}$$

Raskesti lahustuva soola lahuses, mis ei sisalda teisi elektrolüüte, on ioonide väga väikese kontsentratsiooni tõttu lahuse ioontugevus väike ning $\gamma_\pm$ väärtuse võib lugeda võrdseks ühega. Tähistades soola lahustuvuse puhtas vees s_0-ga ja arvestades asjaolu, et 1,1-elektrolüüdi korral $m_+ = m_- = s_0$, saame:

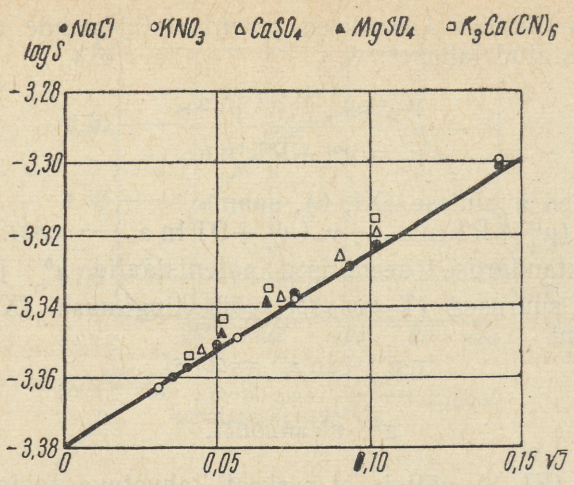
$$K_l = s_0^2. \quad \text{(XI, 11)}$$

Kui raskesti lahustuva soola küllastatud lahusele lisada elektrolüüti, millel pole ühist ooni raskesti lahustuva soolaga, peab soola lahustuvus muutuma, sest sel juhul $\gamma_\pm \neq 1$. Olgu soola lahustuvus elektrolüüti sisaldavas lahuses s. Sel juhul lahustuvuskorrutis

$$K_l = s^2 \cdot \gamma_\pm^2. \quad \text{(XI, 12)}$$

Suurus K_l ei muutu elektrolüüdi lisamisel soola küllastatud lahusele, mistõttu võrrandite (XI, 11, 12) ühendamisel saadakse

$$s_0 = s\gamma_\pm \quad \text{ehk} \quad s = \frac{s_0}{\gamma_\pm}. \quad \text{(XI, 13)}$$



Joonis 87. Elektrolüütide lisandi mõju raskesti lahustuva soola lahustuvusele.

Kui soola küllastatud lahusele lisada kõrvalist elektrolüüti, on lahuses tavaliselt $\gamma_{\pm} < 1$ ja seega soola lahustuvus suureneb võrreldes tema lahustuvusega puhtas vees. Määranud eksperimentaalselt soola lahustuvuse s lisatud elektrolüüdi manulusel, võime valemite (XI, 11, 13) abil leida selle lahuse keskmise aktiivsuskoefitsiendi

$$\gamma_{\pm} = \frac{\sqrt{K_l}}{s}. \qquad \text{(XI, 14)}$$

Debye-Hückeli teooria kehtivust kinnitavad joonisel 87 toodud katseandmed raskestilahustuva koobalti kompleksühendi (dissotsieerub 1,1-elektrolüüdina) lahustuvuse kohta mitmesuguste elektrolüütide lahjendatud lahustes. Toodud andmetest järeldub, et soola lahustuvuse suurenemise hästilahustuvate elektrolüütide lisamisel määrab eeskätt lahuse üldine ioontugevus, mitte aga lisatava elektrolüüdi spetsiifika. Eksperimentaalne log s sõltuvus ioontugevuse ruutjuurest on lähedane lineaarsele, mis tuleneb võrrandist (XI, 14) $\gamma_{\pm}$ asendamisel Debye-Hückeli seose (X, 42) järgi:

$$\log s = \frac{1}{2}\log K_l + A z_+ z_- \sqrt{I}. \qquad \text{(XI, 15)}$$

Raskesti lahustuva soolaga ühist iooni omava hästilahustuva elektrolüüdi lisamine muudab soola lahustuvust kahel põhjusel:

ühelt poolt suureneb samanimelise iooni kontsentratsioon lahuses, mis vähendab soola lahustuvust, teiselt poolt muutub lahuse keskmine aktiivsuskoefitsient ($\gamma_\pm$ vähenedes lahustuvus suureneb). Soola lahustuvust ühise iooniga 1,1-elektrolüüdi lahuses saab avaldada lahustuvuskorrutise võrrandiga

$$K_l = s(s+c)\gamma_\pm^2, \qquad \text{(XI, 16)}$$

kus c on hästilahustuva elektrolüüdi kontsentratsioon lahuses. Lahustuvuse arvutamine võrrandist (XI, 16) teadaoleva $\gamma_\pm$ korral eeldab ruutvõrrandi lahendamist. Et tavaliselt $s \ll c$, siis võib võrrandist (XI, 16) saada s arvutamiseks ka ligikaudse avaldise

$$s = \frac{K_l}{c \cdot \gamma_\pm^2}. \qquad \text{(XI, 17)}$$

3. VEE ELEKTROLÜÜTILINE DISSOTSIATSIOON. VESINIKEKSPONENT

Vesi dissotsieerub vastavalt võrrandile

$$H_2O = H^+ + OH^-,$$

mille järgi dissotsiatsioonikonstant võrdub

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}. \qquad \text{(XI, 18)}$$

Et vee dissotsiatsiooniaste on väga väike, võib vees ja lahjendatud vesilahustes võtta mittedissotsieerunud vee molekulide aktiivsuse ühega võrdseks. Vee ioonide aktiivsuste korrutist nimetatakse *vee ioonkorrutiseks:*

$$K_v = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}. \qquad \text{(XI, 19)}$$

Antud temperatuuril on K_v konstantne suurus, mis ei sõltu ei veele lisatud elektrolüütide iseloomust ega kontsentratsioonist. K_v väärtused mitmesugustel temperatuuridel on toodud tabelis 23. Võrdluseks märgime, et raske vee D_2O ioonkorrutis temperatuuril 25° C on $1{,}54 \cdot 10^{-15}$.

Tabel 23

PUHTA VEE IOONKORRUTISED

Temperatuur °C	0	10	20	25	40	100
$K_v \cdot 10^{14}$	0,113	0,292	0,681	1,008	2,917	59,0

Puhta vee ja madala ioontugevusega lahuste korral on vee ioonkorrutis avaldatav ka ioonide kontsentratsioonide korrutisena:

$$K_v = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}, \qquad (XI, 20)$$

millest temperatuuril 25° C $c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}$.

Lahuste happelisi või aluselisi omadusi saab väljendada vesinikioonide kontsentratsiooni (aktiivsuse) abil. Neutraalsetes lahustes $c_{H^+} = c_{OH^-} = \sqrt{K_v}$, mis 25° C juures annab $c_{H^+} = 10^{-7}$ *g-iooni* liitris. Et vabaneda c_{H^+} väljendamisel arvu 10 tülikast kirjutamisest mitmesugustes astmetes, pani S. Sørensen 1909. a. ette kasutada vesinikioonide kontsentratsiooni iseloomustava suurusena nn. *vesinikeksponenti* pH, mis on defineeritud vesinikioonide kontsentratsiooni (aktiivsuse) negatiivse logaritmina:

$$pH = -\log c_{H^+}. \qquad (XI, 21)$$

Neutraalses lahuses pH=7. Happelises lahuses $c_{H^+} > c_{OH^-}$, seega pH<7. Aluselises lahuses $c_{H^+} < c_{OH^-}$ ja pH>7. pH väärtuste skaala haarab tavaliselt piirkonna 0-st 14-ni. Kui aktiivsuskoefitsiendid arvestamata jätta, siis tugeva happe (näiteks HCl) 1 N lahuses pH=0 ja tugeva aluse (näiteks KOH) 1 N lahuses pH=14.

Tugevate elektrolüütide lahustes tuleb pH väljendada vesinikioonide aktiivsuse kaudu:

$$pH = -\log a_{H^+}. \qquad (XI, 22)$$

Analoogiliselt võib defineerida ka hüdroksiideksponenti:

$$pOH = -\log a_{OH^-}. \qquad (XI, 23)$$

Kasutades avaldist (XI, 19), saame kirjutada:

$$pH + pOH = -\log K_v = 14 \text{ (25° C juures)}, \qquad (XI, 24)$$

See rõhutab veel kord pH ja pOH summa (s. t. a_{H^+} ja a_{OH^-} korrutise) konstantsust kõikide vesilahuste korral antud temperatuuril.

Tugevate hapete ja aluste lahustes, milles dissotsiatsiooni võib lugeda täielikuks, arvutatakse H^+- või OH^--ioonide aktiivsused valemitest

$$a_{H^+} = c_{H^+} \cdot f_{H^+} \approx c_h \cdot f_{\pm}, \qquad (XI, 25)$$

kus c_h on happe kontsentratsioon ja $f_{\pm}$ tema keskmine aktiivsuskoefitsient, ning

$$a_{OH^-} = c_{OH^-} \cdot f_{OH^-} \approx c_a \cdot f_{\pm}, \qquad (XI, 26)$$

kus c_a on aluse kontsentratsioon ja $f_{\pm}$ tema keskmine aktiivsuskoefitsient.

Aktiivsuste määramisel mittetäielikult dissotsieerunud happe või aluse lahuses tuleb arvestada elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet α. Kui nõrga elektrolüüdi lahuse ioontugevus on väike, võib võtta aktiivsuskoefitsiendi väärtuse ühega võrdseks. Nõrga happe

$HA = H^+ + A^-$ lahuse pH arvutamisel on aluseks happe dissotsiatsioonikonstandi avaldis, mis on esitatav kujul

$$K_c = \frac{c_{H^+}^2}{c_h - c_{H^+}}. \qquad (XI, 27)$$

Ruutvõrrandi lahendamist on võimalik vältida juhul, kui hape dissotsieerub nii vähe, et c_{H^+} väärtuse võib happe üldkontsentratsiooniga c_h võrreldes arvestamata jätta. Siis leitakse c_{H^+} võrrandi lihtsustatud kuju põhjal:

$$c_{H^+} = \sqrt{K_c \cdot c_h}. \qquad (XI, 28)$$

Analoogilisi valemeid võib kasutada ka nõrga aluse $MOH = M^+ + OH^-$ lahuse OH^--ioonide kontsentratsiooni leidmiseks. Viimasest on lihtne arvutada pOH ja seejärel valemi (XI, 24) põhjal pH.

Keskkonna pH määramisel kasutatakse potentsiomeetrilisi meetodeid (vt. XII ptk.). pH määramise kolorimeetrilise meetodi aluseks on *indikaatorit* sisaldava lahuse värvuse võrdlemine värvusega, mille omandab teatava pH-ga võrdluslahus sama indikaatori lisamisel. Indikaatorid on tavaliselt orgaanilised ühendid, mille värvus muutub keskkonna pH muutumisel. Indikaatoreid võib W. Ostwaldi järgi käsitada kui nõrku happeid või aluseid, mille ioonid ja dissotsieerumata molekulid põhjustavad erinevaid lahuse värvusi. Lahuse värvus muutub pH piirkonnas, mille määrab indikaatori kui nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstandi väärtus.

4. SOOLALAHUSTE pH. HÜDROLÜÜS

Vesilahustes on enamik sooli täielikult dissotsieerunud. Peale soola MA katioonide ja anioonide esinevad lahuses veel vee dissotsiatsioonil tekkinud H^+ ja OH^-. Kui H^+ või OH^- moodustavad soola ioonidega reageerides halvasti dissotsieeruvaid ühendeid HA või MOH, muutub tavaliselt soolalahuse pH neutraalsele lahusele iseloomuliku pH väärtusega võrreldes vee dissotsiatsioonitasakaalu nihkumise tõttu. Soola reaktsiooni veega, mille tulemusena tekib nõrk hape või alus, nimetatakse *hüdrolüüsiks*. Hüdrolüüsi tõttu on nõrgast happest ja tugevast alusest tekkinud soola (näit. KCN) vesilahuse $pH > 7$, tugevast happest ja nõrgast alusest tekkinud soola (näit. NH_4Cl) vesilahuse $pH < 7$. Kõige tugevamini hüdrolüüsuvad soolad, mis on tekkinud nõrga happe ja nõrga aluse reageerimisel. Tugevale hüdrolüüsile vaatamata jääb sellise soola lahus neutraalseks, kui nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsioonikonstandid on ühesugused, nagu näiteks CH_3COONH_4 korral. Soola hüdrolüüs on neutralisatsiooni pöörd-

reaktsioon. Tugeva happe ja tugeva aluse neutralisatsioon kulgeb lõpuni ning vastavad soolad ei allu hüdrolüüsile.

Lahuse pH muutumist soola hüdrolüüsil võib selgitada järgmiste reaktsioonivõrrandite abil:

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^- \qquad (a)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+ \qquad (b)$$

$$NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH \qquad (c)$$

Koostame võrrandi (a) alusel hüdrolüüsi tasakaalukonstandi avaldise

$$K_h = \frac{a_{HCN} \cdot a_{OH^-}}{a_{CN^-}} = \frac{a_{HCN}}{a_{CN^-} \cdot a_{H^+}} a_{OH^-} \cdot a_{H^+} = \frac{K_v}{K_{HCN}}, \qquad (XI, 29)$$

milles vee aktiivsus on võetud võrdseks ühega. Nõrga happe aktiivsuskoefitsient ei erine oluliselt ühest, samuti võib võrdsustada ühega ühesuguse laenguga ioonide OH^- ja CN^- aktiivsuskoefitsientide suhte. Seega on hüdrolüüsikonstant K_h lahjendatud lahustes väljendatav võrrandiga

$$K_h = \frac{c_{HCN} \cdot c_{OH^-}}{c_{CN^-}} = \frac{\beta^2}{1 - \beta} c_s, \qquad (XI, 30)$$

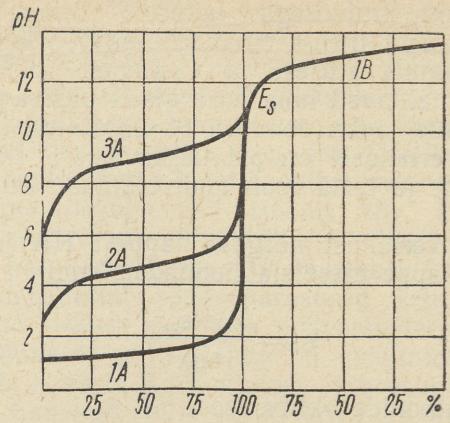
kus c_s on soola üldkontsentratsioon. Soola hüdrolüüsiaste β tähistab hüdrolüüsunud soola moolide arvu ja soola üldise moolide arvu suhet. Lahuse lahjendamisel β kasvab.

Arvutades vee ioonkorrutise ja nõrga happe dissotsiatsioonikonstandi kaudu võrrandist (XI, 29) hüdrolüüsikonstandi K_h ja leides viimase abil võrrandist (XI, 30) β, saame lihtsasti arvutada $c_{OH^-} = \beta c$ ja siit leida pH.

5. LAHUSTE PUHVEROMADUSED

Keskkonna pH-st oleneb paljude keemiliste ja biokeemiliste protsesside kulgemine. Enamik bioloogilisi vedelikke on peaaegu neutraalsed lahused. Nii näiteks on inimese vere pH tavaliselt piirides 7,3—7,4 ja seda pole võimalik oluliselt muuta ei tugeva happe ega aluse väikeste hulkade lisamisega. Keskkonna pH püsivus tagab bioloogiliste katalüüsiprotsesside normaalse kulgemise. Samuti kulgevad paljud keemilised protsessid soovitud suunas vaid teatava konstantse pH juures.

Lahuse omadust säilitada teatavat pH väärtust väikeste happe- või alusehulkade lisamisel nimetatakse puhverdusvõimeks. Viimase



Joonis 88. Mitmesuguse tugevusega hapete ja tugeva aluse neutralisatsioonikõverad (1A—1B, 2A—1B ja 3A—1B). Abstsissteljele on kantud hapete või aluse neutralisatsiooniaste.

kvantitatiivseks iseloomustamiseks kasutatakse *puhvermahtuvust* β, mis defineeritakse lahuse pH teatavaks muutmiseks vajaliku aluse või happe grammekvivalentide arvuna b. Puhvermahtuvust väljendatakse diferentsiaalvõrrandiga

$$\beta = \frac{db}{dpH}. \qquad (XI, 31)$$

Järeldusi hapete, aluste ja soolade puhverdusvõime kohta võib teha neutraliseerimiskõverate põhjal. Joonisel 88 on antud pH muutumise kõverad kolme erisuguse tugevusega happe (näit. HCl, CH_3COOH ja HCN) neutraliseerimisel tugeva alusega. Neutraliseerimiskõverate lamedates osades on süsteemil kõrge puhvermahtuvus β (β on pöördvõrdeline kõvera tõusuga). Nii on tugeva happe ja tugeva aluse kõrgema kontsentratsiooniga lahustel hea puhverdusvõime. See omadus puudub tugevast happest ja tugevast alusest tekkinud soola vesilahustel laias pH väärtuste vahemikus. Puhas nõrk hape ei ole heade puhveromadustega, kuid kui happe lahus sisaldab teataval hulgal soola, siis on süsteemi puhvermahtuvus kõrge. Lähenemisel ekvivalentpunktile hakkab pH kiiresti muutuma, seega nõrga happe ja tugeva aluse soola lahusel on β väike. Väga nõrga happe korral ei ole neutraliseerimiskõvera tõus ekvivalentpunktis E_s enam väga suur. Seepärast on vastava soola lahusel märgatav puhverdusvõime.

Kõrge puhvermahtuvusega lahuseid nimetatakse *puhverlahusteks*. Praktilist tähtsust omavad eeskätt nõrgast happest ja tema soolast (samuti alusest ja vastavast soolast) koosnevad lahused, mis võimaldavad luua praktiliselt püsiva pH-ga süsteeme pH eri piirkondade jaoks. Joonisel 88 kujutatud nõrga happe ja tema soola puhverlahusel on pH keskmiselt 5 (kõver 2A) ning väga nõrga happe ja tema soola puhverlahusel on pH keskmiselt 9 (kõver 3A).

Vaatleme puhverlahust nõrgast happest HA ja tema soolast MA. Avaldame happe dissotsiatsioonikonstandi

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

ja sellest vesinikioonide aktiivsuse

$$a_{H^+} = K_a \frac{a_{HA}}{a_{A^-}}. \qquad \text{(XI, 32)}$$

Kui happe anioone on küllaldaselt, on nõrga happe dissotsiatsioonitasakaal $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$ täiesti vasakule nihutatud, mistõttu HA tasakaalukontsentratsioon on võrdne happe üldkontsentratsiooniga c_h ja A^- kontsentratsioon täielikult dissotsieerunud soola üldkontsentratsiooniga c_s. Võttes HA aktiivsuskoefitsiendi võrdseks ühega, saame võrrandist (XI, 32)

$$a_{H^+} = K_a \frac{c_h}{c_s \cdot f_{A^-}} \qquad \text{(XI, 33)}$$

ehk

$$pH = -\log K_a + \log \frac{c_s}{c_h} + \log f_{A^-}.$$

Praktiliselt kasutatakse puhverlahuseid, mille kontsentratsioon ei ületa 0,2 mooli liitris. Seetõttu võib mitte väga täpsete arvutuste korral võtta $\log f_{A^-} \approx 0$. Sel juhul leitakse pH avaldisest

$$pH = -\log K_a + \log \frac{c_s}{c_h}. \qquad \text{(XI, 34)}$$

Nõrga happe ja tema soola segu puhverdusvõime on tingitud suure hulga mittedissotsieerunud happe molekulide HA ja soola täielikul dissotsiatsioonil tekkinud anioonide A^- olemasolust. Väikese leelisehulga lisamisel neutraliseeritakse OH^--ioonide liig tänu reaktsioonile $HA + OH^- = H_2O + A^-$. Tugeva happe lisamise tõttu lahusesse sattunud H^+-ioonid seotakse vähedissotsieeruvaks ühendiks: $H^+ + A^- = HA$. Järelikult põhjustab väikese hulga tugeva happe või aluse lisamine ainult suhte $\frac{c_s}{c_h}$ muutumist võr-

randis (XI, 34), mis suhteliselt vähe muudab pH väärtust (võrreldes selle pH muutusega, mis esineks vastava hulga tugeva happe või aluse lisamisel veele). Vee lisamisel puhversegule jääb võrrandi (XI, 34) kohaselt segu pH püsivaks.

On võimalik näidata, et nõrga happe ja tema soola puhverdusvõime on maksimaalne, kui $c_s = c_h$ ehk järelikult $pH = -\log K_a$. Sellisele süsteemile vastab happe neutraliseerimiskõvera keskmine, kõige madalama tõusuga osa (joonis 88). Etaanhappel $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, seega on puhverlahusel $CH_3COOH + CH_3COONa$ maksimaalne puhvermahtuvus pH väärtusel 4,8.

Eespool kirjeldatud seaduspärasused kehtivad ka nõrgast alusest ja tema soolast koosneva puhversüsteemi korral.

Iga individuaalne puhverlahus on kasutatav vaid kitsas pH vahemikus, mis ei ületa 2 pH ühikut. Mitmesuguse dissotsiatsioonikonstandiga hapetest, mille $\log K_a$ erinevus on keskmiselt 2 ühikut, võib koostada universaalse puhversegu kõrge puhvermahtuvusega laias pH intervallis.

Puhverlahuseid valmistatakse ka mitmealuseliste hapete eri neutralisatsiooniastmetele vastavatest sooladest. Näiteks fosfaatide segus NaH_2PO_4 ja Na_2HPO_4 on happe funktsiooniga esimese soola dissotsiatsioonil tekkinud ioon $H_2PO_4^-$, kuna happe anioon HPO_4^{2-} moodustub teise soola dissotsiatsioonil. Tähtsaks puhverlahuseks on ka bikarbonaatne segu $H_2CO_3 + NaHCO_3$, mille toimega seletatakse vere pH püsivust.

6. IOONIDE LIIKUMISKIIRUSED JA ÜLEKANDEARVUD

Üks elektrolüütide tähelepanuväärseid omadusi on nende võime juhtida elektrivoolu. Kui lahusesse viidud metallelektroodidele rakendada pinge, liiguvad katioonid elektrivälja mõjul katoodile (negatiivsele elektroodile), kuna anioonid siirduvad anoodile (positiivsele elektroodile). Ioonide liikumiskiirus sõltub nende laengust ja suurusest, elektroodidele rakendatud pingest, temperatuurist ja teistest faktoritest.

Elektrivälja tugevust lahuses väljendatakse rakendatud pinge U ja elektroodidevahelise kauguse l jagatise abil:

$$V = \frac{U}{l}. \qquad \text{(XI, 35)}$$

Iooni liikumiskiirust elektrivälja tugevusel $V = 1$ *V/cm* nimetatakse iooni *absoluutseks liikumiskiiruseks*. Katioonide ja anioonide absoluutseid liikumiskiirusi tähistatakse vastavalt u ja v. Liikumiskiirustele avaldab mõju ioonide vastastikune elektrostaatiline toime. Lahuse lahjendamisel see toime väheneb ja lõpmata suure

lahjenduse korral puudub. Seega on lõpmata lahjas lahuses ioonide absoluutsed liikumiskiirused u_0 ja v_0 maksimaalse väärtusega.

Ioonide vastastikuse toime mõju suurust nende liikumiskiirusele iseloomustab elektrijuhtivuse koefitsient f_e, mille määrab suhe

$$f_e = \frac{u+v}{u_0+v_0}. \qquad \text{(XI, 36)}$$

Elektrolüüdi kontsentratsiooni vähenemisel läheneb f_e ühele.

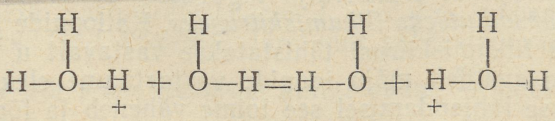
Keskkonna takistus iooni liikumisele oleneb eeskätt lahuse viskoossusest η. Temperatuuri tõustes η väheneb ja seetõttu ioonide liikumiskiirus kasvab. Mitmesuguste ioonide absoluutsed liikumiskiirused vees 25° C juures on antud tabelis 24.

Tabel 24

IOONIDE LIIKUMISKIIRUSED LÕPMATA SUURE LAHJENDUSE KORRAL ($cm^2/V \cdot s$)

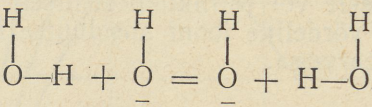
Ioon	$u_0 \cdot 10^5$	Ioon	$v_0 \cdot 10^5$
H^+	363	OH^-	205
Li^+	40,1	Cl^-	79,0
Na^+	52,0	Br^-	81,2
K^+	76,2	I^-	79,6
Ca^{2+}	61,6	NO_3^-	74,0
Ba^{2+}	66,0	SO_4^{2-}	82,7

Ioonidel H^+ ja OH^- on vesilahuses teistest ioonidest märgatavalt suurem absoluutne liikumiskiirus, mida seletatakse laengu ülekande erilise mehhanismiga H^+ ja OH^- korral. Et põhiline osa prootoni hüdratsioonisoojusest eraldub esimese veemolekuli liitumisel prootoniga, siis on alust arvata, et vesilahuses eksisteerivad oksooniumioonid H_3O^+ (lihtsuse mõttes tähistatakse neid ioone õpikus H^+-ga). Prooton võib üle hüpata ühe veemolekuli juurest teise juurde. Elektrivälja olemasolu korral toimub prootoni üleandmine ühelt vee molekulilt teisele välja suunas järgmise skeemi kohaselt:



See skeem seletabki laengu kiiret ülekannet, mis antud juhul ei ole seotud H_3O^+-iooni omaenda liikumisega. Mõnesugustes mittevesilahustes (atsetoonis, vedelas ammoniaagis) toimub laengu ülekanne H_3O^+-iooni liikumisel elektriväljas. Sel juhul on u_0 vesinikioonil praktiliselt ühesugune näiteks Na^+ liikumiskiirusega antud tingimustes.

OH^--ioonide anomaalset liikuvust elektriväljas kirjeldab vesilahuse korral järgmine skeem



Prootoni ülehüppe suund vastakult paremale on siin vastupidine OH^- liikumise suunale. Prootoni sidemeenergiate erinevuse tõttu ühendites H_2O ja H_3O^+ on prootoni ülehüppe tõenäosus kummagi skeemi korral erinev, mis seletab H_3O^+ suuremat liikumiskiirust OH^--ga võrreldes

Tabelis 24 on märkimisväärne veel asjaolu, et leeliskatioonide või halogeniidanioonide reas on kergematel ioonidel (Li^+ ja Cl^-) madalam liikumiskiirus. Tegelikult on väikeste mõõtmetega ioonid tugevasti hüdratiseerunud. Hüdratiseerunud ioon liigub aga elektrivälja toimel vee molekulide keskkonnas aeglasemalt kui mittehüdratiseerunud ioon.

Ioonide liikumiskiiruste erinevusest tingitult on eri ioonide panus üldises elektriülekandes samuti isesugune. Kiiremini liikuvad ioonid kannavad läbi lahuse suurema elektrihulga. Teatavat liiki ioonide poolt ülekantavat suhtelist elektrihulka nimetatakse vastava iooni *ülekandearvuks*.

Tähistame sümbolitega Q_+ ja Q_- binaarse elektrolüüdi ioonide poolt ülekantavad elektrihulgad ja Q-ga üldise elektrihulga $Q = Q_+ + Q_-$. Ülekandearvud on nüüd järgmised:

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q}, \quad t_- = \frac{Q_-}{Q}. \qquad \text{(XI, 37)}$$

Ioonide poolt ülekantav elektrihulk on võrdeline ioonide kontsentratsiooniga c_i, laenguarvuga z_i ja liikumiskiirusega. Seega saab avaldise (XI, 37) põhjal väljendada ülekandearvusid viisil

$$t_+ = \frac{c_+ z_+ u}{c_+ z_+ u + c_- z_- v} = \frac{u}{u+v},$$

$$t_- = \frac{c_- z_- v}{c_+ z_+ u + c_- z_- v} = \frac{v}{u+v}, \qquad \text{(XI, 38)}$$

sest lahuse elektroneutraalsuse tõttu $c_+ z_+ = c_- z_-$. On selge, et $t_+ + t_- = 1$.

Nagu ilmneb võrranditest (XI, 38), sõltub iooni ülekandearv alati mõlema lahuses oleva iooni liikumiskiirusest. Ioonide kiirust mõjustavate tegurite — temperatuuri, keskkonna viskoossuse, elektrolüüdi kontsentratsiooni muutumisel muutuvad ka ülekandearvud.

Ülekandearve ja ioonide liikumiskiirusi võib määrata näiteks liikuva piirpinna meetodil: ühtlase läbimõõduga torus oleva kahe elektrolüüdilahuse piirpinna nihkumist alalisvoolu läbijuhtimisel jälgitakse visuaalselt või refraktomeetriliselt. Ajaühikule vastav piirpinna nihe on võrdeline iooni absoluutse liikumiskiirusega ja seega ka ülekandearvuga.

7. LAHUSE ERI- JA EKVIVALENTJUHTIVUS

Elektrolüüdilahused käituvad vastavalt Ohmi seadusele, mille järgi elektrivoolu tugevus I on võrdeline rakendatud pingega U ja pöördvõrdeline takistusega R:

$$I=\frac{U}{R}=LU. \qquad (XI, 39)$$

Takistuse pöördväärtust nimetatakse elektrijuhtivuseks L.

Lahuse elektrijuhtivuse määramiseks mõõdetakse näiteks takistussilla abil elektroodide vahel oleva lahusekihi takistus R, mis on võrdeline elektroodidevahelise kaugusega l ja pöördvõrdeline elektroodide pindalaga s:

$$R=\varrho\frac{l}{s}. \qquad (XI, 40)$$

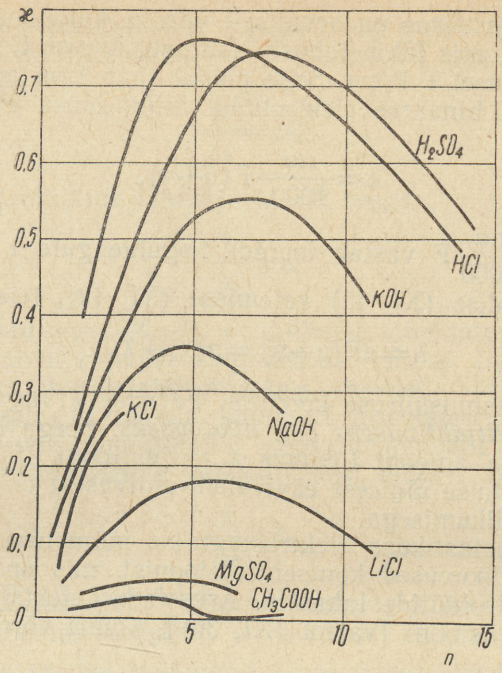
Koefitsienti ϱ nimetatakse eritakistuseks ja tema pöördväärtust $\varkappa=1/\varrho$ *erijuhtivuseks:*

$$\varkappa=L\frac{l}{s}. \qquad (XI, 41)$$

Seega on erijuhtivus 1-*cm* servapikkusega lahusekuubi elektrijuhtivus siimensites.

Erijuhtivus oleneb suurel määral 1 cm^3 lahuses olevate ioonide hulgast, seega ka lahuse kontsentratsioonist. Lahjendatud lahustes kasvab $\varkappa$ sageli võrdeliselt kontsentratsiooniga. Tugevate elektrolüütide kõrgema kontsentratsiooniga lahustes väheneb $\varkappa$ ioonide omavahelise toime ja lahuse viskoossuse kasvu tõttu. Nõrkade elektrolüütide korral on erijuhtivuse vähenemise peamiseks põhjuseks dissotsiatsiooniastme vähenemine kontsentratsiooni kasvades. Joonisel 89 on toodud näiteid $\varkappa$ sõltuvuse kohta kontsentratsioonist mitmesuguste elektrolüütide vesilahustes.

Et erijuhtivus on üsna keerukas olenevuses elektrolüüdi kontsentratsioonist, on otstarbekam väljendada elektrijuhtivust elekt-



Joonis 89. Mõnede elektrolüütide vesilahuste erijuhtivuse olenevus normaalsest kontsentratsioonist temperatuuril 18° C.

rolüüdi teatava hulga (näiteks 1 grammekvivalendi) kohta. *Ekvivalentjuhtivus* λ on arvuliselt võrdne lahusekihi elektrijuhtivusega, kui teineteisest 1 *cm* kaugusel asuvate paralleelsete plaatelektroodide vahel on lahusehulk, milles on üks grammekvivalent elektrolüüti. Et erijuhtivusest ekvivalentjuhtivust saada, tuleb esimest korrutada lahuse ruumalaga V cm^3, milles on 1 g-ekvivalent lahustunud ainet, seega

$$\lambda = V\varkappa = \frac{1000\varkappa}{n}, \qquad \text{(XI, 42)}$$

kus n on lahuse normaalsus.

Elektrihulk on võrdne voolutugevuse ja aja t korrutisega:

$$Q = It = LUt. \qquad \text{(XI, 43)}$$

Võrranditest (XI, 41) ja (XI, 43) tuleneb avaldis

$$Q = \varkappa s \frac{U}{l} t, \qquad \text{(XI, 44)}$$

mille järgi erijuhtivus on arvuliselt võrdne kulonites väljendatud elektrihulgaga, mis läbib lahuse ristlõiget 1 cm^2 1 sekundi jooksul väljatugevusel 1 *V/cm*. Selle põhjal saab koostada ühevalentsete ioonidega binaarse elektrolüüdi erijuhtivuse avaldise

$$\varkappa = \frac{n\alpha}{1000} \cdot F(u+v), \qquad \text{(XI, 45)}$$

kus suurus $\frac{n\alpha}{1000}F$ vastab ioonide kogulaengule 1 cm^3 lahuses. Asetades avaldise (XI, 45) valemisse (XI, 42), leiame, et

$$\lambda = \alpha F(u+v) = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-). \qquad \text{(XI, 46)}$$

Absoluutse liikumiskiiruse korrutist Faraday arvuga nimetatakse *iooni ekvivalentjuhtivuseks* ehk *liikuvuseks*. Seega katiooni liikuvus $\lambda_+ = Fu$ ja aniooni liikuvus $\lambda_- = Fv$. Iooni liikuvus näitab, milline osa lahuse üldisest ekvivalentjuhtivusest on seotud antud liiki ioonide liikumisega.

Ioonide vastastikuse elektrostaatilise mõjustuse tõttu sõltuvad ioonide liikuvused kontsentratsioonist, mis on eriti ilmekas tugevate elektrolüütide lahustes. Arvestades elektrijuhtivuse koefitsiendi definitsiooni [valem (XI, 36)], võime võrrandi (XI, 46) esitada kujul

$$\lambda = \alpha f_e F(u_0+v_0) = \alpha f_e(\lambda_0^+ + \lambda_0^-). \qquad \text{(XI, 47)}$$

λ_0^+ ja λ_0^- tähistavad maksimaalseid liikuvusi, mis vastavad lõpmata suurele lahjendusele.

Kui elektrolüüdi kontsentratsioon läheneb nullile, saavad α ja f_e võrdseks ühega ning λ ekvivalentjuhtivusega lõpmata suure lahjenduse korral λ_0. Sel juhul tuletame võrrandist (XI, 47) lihtsa seose

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-, \qquad \text{(XI, 48)}$$

mis väljendab K. W. Kohlrauschi *ioonide sõltumatu liikumise seadust*. Selle seaduse järgi liiguvad ioonid lõpmata lahjas lahuses üksteisest sõltumatult ja seepärast on λ_0 võrdne ioonide liikuvuste summaga. Valemi (XI, 48) põhjal saab leida λ_0 tabelites toodud ioonide liikuvustest lõpmata suure lahjenduse korral.* Ioonide liikuvuste aditiivsus on aluseks ka elektrolüüdi λ_0 arvutamisel teiste elektrolüütide λ_0 väärtustest, näiteks

$$\lambda_0(CH_3COOH) = \lambda_0(HCl) + \lambda_0(CH_3COONa) - \lambda_0(NaCl). \qquad \text{(XI, 49)}$$

* Kuigi suurust λ_0 nimetatakse ekvivalentjuhtivuseks lõpmata suure lahjenduse korral, ei ole ta üldse seotud puhta lahusti elektrijuhtivusega. Täpsete andmete korral on lahuse juhtivusest lahutatud lahusti juhtivuse parandus.

Antud kontsentratsioonile vastava ekvivalentjuhtivuse λ ja maksimaalse ekvivalentjuhtivuse λ_0 suhe on avaldatav võrranditest (XI, 47, 48)

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha f_e. \qquad \text{(XI, 50)}$$

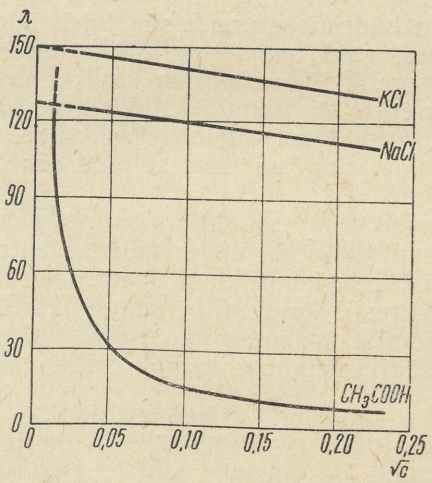
Nõrkade elektrolüütide lahustes $f_e \approx 1$, seega

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha,$$

mis ühtib avaldisega (X, 6). Praktiliselt täheldatud nõrga elektrolüüdi ekvivalentjuhtivuse suurenemine lahuse lahjenemisel on seega tingitud dissotsiatsiooniastme kasvust. Tugevaid elektrolüüte võib enamasti lugeda täielikult dissotsieerunuiks ($\alpha \approx 1$). Ekvivalentjuhtivuse muutumine kontsentratsiooni muutudes on sel juhul tingitud ioonide vastastikusest mõjust ning

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = f_e. \qquad \text{(XI, 51)}$$

Katseandmetest ilmneb oluline erinevus λ kontsentratsioonist sõltuvuse iseloomus tugevate ja nõrkade elektrolüütide korral. Joonisel 90 on toodud mõningad eksperimentaalsed λ, $\sqrt{c}$ sõltuvused. Tugevatel elektrolüütidel on λ olenevus kontsentratsiooni ruutjuurest madala c korral lähedane lineaarsele, kusjuures vastava sirge tõus on eri 1,1-elektrolüütidel peaaegu ühesugune.



Joonis 90. Tugevate ja nõrkade elektrolüütide ekvivalentjuhtivus temperatuuril 25° C.

Antud juhul on kerge leida suurust λ_0 sirge pikendamisel null-kontsentratsioonini.

Kontsentratsiooni mõju ekvivalentjuhtivusele väljendab K. W. Kohlrauschi esitatud empiiriline võrrand

$$\lambda = \lambda_0 - a\sqrt{c}, \qquad \text{(XI, 52)}$$

kus $a = const.$

Nõrga elektrolüüdi (näit. CH_3COOH) dissotsiatsiooniaste kasvab oluliselt lahuse lahjendamisel, mistõttu ka λ muutub tugevasti. λ_0 leidmine sõltuvuse ekstrapoleerimisel lõpmatule lahjendusele ei ole seetõttu põhjendatud. Nõrga elektrolüüdi korral tuleb λ_0 arvutada näiteks valemite (XI, 48, 49) abil.

8. ELEKTROLÜÜTIDE ELEKTRIJUHTIVUSE TEOORIA

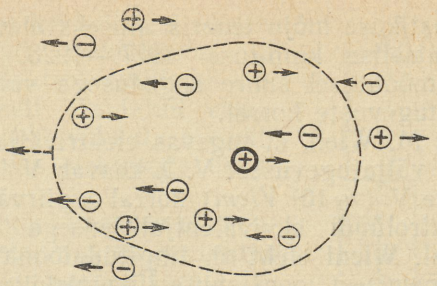
Ioonide vastastikust mõju elektrijuhtivuses arvestab elektrijuhtivuse koefitsient f_e, mida saab määrata katseandmetest. Debye—Hückeli teooria rakendamine annab võimaluse teoreetiliselt põhjendada koefitsienti f_e ja tugeva elektrolüüdi ekvivalentjuhtivuse sõltuvust kontsentratsioonist. Elektrijuhtivuse koefitsient arvestab ioonide vastastikust mõju niisuguses mittetasakaalulises protsessis, nagu seda on elektrivoolu läbijuhtimine lahusest, mille poolest ta erineb tasakaalulisest aktiivsuskoefitsiendist f. Seetõttu vajab elektrijuhtivuse käsitlemine iseseisvat teooriat, mis tugineb kujutlusele ioonatmosfäärist (vt. X, 4).

Vastasmärgiliste laengute tõttu liiguvad tsentraalioon ja ioonatmosfäär välise elektrivälja toimel vastupidistes suundades. Et kõik ioonid on hüdratiseerunud, siis tuleb ioonil liikuda mitte liikumatus lahuses, vaid temale vastuliikuvas keskkonnas. Selle tagajärjel iooni tegelik liikumiskiirus keskkonna suhtes suureneb ja järelikult suureneb ka liikumist takistav hõõrdumisjõud võrreldes hõõrdumisjõuga iooni liikumisel ideaalses lahuses. Ioonatmosfääri olemasolust tingitud esimest pidurdusefekti nimetatakse *elektroforeetiliseks.*

Teine pidurdusefekt on seotud ioonatmosfääri asümmeetrilise paigutumisega tsentraaliooni ümber välise elektrivälja olemasolu korral. Ioonatmosfäär tekib liikuva tsentraaliooni ees ja kaob selle taga küll kiiresti, kuid mitte silmapilkselt. Ioonatmosfääri tekkimist ja kadumist iseloomustab relaksatsiooniaeg τ_r, mida võib 1,1-elektrolüüdi vesilahuse korral väljendada lihtsal kujul

$$\tau_r = \frac{10^{-10}}{c}, \qquad \text{(XI, 53)}$$

kus c on elektrolüüdi kontsentratsioon. Lõpliku relaksatsiooniaja olemasolu tõttu on ioonatmosfäär deformeerunud (joonis 91), tema laengukese on liikuvast tsentraalioonist tagapool, mistõttu



Joonis 91. Tsentraaliooni ja ioonatmosfääri liikumine elektriväljas.

iooni liikumine on pidurdatud. Seda pidurdusefekti nimetatakse *relaksatsiooniliseks.*

Lähtudes kujutlusest, et iooni ühtlasel liikumisel on liikumapanev elektriline jõud tasakaalustatud iooni liikumist pidurdavate jõudude summaga, tuletasid P. Debye, E. Hückel ja L. Onsager 1926. a. ekvivalentjuhtivuse võrrandi, mis täielikult dissotsieerunud 1,1-elektrolüüdi lahuse korral antakse kujul

$$\lambda = \lambda_0 - (A + B\lambda_0)\sqrt{c}. \qquad (XI, 54)$$

Konstandid A ja B on iseloomulikud lahustile ja katsetemperatuurile.

Võrrand (XI, 54) võimaldab põhjendada Kohlrauschi empiirilist ruutjuure reeglit ja arvutada konstanti a võrrandis (XI, 52). Lihtsustatud teooria on katsega kooskõlas kontsentratsioonini 0,1 M (1,1-elektrolüüt). Suuremate kontsentratsioonide ja ioonide kõrgema valentsi korral põhjustab olulisemaid kõrvalekaldumisi teooriast asjaolu, et teooria ei võta arvesse ioonide assotsiatsiooni. Ioonipaaride tekkimise tõttu väheneb λ kontsentratsiooni suurenedes kiiremini, kui see tuleneks võrrandist (XI, 54). Madalama dielektrilise läbitavusega keskkondades muutub kõrgetel kontsentratsioonidel osa ioonipaaridest kolmest ioonist koosnevateks kompleksideks — ioonikolmikuteks. Et erinevalt ioonipaaridest võtavad ioonikolmikud osa elektri ülekandest, siis peab nende tekkimisega kaasas käima λ suurenemine. Mittevesilahustes esinevadki λ, c sõltuvuse kõveratel sagedasti miinimumid, mida seletatakse ioonide assotsiatsiooniga.

Lahuste elektrijuhtivuse andmed on üldiselt saadud mõõtmistel vahelduvvooluga,* mille sagedus on suurusjärgus 10^3 *Hz.* Vahelduv elektriväli lahuses on mõõtmise ajal üsna nõrk.

* Vahelduvvoolu kasutamine on dikteeritud vajadusest ära hoida lahuse elektrolüüsi ja elektroodide polariseerumist lahusekihi takistuse mõõtmisel.

Ioonide vastastikuse mõju teooria aluseks olev ioonatmosfääri hüpotees sai katselise kinnituse 1927.—1928. aastal lahuste elektrijuhtivuse mõõtmisel suure sagedusega vahelduvvoolu abil ja kõrgete väljatugevuste korral.

Esmalt leidis M. Wien, et tugevas elektriväljas oleneb lahuse elektrijuhtivus λ väljatugevusest V: λ kasvab V kasvades ja saavutab väga kõrge V ($\sim 10^5$ *V/cm*) korral λ piirväärtuse, mis langeb kokku elektrolüüdi ekvivalentjuhtivusega lõpmata suure lahjenduse korral. Wieni efekt on tingitud ioonatmosfääri pidurdava mõju vähenemisest iooni suure liikumiskiiruse korral. Väga kõrgel väljatugevusel saavutab ioon sellise liikumiskiiruse, mis võimaldab tal väljuda ioonatmosfäärist ja liikuda lahuses teiste ioonide olemasolust tingitud elektroforeetilist või relaksatsioonilist pidurdusjõudu tundmata. Lahuse kontsentratsioonist olenemata saadakse sel juhul ekvivalentjuhtivuseks λ_0 väärtus. Lihtne arvutus näitab, et 0,1 N lahuses on iooni liikumiskiirus väljatugevusel 10^5 *V/cm* niisugune, mis võimaldab tal relaksatsiooniaja 10^{-9} *s* vältel läbida ioonatmosfääri efektiivsele paksusele vastava teepikkuse (10^{-7} *cm*). Seega on oletus iooni liikumise kohta tugevas elektriväljas ilma ioonatmosfäärita täiesti põhjendatud.

Suure sagedusega vahelduvvoolu kasutamise korral ei vaheta ioonid lahuses oma asukohta, vaid võnguvad teatava tasakaaluasendi ümber paralleelselt välja suunaga. Ioonatmosfäär jääb sel juhul sümmeetriliseks ja relaksatsiooniline pidurdusefekt praktiliselt kaob. Nii ennustasid P. Debye ja H. Falkenhagen λ vahelduvvoolu sagedusest sõltuvuse efekti olemasolu, mida hiljem kinnitasid ka katsed.

XII. ELEKTROMOTOORSED JÕUD JA ELEKTROODIPOTENTSIAALID

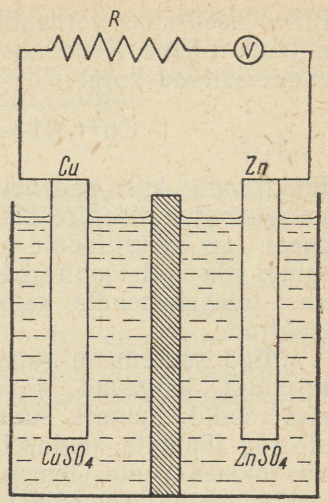
1. ELEKTROKEEMILINE ELEMENT

Kui elektrolüüdilahust läbib alalisvool, siis kaasneb sellega elektrokeemiliste reaktsioonide kulgemine elektroodi ja lahuse kokkupuute pinnal. Elektrokeemiliste reaktsioonide tagajärjel laguneb elektrolüüt voolu läbijuhtimisel keemiliselt, mistõttu seda protsessi nimetatakse *elektrolüüsiks*. On tuntud ka vastupidine nähtus, mille korral iseeneslikud elektrokeemilised protsessid kahel elektrolüüdilahusesse paigutatud elektroodil põhjustavad elektrivoolu välisahelas. Seadist, milles tekib elektrivool keemilise muundumise energia arvel, nimetatakse *elektrokeemiliseks elemendiks* (ka galvaanielemendiks).

Elektrokeemilises elemendis toimub redoksreaktsioon, kuid eri-

nevalt tavalistest keemilistest süsteemidest kulgevad reduktsioon ja oksüdatsioon elektrokeemilises elemendis ruumiliselt eraldatud elektroodidel, mis loobki võimaluse elektrivoolu tekkimiseks elektroode ühendavas juhtmes.

Paljudel juhtudel kaasneb elemendi töötamisega summaarne keemiline muundumine, mida saab määrata juhul, kui arvestatakse kõiki elemendi üksikosades kulgevaid protsesse. Selliseid elemente nimetatakse *keemilisteks.* Teist tüüpi elementides ei esine summarset keemilist reaktsiooni, sest ühel elektroodil kulgeb sel juhul pärisuunaline, teisel aga temale vastassuunaline reaktsioon. Kui elemendi elektroodid asetsevad erisuguse kontsentratsiooniga lahustes, tekib vool energia arvel, mis vabaneb aine ülekandumisel suurema kontsentratsiooniga lahusest väiksema kontsentratsiooniga lahusesse. Selliseid elemente nimetatakse *kontsentratsioonilisteks.*



Joonis 92. Vask-tsinkelemendi skeem.

Keemilise galvaanielemendi näitena vaatleme Danielli elementi, mis koosneb $CuSO_4$ lahusesse sukeldatud vaskelektroodist ja $ZnSO_4$ lahuses olevast tsinkelektroodist (joonis 92). Lahused on teineteisest eraldatud poorse vaheseinaga, mis takistab nende segunemist, kuid võimaldab ioonidel liikuda ühe elektroodi ruumist teise. Skemaatiliselt võib vask-tsinkelementi kirjutada järgmiselt:

$$Zn \mid ZnSO_4 \,\vdots\, CuSO_4 \mid Cu.$$

Kui elektroodid omavahel ühendada, näitab välisahelasse lülitatud mõõteriist V (joonis 92) voolu, mis on suunatud vaskelektroodilt tsinkelektroodile (elektronid liiguvad tsingilt vasele). Vastavalt voolu suunale välisahelas on antud elemendis vask positiivseks ja tsink negatiivseks elektroodiks.

Elektrivoolu allikaks elemendis on metallelektroodide ja elektrolüüdilahuste kokkupuutepindadel kulgevad elektrokeemilised reaktsioonid. Positiivsel elektroodil lähevad vaskioonid lahusest üle metallifaasi (vase sadenemine):

$$Cu^{++}\,(l) + 2\bar{e} = Cu^{++} \cdot 2\bar{e}\,(t), \qquad (a)$$

negatiivsel elektroodil siirduvad tsinkioonid lahusesse:

$$Zn^{++}\,2\bar{e}\,(t) = Zn^{++}\,(l) + 2\bar{e}, \qquad (b)$$

Liites need kaks võrrandit ja vaadeldes tahke faasi osakesi aatomitena, saame elemendis kulgeva summaarse reaktsiooni võrrandi esitada kujul

$$Cu^{++}(l)+Zn(t)=Cu(t)+Zn^{++}(l). \qquad (c)$$

Elektroodi, kus sadenevad metallioonid (või toimub üldiselt mingi reduktsioonireaktsioon), nimetatakse katoodiks ja elektroodi, kus metallioonid siirduvad lahusesse (või toimub üldjuhul mingi oksüdatsioonireaktsioon), nimetatakse anoodiks. Seega on vask-tsinkelemendis katoodiks vaskelektrood ja anoodiks tsinkelektrood.

Mida suurem on välisahela takistus R (joonis 92), seda aeglasemalt kulgevad reaktsioonid elektroodidel. Kui ühendada elektroodid lõpmata suure takistuse kaudu, siis kulgevad reaktsioonid lõpmata aeglaselt ja element töötab *pöörduvalt*. Pöörduvus oleneb peale elementi läbiva voolu tugevuse veel kulgevate reaktsioonide iseloomust. Praktilist tähtsust omavad elemendid (näiteks Danielli element) töötavad pöörduvalt ainult väga nõrga voolu korral, tugeva voolu läbimisel aga töötab iga elektrokeemiline element mittepöörduvalt.

Pöörduvalt töötava elemendi korral muundub kogu keemilise reaktsiooni vabaenergia elektrienergiaks. Mõõtmisel saadakse sel juhul maksimaalne elektroodidevaheline pinge, mida nimetatakse *elektromotoorseks jõuks*. Pöörduvalt töötavat elementi iseloomustab kindel elektromotoorse jõu väärtus, mis on oma olemuselt termodünaamiline suurus. Elektromotoorse jõu mõõtmiseks sobib hästi nn. kompensatsioonimeetod. Elemendi elektromotoorse jõu võimalikult täpsel kompenseerimisel välise pingega on mõõtmise ajal elementi läbiv vool viidud miinimumini, mistõttu enamik elektrokeemilisi reaktsioone on praktiliselt pöörduvad. Pöörduvad reaktsioonid võivad kulgeda päri- või vastassuunas olenevalt sellest, kas elemendi elektromotoorset jõudu kompenseeriv väline pinge on temast väiksem või suurem.

Mittepöörduvalt töötava elemendi klemmipinge on väiksem termodünaamilisest elektromotoorsest jõust elemendi sisemise oomilise pingelanguse ja eriti elektroodide polarisatsiooni tõttu. Erinevalt elektromotoorsest jõust sõltub klemmipinge mõõtmisviisist ja muutub tihti ka ajaliselt.

2. ELEKTROKEEMILISE ELEMENDI TERMODÜNAAMIKA

Elektrivoolu töö pöörduvas elektrokeemilises elemendis avaldub elektromotoorse jõu E ja ülekantud laengu zF korrutisena:

$$w'_{maks}=zFE, \qquad (XII, 1)$$

kus z on reaktsiooni elementaaraktist osavõtvate elektronide arv. Et elektriline töö saadakse püsiva rõhu ja temperatuuri juures, siis on see arvuliselt võrdne Gibbsi vabaenergia muutusega elemendis toimuva keemilise reaktsiooni tõttu, seega

$$\Delta G = -zFE. \qquad \text{(XII, 2)}$$

Järelikult saab keemilise reaktsiooni vabaenergiat leida laengute ülekande elektrilise töö abil, mille arvutamine ei valmista raskusi, kui on teada E. Elektrokeemiliste mõõtmiste suure täpsuse tõttu on elektromotoorsete jõudude kaudu määratud ΔG väärtused tunduvalt täpsemad teistel meetoditel leitud ΔG väärtustest.

Et ΔG tuletis temperatuuri järgi on võrdne entroopia muutusega ΔS [vt. (VI, 26)], saame elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsiendist arvutada elemendis toimuva reaktsiooniga seotud ΔS:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(XII, 3)}$$

Reaktsioonientalpia arvutatakse avaldisest

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

mis ΔG ja ΔS asendamisel eelmistest võrranditest omandab kuju

$$\Delta H = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p. \qquad \text{(XII, 4)}$$

Et võrrand (XII, 4) on otseselt tuletatav Gibbs-Helmoltzi võrrandist (VI, 27), nimetatakse nii ka võrrandit (XII, 4).

Uurides elektrokeemiliste elementide termodünaamikat, tuli füüsik W. Thomson 1851. a. järeldusele, et elemendis muutub kogu «reaktsioonisoojus» elektrienergiaks. Nagu näitab võrrand (XII, 4), on elemendi pöörduval töötamisel saadava elektrienergia zFE ja vastava keemilise reaktsiooni soojusefekti ΔH vaheline seos tunduvalt keerukam ning oleneb elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsiendist. Võivad aset leida järgmised olukorrad.

a. Kui $(\partial E/\partial T)_p = 0$, siis $\Delta H = -zFE$, mis kooskõlas Thomsoni järeldusega tähendab, et kogu keemilises reaktsioonis vabanev energia muutub elektrienergiaks.

Nulliga võrdse elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsiendiga elemente ei tunta. Väga väike temperatuurikoefitsient $(\partial E/\partial T)_p = -4 \cdot 10^{-5}$ *V/kraad* on Westoni normaalelemendil, mille ehitust peegeldab skeem

$$(-)\,(Hg)\,Cd\,|\,CdSO_4\ (1)\,|\,Hg_2SO_4\ (t)\,|\,Hg\,(+).$$

Westoni elementi kasutatakse tavaliselt võrdluselemendina elektromotoorsete jõudude mõõtmisel.

b. Tavaliselt on elektrokeemiliste elementide korral

$(\partial E/\partial T)_p < 0$. Sel juhul muutub elektrienergiaks vaid üks osa reaktsioonientalpiast, kuna teine osa süsteemi entalpia vähenemisest eraldub elemendis soojusena:

$$\Delta H = -zFE + q_1, \qquad \text{(XII, 5)}$$

kus q_1 tähistab seotud energia ($T\Delta S$) muutumise arvel eraldunud soojushulka $[q_1 = zFT(\partial E/\partial T)_p < 0]$. Eralduva soojuse arvel tõuseb elemendi töötamisel tema temperatuur, kui soojusvahetus ümbrusega ei ole hea.

Näitena vaatleme Danielli elementi. Eksperimentaalselt on mõõdetud elemendi elektromotoorse jõu väärtuseks temperatuuril 15° C 1,09337 *V*. Seega elektriline töö

$$w'_{maks} = zFE = 1{,}09337 \cdot 2 \cdot 96\,500 \cdot 0{,}239 = 50\,435 \; cal.$$

Üleminekuteguri 0,239 dimensioon on *cal/J*.

Kalorimeetriliselt määratud reaktsiooni $Cu^{++} + Zn = Cu + Zn^{++}$ soojusefekt $\Delta H = -55\,189$ *cal*. Nüüd saame võrrandi (XII, 4) põhjal leida elemendi töötamisel eralduva soojushulga $q_1 = -4\,754$ *cal* ja sellest arvutada elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsiendi $(\partial E/\partial T)_p \approx -3{,}6 \cdot 10^{-4}$ *V/deg*. Viimase suuruse mõõdetud väärtus on $-4{,}3 \cdot 10^{-4}$ *V/deg*. Mõõdetud E ja $(\partial E/\partial T)_p$ väärtustest võrrandi (XII, 4) põhjal leitud ΔH suurus on $-55\,145$ *cal*. Seega on ΔH elektrokeemilise ja kalorimeetrilise määramise tulemused kooskõlas.

c. Üksikjuhtudel on elemendi elektromotoorse jõu temperatuurikoefitsient positiivne. See tähendab, et maksimaalne elektriline töö võib olla isegi suurem kui süsteemi entalpia vähenemine elemendis kulgevas keemilises reaktsioonis. Sel juhul saadakse elektrienergiat ka neeldunud soojusest q_2:

$$\Delta H = -nFE + q_2, \qquad \text{(XII, 6)}$$

kus $q_2 > 0$. Sellise elemendi töötamisel soojus neeldub ja aeglase soojusvahetuse korral ümbrusega jahtub element töötamisel.

Reaktsioonide võimalikkus elektrokeemilises elemendis näitab perspektiivi ühe inimkonda pikemat aega erutanud probleemi lahendamisel. Jutt on kütuse keemilise energia vahetust muutmisest elektrienergiaks. Arvutus näitab, et pöörduv elektrokeemiline element, milles kulgeb reaktsioon $C + O_2 = CO_2$, muudab elektrienergiaks 99,75% põlemisenergiast, sel ajal kui soojuselektrijaamades on kütuse põlemise energia kasutamise aste palju madalam. Nüüdisajal pööratakse üha suurt tähelepanu kütuse keemilist energiat vahetult elektrienergiaks muutvate kütuseelementide loomisele ja täiustamisele.

3. ELEMENDI ELEKTROMOTOORNE JÕUD JA REAKTSIOONI TASAKAALUKONSTANT

Termodünaamikast on teada, et vabaenergia muutus pöörduvalt kulgevas keemilises reaktsioonis konstantse P ja T korral määratakse reaktsiooni isotermi võrrandiga (IX, 15):

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{\Pi a_j}{\Pi a_i}, \qquad \text{(XII, 7)}$$

kus K_a on reaktsiooni termodünaamiline tasakaalukonstant ning Πa_j ja Πa_i tähistavad reaktsiooni produktide ja lähteainete aktiivsuste korrutisi.

Võrrandite (XII, 2) ja (XII, 7) põhjal saab koostada pöörduva elektrokeemilise elemendi elektromotoorse jõu avaldise

$$E = \frac{RT}{zF}\left(\ln K_a - \ln \frac{\Pi a_j}{\Pi a_i}\right). \qquad \text{(XII, 8)}$$

Antud reaktsiooni korral on K_a püsival rõhul ja temperatuuril konstantne. Järelikult võime võrrandi (XII, 8) ümber kirjutada järgmiselt:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\Pi a_j}{\Pi a_i}, \qquad \text{(XII, 9)}$$

kus

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \qquad \text{(XII, 10)}$$

Konstanti E^0 nimetatakse elemendi *standardseks elektromotoorseks jõuks*. Ta määrab elektromotoorse jõu väärtuse, kui elemendis kulgevast reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsused on võrdsed ühega.

Temperatuuril 25° C on logaritmieelse kordaja väärtus võrrandis (XII, 10)

$$\frac{RT}{zF} \cdot 2{,}3 = \frac{8{,}314 \cdot 298 \cdot 2{,}3}{z \cdot 96\,500} = \frac{0{,}059}{z}\ (\text{V}). \qquad \text{(XII, 11)}$$

Standardse elektromotoorse jõu avaldise

$$E^0 = \frac{0{,}059}{z} \log K_a \qquad \text{(XII, 12)}$$

põhjal on võimalik leida elektrokeemilistes elementides kulgevate reaktsioonide tasakaalukonstante.

Danielli elemendil (joon. 92) on E^0 väärtus temperatuuril 25° C

võrdne 1,100 *V*-ga. Seega on reaktsiooni (c) (lk. 302) tasakaalukonstant arvutatav avaldisest

$$1{,}100 = \frac{0{,}059}{2} \log K_a,$$

millest $K_a = 1{,}7 \cdot 10^{37}$. Kui arvesse võtta, et puhta metalli aktiivsused on võrdsed ühega, siis annab K_a otseselt ioonide aktiivsuste suhte tasakaaluolekus: $a_{Zn^{++}}/a_{Cu^{++}} = 1{,}7 \cdot 10^{37}$. Seega võivad Cu ja Zn lahuses olla tasakaalus vaid sel juhul, kui Cu^{++}-ioonide kontsentratsioon lahuses on tühiselt väike võrreldes Zn^{++} kontsentratsiooniga.

Üldiselt, mida suurem on tasakaalukonstant, seda tugevamini on väljendatud elektroni ülemineku tendents ühelt elektroodilt teisele elektrokeemiliste reaktsioonide tagajärjel ja seda suurem on elemendi elektromotoorne jõud. E^0 negatiivne väärtus näitab, et voolu tegelik suund välisahelas on vastupidine skeemi kirjutusviisist tulenevale suunale *.

Näitena selgitame veel raud(III)ioonide redutseerimist $SnCl_2$-ga, mis toimub vastavalt reaktsioonivõrrandile

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}.$$

Reaktsioon võib kulgeda redokselektroodidega elektrokeemilises elemendis

$$Pt|Sn^{2+}, Sn^{4+}\,\|\,Fe^{2+}, Fe^{3+}|Pt,$$

kus plaatinaelektroodide vaheline elektromotoorne jõud iseloomustab süsteemide Sn^{2+}, Sn^{4+} ja Fe^{2+}, Fe^{3+} redoksomaduste erinevust. Temperatuuril 25° C on toodud elemendi korral $E^0 = 0{,}62$ *V*, seega

$$0{,}62 = \frac{0{,}059}{2} \log K_a$$

ja $K_a = 1 \cdot 10^{21}$. Tasakaalukonstandi kõrge väärtus tähendab, et $SnCl_2$ lisamisel $FeCl_3$ lahusele taandub viimane $FeCl_2$-ks täielikult.

Standardse elektromotoorse jõu E^0 väärtuse teadmine on oluline mitmesugustes füsiko-keemilistes arvutustes. Võrrandist (XII, 9) võib E^0 defineerida elemendi elektromotoorse jõuna, kui reagentide aktiivsused a_i ja a_j on võrdsed ühega. Elektrokeemia annab täpse meetodi suuruse E^0 ja aktiivsuskoefitsientide määramiseks.

---

* Rahvusvahelise kokkuleppe kohaselt vastab skeemile

$$(-)Zn|ZnSO_4\,\|\,CuSO_4|Cu(+)$$

E positiivne väärtus, kui aga skeem on kirjutatud viisil

$$(+)Cu|CuSO_4\,\|\,ZnSO_4|Zn(-),$$

siis on E negatiivne.

Vaatleme elementi

$$(Pt)H_2\ (g)\,|HCl\ (l)\,|AgCl\ (t)\,|Ag,$$

mis koosneb HCl lahuses olevast vesinikelektroodist (plaatinast alusel) ja hõbe-hõbekloriidelektroodist. Elemendis kulgeva summaarse reaktsiooni võrrandit on võimalik leida üksikutel elektroodidel toimuvate reaktsioonide võrrandite summeerimisel:

$$\frac{1}{2}H_2 = H^+ + \bar{e}$$

$$AgCl + \bar{e} = Ag + Cl^-$$

$$AgCl\ (t) + \frac{1}{2}H_2\ (g) = Ag + H^+ + Cl^-$$

Rõhul 1 *atm* käitub vesinik ideaalse gaasina ja tema aktiivsus on lähedane ühele. Võttes ka tahkete ainete aktiivsused võrdseks ühega, saame võrrandi (XII, 9) põhjal:

$$E = E^0 - \frac{0{,}059}{1}\log(a_+ \cdot a_-) =$$

$$= E^0 - 2 \cdot 0{,}059 \log a_\pm, \qquad \text{(XII, 13)}$$

kus a_+ ja a_- tähistavad katioonide ja anioonide aktiivsusi HCl lahuses ning $a_\pm$ tähistab selle lahuse keskmist aktiivsust ($a_\pm^2 = a_+ \cdot a_-$).

Aktiivsus on seotud HCl lahuse molaalse kontsentratsiooniga m aktiivsuskoefitsiendi γ kaudu: $a_\pm = \gamma_\pm \cdot m$. Viies keskmise aktiivsuse avaldise võrrandisse (XII, 13), saame pärast kontsentratsiooni sisaldava liikme üleviimist:

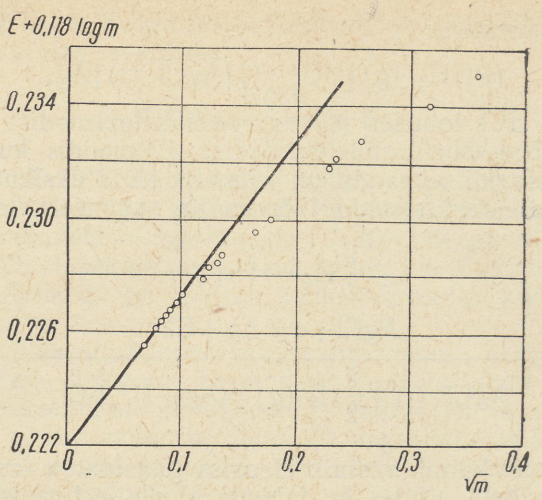
$$E + 0{,}118 \log m = E^0 - 0{,}118 \log \gamma_\pm. \qquad \text{(XII,14)}$$

Paremal pool võrdsusmärki on konstantne suurus E^0 ja logaritmiline liige, mis Debye-Hückeli võrrandi (X, 42) järgi on proportsionaalne $\sqrt{m}$-ga. Avaldise (XII, 14) vasak pool saadakse mõõtmistulemustest ja väljendatakse graafikul sõltuvalt argumendist $\sqrt{m}$ (joon. 93). Viimase sõltuvuse sirge pikendamisel lõikumiseni ordinaatteljega, kus $m = 0$, leitakse E^0, sest (XII, 14) põhjal

$$(E + 0{,}118 \log m)_{m=0} = E^0. \qquad \text{(XII,15)}$$

Vaadeldava elemendi korral annab ekstrapoleerimine $E^0 = 0{,}222$ *V*.

Teades E^0 väärtust, saame võrrandi (XII, 14) põhjal arvutada HCl lahuse keskmised aktiivsuskoefitsiendid mistahes kontsentratsioonil. Selleks on tarvis eksperimentaalselt määrata E väärtus antud kontsentratsiooni korral.



Joonis 93. Elektrokeemilise elemendi standardse elektromotoorse jõu E^0 graafiline määramine.

4. ELEKTROODIDE TASAKAALUPOTENTSIAALID. NERNSTI VÕRRAND

Metalli viimisel elektrolüüdilahusesse algab faaside vahel iseenesest kulgev osakeste vahetamise protsess. Aktiivse metalli (näiteks tsingi) kristallivõrest väljuvad katioonid ja siirduvad lahusesse. Elektronid jäävad seejuures metallifaasi ja annavad viimasele negatiivse laengu. Metallioonide eemaldamiseks kristallivõrest tuleb kulutada energiat, mis saadakse ioonide hüdratatsioonil vabaneva energia arvel. Hüdratiseerunud katioonid paigutuvad lahuses negatiivse laenguga metalli pinna läheduses teatava seaduspärasuse järgi: osa ioonidest asetub vahetult pinnale, teine osa jääb lahusesse metalli pinna lähedusse. Sel viisil tekib metalli ja elektrolüüdilahuse kokkupuute piiril nn. *elektriline kaksikkiht,* mille ehitusest ja omadustest tuleb lähemalt juttu edaspidi (vt. XVII, 1). Elektrilise kaksikkihi tõttu on metalli ja lahuse elektrilised potentsiaalid teineteisest erinevad ja järelikult võime rääkida potentsiaali hüppest elektrilises kaksikkihis.

Elektrilise kaksikkihi tekkimine vähendab metallioonide väljumise kiirust lahusesse. Metallifaasi negatiivse laengu kasvades hakkab suurenema vastassuunalise protsessi — ioonide metalli ülemineku kiirus. Teatava aja möödumisel võrdsustuvad päri- ja vastassuunalise protsessi kiirused ning metallifaasis ja lahuses olevate ioonide vahel püstitub elektrokeemiline tasakaal:

$$M^{2+}\,(l) + 2\bar{e} \rightleftarrows M^{2+} \cdot 2\bar{e}\,(t).$$

Metallioonide keemilise potentsiaali tahkes faasis võib püsival temperatuuril lugeda konstantseks suuruseks. Ioonide keemiline potentsiaal lahuses oleneb aga metallioonide aktiivsusest. Seega on nimetatud keemilised potentsiaalid üldjuhul teineteisest erinevad. Selle erinevuse märk määrab ioonide ülemineku võimaliku suuna. Elektrokeemilise tasakaalu tingimuse järgi peab metallioonide keemiliste potentsiaalide erinevus metallis ja lahuses olema võrdne ioonide metallist lahusesse viimise elektrilise tööga $2F\varphi$, kus φ tähistab potentsiaali hüpet elektrilises kaksikkihis faaside tasakaalu korral. Seega

$$\mu_{M^{2+}}(l) - \mu_{M^{2+}}(t) = 2F\varphi \qquad \text{(XII, 16)}$$

ehk

$$\mu^0_{M^{2+}}(l) + RT \ln a_{M^{2+}} - \mu_{M^{2+}}(t) = 2F\varphi.$$

Püsival temperatuuril on $\mu^0_{M^{2+}}(l)$ ja $\mu_{M^{2+}}(t)$ konstandid, mille arvestamine võimaldab tasakaalutingimusest (XII, 16) saada võrrandi

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{M^{2+}}. \qquad \text{(XII, 17)}$$

W. Nernst nimetas potentsiaali hüppe φ *elektroodipotentsiaaliks*. Nernsti võrrand (XII, 17) näitab metallelektroodi tasakaalupotentsiaali sõltuvust vastavate ioonide aktiivsusest lahuses. Kui metallioonide aktiivsus võrdub ühega, siis elektroodipotentsiaal $\varphi = \varphi^0 = const$. Suurust φ^0 nimetatakse standardseks (normaalseks) elektroodipotentsiaaliks (lühemalt ka normaalpotentsiaaliks).

Termodünaamilise võrrandiga (XII, 17) määratud elektroodipotentsiaal φ iseloomustab tasakaalu metallelektroodi ja lahuse vahel. Et eri metallidel on kristallivõre lõhkumise ja ioonide hüdratatsiooni energia väärtused erisugused, siis erinevad üksteisest ka nende tasakaalupotentsiaalid. Aktiivsetel metallidel, näiteks tsingil, on tasakaalupotentsiaal negatiivne (metallil on negatiivne ja lahusel positiivne laeng). Elektrokeemiliselt väheaktiivsetel metallidel, näiteks vasel, on tasakaalupotentsiaal positiivne. Sel juhul on ülekaalus metallioonide tendents siirduda lahusest metallifaasi, kus elektroodile sattunud ioonid annavad tema pinnale positiivse laengu. Kaksikkihi lahusepoolse osa moodustavad sel juhul metalli pinnaga elektrostaatiliselt seotud anioonid, mistõttu faaside kokkupuutekohas on lahus negatiivse laenguga faasiks. Kui aktiivsest metallist elektrood ühendatakse juhtme abil väheaktiivsest metallist elektroodiga (joon. 92), siirduvad elektronid esimeselt elektroodilt teisele ja elektrokeemilised protsessid elektroodidel võivad kulgeda pidevalt. See võimaldab toota elektrienergiat keemilise reaktsiooni energia arvel.

Avaldame vask-tsinkelemendi elektromotoorse jõu võrrandi (XII, 9) põhjal:

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

Et elektroodideks on puhtad metallid, siis $a_{Cu} = a_{Zn} = 1$ ja

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}. \qquad \text{(XII, 18)}$$

Võrreldes viimast avaldist Nernsti võrrandi (XII, 17) põhjal kirjutatud tsink- ja vaskelektroodide potentsiaali avaldistega, saame järeldada, et elektromotoorne jõud on vaadeldav elektroodipotentsiaalide vahena:

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn}, \qquad \text{(XII, 19)}$$

standardne elektromotoorne jõud aga normaalpotentsiaalide vahena:

$$E^0 = \varphi^0_{Cu} - \varphi^0_{Zn}. \qquad \text{(XII, 20)}$$

Ülaltoodud kujutlused moodustavad W. Nernsti poolt 1888. a. antud *elektroodipotentsiaali teooria* sisu. Selle teooria järgi on elektrokeemilise elemendi elektromotoorse jõu ainsaks allikaks elektroodide pinnal olev elektriline kaksikkiht. Kuigi Nernst oma teoorias käsitleb õigesti elektroodipotentsiaali sõltuvust lahuse koostisest [võrrand (XII, 17)], ei ole elektromotoorse jõu tekkimise seletus nimetatud teoorias siiski mitte täiesti põhjendatud.

Kui elektrood on niisuguses lahuses (nn. null-lahuses), milles puudub ioonide ühesuunaline üleminek faaside vahel, seega $\mu_{M^{2+}}(l) = \mu_{M^{2+}}(t)$, siis ei teki elektrilist kaksikkihti ja elektroodipotentsiaal peab võrrandi (XII, 16) järgi olema võrdne nulliga metalli iseloomust sõltumata. Seega peaks Nernsti järgi olema kahest oma null-lahusesse sukeldatud elektroodist koostatud elemendi elektromotoorne jõud alati võrdne nulliga. Katse aga näitab, et niisuguse elemendi elektromotoorne jõud erineb tunduvalt nullist ja ulatub mõne metallipaari korral isegi väärtuseni 1 *V*.

Elektromotoorse jõu teket saab õigesti seletada, kui tugineda kujutlusele, mille kohaselt on elemendis veel teine elektromotoorse jõu tekkimise allikas — potentsiaali hüpe kahe erisuguse metalli kontaktikohas. Selle nn. kontaktipotentsiaali jättis Nernst arvestamata, mistõttu ei saagi oodata teooria täielikku kooskõla katseandmetega. Nernsti võrrand (XII, 17) jääb siiski vormiliselt õigeks, sest metallide kontaktikohas esinevat potentsiaali hüpet arvestav suurus läheb elektroodipotentsiaali avaldisse lahuse koostisest sõltumatu lisaliikmena. Elektromotoorse jõu ja elektroodipotentsiaali mõõtmisel saadud suurustes esineb paratamatult kontaktipotentsiaal, sest üksikelektroodi absoluutne potentsiaal pole eksperimentaalselt määratav. Katseandmed ei ole aga ei omavahel ega ka valemiga (XII, 17) mingis vastuolus, sest

kontaktipotentsiaalid on nagu elektroodipotentsiaalidki aditiivsed suurused.

Et absoluutsed elektroodipotentsiaalid ei ole määratavad, kasutatakse elektroodide iseloomustamisel suhtelisi elektroodipotentsiaale, mis on saadud antud elektroodist ja teatavast võrdluselektroodist koostatud elemendi elektromotoorse jõu mõõtmisel. Võrdluselektroodi V suhtes mõõdetud metallelektroodi M_1 potentsiaal φ_1 sisaldab kontaktipotentsiaali $M_1 - V$, teise metalli M_2 suhteline elektroodipotentsiaal φ_2 sisaldab kontaktipotentsiaali $M_2 - V$. Esimesest ja teisest metallist koosneva elemendi elektromotoorne jõud arvutatakse vahest $E = \varphi_1 - \varphi_2$, mis sisaldab kontaktipotentsiaalide vahet $M_1 - V$ ja $M_2 - V$, s. o. kontaktipotentsiaali $M_1 - M_2$. Viimane suurus on ka otseselt mõõdetud elektromotoorse jõu väärtuses.

5. ELEKTROODIDE KLASSIFIKATSIOON

Elektroodipotentsiaal oleneb elektroodi iseloomust ja lahuse koostisest. Seda olenevust saab väljendada lihtsal kujul ainult pöörduvalt töötavate elektroodide korral, kui elektrood on termodünaamilises tasakaalus lahusega. Vastavalt selle tasakaalu iseärasustele elektroode liigitataksegi.

Esimest liiki elektroodide potentsiaali määrab tasakaal elektroodi ja lahuses olevate katioonide vahel. Selliseid elektroode nimetatakse ka katiooni suhtes pöörduvalt töötavateks elektroodideks. Niisuguste elektroodide hulka kuuluvad eespool käsitletud *metallelektroodid*. Üldjuhul määrab sellise elektroodi potentsiaali tasakaal metallifaasis ja lahuses olevate metallioonide vahel:

$$M^{z+}\,(l) + z\bar{e} = M^{z+} \cdot z\bar{e}\,(t).$$

Tasakaalupotentsiaal avaldatakse võrrandist (XII, 17):

$$\varphi_M = \varphi_M^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \qquad \text{(XII, 21)}$$

Mõnel metallil (nagu Pt ja Au) on nii tugev kristallivõre, et nende katioonid ei lähe praktiliselt lahusesse. Et termodünaamilist tasakaalu faaside vahel sel juhul ei teki, siis ei püstitu inertsetel metallidel nende ioonide lahuses tasakaalupotentsiaal*, küll on aga inertsed metallid tihti võimelised adsorbeerima gaase (näiteks vesinikku), mistõttu nad omandavad adsorbeerunud gaasi tasakaalu lahuses olevate vastavate ioonidega iseloomustava potentsiaali. Nii saadakse gaaselektrood inertsest metallist alusel, mis loob elektronjuhtivusega kontakti gaasi ja lahuse vahel.

* Inertsete elektroodide Pt/Pt^{2+}, Au/Au^{3+} tasakaalupotentsiaale saab leida kaudselt.

Katioonide suhtes pöörduvalt töötava gaaselektroodi näiteks on *vesinikelektrood*. Vesinikelektroodi kandjaks on tavaliselt plaatinaelektrood, mille pind on adsorptsioonivõime tõstmiseks kaetud dispersse plaatina (plaatinamusta) kihiga. Niisuguse elektroodi sukeldamisel vesinikuga küllastatud ja vesinikioone sisaldavasse lahusesse omandab ta kindla potentsiaali, mis iseloomustab tasakaalu elektroodil adsorbeerunud vesiniku ja lahuses olevate vesinikioonide vahel:

$$2H_3O^+ + 2\bar{e} = H_2 + 2H_2O.$$

Tasakaalupotentsiaal ei sõltu alusmetallist, vaid ainult vesinikioonide aktiivsusest lahuses a_{H^+} ja vesiniku osarõhust lahuse kohal p_{H_2}:

$$\varphi_{H_2} = \varphi^0_{H_2} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}. \qquad \text{(XII, 22)}$$

Teist liiki elektroodideks on lahuses oleva aniooni suhtes pöörduvalt töötavad elektroodid. *Kloorelektrood* kujutab endast plaatinaelektroodi, mille pinnal adsorbeerunud kloor on tasakaalus lahuses olevate Cl^--ioonidega:

$$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-.$$

Klooriga küllastatud ja Cl^- sisaldavas lahuses omandab inertne Pt-elektrood potentsiaali, mille määrab võrrand

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi^0_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{p^{1/2}_{Cl_2}}. \qquad \text{(XII, 23)}$$

Antud juhul seisab logaritmilise liikme ees miinusmärk, sest ioonide aktiivsuse suurenemine vähendab ja kloori osarõhu kasv tõstab kloorelektroodi potentsiaali normaalpotentsiaaliga võrreldes.

Teist liiki elektroodide hulka kuuluvad ka metallelektroodid, mis on kaetud selle metalli raskestilahustuva soola kihiga ja sukeldatud viimasega ühist aniooni omava hästilahustuva elektrolüüdi lahusesse. Võrdluselektroodidena kasutatakse hõbe-hõbekloriidelektroodi Ag|AgCl|KCl ja kalomelelektroodi $Hg|Hg_2Cl_2|KCl$.

Hõbe-hõbekloriidelektroodil esineb tasakaal

$$AgCl\ (t) + \bar{e} = Ag\ (t) + Cl^-\ (l).$$

Tasakaaluvõrrandist saame termodünaamilise avaldise (XII, 9) põhjal välja kirjutada elektroodipotentsiaali võrrandi

$$\varphi_{Ag/AgCl} = \varphi^0_{Ag/AgCl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{AgCl}}{a_{Ag} \cdot a_{Cl^-}}.$$

Et $a_{AgCl} = a_{Ag} = 1$, siis

$$\varphi_{Ag/AgCl} = \varphi^0_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \qquad (XII, 24)$$

Hõbe-hõbekloriidelektroodi potentsiaali määrab Cl^--anioonide aktiivsus lahuses, mis näitab tema kuuluvust teist liiki elektroodide hulka. Tegelikult võib hõbe-hõbekloriidelektroodi vaadelda pöörduvana ka Ag^+-katioonide suhtes ja avaldada tema potentsiaal a_{Ag^+} kaudu:

$$\varphi_{Ag/AgCl} = \varphi^0_{Ag/AgCl} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_l}{a_{Ag^+}} = \varphi^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+}, \qquad (XII, 25)$$

kus AgCl lahustuvuskorrutis $K_l = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$. Standardpotentsiaalid on seotud võrrandiga

$$\varphi^0_{Ag/AgCl} = \varphi^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln K_l, \qquad (XII, 26)$$

millest on lihtne arvutada lahustuvuskorrutist. Tavaliselt eelistatakse hõbe-hõbekloriidelektroodi potentsiaali avaldisena võrrandit (XII, 24) võrrandile (XII, 25), sest tühiselt väike metallioonide aktiivsus lahuses on määratud anioonide aktiivsusega.

Sageli võetakse võrdluselektroodiks *kalomelelektrood,* mis kujutab endast elavhõbeelektroodi kalomeliga küllastatud KCl-lahuses. Elektroodi potentsiaali määrab tasakaal

$$Hg_2Cl_2 + 2\bar{e} = 2Hg + 2Cl^-.$$

Kalomelelektroodi potentsiaal sõltub Cl^--ioonide aktiivsusest lahuses:

$$\varphi_{kal} = \varphi^0_{kal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}. \qquad (XII, 27)$$

Kalomelelektroode valmistatakse 0,1 N, 1 N või küllastatud KCl lahusega. Neid nimetatakse vastavalt detsinormaalseiks, normaalseiks ja küllastatud kalomelelektroodideks.

Et igasugust elektroodiprotsessi võib vaadelda redoksreaktsioonina, siis on kõik elektroodid tegelikult redokselektroodid. Redokselektroodi potentsiaali määrab tasakaal süsteemi redutseeritud ja oksüdeeritud osakeste vahel:

$$Oks + 2\bar{e} = Red.$$

Termodünaamiliselt on võimalik näidata, et elektroodi tasakaalupotentsiaali väljendab üldjuhul võrrand

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Oks}}{a_{Red}}, \qquad (XII, 28)$$

kus a_{Oks} ja a_{Red} tähistavad süsteemi oksüdeeritud ja redutseeri-

tud vormide aktiivsusi. Suurust φ^0 nimetatakse standardseks redokspotentsiaaliks. On lihtne näidata, et üldisest võrrandist (XII, 28) tulenevad eespool toodud esimest ja teist liiki elektroodide potentsiaali avaldised (XII, 21—27).

Redokselektroodi kitsamas mõttes moodustab ühendi oksüdeeritud ja redutseeritud vormi sisaldavasse lahusesse sukeldatud inertsest metallist elektrood. R. Peters näitas eksperimentaalselt, et Fe^{3+}- ja Fe^{2+}-ioone sisaldavasse lahusesse viidud Pt-elektroodi potentsiaali määrab tasakaal

$$Fe^{3+}+\bar{e}=Fe^{2+}$$

ja võrrand

$$\varphi_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}+\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}. \qquad \text{(XII, 29)}$$

Ka antud juhul ei võta plaatina osa elektroodireaktsioonist, ta on vajalik vaid elektronide ülekandjana.

Redoksreaktsioonidest võtavad tihti osa ka vesinikioonid. Näiteks süsteemis, mis koosneb kinoonist (k) ja hüdrokinoonist (hk), kulgeb vesilahustes järgmine pöörduv reaktsioon:

$$C_6H_4O_2+2H^++2\bar{e}=C_6H_4(OH)_2.$$

Lahusesse viidud inertne plaatinaelektrood omandab potentsiaali, mis iseloomustab redokstasakaalu kinooni ja hüdrokinooni vahel. Süsteemi redokspotentsiaali avaldis saadakse võrrandi (XII, 28) abil:

$$\varphi_{k,\,hk}=\varphi^0_{k,\,hk}+\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_k\cdot a^2_{H^+}}{a_{hk}}. \qquad \text{(XII, 30)}$$

Redokselektroodi potentsiaali olenevus lahuse pH-st võimaldab uurida redoksreaktsiooni mehhanismi. Vastupidi, keerulisi redokselektroode võib kasutada indikaatorelektroodidena lahuse pH määramisel. Selleks viiakse uuritavasse lahusesse veidi kinhüdrooni, mis on kinooni ja hüdrokinooni kondensatsiooni produkt ja sisaldab neid ühendeid ekvimolekulaarsel hulgal. Vesilahuses dissotsieerub kinhüdroon osaliselt, andes lahusesse võrdsel hulgal kinooni ja hüdrokinooni. Et tegemist on molekulaarsete ainetega, siis $\gamma_k=\gamma_{hk}=1$ ja järelikult $a_k=a_{hk}$. Sel juhul avaldise (XII, 30) põhjal

$$\varphi_{k,\,hk}=\varphi^0_{k,\,hk}+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}. \qquad \text{(XII, 31)}$$

Nagu võib näha, määrab selle kinhüdroonelektroodiks nimetatava elektroodi potentsiaali otseselt lahuse pH väärtus.

Suurt praktilist tähtsust omab redokspotentsiaalide määramine bioloogilistes süsteemides. Valkudest ja teistest keerulistest

ühenditest koosnevates redokssüsteemides kaotab metalliline juht (plaatina) tihti võime näidata süsteemi tasakaalupotentsiaali. Sel juhul kasutatakse nn. mediaatorit, milleks on mingi lihtne redokssüsteem, sageli süsteem Ce^{4+}/Ce^{3+}. Kui madala kontsentratsiooniga mediaator on uuritavasse lahusesse viidud, omandab ta keerulise redokssüsteemi potentsiaali, sest süsteemis tekib tasakaal

$$Oks + Ce^{3+} = Red + Ce^{4+}.$$

Metallelektrood näitab mediaatori potentsiaali, mis antud juhul on võrdne keerulise redokssüsteemi potentsiaaliga. Redoksreaktsioon Ce-ioonidega ei muuda esialgset redokstasakaalu, sest mediaatori kontsentratsioon on palju madalam kui keerulist redokssüsteemi moodustavatel komponentidel.

6. STANDARDSED ELEKTROODIPOTENTSIAALID

Üksikelektroodi potentsiaali ei ole võimalik eraldi määrata. Praktiliselt on võimalik mõõta vaid elektromotoorset jõudu ehk elektroodipotentsiaalide vahet. Elektroodipotentsiaalide arvuliseks väljendamiseks tuleb kokkuleppeliselt määrata potentsiaalide skaala nullpunkt ja väljendada kõik potentsiaalid valitud nullpotentsiaali suhtes. Nullpotentsiaaliks on võetud vesinikelektroodi tasakaalupotentsiaal ühega võrdse vesinikioonide aktiivsusega lahuses vesiniku osarõhul 1 *atm*. Seega on vesinikelektroodi standardpotentsiaal valemis (XII, 22) võrdne nulliga: $\varphi^0_{H_2} = 0$.

Ülaltoodu alusel defineeritakse elektroodipotentsiaal uuritavast elektroodist ja standardsest vesinikelektroodist koostatud elemendi elektromotoorse jõuna.* Rahvusvahelise kokkuleppe kohaselt loetakse elektromoorne jõud võrdseks elemendi skeemi parempoolse elektroodi potentsiaaliga, kusjuures vasakpoolseks elektroodiks on standardne vesinikelektrood, mille potentsiaal on null. Näiteks tuleb tsingi tasakaalupotentsiaali leidmiseks koostada element

$$(+)\ (Pt)\ H_2\ (p=1)\ |\ H^+\ (a_{H^+}=1)\ \|\ Zn^{2+}\ (l)\ |\ Zn\ (-), \qquad (b)$$

mis koosneb vesinikelektroodist HCl lahuses ja tsinkelektroodist $ZnSO_4$ lahuses, kusjuures difusioonipotentsiaal kahe lahuse piiril on kõrvaldatud.** Selle elemendi elektromotoorne jõud (seega

---

* Et elektroodipotentsiaal on sisuliselt elektromotoorne jõud, siis nimetatakse mõnikord elektroodipotentsiaali ka elektroodi (ehk poolelemendi) elektromotoorseks jõuks.

** Elemendi skeemis märgitakse tavaliselt vaid need elektrolüüdi ioonid, mille suhtes antud elektrood töötab pöörduvalt. Difusioonipotentsiaali elimineerimist (vt. XII, 7) tähistatakse kahe püstkriipsuga.

ka tsingi elektroodipotentsiaal on negatiivne. Kui Zn^{2+} aktiivsus lahuses on võrdne ühega, siis on elemendi elektromotoorne jõud —0,763 *V*. See on tsinkelektroodi standardpotentsiaali väärtus.

Vaskelektroodi potentsiaal defineeritakse elemendi

$$(-)\ (Pt)\ H_2\ (p=1)\ |\ H^+\ (a_{H^+}=1)\ \|\ Cu^{2+}\ (1)\ |\ Cu\ (+) \qquad (e)$$

elektromotoorse jõuna. Toodud elemendis $E^0=0{,}337$ *V*, mis langeb kokku vaskelektroodi standardpotentsiaaliga.

Toodud näidetest ilmneb, et standardpotentsiaali märk ühtib elektroodi laengu märgiga antud elektroodist ja standardsest vesinikelektroodist koosnevas elemendis. Tsingi või mõne teise negatiivse standardpotentsiaaliga metalli korral on skeemi (d) kohaselt elektronide voog välisahelas suunatud paremalt vasakule, millele vastab reaktsiooni

$$Zn+2H^+=Zn^{2+}+H_2$$

kulgemine elemendis. Kui ühendada vesinikelektroodiga positiivset standardpotentsiaali omav metall (näiteks vask), siis elektronide liikumise suund välisahelas vasakult paremale [skeem (e)] vastab reaktsioonile

$$Cu^{2+}+H_2=Cu+2H^+.$$

Metallide jada standardpotentsiaalide kasvu järgi langeb seega kokku metallide *pingereaga.* Pingerea alguses olev negatiivse standardpotentsiaaliga metall on võimeline vesilahusest välja tõrjuma kõiki temast tagapool olevaid metalle ja vesinikku. Mittemetallide reas on väljatõrjumise järjekord vastupidine: rea lõpus olev mittemetall tõrjub vesilahusest välja kõik temast reas eespool olevad mittemetallid.

Mõningad metall- ja mittemetallelektroodide standardpotentsiaalid on toodud tabelis 25.

Tabeli andmed vastavad lahusele, milles ioonide aktiivsus on võrdne ühega. Kui võtta teistsuguse kontsentratsiooniga lahused, siis lähedase φ_0 suurusega metallid või mittemetallid võivad muuta oma suhtelist asendit pingereas. Samasuguse ioonide aktiivsuse juures tõrjub Fe lahusest välja Cd, kui aga Cd^{2+} kontsentratsioon on tunduvalt (20 või enam korda) väiksem Fe^{2+} kontsentratsioonist, tõrjub Cd välja raua tema ühenditest.

Standardseks redokspotentsiaaliks nimetatakse standardse vesinikelektroodi suhtes väljendatud redokselektroodi potentsiaali lahuses, kus aine redutseeritud ja oksüdeeritud vormi aktiivsused on võrdsed. Näiteid standardsetest redokspotentsiaalidest on toodud tabelis 26.

Standardne redokspotentsiaal iseloomustab aine redutseerivaid või oksüdeerivaid omadusi. Suure positiivse φ^0 korral on ainel ülekaalus oksüdeerivad, väikese positiivse või negatiivse φ^0 korral aga redutseerivad omadused.

Tabel 25

STANDARDSED ELEKTROODIPOTENTSIAALID VESILAHUSES TEMPERATUURIL 25° C

Elektrood	φ^0, *V*	Elektrood	φ^0, *V*
Li^+/Li	—3,045	Cu^{2+}/Cu	+0,337
K^+/K	—2,925	Ag^+/Ag	+0,799
Ca^{2+}/Ca	—2,866	OH^-/O_2 (Pt)	+0,401
Na^+/Na	—2,714	I^-/I_2 (Pt)	+0,536
Mg^{2+}/Mg	—2,363	Br^-/Br_2 (Pt)	+1,065
Al^{3+}/Al	—1,662	Cl^-/Cl_2 (Pt)	+1,360
Zn^{2+}/Zn	—0,763	F^-/F_2 (Pt)	+2,65
Fe^{2+}/Fe	—0,440	$Br^-/AgBr/Ag$	+0,071
Cd^{2+}/Cd	—0,403	$Cl^-/AgCl/Ag$	+0,222
Ni^{2+}/Ni	—0,250	$Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg$	+0,268
Sn^{2+}/Sn	—0,136	$SO_4^{2-}/Hg_2SO_4/Hg$	+0,615
H^+/H_2 (Pt)	0,000		

Tabel 26

STANDARDSED REDOKSPOTENTSIAALID VESILAHUSES TEMPERATUURIL 25° C

Elektrood	φ^0, *V*	Elektrood	φ^0, *V*
Ti^{2+}/Ti^{3+} (Pt)	—0,37	Fe^{2+}/Fe^{3+} (Pt)	+0,77
$Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ (Pt)	+0,36	MnO_4^-/Mn^{2+} (Pt)	+1,51
Sn^{2+}/Sn^{4+} (Pt)	+0,15	Ce^{3+}/Ce^{4+} (Pt)	+1,61
$S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$ (Pt)	+0,17		

7. KONTSENTRATSIOONIELEMENDID. DIFUSIOONIPOTENTSIAAL

Kontsentratsioonielemendis saadakse elektrienergiat tööst, mis vabaneb aine ülekandmisel kõrgemalt kontsentratsioonilt madalamale. Eristatakse I ja II liiki kontsentratsioonielemente.

I liiki kontsentratsioonielemendi moodustavad elektrolüüdilahusesse sukeldatud elektroodid, mis erinevad teineteisest elektrokeemiliselt aktiivse aine sisalduse poolest. *Amalgaamelemendis* on elektroodideks erisuguse kontsentratsiooniga metallamalgaamid. Näitena vaatleme elementi K-amalgaamelektroodidega:

$$(Hg)\ K\ (a_1)\ |\ KCl\ (l)\ |\ K\ (a_2)\ (Hg).$$

Kui $a_1 > a_2$, läheb metall vasakpoolsel elektroodil K^+-ioonidena

lahusesse. Parempoolsel elektroodil toimub see reaktsioon vastassuunas. Summaarne protsess taandub metalli üleviimisele kontsentreeritud amalgaamist lahjendatud amalgaami. Pöörduvalt töötava elemendi korral peab aine ülekande termodünaamiline töö olema võrdne elektrilise tööga:

$$RT \ln \frac{a_1}{a_2} = zFE.$$

Siit avaldatakse elemendi elektromotoorne jõud

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}. \qquad \text{(XII, 32)}$$

K-amalgaamelemendis on elektroodireaktsiooni elementaaraktist osavõtvate elektronide arv võrdne ühega ($z=1$).

Kahest ühesugusest gaaselektroodist koosnevat elementi nimetatakse *gaaselemendiks*. Selles elemendis toodetakse elektrienergiat elektrokeemiliselt aktiivse gaasi rõhkude erinevuse arvel kummalgi elektroodil. Vesinik-gaaselemendi

$$(Pt)\ H_2\ (p_1)\ |HCl\ (l)\ |H_2\ (p_2)\ (Pt)$$

elektromotoorse jõu määrab võrrand

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad \text{(XII, 33)}$$

Kui $p_1 > p_2$, toimub elemendi töötamisel vasakpoolsel elektroodil gaasi ionisatsioon: $H_2\ (p_1) = 2H^+ + 2\bar{e}$, parempoolsel elektroodil aga H^+-ioonide neutraliseerimine ja gaasilise H_2 tekkimine: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2\ (p_2)$. Lihtne arvutus näitab, et gaasi rõhkude 10-kordse erinevuse korral on ülaltoodud elemendi elektromotoorne jõud temperatuuril 25° C 0,03 *V*.

II liiki kontsentratsioonielementides on ühesugused elektroodid sukeldatud lahustesse, milles protsessist osavõtvate ioonide aktiivsused on erisugused. Vaatleme näitena kahest vesinikelektroodist koostatud kontsentratsioonielementi

$$(Pt)\ H_2 \mid HCl\ (a_1) \mid HCl\ (a_2) \mid H_2\ (Pt),$$

kus a_1 ja a_2 tähistavad HCl lahuste keskmisi aktiivsusi. Kui vesiniku osarõhud elektroodidel on ühesugused, siis on elektrienergia allikaks elemendis töö, mis vabaneb elektrolüüdi ülekandmisel kontsentreeritud lahusest lahjemasse. Oletame, et $a_1 < a_2$. Sel juhul on parempoolne elektrood elemendis positiivseks ja vasakpoolne negatiivseks pooluseks. Voolu võtmisel elemendist kulgevad järgmised reaktsioonid:

positiivsel elektroodil $2H^+\ (a_2) + 2\bar{e} = H_2$,

negatiivsel elektroodil $H_2 = 2H^+\ (a_1) + 2\bar{e}$.

Toodud võrrandid näitavad, et kontsentratsioonielemendi töötamisel väheneb H^+-ioonide kontsentratsioon positiivse elektroodi

lahuses ja suureneb negatiivse elektroodi lahuses. Samal ajal liigub vastav hulk anioone läbi lahuseid eraldava piirpinna positiivselt elektroodilt negatiivsele. Elektroodidel kulgevate reaktsioonide ja anioonide liikumise tulemuseks on HCl ülekanne positiivse elektroodi ruumist negatiivse elektroodi ruumi. Sellist elementi nimetatakse *ülekandega kontsentratsioonielemendiks.*

Kontsentratsioonielemendi elektromotoorset jõudu on kõige lihtsam arvutada elektroodipotentsiaalide vahest. Nernsti võrrandit kasutades saame kirjeldatud elemendi korral avaldise

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_+)_2}{(a_+)_1}, \qquad \text{(XII, 34)}$$

kus indeks 1 vastab vasakpoolsele, 2 parempoolsele elektroodile. Kontsentratsioonielemendi elektromotoorse jõu avaldis ei sisalda standardpotentsiaale, sest kahe ühesuguse elektroodi standardpotentsiaalide vahe on võrdne nulliga. Et avaldises (XII, 34) esinevad üksikioonide aktiivsused ei ole termodünaamiliselt täpselt defineeritavad, on kontsentratsioonielemendi elektromotoorset jõudu parem avaldada elektrolüüdi keskmiste aktiivsuste suhte kaudu:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad \text{(XII, 35)}$$

II liiki kontsentratsioonielemendi elektromotoorne jõud sisaldab peale elektroodipotentsiaalide veel nn. *difusioonipotentsiaali.* Difusioonipotentsiaaliks nimetatakse kahe eri lahuse piirpinnal esinevat potentsiaali hüpet, mille põhustab eri ioonide isesugune liikuvus. Erisuguse kontsentratsiooniga HCl-lahuste kokkupuutel toimub elektrolüüdi difusioon läbi piirpinna kõrgemalt kontsentratsioonilt madalamale. Et H^+-ioonide liikumiskiirus on suur, siis jõuavad nad difusioonil Cl^--ioonidest ette. Kiiresti liikuvad H^+-ioonid annavad madalama kontsentratsiooniga lahusele positiivse laengu, kuna kõrgema kontsentratsiooniga lahuses tekib H^+ lahkumise järel negatiivsete Cl^--ioonide ülekaal. Liigsed laengud kogunevad faaside piirpinnale ja moodustavad seal *elektrilise kaksikkihi.* Tekkinud kaksikkiht pidurdab H^+-ioonide ja kiirendab Cl^--ioonide liikumist, mistõttu need ioonid liiguvad edasi läbi piirpinna ühesuguse kiirusega. Kirjutame kontsentratsioonielemendi skeemi, milles on arvestatud difusioonipotentsiaali märki:

$$(-)\ (Pt)\ H_2 \mid HCl\ (a_1) \oplus \mid \ominus\ HCl\ (a_2) \mid H_2\ (Pt)\ (+).$$

Potentsiaali hüpe kahe lahuse piiril läheb paratamatult sisse eksperimentaalselt mõõdetud E väärtusesse.

Antud elektrolüüdi erisuguste kontsentratsioonidega lahuste piiril esinev difusioonipotentsiaal on arvutatav teoreetiliselt. Vaba-

energia muutuse 1 mooli HCl ülekandmisel lahusest aktiivsusega a_2 lahusesse aktiivsusega a_1 võib leida võrrandist

$$\Delta G = RT \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

Kui lahust läbib 1 F voolu, siis langeb 1 mooli aine ülekandmisel positiivsetele ioonidele osa t_+, negatiivsetele ioonidele osa t_-. Arvestades asjaolu, et H^+- ja Cl^--ioonid liiguvad elektrivälja toimel eri suundades, saame:

$$\Delta G = t_+ RT \ln \frac{a_1}{a_2} + t_- RT \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad \text{(XII, 36)}$$

Et protsess on pöörduv, peab leitud suurus ΔG olema võrdne ioonide ülekande elektrilise tööga läbi vedelike kokkupuutepinna, millel esineb potentsiaali hüpe φ_d (difusioonipotentsiaal). Seega

$$-F\varphi_d = (t_+ - t_-) RT \ln \frac{a_1}{a_2}.$$

ehk

$$\varphi_d = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad \text{(XII, 37)}$$

Ülekandega kontsentratsioonielemendi elektromotoorse jõu täieliku avaldise saame, kui võrrandi (XII, 35) paremast poolest lahutame suuruse φ_d:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} - (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} = 2t_- \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad \text{(XII, 38)}$$

Difusioonipotentsiaal esineb nii kontsentratsioonielementides kui ka keemilistes elementides, kus on erisuguste lahuste vahelisi piirpindu. Difusioonipotentsiaal on suhteliselt väike (väärtus ei ületa enamasti 10—20 *mV*), kuid täpsematel mõõtmistel tuleb teda siiski arvestada. Et difusioonipotentsiaali saab eksperimentaalselt mõõta või teoreetiliselt arvutada vaid erijuhtudel, siis on elemendi elektromotoorse jõu määramisel eesmärgiks difusioonipotentsiaal kõrvaldada või tema mõju miinimumini viia.

Difusioonipotentsiaal on kõrvaldatud nn. *ülekandeta elementides,* kus eri elektrolüüdilahuste piirpindu ei ole. Ülekandeta elementide hulka kuuluvad kõik elemendid samas lahuses olevate elektroodidega, näiteks element

$$(Pt)H_2\,(g)\,|HCl\,(l)\,|AgCl\,(t)\,|Ag.$$

Ühendades kaks sellist elementi, millest HCl lahuste aktiivsused on erisugused, saame kombineeritud elemendi

$$(Pt)H_2\,(g)\,|HCl\,(a_1)\,|AgCl\,(t)\,|Ag\,|AgCl\,(t)\,|\,HCl\,(a_2)\,|H_2\,(g)\,(Pt).$$

Elemendi osades kulgevaid reaktsioone väljendavad võrrandid

$$\frac{1}{2}H_2+AgCl=HCl\ (a_1)+Ag,$$

$$HCl\ (a_2)+Ag=\frac{1}{2}H_2+AgCl.$$

Summaarne protsess 1 F saamisel elemendist seisneb 1 *grammiooni* H^+ ja 1 *grammiooni* Cl^- üleminekus parempoolsest lahusest (aktiivsusega a_2) vasakpoolsesse lahusesse (aktiivsusega a_1). Selle üleminekuga on seotud vabaenergia muutus

$$\Delta G=RT\ln\frac{(a_+)_1}{(a_+)_2}+RT\ln\frac{(a_-)_1}{(a_-)_2}.$$

Et $\Delta G=-EF$, siis

$$E=\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_+)_2(a_-)_2}{(a_+)_1(a_-)_1}=\frac{2RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}. \qquad \text{(XII, 39)}$$

Vaadeldud elementi nimetatakse ülekandeta kontsentratsioonielemendiks, sest temas puudub aine otsene ülekanne erisuguse aktiivsusega lahuste vahel. Ülekanne on kaudne ja selle põhjuseks on keemiliste reaktsioonide kulgemine.

Valemite (XII, 38) ja (XII, 39) võrdlemine näitab, et samasuguseid lahuseid sisaldavate ülekandega ja ülekandeta kontsentratsioonielementide elektromotoorsete jõudude suhe on võrdne ülekandearvuga t_-. Siit avaneb võimalus ülekandearvude eksperimentaalseks määramiseks.

Et elektrolüüdilahuste piirpindu pole paljudel juhtudel võimalik kaotada, tuleb otsida teid difusioonipotentsiaali vähendamiseks. Kõige lihtsam ja praktikas levinum difusioonipotentsiaali vähendamise võte on elektrolüüdilahuste ühendamine elemendis küllastatud KCl- või KNO_3-lahusega täidetud elektrolüüdisilla abil. Et K^+-, Cl^-- ja NO_3^--ioonide liikuvused on peaaegu võrdsed, siis on küllastatud KCl (või KNO_3) ja mingi elektrolüüdilahuse piirpinnal esinev difusioonipotentsiaal väga väike ja seda pole enamasti vaja arvestada.

Ka bioloogilistes süsteemides põhjustab laetud osakeste ebaühtlane jaotus taimse või loomse raku eri piirkondades, samuti raku ja seda ümbritseva keskkonna vahel elektrilise kaksikkihi tekkimist rakus. Kaksikkihist tingitud bioelektrilised potentsiaalid etendavad olulist osa raku talitluses.

Elektroodipotentsiaali mõõtmine osutub sageli vajalikuks nii ioonide kontsentratsiooni (aktiivsuse) otsesel määramisel Nernsti valemi alusel kui ka aine kontsentratsiooni muutumise jälgimisel tiitrimise käigus ja tiitrimiskõverate saamisel (potentsiomeetriline tiitrimine). Potentsiomeetrilist tiitrimist kasutatakse neutralisatsiooni-, sadestus-, kompleksimoodustumis- ja redoksreaktsioonide korral.

Otsestest potentsiomeetrilistest määramistest on kõige tähtsam pH potentsiomeetriline määramine kui täpseim vesinikioonide kontsentratsiooni või aktiivsuse kindlakstegemise viis. Meetodi aluseks on mõnede elektroodide, nagu vesinikelektroodi, kinhüdroonelektroodi, klaaselektroodi ja mitmete metalloksiidelektroodide (näiteks nn. antimonelektrood) potentsiaali sõltuvus vesinikioonide aktiivsusest lahuses.

Vesinikelektroodi potentsiaali sõltuvuse vesinikioonide aktiivsusest lahuses määrab valem (XII, 22). Kui arvestada, et $\varphi^0_{H_2}=0$ ja võtta vesiniku osarõhk võrdseks 1 *atm*-ga, lihtsustub valem avaldiseks

$$\varphi_{H_2}=\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=-1{,}98\cdot 10^{-4}\,T\cdot pH. \qquad \text{(XII, 40)}$$

Täpsetel mõõtmistel tuleb arvestada, et gaasilise vesiniku rõhk elektroodi pinnal erineb tavaliselt väärtusest 1 *atm*.

Kinhüdroonelektroodi potentsiaali määrab võrrand (XII, 31). Võrrandite (XII, 40) ja (XII, 31) võrdlemine näitab, et kinhüdroon- ja vesinikelektroodi potentsiaalid sõltuvad pH-st täiesti analoogiliselt. Erinevus seisneb vaid konstantse lisaliikme $\varphi^0_{k,hk}$ esinemises kinhüdroonelektroodi potentsiaali avaldises (temperatuuril 25° C $\varphi^0_{k,hk}=0{,}699$ *V*).

Kinhüdroonelektroodil on vesinikelektroodi ees rida eeliseid: teda on lihtsam valmistada ja käsitseda ning tema potentsiaal püstitub kiiresti ja on vähem tundlik lahuses olevate lisandite (elektropositiivsete metallide, orgaaniliste oksüdeerijate, As, Sb, S jt. ühendite) suhtes.

Kinhüdroonelektroodi puuduseks on tema piiratud kasutusala. Teda saab kasutada pH määramiseks happelistes ja neutraalsetes lahustes, kus $pH<8$. Aluselises keskkonnas avaldab mõju hüdrokinooni kui nõrga happe dissotsieerumine ja tema oksüdeerumine õhuhapniku toimel. Selle tagajärjel muutub suhe m_k/m_{hk} ühest suuremaks, mistõttu $\varphi_{k,hk}$ ja pH omavaheline sõltuvus muutub keerulisemaks. Soolalahuste pH määramine kinhüdroonelektroodiga ei anna täpseid tulemusi, sest tugevad elektrolüüdid (kontsentratsioonil $m>0{,}1$) muudavad kinooni ja hüdrokinooni aktiivsuste suhet lahuses.

Nagu näitavad mõõtmised, sõltub õhus seisnud *antimonelektroodi* potentsiaal lahuse pH-st. Arvatakse, et see sõltuvus on tingitud redokstasakaalust õhukese Sb_2O_3-kihiga kaetud antimonelektroodi pinnal:

$$Sb_2O_3\,(t) + 6H^+ + 6\bar{e} = 2Sb\,(t) + 3H_2O\,(v).$$

Sb ja Sb_2O_3 on tahked ained oma standardolekus ja nende aktiivsused võrduvad ühega. H_2O aktiivsuse võib lahjendatud lahustes samuti ühega võrdseks võtta. Sel juhul peab antimonelektroodi potentsiaal olema ainult H^+-ioonide aktiivsuse funktsioon

$$\varphi_{Sb} = \varphi^0_{Sb} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \qquad \text{(XII, 41)}$$

Antimoni pindoksiidide koosseisu ja omaduste muutlikkuse tõttu ei saa φ_{Sb} ja pH sõltuvust esitada ühe valemi abil laia pH väärtuste vahemiku jaoks. pH väärtuse täpsem määramine eeldab antud tingimustele vastava kaliibrimissirge olemasolu. Potentsiaali püstitumise kiirus ja konstruktsiooni lihtsus soodustavad antimonelektroodi kasutamist pH kontrollimisel ja reguleerimisel tööstuslike protsesside käigus, kus suur täpsus ei ole vajalik. Hästi sobib antimonelektrood indikaatorelektroodiks hapete potentsiomeetrilisel tiitrimisel.

Omapäraseks vahendiks pH määramisel on *klaaselektrood*. Klaaselektrood kujutab endast erilisest klaasist valmistatud õhukeseseinalist kuulikest, milles on elektrolüüdilahus püsiva pH-ga ja sellesse sukeldatud abielektrood. Klaaskuulike viiakse uuritavasse lahusesse, milles ta hakkab täitma vesinikelektroodi funktsiooni.

Praktiliselt mõõdetakse klaaskuulikese sees oleva elektroodi (näiteks Ag/AgCl-elektroodi) potentsiaali välise võrdluselektroodi (näiteks kalomelelektroodi) suhtes. Uuritava elemendi skeemi võib kirjutada järgmiselt:

Ag/AgCl (t)	0,1 N HCl lahus	klaasmembraan	uuritav lahus	küllast. KCl-lahus	Hg_2Cl_2	Hg
klaaselektrood				võrdluselektrood		

Klaaselektroodi potentsiaal sõltub uuritava lahuse pH-st, sest viimasest oleneb potentsiaali hüpe klaasmembraani ja uuritava lahuse kokkupuute piiril. Teised potentsiaali hüpped ülaltoodud elektrokeemilises ahelas ei sõltu uuritavast lahusest.

Klaaselektroodi valmistamiseks kasutatakse suhteliselt parema elektrijuhtivusega ja keemiliselt inertset klaasi. Tavaliselt sisaldab selline klaas üsna suurel hulgal leelis- ja leelismuldmetallide ühendeid. Klaasi struktuuri uurimine röntgenikiirtega näitab, et struktuuri aluseks on kolmemõõtmeline skelett, mille moodustavad

räni aatomite kaudu seotud hapniku aatomid või ioonid. Valdava osa skeleti ruumalast võtavad enda alla suhteliselt suured hapniku aatomid ja ioonid. Skeleti tühikutes paiknevad katioonid, mis on elektrostaatiliselt seotud hapnikioonidega või hapniku aatomite elektronipilvedega.

Klaaselektroodi käitumise vesilahuses määravad ioonivahetusprotsessid klaasi ja lahuse vahel. Klaasi koostisse kuuluvad katioonid M^+ astuvad lahusega kokkupuutumisel osaliselt vahetusse lahuses olevate vesinikioonidega vastavalt võrrandile

$$H^+(l) + M^+(kl) = H^+(kl) + M^+(l),$$

milles M^+ võib olla sõltuvalt klaasi sordist kas Li^+, Na^+ või mõni teine leeliskatioon. Ioonivahetustasakaalu iseloomustab tasakaalukonstant

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{M^+(kl)}}{a_{M^+} \cdot a_{H^+(kl)}}. \qquad (XII, 42)$$

Vahetusreaktsiooni tasakaalukonstant oleneb klaasi sordist, kuid tavaliselt on tema väärtus vahemikus $10^{-10} - 10^{-14}$.

Kui oletada, et antud klaasi korral on H^+ ja M^+ aktiivsuste summa klaasis konstantne suurus

$$a_{H^+(kl)} + a_{M^+(kl)} = a,$$

võime võrrandist (XII, 42) leida vesinikioonide aktiivsuste suhte

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+(kl)}} = \frac{a_{H^+} + K \cdot a_{M^+}}{a} \qquad (XII, 43)$$

Klaaselektroodi potentsiaali määrab avaldis

$$\varphi_{kl} = \varphi^0_{kl} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+(kl)}}. \qquad (XII, 44)$$

Vesinikioonide aktiivsuste suhte viimisel võrrandisse (XII, 44) saame:

$$\varphi_{kl} = \varphi^0_{kl} + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K a_{M^+}), \qquad (XII, 45)$$

Antud elektroodi jaoks püsiv suurus $\frac{RT}{F} \ln a$ on siin viidud elektroodi standardpotentsiaali väärtusesse φ^0_{kl}. Klaaselektroodi potentsiaali võrrandi (XII, 45) tuletas B. P. Nikolski 1937. a.

Tingimuse $a_{H^+} \gg K a_{M^+}$ arvestamisel, mis on õigustatud nii happelistes kui ka neutraalsetes ja nõrgalt aluselistes lahustes

(sest $K \ll 1$), võrrand (XII, 45) lihtsustub ja omandab kuju

$$\varphi_{kl} = \varphi^0_{kl} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}. \qquad \text{(XII, 46)}$$

Sel juhul on klaaselektrood indikaatorelektroodiks lahuse pH määramisel.

Leeliselises lahuses kehtib tingimus $a_{H^+} \ll K a_{M^+}$, mille arvestamisel võrrandis (XII, 45) saadakse valem

$$\varphi_{kl} = \varphi^{0'}_{kl} + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+}, \qquad \text{(XII, 47)}$$

kus $\varphi^{0'}_{kl} = \varphi^0_{kl} + \frac{RT}{F} \ln K$. Avaldis (XII, 47) näitab, et klaaselektroodi võib leeliselises keskkonnas kasutada ka leelise katioonide aktiivsuse määramiseks.

pH potentsiomeetrilisel määramisel on klaaselektroodil olulisi eeliseid vesinik- ja kinhüdroonelektroodi ees. Klaaselektroodi potentsiaal püstitub kiiresti, pH mõõtmiseks pole lahusesse tarvis viia kõrvalaineid. Klaaselektroodi potentsiaalile ei avalda mõju ei redutseerijad ega oksüdeerijad, katalüsaatorimürgid, kolloidsed ained ega elektropositiivsete metallide ioonid lahuses. Klaaselektrood on edukalt kasutatav pH määramisel bioloogilistes vedelikes ja ka mittevesilahustes.

Klaaselektroodi puuduseks on klaasmembraani suur oomiline takistus, mistõttu elektroodipotentsiaali määramiseks tuleb kasutada väga suure sisetakistusega mõõteriista (näiteks lampvoltmeetrit).

XIII. KEEMILISE KINEETIKA VÕRRANDID JA TEOORIAD

1. KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS

Keemiliste reaktsioonide ajalist kulgemist käsitlevat füüsikalise keemia osa nimetatakse keemiliseks kineetikaks. Kui termodünaamika seab eesmärgiks protsessi toimumise suuna ja võimaliku lõppresultaadi määramise, siis kineetika ülesanne on keemilise muundumise kiiruse leidmine.

Iseloomustagu järgmine näide protsessi kineetika tundmise vajalikkust. Temperatuuril 25° C ja rõhul 1 *atm* on süsiniku modifikatsioonide vabaenergiad erisugused: G (grafiit) $<$ G (teemant), mistõttu teemandi üleminek grafiidiks on termodünaamiliselt lubatud protsess. Tegelikult seda protsessi aga nimetatud tingimustes ei toimu. Teemandi tüüpi kristallivõre saab muutuda grafiidi tüüpi võreks teatavate vähepüsivate vaheolekute kaudu. Nagu võib näha jooniselt 94, kujutab süsteemi vabaenergia muutumist teemandi kristallivõre ümberkujunemisel grafiidi kristallivõreks maksimumiga kõver. Maksimumi kõrgust algoleku energiataseme suhtes nimetatakse aktiveerimise vabaenergiaks ΔG^*. Viimane on seotud energiakuluga ebapüsiva vaheoleku tekkimisel püsivast algolekust. Seega on termodünaamiliselt lubatud protsessi kulgemiseks vajalik energeetilise barjääri ületamine, mistõttu protsessi reaalne kiirus osutub seda väiksemaks, mida suurem on barjääri suhteline kõrgus. Kõrgemal temperatuuril on kristallivõre aatomid intensiivses liikumises. Aatomite suurema energiavaru tõttu on vaheoleku realiseerimise tõenäosus suurem ja barjääri ületamine kergem. Ka katseliselt on kindlaks tehtud, et kõrgel temperatuuril muutub teemant grafiidiks.

Vastassuunaline protsess — grafiidi üleminek teemandiks — on võimalik vaid väga kõrgel rõhul, kus G (teemant) $<$ G (grafiit). Protsess kulgeb kiiresti üksnes siis, kui ka temperatuur on küllalt kõrge.

Kineetika uurimisel on füüsikalises keemias oluline koht, sest ta võimaldab selgitada reaktsiooni mehhanismi, s. t. kindlaks määrata reaktsiooni tegeliku toimumise seaduspärasused ja vaheolekud, mille kaudu saavutatakse lõppolek.

Kesksel kohal keemilises kineetikas on *reaktsiooni kiiruse*

mõiste. Püsival ruumalal toimuva reaktsiooni kiiruse määrab reageeriva aine või reaktsiooni produkti kontsentratsiooni muutus ajaühikus. Ajavahemikus t kuni $t+\Delta t$ on keskmine kiirus

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

kus Δc tähistab Δt-le vastavat reageeriva aine kontsentratsiooni vähenemist ($\Delta c < 0$).

Harilikult kasutatakse reaktsiooni tõelist kiirust, mis avaldatakse tuletise abil

$$v = -\frac{dc}{dt}. \qquad \text{(XIII, 2)}$$

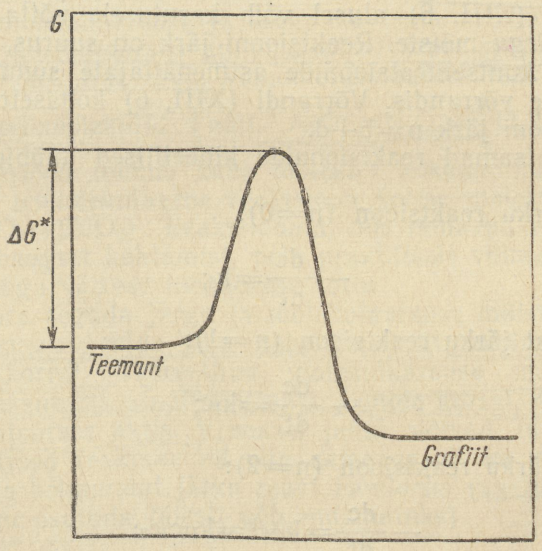
Eksperimentaalselt määratav ajavahemiku keskmine kiirus $\bar{v}$ läheneb tõelisele kiirusele v, kui ajavahemik Δt väheneb, seega

$$\lim_{\Delta t \to 0} \bar{v} = v.$$

Reaktsiooni vältel muutuva ruumalaga süsteemides väljendab reaktsiooni kiirust avaldis

$$v = -\frac{1}{V}\frac{dn}{dt}, \qquad \text{(XIII, 3)}$$

kus n on reageeriva aine moolide arv ja V süsteemi ruumala.



Joonis 94. Vabaenergia muutumine teemandi muundumisel grafiidiks temperatuuril 25° C ja rõhul 1 *atm*.

Oletame, et süsteemis kulgeb püsival ruumalal reaktsioon võrrandi

$$\underset{c_1}{bB}+\underset{c_2}{dD}=\underset{c_3}{mM}+\underset{c_4}{nN} \qquad \text{(XIII 4)}$$

kohaselt, kus väiketähed b, d, m, n märgivad moolide arvusid, suurtähed B, D, M, N reaktsioonist osavõtvaid aineid ning c_1, c_2, c_3, c_4 nende ainete kontsentratsioone. Kui reaktsiooni kiirus on määratud aine B järgi: $v=-dc_1/dt$, siis on v seotud teiste ainete kontsentratsioonide muutumise kiirustega järgmiselt:

$$v=-\frac{b}{d}\frac{dc_2}{dt}=\frac{b}{m}\frac{dc_3}{dt}=\frac{b}{n}\frac{dc_4}{dt}. \qquad \text{(XIII, 5)}$$

Arvukatest katseandmetest tulenev *kineetika põhipostulaat* väidab, et lihtreaktsiooni kiirus * on igal ajamomendil võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega astmetes, mis vastavad reaktsiooni stöhhiomeetrilistele koefitsientidele. Reaktsiooni (XIII, 4) kiiruse matemaatiline võrrand esitatakse kujul

$$v=-\frac{dc_1}{dt}=kc_1^b\cdot c_2^d. \qquad \text{(XIII, 6)}$$

Koefitsienti k nimetatakse reaktsiooni *kiiruskonstandiks* (erikiiruseks). Kiiruskonstant ei sõltu ainete kontsentratsioonidest, kuid sõltub oluliselt temperatuurist ja omab eri reaktsioonide korral erisuguseid väärtusi.

Võrrandi (XIII, 6) alusel võib kasutusele võtta *reaktsiooni kineetilise järgu* mõiste. Reaktsiooni järk on suurus, mis arvuliselt võrdub kontsentratsioonide astmenäitajate summaga reaktsiooni kiiruse võrrandis. Võrrandi (XIII, 6) kohaselt on siintoodud reaktsiooni järk $n=b+d$.

Kõige lihtsamad reaktsioonide kineetilised tüübid on järgmised:

a) nulljärku reaktsioon ($n=0$):

$$-\frac{dc}{dt}=k_0; \qquad \text{(XIII, 7)}$$

b) esimest järku reaktsioon ($n=1$):

$$-\frac{dc}{dt}=k_Ic; \qquad \text{(XIII, 8)}$$

c) teist järku reaktsioon ($n=2$):

$$-\frac{dc}{dt}=k_{II}c^2=k_{II}c_1c_2; \qquad \text{(XIII, 9)}$$

* Lihtreaktsioonideks nimetatakse ühes staadiumis kulgevaid ühesuunalisi reaktsioone.

d) kolmandat järku reaktsioon (n=3):

$$-\frac{dc}{dt}=k_{III}c^3=k_{III}c_1c_2^2=k_{III}c_1c_2c_3. \qquad \text{(XIII, 10)}$$

c, c_1, c_2 ja c_3 tähistavad võrrandites (XIII, 7—10) reageerivate ainete kontsentratsioone, kiiruskonstandi k indeks märgib reaktsiooni järku.

Kolmandast järgust kõrgema järguga reaktsiooni ei esine. Kontsentratsiooni astmenäitaja määrab reaktsiooni järgu antud aine suhtes. Lihtsate reaktsioonide korral on kontsentratsiooni astmenäitajad b ja d positiivsed täisarvud. Murdarvuliste ja negatiivsete astmenäitajate esinemine reaktsiooni kiiruse võrrandis (XIII, 6) annab tunnistust reaktsiooni keerukast mehhanismist.

Võib esineda olukordi, kus ühe või mitme reageeriva aine kontsentratsioon reaktsiooni ajal praktiliselt ei muutu. Püsiv kontsentratsioon viiakse kiiruskonstandi väärtusesse ja tulemuseks on reaktsiooni näilise järgu vähenemine. Niisugused reaktsioonid on näiteks H_2O osavõtul lahjendatud vesilahustes kulgevad reaktsioonid, milles $c_{H_2O} \approx const$, H^+ osavõtul puhverlahuses toimuvad reaktsioonid, kus $c_{H^+} \approx const$, ja homogeensed katalüüsiprotsessid.

Reaktsiooni järgu määramiseks on välja töötatud mitmesugused eksperimentaalsed meetodid. Reaktsiooni kineetika üksikasjalise uurimise järel võib avaneda võimalus järelduste tegemiseks reaktsiooni molekulaarsuse ja seega ka tema mehhanismi kohta. *Reaktsiooni molekulaarsus* annab elementaarprotsessist üheaegselt osavõtvate molekulide arvu. Monomolekulaarses reaktsioonis reageerivad üksikmolekulid $\left(\text{näit. } N_2O_5=N_2O_4+\frac{1}{2}O_2\right)$, bimolekulaarne reaktsioon toimub kahe molekuli kokkupõrkamisel ($H_2+I_2=2HI$), trimolekulaarne reaktsioon kolme molekuli põrkumisel ($2NO+O_2=2NO_2$). Reaktsioonid, mis nõuavad rohkem kui 3 molekuli üheaegset kohtumist, pole praktiliselt võimalikud sellise kohtumise väga väikese tõenäosuse tõttu.

Ei tohi ära segada järgu ja molekulaarsuse mõisteid. Järk on empiiriline suurus, mida võib põhimõtteliselt määrata mistahes reaktsiooni korral. Teoreetilist molekulaarsuse mõistet oleme õigustatud kasutama ainult lihtreaktsioonide korral, mis kulgevad ühes elementaarses aktis. Viimasel juhul võivad mono-, bi- ja trimolekulaarsed reaktsioonid olla samaaegselt ka vastavalt esimest, teist ja kolmandat järku reaktsioonideks (vastupidine järeldus võib aga osutuda täiesti põhjendamatuks).

Vaatleme näitena esimest järku reaktsiooni kineetilise võrrandi tuletamist. Lähtume võrrandist (XIII, 8), milles eraldame muutujad

$$-\frac{dc}{c}=k_I dt$$

ning seejärel integreerime rajades 0 ..... t ja c_0 ..... c_t:

$$-\int_{c_0}^{c_t}\frac{dc}{c}=\int_0^t k_I dt.$$

Integreerimise tulemuse võime esitada avaldisena

$$k_I=\frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c_t}, \qquad \text{(XIII, 11)}$$

millest järeldub, et esimest järku reaktsiooni kiiruskonstandi dimensiooniks on t^{-1} ja ta ei sõltu seega kontsentratsiooni mõõtühikute valikust.

Tihti kirjutatakse võrrand (XIII, 11) ka teisiti tähistatud kontsentratsioonide kaudu:

$$k_I=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}, \qquad \text{(XIII, 11a)}$$

kus a on algkontsentratsioon ja x ajamomendiks t reageerinud aine kontsentratsioon.

Esimest järku reaktsiooni *poolestusaeg* τ (s. o. aeg, mille jooksul reageerib pool lähtemomendil olemasolnud ainehulgast) arvutatakse võrrandist (XIII, 11). Selleks asendatakse reageeriva aine kontsentratsioon ajamomendil $t=\tau$ algkontsentratsiooni poole väärtusega $c_t=0{,}5c_0$:

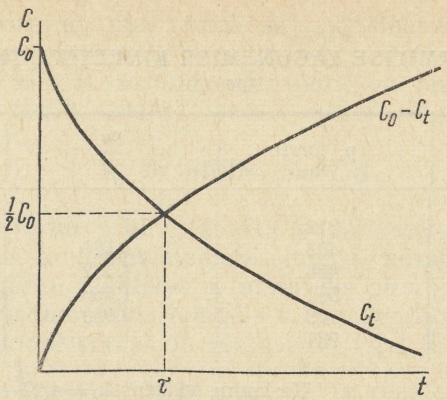
$$k_I=\frac{1}{\tau}\ln\frac{c_0}{0{,}5c_0}, \quad \text{millest} \quad \tau=\frac{\ln 2}{k_I}. \qquad \text{(XIII, 12)}$$

Antud juhul sõltub poolestusaeg ainult reaktsiooni kiiruskonstandist.

Võrrand (XIII, 11) on kirjutatav ka kujul

$$c_t=c_0\cdot e^{-k_I t}. \qquad \text{(XIII, 13)}$$

Seega on reageeriva aine kontsentratsiooni c_t (samuti reaktsiooni produkti kontsentratsiooni c_0-c_t) sõltuvus ajast esimest järku reaktsiooni korral eksponentsiaalne. Joonisel 95 on toodud ainete kontsentratsioonide ajalise muutumise graafikud. On näha, et aine täielikuks reageerimiseks on antud juhul vaja lõpmata pikka aega.



Joonis 95. Esimest järku reaktsiooni kineetilised kõverad.

I järku reaktsioon on näiteks atsetooni aurude lagunemine temperatuuril 504° C järgmise reaktsioonivõrrandi kohaselt:

$$CH_3COCH_3 = C_2H_4 + CO + H_2.$$

Kineetikat uuriti rõhu kasvu järgi kinnises reaktsioonianumas. Tähistades rõhu lähteolekus (puhas atsetoon) p_0-ga, gaasisegu üldrõhu ja atsetooni osarõhu ajamomendil t vastavalt p-ga ja p_1-ga ning arvestades asjaolu, et $p = p_1 + 3(p_0 - p_1)$, võime kirjutada:

$$\frac{c_0}{c_t} = \frac{p_0}{p_1} = \frac{2p_0}{3p_0 - p}$$

ehk

$$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p}. \qquad \text{(XIII, 14)}$$

Mõõtmistulemused ja arvutusandmed on antud tabelis 27.

Valemist (XIII, 14) arvutatud k_I väärtus on praktiliselt konstantne, mis kinnitab oletust antud reaktsiooni kineetika allumisest I järku reaktsiooni kiiruse võrranditele.

Esimest järku reaktsioonide klassikalised näited on sahharoosi inversioonireaktsioon (lagunemine glükoosiks ja fruktoosiks) ning estrite hüdrolüüs tugevate hapete vesilahustes. Ka ainete radioaktiivne lagunemine toimub I järku reaktsiooni kineetilise võrrandi kohaselt.

Ülalesitatud põhimõtte järgi tuletatakse füüsikalise keemia kursuses ka teist ja kolmandat järku ning nulljärku reaktsioonide kiiruskonstantide ja poolestusaegade võrrandid. Vastavad võrrandid on koondatud tabelisse 28.

Tabel 27

ATSETOONI TERMILISE LAGUNEMISE KINEETIKA TEMPERATUURIL 504° C

t, *s*	p, *torri*	$\frac{c_0}{c_t}$	$k_I \cdot 10^4$, s^{-1}
0	312	1	
390	408	1,181	4,26
777	488	1,392	4,27
1195	562	1,666	4,26
3155	779	3,960	4,30
∞	931		

Keskmine väärtus $k_I = 4{,}27 \cdot 10^{-4}$

Tabel 28

LIHTREAKTSIOONIDE KINEETILISED VÕRRANDID

n	Diferentsiaalvõrrand	Kiiruskonstandi võrrand	Poolestusaja avaldis
0	$-\frac{dc}{dt} = k_0$	$k_0 = \frac{c_0 - c_t}{t}$	$\tau = \frac{0{,}5c_0}{k_0}$
1	$-\frac{dc}{dt} = k_I c$	$k_I = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t}$	$\tau = \frac{0{,}69}{k_I}$
2	$-\frac{dc}{dt} = k_{II} c^2$	$k_{II} = \frac{1}{t} \frac{c_0 - c_t}{c_0 \cdot c_t}$	$\tau = \frac{1}{k_{II} c_0}$
	$-\frac{dc}{dt} = k_{II} c \cdot c'$	$k_{II} = \frac{1}{t(c_0 - c'_0)} \ln \frac{c'_0 \cdot c_t}{c_0 \cdot c'_t}$	$\tau = \frac{1}{k_{II}(c_0 - c'_0)} \ln \frac{c'_0}{2c'_0 - c_0}$
3	$-\frac{dc}{dt} = k_{III} c^3$	$k_{III} = \frac{1}{2t} \frac{c_0^2 - c_t^2}{c_0^2 \cdot c_t^2}$	$\tau = \frac{3}{2k_{III} c_0^2}$

Kineetilise võrrandi koostamise aluseks on tavaliselt eksperimentaalselt saadud andmed reaktsiooni järgu kohta. Reaktsiooni järku saab määrata mitmel viisil.

a. Arvutamismeetod

Mõõtmistulemustest arvutatakse eri ajamomentidele vastavad kiiruskonstandid tabelis 28 toodud võrrandite abil.

Reaktsiooni järku on võimalik määrata, kui leidub selline kii-

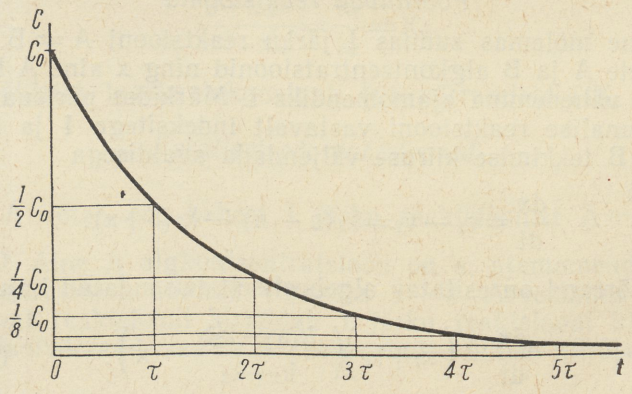
ruskonstandi võrrand, mis annab k jaoks ühesugused väärtused, olenemata reaktsiooni kulgemise ajast t. Kui katseandmed ei rahulda ühtegi kiiruskonstandi võrrandit, on reaktsiooni kineetilised seaduspärasused keerukamad.

b. Graafiline meetod

Reaktsiooni järku saab määrata graafikutelt, mis kujutavad reageeriva aine kontsentratsiooni mingi funktsiooni sõltuvust ajast. Esimest järku reaktsiooni tunnuseks on võrrandi (XIII, 11) põhjal sirge koordinaatides $\log c_t - t$. Reageerivate ainete võrdse algkontsentratsiooni korral on reaktsioon teist järku, kui sõltuvus koordinaatides $\frac{1}{c_t} - t$ on sirgjooneline, ja reaktsioon on kolmandat järku, kui lineaarne sõltuvus esineb koordinaatides $\frac{1}{c_t^2} - t$. Nulljärku reaktsiooni korral on c_t sõltuvus t-st lineaarne. Kõik need järeldused tulenevad kiiruskonstandi võrranditest, mis on esitatud tabelis 28.

c. Poolestusaja meetod

Uuritakse τ ja c_0 omavahelist sõltuvust, mille matemaatiline vorm oleneb reaktsiooni järgust (vt. tabel 28). Mõnel juhul lihtsustavad järelduste tegemist reageeriva aine kontsentratsiooni ajast sõltuvuse graafikud, mida illustreerib joonis 96. Algkontsentratsiooni valikust sõltumatu poolestusaeg saadakse I järku reaktsiooni korral. Teist järku reaktsiooni poolestusaeg on pöördvõrdeline algkontsentratsiooniga.



Joonis 96. Reaktsiooni järgu määramine poolestusaja kontsentratsioonist sõltuvuse uurimise teel.

d. Algkiiruste määramise meetod

Keerukate reaktsioonide korral on otstarbekas määrata järk iga reageeriva aine järgi eraldi. Järk aine A järgi leitakse aine A kontsentratsiooni muutumisest reaktsiooni kulgemisel teiste reageerivate ainete B ja D nii suure liia korral, et nende kontsentratsioonid praktiliselt ei muutu.

Olgu aine A algkontsentratsioonid c_0 ja c_0'. Reaktsiooni algkiirusi * väljendavad siis avaldised

$$v_1 = k(c_0)^{n_1} \quad \text{ja} \quad v_2 = (c_0')^{n_1}.$$

Reaktsiooni järgu leidmiseks aine A järgi avaldatakse kiiruste suhe

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{c_0}{c_0'}\right)^{n_1},$$

mille logaritmimisel saadakse avaldis

$$n_1 = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_0 - \log c_0'}. \qquad \text{(XIII, 15)}$$

Samal põhimõttel määratakse reaktsiooni järk teiste reageerivate ainete B ja D järgi. Liites järgud kõikide reaktsiooni astuvate ainete järgi, saame reaktsiooni üldjärgu.

3. MÕNINGATE KEERUKATE REAKTSIOONIDE KINEETIKAST

Keerukate reaktsioonide korral määrab produkti tekkimise mitme (minimaalselt kahe) reaktsiooni kineetika. Käsitleme selliste reaktsioonide lihtsamaid tüüpe.

Pöörduvad reaktsioonid

Võtame mõlemas suunas I järku reaktsiooni $A \rightleftarrows B$. Olgu a ja b ainete A ja B algkontsentratsioonid ning x aine A kontsentratsiooni vähenemine ajamomendiks t. Märkides pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni vastavalt indeksitega 1 ja 2, võime produkti B tekkimise kiiruse väljendada avaldisega

$$\frac{dx}{dt} = v_1 - v_2 = k_1(a - x) - k_2(b + x).$$

See võrrand on esitatav algebraliselt teisendatud kujul

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)\left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x\right). \qquad \text{(XIII, 16)}$$

* Algkiirus määratakse näiteks tingimustes, kus reageeriva aine algkontsentratsioon on vähenenud mitte enam kui 10%.

Pöörduva protsessi oluline iseärasus seisneb selles, et tingimusel $t \to \infty$ ei lähe reaktsioon mitte lõpuni, vaid tasakaaluolekuni, milles reaktsiooni üldine kiirus saab võrdseks nulliga:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x_\infty) - k_2(b + x_\infty) =$$

$$= \left(k_1 + k_2\right)\left(\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} - x_\infty\right) = 0, \qquad \text{(XIII, 17)}$$

kus x_∞ vastab tasakaaluolekule. Viimasest kirjutusviisist tuleneb, et

$$\frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2} = x_\infty,$$

mistõttu võrrand (XIII, 16) omandab kuju

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(x_\infty - x). \qquad \text{(XIII, 18)}$$

Eraldades võrrandis (XIII, 18) muutujad ja integreerides rajades 0.....t ja 0.....x, saame:

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}. \qquad \text{(XIII, 19)}$$

Võrrand (XIII, 19) sarnaneb lihtsa I järku reaktsiooni kineetilise võrrandiga (XIII, 11a), kuid erinevalt viimasest sisaldab ta algkontsentratsiooni a asemel x_∞ ja võrrandi vasakul poolel on kiiruskonstantide summa.

Võrrand (XIII, 19) annab konstantide k_1 ja k_2 summa. Nende suuruste eraldi määramisel tuleb arvesse võtta tasakaalutingimust

$$\frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{k_1}{k_2} = K_c,$$

kus K_c tähistab tasakaalukonstanti [vt. võrrandeid (IX, 5, 6)].

Paralleelsed reaktsioonid

Aine A võtab osa kahest I järku reaktsioonist $A \xrightarrow{k_1} B$ ja $A \xrightarrow{k_2} D$. Aine A algkontsentratsioon on a, ajamomendiks t on A kontsentratsioon saanud võrdseks $a - x$. Arvestades asjaolu, et mõlemat reaktsiooni kirjeldab I järku reaktsiooni kineetiline diferentsiaalvõrrand, saame A reageerimise üldise kiiruse esitada kujul

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) + k_2(a - x) = (k_1 + k_2)(a - x). \qquad \text{(XIII, 20)}$$

paralleelsed reaktsioonid

Pärast integreerimist on I järku reaktsiooni kineetiline võrrand järgmine:

$$(k_1+k_2)t=\ln\frac{a}{a-x}. \qquad \text{(XIII, 21)}$$

Erinevalt võrrandist (XIII, 11a) on siin kiiruskonstandi k_I asemel summa k_1+k_2.

k_1 ja k_2 leidmiseks kasutatakse võrdust

$$\frac{c_B}{c_D}=\frac{k_1}{k_2},$$

mis arvestab asjaolu, et ühest lähteainest tekkinud produktide kontsentratsioonid suhtuvad nagu vastavate reaktsioonide kiiruskonstandid.

Jadareaktsioonid

Jadareaktsioonid on need reaktsioonid, milles produkt tekib lähteainetest mitmes staadiumis rohkem või vähem püsivate vaheproduktide kaudu. Enamik keemilisi reaktsioone kulgeb mitmes üksteisele järgnevas staadiumis. Vaheproduktideks võivad olla molekulid, mis reageerivad edasi, samuti veel reaktsioonivõimelisemad osakesed (vabad radikaalid).

Olulisi järeldusi jadareaktsioonide kineetika kohta võib teha juba kõige lihtsama näite — kahes staadiumis kulgeva I järku reaktsiooni põhjal, millele vastab skeem

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D.$$

Tähistame ainete A, B ja D kontsentratsioone tähtedega c_A, c_B ja c_D ning vastavaid osakontsentratsioone tähtedega x, y ja z. Kui c on ainete summaarne kontsentratsioon süsteemis ($c=c_A+c_B+c_D$), siis osakontsentratsioone saab avaldada järgmiselt:

$$x=\frac{c_A}{c},\quad y=\frac{c_B}{c},\quad z=\frac{c_D}{c}.$$

On selge, et igal ajamomendil $x+y+z=1$.

Koostame aine A reageerimise ning ainete B ja D tekkimise kineetilised võrrandid:

$$-\frac{dc_A}{dt}=-\frac{dx}{dt}=k_1x, \qquad \text{(XIII, 22)}$$

$$\frac{dc_B}{dt}=\frac{dy}{dt}=k_1x-k_2y, \qquad \text{(XIII, 23)}$$

$$\frac{dc_D}{dt}=\frac{dz}{dt}=k_2y. \qquad \text{(XIII, 24)}$$

jadareaktsioonid

Esimese võrrandi (XIII, 22) lahendi saame pärast integreerimist esitada kujul

$$x = e^{-k_1 t}, \qquad \text{(XIII, 25)}$$

mis ühtib lihtsa I järku reaktsiooni kineetilise võrrandiga (XIII, 13).

Asendades x võrrandis (XIII, 23), saame Leibnizi võrrandite tüüpi diferentsiaalvõrrandi

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_1 e^{-k_1 t}, \qquad \text{(XIII, 26)}$$

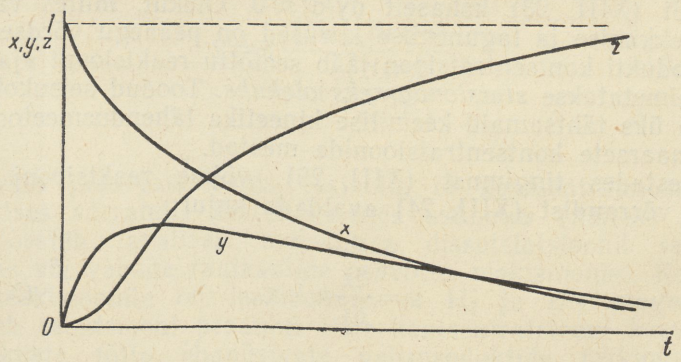
mille lahendamine määramatute konstantide varieerimise meetodil annab

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right). \qquad \text{(XIII, 27)}$$

Võrrandite (XIII, 25, 27) abil on lihtne leida $z = 1 - x - y$:

$$z = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}. \qquad \text{(XIII, 28)}$$

Saadud tulemuste illustreerimiseks on joonisel 97 toodud lähteaine, vaheprodukti ja lõpp-produkti kontsentratsiooni muutumise kõverad jadareaktsiooni kulgemisel. Jooniselt on näha, et vaheprodukti kontsentratsioon algul kasvab, saavutab maksimaalse väärtuse ajamomendil t_{maks} ja hakkab seejärel vähenema. Reaktsiooni üldise kiiruse mõõduks on produkti D tekkimise kiirus $v = k_2 y$, mis y muutumise iseloomu tõttu peab samuti läbima maksimumi.



Joonis 97. Ainete kontsentratsiooni muutumine esimest järku jadareaktsiooni kulgemisel (x, y, z on vastavalt lähteaine, vaheühendi ja produkti suhtelised kontsentratsioonid).

Ekstreemumi tingimusest $dy/dt=0$ saab näidata, et maksimumile vastav aeg t_{maks} ja kontsentratsioon y_{maks} olenevad ainult kiiruskonstantidest k_1 ja k_2 ning ei sõltu ainete kontsentratsioonidest. Suhte k_2/k_1 suurenedes t_{maks} ja y_{maks} vähenevad.

Reaktsiooni produkti D kontsentratsiooni muutumise kõveral joonisel 97 on iseloomulik S-kuju, kusjuures käänupunktile vastab aeg $t=t_{maks}$. Kõvera selline kuju näitab, et algul tekib ainet D aeglaselt, edasi tema moodustumine kiireneb vastavalt y kasvule ja y languse alas väheneb ka D tekkimise kiirus. Reaktsiooni algul ilmneb seega teatav pidurdus D tekkimises, mis on tingitud asjaolust, et D tekib vaheprodukti B kaudu, mille kogunemine nõuab aega. Sellist reaktsiooni «hoovõtu» aega, mil ei ole veel märgatavalt tekkinud reaktsiooni produkti, nimetatakse *induktsiooniperioodiks*.

Vaheprodukti ebapüsivuse ja reaktsioonivõimelisuse tõttu kehtib paljude jadareaktsioonide korral võrratus $k_1 \ll k_2$. Kui jätta vaatluse alt välja väga väikesed ajad $t<t_{maks}$, mille vältel reaktsiooni kineetikat pole tehnilistel põhjustel võimalik jälgida, siis ülaltoodud võrratust arvestades y avaldis (XII, 27) lihtsustub:

$$y=\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_1t}=\frac{k_1}{k_2-k_1}x$$

ehk

$$\frac{y}{x}\approx\frac{k_1}{k_2}=const. \qquad \text{(XIII, 29)}$$

Sel juhul vähenevad x ja y reaktsiooni käigus üht moodi ja võrrandi (XIII, 23) kohaselt $dy/dt\approx 0$. Olekut, milles vaheprodukti tekkimise ja lagunemise kiirused on peaaegu võrdsed ning vaheprodukti kontsentratsioon jääb seetõttu reaktsiooni ajal püsivaks, nimetatakse *statsionaarseks olekuks*. Toodud seisukohtadele tugineb üks tähtsamaid keemilise kineetika lähendusmeetodeid — statsionaarsete kontsentratsioonide meetod.

Arvestades tingimust (XIII, 29), võime reaktsiooni üldise kiiruse võrrandist (XIII, 24) avaldada kujul

$$v=\frac{dz}{dt}\approx k_1x. \qquad \text{(XIII, 30)}$$

Antud juhul määrab reaktsiooni üldise kiiruse esimese (s. o. väikese kiiruskonstandiga) staadiumi kiirus [vrd. võrrandeid (XIII, 22) ja (XIII, 30)].

Öeldust tuleneb jadareaktsioonide jaoks tähtis järeldus: reaktsiooni üldise kiiruse ja kineetilise tüübi määrab kõige väiksema kiiruskonstandiga staadium, nn. limiteeriv staadium. Kui toodud reaktsiooniskeemis on limiteerivaks staadiumiks $A \rightarrow B$ ($k_1 \ll k_2$), siis aine B väikese hulga tekkimisel hakkab kohe tekkima ka D, mida edaspidi kontrollib (limiteerib) B moodustumine I staadiumis. Vaheprodukti B kontsentratsioon on sel juhul kogu reaktsiooni vältel väike.

Kui reaktsiooni limiteerib teine staadium $B \rightarrow D$ ($k_2 \ll k_1$), siis jõuab suur hulk ainet A üle minna B-ks, enne kui algab D tekkimine. Viimast limiteerib B lagunemine, mistõttu vaheprodukti kontsentratsioon on kõrge.

Keerukatele reaktsioonidele iseloomulikku kineetilise võrrandi mittevastavust stöhhiomeetrilisele võrrandile võib lihtsasti demonstreerida jadareaktsioonide näidete varal. Atsetoon reageerib joodiga summaarse võrrandi

$$CH_3COCH_3 + I_2 = CH_3COCH_2I + HI$$

kohaselt. Reaktsioon kulgeb kiirusega $v = k[CH_3COCH_3]$, mis ei sõltu joodi kontsentratsioonist. Seda asjaolu saab seletada reaktsiooni astmelise kulgemisega. Reaktsiooni üldise kiiruse määrab esimene staadium — atsetooni üleminek enoolvormi $CH_3(OH) = CH_2$. Reaktsiooni teine staadium — enoolvormi reageerimine I_2-ga — on nii kiire, et ta ei avalda mingit mõju reaktsiooni üldisele kiirusele.

H_2 ja I_2 termiline ühinemine HI-ks on lihtne bimolekulaarne reaktsioon, mille kiirus on antud võrrandiga $v = k_{II}[H_2][I_2]$. Vaatamata HBr tekkereaktsiooni üldvõrrandi sarnasusele HI tekkereaktsiooni võrrandiga, on HBr tekke kineetiline võrrand tunduvalt keerukam

$$v = k \frac{[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{[HBr]}{10[Br_2]}}. \qquad \text{(XIII, 31)}$$

HBr tekib jadareaktsioonis. Asjaolu, et kontsentratsioonid on kineetilises võrrandis murdarvulistes astmetes (näiteks astmes 1/2), tõestab tavaliselt molekulide dissotsiatsioonil tekkinud aatomite või vabade radikaalide osavõttu reaktsioonist. Keerukamale reaktsioonile on iseloomulik, et H_2 ja Br_2 reageerimist pidurdab reaktsiooni produkti HBr kontsentratsiooni kasv.

Raskuste tõttu ebapüsivate vaheproduktide tekkimisel on paljude jadareaktsioonide kiirused kas väga väikesed või ei kulge sellised reaktsioonid üldse. Reaktsiooni võib esile kutsuda või tunduvalt kiirendada, kui sobivat vaheprodukti õnnestub

tekitada mingi teise keemilise reaktsiooniga, mis kulgeb süsteemis kergesti. Keemias tuleb tihti kokku puutuda *seostatud reaktsioonidega*, mille korral üks reaktsioon põhjustab (indutseerib) teist reaktsiooni, mis iseseisvalt ei toimuks.

Näiteks ei ole benseen vesilahuses võimeline otseselt reageerima H_2O_2-ga. Kui lisada lahusele Fe(II)-soola, toimub paralleelselt reaktsiooniga $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ka benseeni oksüdeerumine fenooliks ja difenüüliks. Nähtust seletatakse vabade radikaalide OH tekkimisega reaktsioonis

$$Fe^{2+} + H_2O_2 = Fe^{3+} + OH^- + OH.$$

Radikaal võib reageerida teise Fe^{2+}-iooniga või C_6H_6 molekuliga:

$$C_6H_6 + OH = C_6H_5 + H_2O.$$

Tekkinud vabad radikaalid reageerivad edasi kahel viisil:

$$C_6H_5 + OH = C_6H_5OH$$

ja

$$2C_6H_5 = C_6H_5 - C_6H_5.$$

Keemilise induktsiooni nähtust põhjustab asjaolu, et mõlemas oksüdatsioonireaktsioonis on tegemist ühe ja sama vaheosakese — OH-radikaaliga. Kineetiline analüüs kinnitab oletust, et seostatud reaktsioonid kuuluvad sisuliselt jadareaktsioonide hulka. Vaheosakese kontsentratsioon reaktsioonis algul kasvab, hiljem hakkab langema. Indutseeritud reaktsiooni produktide kontsentratsiooni muutumist näitav kõver on S-kujuline, nagu see on iseloomulik kõikidele jadareaktsioonidele (joon. 97).

4. REAKTSIOONI KIIRUSE OLENEVUS TEMPERATUURIST. AKTIVEERIMISENERGIA

Väga paljude keemiliste reaktsioonide kiirus kasvab oluliselt temperatuuri tõustes. Van't Hoffi empiirilise reegli kohaselt on reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient (kiiruse kasv temperatuuri tõustes 10° võrra) eri reaktsioonide korral väärtuste vahemikus 2—4. See reegel kehtib enamiku reaktsioonide korral toatemperatuurile lähedastel temperatuuridel.

Temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele on seotud peamiselt kiiruskonstandi olenevusega temperatuurist. Laias temperatuurivahemikus väljendab seda olenevust S. Arrheniuse poolt empiiriliselt tuletatud võrrand

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \qquad \text{(XIII, 32)}$$

kus E tähistab reaktsiooni aktiveerimisenergiat.

Tuleb pöörata tähelepanu avaldise (XIII, 32) välisele sarnasusele reaktsiooni isokoori võrrandiga (IX, 40):

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \qquad \text{(XIII, 33)}$$

Et Arrheniuse võrrand on üldiselt kehtiv, siis võib teda kasutada nii pärisuunalise kui ka vastassuunalise protsessi korral, mille aktiveerimisenergiad on vastavalt E_1 ja E_2:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2} \quad \text{ja} \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E_2}{RT^2}.$$

Lahutades esimesest võrrandist teise, saame:

$$\frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2}. \qquad \text{(XIII, 34)}$$

Kõrvutades võrrandeid (XIII, 33) ja (XIII, 34) ning arvestades asjaolu, et $K_c = \frac{k_1}{k_2}$, jõuame järgmisele järeldusele:

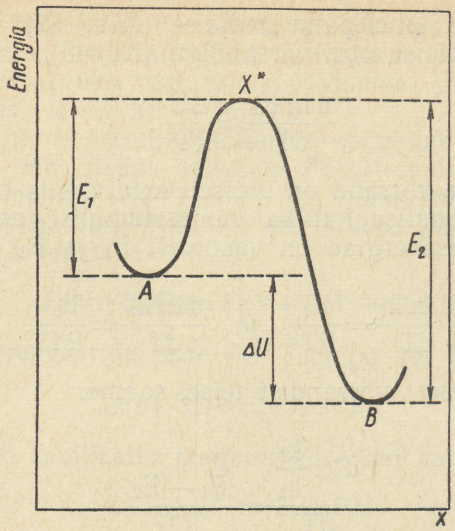
$$E_1 - E_2 = \Delta U. \qquad \text{(XIII, 35)}$$

Seega Arrheniuse empiirilise võrrandi (XIII, 32) võrdlemine keemilise termodünaamika seisukohtadega näitab, et päri- ja vastassuunalise reaktsiooni aktiveerimisenergiate vahe on võrdne reaktsiooni soojusefektiga, seega ka süsteemi alg- ja lõppoleku energiate vahega ΔU.

Arrheniuse võrrand eeldab, et reageerimiseks peab molekulidel olema teatav energiavaru, mille määrab reaktsioonile iseloomulik suurus E. Molekule, mille siseenergia on võrdne aktiveerimisenergiaga, või sellest suurem, nimetatakse aktiivseteks. Sisuliselt on aktiveerimisenergia seotud vajadusega nõrgendada keemilisi sidemeid reageerivas molekulis, deformeerida molekuli ja ületada osakestevahelist tõukumist. Reaktsiooni kiirus suureneb temperatuuri tõustes aktiivsete molekulide arvu suurenemise tagajärjel, mitte aga molekulide keskmise kineetilise energia kasvu tõttu, mis on võrdeline absoluutse temperatuuriga.

Eespool märgiti, et kõik keemilised reaktsioonid kulgevad üle teatavate energiarikaste vaheolekute. Aktiveerimisenergiat kulutatakse nende vaheolekute saavutamiseks. Et aine A muunduks aineks B, peab A läbima vaheoleku X*. B üleminek A-ks vastassuunalises reaktsioonis on võimalik sama vahekompleksi X* kaudu. Seega iseloomustab lihtsat pöörduvat reaktsiooni $A \rightleftarrows B$ tegelikult skeem

$$A \rightleftarrows X^* \rightleftarrows B.$$



Joonis 98. Reaktsiooni energeetilise barjääri skeem. E_1 ja E_2 on nn. klassikalised aktiveerimisenergiad.

X* ei ole selline vaheprodukt, nagu neid esineb jadareaktsioonides. Selle asjaolu rõhutamiseks nimetatakse X* *aktiveeritud kompleksiks*. Aktiveeritud kompleks erineb molekulist, sest temas on üks keemilistest sidemetest tekkimise või lagunemise staadiumis. Vahekompleksi X* esinemist põhjendatakse tagapool.

Olekute A, B ja X* suhtelisi energiaid kujutatakse joonisel 98. Ordinaatteljele on kantud olekute energiad, abstsissteljele reaktsiooni koordinaat, millena võib vaadelda reaktsiooni vältel katkeva sideme muutuvat pikkust. Joonisel on näidatud, et vaheoleku X* energia erineb lähteoleku A energiast reaktsiooni A→B aktiveerimisenergia E_1 võrra ja lõppoleku B energiast reaktsiooni B→A aktiveerimisenergia E_2 võrra. Et joonisel kujutatud juhul kulutatakse aktiveeritud kompleksi X* tekkimisel A-st vähem energiat, kui eraldub X* lagunemisel B-ks, siis peab reaktsioonis A→B eralduma soojust ($\Delta U < 0$). Vastassuunalisel reaktsioonil vastav hulk soojust neeldub.

Kalorimeetriliselt saab määrata aktiveerimisenergiate vahet (ΔU), kuid mitte üksikuid aktiveerimisenergiaid (aktiveeritud seisundi eluiga on liiga lühike). Tavaliselt leitakse E kiiruskonstandi temperatuurist sõltuvuse uurimisel.

Võrrand (XIII, 32) on esitatav kujul

$$\frac{d \ln k}{d(1/T)} = -\frac{E}{R}, \qquad \text{(XIII, 36)}$$

mille integreerimisel oletusel, et $E=const$, saadakse

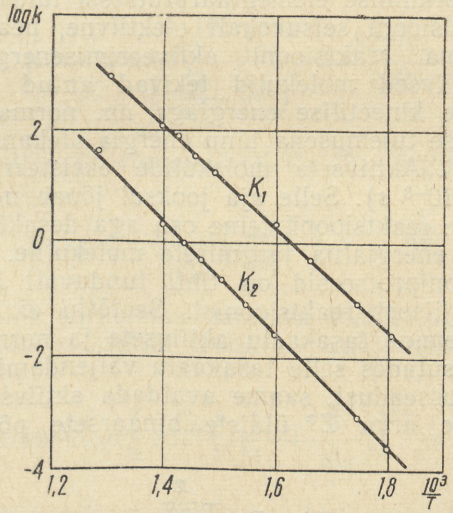
$$\ln k = -\frac{E}{RT} + A, \qquad \text{(XIII, 37)}$$

kus A on konstant.

Joonisel 99 on antud katseandmed pöörduva reaktsiooni $H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$ kiiruskonstantide k_1 ja k_2 sõltuvuse kohta temperatuurist. Temperatuurivahemikus 283—508° C langevad katseliselt määratud punktid hästi sirgele $\log k - \frac{1}{T}$, mis tõestab võrrandite (XIII, 36, 37) kehtivust ja aktiveerimisenergia konstantsust. Sirgete tõusust arvutatud aktiveerimisenergiad on antud juhul $E_1=39$ *kcal/mool* ja $E_2=44$ *kcal/mool*.

HI tekke- ja lagunemisreaktsioonidel on suhteliselt kõrged aktiveerimisenergiad. Sellest tulenevalt ei kulge need reaktsioonid praktiliselt üldse toatemperatuuril, kuid temperatuuri tõustes kiirenevad väga tugevasti. Öeldut kinnitavad HI lagunemisreaktsiooni poolestusaja väärtused: temperatuuril 100° C — $3 \cdot 10^5$ aastat, 283° C — 34 päeva, 508° C — 25 sekundit.

Aktiveerimisenergiat on lihtne arvutada, kui on teada kiiruskonstandid k ja k′, mis vastavad erisugustele temperatuuridele.



Joonis 99. Temperatuuri mõju HI tekke ja lagunemise kiiruskonstantidele k_1 ja k_2.

T ja T′. Võrrandi (XIII, 36) integraalkuju tuleb sel juhul väljendada viisil

$$\ln\frac{k'}{k}=\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right). \qquad \text{(XIII, 38)}$$

Võttes T′ väärtuseks T+10, saame võrrandi T′=T+10 avaldise reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendi $\eta=\frac{k_{T+10}}{k_T}$ jaoks

$$\ln\eta=\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T+10}\right)\approx\frac{10E}{RT^2}, \qquad \text{(XIII, 39)}$$

mis näitab, et η ei ole laias temperatuuriintervallis püsiv suurus, vaid väheneb T tõustes. Küllalt kõrgel temperatuuril $\eta\to 1$.

HI tekkereaktsiooni temperatuurikoefitsiendid on temperatuuridel 327, 377 ja 427° C vastavalt 1,78, 1,65 ja 1,51. Niisugune muutumine on kooskõlas avaldisega (XIII, 39).

5. AKTIIVSETE PÕRGETE TEOORIA

Bimolekulaarsete gaasireaktsioonide tegeliku kulgemise seletamiseks esitas S. Arrhenius 1889. a. aktiivsete põrgete teooria. Teooria aluseks on lihtne mõte: bimolekulaarsed reaktsioonid on kahe molekuli põrkumise elementaarprotsessi tulemus. Et põrkumine oleks reaktsiooni seisukohalt efektiivne, peavad põrkuvad molekulid omama reaktsiooni aktiveerimisenergiale vastavat energiavaru. Aktiivsed molekulid tekivad antud temperatuurile vastava keskmise kineetilise energiaga nn. normaalsetest molekulidest põrkumise tulemusena tänu energia ülekandele põrkuvate molekulide vahel. Aktiivsete molekulide eksisteerimise aeg on väga lühike ($\sim 10^{-8}$ *s*). Selle aja jooksul jõuab neist ainult osa astuda keemilisse reaktsiooni, teine osa aga desaktiveerub, andes põrkumisel oma energialiia järgmisele molekulile. Aktivatsiooni- ja desaktivatsiooniprotsessid on tihti tunduvalt kiiremad neile järgnevast keemilisest reaktsioonist. Seetõttu ei riku keemilise reaktsiooni kulgemine tasakaalu aktiivsete ja normaalsete molekulide vahel. Kasutades selle tasakaalu väljendamiseks Maxwell-Boltzmanni jaotusseadust, saame avaldada aktiivsete molekulide vaheliste põrgete arvu Z* üldiste binaarsete põrgete arvu Z kaudu:

$$Z^*=Z\cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 40)}$$

Z* väljendab põrgete arvu molekulide vahel, mille suhteline

kineetiline energia on võrdne molekuli aktiveerimisenergiaga või sellest suurem *.

Tavaliselt on aktiivsete molekulide arv suhteliselt väike. Seepärast võime põrgete arvu mitteaktiivsete molekulide vahel võtta võrdseks üldise põrgete arvuga Z. Viimane suurus leitakse gaaside kineetilisest teooriast. Vaatleme bimolekulaarset gaasireaktsiooni $2HI = H_2 + I_2$. HI molekulide binaarsete põrgete arv (1 sekundi ja 1 cm^3 kohta) on määratud avaldisega

$$Z = 2N^2\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2}, \qquad \text{(XIII, 41)}$$

kus N on molekulide arv 1 cm^3 ruumalas, σ — molekuli diameeter ja M — molekulmass.

Z avaldise (XIII, 41) asendamisel võrrandis (XIII, 40) saame:

$$Z^* = 2N^2\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 42)}$$

Kui kõik aktiivsed põrked toovad kaasa keemilise reaktsiooni, siis 1 dm^3-s sekundi jooksul reageerinud aine moolide arvu kaudu väljendatud reaktsiooni kiirus

$$v = \frac{2Z^*}{N_A} \cdot 10^3.$$

Avaldame antud reaktsiooni kiiruskonstandi

$$k = \frac{v}{c^2} = \frac{2 \cdot 10^3 \frac{Z^*}{N_A}}{\left(\frac{N}{N_A} \cdot 10^3\right)^2} = \frac{2Z^*N_A}{10^3N^2} \qquad \text{(XIII, 43)}$$

ja asendame selles Z^* võrrandi (XIII, 42) järgi:

$$k = 4 \cdot 10^{-3}N_A\sigma^2\left(\frac{\pi RT}{M}\right)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 44)}$$

Eri molekulide põrkumisel toimuva reaktsiooni kiiruskonstant on põrgete teooria põhjal esitatav analoogiliselt võrrandiga (XIII, 44):

$$k = 2\sqrt{2} \cdot 10^{-3}N_A\sigma_0^2\left[\pi RT\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)\right]^{1/2} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XIII, 45)}$$

* On võimalik näidata, et molekulide deformeerimise ja sidemete nõrgendamise seisukohalt on tähtis mitte põrkuvate molekulide summaarne energia, vaid eeskätt see osa energiast, mis on seotud molekulide suhtelise liikumiskiirusega piki molekulide masskeskmete ühendusjoont.

kus M_1 ja M_2 on ainete molekulmassid ja σ_0 — molekulide keskmine diameeter.

Kiiruskonstandi võrrandeid (XIII, 44, 45) võib kirjutada lihtsamalt:

$$k = z_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 46)}$$

Eksponendieelset koefitsienti z_0 nimetatakse ka *sagedusteguriks* ning ta on arvuliselt võrdne molekulide binaarsete põrgete arvuga sekundis, kui reageerivate ainete kontsentratsioonid on võrdsed ühega.

Avaldise (XIII, 46) logaritmimisel saadakse

$$\ln k = \ln z_0 - \frac{E}{RT}, \qquad \text{(XIII, 47)}$$

mis ühtib Arrheniuse empiirilise võrrandiga (XIII, 37), kui $A = \ln z_0$. Järelikult seletab aktiivsete põrgete teooria õigesti reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist.*

Käsitletud teooria ei võimalda aktiveerimisenergiat arvutada, küll aga pakub huvi, millisel määral vastab teoreetiliselt arvutatud z_0 suurusele A, mis on leitud kiiruskonstandi ja aktiveerimisenergia eksperimentaalsetest väärtustest valemi (XIII, 37) abil. z_0 valemisse kuuluvad peale universaalsete konstantide veel molekulide keskmine diameeter σ_0, molekulmassid ja temperatuur (viimased kaks ruutjuure märgi all). Tavaliste molekulide korral võib madalatel ja keskmistel temperatuuridel hinnata teooriat z_0 keskmise väärtuse abil:

$$z_0 \approx 2{,}8 \cdot 10^{11}\ dm^3/mooli \cdot s. \qquad \text{(XIII, 48)}$$

Võrdlus katseandmetega näitab, et suur osa gaasifaasis ja lahustes kulgevaid bimolekulaarseid reaktsioone kuulub nn. normaalsete reaktsioonide hulka, millel katseliselt määratud eksponendieelne koefitsient Arrheniuse võrrandis (XIII, 46) langeb katsevigade piires kokku teoreetiliselt arvutatud suurusega. Kõrvalekaldumistest äratavad uurijate tähelepanu mitmed «aeglased» reaktsioonid, mille teoreetiliselt arvutatud sagedustegur ületab tunduvalt eksperimentaalandmetest tuleneva suuruse. «Aeglaste» reaktsioonide arvessevõtmiseks viiakse võrrandisse (XIII, 46) täiendav kordaja P, mida nimetatakse *tõenäosusfakoriks*. Seega

$$k = P z_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(XIII, 49)}$$

---

* Võrrandite (XIII, 44, 45, 46) võrdlemisest järeldub, et $z_0 \fallingdotseq T^{1/2}$. Et z_0 esineb võrrandis (XIII, 47) logaritmina, siis määrab $\ln k$ temperatuurist sõltuvuse praktiliselt liige E/RT, kusjuures $\ln z_0$ võime katsevigade piires konstandiks lugeda.

kus $P=1$ «normaalsetel» ja $P<1$ «aeglastel» reaktsioonidel. Reaktsioonide korral keerukate molekulide vahel võib P omada väärtusi 10^{-7}—10^{-9}, mis tähendab, et nende reaktsioonide tegelikud kiirused on vastavalt 10^7 kuni 10^9 korda väiksemad aktiivsete põrgete teooriast arvutatud kiirustest.

Näiteks N. Menšutkini poolt uuritud reaktsiooni

$$N(C_2H_5)_3+C_2H_5I=N(C_2H_5)_4I$$

tegeliku kiiruse vastavusse viimiseks põrgete teooria võrranditega tuli faktorile P anda väärtused 10^{-6}—10^{-8}, kusjuures P sõltus ka kasutatud lahustist.

Aktiivsete põrgete teooria raames on püütud seletada P sissetoomist. Kõige sagedasem on järgmine seisukoht. Nähtavasti saavad aktiveerimisenergiat omavad keerukad molekulid reageerida vaid sel juhul, kui nad põrke momendil on sobivalt orienteeritud, moodustades konfiguratsiooni, mis soodustab ühtede sidemete katkemist ja teiste tekkimist. Järelikult väljendab P geomeetriliselt soodsate põrkumiste tõenäosust. See teooria ei võimalda faktorit P teoreetiliselt arvutada.

6. MONOMOLEKULAARSETE REAKTSIOONIDE MEHHANISMIST

Monomolekulaarsete keemiliste reaktsioonide elementaarprotsess on üksikmolekulide spontaanne lagunemine. Katseandmed näitavad, et lagunemisreaktsioonide kiiruse temperatuurist sõltuvus on täiesti analoogiline vastava sõltuvusega bimolekulaarsete reaktsioonide korral. Seega peab molekulide lagunemine olema seotud molekulide omavaheliste põrkumistega.

Nüüdisajal peetakse monomolekulaarsete reaktsioonide kirjeldamisel tõepäraseks F. A. Lindemanni (1922) skeemi, mille kohaselt reaktsiooni $A \rightarrow B+C$ toimumisele eelneb osakese A aktiveerimine binaarse põrke tagajärjel. Monomolekulaarne reaktsioon sisaldab seega järgmisi staadiume:

1) aktivatsioon $A+A=A^*+A$,
2) molekuli lagunemine $A^*=B+C$,
3) desaktivatsioon $A^*+A=A+A$.

Esimeses staadiumis tekib aktiivne molekul A^* kahe põrkuva molekuli A kineetilise energia muundumisel osakese A^* võnkeenergiaks. Teises staadiumis katkeb suure energiasisaldusega side ja molekul laguneb. Monomolekulaarsete reaktsioonide iseärasuseks on asjaolu, et molekul ei lagune otsekohe pärast aktivatsiooni, vaid teatava aja möödumisel, mis on vajalik energia ümberjaotumiseks molekulis ja tema akumuleerimiseks katkevas sidemes. Kuni energia molekulisisene ümberjaotumine pole lõppenud, võib toimuda kolmas aktivatsioonile vastassuunaline protsess — desaktivatsioon.

Näitena esitame etaani monomolekulaarse lagunemise kaheks metüülradikaaliks:

$$H_3C—CH_3 = CH_3 + CH_3.$$

Molekuli lagunemiseks peab aktiveerimisenergia olema kogunenud sidemesse C—C. Kahe molekuli põrkumisel ergastatakse eeskätt võnkumised perifeersetes sidemetes C—H. Energia levik sidemetest C—H sidemele C—C nõuab aega. Energia molekulisisese leviku seaduspärasused olenevad molekuli suurusest ja keerukusest.

Aktiivset molekuli A* võib vaadelda ebapüsiva vaheproduktina ja rakendada tema korral statsionaarsuse põhimõtet (vt. XII, 3):

$$\frac{dc^*}{dt} = k_1c^2 - k_2c^* - k_3c^*c = 0. \qquad \text{(XIII, 50)}$$

Statsionaarsuse tingimuses (XIII, 50) tähistavad c* ja c vastavalt osakese A* ja A kontsentratsioone ning k_1, k_2, k_3 protsessi üksikstaadiumide kiiruskonstante.

Avaldame aktiivsete osakeste kontsentratsiooni

$$c^* = \frac{k_1c^2}{k_2 + k_3c}$$

ja selle kaudu lagunemisreaktsiooni kiiruse

$$v = k_2c^* = \frac{k_1k_2c^2}{k_2 + k_3c}. \qquad \text{(XIII, 51)}$$

Võrrandi (XIII, 51) kohaselt ei ole monomolekulaarse reaktsiooni järk üheselt määratud, vaid sõltub protsessi toimumise tingimustest. Vaatleme äärmuslikke olukordi:

1) aine A kontsentratsioon (rõhk) on suur. Sel juhul võib desaktivatsiooni kiirus $v_3 = k_3c^*c$ olla palju suurem keemilise staadiumi kiirusest $v_2 = k_2c^*$. Et $k_3c \gg k_2$, siis võrrand (XIII, 51) lihtsustub:

$$v = \frac{k_1k_2}{k_3}c = k'c. \qquad \text{(XIII, 52)}$$

Sel juhul määrab monomolekulaarse protsessi kiiruse 2. staadium, mille järgi reaktsiooni järk osutub võrdseks ühega;

2) aine A kontsentratsioon (rõhk) on väike. Binaarsete põrgete väiksema tõenäosuse tõttu võib desaktivatsiooni kiirus olla tunduvalt väiksem reaktsiooni kiirusest $v_3 \ll v_2$. Tingimusel $k_3c \ll k_2$ tuleneb võrrandist (XIII, 51), et

$$v = k_1c^2. \qquad \text{(XIII, 53)}$$

Limiteerivaks staadiumiks on aktivatsioon, mistõttu monomolekulaarne reaktsioon on tegelikult teist järku.

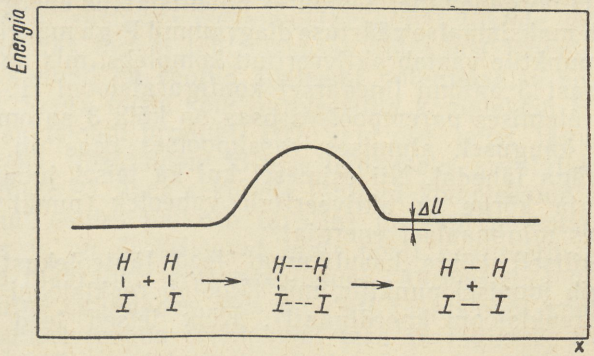
Esitatud mehhanismi kohaselt peab reageeriva aine kontsentratsiooni (rõhu) vähenemisel reaktsioon järk-järgult I järgust II järku üle minema. Reaktsiooni järk oleneb ka inertgaasi lisamisest. Inertgaasi lisand suurendab aktivatsiooni- ja desaktivatsioonistaadiumi kiirusi (põrgete sagedus on suurem) ning seetõttu on eelistatud reaktsiooni kulgemine I järku reaktsioonina. Reaktsiooni järgu olenevus rõhust ja inertgaasi lisandist on üks monomolekulaarse gaasireaktsiooni tunnuseid.

7. AKTIVEERITUD KOMPLEKSI (ABSOLUUTSETE KIIRUSTE) TEOORIA

Aktiveeritud kompleksi teooria, millele panid oma töödega aluse H. Eyring, M. Polanyi jt. teadlased, arendab edasi aktiivsete põrgete teooriat. Viimati nimetatud teoorias vaadeldakse põrkumist momentaanse aktina, mille tagajärjel tekib reaktsiooniprodukti osake. Aktiveeritud kompleksi teoorias käsitletakse põrkumist ajas toimuva protsessina, kus süsteemi energia pidevalt muutub aatomite vahekauguste ja keemiliste sidemete järkjärgulise muutumise tõttu.

Oletatakse, et kõik keemilised reaktsioonid läbivad erilise vaheoleku, milles reaktsioonist osavõtvad osakesed moodustavad teatava konfiguratsiooniga aktiveeritud kompleksi. Võtame näiteks HI lagunemisreaktsiooni, mida võib kujutada joonisel 100 toodud skeemi abil.

Jooniselt on näha, et HI lagunemisel on aktiveeritud vaheolekuks tasapinnaline sümmeetriline kompleks H_2I_2, mis erineb nii HI kui ka H_2 ja I_2 molekulidest. Aktiveeritud kompleksis on vanad sidemed H—I pooleldi katkenud ning uued sidemed H—H



Joonis 100. Süsteemi energia muutumine aktiveeritud vahekompleksi tekkimisel ja lagunemisel.

ja I—I on küll tekkinud, kuid pole veel lõpuni välja kujunenud. Sellise kompleksi tekkimisel tuleb kulutada energiat sidemete nõrgendamiseks lähteosakese HI molekulis. Et vanad sidemed katkevad üheaegselt uute sidemete tekkimisega, on aktiveeritud kompleksi moodustumiseks vajalik energia (seega reaktsiooni aktiveerimisenergia) väiksem lähteaine molekuli dissotsiooni-energiast. Vaheoleku tekitamine on energeetiliselt kasulikum kui reaktsiooni astuvate molekulide dissotsieerimine. Seepärast on aktiveeritud kompleksi moodustumine iseloomulik peaaegu kõikidele keemilistele reaktsioonidele.*

Potentsiaalse energia muutumist reaktsiooni käigus on kõige lihtsam uurida kolmest aatomist koosnevas süsteemis. Võtame näiteks vahetusreaktsiooni vesiniku molekuli ja deuteeriumi aatomi vahel:

$$H_2+D=HD+H.$$

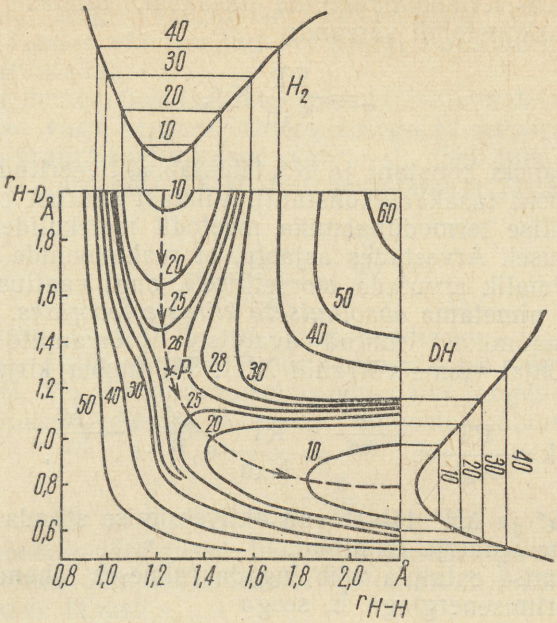
Süsteemi potentsiaalset energiat sõltuvalt aatomitevahelistest kaugustest r_{H-D} ja r_{H-H} kujutab pind koordinaattelgede r_{H-D} ja r_{H-H} tasandi kohal. Potentsiaalse energia pind lõigatakse läbi kindlatele energiaväärtustele (näit. 10, 20, 30 jne.) vastavate tasapindadega ja saadud samaenergia jooned projekteeritakse koordinaattelgede tasandile. Nii on koostatud joonisel 101 antud energiadiagramm. Potentsiaalse energia pindade arvutamine on väga keerukas ülesanne, mida on seni õnnestunud ligikaudselt lahendada vaid lihtreaktsioonide korral.

Toodud diagrammi abil võime saada ettekujutuse süsteemile vastavast potentsiaalse energia pinnast. Pinnal on kaks mäekuruga eraldatud orgu, mille profiili kujutavad ristlõiked diagrammi peal ja paremal kõrval. Need lõiked näitavad molekulide H_2 ja HD energia sõltuvust aatomitevahelistest kaugustest molekulis. Aatomi D lähenemisel molekulile H_2 algab sideme H—D tekkimine ja sideme H—H nõrgenemine. Seejuures potentsiaalne energia kasvab ja saavutab maksimaalse väärtuse diagrammil P-ga märgitud punktis. Sellele punktile vastab aktiveeritud kompleks, mis antud juhul kujutab endast 3 aatomi lineaarset konfiguratsiooni H...H...D. Diagrammi ülemises parempoolses osas on kõik 3 aatomit üksteisest suurel kaugusel, alumises vasakpoolses osas on nad aga üksteisele väga lähedal. Nii esimesel kui ka teisel juhul on süsteemi energia kõrge ja aktiveeritud vaheolek (punkt P) omab nende suhtes minimaalset energiat.

Energeetiliselt kõige kasulikumat teed lähteolekust lõppolekusse märgib joonisel punktiir, mis tähistab reaktsiooni tegelikku kulgemist (reaktsiooni koordinaati). Kõik teised teed ei reali-

---

* Erandi moodustavad fotokeemilised ja kiirguskeemilised reaktsioonid, mille korral aktiveerimine kiirguse toimel põhjustab molekulide dissotsiatsiooni.



Joonis 101. Potentsiaalse energia tasapinnaline diagramm deuteeriumi aatomi reageerimisel H_2 molekuliga. Pidevad jooned märgivad samaenergia tasemeid, punktiirjoon tähistab reaktsiooni teed (koordinaati).

seeru, sest vaheoleku suurema energiasisalduse tõttu on energia kulu nende teostamiseks tunduvalt suurem. Saavutanud vaheoleku P, võib süsteemi iseloomustav punkt liikuda mööda reaktsiooni teed kas tagasi lähteolekusse või edasi lõppolekusse, sest mõlemad suunad on seotud süsteemi potentsiaalse energia vähenemisega. Seega mitte kõik aktiveeritud kompleksid H . . . H . . . D ei anna reaktsiooni produkti HD, vaid osa neist laguneb tagasi lähteaineteks. Reaktsiooni kiiruse leidmiseks arvutatakse barjääri harja (punkti P) ühes sekundis läbinud komplekside arv.

Piltlikult öeldes paikneb tavaline molekul potentsiaalse energia augus ja on ümbritsetud igalt poolt energeetiliste barjääridega. See määrabki tema stabiilsuse. Aktiveeritud kompleks on küll stabiilne suundades, mis on risti reaktsiooni koordinaadiga, kuid liikumisel mööda reaktsiooni teed ta laguneb. Et aktiveeritud kompleksile vastab maksimaalne energia mööda reaktsiooni teed, siis ei ole õigustatud tema samastamine vaheühendiga.

Oletades, et aktiveeritud kompleksi ja lähteainete molekulide

vahel valitseb termodünaamiline tasakaal, tuletas H. Eyring 1935. a. kiiruskonstandi võrrandi

$$k=\frac{RT}{N_A h}K^*, \qquad \text{(XIII, 54)}$$

kus h on Plancki konstant ja K* tähistab aktiveeritud kompleksi tekkereaktsiooni tasakaalukonstanti. Viimast suurust on võimalik leida statistilise termodünaamika meetodil molekulide spektraalomaduste alusel. Arvestades asjaolu, et reaktsioonide kiiruskonstante on võimalik arvutada teoreetiliselt, ongi vaatlusalust teooriat hakatud nimetama *absoluutsete kiiruste teooriaks.*

Termodünaamikast tuntud avaldiste [võrrandite (IX, 13), (VI, 21)] põhjal võime võrrandi XIII, 54) ümber kirjutada kujul

$$k=\frac{RT}{N_A h}\cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}}=\frac{RT}{N_A h}\cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}\cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{RT}}, \qquad \text{(XIII, 55)}$$

kus ΔG^*, ΔS^* ja ΔH^* tähistavad aktiveerimise standardset vabaenergiat, entroopiat ja entalpiat.

Aktiveerimise entalpia võib lugeda esimeses lähenduses võrdseks aktiveerimisenergiaga E, seega

$$k=\frac{RT}{N_A h}\cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}\cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 56)}$$

Võrreldes saadud tulemust põrgete teooria võrrandiga (XIII, 49), saame kirjutada:

$$z_0 P=\frac{RT}{N_A h}\cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}. \qquad \text{(XIII, 57)}$$

Võrrandist (XIII, 55) tuleneb, et reaktsiooni kiiruse määrab tegelikult aktiveerimise vabaenergia ΔG^*, mitte aga aktiveerimisenergia (aktiveerimise entalpia) ΔH^*, nagu järeldub Arrheniuse teooriast. Aktiveerimisenergia osa on määrav üksnes nendel praktikas küllalt sagedasti esinevatel juhtudel, mil aktiveerimise entroopia on väike.

Arvutus näitab, et bimolekulaarsete reaktsioonide sagedustegur z_0 langeb suurusjärgult kokku kordajaga $RT/N_A h$. Seega entroopialiige $\exp(\Delta S^*/R)$ ühtib põrgete teoorias formaalselt sissetoodud tõenäosusfaktoriga P nii kvalitatiivses kui ka kvantitatiivses mõttes. Lihtsate molekulidega reaktsioonides on $\Delta S^* \sim 0$ ja seepärast võimaldab lihtne põrgete teooria kiiruskonstante sel juhul õigesti arvutada. Kui reageerivate ainete molekulid on paljuaatomilised, läheb aktiveeritud kompleksi tekkimisel tavaliselt kaduma osa vibratoorse või rotatoorse liikumise vabadusastmeid ja entroopia väheneb tunduvalt. Negatiivne

ΔS^* seletab seega «aeglaste» reaktsioonide ($P \sim 10^{-6}$—10^{-8}) esinemist. Teades aktiveeritud kompleksi struktuuri, võime suuruse ΔS^* arvutada.

Paljudel monomolekulaarsetel gaasireaktsioonidel on aktiveeritud kompleks väga sarnane lähteosakesega ja seepärast on nende entroopiad praktiliselt võrdsed ($\Delta S^* \sim 0$). Sel juhul võime entroopiafaktori võrrandis (XIII, 56) arvestamata jätta ning kirjutada:

$$k = \frac{RT}{N_A h} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 58)}$$

Temperatuuril $T \sim 300°\,K$ on eksponendieelse teguri väärtus $10^{13}\ s^{-1}$, mis ühtib suuruse A eksperimentaalse väärtusega võrrandis (XIII, 37). Eksponendieelne tegur 10^{13} langeb kokku molekuli omavõnkesagedusega ν, seega monomolekulaarsetel reaktsioonidel

$$k = \nu \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIII, 59)}$$

Kuigi toodud järeldused haaravad eeskätt gaasireaktsioone, on aktiveeritud kompleksi teooria põhimõtted rakendatavad ka reaktsioonidele lahustes.

8. REAKTSIOONIDEST LAHUSTES

Keskkonna mõju seisukohalt reaktsiooni kiirusele pakub huvi uurida ühe ja sama reaktsiooni kineetikat gaasifaasis ja mitmesugustes lahustes. Sellistest reaktsioonidest on kõige enam andmeid monomolekulaarse lagunemisreaktsiooni $N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ kohta.

Aktiivsete põrgete teooria seisukohalt peaks reaktsiooni kiiruskonstant gaasifaasis ja inertses lahustis ühesugune olema. Katseandmed näitavad, et lahusti on reageerivate ainete suhtes sageli tõepoolest inertne. Nii näiteks on N_2O_5 lagunemise kiiruskonstant ühesugune reaktsiooni toimumisel gaasifaasis ja mitmesugustes vedelikes (CCl_4, CH_3Cl, Br_2, N_2O_4, CH_3NO_2, CH_3CHCl_2 jt.). Mõningates teistes lahustites (puhas lämmastikhape, dikloorpropaan) laguneb N_2O_5 umbes 25 korda aeglasemalt ja aktiveerimisenergia kasvab 4 *kcal/mool* võrra. Arvatakse, et lahusti reaktsiooni aeglustav toime on tingitud keemilistest mõjustustest lahusti ja reageeriva aine osakeste vahel. Reageeriva aine solvatatsioon suurendab aktiveerimisenergiat solvatatsioonisoojuse võrra, aktiveeritud vahekompleksi tugev solvatatsioon aga vähendab aktiveerimisenergiat ja tõstab reaktsiooni kiirust. Viimati mainitud reaktsioonid kuuluvad homogeense katalüüsi valdkonda.

Reaktsioonid lahustes võivad oma mehhanismilt oluliselt erineda gaasireaktsioonidest. Paljude reaktsioonide kulgemiseks

lahustes on vajalik ühe või mitme reageeriva aine ionisatsioon. Reaktsiooni kiirusele avaldab sel juhul mõju lahusti ioniseeriv toime, mis on hea polaarsetel lahustitel (vesi, alkoholid, atsetoon) ja puudub mittepolaarsetel vedelikel (süsivesinikud). Üldiselt kulgevad ioonireaktsioonid polaarsetes lahustites väga kiiresti. Gaasifaasis toimuvad vastavad reaktsioonid teise mehhanismi järgi või ei toimu üldse.

Vaatleme reaktsiooni B ja D vahel, millest vähemalt üks on ioonvormis. Esimeses staadiumis tekib aktiveeritud kompleks X*, mille lagunemisel saadakse reaktsiooni produktid. Aktiveeritud kompleksi teooria järgi valitseb tasakaal

$$B+D \rightleftarrows X^*,$$

millele vastab tasakaalukonstant

$$K=\frac{a_X}{a_B a_D}=\frac{c_X}{c_B c_D}\cdot\frac{f_X}{f_B f_D}. \qquad \text{(XIII, 60)}$$

Viimases võrrandis tähistab a aktiivsust, c — kontsentratsiooni ja f — aktiivsuskoefitsienti.

Reaktsiooni kiirust võib pidada võrdeliseks vahekompleksi X* kontsentratsiooniga:

$$v=-\frac{dc_B}{dt}=k'c_X=k'Kc_B c_D\frac{f_B f_D}{f_X}. \qquad \text{(XIII, 61)}$$

Teiselt poolt määrab II järku reaktsiooni kiiruse avaldis

$$v=kc_B c_D. \qquad \text{(XIII, 62)}$$

Ühendades võrrandid (XIII, 61) ja (XIII, 62) ning tähistades $k'K=k_0$, saame võrrandi

$$k=k_0\frac{f_B f_D}{f_X}=k_0F, \qquad \text{(XIII, 63)}$$

kus F asendab aktiivsuskoefitsientide suhteavaldist. Tulemust seostatakse J. N. Brønstedi ja N. Bjerrumi nimedega, kes esmakordselt tuletasid võrrandi (XIII, 63) veel enne aktiveeritud kompleksi teooria loomist.

Lahuse lõpmata suure lahjenduse korral $F=1$ ja järelikult $k=k_0$. Seega on k_0 reaktsiooni kiiruskonstandiks ideaalses lahuses, kus puudub ioonide vastastikune toime. Suurust F nimetatakse kineetiliseks aktiivsusfaktoriks: ta määrab eksperimentaalse kiiruskonstandi kõrvalekaldumise konstandi ideaalsest väärtusest k_0.

Elektrolüütide mõju reaktsioonide kiirusele lahustes ilmneb nn. primaarse ja sekundaarse soolaefekti kujul. Siinkohal käsitletakse *primaarset soolaefekti* *, mis tuleneb elektrolüütide mõjust reageerivate ainete aktiivsuskoefitsientidele.

---

* Sekundaarse soolaefekti kohta vt. lk 380.

Kasutame Debye-Hückeli lähendusvõrrandit (X, 41), millel vesilahuses temperatuuril 25° C on kuju

$$\log f_i = -0{,}51 z_i^2 \sqrt{I}. \qquad \text{(XIII, 64)}$$

Võrrandi (XIII, 63) ja Debye-Hückeli võrrandi (XIII, 64) põhjal

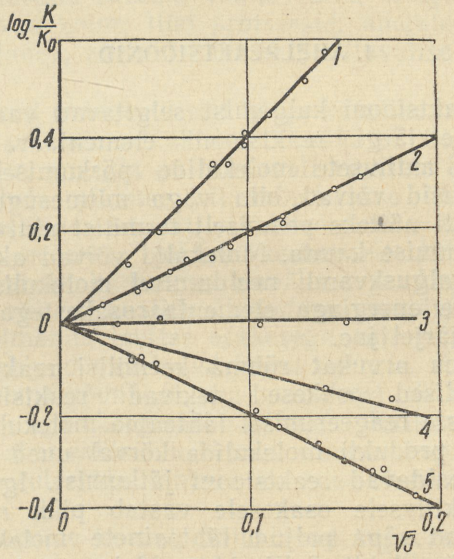
$$\log F = -0{,}51 \sqrt{I}\,(z_B^2 + z_D^2 - z_X^2). \qquad \text{(XIII, 65)}$$

Et aktiveeritud kompleks X * tekib lähteosakestest B ja D, siis kompleksi laeng $z_X = z_B + z_D$. Arvestades seda asjaolu, annab võrrandi (XIII, 65) teisendamine avaldise

$$\log F = 1{,}02\, z_B \cdot z_D \sqrt{I}, \qquad \text{(XIII, 66)}$$

mille abil saame võrrandi (XIII, 63) esitada kujul

$$\log \frac{k}{k_0} = 1{,}02\, z_B \cdot z_D \sqrt{I}. \qquad \text{(XIII, 67)}$$



Joonis 102. Ioonireaktsioonide kiiruse sõltuvus lahuse ioontugevusest (primaarne soolaefekt). Reageerivate osakeste laenguarvude korrutisel on jägmised väärtused: *1* — $z_B z_D = 4$; *2* — $z_B z_D = 2$; *3* — $z_B z_D = 0$; *4* — $z_B z_D = -1$; *5* — $z_B z_D = -2$.

Seega peab inertsete elektrolüütide lahjendatud lahustes ioonireaktsioonide kiiruskonstandi logaritmi ja ioontugevuse ruutjuure vaheline sõltuvus olema lineaarne. Sirge tõusu määrab korrutis $z_B \cdot z_D$. Kui osakeste B ja D laengud on samamärgilised ($z_B \cdot z_D > 0$), põhjustab I kasv reaktsiooni kiirenemist. Kui üks ainetest astub reaktsiooni neutraalsete molekulidena, siis $z_B \cdot z_D = 0$ ja k ei sõltu lahuse ioontugevusest. Negatiivse $z_B \cdot z_D$ korral (reageerivad vastasmärgilised ioonid) k väheneb I kasvades. Joonis 102 näitab, et katsetulemused on võrrandiga (XIII, 67) hästi kooskõlas.

Vaadeldud juhtudel on primaarne soolaefekt tingitud reageerivate ioonide elektrostaatilise tõukumise või tõmbumise osalisest ekraneerimisest teiste ioonide elektrivälja poolt, mis on tugevam suurema ioontugevusega lahustes. Kõrge kontsentratsiooniga elektrolüütide lahustes ilmneb soolaefekt tunduvalt keerukamal kujul.

XIV. ERITÜÜBILISED KEEMILISED REAKTSIOONID

1. AHELREAKTSIOONID

Keemilise reaktsiooni kulgemist selgitavad vaated põhinevad seisukohal, mille järgi reaktsiooni elementaarakt realiseerub tänu reagentide aktiivsete molekulide põrkumisele. Molekulide aktiveerimise viisid võivad olla väga mitmesugused. Eelmises peatükis arvestati näiteks peamiselt termilist aktiveerimist molekulide soojusliikumise kaudu. Molekulid võivad aktiveerimisenergia saada ka valguskvandi neeldumisel molekulis või aatomis, põrkumisel suure energiaga elementaarosakestega, radioaktiivse kiiritamise tagajärjel jne.

Tuntakse üsna arvukat rühma keemilisi reaktsioone, milles reaktsioonivõimelised osakesed tekivad reaktsioonis eneses. Aktiivsete osakeste reageerimisel lähteaine molekulidega moodustuvad sel juhul produkti molekulide kõrval uued aktiivsed osakesed, mis võimaldavad reaktsiooni jätkumist. Igale algul süsteemis olnud aktiivsele osakesele vastab pikk reaktsiooniahel, milles reageerivad väga paljud lähteainete molekulid ja tekib palju reaktsiooniprodukti. Selliseid reaktsioone nimetatakse *ahelreaktsioonideks*.

Ahelreaktsioonide korral ei erine aktiivne osake normaalsest molekulist mitte ainult energeetiliselt, vaid tavaliselt ka keemiliselt. Osakesteks, mille reageerimisest tekivad uued reaktsioonivõimelised osakesed, saavad olla vabad radikaalid ja aatomid, kuid enamasti mitte molekulid. Seega tuleb ahelreaktsiooni esilekutsumiseks kasutada energiaallikaid, millest saadav energia-

kvant on piisavalt suur, et lõhkuda keemilisi sidemeid molekulis ja moodustada vabu valentse omavaid osakesi.

Ahelreaktsiooni tüüpilise näitena vaatleme vesiniku reageerimist klooriga valguse toimel. H_2 ja Cl_2 segu lühiaegsel valgustamisel moodustub momentaanselt (plahvatuslikult) HCl. See on tingitud väga kiiresti kasvavate reaktsiooniahelate tekkimisest igast fotokeemiliselt aktiveeritud osakesest. W. H. Nernsti ettepanekul võib reaktsiooni kulgemist kujutada järgmise skeemi abil:

1) ahelate teke: $Cl_2+h\nu=2Cl$,
2) ahelate kasv: $Cl+H_2=HCl+H$,

$$H+Cl_2=HCl+Cl,$$

. . . . . .

3) ahelate katkemine: $2Cl+M\ (või\ S)=Cl_2+M\ (S)$,

$$2H+M\ (S)=H_2+M\ (S),$$

$$H+Cl+M\ (S)=HCl+M\ (S).$$

M ja S tähistavad vastavalt inertset osakest gaasifaasis ja reaktsioonianuma seina.

Üldistades toodud skeemi, võime väita, et igas ahelreaktsioonis on eristatavad kolme liiki protsessid: ahelate teke (võib olla suhteliselt aeglane), ahelate kasvamine (tavaliselt kiire) ja ahelate katkemine.

Ahelad tekivad energeetiliselt kõige kasulikumal viisil. Toodud näites tekivad primaarsed aktiivsed osakesed Cl_2 dissotsieerumisel, milleks kuluv energia on tunduvalt väiksem H_2 dissotsiatsioonienergiast. Ahela pikkuse all mõistetakse ühele primaarsele aktiivsele osakesele vastavat reaktsiooniahela lülide arvu. HCl moodustumisel on ahela pikkus keskmiselt 10^5. Ahela pikkus sõltub eeskätt ahela katkemise tõenäosusest. Ahelad võivad katkeda aatomite või radikaalide ühinemise tagajärjel põrkel anuma seinaga või kolmanda inertse osakesega, mis eemaldavad rekombinatsioonil tekkinud molekulist liigse energia. Katkemine anuma seinal on suurema tõenäosusega madalatel rõhkudel, katkemine kolmikpõrgetel aga kõrgetel rõhkudel. Katkemise tõenäosuse kaudu oleneb ahelreaktsiooni kiirus anuma kujust. Seda kiirust on võimalik reguleerida tahkete kehade sisseviimisega reaktorisse.

Ahelreaktsioonide kiirust mõjustavad tugevasti mitmesugused ained, mida lisatakse väikestes kogustes. Ühte osa lisandeist nimetatakse *initsieerijateks*, sest nad moodustavad dissotsiatsioonil kergesti reaktsiooniahelaid tekitavaid aktiivseid osakesi. Nii näiteks ei reageeri pealelangeva valguse eest kaitstud H_2 ja Cl_2 segu toatemperatuuril, reaktsioon toimub aga kiiresti, kui gaaside segule lisada tühisel hulgal naatriumi aurusid.

Ahelreaktsiooni pidurdavaid lisandeid nimetatakse *inhibiitoriteks*. HCl fotokeemilisel tekkimisel ahelmehhanismi järgi on

inhibiitoriks hapnik, mille 1%-line lisand vähendab reaktsiooni kiirust umbes 1000 korda. Pidurdav toime on seletatav ahelate katkemisega reaktsiooni $2H+O_2=H_2O_2$ tõttu. Ahelreaktsioonide aeglustamisel on suur praktiline tähtsus oksüdatsiooni- ja polümerisatsiooniprotsessides. Nende reaktsioonide tundlikkus väikeses koguses olevate lisandite suhtes saab mõistetavaks, kui arvestada, et inhibiitori iga molekul katkestab ühe reaktsiooniahela, mille tagajärjel jääb tekkimata kümneid või sadu tuhandeid produkti molekule.

Paljude küllastamata orgaaniliste ühendite (eteeni, stüreeni, vinüülderivaatide) polümerisatsioon, mis võimaldab toota tööstuse seisukohalt tähtsaid plastmasse, on sisuliselt vabade radikaalide ahelreaktsioon. Polümerisatsiooni initsieerivad ühendid (atsetoon, atseetaldehüüd, peroksiidid jt.), mis tekitavad ultravioletkiirguse toimel vabu radikaale. Vaba radikaal ühineb monomeeri molekuliga, moodustades teise vaba radikaali, näiteks

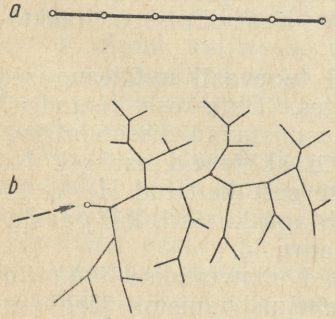
$$CH_3 + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—.$$

Tekkinud radikaal liidab eteeni molekuli, andes dimeeri vaba radikaali. Polümeeri molekul kasvab uute monomeeri molekulide liitumisel polümeeri vaba radikaaliga, kuni ahel katkeb vaba valentsi kadumise tõttu. Ahela pikkus on võrdne monomeeri molekulide arvuga polümeeri molekulis. On selge, et polümeer sisaldab antud juhul üksteisest üsna erineva massiga makromolekule.

2. HARGNEVAD AHELREAKTSIOONID

Kõikidele eespool vaadeldud ahelreaktsioonidele on iseloomulik ühe aktiivse osakese tekkimine ühe reaktsioonis ärakasutatud osakese asemel. Sel juhul on reaktsiooniahel harudeta (joonis 103a). Ahela igas lülis võib tekkida aga ka 2 või 3 aktiivset osakest, mille tagajärjel ahelad hargnevad (joon. 103b).

Hargnevate ahelatega reaktsioon on näiteks H_2 ja O_2 segus



Joonis. 103. Reaktsiooniahela skeem tavalise ahelreaktsiooni (a) ja hargneva ahelreaktsiooni (b) korral.

toimuv plahvatusprotsess. Primaarseteks aktiivseteks osakesteks on peamiselt OH radikaalid, mis tekivad kõrgemal temperatuuril reaktsioonis $H_2+O_2=2OH$. Ahelad kasvavad ja hargnevad järgmiste reaktsioonivõrrandite kohaselt:

$$OH+H_2=H_2O+H,$$
$$H+O_2=OH+O,$$
$$O+H_2=OH+H \text{ jne.}$$

Reaktsiooni nähtavale kulgemisele eelneb induktsiooniperiood, mis on vajalik teatava hulga aktiivsete osakeste kogunemiseks. Induktsiooniperioodi möödudes tekib aktiivseid osakesi ahelate progresseeruva hargnemise tagajärjel laviinina ja reaktsiooni kiirus hakkab väga kiiresti kasvama. Sobivate tingimuste korral lõpeb reaktsioon gaasisegu isesüttimise või plahvatusega.

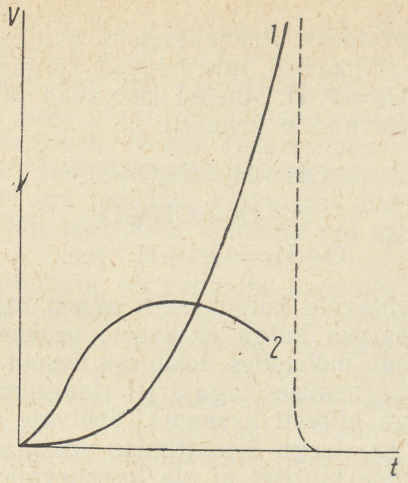
Ahelate tekkimise kiirusel ei ole hargnevate ahelatega reaktsioonide korral olulist tähtsust. Ka esialgu üksikuid vabu radikaale sisaldavas segus võib aktiivsete osakeste laviinikujuline paljunemine plahvatust põhjustada. Hargneva ahelreaktsiooni tegeliku kulgemise pärast induktsiooniperioodi määravad ahelate hargnemise tõenäosus f ja katkemise tõenäosus g. Teooria annab reaktsiooni kiiruse sõltuvuse ajast t võrrandiga

$$v=\frac{B}{f-g}[e^{(f-g)t}-1], \qquad \text{(XIV, 1)}$$

kus B on primaarses aktis tekkinud radikaalide arvust olenev konstant.

Hargnevatele ahelreaktsioonidele on iseloomulik olukord $f>g$ (vastasel juhul need ahelreaktsioonid ei kulge või kulgevad teise mehhanismi järgi). Seega kasvab hargnevate ahelatega reaktsiooni kiirus ajas eksponentsiaalselt, nagu näitab võrrand (XIV, 1). Reaktsiooni kiiruse muutumine ajas on kujutatud joonisel 104. Reagentide ärakasutamise tõttu langeb kiirus kõvera teises osas järsult ja reaktsioon lõpeb. Võrdluseks on joonisel 104 toodud ka tavalise ahelreaktsiooni ($f=0$) kiiruse ajaline muutumine.

Reaktsiooniahelate progresseeruv hargnemine võimaldab seletada plahvatust ja isesüttimist gaaside segudes. Plahvatusprotsessi ahelmehhanism realiseerub praktiliselt siis, kui ahelate katkemise tõenäosus on suhteliselt väike. Reaktsiooni mehhanismist sõltumata põhjustab plahvatust ja süttimist ka reageeriva segu kuumenemine reaktsioonisoojuse arvel. Reaktsiooni kiirus kasvab temperatuuri tõustes eksponentsiaalselt [võrrand (XIII, 46)], soojuse äravoolu kiirus reaktsioonitsoonist aga tunduvalt aeglasemalt. Soojuse kogunemisele vastab järjest kiirenev reaktsioon, mistõttu omakorda eraldub rohkem soojust. Selle tagajärjel põlev segu süttib või plahvatab. Reaalsed plahvatusprotsessid kujuta-

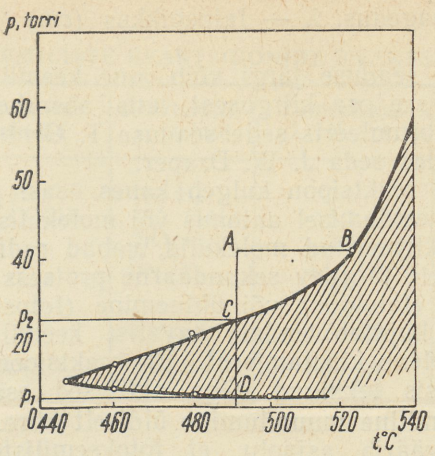


Joonis 104. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus ajast hargneva ahelreaktsiooni (1) ja tavalise ahelreaktsiooni (2) korral.

vad endast tavaliselt eksotermilisi hargnevate ahelatega reaktsioone, mille juures plahvatuse ahelmehhanism ja termiline mehhanism esinevad koos.

Plahvatusprotsesside ahelmehhanismi kõige omapärasem joon on *plahvatuspiirkondade* esinemine, mis avaldub selles, et väike muutus reaktsiooni kulgemise tingimustes (rõhk, temperatuur, reaktori mõõtmed, segu koostis jt.) võib esile kutsuda reaktsiooni kiiruse väga olulise muutumise. On iseloomulik, et praktiliselt inertne segu läheb üle tormiliselt reageerivaks seguks kitsas parameetrite muutumise intervallis. Gaasisegu isesüttimine ja plahvatus leiavad aset vaid teatava rõhu ja temperatuuri piires. Joonisel 105 on H_2 ja O_2 segu plahvatuspiirkond viirutatud. Väljaspool viirutatud ala plahvatust ja isesüttimist ei esine, s. t. reaktsioon kulgeb aeglaselt või ei kulge üldse. Süsteemi lähteolekus, millele vastab punkt A, võib plahvatust esile kutsuda segu kuumutamisega punktile B vastava temperatuurini. Hoopis omapärane on järeldus jooniselt 105, mille kohaselt segu plahvatuse põhjustab gaaside rõhu vähenemine piki sirget AC. Kui rõhku vähendatakse veel enam punktini D, väljub süsteem plahvatuspiirkonnast. Seega määravad plahvatuspiirkonna kaks rõhu väärtust — alumine piir p_1 ja ülemine piir p_2. Esimene neist oleneb temperatuurist vähe, teine aga oluliselt.

Küllalt madalal rõhul on H_2 ja O_2 segu praktiliselt inertne, sest sel juhul $f < g$. Suur ahelate katkemise tõenäosus on seotud radikaalide põrkumisega anuma seinal. Rõhu tõustes ahelate



Joonis 105. Vesiniku ja hapniku segu plahvatuspiirkond (p_1 — alumine ja p_2 — ülemine piirrõhk).

katkemine põrkumisel seinaga väheneb ja teataval rõhul p_1 saab $f > g$. Tõenäosuste vahe $f - g$ positiivsel väärtusel kasvab reaktsiooni kiirus väga suurel määral [vt. võrrand (XIV, 1)], mis põhjustab plahvatuse. Plahvatust ei ilmne veel kõrgematel rõhkudel $p > p_2$, sest kolmikpõrgete suure tõenäosuse tõttu on ahelate katkemise tõenäosus sel juhul suur ($f < g$), millele vastab reaktsiooni väga väike kiirus.

Hargnevate ahelatega reaktsioonide teooria töötasid välja Nobeli preemia laureaadid nõukogude teadlane N. N. Semjonov ja inglise teadlane C. N. Hinshelwood. See teooria etendas olulist osa uraani ja teiste elementide aatomituumade spontaanse lõhustumise praktilisel kasutamisel.

3. FOTOKEEMILISED REAKTSIOONID

Fotokeemilisteks nimetatakse nähtava valguse või ultravioletkiirguse toimel kulgevaid reaktsioone. Erinevalt tavalistest keemilistest reaktsioonidest võivad fotokeemilised protsessid toimuda ka vabaenergia kasvu suunas, sest süsteemi vabaenergia suureneb valguskvantide neeldumisel. Kvandi energiasisaldust väljendab korrutis

$$h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{2 \cdot 10^{-23}}{\lambda} \text{ (J)}, \qquad \text{(XIV, 2)}$$

kus ν on võnkesagedus, λ — lainepikkus (*cm*) ja c — valguse kiirus.

Fotokeemia I seaduse järgi võib aine keemilist muundumist põhjustada vaid see osa kiirgusest, mis absorbeeritakse kehas. Esialgsel kujul formuleeris selle seaduse T. Grotthuss 1817. aastal, hiljem täiendas seda J. W. Draper.

Fotokeemiline reaktsioon kulgeb kahes osas: primaarne protsess — footoni neeldumisel aatomis või molekulis tekivad aktiivsed osakesed (aktiveeritud molekulid, vabad radikaalid, aatomid või ioonid); sellele järgnev sekundaarne protsess — aine keemiline lagunemine (fotolüüs) või ühinemine (fotosüntees). Sekundaarne protsess kujutab endast tavalisi keemilisi reaktsioone, mis otseselt ei olene kiiritamisest. Et reaktsiooni astuvad primaarses protsessis tekkinud väga aktiivsed osakesed, siis on sekundaarne keemiline muundumine üldiselt kiire.

Tähelepanu väärib asjaolu, et fotokeemiliste reaktsioonide kiirus temperatuurist ei sõltu või sõltub sellest suhteliselt vähe. Antud juhul aktiveeruvad reageerivad osakesed absorbeeritud footonite energia arvel, mistõttu termiline aktivatsioon ja sellest tulenev kiiruse temperatuurist olenevus langevad ära. Kui valguse toimel kulgevates reaktsioonides kiirus mõningal määral temperatuurist sõltub, võib oletada sekundaarse protsessi komplitseeritust ja mõju reaktsiooni üldisele kiirusele.

Fotokeemiliste reaktsioonide tähtsaim kvantitatiivne iseloomustaja on *kvantsaagis*. Reaktsiooni kvantsaagis γ näitab ühe neeldunud valguskvandi kohta tulevat reageerinud molekulide arvu.

A. Einstein formuleeris 1912. a. fotokeemilise ekvivalentsuse põhimõtte (fotokeemia II seaduse), mille järgi ühe valguskvandi neeldumine võib põhjustada ainult ühe molekuli lagunemist primaarses protsessis. Tähistades E-ga aine poolt absorbeeritud energia, saame primaarsest protsessist osavõtvate molekulide arvu N_e Einsteini põhimõtte järgi leida suhtest

$$N_e = \frac{E}{h\nu}. \qquad \text{(XIV, 3)}$$

Kui arvestada ainult primaarset protsessi, peaks kvantsaagis alati olema võrdne ühega. Tegelikult on paljude reaktsioonide kvantsaagis ühest erinev. Mõningaid näiteid fotokeemiliste reaktsioonide kvantsaagistest on toodud tabelis 29.

Väikesed kvantsaagised ($\gamma < 1$) on mõistetavad, kui arvestada asjaolu, et aktiveeritud osakesed võivad desaktiveeruda ja radikaalid rekombineeruda. Fotokeemiliselt aktiveeritud osakeste tagasiminek põhiseisundisse on sageli seotud valguskvandi väljakiirgamisega (fluorestsents, fosforestsents). Lahustes kulgevatel reaktsioonidel on väga sageli $\gamma < 1$, sest põrkumine lahusti molekulidega soodustab desaktivatsiooni.

FOTOKEEMILISTE REAKTSIOONIDE KVANTSAAGISED

Lähteained	Aktiveeritud osakesed	Reaktsiooni produktid	Lainepikkus $\lambda \cdot 10^5$, *cm*	γ	Keskkond
NH_3	NH_2, H	N_2, H_2	2,1	0,25	gaas
CH_3COCH_3	CH_3, $COCH_3$	CO, C_2H_6	$<3,3$	0,2	gaas
NO_2	NO_2*	NO, O_2	3,7	2	gaas
HI	H, I	H_2, I_2	2,1—2,8	2	gaas
			3,0	1,8	vedel HI
			3,0	0,08	vedel H_2O
Fe^{2+}, I_2	I_2^-	Fe^{3+}, I^-	3,7—5,8	1	vedel H_2O
CO, Cl_2	Cl, COCl	$COCl_2$	4,0—4,4	1000	gaas
H_2, Cl_2	Cl, H	HCl	3,0—5,0	10^5	gaas

Tuntakse fotokeemilisi reaktsioone, milles reageeriva aine molekule kulutatakse peale primaarse protsessi veel sekundaarsetes reaktsioonides. Näiteks HI laguneb ultraviolettkiirguses järgmise skeemi kohaselt: a) primaarne protsess: $HI+h\nu=H+I$, b) sekundaarsed protsessid: $HI+H=H_2+I$ ja $I+I=I_2$. Sel juhul vastab igale kvandile kahe HI molekuli reageerimine, seega $\gamma=2$.

On teada ka üsna palju fotokeemilisi ahelreaktsioone, mille kvantsaagis on väga kõrge, sest valguskvandi neelamine paneb sel juhul aluse pikale reaktsiooniahelale. Ahelreaktsioonide mehhanismi käsitleti eespool.

Sensibiliseeritud reaktsioonide korral ei neela reagendi molekulid valgust. Fotokeemiline reaktsioon võib toimuda juhul, kui lisatakse sensibilisaatorit, mis absorbeerib antud kiirgust ja annab selle transformeeritud kujul reagendi molekulidele. Tuntud sensibilisaatoriks on elavhõbedaaurud, mis aktiveeruvad ultraviolettkiirguse ($\lambda=2537$ Å) toimel ning on seejärel võimelised esile kutsuma mitmeid fotolüüsi protsesse (H_2, NH_3 ja orgaaniliste ühendite lagunemist).

Kui lisada vesinikule vähesel hulgal elavhõbedaaurusid ja kiiritada, toimub reaktsioon

$$Hg+h\nu=Hg^*, \quad Hg^*+H_2=Hg+2H.$$

Vesinik üksi ei neelaks antud kiirgust, dissotsiatsioon toimub vaid tänu sensibilisaatorile. Tekkinud atomaarne vesinik taandab kergesti oksiide ja hüdrogeenib orgaanilisi aineid. Vesiniku aatomite rekombinatsiooni tõttu ei ole aga reaktsiooni kvantsaagis suur.

Taimede rohelistes osades toimub süsivesikute fotosüntees veest ja õhu süsihappegaasist. Sensibilisaatoriks on lehtede rohe-

list värvust põhjustav pigment — klorofüll, mis absorbeerib nähtavat valgust lainepikkusel 4000—7000 Å. Summaarset protsessi glükoosi tekkimisel kirjeldab võrrand

$$CO_2+H_2O=\frac{1}{6}C_6H_{12}O_6+O_2.$$

Tegemist on keeruka redoksprotsessiga, mis kulgeb mitmes staadiumis. Märgitud aatomite meetodil on kindlaks tehtud, et eralduv O_2 on pärit rakuveest ja CO_2 molekulis olev hapnik läheb orgaanilise aine molekuli koostisse. Oluline on märkida, et CO_2 ja H_2O ühinemine orgaanilise aine molekuliks ei ole iseenesest kulgev keemiline reaktsioon. 1 mooli CO_2 ja H_2O reageerimisel neeldub 468 *kJ* (112 *kcal*) soojust. Seetõttu saab reaktsioon võimalikuks vaid küllalt suure energiaga footonite neeldumisel. Klorofülli juuresolekul kulgeb see reaktsioon siiski ka punases valguses ($\lambda\approx7000$ Å), millele vastav energia on valemi (XIV, 2) põhjal $N_A h\nu=170$ *kJ*. Fotosünteesil on esmane tähtsus normaalsete elutingimuste loomisel, sest ainult selle reaktsiooni arvel täienevad hapnikuvarud atmosfääris ja taimsete toitainete varud.

Footonite energia on tunduvalt kõrgem röntgeni- või γ-kiirte kasutamise korral. Need kiirgusliigid, samuti suure energiaga elektronid ja neutronid on tugeva ergastava toimega, mistõttu nad on võimelised ioniseerima või dissotsieerima ka väga püsivaid molekule. Kõrge energiaga kiirgusliigid põhjustavad kiirguskeemilisi reaktsioone, mis enamasti on lagunemisreaktsioonid. Hästi on tuntud näiteks vee radiolüüs, mille käigus tekib H_2, O_2 ja osaliselt ka H_2O_2.

4. HETEROGEENSED REAKTSIOONID

Heterogeenseteks nimetatakse eri faasides olevate ainete vahelisi reaktsioone. Nende reaktsioonide laia leviku iseloomustamiseks piisab, kui nimetada mõningaid heterogeenseid protsesse: tahke- ja vedelkütuse põlemine, tahkete oksiidide taandamine gaasidega, tahkete kehade (metallide, soolade) lahustumine vedelikes jne.

Enamik heterogeenseid reaktsioone toimub faaside eraldus-pinnal, näiteks tahke keha pinnal. Reaktsiooni kulgemise tingimuseks on reageeriva aine pidev juurdevool ja reaktsiooni produkti äravool kohast, kus reaktsioon toimub. Seega võime heterogeensete reaktsioonide korral eristada vähemalt kolme staadiumi: a) reageeriva aine ülekanne faaside piirpinnale, b) keemiline reaktsioon, c) reaktsiooni produkti ülekanne faasi sisemusse. Protsesside kiirused kõikides staadiumides on proportsionaalsed faaside kokkupuutepinna suurusega. Seepärast sõltub pinna suurusest ka heterogeense reaktsiooni üldine kiirus. Heterogeense

reaktsiooni kiiruse määrab nagu kõikides jadareaktsioonideski kõige väiksema kiiruskonstandiga (limiteeriv) staadium.

Kui aine ülekandeprotsessid toimuvad kiiresti, osutub limiteerivaks staadiumiks keemiline reaktsioon. Heterogeense reaktsiooni kiiruse määravad sel juhul samad seaduspärasused, mis kehtivad homogeensetes süsteemides. Ainukeseks erinevuseks on asjaolu, et heterogeensetes reaktsioonides on kineetiliselt mõjuvaks suuruseks aine kontsentratsioon faaside piirpinnal, kuid mitte faasi sisemuses.

Tavaliselt tuleb siiski arvestada aine ülekandeprotsesside aegluse mõju heterogeense reaktsiooni kiirusele. Paljudel juhtudel toimub aine ülekanne *difusiooni teel* tänu kontsentratsioonide erinevusele faasi sisemuses ja piirpinnal, kus kulgeb reaktsioon. Difusiooniks nimetatakse aine osakeste soojusliikumisest tingitud protsessi, mis on suunatud kontsentratsioonide ühtlustumisele.

A. E. Ficki I seaduse järgi määrab difusiooni teel ajavahemikus dt läbi ristlõikepinna s ülekantud ainehulga dn järgmine võrrand:

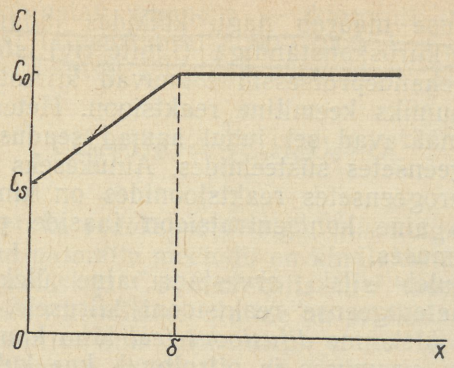
$$dn = D\,s\,\frac{dc}{dx}\,dt. \qquad \text{(XIV, 4)}$$

Tuletis $\frac{dc}{dx}$ väljendab kontsentratsioonigradienti, mis iseloomustab kontsentratsioonide erinevust faasi eri osades.

Võrdelisuse teguriks võrrandis (XIV, 4) on difusioonikoefitsient D, mis arvuliselt näitab sekundis läbi 1 cm^2 difundeerunud aine hulka, kui kontsentratsioonigradient on võrdne ühega. Kõige rohkem sõltub D difusioonikeskkonnast, vähem oleneb ta difundeeruvast ainest, temperatuurist jm. teguritest. Gaasifaasis difundeeruvad ained kiiresti: tavalisel temperatuuril on $D \sim 0{,}1—1$ cm^2/s. Mõõdukalt kiire on ka paljude ainete difusioon vedelates lahustes: $D \sim 10^{-4} — 10^{-5}$ cm^2/s. Tahketes kehades on difusiooni kiirus harilikult nii väike, et difusioon saab märgatavaks vaid väga pika katseaja korral.

Vaatleme reageeriva aine difusiooni lahusest tahke keha pinnale, kus kulgeb aine keemiline reaktsioon. Statsionaarse protsessi korral on aine kontsentratsiooni c jaotumine eri lahusekihtides ajast sõltumatu. On võimalik näidata, et statsionaarse difusiooni korral peab kontsentratsioon c lineaarselt muutuma kaugusega x faaside eralduspinnalt, seega $dc/dx = const$.

Joonisel 106 on aine kontsentratsiooni muutumise graafik statsionaarse difusiooni korral. Tahke keha pinnal $x = 0$ ja $c = c_s$. Muutuva kontsentratsiooniga tsoon ulatub lahuses kindla kauguseni, $x = \partial$, millest alates kontsentratsioon jääb püsivaks ja võrdseks lahuse kontsentratsiooniga c_0. Jooniselt on näha, et aine difusiooniline ülekanne toimub ainult teatava paksusega, nn.



Joonis 106. Reageeriva aine kontsentratsiooni muutumine kaugenemisel tahke keha pinnast, millel toimub reaktsioon. Aine difusioon on statsionaarne.

difusioonilises kihis, kus kontsentratsioonigradient on nullist erinev.

Pinna 1 cm^2 kohta väljendatud difusioonikiirus on võrrandi (XIV, 4) kohaselt järgmine:

$$v_d = \frac{1}{s}\frac{dn}{dt} = D\frac{dc}{dx}. \qquad \text{(XIV, 5)}$$

Arvestades difusiooni statsionaarsuse tingimust ja joonisel 106 toodud tähistusi, saame difusioonikiiruse esitada avaldisena

$$v_d = D\frac{c_0 - c_s}{\partial} = k_d(c_0 - c_s). \qquad \text{(XIV, 6)}$$

Difusiooniprotsessi kiiruskonstanti k_d nimetatakse mõnikord ka massiülekande koefitsiendiks, mille dimensioon on *cm/s*.

Võrrand (XIV, 6) määrab kiiruse heterogeenses reaktsioonis, mille limiteerivaks staadiumiks on difusioon*. Olenemata keemilise staadiumi iseloomust, on reaktsioon sel juhul esimest järku, mida kinnitavad ka katseandmed. Statsionaarse difusioonivoolu võrrandiga (XIV, 6) saab kirjeldada mitmesuguste heterogeensete protsesside kineetikat, nagu mõningate metallide (Mg, Zn), MgO, $CaCO_3$ lahustumist hapetes, KI-s lahustunud I_2 reageerimist raskete metallidega ja soolade lahustumist vees. Ainete lahustumise difusiooniteooria töötas välja 1904. a. W. H. Nernst, kes

---

* Võrrand (XIV, 6) arvestab reaktsiooni lähteainete difusiooni gaasifaasist või lahusest tahke keha pinnale. Kehade lahustumisreaktsioonides võib kiirust määravaks staadiumiks olla reaktsioonisaaduse äradifundeerumine faaside piirpinnalt. Et viimasel juhul $c_s > c_0$, siis tuleb kiirus avaldada kujul

$$v_d = k_d(c_s - c_0).$$

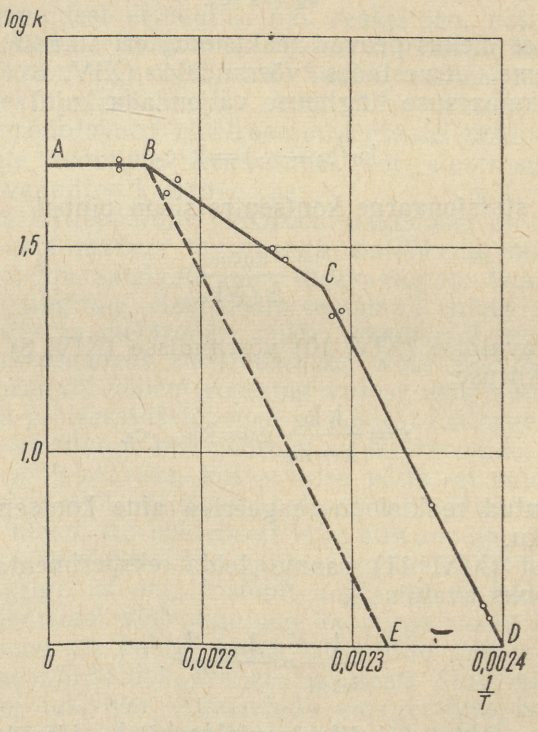
õigesti rõhutas difusiooni osatähtsust, kuid kaldus seda staadiumi pidama ainumääravaks heterogeensete reaktsioonide kineetikas.

Heterogeensete reaktsioonide mehhanismi väljaselgitamisel on kasulik silmas pidada difusiooniprotsesside mõningaid iseärasusi. Erinevalt keemilisest reaktsioonist sõltub difusioon lahuse segamisest. Difusioonilise kihi paksus ∂ on tavaliselt 0,02—0,05 *mm*, kuid lahuse intensiivse segamise korral märgatavalt väiksem. Heterogeense protsessi kiiruse olenevus segamisest tõestab selles protsessis limiteeriva difusioonistaadiumi olemasolu.

Difusiooni kiirus suureneb temperatuuri tõustes seaduspärasuse järgi

$$v_d = const \cdot e^{-\frac{E_d}{RT}}, \qquad \text{(XIV ,7)}$$

mis vastab Arrheniuse võrrandile (XIII, 37). Tuleb aga märkida, et suurus E_d ületab harva 1000—2000 *cal/mool*, mis on palju väiksem enamiku keemiliste reaktsioonide aktiveerimisenergiast.



Joonis 107. Eksperimentaalse kiiruskonstandi logaritmi sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest etüüni oksüdatsioonireaktsioonis MnO_2 pinnal.

Sellest tulenevalt on difusiooni kiiruse temperatuurikoefitsient madal ($\eta \sim 1{,}2$).

Difusioonistaadiumi ja keemilise staadiumi kiiruste temperatuurikoefitsientide olulise erinevuse tõttu on võimalik, et heterogeense reaktsiooni limiteeriv staadium muutub temperatuuri muutudes. Madalamatel temperatuuridel on limiteerivaks keemiline staadium, difusioonil on aga suurem osatähtsus kõrgetemperatuurilistes heterogeensetes protsessides. Seda järeldust illustreeritakse joonisel 107, mis näitab $\log k$ ja $\frac{1}{T}$ sõltuvust etüüni oksüdatsiooni heterogeense protsessi korral. Kõvera osa AB vastab protsessi difusioonialale ($E_d \sim 0$) ja CD kineetilisele alale ($E \sim 35\,000$ *cal/mool*). BC on üleminekuala, mis on eriti märgatav reaktsiooni kulgemisel poorse aine pinnal (sileda pinna korral on üleminekuala lühike või puudub hoopis, nagu on joonisel näidatud punktiiriga).

Vaatleme heterogeense reaktsiooni kineetikat, mille keemilise staadiumi kiirus

$$v_k = k \cdot c_s. \qquad \text{(XIV, 8)}$$

Statsionaarses olekus peavad reaktsiooni eri staadiumide kiirused võrdsed olema. Arvestades võrrandeid (XIV, 6) ja (XIV,8), saame statsionaarsuse tingimuse väljendada kujul

$$k_d(c_0 - c_s) = k \cdot c_s, \qquad \text{(XIV, 9)}$$

millest aine statsionaarne kontsentratsioon pinnal

$$c_s = \frac{k_d c_0}{k_d + k}. \qquad \text{(XIV, 10)}$$

Asetame avaldise (XIV, 10) võrrandisse (XIV, 8) ja avaldame reaktsiooni kiiruse:

$$v = \frac{k\,k_d}{k + k_d} c_0 = k_{eksp} \cdot c_0. \qquad \text{(XIV, 11)}$$

Seega on antud reaktsioon reageeriva aine kontsentratsiooni c_0 suhtes I järku.

Võrrandist (XIV, 11) saame leida eksperimentaalse kiiruskonstandi jaoks avaldise

$$\frac{1}{k_{eksp}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_d}. \qquad \text{(XIV, 12)}$$

Heterogeense reaktsiooni difusioonialas $k \gg k_d$, järelikult $k_{eksp} \approx k_d$ ja võrrandi (XIV, 10) kohaselt $c_s \ll c_0$. Kineetilises alas $k \ll k_d$, seega $k_{eksp} \approx k$ ja $c_s \approx c_0$. Üleminekualas sisaldab eksperimentaalne kiiruskonstant mõlemaid sama suurusjärku konstante k ja k_d

[võrrand (XIV, 12)] ning kontsentratsioonid pinnal ja faasi sisemuses on seotud võrrandiga (XIV 10).

Difusiooniprotsessid tahke keha poorides on tunduvalt aeglasemad kui reaktsioonist osavõtva aine ülekande protsessid keha välispinnal. Seepärast võib reaktsiooni kulgemisel välispinnal kineetilises alas pooride sisepindadel realiseeruda difusioonimehhanism. Sel põhjusel lähevad reaktsioonid poorsetel ainetel difusioonialast üle kineetilisse alasse järk-järgult (vt. joon. 107).

5. ELEKTROODIPROTSESSIDE DIFUSIOONIKINEETIKA

Tasakaalupotentsiaalil on pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kulgemiseks elektroodil ühesugused võimalused. Näiteks tasakaalulisel vesinikelektroodil võib ühesuguse eduga tekkida H_2 või toimuda H_2 ionisatsioon vastavalt võrrandile $2H^+ + 2e \rightleftarrows H_2$. Välise voolu läbijuhtimisel realiseerub võrdvõimalikest reaktsioonidest eelistatult üks reaktsioon, näiteks H_2 teke katoodvoolu korral, kusjuures vastasreaktsiooni kulgemine on vähem või rohkem tagasi tõrjutud. Suurte voolude korral muutuvad kõik elektroodiprotsessid ainult ühes suunas kulgevaiks. Sellistel mittepöörduvatel elektroodiprotsessidel põhineb tööstuses paljude ainete tootmine elektrolüüsi või elektrosünteesi teel, metallide galvaaniline katmine jms.

Et toimuks mittepöörduv elektroodireaktsioon, on tarvis elektroodist läbi lasta teatava tugevusega alalisvoolu, millele vastab kindel elektroodipotentsiaali nihe tasakaalupotentsiaalist. Voolu läbiminekust tingitud elektroodipotentsiaali nihet nimetatakse *polarisatsiooniks* ja elektroode, mille potentsiaal muutub voolu tõttu, *polariseeritavateks elektroodideks*. Kõik elektroodid polariseeruvad rohkem või vähem voolutugevusest, temperatuurist, elektroodil toimuva protsessi iseloomust ja teistest faktoritest olenevalt. XII peatükis käistletud nn. pöörduvate elektroodide potentsiaali püsivus saab mõistetavaks, kui arvesse võtta, et neid elektroode läbib väga nõrk vool. Elektroodipotentsiaal sellise voolu toimel praktiliselt ei nihku, kui suhteliselt kiire elektroodiprotsess suudab ära kasutada kõik elektroodile välisest vooluallikast tulevad lisalaengud. On selge, et oma loomult aeglasemate reaktsioonidega elektroodi potentsiaal võib muutuda ka nõrga voolu läbiminekul.

Polarisatsioon on puhtal kujul kineetiline mõiste. Elektroodi polariseerimine võimaldab ületada protsessi kulgemist pidurdavaid kineetilisi takistusi (vähendada energeetilise barjääri kõrgust) ja sel viisil reaktsiooni kiirendada. Järelikult on polarisatsioon $\Delta\varphi$ elektroodiprotsessi aegluse mõõduks.

Elektroodiprotsessid kujutavad endast heterogeenseid reaktsioone, mis toimuvad metalli ja elektrolüüdilahuse kokkupuute

piiril. Kõik elektroodiprotsessid kulgevad mitmes staadiumis, milleks on aine ülekande protsessid faasi sisemuse ja piirpinna vahel, keemilised ja elektrokeemilised reaktsioonid. Polarisatsiooni põhjus peitub tavaliselt ühe staadiumi aeglases kulgemises.

Reaktsiooni astuvate osakeste (ioonide või molekulide) saabumine lahusest elektroodile võib olla aeglasem nende osakeste reageerimisest elektroodil. Sel juhul väheneb elektroodilähedastes lahusekihtides reaktsiooniks vajalike ioonide või molekulide kontsentratsioon, mille tagajärjel elektroodipotentsiaal muutub vastavalt Nernsti võrrandile (XII, 17). Polarisatsiooni, mis on tingitud osakeste difusiooni aeglusest ja sellega seoses olevast kontsentratsiooni muutumisest elektroodil, nimetatakse *kontsentratsioonipolarisatsiooniks*. Kontsentratsioonipolarisatsiooni põhjuseks võib olla ka elektroodireaktsiooni käigus moodustunud ainete kuhjumine elektroodile aeglase difusiooni tõttu.

Vaatleme metallkatoodil kulgevat metalli sadenemise elektrokeemilist protsessi

$$M^{z+}\,(l) + z\bar{e} = M^{z+} \cdot z\bar{e}\,(t).$$

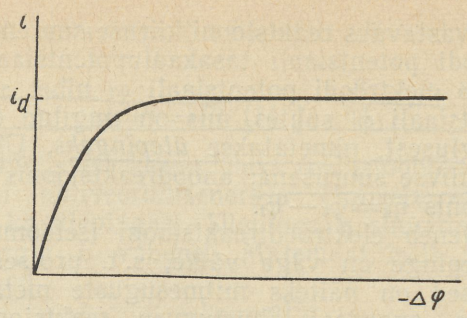
Küllalt tugeva voolu läbijuhtimisel elektroodist ilmneb kontsentratsioonipolarisatsioon M^{z+}-ioonide järgi, sest ioonide ülekande kiirus lahusest pinnale on väiksem nende ärakasutamise kiirusest elektroodireaktsioonis. Kontsentratsiooni vähenemine elektroodi pinnal suurendab ioonide elektroodile difundeerumise kiirust ja vähendab elektrokeemilise reaktsiooni kiirust. Teatava aja möödumisel saab difusiooni kiirus võrdseks reaktsiooni kiirusega Tekkinud statsionaarses olekus on ioonide pindkontsentratsioon c_s püsiv ja difusiooni kiirust väljendab võrrand (XIV, 6).

Difusiooni kiirusest on lihtne leida *difusioonivoolu tihedust* i (elektroodi läbiva voolu tugevust pinnaühiku kohta). Statsionaarses olekus määrab voolu ajaühikus pinnaühikule difundeerunud ioonide hulk. Voolutiheduse leidmiseks tuleb seega difusiooni kiirus v_d korrutada iooni laenguga z ja Faraday arvuga F:

$$i = zFD\frac{c_0 - c_s}{\partial}. \qquad \text{(XIV, 13)}$$

Võrrandist (XIV, 13) näeme, et difusioonivoolu tihedus on võrdeline ioonide kontsentratsioonide erinevusega lahuses ja metalli pinnal. Teatava c_0 väärtuse korral on i väärtus maksimaalne, kui ioonide kontsentratsioon elektroodil c_s on langenud nullini. Maksimaalset voolu, mida elektroodist antud elektroodireaktsiooni kulgemise korral saab läbi juhtida, nimetatakse *piiriliseks difusioonivooluks* i_d. Võrrandist (XIV, 13) järeldub, et

$$i_d = zFD\frac{c_0}{\partial}. \qquad \text{(XIV, 14)}$$



Joonis 108. Elektroodi voolutiheduse ja potentsiaali nihke sõltuvus kontsentratsioonipolarisatsiooni korral.

Elektroodipotentsiaal sõltub ioonide kontsentratsioonist elektroodi pinnal termodünaamilise võrrandi (XII, 17) järgi:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln c_s. \qquad \text{(XIV, 15)}$$

Elektroodipotentsiaali muutus $\Delta\varphi$ voolu läbiminekul on võrrandi (XIV, 15) põhjal järgmine:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_{i=0} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0}. \qquad \text{(XIV, 16)}$$

Kui avaldame võrranditest (XIV, 13, 14) suhte c_s/c_0 ja asetame selle $\Delta\varphi$ avaldisse (XIV, 16), saame kontsentratsioonipolarisatsiooni võrrandi

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{zF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_d}\right). \qquad \text{(XIV, 17)}$$

Võrrandi (XIV, 17) graafiliseks vasteks on kontsentratsioonipolarisatsiooni kõver, mis on esitatud joonisel 108.

Kontsentratsioonipolarisatsiooni ja piirilise difusioonivoolu mõõtmisel põhineb ioonide kontsentratsiooni analüütilise määramise polarograafiline meetod.

6. ÜLEPINGE

Polarisatsiooni võib esile kutsuda ka pidurdus elektrokeemilises reaktsioonis. Kui elektroodireaktsioon on aeglasem aine ülekandest elektroodile, on teatava tugevusega voolu läbijuhtimiseks

elektroodist ja vastavaks reaktsiooni kiiruse suurendamiseks tarvis muuta elektroodi potentsiaali tasakaalupotentsiaaliga võrreldes. Voolu all oleva elektroodi potentsiaali φ_i nihet sama elektroodi tasakaalupotentsiaali φ_t suhtes, mis on tingitud elektrokeemilise reaktsiooni aeglusest, nimetatakse *ülepingeks*. Ülepinge η defineeritakse positiivse suurusena: anoodreaktsioonis $\eta_a = \varphi_i - \varphi_t$ ja katoodreaktsioonis $\eta_k = \varphi_t - \varphi_i$.

Ülepinge oleneb elektroodireaktsiooni iseloomust. Mõningate protsesside ülepinge on väga väike, s. t. protsess on peaaegu pöörduv. Sellised on näiteks mitmesuguste metallide katoodse sadestumise ja anoodse lahustumise reaktsioonid. Vesiniku katoodse eraldumise ja anoodse ioniseerumise ülepinge platineeritud plaatinaelektroodil on samuti praktiliselt võrdne nulliga. Paljudel teistel metallidel (Hg, Pb, Zn, Sn jt.) kulgeb aga reaktsioon $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ nii ühes kui ka teises suunas täiesti mittepöörduvalt, s. t. kõrge ülepingega. Kõrge ülepinge esineb veel hapniku ja kloori anoodsel eraldumisel ja teistel reaktsioonidel.

Käsitleme ülepinge mehhanismi vesiniku katoodse eraldumise reaktsiooni ülepinge (lühemalt vesiniku ülepinge) näite varal. Põhjalikult uuritud katoodreaktsiooni $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ kineetilised seaduspärasused kehtivad põhimõtteliselt ka teiste kõrge ülepingega elektroodiprotsesside korral. Eespool toodud reaktsioon ei kulge ühe elementaarprotsessina, sest kahe vesinikiooni vahetu ühinemine elektroodi pinnal on väga väikese tõenäosusega. Seepärast toimub esimeses staadiumis üksikute H^+-ioonide neutraliseerumine ja elektroodil adsorbeeruvate vesiniku aatomite tekkimine:

$$H^+ + \bar{e} = H_{ads}. \qquad (a)$$

Sellele järgneb teise staadiumina adsorbeerunud aatomite rekombinatsioon H_2 molekulideks:

$$H_{ads} + H_{ads} = H_2. \qquad (b)$$

H_2 molekulid ühinevad gaasimullikesteks ja eralduvad atmosfääri.

Lähem analüüs näitab, et vesiniku ülepinge on tingitud kineetilistest raskustest kas staadiumi (a) või staadiumi (b) kulgemisel. Eksperimentaalselt on kindlaks tehtud, et vähemalt nendel metallidel, millel vesiniku ülepinge on kõrge (Hg, Pb, Zn, Cd, Sn, Bi jt.), on protsessi limiteerivaks staadiumiks H^+ neutralisatsioon.

Vaatleme lähemalt aeglase neutralisatsiooni staadiumi (a) kineetikat, millega teeme mõistetavaks paljud elektrokeemilise kineetika üldised seaduspärasused. Aeglase neutralisatsiooni teooria alused esitasid M. Volmer ja T. Erdey-Grüz 1930. a., hiljem arendas seda teooriat nõukogude teadlane A. N. Frumkin.

Neutralisatsioonistaadiumi (a) elementaaraktist võtavad osa H^+-ioon ja elektron, seega peab reaktsioon kulgema esimest järku

reaktsioonina ja tema kiirust väljendab võrrand

$$i = Fv = Fk'[H^+]e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(XIV, 18)}$$

Erinevalt tavalistest keemilistest reaktsioonidest sõltub elektroodireaktsiooni aktiveerimisenergia oluliselt elektroodipotentsiaalist, seega ka ülepingest. Ülepinge η suurenedes reaktsiooni aktiveerimisenergia E väheneb. Matemaatiliselt väljendab seda sõltuvust võrrand

$$E = E_0 - \alpha F\eta, \qquad \text{(XIV, 19)}$$

kus E_0 on reaktsiooni aktiveerimisenergia tasakaalupotentsiaalil ($\eta = 0$) ja α — nn. ülekandekoefitsient.

Asendades E võrrandis (XIV, 18) ja võttes k_1 all kokku kõik potentsiaalist sõltumatud suurused, saame võrrandi

$$i = k_1 \exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\eta\right), \qquad \text{(XIV, 20)}$$

mis on pärast logaritmimist esitatav ka kujul

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad \text{(XIV, 21)}$$

See sõltuvus ühtib J. Tafeli empiirilise võrrandiga

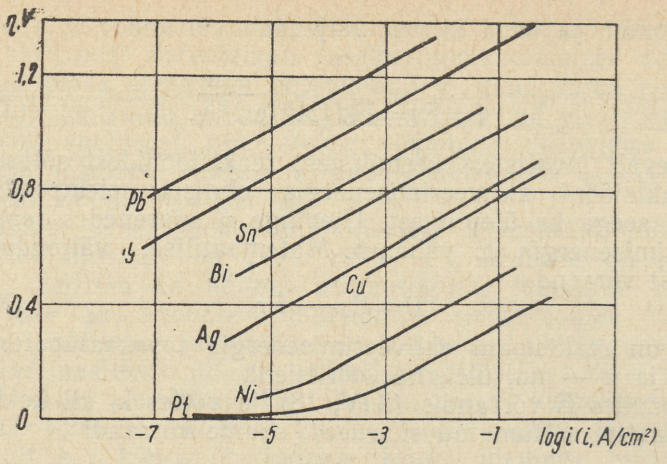
$$\eta = a + b \log i, \qquad \text{(XIV, 22)}$$

kus a ja b on katseliselt määratud konstandid. a sõltub esmajoones elektroodi materjalist, millel vesinik eraldub. Koefitsient b on eri elektroodide korral praktiliselt ühesugune. Temperatuuril 25° C on b väärtuseks umbes 0,12 *V*, mis vastab koefitsiendi 2,3 RT/αF suurusele võrrandis (XIV, 21), kui $\alpha = 0{,}5$.

Vesiniku ülepinge sõltuvus voolutiheduse logaritmist mitmesuguste elektroodide korral on kujutatud joonisel 109.

Võrrandi (XIV, 21) tuletamisel kasutati lihtsustavat oletust, et reageerivate H^+-ioonide kontsentratsioon on antud lahuse korral jääv. Tegelikult sisaldab lähtevõrrand (XIV, 18) ioonide kontsentratsiooni elektroodi pinnal, mis sõltub faaside piirpinnal oleva elektrilise kaksikkihi ehitust iseloomustavast ψ_1-potentsiaalist (vt. XVII, 1). ψ_1-potentsiaali arvestamine aeglase neutralisatsiooni kineetilistes võrrandites võimaldab teooria abil õigesti seletada ka lahuse koostise mõju vesiniku ülepingele.

Teistest vesiniku ülepinge teooriatest on enam tuntud rekombinatsiooniteooria, mille aluseks on oletus, et ülepinge on tingitud keemilise staadiumi (b) mittepöörduvusest. Võimalik, et kineetilised raskused H_{ads} eemaldamisel pinnalt reaktsioonivõrrandi (b) järgi seletavad osaliselt ülepinget plaatinal ja niklil, kuid siiski ei ole rekombinatsiooniteooria üldiselt rakendatav. Siinkohal seda teooriat ei käsitleda.



Joonis 109. Ülepinge sõltuvus voolutiheduse logaritmist vesiniku katoodsel eraldumisel mitmesugustel metallidel.

Ülepinge olemasolu tähendab praktikas eeskätt täiendavat elektrienergia kulu antud aine elektrolüütilisel eraldamisel. See energiakulu on märkimisväärne, kui arvestada mitmesuguste elektrolüüsiprotsesside (H_2, Cl_2, kloorühendite, peroksiidühendite, metallide tootmise) laia levikut. Teiselt poolt võib tuua hulgaliselt näiteid ülepinge positiivsest osast elektrokeemias. On teada, et metall sadeneb lihtsoola lahusest enamasti ülepingeta. Komplekssoolade lahuste korral on ülepinge kõrge ja oleneb metalli sisaldava kompleksiooni stabiilsusest. See asjaolu annab võimaluse sadestada komplekssooladest üheaegselt erisuguste normaalpotentsiaalidega metalle (näiteks Cu ja Cd, Cu ja Zn) ning saada sel viisil väärtuslikke sulameid. Vesiniku ülepinge tõttu eraldub H_2 katoodil enamasti halvasti, mistõttu vesilahusest on võimalik sadestada pingereas vesinikust eespool olevaid metalle (Zn, Cd, Fe, Ni jt.).

Elektrokeemilise kineetika põhimõtteid rakendatakse praktiliselt näiteks *metallide korrosiooni* seletamisel ja selle pidurdamisel. On kindlaks tehtud, et väga suur osa korrosiooniprotsessidest toimub kahe seostatud reaktsiooni koosmõju tagajärjel. Metalli statsionaarse korrosiooni korral kulgevad need reaktsioonid üheaegselt ja ühesuguste kiirustega, mis tagabki metalli oleku ajalise püsivuse kogu protsessi vältel.

Vaatleme lihtsa näitena raua lahustumist soolhappes, mis toimub vastavalt summaarsele reaktsioonivõrrandile

$$Fe+2HCl=FeCl_2+H_2.$$

Tegelikult kulgeb metallil kaks seostatud elektroodireaktsiooni, millest esimene (anoodreaktsioon) seisneb Fe^{2+}-ioonide üleminekus metallist lahusesse:

$$Fe^{2+} \cdot 2\bar{e}\ (t) = Fe^{2+}\ (l) + 2\bar{e}\ (t). \qquad (I)$$

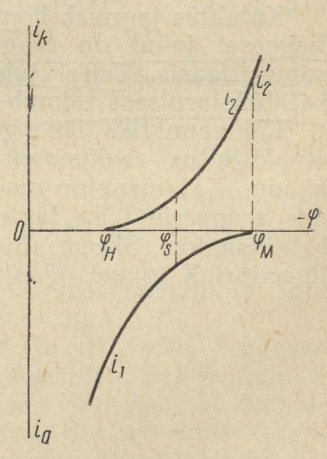
Katoodreaktsiooniks on lahuses olevate vesinikioonide taandumine elektronide liiga omaval pinnal:

$$2H^+ + 2\bar{e} = H_2. \qquad (II)$$

Reaktsioonide (I) ja (II) kiirused i_1 ja i_2 peavad olema eksponentsiaalses sõltuvuses metallelektroodi potentsiaalist, sest niisugune sõltuvus kehtib kõikide elektroodiprotsesside korral. Vesiniku eraldumise katoodvoolu ja metalli lahustumise anoodvoolu olenevust potentsiaalist kujutatakse joonisel 110. Reaktsioonide (I) ja (II) tasakaalupotentsiaalid φ_M ja φ_H vastavad voolu puudumisele, kus H_2 ei eraldu ega metall lahustu. Oletame, et raudelektrood oli algul sukeldatud $FeCl_2$ lahjendatud lahusesse, milles elektroodi potentsiaal oli φ_M. Kui lisada lahusele HCl, säilitab raua potentsiaal esialgu väärtuse φ_M, kuid tal hakkab eralduma H_2 kiirusega i'_2. Et selles reaktsioonis kulutatakse elektrone, nihkub potentsiaal reaktsiooni tagajärjel positiivses suunas. Seepärast (II) reaktsiooni kiirus väheneb ja (I) reaktsiooni kiirus kasvab. Joonisel on näha, et protsess toimub senikaua, kui katood- ja anoodvoolud tasakaalustuvad teatud statsionaarsel potentsiaalil φ_s. Metalli edasisel lahustumisel jääb tema potentsiaal täiesti püsivaks, sest $i_1 = i_2$.

Kui õnnestub mingil viisil suurendada või vähendada ühe seostatud reaktsiooni kiirust, siis suureneb või väheneb vastavalt ka korrosiooniprotsessi üldine kiirus, sest statsionaarsuse tingimus $i_1 = i_2$ peab jääma kehtima. Korrosiooni vastu võitlemise seisukohalt pakub suurt huvi metalli lahustumise kiiruse vähendamine.

Mitmesugustel metallidel, nagu raual, ja tema sulamitel, niklil, kroomil, on võimalik esile kutsuda metalli passiveerumist tugevate oksüdeerijate toimel. Passiivses olekus on metalli pind kaetud keemiliselt inertse oksiidkilega, mis vähendab tugevasti metalli lahustumise kiirust. Korrosioonidiagrammil joonisel 110 vastab passiivsele metallile abstsissteljega praktiliselt ühtelangev i_1 kõver. Kui oletada, et metalli passiveerumisel i_2 kõver ei muutu, siis



Joonis 110. Metalli lahustumise voolu i_1 ja vesiniku eraldumise voolu i_2 sõltuvus elektroodipotentsiaalist.

realiseerub statsionaarsuse tingimus ($i_1 = i_2$) antud juhul esialgsest φ-st tunduvalt positiivsemal potentsiaalil. Sageli kutsutakse metallide passiveerumist esile ka nende anoodse polariseerimisega vooluallika abil (metallide anoodne kaitse). Sel viisil on näiteks rauale võimalik anda väärismetallidele iseloomulikku korrosioonikindlust.

Jooniselt 110 näeme, et aktiivse metalli lahustumiskiiruse i_1 vähendamiseks tuleb tema potentsiaal muuta negatiivsemaks statsionaarsest potentsiaalist φ_s. Selleks ühendatakse metall vooluallika negatiivse poolusega või aktiivsest metallist (Zn, Mg) protektoriga. Niisugusel katoodselt kaitstud metallil eraldub küll intensiivselt H_2, kuid metall ise ei lahustu.

Metallide kaitsmisel korrosiooni eest kasutatakse ka mitmesuguseid pinnakatteid, samuti korrosiooni aeglustavaid aineid (inhibiitoreid).

7. HOMOGEENNE KATALÜÜS

Keemiliste reaktsioonide kiirenemist süsteemi viidud või süsteemis tekkiva aine (keha) toimel nimetatakse *katalüüsiks*. Reaktsiooni kiiruse muutumist põhjustav aine või keha on *katalüsaator*. Katalüsaator võtab ühel või teisel viisil osa keemilisest reaktsioonist, kuid reaktsiooni lõpuks taastuvad tema esialgsed keemilised omadused ja tema hulk jääb muutumatuks. Mõnikord nimetatakse negatiivseteks katalüsaatoriteks reaktsiooni kiirust vähendavaid aineid — inhibiitoreid. Tuleb rõhutada, et katalüsaator muudab küll reaktsiooni kiirust, kuid mitte termodünaamilist tasakaalu.

Katalüüs jaguneb homogeenseks ja heterogeenseks katalüüsiks. Esimesel juhul on reageerivad ained ja katalüsaator ühes ja samas faasis. Teisel juhul moodustab katalüsaator eri faasi ja katalüüsiprotsess toimub faaside piirpinnal.

Lähtepunktiks homogeense katalüüsi mehhanismi seletamisel on kujutlus reaktsiooni kulgemisest ebapüsivate vaheühendite kaudu. Katalüsaator moodustab ühega lähteainetest vaheühendi, mis reageerib teise lähteainega, andes produkti ja vabastades katalüsaatori. Skeem aine D tekkimisel lähteainetest A ja B katalüsaatori X toimel näeb välja järgmiselt:

$$A + X \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} AX,$$

$$AX + B \xrightarrow{3} AXB^*,$$

$$AXB^* \xrightarrow{4} D + X.$$

Skeemis on AX vaheühend ja AXB* aktiveeritud vahekompleks.

Mõnikord on võimalik vaheühendeid eraldada ja otseselt uurida, teistel juhtudel aga on nad väga ebapüsivad ja nende tekkimine tehakse kindlaks kaudselt.

Homogeense katalüüsi kineetika oleneb AX omadustest. Reaktsiooni kiiruse määrab aktiveeritud kompleksi lagunemiskiirus, seega

$$v=\frac{d[D]}{dt}=k_4\,[AXB^*]. \qquad (XIV, 23)$$

Aktiveeritud vahekompleksi kontsentratsiooni leidmiseks tuleb rakendada statsionaarsuse põhimõtet:

$$k_3[AX]\,[B]=k_4[AXB^*]. \qquad (XIV, 24)$$

Statsionaarses olekus peab ka AX kontsentratsioon jääv olema. Järelikult

$$k_1[A]\,[X]-k_2[AX]-k_3[AX]\,[B]=0. \qquad (XIV, 25)$$

Avaldades võrrandite (XIV, 24, 25) järgi (AXB*) ja asetades selle avaldisse (XIV, 23), saame reaktsiooni kiiruse võrrandi

$$v=\frac{k_1k_3[A]\,[B]}{k_2+k_3[B]}X. \qquad (XIV, 26)$$

Seega on homogeense katalüüsiprotsessi kiirus võrdeline katalüsaatori kontsentratsiooniga, mis on kooskõlas ka katsetulemustega. Edasisi järeldusi vaatleme kahel piirjuhul.

a. Kui AX laguneb kergesti lähteaineteks ja reageerib aeglaselt ainega B, siis $k_2 \gg k_3[B]$ ja võrrandist (XIV, 26) tuleneb, et

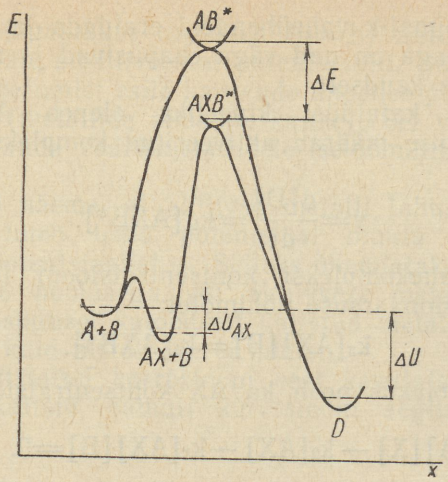
$$v=\frac{k_1k_3}{k_2}\,[A]\,[B]\,[X]=k_{II}[A]\,[B]. \qquad (XIV, 27)$$

b. Kui AX reageerib kiiresti ainega B, siis $k_2 \ll k_3[B]$ ning võrrandi (XIV, 26) põhjal

$$v=k_1[A]\,[X]=k_I[A]. \qquad (XIV, 28)$$

Esimesel juhul on reaktsioon lähteainete suhtes teist järku, mis on kooskõlas reaktsiooni üldise võrrandiga A+B=D. Teisel juhul on reaktsioon esimest järku (reaktsiooni järk aine B suhtes on võrdne nulliga). Eksperimentaalne kiiruskonstant on igal juhul võrdeline katalüsaatori kontsentratsiooniga.

Süsteemi energia muutumist ainete A ja B otsesel reageerimisel ning selle reaktsiooni toimumisel katalüsaatori manulusel kujutavad graafikud joonisel 111. Jooniselt järeldub, et katalüsaatori aktiivsust seletab katalüüsiprotsessi aktiveerimisenergia vähenemine võrreldes A ja B vahelise reaktsiooni tavalise aktiveerimisenergiaga. Aktiveerimisenergia vähenemine ΔE on võrdne aktiveeritud vahekompleksidele AB* ja AXB* vastavate energiatasemete erinevustega. Kiiruskonstandi võrrandis (XIII, 46) on



Joonis 111. Reaktsiooni energeetilise barjääri muutumine homogeenses katalüüsiprotsessis.

aktiveerimisenergia astmenäitajas, mistõttu juba väike E vähenemine peab põhjustama reaktsiooni olulist kiirenemist. Nagu näeme jooniselt 111, ei olene katalüüsiefekt otseselt vaheühendi AX tekkimisest.

Happelis-aluselise katalüüsi korral avalduvad hapete ja aluste katalüütilised omadused. Juba ammu uuriti reaktsioone (estrite seebistamist, tärklise hüdrolüüsi, sahharoosi inversiooni jt.), mida kiirendavad H_3O^+ happelises keskkonnas ja OH^- aluselises keskkonnas. Lahjendatud lahustes sõltub katalüüsiprotsessi eksperimentaalse kiiruskonstandi logaritm lineaarselt lahuse pH-st. Lähem uurimine näitab, et lahustes kulgevate reaktsioonide korral on katalüütilised omadused peale H_3O^+ ja OH^- veel paljudel ioonidel ja molekulidel (NH_4^+, NH_3, CH_3COO^-, HCO_3^-, SO_4^{2-} jt.).* Kõik need nähtused on viidavad happelis-aluselise katalüüsi alla, kui arvestada hapete ja aluste üldist määrangut.

J. Brønstedi ja T. M. Lowry poolt 1923. a. esitatud *hapete ja aluste protolüütilise teooria* järgi võib pidada happeks iga ainet, mis on võimeline eraldama prootoneid, ja aluseks ainet, mis on võimeline prootoneid siduma. Nii nimetatakse ainet HA happeks

* H_3O^+ ja OH^- toimel kulgevaid katalüüsiprotsesse nimetatakse spetsiifilisteks, kuna teiste osakeste poolt kiirendatavad reaktsioonid kuuluvad üldise happelis-aluselise katalüüsi alla.

ja ainet A aluseks, kui nad võtavad osa järgmisest protolüütilisest tasakaalust

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+.$$

See skeem näitab, et happeliste omaduste avaldumine eeldab süsteemis aluse olemasolu ja vastupidi. Seega moodustavad hape ja alus seostatud paari, milles komponentide happelis-aluseliste omaduste tugevus oleneb protolüütilise tasakaalu asendist.

Esitame protolüütilise tasakaalu võrrandid mõningate ainete vesilahuste korral Brønstedi järgi:

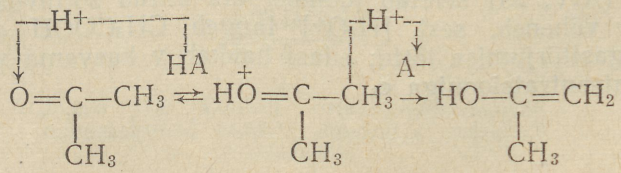
hape I + alus II = hape II + alus I

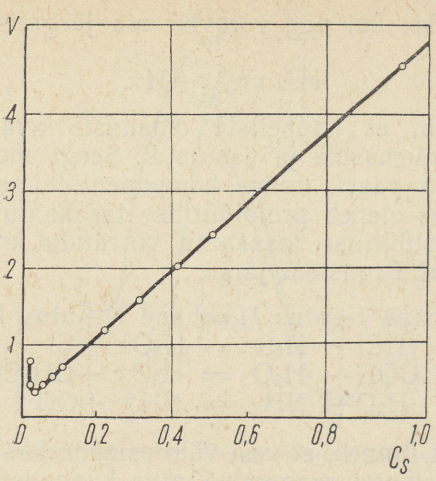
$$HCl + H_2O = H_3O^+ + Cl^-$$
$$CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$$
$$H_2O + NH_3 = NH_4^+ + OH^-$$

Toodud näidetest ilmneb, et vesi võib esineda kas aluse või happe osas olenevalt temaga reageeriva aine happelistest või aluselistest omadustest. Aluselised omadused väljenduvad H_2O korral siiski tugevamini ja seepärast on vesi keskkonnaks, kus paremini avalduvad teiste ühendite happelised omadused. Tugevalt aluseline lahusti on vedel NH_3, milles näiteks NH_4Cl on tugevaks happeks. Kui võtta H_2O asemel lahustiks nõrgemate aluseliste omadustega ühend (CH_3COOH, C_2H_5OH), siis on temas tavaliselt tugevateks hapeteks peetud ainete (HCl, HNO_3) dissotsiatsioon väike. Järelikult võimaldab teooria seletada hapete ja aluste omaduste olenevust keskkonnast.

Happelis-aluselise katalüüsi konkreetsed mehhanismid võivad olla keerukad, kuid alati peitub neis üks ja seesama põhimõte. Katalüsaatori (happe või aluse) osavõtul tekivad vaheühendid, mis võimaldavad energeetiliselt kasulikul viisil reaktsiooni produktide tekkimist ja katalüsaatori regenereerumist. Happelises katalüüsis tekivad vaheühendid prootoni üleminekul katalüsaatori (happe) molekulilt reagendi molekulile, mis funktsioneerib vastava konjugeeritud alusena. Tugeva elektronaktseptori H^+ liitumine reagendi molekuliga põhjustab molekulisisest elektronipaaride nihkumist ja sellega ka keemiliste sidemete muutumist. Protoneeritud vaheosakese lagunemisel või reageerimisel teise lähteainega liitub vabanev prooton lahuses oleva alusega ja selle tagajärjel katalüsaatori osake taastub.

Esitatud mehhanismi võime jälgida atsetooni jodeerimisreaktsiooni näites. Ketoon läheb happe HA toimel üle enooliks järgmise skeemi kohaselt:





Joonis 112. Atsetooni jodeerimisreaktsiooni kiiruse v olenevus soola (CH_3COONa) lisandist 0,1 *M* etaanhappele (sekundaarne soolaefekt). Kiirus v on väljendatud suhtelistes ühikutes.

Tekkinud enoolvorm reageerib kergesti joodiga (vt. XIII, 3). Skeemil näeme, et atsetooni jodeerimisel on katalüsaatoriks nii hape HA kui ka alus A^-. Seega peab happekatalüütilise protsessi kiirus suurenema vastava happe soola lisamisel. Seda nn. *sekundaarset soolaefekti* atsetooni jodeerimisel näitab joonis 112.

Atsetooni teatud kontsentratsioonil väljendab reaktsiooni kiirust avaldis

$$v = k_1[H_3O^+] + k_2[CH_3COO^-] + k_3[CH_3COOH] + \\ + k_4[OH^-] + k_5[H_2O],$$

kus k_1, k_2, k_3, k_4 ja k_5 on vastavate osakeste katalüütilise toime konstandid. Happe lahuses osutub OH^- ja H_2O toime väikeseks ja seepärast esimeses lähenduses

$$v = k_1[H_3O^+] + k_2[CH_3COO^-] + k_3[CH_3COOH]. \qquad (XIV, 29)$$

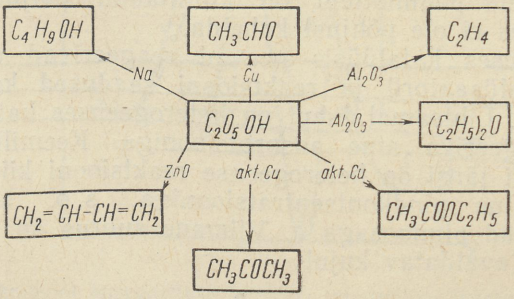
Võrrand (XIV, 29) seletab joonisel 112 antud sõltuvust: kõvera alguses v väheneb, sest $[H_3O^+]$ langeb CH_3COOH dissotsiatsiooni tagasitõrjumise tõttu; edasi hakkab v kasvama võrdeliselt soola kontsentratsiooniga c_s.

Tahkete katalüsaatorite pinnal kulgevaid gaasireaktsioone rakendatakse nüüdisajal väga sageli tööstuslikes protsessides (metanooli süntees, ammoniaagi süntees ja oksüdatsioon, süsivesinike hüdrogeenimine ja dehüdrogeenimine jne.).

Enamikul katalüsaatoreil on võime kiirendada selektiivselt ainult teatud tüüpi reaktsioone. Katalüsaatori selektiivse toime ilmekaid näiteid leiame eeskätt heterogeense katalüüsi valdkonnast. Nikkel on hea katalüsaator hüdrogeenimisel, kuid mitte oksüdeerimisel, paljusid oksiide (V_2O_5 jne.) kasutatakse oksüdatsiooni-, kuid mitte hüdrogenisatsioonireaktsioonide katalüsaatoritena. Erisuguste katalüsaatorite abil on samast lähteainest võimalik saada üksteisest väga erinevaid produkte, nagu on näidatud joonisel 113.

Ebapüsivate vaheühendite tekke teooriat võib kasutada ka heterogeense katalüüsi korral. Antud juhul on vahesaadusteks sorptsioonilised ühendid (Ni—H, Pt—H, Pt<O>O, jt.), mis saavad eksisteerida ainult katalüsaatori pinnal. Seega on antud reaktsioonis efektiivne selline katalüsaator, mis moodustab reageeriva ainega ebapüsivaid pindühendeid. See P. Sabatier' poolt esitatud põhimõte on aluseks katalüsaatori toime spetsiifilisuse ja tema teiste omaduste seletamisel.

Katalüsaatori aktiivsus sõltub suurel määral tema pinna adsorptsioonivõimest. Seepärast on katalüsaatori *valmistamise viisil* määrav mõju tema omadustele. Teatud koostisega katalüsaatori aktiivsuse tõstmiseks tuleb suurendada tema eripinda. Selleks sadestatakse peenestatud pulbrilist katalüsaatorit tavali-



Joonis 113. Etanooli katalüüsireaktsioonide mitmesuguseid saadusi. Noolele on märgitud katalüsaator.

selt poorsele kandjale (silikageel, portselan, asbest, pimss jt.), millel endal puudub katalüütiline aktiivsus. Katalüsaatori valmistamisel hoidutakse kõrgetest temperatuuridest, mille toimel tema aktiivsus võib tunduvalt väheneda pinna ümberkristallumise ja kandja struktuuri muutumise tõttu. Katalüsaatori aktiivsuse langust ja tema vananemist põhjustavad protsessid on võimalikud ka juhul, kui katalüsaatorit kasutatakse pikka aega.

Katalüsaatorit võib toota kahe või enama antud reaktsiooni kiirendava aine segamisel. Sellised *segakatalüsaatorid* (tavaliselt oksiidide segud) on üldiselt aktiivsemad nende koostisse kuuluvatest üksikkatalüsaatoritest.

Juba ammu täheldati mitmesuguste väikestes kogustes lisatavate ainete väga olulist mõju katalüsaatori aktiivsusele. Teatud ainete — *promootorite* mikrolisandid suurendavad märgatavalt katalüsaatori aktiivsust, kuna teiste ainete — *katalüsaatori mürkide* toimel kaotab katalüsaator oma aktiivsuse. Üldtunnustatud vaate järgi ei võta katalüütilisest reaktsioonist osa mitte kogu katalüsaatori pind, vaid ainult suhteliselt väike pinnaosa, millel asetsevad nn. aktiivsed tsentrid. Aktiivseteks tsentriteks võivad olla lõpetamata või vigase võrega kristallid katalüsaatori pinnal. Promootorid tungivad katalüsaatori kristallivõresse ning suurendavad defektide arvu kristallides ja järelikult ka aktiivsete tsentrite arvu katalüsaatori pinnal. Mürgistamist põhjustab harilikult katalüsaatori pinna aktiivsete punktide blokeerimine, mis on tingitud mürgiosakeste tugevast adsorptsioonist nendes punktides. Aktiivsete tsentrite suhteliselt piiratud arvu tõttu võib tühine hulk mürki täielikult hävitada katalüsaatori aktiivsuse. Tüüpilised katalüsaatorimürgid on H_2S, CS_2, HCN, CO, Hg-soolad, halogeenid, arseeni, fosfori, plii ühendid jt.

Heterogeense katalüüsi mehhanismi ja põhjuste seletamisel võetakse tavaliselt lähtealuseks järgmised seisukohad: 1) katalüüs on seotud reageerivate ainete adsorptsiooniga katalüsaatori pinnal; 2) adsorptsioon toimub katalüsaatori pinna aktiivsetes punktides. Neid põhimõtteid on kinnitanud paljud katsed ja nende tõesuses ei ole põhjust kahelda.

Heterogeenses katalüüsis peavad reageerivad ained adsorbeeruma katalüsaatoril ja reaktsiooni saadused katalüsaatorilt desorbeeruma. Lihtsamal juhul on heterogeenses katalüüsis tegemist ühe reageeriva aine adsorptsiooniga. Keemilise kineetika põhipostulaadi järgi on heterogeense reaktsiooni kiirus võrdeline reageeriva aine pindkontsentratsiooniga, s. o. adsorbeerunud ainega täidetud pinnaosaga q. Viimane suurus on I. Langmuiri teooria järgi avaldatav kujul

$$q=\frac{p}{k+p}, \qquad \text{(XIV, 30)}$$

kus p on gaasi rõhk (kontsentratsioon gaasifaasis) ja k — kons-

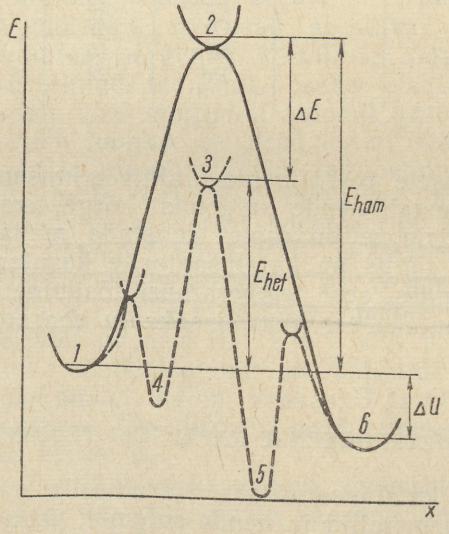
tant. Seega lagunemisreaktsiooni kiirus

$$v = k_1 q = k_1 \frac{p}{k+p}. \qquad \text{(XIV, 31)}$$

Katalüüsireaktsioonide uurimine näitab, et madalatel rõhkudel on reaktsiooni kiirus harilikult võrdeline reageeriva gaasi rõhuga, kuid kõrgetel rõhkudel kiirus rõhust ei sõltu. Seda on võimalik seletada kineetilise võrrandi (XIV, 31) abil. Madalatel rõhkudel $q \approx p/k$ ja järelikult $v = \frac{k_1}{k} p$. Reaktsioon on sel juhul esimest järku. Kõrgetel rõhkudel on peaaegu kogu katalüsaatori pind täidetud reageeriva ainega ja $q \approx 1$. Reaktsiooni kiirus on siis sõltumatu aine kontsentratsioonist gaasifaasis ($v = k_1$) ja tegemist on nulljärku reaktsiooniga. Keskmistel rõhkudel on reaktsiooni järk murdarvuline.

Reaktsiooni produkti molekulide adsorptsiooni korral katalüsaatoril väheneb reageeriva aine osakestele kättesaadavate pinnapunktide arv ja selle tagajärjel protsess pidurdub.

Et adsorptsioon on eksotermiline protsess, peab osakeste potentsiaalne energia adsorptsioonil vähenema. Kemosorptsioonil



Joonis 114. Reaktsiooni energeetilise barjääri muutumine heterogeense katalüüsi protsessis (*1* — lähteaineid, *2* — mittekatalüütilise reaktsiooni aktiveeritud vahekompleks, *3* — katalüsaatoril adsorbeerunud aktiveeritud vahekompleks, *4* — adsorbeerunud lähteained, *5* — adsorbeerunud reaktsiooniproduktid, *6* — reaktsiooni lõppsaadused, ΔE — aktiveerimisenergia langus katalüsaatori toime tõttu, ΔU — reaktsiooni soojusefekt).

keemilised sidemed molekulides nõrgenevad ja deformeeruvad, mille tagajärjel tõuseb aine reaktsioonivõimelisus. Niisiis väheneb aktiveeritud vahekompleksi tekkimiseks vajalik energia adsorptsiooni tõttu tunduvalt. Seda järeldust illustreerib joonis 114.

Katalüsaatori toime on küll spetsiifiline, kuid kõikidele heterogeense katalüüsi protsessidele on iseloomulik reaktsiooni aktiveerimisenergia vähenemine vastava homogeense reaktsiooni aktiveerimisenergiaga võrreldes. Aktiveerimisenergia vähenemine ongi peamine katalüsaatori pinnal kulgeva reaktsiooni kiirenemist seletav asjaolu. Tabelis 30 on toodud mõningate reaktsioonide aktiveerimisenergiad eri katalüsaatoritel.

Tabel 30

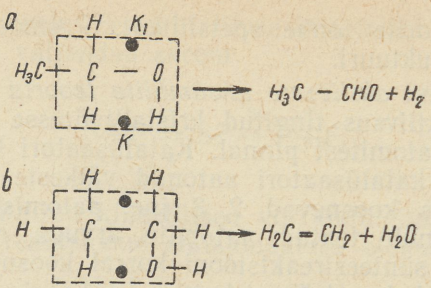
AKTIVEERIMISENERGIA VÕRDLUS HOMOGEENSES (E_{hom}) JA HETEROGEENSES (E_{het}) REAKTSIOONIS (kcal/mool)

Reaktsioon	E_{hom}	Katalüsaator	E_{het}	$\Delta E = E_{hom} - E_{het}$
$2HI = I_2 + H_2$	44	Pt	14	30
		Au	25	19
$2NH_3 = N_2 + 3H_2$	78	W	39	39
		Fe	42	36
		Os	47	31
$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	60	Pt	15	45
		Pd	22	38

Et homogeensete reaktsioonide aktiveerimisenergia on tihti kõrge, siis soodustab nende kulgemist kõrge temperatuur. Heterogeenseid reaktsioone on mõtet eelistada madalamatel temperatuuridel. Eriti tähtis on katalüsaatorite kasutamine eksotermilistes reaktsioonides, sest temperatuuri tõstmine reaktsiooni kiirendamiseks nihutaks sel juhul tasakaalu ebasoovitavas suunas.

9. HETEROGEENSE KATALÜÜSI TEOORIAID

Aktiivseteks katalüsaatoriteks võivad olla väga mitmesugused kehad, nagu metallid ja nende sulamid, pooljuhid (Ge, oksiidid), üliõhukese aktiivse aine (metalli) kihid inertsel kandjal. Kompaktse katalüsaatori suhteliselt ühtlane pind on iseloomulik metallkatalüsaatoritele. Reaalsetel pindadel esinevad tavaliselt mehaanilised rikked, keemilised mikrolisandid või kristallivõre defektid (dislokatsioonid), mis põhjustavad pinna suuremat või



Joonis 115. Etanooli dehüdrogenisatsioon ja dehüdratatsioon multiplettide teooria kohaselt.

väiksemat ebaühtlust. Tänapäeval ei ole loodud veel kõiki katalüsaatoreid haaravat ühtset teooriat. Rohkem on huvi tuntud aktiivsete tsentrite iseloomu ja nende osa vastu heterogeenses katalüüsis, mida on ka kvantitatiivselt uuritud.

A. A. Balandini poolt 1929. a. väljatöötatud *multiplettide teooria* käsitleb kristallilisi katalüsaatoreid, mille pinnal on katalüütiliselt aktiivseteks tsentriteks korrapärase ehitusega kristallivõre osad (multipletid). Molekul asetub adsorptsioonil multipletil selliselt, et molekuli eri osad seostuvad multipletil eri aatomitega. Seejuures nõrgeneb keemiline side multipleti eri aatomitel adsorbeerunud molekuli osade vahel. Samal ajal hakkab tekkima side ühel multipleti aatomil adsorbeerunud aatomite vahel. Sel viisil luuakse eeldused keemiliseks reaktsiooniks.

Joonisel 115 on kujutatud etanooli lagunemine katalüütiliselt aktiivsel dubletil, mille aatomeid märgivad mustad punktid. Dehüdrogeenimisreaktsiooni korral adsorbeerub alkoholi molekul dubletil skeemil a näidatud viisil. CH_2- ja OH-rühmade H aatomid seostuvad ühe aatomiga K ning C ja O aatomid katalüsaatori teise aatomiga K_1. Selle tagajärjel sidemed C—H ja O—H katkevad ning tekivad sidemed H—H ja C=O. Kui aatomitevaheline kaugus dubletis on teistsugune, siis paigutub ka adsorbeeruv molekul teisiti: üks dubleti aatom tõmbab H ja O aatomeid, teine aga süsiniku aatomeid. Reaktsiooni produktideks on sel juhul eteen ja vesi (vt. skeem b).

Multiplettide teooria aluseks on nn. geomeetrilise vastavuse põhimõte, mille järgi adsorptsiooniga kaasneb katalüüsiefekt üksnes siis, kui aatomitevaheliste sidemete pikkused reagendi molekulis on teatud vastavuses aatomitevaheliste kaugustega multipletis. Katse näitab, et näiteks alkoholide dehüdrogeenimine toimub vaid nendel katalüsaatoritel, kus metalli aatomite vahekaugused pinnal on 2,47 (Ni) kuni 2,8 Å (Pt). Sel teel saab sele-

tada katalüsaatorite toime spetsiifikat. Promootorid muudavad multiplettide struktuuri.

N. I. Kobozevi *aktiivsete ansamblite teooria* (1939) järgi on katalüsaatori aktiivsus tingitud kristallivõresse mittekuuluvatest aine vabadest aatomitest pinnal. Katalüsaatori kandja mikropindadel jaotuvad katalüsaatori aatomid väikeste rühmadena (ansamblitena), mis koosnevad 2, 3 jne. aatomist. Katalüütiliselt aktiivsed on ainult teatud aatomite arvuga rühmad. Arvutus näitab, et NH_3 sünteesireaktsiooni korral koosneb katalüütiliselt aktiivne tsenter kolmest Fe aatomist.

Viimasel ajal on edukalt arendatud heterogeense katalüüsi *elektronteooriat* (F. F. Volkenstein), mis seletab metallide ja pooljuhtide katalüütilisi omadusi tahke keha elektronstruktuuri abil. On märkimisväärne, et väga paljud katalüsaatorid on kas siirdemetallid või pooljuhid. Esimesel juhul seotakse katalüütilist aktiivsust täitmata d-alanivoo olemasoluga. Arvestades energeetiliste tsoonide (näit. 3d ja 4s) kattumist, võivad siirdemetallide aatomid esineda nii elektronide doonorite kui ka aktseptorite osas. Tänu paaristumata elektronidele moodustavad nimetatud metallide aatomid kovalentse sideme väga mitmesuguste katalüüsiprotsessist osavõtvate ainetega.

Ka pooljuhtide korral oletatakse nõrga valentssideme teket reagendi molekuli lähenemisel katalüsaatori pinnale. Sideme võib anda näiteks juhtivustsoonis olev elektron või «elektronauk» pooljuhi ioonivõres.* Katalüsaatori aktiivsus oleneb vabade valentside hulgast pinnal. Kristallide defektid, lisandid pinnal, võrest eraldunud aatomid ja teised tegurid põhjustavad arvukate vabade valentside tekkimist. Reaalsetes kristallides lokaliseeruvad vabad valentsid kristallivõre defekti kohtades. Selliselt kinnitab elektronteooria püsivate aktiivsete tsentrite esinemist katalüsaatori pinnal.

Omapärasteks katalüsaatoriteks on *fermendid,* mis kiirendavad ainevahetusreaktsioone elusorganismides. Fermendid on keeruka ehitusega kõrge molekulmassiga (15000—200000) valgud, mille katalüütilist aktiivsust reguleerib organism. Katalüüsiprotsessist ei võta osa valgumolekul tervikuna, vaid selle teatavad osad (aktiivsed tsentrid). Fermentide mõju on enamasti äärmiselt spetsiifiline: väga paljudest termodünaamiliselt võimalikest reaktsioonidest toimuvad biokatalüsaatorite mõjul teatud kiirusega üksnes need reaktsioonid, mis on hädavajalikud normaalseks elutegevuseks.

Biokatalüsaatorite toimemehhanismi sisuks on fermendi F liitumine substraadiga S vaheühendiks SF, mille lagunemisel fer-

---

* Termin «elektronauk» tähistab puuduva elektroniga pooljuhi aatomit.

ment uuesti vabaneb. Fermentatiivse reaktsiooni $S \rightarrow P$ lihtsaimat mehhanismi väljendab skeem

$$S+F \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} SF \overset{3}{\rightarrow} P+F.$$

Reaktsiooni üldised kineetilised võrrandid on keerukad. Enamasti uuritakse reaktsioone statsionaarses olekus, kus

$$k_1[S][F] - (k_2+k_3)[SF]=0, \qquad \text{(XIV, 32)}$$

k_1, k_2 ja k_3 tähistavad vastavate staadiumide kiiruskonstante.

Kui fermendi aktiivsete tsentrite algkontsentratsioon on $[F]_0=[F]+[SF]$, siis tingimusest (XIV, 32) järgneb

$$[SF]=\frac{k_1[S][F]_0}{k_2+k_3+k_1[S]}. \qquad \text{(XIV, 33)}$$

Oletades, et vaheühendi tekkimine on pöörduv protsess ja $k_2 \gg k_3$, said L. Michaelis ja M. L. Menten fermentatiivse katalüüsiprotsessi kiiruse võrrandi

$$v=k_3[SF]=\frac{k_1k_3[S][F]_0}{k_2+k_1[S]}. \qquad \text{(XIV, 34)}$$

Olenevalt suuruste k_2 ja $k_1[S]$ vahekorrast on reaktsiooni järk lähteaine S järgi võrrandi (XIV, 34) põhjal võrdne nulliga või ühega. Igal juhul on reaktsiooni kiirus lineaarselt olenev $[F]_0$-st.

Kineetika põhjalik uurimine võimaldab täpsustada fermentatiivsete reaktsioonide mehhanismi. Nende reaktsioonide mehhanismi selgitamisega on seotud paljud biokeemia saavutused.

XV. DISPERGEERITUD SÜSTEEMIDE ÜLDISELOOMUSTUS, SAAMISMEETODID, MOLEKULAARKINEETILISED JA OPTILISED OMADUSED

1. DISPERGEERITUD SÜSTEEMIDE KLASSIFIKATSIOON

Dispergeerituiks nimetatakse kahest või enamast faasist koosnevaid füsiko-keemilisi süsteeme, kus vähemalt ühel faasidest on osakeste kõrge *peenestusastme* (väikeste mõõtmete) tõttu väga suur eralduspind. Faasi, milles dispergeeritud aine on ühtlaselt jaotatud, nimetatakse dispersioonikeskkonnaks. Dispergeeritud aine ja *dispersioonikeskkond* võivad olla mistahes agregaatolekus (gaas, vedelik, tahke). Dispergeeritud faasi iseloomustatakse dispergeerimis- ehk peenestusastmega (δ) ja *eripinnaga* (s_e). Peenestusaste δ on dispergeeritud faasi kuubikujuliste osakeste korral võrdne servapikkuse l pöördväärtusega:

$$\delta = \frac{1}{l} \qquad \text{(XV, 1)}$$

ja eripind s_e süsteemis dispergeeritud osakeste kogupinna s ja nende ruumala V suhtega:

$$s_e = \frac{s}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6\delta. \qquad \text{(XV, 2)}$$

Kerakujulistel osakestel võrdub l diameetriga, korrapäratu kuju korral aga vastava ekvivalentse läbimõõduga, seega üldjuhul

$$s_e = k \cdot \delta, \qquad \text{(XV, 3)}$$

kus k on osakese kujust sõltuv koefitsient.

Mistahes faasi energia on tinglikult liigendatav tema ruumalaga määratud sisemise (E_v) ja eralduspinna suurusest sõltuva pinnaenergia (E_s) komponendiks:

$$E = E_v + E_s. \qquad \text{(XV, 4)}$$

E_s on määratud 1 cm^2 suuruse pinna *vaba energia (pindpinevuse)* σ ja pinna suuruse s korrutisega, mis võrrandit (XV, 2) arvesta-

des avaldub kujul $E_s = E_q + \sigma s_e V$ *. Et pihustusprotsessis jääb dispergeeritava aine üldruumala V konstantseks, eripind s_e aga suureneb märgatavalt, siis võrrandi (XV,4) kohaselt on üldenergia kasv pihustamisel põhjustatud just pinnaenergia komponendi suurenemisest. Tabelis 13 on esitatud andmed, mis näitavad, kuidas muutub 1-cm servapikkusega kuubi eripind tema peenendamisel väiksemateks kuubikesteks ja kuidas vastavalt sellele kasvab pinnaenergia, kui peenendatavaks aineks võtta vesi (0° C, $\sigma = 7{,}7 \cdot 10^{-6}$ *J/cm²*). Nagu tabelist nähtub, muutub küllalt kõrge δ korral E_s osatähtsus koguenergias määravaks ning hakkab oluliselt mõjustama faasi osakeste käitumist süsteemis.

Tabel 31

PINNAENERGIA SÕLTUVUS PEENESTUSASTMEST

Kuubi serva pikkus, *cm*	δ, cm^{-1}	Eripind, s_e, cm^{-1}	Vee pinnaenergia (0° C), *J*	*(cal)*
1	1	6	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$	$(1{,}1 \cdot 10^{-5})$
10^{-3}	10^3	$6 \cdot 10^3$	$4{,}6 \cdot 10^{-2}$	$(1{,}1 \cdot 10^{-2})$
10^{-5}	10^5	$6 \cdot 10^5$	4,6	(1,1)
10^{-7}	10^7	$6 \cdot 10^7$	$4{,}6 \cdot 10^2$	(110)

Et pinnaenergia mõjutab oluliselt dispergeeritud faasi osakeste käitumist dispersioonikeskkonnas, siis dispergeeritud süsteemide üks klassifikatsioone põhinebki dispergeerimisastme (osakeste mõõtmete 1) väärtusel. Selle järgi jaotatakse dispergeeritud süsteemid *jäme-, kolloid- ja molekulaar(ioon)dispergeeritud* süsteemideks (tabel 32). Molekulaar(ioon)dispergeeritud süsteemid ei kuulu eespool toodud määratluse seisukohalt dispergeeritud süsteemide hulka, sest peenestatud aine ei moodusta termodünaamilises mõttes siin iseseisvat faasi, mistõttu ka süsteem tervikuna on homogeenne. Aine peenestusaste on saavutanud nendes süsteemides mikropiiri — molekulaarsed (ioonsed) mõõtmed. Need süsteemid on termodünaamiliselt tasakaalulised ning on ühe levinuma klassina (tõelised lahused) füüsikalise keemia uurimisobjektiks.

Erandiks on kõrgmolekulaarsete ühendite lahused, kus dispersioon on samuti saavutanud molekulaarmõõtmed ja kus süsteem tervikuna on termodünaamiliselt tasakaaluline, kuid osakeste

* E_q on pinna seotud energia, mis iseloomustab soojushulka, mida tuleb süsteemile anda temperatuuri konstantsena hoidmiseks pinna ühikulisel isotermilisel suurendamisel.

Tabel 32

OSAKESTE MÕÕTMETEL PÕHINEV DISPERGEERITUD SÜSTEEMIDE KLASSIFIKATSIOON

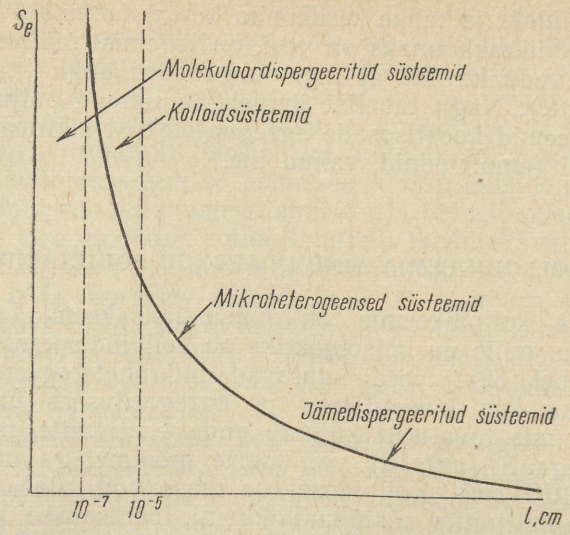
Süsteem	δ, cm^{-1}	l, cm	Süsteemi osakeste iseloomustus
Jämedispersne (lihtdispersioonid, suspensioonid, emulsioonid, vahud, aerosoolid)	10^5	10^{-5}	Sedimenteeruvad suhteliselt kiiresti, on eraldatavad tavalise filtreerimisega, on nähtavad hariliku mikroskoobiga, ei ole dialüüsitavad, ei difundeeru
Kolloiddispersne	10^5—10^7	10^{-5}—10^{-7}	Ei sedimenteeru, läbivad tavalisi filtreid, kuid on eraldatavad ultrafiltreerimisel, ei dialüüsu ja difundeeruvad halvasti, on nähtavad ultramikroskoobiga
Molekulaar(ioon)-dispersne	10^7	10^{-7}	Ei ole eraldatavad filtreerimisel, ei sedimenteeru, dialüüsuvad ja difundeeruvad hästi, pole nähtavad ei ultra- ega tavalise mikroskoobiga

suurte mõõtmete tõttu on polümeeride lahustel paljudel juhtudel rohkem kolloiddisperssete süsteemide kui tõeliste lahuste omadusi, mistõttu neid vaadeldakse tavaliselt kolloidlahustena.

Joonisel 116 on kujutatud süsteemi eripinna sõltuvus osakeste mõõtmetest. Kõveralt on näha, et piirid kolloidsüsteemi ja molekulaardispergeeritud ning mikroheterogeensete süsteemide vahel on suhtelised, üleminek ühelt süsteemide liigilt teisele on sujuv. Sealjuures tabelis 31 toodud δ ja l väärtused, mis vastavad kolloidosakeste mõõtmetele, sõltuvad teatud ulatuses ka konkreetsete süsteemide iseloomust.

Dispergeeritud süsteeme võib peale osakeste peenestusastme klassifitseerida ka muude tunnuste järgi. Dispergeeritud faasi ja dispersioonikeskkonna vastastikuse toime intensiivsuse järgi võib süsteemid jaotada *lüofoobseteks* (toime on suhteliselt nõrk) ja *lüofiilseteks* (toime on tugev). Viimasel ajal on selgunud, et enamik lüofiilseid süsteeme on tegelikult kõrgmolekulaarsete ühendite tõelised lahused.

Üks levinumaid klassifitseerimisviise põhineb dispergeeritud faasi ja dispersioonikeskkonna agregaatolekul. Selle klassifitseerimisprintsiibi esitas Wolfgang Ostwald 1907. a. Tabelis 33 on esitatud dispergeeritud süsteemide põhiklassid koostisosade agregaatolekute seisukohalt. Gaasilise dispersioonikeskkonna korral nimetatakse dispergeeritud süsteeme üldiselt *aerosoolideks*, vedela



Joonis. 116. Süsteemi eripinna sõltuvus dispergeeritud osakeste mõõtmetest.

Tabel 33

KOOSTISOSADE AGREGAATOLEKUL PÕHINEV DISPERGEERITUD SÜSTEEMIDE KLASSIFIKATSIOON

Dispersiooni-keskkond	Dispergeeritud faas	Dispergeeritud süsteemi liik		
		jämedispersne	kolloiddispersne	molekulaar(ioon)-dispersne
Gaas	gaas	—	—	gaasisegu
	vedelik	vihm, udu	aerosool	—
	tahke	tolm, suits	aerosool	—
Vedelik	gaas	vaht	vaht	adsorbeerunud gaas
	vedelik	emulsioon	kolloidlahus	lahus (vedelike segud)
	tahke	suspensioon	kolloidlahus	lahus
	gaas	tahke vaht, gaasimulle sisaldavad mineraalid	tahke vaht	adsorbeerunud gaas
	vedelik	tahke vaht, vedelike tilku sisaldavad mineraalid	tahke vaht	kristallvedelik
	tahke	segud	tahked kolloidlahused (kuldrubiinklaas)	tahked lahused, segakristallid

korral *lüosoolideks* ja tahke keskkonna korral *tahketeks soolideks*. Kui dispersioonikeskkonnaks on vesi, on tegemist *hüdrosoolidega*, orgaaniliste vedelike korral aga *organosoolidega* (alkosoolid, eterosoolid jne.). Nagu tabelist ilmneb, kannavad paljud dispergeeritud süsteemid koostisosade agregaatolekust sõltuvalt spetsiifilisi nimetusi (emulsioonid, vahud jne.).

2. KOLLOIDKEEMIA AINE JA ARENGU PÕHIETAPID

Tänapäeva kolloidkeemia on füüsikalise keemia suhteliselt iseseisev haru, mille uurimisobjektiks on kolloiddisperssed süsteemid (vt. tabel 32). Need kuuluvad mikroheterogeensete süsteemide hulka, kus kineetiliseks ja agregatiivseks ühikuks on kolloidosake, mis tavaliselt kujutab endast aatomite, molekulide, ioonide agregaati (*mitsell*) või suurte mõõtmetega makromolekuli (10^{-5}—10^{-7} *cm*). Kolloidosakese mass võib ulatuda sadade tuhandete ja miljonite süsinikuühikuteni. Tähtsamad kolloidsüsteemide esindajad on *kolloidlahused* ehk *soolid* ja *geelid* (tarded). Viimastes on dispergeeritud osakesed moodustanud kogu süsteemi hõlmava struktuuri, mistõttu kolloidlahus on kaotanud voolavuse. Kolloiddisperssed süsteemid on dispergeeritud faasi pinna suure vabaenergia tõttu termodünaamiliselt mittetasakaalulised ning neis võivad kulgeda kas isevoolulised või välistest faktoritest tingitud protsessid, mille tagajärjel dispergeeritud osakeste pind, järelikult ka dispergeerimisaste väheneb. Teatud tingimustes on kolloidsüsteemid ajaliselt üsna püsivad ning on seetõttu praktikas väga laialt levinud.

Kolloidkeemial on oluline koht teaduses, tööstuses ja põllumajanduses. Kolloidsüsteemid etendavad esmajärgulist osa kogu bioloogiliste ja meditsiiniliste teaduste kompleksis, sest väga paljud taimsete ja loomsete organismide koostisosad (veri, lümf, rakumahl, muud organismi vedelikud, paljud koed jm.) on kolloidse päritoluga ning organismide elutegevusprotsessid kolloidkeemilise iseloomuga. Kolloidsüsteemideta ei ole võimalikud tehnoloogilised protsessid tekstiili-, naha-, paberi-, kunstkiu-, sünteetilise kautšuki, plastmasside, lõhkeainete, maagirikastamise, toiduainete jm. tööstuses. Niisugused toiduained nagu leib, liha, piim, koor, kastmed, või jt. on kolloidsüsteemid. Kolloidse iseloomuga on muld, maagid, kivimid, looduslik vesi, isegi kosmiline tähtedevaheline aine.

Kolloidkeemia kui iseseisev teadusharu kujunes välja käesoleva sajandi algul, ehkki paljusid kolloidkeemia valdkonda kuuluvaid nähtusi tunti juba varem. Termodünaamiliselt tasakaalulistest lahustest hakati kolloidsüsteeme teadlikult eristama XIX sajandi keskel pärast itaalia keemiku F. Selmi (1845) ja inglise füüsiku M. Faraday (1857) töid, kes võtsid tarvitusele tõeliste ja

pseudolahuste (s. t. kolloidlahuste) mõiste. Kolloidsüsteemide intensiivne süstemaatiline uurimine algas pärast inglise keemiku Th. Grahami töid, kellelt 1861. a. pärineb termin «kolloid», mis tuleneb kreekakeelsest sõnast κωλλα — liim. See mõiste pidi peegeldama tüüpiliste kolloidlahuste omaduste sarnasust liimi omadustega. Grahamilt pärineb ka kolloidkeemia põhiterminoloogia ning kolloidsüsteemide esimesed klassifikatsioonid, ta töötas välja meetodi kolloidlahuste saamiseks ja puhastamiseks. Th. Graham luges aga ekslikult kolloidlahuseid moodustavad ained põhimõtteliselt erinevateks kristallilise struktuuriga ühendeist. Vene keemikud I. G. Borštšov (1869) ja P. P. Veimarn (1905) näitasid, et tuleb eristada mitte kolloidseid ja kristallilisi aineid, vaid aine kolloidset ja kristallilist olekut. Sõltuvalt tingimustest võib tüüpiline kristalliline aine, näiteks NaCl, benseenis moodustada kolloidlahuse ja vastupidi.

Järgmise tähtsa etapi kolloidkeemia arengus moodustavad M. Smoluchowski (1906) tööd kolloidsüsteemide püsivuse ning A. Einsteini (1905) tööd dispergeeritud faasi osakeste difusiooni ja Browni liikumise, samuti kolloidsüsteemide viskoossuse alal. Need tööd koos G. Gouy (1912) ja O. Sterni (1924) uurimustes arendatud kujutlustega kolloidosakeste elektriliste omaduste kohta moodustavad kindla teoreetilise aluspõhja kolloiddispersetes süsteemides esinevate nähtuste kvantitatiivseks tõlgendamiseks. Olulist osa aine kolloidse oleku omaduste sügavamal tundmaõppimisel etendas eksperimentaalsete uurimismeetodite täiustamine — *ultramikroskoobi* (R. Zsigmondy, 1903), *tsentrifuugi* (T. Svedberg, A. V. Dumanski, 1912), *elektroforeesi* ja teiste meetodite kasutuselevõtt. Käesoleva sajandi esimestel aastakümnetel arenes intensiivselt adsorptsiooni- ja koagulatsiooninähtuste, kolloidosakeste ja dispersioonikeskkonna vastastikuse toime uurimine. Edusammud uute kõrgmolekulaarsete ühendite sünteesimisel avardasid tunduvalt võimalusi lüofiilsete dispergeeritud süsteemide saamiseks ja omaduste põhjalikuks tundmaõppimiseks. Olulise panuse kõrgmolekulaarsete ühendite ja nende lahuste uurimisse on andnud H. Staudingeri ja nõukogude keemiku V. A. Kargini koolkonnad. Tänapäeva kolloidkeemia pöörab põhitähelepanu polümeeride lahuste omaduste selgitamisele sõltuvalt osakeste mõõtmetest, kujust ja keskkonna ning polümeeride molekulide vastastikusest toimest. Perspektiivseid uurimisi teostatakse ka anorgaaniliste polümeeride ja nende lahuste valdkonnas. Paljude kolloidkeemia põhiprobleemide uurimisel on juhtiv koht nõukogude teadlastel (P. A. Rehbinder, B. V. Derjagin, D. L. Talmud jt.).

Et kolloidlahused on dispergeeritud osakeste mõõtmetelt suspensioonide ja tõeliste lahuste vahepealsed, siis tekivad kolloiddisperssed süsteemid nii lahustatud aine molekulide ühinemise teel suuremateks agregaatideks kui ka jämedamate osakeste peenestamisel kolloidsete mõõtmeteni. Vastavalt sellele võib kolloidlahuseid saada *kondenseerimis-* või *dispergeerimismeetodil*. Lüofoobsete kolloidlahuste valmistamisel tuleb arvestada, et a) dispergeeritud faas ei tohi praktiliselt lahustuda dispersioonikeskkonnas; b) kolloidsüsteemis peab juba tema saamise protsessis olema vajalikus kontsentratsioonis kolloidosakesi stabiliseerivaid aineid (elektrolüüdid jt. ühendid).

Dispergeerimismeetoditest on tähtsamad tahke aine mehaaniline peenestamine *kolloid-* või *vibroveskis stabilisaatori* ja lahusti juuresolekul, keemiline dispergeerimine (*peptisatsioon*), vedelate või tahkete ainete peenestamine ultraheliga. Viimasel meetodil, mis võimaldab saada suhteliselt kõrge dispersiooniastmega süsteeme, valmistatakse kipsi, väävli, värvainete, mõningate metallide ja nende oksiidide kolloidlahuseid. Raskete ja väärismetallide hüdrosoole võib saada nende pihustamisel vees alalisvoolu elektrikaares (*Bredigi meetod*). Ka paljud looduslikud kolloidsüsteemid moodustuvad sageli dispergeerimisprotsesside (vee külmumise, lainetuse, voolamise, tõusu ja mõõna, jääliustike liikumise, tuule ja muude tegurite) tagajärjel.

Kondenseerimismeetodil valmistatakse kolloidlahuseid sagedamini kui dispergeerimismeetodil. Uus, kolloidsete mõõtmetega osakestest koosnev faas tekib siin üleküllastuse seisundis lahustatud aine molekulide või ioonide kondenseerumisel suurematek moodustisteks. Uue faasi osakeste kasvamine üleküllastatud lahuses peatub kolloidsete mõõtmete vahemikus vaid sobivate tingimuste korral (kondensatsioonikeskmete suur tekke-, kuid väike kasvukiirus, eralduva faasi aine väga väike lahustuvus dispersioonikeskkonnas, kolloidosakesi stabiliseerivate ühendite olemasolu jne.). Lahustatud aine üleküllastus saavutatakse tavaliselt mingite füüsikaliste või keemiliste meetoditega, millest tähtsamad on järgmised.

1. *Lahusti vahetamine.* Vastava aine lahust lisatakse väikeses koguses teisele vedelikule, kus aine praktiliselt ei lahustu, kuid millega lahusti hästi seguneb. Lahustuvuse järsu kahanemise tõttu läheb lahustatud aine uues keskkonnas üle kolloiddispergeeritud seisundisse. Nii saadakse mastiksi, kampoli, fosfori ja väävli piirituslahustest nende ainete hüdrosoole, sest loetletud ained vees praktiliselt ei lahustu.

2. *Aurude kondenseerimine.* Dispergeeritud faasi ja dispersioonikeskkonna aine aurude üheaegne kondenseerimine vaakumjahutamise teel võimaldab saada kõrge puhtusega hüdro- ja organosoole. Meetodi töötasid välja nõukogude teadlased

S. Z. Roginski ja A. I. Šalnikov ning seda kasutatakse leelismetallide, väävli, seleeni, fosfori jt. elementide soolide saamisel.

3. *Keemiline reaktsioon.* Antud keskkonnas raskesti lahustuv kolloidsüsteemi moodustav aine saadakse sobiva keemilise reaktsiooni teel, kusjuures üks lähteaine on ülehulgas ja lahuste kontsentratsioonid madalad:

a) *redoksreaktsioonis*, näiteks kulla- ja plaatinasoole saadakse nende soolade taandamisel formaldehüüdiga:

$$2KAuCl_4+3HCHO+9KOH \rightarrow 2Au+8KCl+3HCOOK+6H_2O;$$

väävlisool moodustub divesiniksulfiidi oksüdeerimisel lahustunud hapnikuga:

$$2H_2S+O_2 \rightarrow 2S+2H_2O;$$

b) *hüdrolüüsiprotsessis* — meetod raskemetallide hüdroksiidide soolide saamiseks, näiteks $Fe(OH)_3$ sool moodustub $FeCl_3$ lahuse tilgutamisel keevasse vette:

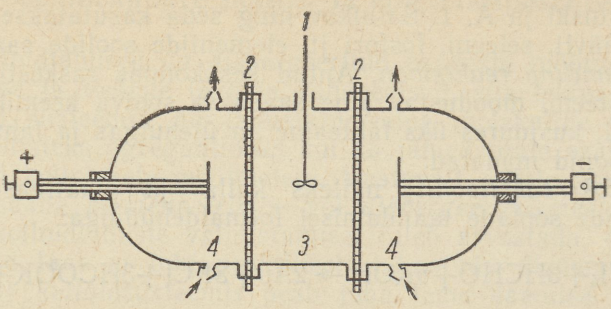
$$FeCl_3+3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+3HCl;$$

c) *vahetusreaktsioonis* — üks olulisemaid kolloidlahuste saamise viise. Nii tekivad näiteks hõbeda halogeniidsoolid:

$$AgNO_3+KI \rightarrow AgI+KNO_3.$$

Et ülalkirjeldatud meetoditel saadud kolloidlahused võivad alati sisaldada lahustunud madalmolekulaarseid elektrolüüte, mis juba suhteliselt väikestel kontsentratsioonidel vähendavad tunduvalt kolloidsüsteemide püsivust, siis tuleb kolloidsüsteeme pärast nende saamist puhastada. Soolide, samuti kõrgmolekulaarsete ühendite puhastusmeetodit madalmolekulaarsetest lisanditest nimetatakse *dialüüsiks,* vastavat seadeldist aga *dialüsaatoriks.* Dialüsaatori kõige olulisem osa on mingi õhuke membraan (kolloodium, pärgament, tsellofaan, loomne kile jne.), mida läbivad madalmolekulaarsed ühendid, kuid mis peab kinni kolloidsete mõõtmetega osakesi. Dialüüs on seda efektiivsem ja toimub seda kiiremini, mida suurem on lisandi kontsentratsioonide erinevus puhastatavas kolloidsüsteemis ja teisel pool membraani olevas lahuses. Seetõttu kasutatakse dialüsaatoris tavaliselt voolavat destilleeritud vett. Et enamikul juhtudel on vaja kolloidlahuseid puhastada just lahustunud elektrolüütidest, siis puhastatakse neid dialüüsi kiirendamiseks alalispinge toimel. Seda protsessi nimetatakse *elektrodialüüsiks. Elektrodialüsaator* on skemaatiliselt kujutatud joonisel 117. Dialüüs võib kesta nädalaid ja isegi kuid, elektrodialüüs aga tunde, vahel isegi ainult minuteid.

Kolloiddispergeeritud faasi saab dispersioonikeskkonnast täie-



Joonis 117. Pauli elektrodialüsaatori skeem: *1* — segaja; *2* — poolläbilaskev membraan; *3* — kolloidlahus; *4* — vesi.

likult eraldada ultrafiltreerimisel või tsentrifuugimisel. *Ultrafiltritena* kasutatakse väga peenikeste pooridega membraane, mis lasevad läbi lahusti molekule ja teisi lahuses sisalduvaid madalmolekulaarseid ühendeid, kuid peavad kinni kolloidosakesi. Ultrafiltreerimine kiireneb märgatavalt rõhu tõstmisel filtri kohal. Tsentrifuugimisel sadeneb kolloidne faas dispersioonikeskkonnast välja tsentrifugaaljõu toimel, mis ületab raskusjõu mitme suurusjärgu võrra. Tsentrifuugimist kasutatakse eeskätt looduslike ja sünteetiliste polümeeride fraktsioneerival eraldamisel.

4. DISPERGEERITUD SÜSTEEMIDE MOLEKULAARKINEETILISED OMADUSED

a. Browni liikumine

Taimede õietolmu vesisuspensiooni mikroskoopilisel uurimisel märkas inglise botaanik R. Brown 1827. a., et ülipeened tolmuosakesed on pidevas kaootilises liikumises. Hiljem täheldati analoogilist nähtust väga paljudes dispergeeritud süsteemides ning seda hakati nimetama *Browni liikumiseks*. Osakeste mõõtmete, keskkonna temperatuuri ja viskoossuse tunduv mõju ning muude faktorite toime praktiline puudumine osakeste liikumise intensiivsusele viitas Browni liikumise molekulaarkineetilisele loomusele. Browni liikumise igakülgne eksperimentaalne ja teoreetiline uurimine andis põhimõttelise tähtsusega andmeid ainete atomistlik-molekulaarse ehituse kohta ja viis käesoleva sajandi algul teadlased järeldusele, et kolloiddispergeeritud süsteemide käitumine allub samadele molekulaarkineetilistele kujutlustele, millele tõeliste lahuste ja gaaside käitumine. Erinevused neis nähtustes on eeskätt kvantitatiivset, mitte aga kvalitatiivset laadi.

Browni liikumise molekulaarkineetilise teooria lõid A. Einstein (1905) ja M. Smoluchowski (1906). Selle teooria järgi on dispergeeritud osakeste liikumine lahuses põhjustatud keskkonna molekulide soojusliikumisest. Kolloidosakese suhteliselt suurte mõõtmete tõttu põrkab ajaühikus tema pinnaga kokku suur arv keskkonna molekule. Küllalt suurte osakeste korral ($l \geqslant 5 \cdot 10^{-4}$ *cm*) erisuunaliste põrgete impulss kompenseerub keskmiselt, dispergeeritud osakeste liikumine meenutab rohkem võnkumist tasakaaluasendi ümber ja Browni liikumist sisuliselt ei esine. Osakeste mõõtmete kahanedes tema pinnaga kokkupõrkuvate molekulide arv väheneb ning lühikestel ajavahemikel osakeste eri külgedel põrgete impulsid enam ei kompenseeru, kolloidosake omandab mingi summaarse, ajas kiiresti muutuva impulsi ja tasakaaluline seisund kaob. Visuaalselt avaldub see kolloidosakese korrapäratu Browni liikumisena mikroskoobi vaateväljas. Intensiivses Browni liikumises on kolloidosakesed, mille mõõtmed on alla $5 \cdot 10^{-6}$ *cm*. Translatoorse liikumiskomponendi kõrval esineb väikestel kolloidosakestel ka rotatoorne liikumine.

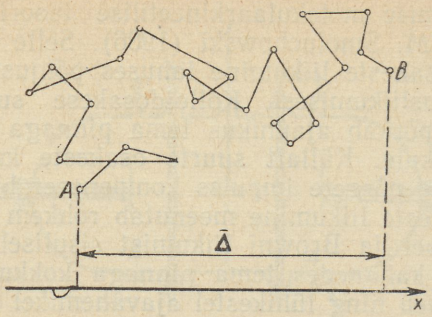
Molekulaarkineetiline teooria näitab, et kolloidosakese üldine põrgete arv molekulidega on väga suur ja ühe sekundi vältel muutub tema liikumissuund enam kui 10^{20} korda. Seega on ilmne, et dispergeeritud faasi osakese tõelist liikumistrajektoori pole mikroskoobi vaateväljas võimalik määrata. Seda kinnitab ka teoreetiliselt arvutatud ja eksperimentaalselt mõõdetud kolloidosakese liikumiskiiruste vastandamine. Maxwell-Boltzmanni jaotusseaduse järgi on kolloidsüsteemis kõige rohkem mingi keskmise kineetilise energiaga osakesi ja lahusti molekule. Loeme massiga m_k ja kiirusega v_k liikuva kolloidosakese ja temaga põrkuva molekuli (m_m, v_m) kineetilised energiad võrdseks:

$$\frac{m_k \cdot v_k^2}{2} = \frac{m_m \cdot v_m^2}{2}.$$

Siit saame määrata kolloidosakese kiiruse

$$v_k = v_m \sqrt{\frac{m_m}{m_k}}. \qquad \text{(XV, 5)}$$

Kui dispersioonikeskkonnaks võetakse vesi, võib toatemperatuuril v_m väärtuseks lugeda 20 000 *cm/s*. Et kolloidosakese mass on keskmiselt 10^8 korda suurem vee molekuli omast, saame võrrandist (XV, 5) v_k teoreetiliseks väärtuseks 2 *cm/s*. Vastav eksperimentaalselt leitud suurus on enam kui 1000 korda väiksem (0,002 *cm/s*). Mikroskoobi vaateväljas ajavahemikus τ täheldatud nihe Δ on tegelikult kolloidosakese tõelise liikumistee statistiline



Joonis 118. Dispergeeritud osakese Browni liikumise skeem.

resultaat. Suurus $\bar{\Delta}$ iseloomustab osakese *ruutkeskmist nihet* valitud koordinaadi suunas (joonis 118) ja on arvutatav võrrandist

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \ldots + \Delta_n^2}{n}}, \qquad \text{(XV, 6)}$$

kus Δ_1, Δ_2, Δ_3, ... on kolloidosakeste üksikute nihete projektsioonid x-teljele, n — katses loetletud üksikprojektsioonide arv, mis peab olema küllalt suur (joonis 118).

Et Browni liikumine on sisuliselt dispersioonikeskkonna molekulide soojusliikumise avaldumisvorm kolloidlahustes, siis on ta tihedalt seotud mikroosakeste sellise soojusliikumise makroskoopilise väljendusviisiga nagu difusioon. Einstein ja Smoluchowski näitasid, et Browni liikumises oleva osakese ruutkeskmine nihe on seotud difusioonikoefitsiendiga D järgmiselt:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}. \qquad \text{(XV, 7)}$$

Võrrandist ilmneb, et suuruse $\bar{\Delta}$ eksperimentaalne määramine võimaldab arvutada kolloidosakeste difusioonikoefitsiendi väärtust, ja nagu alljärgnevalt näeme, on D väärtustest võimalik leida osakeste mõõtmeid, otsustada nende kuju üle ja määrata Avogadro arvu N_A.

b. Difusioon

Difusioon on soojusliikumisest tingitud isevooluline ioonide, molekulide või dispergeeritud osakeste kontsentratsioonide ühtlustumine süsteemis. Soojusliikumise makroskoopilise avaldumisvormina kulgeb ta seda kiiremini, mida kõrgem on temperatuur. Et süsteemi koostisosakeste (ioonid, molekulid, kolloidosakesed) statistiliselt ühtlane jaotus kogu lahuses on kõige tõenäolisem seisund, siis kulgeb difusiooniprotsess isevooluliselt ja termodü-

naamiliselt pöördumatult osakeste kontsentratsioonide täieliku ühtlustumiseni ning suurendab süsteemi entroopiat. 1855. a. näitas A. V. Fick, et ajavahemikul dt läbi pinna s valitud suunas x difundeerunud aine mass dm on võrdeline *kontsentratsioonigradiendiga* $\frac{dc}{dx}$:

$$-dm = Ds\left(\frac{dc}{dx}\right)dt. \qquad (XV, 8)$$

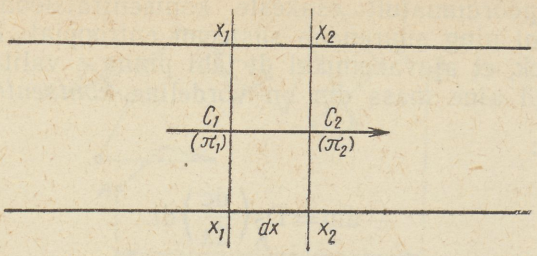
Kontsentratsioonigradient $\frac{dc}{dx}$ iseloomustab kontsentratsiooni muutust ühe pikkusühiku kohta valitud punkti x_i ümbruses vastava koordinaattelje suunas. Kui punktide x_1 ja x_2 vahel kontsentratsioon lineaarselt muutub c_1-lt c_2-le, siis gradient $\frac{dc}{dx} = \frac{c_1 - c_2}{x_1 - x_2}$. Miinusmärk võrrandis (XV, 8) näitab, et difusiooniprotsess kulgeb kontsentratsiooni kahanemise (kauguse x kasvamise) suunas. *Difusioonikoefitsient* D väljendab arvuliselt aine hulka (moolides), mis ajaühikus (1 sekund) läbib pinnaühikut (1 cm^2) ühikulise kontsentratsioonigradiendi (1 *mool*/cm^3 pikkusühiku 1 *cm* kohta) korral. Suurusel D on dimensioon

$$D = \left[\frac{mool \cdot cm \cdot cm^3}{s \cdot cm^2 \cdot mool}\right] = \left[\frac{cm^2}{s}\right].$$

Väikese difusioonikiiruse korral kasutatakse sekundi kõrval ka muid ajaühikuid, näiteks minut, tund, ööpäev jne. Kui kontsentratsioonigradient hoida ajas muutumatu, püstitub süsteemis ajaliselt püsiv statsionaarne difusioonivoog ja võrrand (XV, 8) annab aja τ vältel läbi pinnaühiku s = 1 cm^2 edasi kantud aine massi

$$m = -D\frac{dc}{dx}\tau. \qquad (XV, 9)$$

1908. a. esitas Einstein difusiooniprotsessi teooria, mis võimaldab arvutada difusioonikoefitsiendi D väärtust dispersioonikeskkonna viskoossuse η, absoluutse temperatuuri T ja difundeeruvate osakeste raadiuse r funktsioonina. Selle võrrandi tuletamiseks arutleme järgmiselt. Olgu meil joonisel 119 kujutatud lahusega täidetud 1-cm^2 ristlõikega toru, milles lahustatud aine kontsentratsioon kahaneb ühtlaselt vasakult paremale. Valime torus lahusekihi paksusega dx. Erinegu kontsentratsioonid mõlemal pool seda kihti suuruse dc võrra. Kui lahusekihti oleks mõlemalt poolt piiratud poolläbilaskvate membraanidega, mõjuks lahusele ruumalas dx võrrandi (VII, 58) kohaselt osmootne rõhk $d\pi = RT\,dc$. Et reaalselt niisugused membraanid puuduvad, siis



Joonis 119. Einsteini difusioonivõrrandi tuletamist selgitav skeem.

toimub läbi kihi dx lahustatud aine difusioon vasakult paremale. Osakesed liiguvad jõu f toimel süsteemis ühtlaselt, kui seda jõudu tasakaalustab keskkonna sisehõõrdumisjõud f_η, seega konstantse difusioonikiiruse v tingimuseks on $f = f_\eta$. Jõud f_η on proportsionaalne osakese liikumiskiirusega $f_\eta = B \cdot v$, kus B on keskkonna ja osakese vahelist hõõrdumist iseloomustav koefitsient, mille väärtus sõltub keskkonna viskoossusest, osakeste kujust ja mõõtmetest. Kerakujuliste osakeste korral Stokesi seaduse põhjal $B = 6\pi\eta r$. Järelikult

$$f_\eta = 6\pi\eta r v. \qquad \text{(XV, 10)}$$

Valitud kihi dx ruumiühikule mõjub liikumapanev jõud $F = \frac{d\pi}{dx}$. Osakeste arv valitud elementaarses kihis kontsentratsiooni c korral on $c \cdot N_A$, seega ühele osakesele mõjub liikumapanev jõud

$$f = -\frac{d\pi}{dx}\frac{1}{cN_A} = -\frac{PT}{cN_A}\cdot\frac{dc}{dx}. \qquad \text{(XV, 11)}$$

Arvestades võrrandeid (XV, 10) ja (XV, 11) osakese ühtlase liikumiskiiruse tingimustes ($f = f_\eta$) ja avaldades leitud seosest seejärel suuruse cv, saame:

$$cv = -\frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}\cdot\frac{dc}{dx}. \qquad \text{(XV, 12)}$$

Võrrandis (XV, 12) väljendab korrutis cv ajaühikus läbi pinnaühiku difundeerunud aine hulka, mis on võrdne võrrandis (XV, 9) esineva difusioonivooga m. Et võrrandite (XV, 9) ja (XV, 12) vasakud pooled on võrdsed, peavad võrdsed olema ka paremad pooled. Seda arvestades saame kerakujuliste osakeste difusioonikoefitsiendi jaoks avaldise

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \qquad \text{(XV, 13)}$$

Võrrand (XV, 13) näitab, et difusioonikoefitsient on võrdeline absoluutse temperatuuriga ning pöördvõrdeline keskkonna viskoossuse ja difundeeruvate osakeste mõõtmetega. Võrrandi tuletamisel ei ole tehtud mingeid oletusi osakeste mõõtmete kohta ja ta kehtib nii molekulaar- kui ka kolloiddispergeeritud süsteemide korral. Et aga kolloidosakeste mõõtmed on molekulide või ioonide mõõtmetega võrreldes väga suured, siis difundeeruvad kolloidosakesed väga aeglaselt.

Võrrand (XV, 13) võimaldab määrata difundeeruva aine molekulmassi (kolloidsüsteemide korral *osakesemassi*), kui D ja η on teada. Selleks leiame võrrandist (XV, 13) uuritava osakese raadiuse

$$r=\frac{kT}{6\pi\eta D}$$

ja molekulmassi (osakesed on kerakujulised)

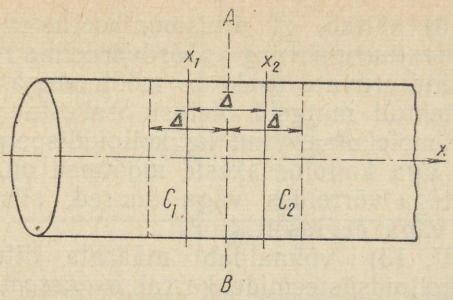
$$M=\frac{4}{3}\pi r^3 N_A d=\frac{N_A d}{162\pi^2}\left(\frac{kT}{\eta D}\right)^3, \qquad \text{(XV, 14)}$$

kus d tähistab dispergeeritud faasi tihedust. Avaldise (XV, 14) järgi saab määrata ka N_A, kui aine M ja d on teada. Võrrandit (XV, 14) kontrollisid eksperimentaalselt J. Perrin ja R. Herzog rea suhkrute molekulmassi määramise teel. Eksperimentaalselt määratud ja teoreetiliselt võrrandi (XV, 14) põhjal arvutatud M väärtused ühtisid mõneprotsendilise täpsusega.

Difusioonikoefitsiendi D eksperimentaalseks määramiseks on mitmeid meetodeid, kuid kõik nad tuginevad sellele, et puhta lahusti ja lahuse vahel tekitatakse terav piirpind. Teatud ajavahemiku möödudes määratakse sobivate meetoditega lahustatud aine kontsentratsioonide jaotus selles süsteemis. Nendest andmetest arvutatakse D väärtused. Tuleb silmas pidada, et nendel mõõtmistel tuleb hoolikalt vältida lahustatud aine konvektsioonilist ülekannet.

Kolloidosakese difusioonikoefitsiendi D väärtuse järgi on võrrandi (XV, 7) abil võimalik arvutada keskmise nihke suurust. Võrrand (XV, 7) on mõnevõrra lihtsustatud mõttekäigu põhjal tuletatav järgmiselt. Kulgegu horisontaalses torus (joonis 120) ristlõikega $s=1\ cm^2$ dispergeeritud faasi osakeste difusioon x-telje suunas vasakult paremale. Valime torus lõiked x_1 ja x_2 nendele vastavate kontsentratsioonidega c_1 ja c_2 nii, et kaugus kihtide vahel on võrdne ruutkeskmise nihkega $dx=x_1-x_2=\bar{\Delta}$ ja $c_1-c_2=dc$.

Browni liikumise kaootilisuse tõttu on iga osakese liikumine torus kas paremale või vasakule ühesuguse tõenäosusega ning see kehtib ka valitud kihtides asuvate osakeste kohta. Seega pooled kihtides x_1 ja x_2 olevad osakesed difundeeruvad vasakule,



Joonis 120. Funktsiooni $\Delta = f(D)$ tuletuskäiku selgitav skeem.

ülejäänud aga paremale. Järelikult aine hulk m_1, mis aja τ vältel kihist x_1 kandub vasakult paremale läbi kujutletava pinna AB, on $\frac{1}{2} c_1 \bar{\Delta}$ ning aine hulk m_2, mis kihist x_2 kandub paremalt vasakule läbi pinna AB, on $\frac{1}{2} c_2 \bar{\Delta}$. Aine summaarne voog, mis läbib pinda AB vasakult paremale ($c_1 > c_2$), avaldub kujul

$$m = m_1 - m_2 = \frac{1}{2} c_1 \bar{\Delta} - \frac{1}{2} c_2 \bar{\Delta} = \frac{1}{2} \bar{\Delta} (c_1 - c_2). \quad \text{(XV, 15)}$$

Et $(c_1 - c_2)$ oli võetud võrdseks dc-ga, siis

$$\frac{c_1 - c_2}{\bar{\Delta}} = -\frac{dc}{dx}.$$

Miinusmärk paremal poolel näitab, et kontsentratsiooni c ja koordinaadi x muutumissuunad on vastupidised. Viimasest seosest avaldame

$$c_1 - c_2 = -\bar{\Delta} \frac{dc}{dx},$$

mille paigutamisel võrrandisse (XV, 15) saame

$$m = -\frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx}.$$

Selle tulemuse võrdlemine võrrandiga (XV, 9) annab

$$D \frac{dc}{dx} \tau = \frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx},$$

millest pärast lihtsustamist tuleneb võrrand (XV, 7)

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2 D \tau}.$$

Kerakujuliste kolloidosakeste korral annab difusioonikoefitsiendi avaldise (XV, 13) arvestamine

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT\tau}{N_A 6\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta r}} \cdot \qquad \text{(XV, 16)}$$

Saadud seost nimetatakse *Einstein-Smoluchowski võrrandiks*. Võrrandit (XV, 16) kinnitasid eksperimentaalselt peamiselt T. Svedberg ja J. Perrin käesoleva sajandi algul. Suuruse $\bar{\Delta}$ vahetu ultramikroskoopilise mõõtmise tulemuste põhjal võrrandist (XV, 16) arvutatud Avogadro arv ühtis hästi teistel meetoditel leitud N_A väärtusega. Nimetatud uurimused olid teaduse ja materialistliku filosoofia arengus põhimõttelise tähtsusega, sest need andsid esimese eksperimentaalse kinnituse molekulaarkineetilise teooria põhialuste kehtivuse ja aatomite ning molekulide olemasolu reaalsuse kohta. Kolloidlahustes Browni liikumise ja difusiooninähtuste uurimisel saadud andmed aitasid lõplikult purustada W. Ostwaldi ja tema «energetismiks» nimetatud teooria seisukohad, mis eitasid aatomite ja molekulide, selle kaudu aga ka mateeria eksisteerimise reaalsust.

c. Osmootne rõhk

Kolloidlahuste osmootne rõhk on arvutatav madalmolekulaarsete ühendite jaoks tuletatud van't Hoffi võrrandi (VII, 58) analoogi

$$\pi = \frac{g/m_i}{V \cdot N_A} \cdot RT = \frac{N}{N_A} \cdot RT \qquad \text{(XV, 17)}$$

põhjal, kus g on dispergeeritud faasi kogumass; m_i — dispergeeritud osakese mass; V — kolloidlahuse ruumala; N — dispergeeritud osakeste arv ruumalaühikus (osakeste kontsentratsioon). Võrreldes madalmolekulaarsete ühendite tõeliste lahustega, on kolloidsüsteemides osmootse rõhu väärtused väga väikesed ning ajas muutuvad. Võrrandist (XV, 17) nähtub, et kolloidlahuste osmootne rõhk on antud temperatuuril määratud osakeste kontsentratsiooniga N ning ei sõltu ei dispergeeritud osakeste iseloomust ega mõõtmetest. Et üksiku kolloidosakese mass m_i ületab mitmeid suurusjärke madalmolekulaarsete ühendite molekuli massi, siis üldjuhul on N väga väike arv ning π väärtused madalad. Näiteks 0,1%-lises kullasoolis kolloidosakeste raadiuse korral $2 \cdot 10^{-7}$ *cm* on $N = 10^{15}$ osakest 1 *ml* lahuses, mis vastab ligikaudu $2 \cdot 10^{-6}$-molaarsele kontsentratsioonile. Nii lahja lahuse osmootne rõhk ei ületa mõnd sajandikku torri ja on ilmne, et nii väikest suurust pole eksperimentaalselt praktiliselt võimalik mõõta. Küllaldase mõõtmistäpsuse saavutamiseks peavad seega kolloidlahused sisaldama suhteliselt palju dispergeeritud faasi.

Osmoosinähtuste uurimist dispergeeritud süsteemides raskendab märgatavalt osmootse rõhu ajaline muutlikkus. Osmootse rõhu väärtuste ajas muutumise põhjuseks kolloidlahustes on osakeste kontsentratsiooni N muutumine ühe ja sama kaalulise kontsentratsiooni g/V juures kolloidosakeste võimaliku agregateerumise ning olemasolevate agregaatide lagunemise tõttu. Kahe erisuguse kolloidlahuse osmootsed rõhud antud temperatuuril ja dispergeeritud faasi sama kaalukontsentratsiooni c (*g/l*), kuid osakeste erisuguste mõõtmete r_1 ja r_2 korral suhtuvad võrrandi (XV, 17) järgi nagu

$$\frac{\pi_1}{\pi_2}=\frac{N_1}{N_2}=\frac{\frac{c}{4/3\pi r_1^3 d}}{\frac{c}{4/3\pi r_2^3 d}}=\frac{r_2^3}{r_1^3}, \qquad \text{(XV, 18)}$$

kus d on dispergeeritud faasi tihedus. Võrrandis (XV, 18) on eeldatud, et kolloidosakesed on kerakujulised. Saadud avaldisest nähtub, et kolloidosakese osmootne rõhk antud c korral on pöördvõrdeline osakeste raadiuse kuubiga, järelikult kolloidosakeste agregateerumisega seotud väikesed muutused mõõtmetes põhjustavad suhteliselt suuri kõikumisi osmootse rõhu väärtustes. Ka stabiliseerivate elektrolüütide sisaldus kolloidlahustes toob kaasa täiendavad ebatäpsused osmootse rõhu väärtustes. Seda viga aitab vähendada kolloidlahuse osmootse rõhu mõõtmine tema ultrafiltraadi suhtes.

Mainitud asjaolude tõttu osmootset rõhku lüofoobsete kolloidlahuste uurimiseks peaaegu ei mõõdeta, küll aga tehakse seda kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste korral kõrgmolekulaarsete ühendite molekulmassi määramiseks. Kolloiddispergeeritud süsteemide osmootset rõhku mõõdetakse spetsiaalsete väga tundlike osmomeetritega.

5. SEDIMENTATSIOONTASAKAAL

Browni liikumise ja difusiooninähtuste käsitluses ei arvestatud Maa raskusjõu võimalikku toimet kolloidosakeste käitumisele. Reaalsetele dispergeeritud süsteemidele mõjub alati Maa gravitatsiooniväli, mistõttu Browni liikumise tagajärjel ei püstitu kogu süsteemis ühtlane dispergeeritud osakeste jaotus. Raskusjõu toime osakestele on määratud nende massiga. Küllalt suurte osakeste korral võib raskusjõud põhjustada dispergeeritud osakeste väljasadenemise (*settimise, sedimenteerumise*) dispersioonikeskkonnast. Intensiivne settimine esineb jämedisperssetes süsteemides (suspensioonid, aerosoolid), kus dispergeeritud osakesed oma suurte mõõtmete tõttu ei võta osa Browni liikumisest ega difun-

deeru. Kolloiddispergeeritud süsteemides püstitub aga raskusjõu mõjule vastu toimiva difusiooni tagajärjel kolloidosakeste teatud ühtlane jaotus, mida nimetatakse *sedimentatsioontasakaaluks*, ning kolloidsüsteemid on kineetiliselt püsivad.

Sedimentatsioontasakaalu kolloidlahuses iseloomustavate võrrandite tuletamiseks avaldame seosed raskusjõu toimel kulgeva sedimentatsioonivoo ja kontsentratsioonigradiendist põhjustatud difusioonivoo iseloomustamiseks. Osakesele mõjuv raskusjõud f_g, mis põhjustab settimise, avaldub kujul

$$f_g = mg = V(d - d_0)g, \qquad \text{(XV, 19)}$$

kus m on osakese mass, d — osakese tihedus, d_0 — dispersioonikeskkonna tihedus, V — osakese ruumala, g — raskuskiirendus. Raskusjõu toimel sadeneva osakese liikumiskiirus ühtlustub keskkonna sisehõõrdumise mõjul ja osakese settimiskiirus v muutub konstantseks, kui sisehõõrdumisjõud $f_\eta = Bv$ tasakaalustab raskusjõu. Jõudude tasakaalu korral $f_g = f_\eta$ ja $mg = Bv$. Kerakujuliste osakeste korral, kus $m = \frac{4}{3}\pi r^3(d - d_0)$ ja $B = 6\pi\eta r$, avaldub settimiskiirus kujul

$$v = \frac{mg}{B} = \frac{2}{9}\frac{r^2}{\eta}(d - d_0)g. \qquad \text{(XV, 20)}$$

Võrrandist (XV, 20) nähtub, et settimiskiirus on võrdeline osakese raadiuse ruuduga ning sedimentatsioon esineb vaid tingimusel $d > d_0$. Kui tiheduste vahekord on vastupidine, kerkib dispergeeritud faas süsteemis pinnale.

Dispergeeritud faasi kontsentratsiooni c korral avaldub *sedimentatsioonivoog* i_s võrrandi (XV, 20) kohaselt kujul

$$i_s = vc = \frac{mgc}{B}.$$

Sedimentatsioonivoole toimib vastu *difusioonivoog* i_d, mis võrrandi (XV, 8) põhjal on pinnaühiku kohta avaldatav järgmiselt:

$$i_d = -D\frac{dc}{dx}.$$

Saadud avaldisest on näha, et difusioonivoog on seda intensiivsem, mida suurem on sedimentatsiooni tagajärjel tekkinud kolloidosakeste kontsentratsioonigradient $\frac{dc}{dx}$. Voogude võrdsustumise korral püstitub süsteemis sedimentatsioontasakaal ja dispergeeritud faasi teatud kindlasuunaline makroskoopiline ülekanne lakkab. Tasakaalu korral $i_s/i_d = 1$. Kui $i_s \gg i_d$, on süsteem kineetiliselt ebastabiilne ja settib välja. Olukorras, kus $i_d \gg i_s$, sedimenteerumist praktiliselt ei esine. Et settimisest tingitud

kontsentratsioonigradient püstitub süsteemis vertikaalkoordinaadi suunas, siis asendame x kõrgust tähistava suurusega h ja väljendame vastavatest voogude avaldistest sedimentatsioontasakaalu tingimuse kujul

$$-\frac{cmg}{BD}=\frac{dc}{dh}.$$

Saadud seos on lihtsustatav avaldiseks [vt. võrrandid (XV, 10) ja (XV, 13)]

$$-\frac{dc}{c}=\frac{mg}{kT}dh.$$

Selle võrrandi integreerimine lähtekontsentratsioonist c_0 kõrgusele h vastava väärtuseni c_h ning vastavalt valitud kõrguse lähtenivoolt h=0 kõrguseni h annab sedimentatsioontasakaalu põhivõrrandi

$$\ln\frac{c_0}{c}=\frac{mgh}{kT}=\frac{mN_Agh}{RT}. \qquad (XV, 21)$$

Võrrandit (XV, 21), mille tuletas prantsuse matemaatik P. Laplace, nimetatakse *Laplace'i võrrandiks* ehk *hüpsomeetriliseks seaduseks*. Gaaside korral, kus rõhk on võrdeline kontsentratsiooniga, on võrrand (XV, 21) avaldatav kujul

$$\ln\frac{P_0}{P}=\frac{mN_Agh}{RT} \quad \text{ehk} \quad h=\frac{RT\ln\frac{P_0}{P}}{mN_Ag}. \qquad (XV, 22)$$

P_0 on siin gaasi rõhk nullnivooks valitud kõrgusel h=0 ja P — rõhk antud kõrgusel h. Viimast võrrandit kasutatakse sageli kõrguse määramiseks atmosfääri baromeetrilise rõhu põhjal.

Võrranditest (XV, 21) ja (XV, 22) ilmneb, et kõrguse h kasvades valitud lähtenivoo suhtes osakeste kontsentratsioon c või gaasi rõhk P kahaneb, sealjuures seda kiiremini, mida suurem on nende mass. Näiteks maakera atmosfääris muutub õhuhapniku ($m=5{,}3\cdot10^{-23}$ *g*) kontsentratsioon võrreldes väärtusega mere pinnal kaks korda väiksemaks 5 *km* (500 000 *cm*) kõrgusel. Kullasooli ($m=5{,}9\cdot10^{-18}$ *g*) kontsentratsioon väheneb niisama palju kõrgusel 215 *cm*. Laplace'i võrrand kehtib nii molekulaarsetes kui ka kolloiddispergeeritud süsteemides, oluline on vaid süsteemide monodisperssus (osakeste mõõtmed on ühesugused). Hüpsomeetrilise seaduse kehtivuse kolloiddispergeeritud süsteemides tõestas käesoleva sajandi algul eksperimentaalselt J. Perrin gummiguti suspensiooni osakeste jaotuse mikroskoopilisel uurimisel. Osakeste jaotuse põhjal avaldisest (XV, 22) arvutatud N_A väärtu-

seks sai ta $6{,}8 \cdot 10^{23}$, mis on üsna lähedane teistel meetoditel leitud tulemustele. Kullasoolide osakeste tasakaalulise jaotuse uurimisel saadi N_A suuruseks $6{,}05 \cdot 10^{23}$.

Hüpsomeetrilise seaduse alusel on kolloidsüsteemide iseloomustamiseks võetud N. Peskovi ettepanekul tarvitusele *samba kõrguse* h_0 mõiste. h_0 vastab niisugusele kõrgusele, kus osakeste kontsentratsioon kahaneb 10^6 korda. See suurus on kolloiddispergeeritud süsteemide kineetilise püsivuse kvantitatiivne iseloomustaja.

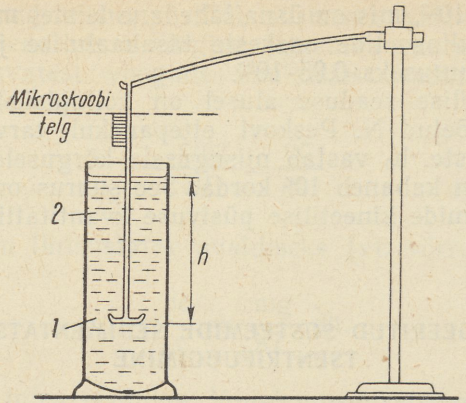
6. POLÜDISPERGEERITUD SÜSTEEMIDE SEDIMENTATSIOONANALÜÜS. TSENTRIFUUGIMINE

Enamikul juhtudel on dispergeeritud süsteemid polüdisperssed, s. t. nad koosnevad mitmesuguste mõõtmetega osakestest. Kolloidosakeste jaotus sedimentatsioonilise tasakaalu tingimustes on sel juhul märksa keerukam kui monodisperssetes süsteemides. Võrrandile (XV, 21) vastav hüpsomeetriline jaotus püstitub eraldi iga erisuguste mõõtmetega osakeste fraktsiooni jaoks. Dispergeeritud osakeste sedimentatsioonikiiruse mõõtmine võimaldab võrrandi (XV, 20) põhjal leida nende mõõtmed nii mono- kui ka polüdisperssetes süsteemides. Seda uurimismeetodit, kus dispergeeritud osakeste settimiskiiruse põhjal määratakse nende mõõtmed ja mass, nimetatakse *sedimentatsioonanalüüsiks*.

Sedimentatsioonanalüüsi tegemiseks on välja töötatud eksperimentaalsed meetodid, mis põhinevad osakeste settimiskiiruse määramisel a) seisvas dispersioonikeskkonnas, b) voolavas keskkonnas või c) tsentrifugaaljõu väljas (tsentrifuugimisel). Enam on levinud esimene ja viimane meetod. Esimesed kaks meetodit sobivad jämedispergeeritud (suspensioonid, aerosoolid, udud osakeste mõõtmete 1—200 μm vahemikus), kolmas aga peendispergeeritud süsteemide ja kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste uurimiseks.

Settimiskiirust jämedispergeeritud süsteemides võib seisva dispersioonikeskkonna korral määrata a) kaalumismeetodil sademe kogunemise kiiruse järgi kaalukausile; b) visuaalsel vaatlemisel mikroskoobis; c) dispergeeritud faasi kontsentratsiooni mõõtmisel teatud kindlal kõrgusel süsteemis; d) süsteemi poolt avaldatava hüdrostaatilise rõhu muutuse põhjal sedimentatsiooni ajal (*Wiegneri meetod*).

Sedimentatsioonanalüüsi on lihtne teha kaalumismeetodil nõukogude teadlase N. A. Figurovski poolt 1936. a. kasutuselevõetud sedimentomeetris. *Figurovski sedimentomeetris* (joonis 121) on elastse klaas- või kvartsvarda külge klaasniidikese abil kinnitatud kaalukauss, millele settimisel kogunev sade kutsub mikroskoobi vaateväljas esile kvartsvarda nihke. Nihke suurus on proportsionaalne aja t vältel väljalangenud sademe kogusega.

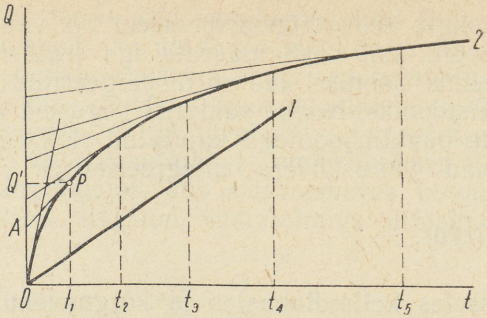


Joonis 121. Figurovski sedimentomeeter:
1 — kaalukauss, *2* — lahus.

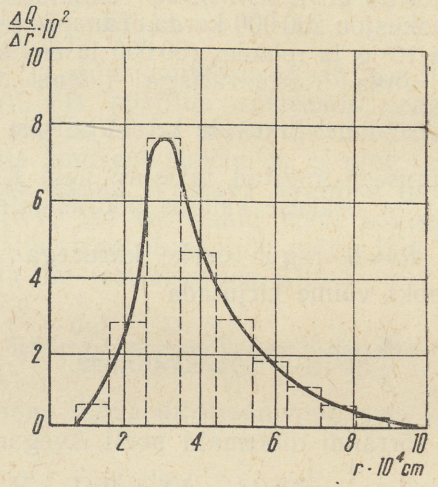
Monodisperssetes süsteemides on sadenemiskiirus samba kõrguse h korral $v=\frac{h}{t}$, ta on ajas püsiv suurus ja eksperimentaalselt kergesti mõõdetav. Teades settimiskiirust, saame määrata dispergeeritud osakeste raadiuse võrrandi (XV, 20) põhjal:

$$r=\sqrt{\frac{9\eta h}{2(d-d_0)gt}}. \qquad \text{(XV, 23)}$$

Polüdisperssete süsteemide analüüsimisel määratakse mitte settimiskiirus teatud ajavahemiku vältel kogunenud sademe hulga põhjal, vaid leitakse sademe kogunemiskiiruse muutus ajas. Sedimenteerunud sademe kaalu Q ajast sõltuvuse graafikut $Q=f(t)$ nimetatakse *settimiskõveraks*. Joonisel 122 on kujutatud mono- (1) ja polüdispersse (2) süsteemi settimiskõverad. Settimiskõvera iga punkt väljendab antud ajamomendiks täielikult väljasadenenud kõige jämedama fraktsiooni ja sadeneva peenfraktsiooni summaarset kogust. Näiteks joonisel 122 ajamomendiks t_1 (punkt P) väljasettinud fraktsioon koosneb jämedispergeeritud osakestest koguses Q_1 ja settivast peenfraktsioonist Q_2. Sademe üldhulk on $Q'=Q_1+Q_2$. Täielikult väljasettinud fraktsiooni kaal Q_1 on võrdne antud ajamomendile t_1 vastavas punktis P tõmmatud kõvera puutuja poolt lõigatud algordinaadiga OA, Q_2 aga leitakse vahest $Q_2=Q'-Q_1$. Analoogiliselt talitades saame settimiskõvera abil jagada kogu sademe fraktsioonideks ning fraktsioonide hulgad määrata vastaval ajamomendil (t_2, t_3, t_4 jne.) kõverale tõmmatud puutujate abil.



Joonis 122. Dispergeeritud süsteemi settimiskõverad: *1* — mono-; *2* — polüdispergeeritud süsteem.



Joonis 123. Polüdispergeeritud süsteemi osakeste jaotuskõver.

Settimiskõvera graafilisel analüüsimisel saadud andmed võimaldavad koostada jaotuskõvera, mis iseloomustab erisuguste mõõtmetega osakeste suhtelist sisaldust süsteemis. Jaotuskõveral koordinaadistikus $f(r) = \frac{dQ}{dr}$ funktsioonina osakeste raadiusest r on tavaliselt üks maksimum, millele vastavate mõõtmetega osakesed on süsteemis valdavad (joonis 123). Mida teravam ja kit-

sam on maksimum, seda monodisperssem on vaatlusalune süsteem. Jaotuskõvera abil saab määrata iga fraktsiooni kaalulise sisalduse süsteemis. Joonisel 123 on dispergeeritud faas tinglikult jaotatud 9 fraktsiooniks. Nende kaalulisi koguseid ΔQ_i iseloomustavad vastavate punktiirjoontega kujutatud ristkülikute pindalad, mis on leitavad jaotuskõvera integreerimisel: $\Delta Q_i = Q(r_2) - Q(r_1) = \int_{r_1}^{r_2} f(r)\,dr$.

Peendisperssetes kolloidlahustes ja kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes on osakeste settimine Maa raskusjõu mõjul kas väga aeglane või ei toimu üldse, mistõttu neid uuritakse tsentrifuugimisel tsentrifugaaljõu väljas, mis tunduvalt ületab Maa raskusjõu. Tsentrifuugimise võttis kasutusele A. V. Dumanski 1912. a. dispergeeritud osakeste settimiskiiruse suurendamiseks. Hiljem arendas seda meetodit edasi rootsi teadlane T. Svedberg. Tema poolt 1922. a. ehitatud *ultratsentrifuug* võimaldas saavutada jõu, mis ületas Maa raskusjõu 250 000 korda. Tänapäeva tsentrifuugidel saavutatakse kuni 10^5 g ja rohkem (60 000 ja enam tiiru minutis).

Analoogiliselt Maa raskusväljaga mõjub tsentrifugaaljõu $f_\omega = \frac{4}{3}\pi r^3 (d - d_0)\omega^2 x$ toimel liikuvale kerakujulisele osakesele keskkonna sisehõõrdumisest tingitud takistav jõud f_η (ω — pöörlemise nurkkiirus, x — osakese kaugus pöörlemisteljest). Jõudude tasakaalu korral $f_\omega = f_\eta$ liigub osake kiirusega $v = \frac{dx}{dt}$. Tasakaalutingimuse jaoks võime kirjutada

$$\frac{4}{3}\pi r^3 (d - d_0)\omega^2 x = 6\pi\eta r v.$$

Korrutades selle võrrandi mõlemaid pooli Avogadro arvuga N_A, arvestades asjaolu, et $\frac{4}{3}\pi r^3 N_A (d - d_0) = M(1 - V_e d_0)$, ning kasutades võrrandit (XV, 13), võime osakese liikumiskiiruse v ultratsentrifuugimisel avaldada järgmiselt:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{RT} M(1 - V_e d_0)\omega^2 x, \qquad \text{(XV, 24)}$$

kus M on molekulmass (osakesemass), V_e — osakese eriruumala. Pärast muutujate eraldamist ja integreerimist tuleneb võrrandist (XV, 24) avaldis

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{D}{RT} M(1 - V_e d_0)\omega^2 t, \qquad \text{(XV, 25)}$$

mis juhul, kui on teada difusioonikoefitsiendi D ja eriruumala V_e väärtused, võimaldab arvutada molekulmassi M. Tsentrifugaaljõu väljas sadenevate osakeste kaugused tsentrifuugi pöörlemisteljest x_1 ja x_2, mis vastavad ajamomentidele t=0 ja t, määratakse tsentrifuugimise vältel tavaliselt fotomeetrilistel meetoditel. Võrrandit (XV, 25) kasutatakse molekulmassi (osakesemassi) määramiseks tingimustes, kus settimiskiirus ületab märgatavalt Browni liikumisest tingitud vastutoimiva difusioonikiiruse, s. t. $i_s \gg i_d$. Suurust

$$\frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} = S \qquad \text{(XV, 26)}$$

nimetatakse võrrandis (XV, 24) osakese *settimiskonstandiks* ja tema väärtus on iseloomulik dispergeeritud faasi ainele. Settimiskonstandi mõõtühikuks on 1 *svedberg* $= 10^{-13}$ *s*. Suurus S muutub vahemikus 2 (molekulmass 10^4) kuni 200 (molekulmass ligi 10^7) ja võrrandi (XV, 25) põhjal on ta molekulmassiga seotud avaldise $M = \frac{RTS}{D(1 - V_e d_0)}$ kaudu.

Kui settimis- ja difusioonikiirused on tsentrifuugimisel võrreldavad ($i_s \approx i_d$), siis püstitub süsteemis sedimentatsioontasakaal ja otsitav suurus M on määratav tsentrifuugis kaugustele x_2 ja x_1 vastavate kontsentratsioonide c_2 ning c_1 põhjal hüpsomeetrilise seaduse kaudu. Vastava avaldise tuletamiseks korrutame võrrandi (XV, 24) mõlemaid pooli kontsentratsiooniga c. Saame aja dt vältel tsentrifugaaljõu mõjul läbi pinnaühiku kandunud aine hulga dm (settimisvoog i_s):

$$i_s = \frac{dm}{dt} = \frac{D}{RT} M(1 - V_e d_0) \omega^2 x c.$$

Vastupidises suunas liigub difusioonivoog, mis võrrandi (XV, 8) järgi on

$$i_d = \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dx}.$$

Tasakaalu korral $i_s = i_d$. Seega võime kirjutada, et

$$\frac{dc}{dx} = -\frac{M(1 - V_e d_0) \omega^2 x c}{RT},$$

millest pärast muutujate eraldamist ja integreerimist vastavates rajades saame leida M:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{\omega^2 (1 - V_e d_0)(x_2^2 - x_1^2)}. \qquad \text{(XV, 27)}$$

Kirjeldatud meetod annab tulemusi suhteliselt lahjade (0,02—0,1%) polümeeride (tselluloos, valgud, kautšuk jt.) lahuste korral. Et mõõtmine toimub tasakaalu tingimustes, siis võrrandi (XV, 27) põhjal arvutatud M väärtused ei sõltu osakeste kujust ega solvatatsioonist. Ultratsentrifuugimine osutub otstarbekaks ka fermentide ja viiruste puhastamisel ning kontsentreerimisel.

7. VISKOOSSUS

Kolloidlahustel on nagu kõikidel teistel süsteemidelgi teatud mehaanilised omadused, nagu viskoossus, elastsus, plastilisus, tugevus jne. Niisuguseid mehaanilisi omadusi, mis on seotud süsteemide sisemise struktuuriga, nimetatakse *struktuurmehaanilisteks* ehk *reoloogilisteks*. Nende omaduste hulgas on kolloidlahuste üks olulisemaid iseloomustajaid — *viskoossus* η. Mõningad viskoossusega seotud põhimõisted ja -seosed on toodud eespool aine agregaatolekutele pühendatud peatükis, siinkohal aga pöörame tähelepanu kolloidlahuste viskoossuse iseloomulikele külgedele.

Viskoossust mõõdetakse harilikult mingi vedeliku või kolloidsüsteemi laminaarse voolamise režiimis, kus vedeliku voolamist võib vaadelda erisugust kiirust omavate ja üksteisega mitteseguvate kihtide liikumisena. Kui vedeliku viskoossus ei sõltu voolamiskiirusest, siis nimetatakse teda normaalseks ehk njuutoni vedelikuks. Anomaalsete ehk mittenjuutoni vedelike korral ei ole voolamiskiirus võrdeline rakendatud jõuga. Niisuguste vedelike viskoossus muutub kiirusega. Puhtad vedelikud ja kerakujuliste osakestega lahjendatud kolloidlahused on tavaliselt njuutoni, niitjate kolloidosakestega lahused aga mittenjuutoni vedelikud. Eksperimentaalselt määratakse viskoossust enamasti kapillaarviskosimeetritega, kus mõõdetakse aeg, mis on vajalik teatud vedelikuhulga voolamiseks läbi kindlate mõõtmetega peene kapillaari. Kõrge viskoossusega vedelike korral (glütseriin, kastoorõli jt.) määratakse η Stokesi seaduse põhjal kindla läbimõõduga kuulikese langemiskiiruse järgi selles keskkonnas. Dispersioonikeskkonna viskoossust saab leida ka kolloidosakeste Browni liikumisest ruutkeskmise nihke $\overline{\Delta}$ väärtuste põhjal võrrandi (XV, 6) abil, kui kolloidosakeste mõõtmed on teada.

Kolloidlahuste viskoossus on alati kõrgem kui vastava puhta lahusti viskoossus η_0, sest kolloidosakesed on oma suurte mõõtmete tõttu lisatakistuseks vedelikukihtide ühtlasele voolamisele. A. Einstein tuletas 1906. a. dispergeeritud süsteemide viskoossuse arvutamiseks võrrandi

$$\eta = \eta_0(1+2{,}5\varphi), \qquad \text{(XV, 28)}$$

kus φ on dispergeeritud faasi osaruumala suspensiooni ruumi-

ühikus, η_0 aga puhta lahusti viskoossus. See võrrand kehtib lahjendatud kolloidsüsteemide korral, kus on eeldatud, et dispergeeritud osakesed on kerakujulised ja omavad ühesuguseid mõõtmeid ning nende vahel puudub igasugune vastastikune toime. Võrrandi (XV, 28) kohaselt ei sõltu η osakeste dispergeerimisastmest. Arvulise koefitsiendi väärtus avaldises (XV, 28) sõltub kolloidosakeste kujust ja üldjuhul võib Einsteini võrrandi kirjutada kujul

$$\eta = \eta_0(1 + a\varphi), \qquad \text{(XV, 29)}$$

kus a väärtus on määratud osakeste kujuga. Kõik reaalsetes dispergeeritud süsteemides esinevad kõrvalekaldumised eespool loetletud nõuetest muudavad Einsteini võrrandid mitterakendatavateks või põhjustavad suuri ebatäpsusi. Piklike ja ellipsikujuliste dispergeeritud osakeste korral ületavad eksperimentaalsed η väärtused alati võrranditest (XV, 28) ja (XV, 29) tulenevaid suurusi. Need osakesed raskendavad vedeliku liikumist märksa rohkem kui kerakujulised, sest nende efektiivne osaruumala süsteemis on tunduvalt suurem kui sfäärilistel osakestel. Einsteini võrranditest esinevaid kõrvalekaldumisi eksperimentaalsetes η väärtustes põhjustab ka dispergeeritud faasi osakeste solvatatsioon.

Kui kolloidosakesed moodustavad vastastikuse külgetõmbe toimel lahuses struktuuri, mis tunduvalt raskendab dispersioonikeskkonna liikuvust, siis ületavad eksperimentaalselt leitud η väärtused märgatavalt avaldistest (XV, 28) ja (XV, 29) arvutatud teoreetilisi suurusi. Struktuuri olemasolu korral kolloidsüsteemis sõltub viskoossus oluliselt voolamiskiirusest ja teda nimetatakse *struktuurseks viskoossuseks*. Elektriliselt laetud kolloidosakeste korral võib kolloidsüsteemide viskoossus samuti ületada teoreetiliselt arvutatud väärtusi. Seda nimetatakse Smoluchowski järgi *elektroviskoosseks efektiks* ja see on tingitud kolloidosakesi ümbritsevate laengukihtide vastastikusest toimest.

Peale osakeste kuju ja mõõtmeid iseloomustavate suuruste saab polümeeride korral viskoossuse andmetest määrata ka molekulmassi. Näiteks niidikujuliste molekulidega kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes on iseloomulik viskoossus seotud polümeeri molekulmassiga *Staudingeri võrrandi* kohaselt järgmiselt:

$$[\eta] = kM^{\alpha}, \qquad \text{(XV, 30)}$$

kus k ja α on koefitsiendid. Polümeeride lahuste viskoossust käsitletakse lähemalt XIX peatükis.

Kolloidlahuste viskoossus temperatuuri tõustes üldiselt kahaneb ning sageli on $\lg \eta$ proportsionaalne 1/T-ga, kuid seda sõltuvust moonutavad temperatuuri muutmisega kaasnevad dispergeerimisastme muutused.

a. Valguse hajumine

Dispergeeritud süsteemide mikroheterogeensus on nende optiliste omaduste spetsiifika põhjustajaks. Valguskiire langemisel dispergeeritud süsteemile võivad esineda järgmised nähtused:

a) valguse läbiminek süsteemist;
b) valguse murdumine dispergeeritud osakestes;
c) valguse peegeldumine dispergeeritud osakestelt;
d) valguse hajumine, mis ilmneb *opalestsentsina*;
e) valguse neeldumine (*absorptsioon*) dispergeeritud osakestes.

Valguse läbimine kaasnevate kõrvalnähtusteta (murdumine, hajumine jne.) on iseloomulik värvusetutele molekulaar(ioon)-dispergeeritud süsteemidele (lahused, kristallid, gaasid jne.). Valguse peegeldumine ja hajumine on tüüpilised nähtused jämedispergeeritud mikroheterogeensetes süsteemides (suspensioonid, emulsioonid, suitsud, udud) ning põhjustavad nende süsteemide hägusust. Kolloidsüsteemidele, mille osakeste mõõtmed on ühekahe suurusjärgu võrra väiksemad nähtava valguse lainepikkusest λ ($3{,}8 \cdot 10^{-5}$—$7{,}6 \cdot 10^{-5}$ *cm*), on iseloomulikud valguse difraktsiooniline hajumine ja neeldumine.

Teatavasti hajub valgus difraktsiooniliselt siis, kui valguskiire teel asuv osake on mõõtmetelt väiksem valguse poollaine pikkusest ning osakese murdumisnäitaja erineb keskkonna omast. Keskkonna osakeste poolt hajutatud valgusele on iseloomulik tema levimine kõikides suundades, mis visuaalselt avaldub teatava helendusena ehk opalestsentsina. Hajunud valgus võib polariseeruda. Valguse hajumist kolloidsüsteemides uuris üksikasjalikult J. Tyndall (1868), kelle nime kannab ka kolloidlahusest koonduva kiirtekimbu läbiminekul moodustuv opalestseeruv koonus (on nähtav kõrvalt vaadates). Valguse hajumise ja *Tyndalli efekti* uurimine võimaldab teha tähtsaid järeldusi kolloidlahuste molekulaarkineetiliste omaduste ning kolloidosakeste kuju ja mõõtmete kohta. Valguse kolloidosakestelt hajumise nähtusel põhineb ka ultramikroskoobi kasutamine.

Valguse hajumise ja Tyndalli efekti teooria esitas J. W. Rayleigh 1871. a. sfääriliste, elektrit mittejuhtivate kolloidosakeste kohta, mille mõõtmed on alla 0,1 λ. Hiljem üldistati teooriat suvalise kujuga ja elektrit juhtivate osakeste kohta (G. Mie, R. Gans). Rayleigh tuletas järgmise valemi süsteemile langeva valguse I_0 ja lahuses hajunud valguse intensiivsuse I seose kohta:

$$I = 24\pi^3 \frac{NV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 I_0, \qquad \text{(XV, 31)}$$

kus N on osakeste kontsentratsioon ruumiühikus; V — üksiku osakese ruumala; n_1 ja n_2 — dispergeeritud faasi ja dispersioonikeskkonna murdumisnäitajad; λ — süsteemile langeva valguse lainepikkus.

Rayleigh' valemist (XV, 31) tuleneb rida olulisi järeldusi. Esiteks, kui $n_1 = n_2$, siis $I = 0$ ja valgust süsteemis ei haju. Teiseks, hajunud valguse intensiivsus kerakujulistel osakestel on võrdeline nende raadiuse kuuenda astmega (tingimusel $\lambda > 2r$), mistõttu dispergeerimisastme kasvamine põhjustab I tunduva kahanemise. Molekulaardispergeeritud süsteemides peaks võrrandi (XV, 31) kohaselt valguse hajumine praktiliselt puuduma. Tegelikult valgus neis siiski teatud määral hajub molekulide soojusliikumise fluktuatsioonide tõttu tekkivatel lühiajaliselt eksisteerivatel molekulide mikrokogumikel. Kolmandaks, hajunud valgus on seda intensiivsem, mida suurem on dispergeeritud faasi osakeste kontsentratsioon N. Neljandaks, et hajunud valguse intensiivsus on pöördvõrdeline λ^4-ga, siis polükromaatse valguse korral on hajunud kiirgus alati märksa lühilainelisem kui süsteemist läbiminev valgus. Seetõttu on valges pealelangevas valguses kolloidlahustel sinakas, neid läbinud valgusel aga punakas värvus. Lühilainelise valguse intensiivsema hajumisega kolloidosakestel seletub ka merevee ja taeva sinakas värvus.

Rayleigh' valem ei kehti metallide soolides, kus kolloidosakesed neelavad lühilainelise kiirguse ning omavad ka suurt peegeldamisvõimet. Nendes lahustes on opalestsentsi intensiivsusel igale metallile iseloomulikel lainepikkustel maksimum ja edasisel λ kahanemisel I kahaneb. Metallidel põhjustab kolloidosakeste dispersiooniastme kasv maksimumi nihkumise lühemate lainepikkuste suunas ja soolide värvuse muutuse.

Valguse hajumise fluktuatsioonilise teooria töötasid välja A. Einstein (1910) ja P. Debye (1947). Neid teooriaid rakendatakse valkude ning teiste polümeeride lahuste uurimisel, kusjuures peamist tähtsust omab lahustunud aine, mitte aga lahusti kontsentratsiooni fluktuatsioonid.

b. Valguse neeldumine

Läbiminekul mistahes keskkonnast võib valgus samaaegselt hajumisega ka neelduda. Tavaliselt on valguse neeldumine selektiivne ja vaadeldavas süsteemis ei neeldu mitte kõik pealelangeva valguse lainepikkused, vaid sellele süsteemile iseloomulikud sagedused. Lahustes neeldunud valguse intensiivsuse I_n sõltuvust pealelangeva valguse intensiivsusest ja neelava keskkonna omadustest kirjeldab *Lambert-Beeri seadus*

$$I_n = I_0 e^{-\varepsilon c l}, \qquad \text{(XV, 32)}$$

kus ε on ainele iseloomulik *molaarne neeldumiskoefitsient*, l — neelava lahusekihi paksus, c — lahustatud aine molaarne kont-

sentratsioon. ε väärtused sõltuvad ka pealelangeva valguse lainepikkusest ja temperatuurist ning lahusti iseloomust. Lahjendatud lahuses ei sõltu nad lahuse kontsentratsioonist. Võrrandist (XV, 32) tuleneb suurus

$$\lg \frac{I_0}{I_n} = \varepsilon cl = E, \qquad \text{(XV, 33)}$$

mida nimetatakse lahuse *ekstinktsiooniks* ehk *optiliseks tiheduseks*. Suhet

$$\frac{I_0 - I_n}{I_0} = 1 - e^{-\varepsilon cl} = A \qquad \text{(XV, 34)}$$

nimetatakse *lahuse suhteliseks neeldumiseks*.

Lambert-Beeri seadus, mis esialgu käis tõeliste lahuste kohta, kehtib üsna täpselt ka kolloidlahustes madala dispergeeritud faasi kontsentratsiooni korral. Olulised kõrvalekaldumised võrrandist (XV, 32) esinevad jämedispergeeritud süsteemides, kus põhiosa etendavad valguse peegeldumise ja hajumise nähtused. Kontsentreeritud lahustes on kõrvalekaldumised Lambert-Beeri seadustest seotud mitmesuguste kõrvalnähtustega (assotsiatsioon, hüdrolüüs jm.). Võrrand ei sobi ka metallide soolide korral metalliliste kolloidosakeste spetsiifiliste elektromagnetiliste omaduste tõttu. Valguse neeldumine sõltub nendes väga tugevasti osakeste dispersiooniastmest, sest δ kasvades suureneb märksa metalli kolloidosakeste ekraneeriv toime valguse läbiminekule. Metallide soolide korral tuleb võrrandi (XV, 32) asemel kasutada seost, kus arvestatakse kolloidosakeste mõõtmeid:

$$I_n = I_0 e^{-\frac{\varepsilon cd}{f(r^3)}}.$$

Väga sageli jääb neelduva valguse lainepikkuse maksimum väljapoole nähtava valguse piire ning paikneb spektri ultravioletses (ergastuvad elektronnivood) või infrapunases (ergastuvad võnke- ja rotatsiooninivood) alas. Valkude ultravioletsetes neeldumisspektrites on maksimum vahemikus 2500—2800 Å ning määratud aromaatsete aminohapete iseloomuga valgu molekulis. Lineaarsete molekulidega polümeeridel on neeldumise maksimumid enamasti spektri infrapunases piirkonnas.

9. KOLLOIDLAHUSTE OPTILISED UURIMISMEETODID

Valguse hajumise, neeldumise, peegeldumise jt. nähtustel dispergeeritud süsteemides põhineb rida kolloidlahuste optilisi uurimismeetodeid, millest tähtsamatega tutvume lühidalt allpool.

a. Ultramikroskoopia

Mikroskoobi teooria näitab, et optilise mikroskoobi lahutusvõime ülempiir nähtava valguse kasutamise korral on 0,1—0,2 μm. Et kolloidosakesed on oma mõõtmetelt sellest piirist märksa väiksemad, siis pole nad tavalise mikroskoobiga nähtavad. R. Zsigmondy ja H. Siedentopf võtsid 1903. a. kasutusele seadme, mida nimetatakse *ultramikroskoobiks* ning mis võimaldab näha kolloidosakesi ja nende liikumist. Ultramikroskoop erineb tavalisest optilisest mikroskoobist vaid uuritava süsteemi valgustamise printsiibilt. Kui tavalises mikroskoobis kasutatakse läbivat valgust, mille heledal foonil näib uuritav objekt tumedana, siis ultramikroskoobis vaadeldakse süsteemi kõrvalt langevas valguses, mis vaatevälja ei valgusta. Vaatleja näeb kolloidosakesi mikroskoobi vaatevälja tumedal foonil heledate täpikestena nendel hajunud valguse tõttu. Ehkki kolloidosakeste kuju ja mõõtmeid ultramikroskoobiga vahetult määrata ei saa, on teatud arvutuste teel siiski võimalik osakeste mõõtmeid hinnata.

Kolloidosakeste mõõtmete leidmiseks määratakse esmalt ultramikroskoobiga mingis kindlas ruumalas V_0 paljude lugemite statistilise keskmisena kolloidosakeste arv $\bar{N}$. Kui dispergeeritud faasi tihedus d ja kaaluline kontsentratsioon c on teada, siis võime osakeste arvu põhjal ruumiühikus $N=\frac{\bar{N}}{V_0}$ ja üksiku osakese massi m põhjal $m=\frac{c}{N}$ avaldada osakese ruumala $V=\frac{m}{d}$. Lugedes osakesi kerakujulisteks, saab arvutada nende raadiuse $r=\sqrt[3]{\frac{3V}{4}}$, kuubikujulistel osakestel aga serva pikkuse l võrrandist $l=\sqrt[3]{V}$. Et reaalsed kolloidsüsteemid on polüdispersed, siis saame ultramikroskoopia abil leida kolloidosakeste keskmised mõõtmed. Ultramikroskoobis nähtavate kolloidosakeste mõõtmete miinimumpiir on ligikaudu 10μm.

b. Nefelomeetria

Dispergeeritud süsteemide optilist uurimisviisi, mille korral määratakse dispergeeritud osakeste poolt hajutatud valguse intensiivsus ja arvutatakse dispergeeritud faasi kontsentratsioon ning osakeste mõõtmed, nimetatakse *nefelomeetriaks*. Hajunud valguse intensiivsus on nefelomeetrilistel mõõtmistel määratud Rayleigh valemiga (XV, 31), mis $\lambda=const$ korral omandab kuju

$$I=const\cdot I_0NV^2=const\cdot I_0cV. \qquad (XV, 35)$$

Esitatud avaldises on c dispergeeritud faasi ruumalaline kont-

sentratsioon ($c=N \cdot V$). Võrrand (XV, 35) näitab, et hajunud valguse intensiivsus on võrdeline kolloidlahuse kontsentratsiooniga. Nefelomeetriliste mõõtmiste teel on võimalik määrata kolloidlahuse kontsentratsiooni või kolloidosakeste mõõtmeid. Teades I_0 ja c väärtusi, võime süsteemis hajunud valguse intensiivsuse mõõtmisandmetest arvutada võrrandi (XV, 35) põhjal kolloidosakese keskmise ruumala V. Et aga I_0 ja I absoluutväärtusi on eksperimentaalselt üsna tülikas määrata ja et see on seotud teatavate ebatäpsustega, siis eelistatakse enamasti suhtelise nefelomeetria meetodit, mille korral uuritava lahuse samba kõrguse h_1 opalestsentsi võrreldakse tuntud kontsentratsiooniga ja osakeste mõõtmetega standardlahuse samba kõrguse h_2 opalestsentsiga. Kui uuritava (c_1) ja standardlahuse (c_2) ruumalalised kontsentratsioonid on võrdsed, siis ühesuguse hajutatud valguse intensiivsuse korral lahustes võime võrrandi (XV, 35) põhjal kirjutada:

$$I_0 \cdot const \cdot c_1 V_1 h_1 = I_0 \cdot const \cdot c_2 V_2 h_2, \qquad \text{(XV, 36)}$$

kus h_1 ja h_2 on uuritava ja standardlahuse valgustatud alade kõrgused, V_1 ja V_2 — vastavalt uuritava ja standardlahuse osakese ruumala. Järelikult uuritava lahuse osakese ruumala

$$V_1 = V_2 \cdot \frac{h_2}{h_1}. \qquad \text{(XV, 37)}$$

Tehes oletusi osakeste kuju kohta, saame V_1 väärtustest arvutada kolloidosakeste mõõtmed ja dispersiooniastme. Kolloidosakese ruumala ajalise muutuse jälgimine iseloomustab kolloidlahuses kulgevaid agregaatide moodustumise protsesse. Erisuguste kontsentratsioonidega c_1 ja c_2 lahustes kolloidosakeste ühesuguste mõõtmete korral $V_1 = V_2$ ja võrrandist (XV, 36) saame leida uuritava kolloidlahuse kontsentratsiooni c_1 standardlahuse kontsentratsiooni kaudu:

$$c_1 = c_2 \cdot \frac{h_1}{h_2}. \qquad \text{(XV, 38)}$$

Hajutatud valguse intensiivsust mõõdetakse või võrreldakse standardlahuse omaga spetsiaalsete fotomeetritega või seadmetega, mida nimetatakse *nefelomeetriteks*. Nefelomeetriat rakendatakse värvitute kolloidlahuste uurimisel.

Nefelomeetria seda varianti, kus hajunud valguse intensiivsus määratakse kolloidlahust läbinud valguskiire intensiivsuse nõrgenemise järgi, nimetatakse *turbidimeetriaks* ja vastavat fotomeetrilist mõõteseadist *turbidimeetriks*. Turbidimeetrilistel mõõtmistel määratakse *keskkonna hägusus* χ:

$$\chi = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I_l}, \qquad \text{(XV, 39)}$$

kus l on lahusekihi paksus, mille läbimisel pealelangeva valguse intensiivsus I_0 kahaneb läbinud valguse intensiivsuseni I_l. Peale-

langeva valguse suhtes 90°-se nurga all hajunud valguse intensiivsus (I_{90}) on seotud hägususega järgmiselt:

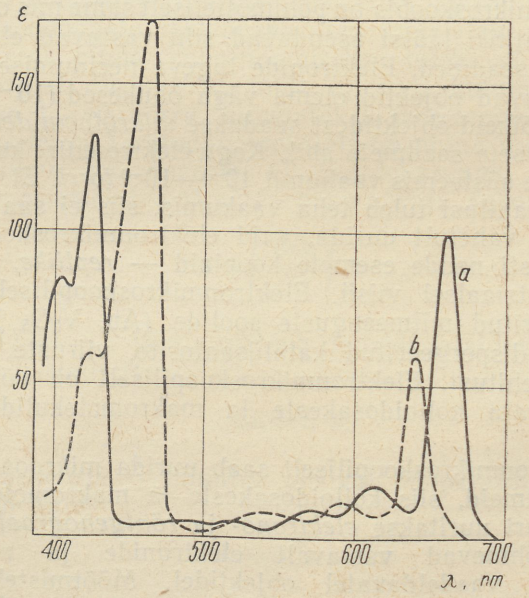
$$\chi = 16\pi I_{90}/3. \qquad \text{(XV, 40)}$$

Võrrandid (XV, 39) ja (XV, 40) on olulised kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste optiliste omaduste uurimisel.

c. Kolorimeetria ja spektrofotomeetria

Neeldunud valguse intensiivsust mõõdetakse kas mingil kindlal lainepikkusel või määratakse neeldunud valguse intensiivsuse sõltuvus lainepikkusest. Vastavaid uurimismeetodeid nimetatakse *kolorimeetriaks* ja *spektrofotomeetriaks*. Kolorimeetria põhineb Lambert-Beeri seadusel (XV, 32) ja seda rakendatakse tavaliselt värviliste lahjendatud lahuste korral. Levinuim on kolorimeetriline meetod, mille korral tuntud kontsentratsiooniga c_2 standardlahuse kihis l_2 neeldunud valguse intensiivsust võrreldakse uuritava kontsentratsiooniga c_1 lahuse mingis kihis l_1 neeldunud valguse intensiivsusega. Võrrandi (XV, 32) põhjal kehtib ühe ja sama aine lahuse (ε on sama) ning võrdse suhtelise intensiivsuse I/I_0 korral seos $c_1 l_1 = c_2 l_2$ ja uuritav kontsentratsioon määratakse võrrandist

$$c_1 = c_2 \frac{l_1}{l_2}. \qquad \text{(XV, 41)}$$



Joonis 124. α(a)- ja β(b)-klorofülli neeldumisspektrid.

Sageli mõõdetakse monokromaatses valguses suuruse I/I_0 sõltuvust valguse lainepikkusest ühe ja sama kontsentratsiooni ning lahusekihi paksuse korral. Võrrandite (XV, 32) ja (XV, 33) järgi annab see neeldumiskoefitsiendi ε (või E) sõltuvuse lainepikkusest λ, lühidalt — *neeldumisspektri.* Joonisel 124 on näitena toodud α- ja β-klorofülli neeldumisspektrid lainepikkustel 0,1—0,7 μm. Neeldumisspektrid on iseloomulikud antud ainele. Tavaliselt mõõdetakse neeldumisspektreid spektromeetritega ning sõltuvalt kasutatud monokromaatse valguse lainepikkuse intervallist eristatakse optilisi, ultraviolett- ja infrapunaseid neeldumisspektreid. Neeldumisspektrite teooria põhialused on detailsemalt esitatud aine ehituse osa II peatükis. Kolloidlahuste neeldumisspektrite mõõtmisel tuleb arvestada ka opalestsentsist tingitud parandusi. Väga sageli kasutatakse neeldumisspektreid kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste uurimisel.

d. Elektronmikroskoopia. Röntgenograafia ja elektronograafia

Võimalused kolloidsüsteemide ja kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste uurimiseks avardusid tunduvalt pärast *elektronmikroskoobi* leiutamist 1934. a. Et elektronmikroskoobis kasutatakse elektromagnetilise lainetuse asemel elektronkiirte kimpu lainepikkusega 0,02—0,05 Å, siis on tema lahutusvõime 10—15 Å. Elektronmikroskoop suurendab kuni miljon korda. Elektronkiirte käik elektronmikroskoobis on põhimõtteliselt sama mis optilises mikroskoobis. Optilisi läätsi asendavad siin vastavad elektrilised ja magnetilised seadmed. Elektronide tugeva neeldumise tõttu aines peavad uuritavad objektid olema väga õhukesed (10^{-4}—10^{-6} *cm*). Niisuguseid lõikeid objektidest saadakse *mikrotoomideks* nimetatavate spetsiaalsete seadmete abil. Kogu elektronkiire kulgemise ulatuses hoitakse süsteemis vaakumit 10^{-4}—10^{-6} *torri.* Et elektronmikroskoopilisi vaatlusi tuleb teha vaakumis, siis ei saa lahuseid ja muid objekte vahetult uurida, vaid elektronmikroskoobis vaadeldakse enamasti nende esemete koopiaid — *repliike,* mis on valmistatud spetsiaalsel viisil. Elektronmikroskoopiliselt on üksikasjalikult uuritud mitmesuguste soolide (Au, V_2O_5 jt.) moodustumist ning dispergeeritud katalüsaatorite, viiruste, makromolekulide jms. ehitust. Elektronmikroskoopiliselt on võimalik väga täpselt määrata kolloidosakeste ja makromolekulide mõõtmeid ning kuju.

Kui elektronmikroskoopiliselt saab uurida mikroosakeste välist kuju ja mõõtmeid, siis kolloidosakeste ja makromolekulide sisemist struktuuri uuritakse *elektrono-* ja *röntgenograafiliselt.* Need meetodid põhinevad vastavalt elektronide ja röntgenikiirte difraktsioonil vaadeldavatel objektidel. Mõõtmistel saadavate elektrono- ja röntgenogrammide matemaatiline analüüs võimaldab kindlaks määrata elektron- ja röntgenikiiri hajutavate tsent-

rite vastastikuse asendi uuritavas objektis. Käesolevaks ajaks on täielikult määratud paljude keerukate molekulide (penitsilliin, vitamiin B_{12}, hemoglobiin, insuliin jt.) struktuur, põhjalikult on uuritud metallide soolide ja teiste kolloidosakeste ehitust. Kõik vaadeldud meetodid on väga perspektiivsed kõrgmolekulaarsete ühendite uurimisel.

XVI. PINNANÄHTUSED JA ADSORPTSIOON

1. PINNA VABAENERGIA

Tabelis 31 toodud andmed näitavad kujukalt, kuidas aine dispergeerimisel tema pinnaenergia märgatavalt kasvab. Aine atomistlik-molekulaarse ehituse seisukohalt seletab eripinna kasvuga kaasnevat pinnaenergia suurenemist pindkihis olevate aatomite ja molekulide arvu märgatav tõus. Faasi sisemuse molekulid toimivad naaberosakestega ühesuguse tugevusega kõigis suundades, faaside piirpinnal mõjuvad aga pindkihi molekulidele nii antud faasi naabermolekulide kui ka teise faasi osakeste tõmbejõud. Pindkihi osakeste jõuväljad, mis on suunatud faasist väljapoole, jäävad seetõttu kas osaliselt või täielikult välise faasi molekulide poolt kompenseerimata ja selle tagajärjel pindkihi potentsiaalne energia suureneb. Pindkihi molekulid nagu avaldavad survet faasi sisemuse osakestele ja pind püüab omandada minimaalse võimaliku väärtuse. Vedelike korral viib see tilgakujuliste moodustiste tekkimisele. On mõistetav, et antud massiga süsteemi pinna suurendamiseks tuleb süsteemile anda juurde energiat. Seda tööd, mida on vaja kulutada pinna suurendamiseks 1 cm^2 võrra, nimetatakse *pinna vabaenergiaks* ehk *pindpinevuseks* σ. Termodünaamiliselt on pinna vabaenergia defineeritud Gibbsi vabaenergia G juurdekasvuna faasidevahelise pinna suurenemisel 1 cm^2 võrra püsiva P ja T korral:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{P,T}. \qquad \text{(XVI, 1)}$$

Võrrandi (XVI, 1) järgi avaldub faaside eralduspinna s vabaenergia G_s järgmiselt:

$$G_s = \sigma \cdot s. \qquad \text{(XVI, 2)}$$

Pinna vabaenergia G_s muutus püsival temperatuuril ja välisrõhul avaldub kujul

$$dG_s = \sigma ds + s d\sigma. \qquad \text{(XVI, 3)}$$

Viimane võrrand näitab, et vabaenergia kahanemisega seotud isevoolulised protsessid ($dG_s < 0$) viivad kas pinna ($ds < 0$) või

pindpinevuse ($d\sigma<0$) kahanemisele. Väikese eripinnaga süsteemides on G_s osatähtsus süsteemi kogu vabaenergias tühine, mistõttu pinnaenergia muutust pole vastavates protsessides vaja arvestada. Dispergeeritud süsteemides on aga G_s kõrge ja seepärast on nad termodünaamiliselt ebastabiilsed. Väikeste osakeste liitumine suuremateks agregaatideks on dispergeeritud süsteemides seega isevooluline protsess, mis viib süsteemi eripinna ($ds<0$) ja potentsiaalse energia kahanemisele. Teine pinna vabaenergiat kahandavate isevooluliste protsesside liik on *adsorptsioon*, mis on seotud süsteemi pindpinevust vähendavate ($d\sigma<0$) madala pindpinevusega ainete kogunemisega faaside piirpinnale.

Piirpindade vedelik/gaas ja vedelik/vedelik vabaenergia on eksperimentaalselt mõõdetav mitmel meetodil. Neist tähtsamad on järgmised: a) selle töö vahetu mõõtmine, mis on vajalik õhukese vedelikkile pinna ühikuliseks suurendamiseks; b) rõhu määramine, mida tuleb rakendada selleks, et suruda gaasi- või vedelikumullike peenest kapillaarist välja uuritavasse keskkonda (*Rehbinderi meetod*); c) kindla vedelikuhulga peenikesest kapillaarist väljavoolamisel tekkivate tilkade arvu ja kaalu määramine (*stalagmomeetriline meetod*); d) vedelike kapillaarsuse tõusu mõõtmine jne. Tabelis 34 on toodud mõningate vedelike pindpinevuse väärtused õhu suhtes.

Temperatuuri tõustes pindpinevus kahaneb ja kriitilisel temperatuuril, kus vedelik/auru piirpinna menisk kaob, muutub σ võrdseks nulliga. Kahe teineteises piiratult lahustuva vedeliku piirpinna pinevus $\sigma_{1,2}$ on *Antonovi reegli* kohaselt võrdne nende tasakaalus olevate faaside pindpinevuste (σ_1 ja σ_2) vahega õhu suhtes:

$$\sigma_{1,2} = \sigma_1 - \sigma_2. \qquad \text{(XVI, 4)}$$

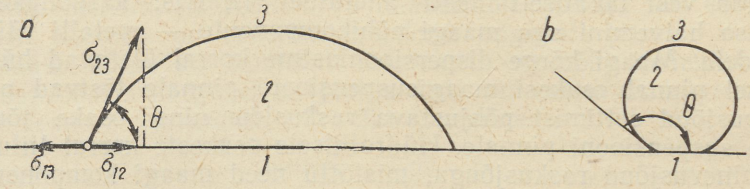
Mida väiksem on $\sigma_{1,2}$, seda paremini vedelikud vastastikku segunevad.

Tabel 34

VEDELIKE PINDPINEVUSED

Vedelik	t°, C	σ, $J/cm^2 \cdot 10^7$	Vedelik	t°, C	σ, $J/cm^2 \cdot 10^7$
Vesi	20	72,7	Etüüleeter	20	16
Elavhõbe	20	435	Inimese vereseerum	38	46
Glütseriin	20	66,0	Vedel kuld	1200	1120
Benseen	20	28,9	Vedel NaCl	811	113
Kloroform	20	27,1	Vedel hapnik	—118	17
Etüülalkohol	20	21,6	Vedel heelium	—252	0,24

Kahe eri faasi kokkupuute piirpinnale (tahke/gaas, tahke/vedelik, vedelik/gaas, vedelik/vedelik) viidud mittelahustuva vedeliku tilk võib sellel piirpinnal kas täielikult laiali valguda või säilitada enam-vähem tilga kuju. Neid kolme faasi piirpinnal esinevaid protsesse, mis samuti võivad viia piirpinna vabaenergia kahanemisele, nimetatakse *märgumisnähtusteks*. Vedelikutilga käitumine kolme faasi piirpinnal on määratud pindpinevusjõudude vahekorraga. Märgumise ulatust iseloomustab äärenurk θ, mis moodustub faaside piirpinna ja tilga pinna puutuja vahel. Kui äärenurk $\theta < 90°$, siis vedelik märgab pinda (joon. 125[a]), mittemärgava vedeliku korral $\theta > 90°$ (joonisel 125[b]). Tasakaa-



Joonis 125. Märgumisnähtused faaside piirpinnal: *1* — tahke aine; *2* — vedelik; *3* — õhk.

luseisundit faaside piirpinnal iseloomustab *Laplace-Jungi võrrand*

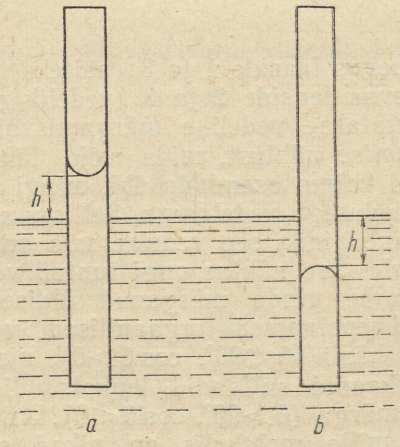
$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cdot \cos\theta \quad \text{ehk} \quad \cos\theta = \frac{\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,3}}, \qquad \text{(XVI, 5)}$$

kus $\sigma_{1,3}$ on pindpinevus faaside 1 ja 3 (näiteks tahke/gaas) piiril ja $\sigma_{2,3}$ — pindpinevus faaside 2 ja 3 (vedelik/gaas) eralduspinnal. Üldiselt kasutatakse vedelike märgamisvõime iseloomustamiseks *valikmärgamise* nähtust, mida võib täheldada siis, kui joonisel 125 toodud katses asendada õhk mingi veega mittesegunevа madalama tihedusega vedelikuga. Sellises süsteemis märgab eelistatult tahke aine pinda see vedelik, mis on polaarselt lähedasem tahkele ainele. See nähtus ongi tuntud vedelike valikmärgamisena. Tahke aine pinda märgavad üldiselt hästi madala pindpinevusega vähepolaarsed orgaanilised vedelikud. Pinda, mida vesi märgab hästi ($\theta < 90°$, $\cos\theta > 0$), nimetatakse *hüdrofiilseks* (klaas, silikaadid, sulfaadid, leukotsüüdid, tselluloos jt.); pind, mida vesi ei märga ($\theta > 90°$, $\cos\theta < 0$), on *hüdrofoobne* (orgaanilised ained, mille molekulis on pikad süsivesinikahelad, metallisulfiidid, väävel, talk, erütrotsüüdid jne.). Pinna hüdrofiilsuse mõõduks on märgumisnurga θ kõrval ka *märgumissoo-*

jus, mis hüdrofiilsete pindade korral on mõnikümmend kalorit aine ühe grammi kohta. Mõningate ainete toimel (seebid jne.), mis adsorbeeruvad hästi õhk/vesi ja vesi/tahke aine piirpinnal, kahanevad pindpinevused $\sigma_{2,3}$ ja $\sigma_{1,2}$ märgatavalt ning tahked pinnad muutuvad selle tagajärjel tunduvalt hüdrofiilsemateks. Sellel nähtusel põhineb pesemine: seebi toimel aluspinna hüdrofiilsus kasvab, orgaanilise päritoluga mustuse märgamisvõime kahaneb ja tema eemaldamine kergeneb. Praktikas laialt kasutatav pindade hüdrofobiseerimine rajaneb nende töötlemisel ainetega, mida vesi halvasti märgab (räniorgaanilised ühendid, polüvalentsete metallide seebid, parafiin jt. ühendid).

Märgumisnähtustel põhineb ka maakide rikastamine *flotatsiooni* teel, mille korral kasutatakse ära maagi koostiskomponentide erisugust veega märgumist. Sulfiidsetes metallimaakides märgab vesi tavaliselt hästi aherainet (kvarts, karbonaadid), märksa halvemini aga maagi põhikomponente — metalli väävliühendeid. Maagi kõrge dispersiooniastme korral ületavad hüdrofoobsel pinnal osakesi maagisuspensiooni pinnale tõstvad pindpinevusjõud settimist põhjustava raskusjõu ning osake tõugatakse suspensiooni pinnale. Hüdrofiilsete osakeste korral liituvad pindpinevusjõud raskusjõuga, mistõttu need maagi komponendid sadenevad kergesti süsteemist välja. Flotatsiooniprotsessi efektiivsuse suurendamiseks lisatakse lahusesse veel *flotoreagente* (ksantogenaadid), mis muudavad halvasti märguvad pinnad veel hüdrofoobsemateks.

Märgumisnähtused tahke aine/vedeliku piirpinnal kutsuvad esile ka vedelikusamba tõusu või languse vedelikus asetsevas



Joonis 126. Vedelike kapillaarne tõus (a) ja langus (b).

kapillaaris (joonis 126) ja määravad õhk/vedeliku piirpinna (meniski) kuju. Vedelikusamba h kaal kapillaaris on tasakaalustatud pindpinevusjõuga kolme faasi piirpinnal. Seega võime kirjutada, et

$$2\pi r\sigma = \pi r_k^2 hgd,$$

millest

$$h = \frac{2\sigma}{r_k dg}, \qquad \text{(XVI, 6)}$$

kus r_k on kapillaari raadius ja d vedeliku tihedus. Vedelike kapillaarne käitumine ja sellega seotud meniski nõgusus või kumerus on põhjuseks, miks tasakaaluline aururõhk kumerate või nõgusate pindade korral erineb vedeliku tasakaalulisest aururõhust p_s siledal pinnal. Jooniselt 126 ilmneb, et nõgusal pinnal (a) toimib pindkihi molekul suurema arvu naabermolekulidega kui kumeral pinnal. Seetõttu on vedeliku molekulil nõgusalt pinnalt raskem aurufaasi minna kui kumeralt meniskilt. Aururõhk vedeliku pinnal kapillaaris kõrgusel h (joonis 126) on vastavalt hüpsomeetrilise seaduse võrrandile (XV, 22) järgmine:

$$p_h = p_s - d_a gh \quad \text{ja}$$

$$\ln \frac{p_s}{p_h} = \frac{Mgh}{RT},$$

kus M on vedeliku molekulmass ja d_a — aurufaasi tihedus. Paigutades saadud avaldisse võrrandi (XVI, 6), saame:

$$\ln \frac{p_s}{p_h} = \frac{2\sigma Mg}{RTr_k gd} = \frac{2\sigma V_m}{RTr_k}, \qquad \text{(XVI, 7)}$$

kus V_m on vedeliku mooli ruumala. Viimast avaldist nimetatakse *W. Thomsoni (Kelvini) võrrandiks*. Kapillaari raadius r_k on seotud meniski kõverusraadiusega r võrrandiga

$$r_k = r \cos \theta,$$

pindpinevusjõud vedeliku/gaasi piirpinnal aga võrrandi (XVI, 5) kohaselt märgumisnurgaga θ:

$$\sigma_{2,3} \cos \theta = \sigma_{1,3} - \sigma_{1,2} = \sigma.$$

Seega omandab avaldis (XVI, 7) pärast asendamist $p_h = p_r$ kuju

$$\ln \frac{p_s}{p_r} = -\frac{2\sigma_{2,3} \cdot V_m}{RTr}. \qquad \text{(XVI, 8)}$$

Miinusmärk võrrandis (XVI, 8) on tingitud sellest, et nõgusale meniskile vastab kapillaarsel tõusul ($h > 0$) raadiusvektor r, mis on suunatud gaasifaasi ($r < 0$). Võrrand (XVI, 8) kehtib ka vedelike tilkade korral. Thomsoni võrrandist (XVI, 8) järeldub,

et nõgusa pinna korral ($r<0$) on tasakaaluline aururõhk madalam kui siledal ($p_h<p_s$) ja kumeral pinnal ($r>0$) $p_h>p_s$. Erinevus aururõhkude p_s ja p_r väärtustes muutub märgatavaks kõverusraadiuse $r\leqslant 10^{-6}$ *cm* korral, kus ta ulatub 10%-ni. See on põhjuseks, miks suletud süsteemis suurte ja väikeste tilkade koosesinemise korral kõrgema aururõhuga väikesed tilgad destilleeruvad aurufaasi kaudu suurtesse tilkadesse, mille tasakaaluline aururõhk on madalam. Võrrand (XVI, 8) seletab ka aurude kondenseerumist vedelikuks peenikestes kapillaarides (vedelik märgab kapillaari seinu) madalama aururõhu p_r juures kui suurel tasasel pinnal. Kirjeldatud nähtust nimetatakse *kapillaarseks kondensatsiooniks* ja ta omab suurt tähtsust aurude adsorptsioonil poorsetel ainetel. Mittemärgava vedeliku korral kondenseeruvad aurud tasase pinnaga võrreldes kõrgemal rõhul ($p_r>p_s$).

3. ADSORPTSIOON

Võrrandist (XVI, 3) järeldus, et süsteemi pinna vabaenergiat vähendavad peale pinna kahanemise ka kõik need protsessid, mille tagajärjel pindpinevus σ väheneb. Pindpinevuse kahanemine süsteemis temperatuuri ja muude välisjõudude konstantsuse korral on võimalik ainult pindkihi koostise muutuse tagajärjel. Puhtas vedelikus, kus faasi sisemuse ja pindkihi keemiline koostis on sama, on võrrandi (XVI, 2) kohaselt pinnaenergia kahanemise ainsaks võimaluseks pinna suuruse vähendamine ($ds<0$). Lahustes või vedeliku/gaasi (vedeliku) ja tahke aine/gaasi (vedeliku) piirpinnal võib pindkihi koostis muutuda süsteemi mingi komponendi kontsentreerumise tõttu pindkihti, mille tagajärjel σ kahaneb. Süsteemi mistahes koostiskomponendi isevoolulist kontsentratsiooni muutust pindkihis faaside sisemuse kontsentratsiooni suhtes nimetatakse *adsorptsiooniks*. Faaside eraldus-pinnale kogunevad adsorptsiooni tagajärjel need komponendid, millel puhtal kujul on märksa madalam pindpinevus kui antud faasi moodustava puhta aine pindkihil.

Adsorptsioon võib põhimõtteliselt esineda mistahes piirpindadel. Seda faasi, mille pinnal adsorptsioon toimub, nimetatakse *adsorbendiks*, adsorbeeruvat ainet aga *adsorbaadiks* ehk *adsorptiiviks*. Kui adsorptsiooniprotsess kandub üle faasi sisemusse (näiteks gaaside neeldumine vedelikes või tahketes ainetes), siis nimetatakse nähtust *absorptsiooniks*. Adsorbeerunud aine hulka väljendatakse tavaliselt pindkihi ja faasi sisemuse kontsentratsioonide vahena pinna 1 cm^2 kohta:

$$\Gamma_i=\frac{n_i^v-n_i^s}{s}, \qquad \text{(XVI, 9)}$$

kus n_i^v ja n_i^s on vaatlusaluse komponendi moolide arvud vastavalt faasi sisemuses ja pindkihis, väljendatud ühe ja sama ruumala kohta. Γ_i nimetatakse vastava komponendi *pindliiaks*. Γ_i mõõtühikuks on *mool/cm²*. Kui adsorbendi pinna suurus pole teada, siis väljendatakse adsorptsiooni hulk 1*g* adsorbendi kohta ja Γ_i väljendatakse ühikutes *mool/g*.

Nagu eespool näidatud, on adsorptsiooni füüsikaliseks põhjuseks adsorbendi pindkihi molekulide kompenseerimata molekulaarjõudude välja olemasolu, mis viib adsorbendi- ja adsorbaadiosakeste vastastikuse toime tõttu adsorptsioonilise sideme tekkimisele. Need jõud võivad olla kas nõrgad molekulidevahelised van der Waalsi või tugevad keemilise sideme (iooniline, kovalentne, koordinatiivne) jõud. Van der Waalsi jõudude toimel tekkinud adsorptsioonilise sideme energia on väike (5—10 *kcal/mool*) ja niisugust adsorptsiooniliiki nimetatakse *füüsikaliseks adsorptsiooniks*. Keemilise sideme tekkimine adsorbaadi ja adsorbendi pinna vahel põhjustab aine *aktiveeritud adsorptsiooni* ehk *kemosorptsiooni*. Füüsikaline adsorptsioon on pöörduv, kemosorptsioon aga tavaliselt mittepöörduv protsess. Et adsorptsiooniprotsessis adsorbaadi molekuli liikumise vabadusastmete arv kahaneb, siis peale vabaenergia vähenemise ($dG<0$) on adsorptsioon seotud ka entroopia kahanemisega ($dS<0$). Järelikult võrrandi $dG=dH-TdS$ (VI, 21) kohaselt peab adsorptsioonil entalpia kahanema ($dH<0$). Seega on adsorptsioon alati seotud soojuse eraldumisega (eksotermiline protsess).

Ehkki kemosorptsiooni ja füüsikalise adsorptsiooni vahel selged piirid puuduvad, võib neid järgmiste kriteeriumide alusel siiski eristada:

1) füüsikalise adsorptsiooni soojusefekt on võrreldav aurude kondenseerumisel vedelikuks eralduva kondensatsioonisoojusega ja moodustab ligikaudu 5—10 *kcal/mool*. Kemosorptsiooni soojusefekt on lähedane keemilise reaktsiooni soojusefektile (mõnikümmend *kcal/mool*);

2) kemosorptsioon on keemilise reaktsioonina seotud aktiveerimisenergiaga ning kulgeb seetõttu märgatava kiirusega vaid suhteliselt kõrgetel temperatuuridel. Füüsikaline adsorptsioon ei nõua aktiveerimisenergiat ja toimub küllalt kiiresti ka madalatel temperatuuridel;

3) kemosorptsioon on selektiivne protsess, mis sõltub antud adsorbaadi korral oluliselt adsorbendi keemilisest loomusest. Kemosorptsioon lõpeb alati monomolekulaarse adsorptsioonilise kihi moodustumisega. Füüsikaline adsorptsioon kulgeb mistahes adsorbentidel ning võib olla *polümolekulaarne*. Kemosorptsioon on seotud elektronide üleminekuga adsorbendi ja adsorbaadi vahel, füüsikaline adsorptsioon aga mitte.

Et kolloidkeemilistes nähtustes on kõige tähtsamad füüsikalise adsorptsiooni protsessid, pööratakse siinkohal tähelepanu ees-

kätt nendele küsimustele. Adsorptsioon kulgeb nii vedelike kui ka tahkete ainete pindadel, viimased on aga alati struktuurilt ja energeetiliselt ebaühtlased, mistõttu adsorptsiooninähtused on seal komplitseeritumad. Et vedelikel on adsorptsioonist tingitud vabaenergia kahanemine võrdlemisi täpselt eksperimentaalselt mõõdetav, siis põhiseosed adsorptsiooni iseloomustavate suuruste ja pinna vabaenergia muutuse vahel on vedelike piirpindadel tunduvalt täpsemini kontrollitavad kui tahkete pindade korral.

4. GIBBSI ADSORPTSIOONIVÕRRAND

Kvantitatiivse sõltuvuse pinna vabaenergia muutuse ja adsorptsiooni ning lahuse koostist iseloomustavate suuruste vahel tuletas J. W. Gibbs (1875—1878) piirpinna lahus/gaas jaoks. Selle võrrandi tuletamise viise on palju, siinkohal aga lähtume vaadeldava süsteemi Gibbsi vabaenergiast G. Analoogiliselt võrrandiga (XV, 4) on reaalses süsteemis, kus pinna vabaenergia võib protsesside tagajärjel muutuda, otstarbekohane väljendada ka summaarne vabaenergia pindkihi (G_s) ja faasi sisemuse (G_v) vabaenergiate summana: $G=G_v+G_s$. Olgu püsival rõhul ja temperatuuril võetud uuritav süsteem kahekomponendiline, mis sisaldab lahustatud ainet (indeks 2) ja lahustit (indeks 1). Arvestades asjaolu, et võrrandi (VII, 7) põhjal kahekomponendilises süsteemis $G_v=n_1\mu_1+n_2\mu_2$ ja võrrandi (XVI, 2) kohaselt $G_s=\sigma\cdot s$, omandab G avaldis järgmise kuju:

$$G=\sigma s+n_1\mu_1+n_2\mu_2.$$

Selle diferentseerimisel saame:

$$dG=\sigma ds+sd\sigma+n_1d\mu_1+\mu_1dn_1+n_2d\mu_2+\mu_2dn_2.$$

Süsteemides, kus pinnanähtused etendavad olulist osa, on G peale rõhu, temperatuuri ja koostise ka pinna s funktsioon, seega $G=G(P, T, s, n_i)$ ja tema täistuletis võrrandeid (VI, 42) ja (XVI, 1) arvestades on

$$dG=VdP-SdT+\sum_{i=1}^{k}\mu_idn_i+\sigma ds. \qquad \text{(XVI, 10)}$$

Meie poolt valitud kahekomponendilise süsteemi jaoks omandab võrrand (XVI, 10) $P, T=const$ korral kuju

$$dG=\sigma ds+\mu_1dn_1+\mu_2dn_2.$$

Uuritava süsteemi jaoks kirjutatud mõlema dG avaldise võrdlemine näitab, et

$$sd\sigma+n_1d\mu_1+n_2d\mu_2=0. \qquad \text{(XVI, 11)}$$

Vaadeldes lahust koosnevana kahest osast — pindkihist kompo-

nentide moolide arvuga n_1^s ja n_2^s, ning faasi sisemusest vastavate moolide arvuga n_1^v ja n_2^v, võime lahuse sisemuse jaoks võrrandi (XVI, 11) põhjal kirjutada:

$$n_1^v d\mu_1 + n_2^v d\mu_2 = 0.$$

Sellest avaldisest tuleneb, et

$$d\mu_1 = -\frac{n_2^v}{n_1^v} d\mu_2.$$

Paigutades viimase avaldise võrrandisse (XVI, 11), mis on teisendatud ainult pindkihi jaoks, saame:

$$s d\sigma + \left(n_2^s - \frac{n_1^s n_2^v}{n_1^v}\right) d\mu_2 = 0$$

ja

$$-\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2^s - n_1^s n_2^v / n_1^v}{s}. \qquad \text{(XVI, 12)}$$

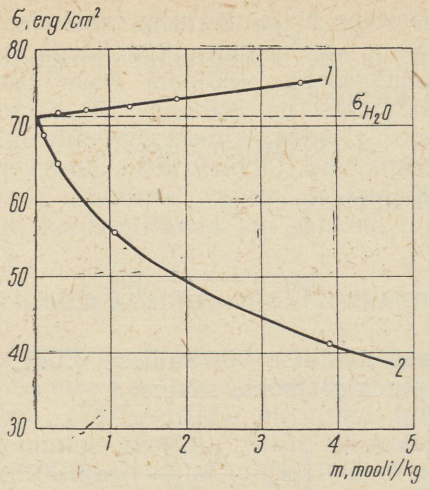
Võrrandis (XVI, 12) on n_2^s lahustatud aine moolide arv, mis on seotud n_1^s mooli lahustiga pindkihis, $n_1^s n_2^v / n_1^v$ — aine moolide arv, mis on seotud n_1^s mooli lahustiga lahuse sisemuses. Sisuliselt tähistab võrrandi (XVI, 12) parem pool lahustatud aine kontsentratsiooni liiga pinnaühiku kohta ja kooskõlas avaldisega (XVI, 9) on see võrdne Γ_2-ga. Järelikult

$$\Gamma_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}. \qquad \text{(XVI, 13)}$$

Avaldist (XVI, 13) nimetatakse *Gibbsi adsorptsioonivõrrandiks.* Lahjendatud lahustes, kus lahustatud aine käitumist võib esimeses tähenduses vaadelda ideaalsena, on avaldise (VII, 22) alusel $d\mu_2 = RT\, d \ln c_2$ ja

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT}\frac{d\sigma}{dc_2} \quad \text{ehk} \quad \Gamma_i = -\frac{c_i}{RT}\frac{d\sigma}{dc_i}. \qquad \text{(XVI, 14)}$$

Kontsentreeritud lahuste korral tuleb kontsentratsioonide asemel kasutada võrrandis (XVI, 14) aktiivsusi. Gibbsi adsorptsioonivõrrand leidis veenva eksperimentaalse tõestuse J. W. McBaini ja nõukogude teadlase A. N. Frumkini töödes, kes võrdlesid katseliselt määratud ja võrrandist (XVI, 14) arvutatud suurusi Γ_i ja $\frac{d\sigma}{dc_i}$.



Joonis 127. Vesilahuste pindpinevuse sõltuvus pindinaktiivse aine sahharoosi (*1*) ja pindaktiivse aine võihappe (*2*) kontsentratsioonist.

Suurust $-\frac{d\sigma}{dc}$* nimetatakse Gibbsi võrrandis *pindaktiivsuseks.* Gibbsi auks nimetati see *gibbsiks.* Tema ühikuks on *erg·cm/mool.* Võrrandist (XVI, 14) järeldub, et kui lahustatud aine vähendab pindpinevust, siis $\frac{d\sigma}{dc_i}<0$ ja $\Gamma_i>0$ ning vastava aine adsorptsioon on positiivne. Niisuguseid aineid nimetatakse *pindaktiivseteks.* Ained, mis antud pinnal adsorbeeruvad negatiivselt, on *pindinaktiivsed* ja nad põhjustavad pindpinevuse suurenemist. Pindinaktiivsete ainete korral $\frac{d\sigma}{dc_i}>0$ ja vastavalt võrrandile (XVI, 14) $\Gamma_i<0$, s. t. pindkihis on adsorbeerunud aine kontsentratsioon madalam kui lahuse sisemuses. Võib juhtuda, et lahustatud aine ei avalda mõju pindpinevusele, s. t. $\frac{d\sigma}{dc_i}=0$, seega ka $\Gamma_i=0$. Üldiselt on pindaktiivsed ained madalama pindpinevusega kui vastav lahusti ja enamasti lahustuvad nad antud kesk-

---

* Tuleb arvestada, et suurus $\frac{d\sigma}{dc}$ on osatuletis, mis tegelikult tuleks kirjutada kujul $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_{P,\,T,\,s}$.

konnas halvasti. Vesilahustes on tüüpilised pindaktiivsed ained pikkade süsivesinikahelatega rasvhapped ja nende soolad (seebid), amiinid, kõrgmolekulaarsed alkoholid jt. ühendid. Kõikide nende ainete molekulide ehituse iseärasuseks on see, et nad koosnevad hüdrofiilsest polaarsest rühmast (—OH, —NH_2, —COOH, —SH jt.) ning pikast süsivesinikahelast või aromaatsest radikaalist. Pindinaktiivsed ained on näiteks anorgaanilised soolad, leelised ja happed. Need ühendid lahustuvad vees enamasti hästi, nende molekulides ei esine hüdrofoobseid komponente, nad dissotsieeruvad elektriliselt laetud ioonideks, mis hüdraatuvad tugevasti. Suhkrud pindpinevusele vesilahuses praktiliselt mõju ei avalda ($\Gamma_i \sim 0$).

Graafilist sõltuvust $\sigma = f(c_i)$ mingil konstantsel temperatuuril nimetatakse *pindpinevuse isotermiks* (joonis 127). Seda saab lihtsasti koostada pindpinevuse kontsentratsioonist sõltuvuse katseandmete põhjal. Pindpinevuse isotermi järgi saab võrrandi (XVI, 14) abil koostada uuritava aine *adsorptsiooniisotermi* $\Gamma_i = f(c_i)$.

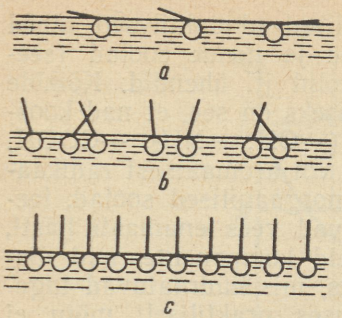
5. ADSORBSETE KIHTIDE EHITUS

Et tüüpiliste pindaktiivsete ainete molekulid koosnevad alati polaarsest rühmitusest ja hüdrofoobsest süsivesinikradikaalist, siis püüavad nende ainete molekulid omandada adsorbses kihis teatud kindla orientatsiooni. Vesilahuste piirpinnal adsorbeerunud molekuli hüdrofiilne polaarne rühmitus tõmmatakse lahusesse tema tugeva vastastikuse toime tõttu veega, hüdrofoobne molekuli osa on aga orienteeritud vesilahusega piirnevasse gaasifaasi või mõnda teise, veest vähem polaarsesse vedelikku. Niisuguse adsorbse kihi osakeste teatud kindlasuunalise orientatsiooni tagajärjel väheneb tunduvalt külgnevate faaside piirpinna vabaenergia ja suureneb süsteemi termodünaamiline stabiilsus.

Adsorbeerunud molekulide madala pindkontsentratsiooni korral takistab soojusliikumine molekulide korrapärast paigutust, mistõttu nad paiknevad korrapäratult ja süsivesinikradikaalid asetsevad peaaegu horisontaalselt lahuse pinnal (joonis 128a). Sellise ehitusega adsorbne kiht meenutab *«kahedimensioonilist gaasi»*, milles suurte kauguste tõttu adsorbeerunud molekulide vahel osakeste vastastikune toime peaaegu puudub. Nagu ilmneb joonise 127 kõveralt 2, on niisugusel juhul adsorptsioonist tingitud pindpinevuse langus $\Delta\sigma$ võrdeline lahuse kontsentratsiooniga. Seega võime kirjutada:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = kc,$$

kus σ_0 on puhta lahusti pindpinevus ($c = 0$) ja σ — selle lahuse



Joonis. 128. Pindaktiivse aine molekulide orientatsioon adsorbses kihis.

pindpinevus, mille kontsentratsioon on c. Saadud võrrandi diferentseerimine annab

$$-d\sigma = k\,dc.$$

Selle seose paigutamisel Gibbsi adsorptsioonivõrrandisse saame:

$$\Gamma = \frac{c}{RT}\frac{kds}{dc} = \frac{kc}{RT} = \frac{\Delta\sigma}{RT}. \qquad \text{(XVI, 15)}$$

Tähistades kahedimensioonilise gaasi võrrandis 1 mooli adsorbeerunud aine poolt hõivatud pindala s_m-ga, saame avaldada pindliia Γ kujul

$$\Gamma = \frac{1}{s_m}. \qquad \text{(XVI, 16)}$$

Võrrandite (XVI, 15) ja (XVI, 16) ühendamine annab

$$\frac{1}{s_m} = \frac{\Delta\sigma}{RT} \quad \text{ehk} \quad \Delta\sigma s_m = RT. \qquad \text{(XVI, 17)}$$

Saadud võrrand (XVI, 17) on ideaalse gaasi olekuvõrrandi (III, 13) kahedimensiooniline analoog, kus $\Delta\sigma$ on vastav pindrõhk ja s_m — kahedimensiooniline ruumala, s. t. ühe mooli adsorbeerunud aine pindala. Võrrand (XVI, 17) kirjeldab piisava täpsusega ainult pinnal horisontaalselt paiknevate molekulide käitumist ja näitab, et adsorbeerunud molekulid antud pindkontsentratsiooni korral avaldavad seda suuremat pindrõhku, mida suurem on nende pindala. See võrrandist (XVI, 17) tulenev järeldus on hästi kooskõlas M. Traube poolt 1891. a. avastatud seaduspärasusega, mille kohaselt orgaaniliste ühendite lahjades lahustes ühendi pindaktiivsus — $\frac{d\sigma}{dc}$ kasvab 3—3,5 korda süsivesinikradikaali pikenemisel ühe —CH_2-rühma võrra. Seda seaduspärasust nimetatakse *Traube reegliks.*

Kui pindaktiivse aine kontsentratsioon lahuses veel kasvab, suureneb kiiresti ka pindkihi kontsentratsioon ja tugevneb adsor-

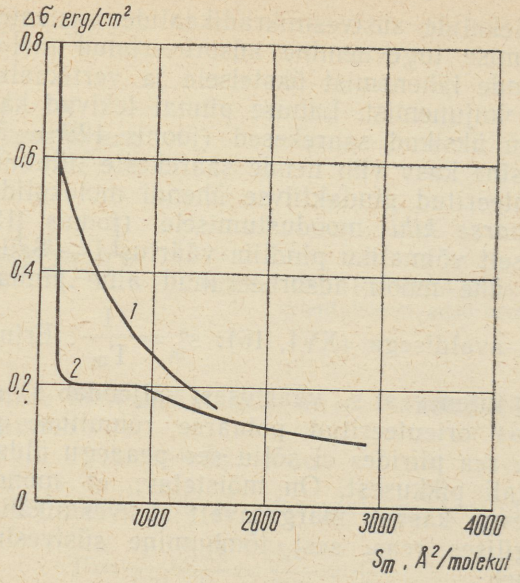
beerunud molekulide süsivesinikradikaalide vastastikune tõmbumine. Tõmbumise tugevnemine adsorbeerunud molekulide vahel soodustab nende lähenemist üksteisele ja vertikaalsele lähedase orientatsiooni kujunemist. Lahuse pinnal tekivad kahedimensioonilise vedeliku üksikud saarekesed (joonis 128b). Pindkontsentratsiooni edasine kasv viib nende saarekeste liitumisele ja vertikaalselt orienteeritud pindaktiivse ühendi molekulidest koosneva *monomolekulaarse kihi* moodustumisele (joonis 128c), millele vastab piiriliselt võimaliku pindliia väärtus Γ_m. Sellise ehitusega pindkihis on ühe mooli adsorbeerunud aine pindala s_m^0 leitav analoogiliselt avaldisega (XVI, 16): $s_m^0 = \frac{1}{\Gamma_m}$. Erinevalt võrrandist (XVI, 16) tulenevast s_m väärtusest väljendab s_m^0 sisuliselt vaid lahuse suunas orienteeritud polaarse rühmituse pindala ning homoloogilise rea piirides ei sõltu see peaaegu üldse enam süsivesinikradikaali pikkusest. On mõistetav, et monomolekulaarse pindkihi tugevus kasvab märgatavalt süsivesinikahela pikenemisel homoloogilises reas, sest tõmbumine süsivesinikradikaalide vahel tugevneb.

Monomolekulaarsete kihtide omadusi on põhjalikult uuritud (I. Langmuir, P. A. Rehbinder jt.) ning vastavate Γ_m mõõtmisandmete alusel on määratud paljude pindaktiivsete ühendite molekulide mõõtmed. Jagades eksperimentaalselt leitud ühe mooli adsorbeerunud aine pindala s_m^0 Avogadro arvuga N_A, saame määrata ühe molekuli kohta tuleva pindala s_0 pindkihis. Valkude ja fermentide monomolekulaarsete kihtide uurimine võimaldab määrata nende molekulmassi adsorbeerunud ühendite poolt avaldatava pindrõhu $\Delta\sigma$ järgi. Mõningate ainete jaoks on molekuli pindala väärtused esitatud tabelis 35.

Tabel 35

MOLEKULI PINDALAD ADSORBSES KIHIS

Homoloogiline rida	Polaarne rühm	s_0, Å^2
Rasvhapped	—COOH	20,5
Amiidid	—$CONH_2$	20,5
Alkoholid	—CH_2OH	21,6
Fenoolid	—C_6H_4OH	24,0
Nitriilid	—CN	27,7
Kolesterool	—	40,8
Klorofüll	—	80—100



Joonis 129. Pindrõhu sõltuvus molekuli poolt hõivatud pindalast: *1* — lauriinhape; *2* — müristiinhape ($C_{13}H_{27}COOH$).

Adsorbeerunud ainete pindkihte uuritakse *pindkaaludeks* nimetatavate spetsiaalsete seadmetega. Nende abil mõõdetakse adsorbse kihi poolt avaldatava rõhu sõltuvust pinna suurusest. Joonisel 129 on kujutatud kindla ainehulga poolt hõivatud pindkile pindala sõltuvus pindrõhust. Neid kõveraid nimetatakse pindkihi isotermideks. Lauriinhappe $C_{11}H_{23}COOH$ isoterm (1) meenutab ideaalse gaasi isotermi: kondenseeritud monomolekulaarset kihti siin ei moodustu. Kõveral 2, mis iseloomustab $C_{13}H_{27}COOH$ pindkihti, esineb teatud rõhul ($\Delta\sigma \sim 0{,}2$ *erg/cm²*) seisak. See seisak on sarnane reaalse gaasi isotermil aurude vedelikuks kondenseerumisest tingitud platooga (joonis 129) ja vastab kahedimensioonilise gaasi kondenseerumisele pindkileks. Pindrõhu järsu tõusu ala iseloomustab tihedat monomolekulaarset pindkilet.

Laias kontsentratsioonide vahemikus iseloomustab pindpinevuse kahanemise $\Delta\sigma$ sõltuvust kontsentratsioonist empiirilise päritoluga *B. A. Szyszkowski võrrand* (1908)

$$\Delta\sigma = b \ln\left(\frac{c}{A}+1\right), \qquad \text{(XVI, 18)}$$

kus b ja A on pindaktiivse aine iseloomust sõltuvad konstandid, mis määratakse katseandmetest. Eriti hästi kehtib võrrand (XVI,

18) rasvhapete vesilahuste korral. Konstant A muutub pindaktiivsete ainete homoloogilises reas kooskõlas Traube reegliga 3—3,5 korda üleminekul rea ühelt liikmelt teisele, konstant b aga on iseloomulik antud homoloogilisele reale ega muutu rea piirides. Võrrandi (XVI, 18) teoreetilise põhjenduse andis I. Langmuir, kes näitas, et konstant b on seotud piirilise adsorptsiooniga Γ_m järgmiselt:

$$b = RT\,\Gamma_m = \frac{RT}{N_A s_0}.$$

Viies Szyszkowski võrrandisse paranduse adsorbeerunud molekulide pindala ja osakeste vastastikuse toime kohta adsorbses kihis (a), saame pindkihi oleku võrrandiks avaldise

$$\left(\Delta\sigma + \frac{a}{s_m^2}\right)\left(s_m - s_m^0\right) = RT, \qquad \text{(XVI, 19)}$$

mis on van der Waalsi võrrandi analoog. Võrrandi (XVI, 19) tuletas A. N. Frumkin.

6. GAASIDE ADSORPTSIOON TAHKETEL AINETEL

Gaaside ja aurude adsorptsioon tahketel adsorbentidel on väga suure tähtsusega heterogeense katalüüsi protsessides, gaaside adsorptsioonilisel eraldamisel, puhastamisel, analüüsimisel (gaasikromatograafia) jne. Võrreldes vedelike pinnaga, on adsorptsioon tahketel ainetel märgatavalt keerukam protsess, sest tahkel pinnal on alati ebaühtlased adsorptsioonilised omadused. Heterogeensest katalüüsist on hästi teada nn. katalüsaatorite mürgistumise nähtus, mille korral katalüsaatorite adsorptsiooniline aktiivsus langeb sageli mitu korda adsorbendi pinna tühise murdosa kattumise tõttu ainetega, millel on väga kõrge adsorptsioonivõime (H_2S, As ühendid jt.). Adsorbendi pinna energeetilise ebaühtluse tõttu võib pinna mõningate tsentrite ja adsorbaadi molekulide vahel moodustuda tugev kemosorptsiooniline side, pinna teistel aladel aga nõrk füüsikalise adsorptsiooni side. Tahke pinna niisugused omadused on põhjuseks, miks esimeste gaasiportsjonite adsorbeerumisel on soojusefekt ΔH suur, pinna edasisel täitumisel adsorbeerunud molekulidega ΔH aga kahaneb märgatavalt. Õeldu aitab mõista, miks adsorptsiooninähtuste üldise teooria loomine reaalsete pindade jaoks on väga raske ülesanne. Asja lihtsustamiseks on võetud kasutusele teatud kindlad, üsna lihtsad pindkihi mudelid ja nende jaoks on välja töötatud konkreetsed adsorptsiooniteooriad. Nii vedelike pinnal kui ka tahketel adsorbentidel on adsorptsiooni iseloomustamise peamiseks seoseks adsorbeerunud aine hulga sõltuvus

selle aine rõhust või kontsentratsioonist gaasifaasis. Püsival temperatuuril väljendatud sõltuvust $\Gamma_i = f(p_i)$ või $\Gamma_i = f(c_i)$ nimetatakse *adsorptsiooniisotermiks*.

Adsorptsiooniisoterme on võrdlemisi palju, ühed neist on tuletatavad teoreetiliste kujutluste põhjal, teised aga on saadud empiiriliselt eksperimentaalsetest andmetest. Analüüsime mõningate tähtsamate isotermide omadusi, nende kasutusalasid ja neist tulenevaid olulisemaid järeldusi.

Lihtsaim on *Henry isoterm*

$$c_a = kc, \qquad \text{(XVI, 20)}$$

kus c_a on aine pindkontsentratsioon, k — antud komponendi adsorptsiooniprotsessi tasakaalukonstant, c — adsorbeeruva aine kontsentratsioon gaasifaasis. Henry isoterm kirjeldab adsorptsiooni ideaalselt ühtlasel pinnal ning kujutab endast adsorbeeruva komponendi jaoks jaotusseadust gaasifaasi ja tahke pinna vahel. Gaasifaasi madala rõhu korral võime adsorbeerunud aine pindkontsentratsiooni c_a asendada pindliiaga Γ. Lugedes gaasi käitumise ideaalseks, võime võrrandi (III, 13) põhjal avaldada $c = \frac{p}{RT}$, mis pärast võrrandisse (XVI, 20) paigutamist annab $T = const$ korral

$$\Gamma = k\frac{p}{RT} = Kp. \qquad \text{(XVI, 21)}$$

Võrrand (XVI, 21) näitab, et madalate rõhkude korral on adsorptsioon võrdeline rõhuga gaasifaasis. Võrrandi (XVI, 20) teisendamisel tehtud eeldused ei luba Henry isotermi rakendada laiema kontsentratsioonide vahemiku jaoks.

I. Langmuir esitas 1915.—1918. a. monomolekulaarse adsorptsiooni teooria ja tuletas *Langmuiri* nime kandva *adsorptsiooniisotermi*. Ta lähtus järgmistest eeldustest:

1) adsorptsiooni põhjustavad valents- või molekulaarjõud ning formaalselt on adsorptsioon vaadeldav keemilise reaktsiooni analoogina, mis lakkab vastavate jõudude küllastumise järel. Adsorptsioon lõpeb monomolekulaarse kihi moodustumisega, millele vastab piiriline adsorptsioon Γ_m;

2) adsorptsioon toimub adsorbendi pinna aktiivsetel tsentritel, milleks on pinna mehaanilised ja kristallograafilised ebaühtlused. Adsorptsioon neis tsentrites on lokaliseeritud, adsorbaadi molekul ei saa migreeruda mööda adsorbendi pinda, kuid võib tsentrilt lahti rebeneda ning taas gaasifaasi minna. Molekuli viibimist aktiivses tsentris iseloomustab tema eluiga;

3) adsorbeerunud osakeste vastastikune toime adsorbses kihis puudub.

Et adsorptsioon saab Langmuiri kujutluste järgi olla vaid monomolekulaarne, siis adsorptsiooniprotsessi kiirus v_a on võr-

deline adsorbeeruva aine rõhuga gaasifaasis ning adsorbendi vaba pinna osaga $1-\theta$, kus $\theta=\Gamma/\Gamma_m$. Järelikult

$$v_a=k_a p(1-\theta),$$

kus k_a on võrdetegur. Üheaegselt adsorptsiooniga kulgeb ka adsorbendi pinnalt adsorbeerunud aine desorptsioon, mille kiirus on võrdeline adsorbaadi poolt hõivatud pinnaosaga θ:

$$v_d=k_d\theta,$$

kus k_d on võrdetegur. Adsorptsioonilise tasakaalu tingimustes $v_a=v_d$ ja

$$k_a p(1-\theta)=k_d\theta.$$

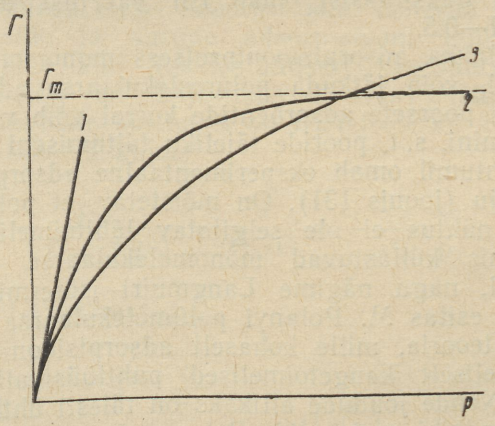
Siit saame avaldada *pinna täitumisastme* θ:

$$\theta=\frac{\Gamma}{\Gamma_m}=\frac{k_a p}{k_a p+k_d}=\frac{p}{p+k_d/k_a}=\frac{p}{p+k}.$$

Sellest tuleneb järgmine Langmuiri adsorptsiooniisotermi kuju:

$$\Gamma=\Gamma_m\frac{p}{p+k}. \qquad \text{(XVI, 22)}$$

Võrrand (XVI, 22) on graafiliselt kujutatud joonisel 130. Viimasest võrrandist ja ka jooniselt 130 ilmneb, et väga madalate adsorbeeruva gaasi rõhkude piirkonnas, kus $p \ll k$, nõuab Langmuiri isoterm rõhu suurenedes Γ lineaarset kasvu: $\Gamma=\Gamma_m\cdot\frac{p}{k}=$ $=const\cdot p$. Viimane avaldis ühtib sisult Henry adsorptsiooniisotermiga (XVI, 21). Teiselt poolt, kõrgete rõhkude piirkonnas, kus



Joonis 130. Adsorptsiooniisotermid: *1* — Henry; *2* — Langmuiri; *3* — Freundlichi isoterm.

$p \gg k$, lakkab Γ võrrandi (XVI, 22) kohaselt sõltumast rõhust ning läheneb Γ_m-le (läheneb joonisel 130 märgitud punktiirjoonele).

Langmuiri adsorptsiooniisoterm sobib suhteliselt hästi katseandmete kirjeldamiseks madalate ($\theta < 0{,}2$) ja kõrgete ($\theta > 0{,}8$) pindkontsentratsioonide korral, vahepealses alas aga nõuab võrrand (XVI, 22) märksa kiiremat adsorbendi pinna täitumist adsorbaadiga, kui katses täheldatakse. Seda võib seletada Langmuiri isotermi lähte-eelduste mittevastavusega reaalsetele tingimustele, näiteks aktiivsete tsentrite jaotus adsorbendi pinnal on mittetasakaaluline, adsorbeerunud osakeste vahel pinnal esineb üsnagi arvestatav vastastikune toime jne.

Keskmiste kontsentratsioonide piirkonnas on katseandmetega paremas vastavuses adsorptsiooniisoterm

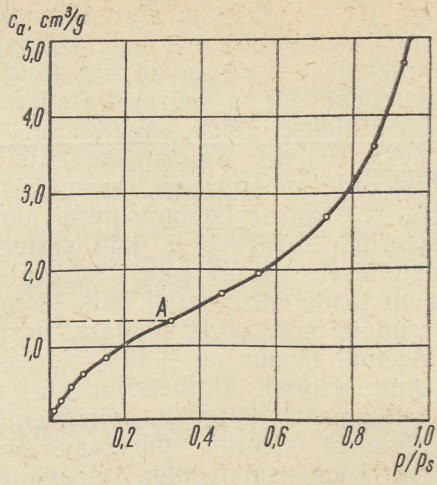
$$\Gamma = kp^{1/n}, \qquad \text{(XVI, 23)}$$

kus k ja n on empiiriliselt määratavad konstandid. Võrrandit (XVI, 23) nimetatakse *Freundlichi isotermiks* (joonis 130, kõver 3). Ehkki see isoterm on esitatud Freundlichi poolt 1906. a. empiirilise võrrandina, on ta tuletatav ka teoreetiliselt, kui oletada aktiivsete tsentrite eksponentsiaalset jaotumist adsorptsioonienergiate järgi (J. Zeldovitš, 1934). Freundlichi isoterm ei nõua pinna küllastumist adsorbaadiga. Konstandid k ja n määratakse tavaliselt katseandmetest koordinaadistikus $\lg \Gamma = f(\lg p)$, sest Freundlichi isotermi kehtivuse korral peab see sõltuvus kooskõlas võrrandiga (XVI, 23) olema sirge:

$$\lg \Gamma = \lg k + \frac{1}{n} \lg p. \qquad \text{(XVI, 24)}$$

Adsorptsioonil gaasifaasist omab 1/n väärtust 0,2—1, lahuste korral aga 0,1—0,5.

Sageli ei lakka adsorptsiooniprotsess monomolekulaarse kihi moodustumisel, võib jätkuda polümolekulaarse adsorptsioonilise kihi kasv, mis poorsete adsorbentide korral võib viia kapillaarse kondensatsioonini, s. t. pooride täieliku täitumiseni adsorbaadiga. Niisugusel juhtumil omab eksperimentaalne adsorptsiooniisoterm tüüpilist S-kuju (joonis 131). On mõistetav, et polümolekulaarse adsorptsiooni nähtus ei ole selgitatav lähitoimeliste keemiliste jõududega, mis küllastuvad monomolekulaarse adsorbse kihi moodustumisel, nagu nägime Langmuiri isotermi käsitlemisel. Juba 1915. a. esitas M. Polanyi polümolekulaarse adsorptsiooni potentsiaalse teooria, mille kohaselt adsorptsiooniprotsessi põhjustavad suhteliselt kaugetoimelised puhtfüüsikalised van der Waalsi jõud. Nende jõudude allikaks on täiesti ühtlase ehitusega adsorbendi pindkihi molekulid. Polanyi teooria ei võimaldanud aga tuletada teoreetilist polümolekulaarse adsorptsiooni isotermi. Langmuiri ja Polanyi vaateid arendasid edasi ja ühendasid



Joonis 131. Polümolekulaarse adsorptsiooni isoterm.

S. Brunauer, P. Emmett ja E. Teller nende poolt 1938. a. esitatud *polümolekulaarse adsorptsiooni (lühendatult BET) teoorias.* Selle teooria põhiseisukohtade kohaselt on adsorptsiooni aktiivseteks tsentriteks nii adsorbendi pinna teatud punktid kui ka adsorbaadi molekulid adsorbses kihis. Piltlikult öeldes koosneb adsorbne kiht mitmesuguse molekulide arvuga assotsiaatidest, mis on adsorbendi pinnalt suunatud gaasifaasi poole. Nii Langmuiri teoorias kui ka siin ei arvestata osakestevahelist vastastikust toimet adsorbses kihis. Nendele kujutlustele toetudes õnnestus autoritel tuletada polümolekulaarse adsorptsiooni isotermi võrrand, mis kirjeldab gaaside ja aurude adsorptsiooni tahketel pindadel monomolekulaarse kihi moodustumisest kapillaarse kondensatsioonini ja millel on teljestikus $\Gamma = f(p)$ tüüpiline S-kuju. Adsorptsiooninähtuste uurimisel on BET-isotermi võrrandit kõige sagedamini kasutatud kujul

$$\frac{p/p_s}{\Gamma(1-p/p_s)} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot C} + \frac{C-1}{\Gamma_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_s}, \qquad \text{(XVI, 25)}$$

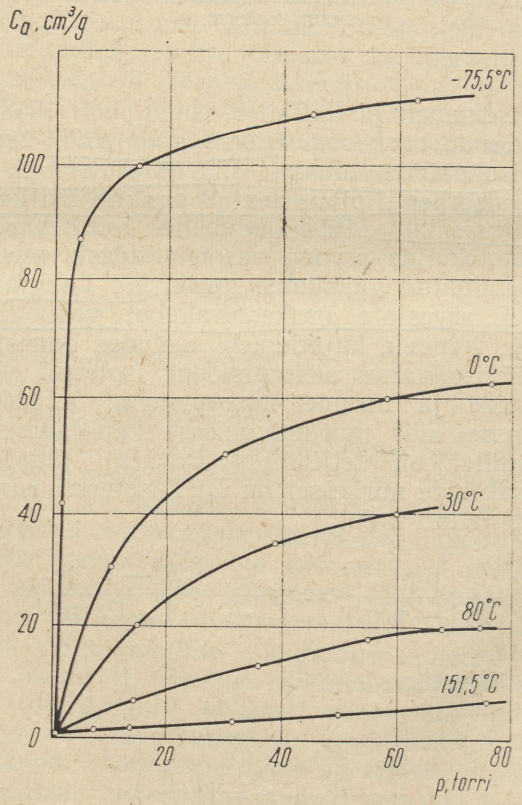
mis graafikul teljestikus

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{\Gamma\left(1-\frac{p}{p_s}\right)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$$

annab sirge tõusuga $(C-1)/C\Gamma_m$ ja algordinaadiga $1/\Gamma_m C$. Võrrandis (XVI, 25) on p_s adsorbeeruva aine küllastatud aururõhk, Γ_m ja C — katseandmetest määratavad konstandid, mis võimaldavad arvutada adsorbendi pinna suurust ja adsorptsioonisoojust.

BET-isotermi kasutatakse kõige sagedamini poorsete ainete eripinna määramiseks. Selleks koostatakse katseandmete alusel mingi tuntud molekulide mõõtmetega keemiliselt väheaktiivse gaasi (N_2, Ar, He jt.) adsorptsiooniisoterm uuritaval poorsel ainel. Saadud isotermil määratakse küllastatud monomolekulaarse kihi moodustumisele vastav gaasi adsorptsioon (punkt A joonisel 131). Kui on teada adsorbendi hulk ja monomolekulaarses kihis adsorbeerunud molekulide pindala, arvutatakse adsorbendi eripind s_e. Meetodi täpsus on $\pm 10\%$ piires. Headel adsorbentidel on väga suur eripind. Aktiveeritud söel ulatub s_e väärtuseni 1000 m^2/g, silikageelil 500 m^2/g, kollageenil 350 m^2/g.

Joonisel 131 kujutatud isotermi võib saada ka juhul, kui on tegemist kapillaarse kondensatsiooniga poorsete adsorbentide



Joonis 132. CO_2 adsorptsiooniisotermid söel mitmesugustel temperatuuridel.

korral. Erinevalt polümolekulaarsest adsorptsioonist, mis toimub ka tasastel pindadel, ei ole kapillaarse kondensatsiooni põhjustajaks mitte toime adsorbaadi ja adsorbendi molekulide vahel, vaid vastastikune mõju adsorbaadi molekulide vahel. Kapillaarset kondensatsiooni kirjeldab Thomsoni võrrand (XVI, 8).

Adsorbeerunud gaasi hulk sõltub märgatavalt temperatuurist. Adsorptsiooni kui eksotermilise protsessi tasakaal nihkub temperatuuri tõustes desorptsiooni suunas, mistõttu temperatuuri kasvu tagajärjel adsorbeerunud aine hulk väheneb. Seda järeldust kinnitavad joonisel 132 mitmesugustel temperatuuridel kujutatud adsorptsiooniisotermide karakteristikud.

7. ADSORPTSIOON LAHUSTEST. KROMATOGRAAFIA

Tähtsamad adsorptsioonilised seaduspärasused piirpinnal tahke adsorbent/lahus erinevad vähe piirpinna tahke aine/gaas seaduspärasustest. Nähtusi komplitseerib mõnevõrra adsorptsioonile konkurents lahusti ja lahustatud aine osakeste vahel. Niisuguse konkureeriva adsorptsiooni peamiseks tagajärjeks on see, et adsorbeerunud lahustatud aine hulgad 1 g adsorbendi kohta on 10—100 korda väiksemad kui gaasifaasist adsorbeerunud aine hulgad. Difusiooniprotsesside aegluse tõttu lahustes püstitub adsorptsiooniline tasakaal tavaliselt aeglasemalt kui adsorptsioonil gaasifaasist. Kolloidkeemiliste nähtuste seisukohalt on adsorptsioon tahke aine/lahuse piirpinnal üks olulisemaid adsorptsioonijuhtusid, sest see võimaldab selgitada paljusid protsesse kolloidosakese pinna ja lahuse vahel.

Adsorbeerunud aine pindliia Γ sõltuvuse iseloomustamiseks kontsentratsioonist sobivad vastavates tingimustes nii Henry, Langmuiri kui ka Freundlichi isotermid. Peale adsorbaadi omaduste sõltuvad Γ väärtused adsorptsioonil lahustest oluliselt lahusti iseloomust. Lahusti molekulid adsorbeeruvad üldjuhul antud adsorbendil seda halvemini (lahustatud aine osakesed aga seda paremini), mida suurem on antud puhta lahusti pindpinevus, sest niisuguse lahusti adsorptsioon kahandab süsteemi piirpinna vabaenergiat vähe. Seetõttu adsorbeeruvad paljud ained tahketel adsorbentidel hästi just vesilahustest. Teine oluline faktor lahusti adsorptsioonil on märgumissoojus. Mida suurem on lahusti märgumissoojus antud adsorbendil, seda paremini ta adsorbeerub. Tavaliselt on lahustatud aine adsorptsioon seda halvem, mida suurem on tema lahustuvus antud lahustis. Viimane asjaolu on ka üheks põhjuseks, miks adsorptsioonil lahustest Traube reegel sageli paika ei pea. P. A. Rehbinderi järgi on adsorbendi/lahuse piirpinnal adsorbeerunud aine molekulid orienteerunud selliselt, et molekuli polaarne osa on suunatud polaar-

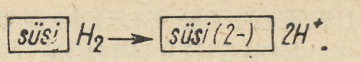
sema faasi, mittepolaarne osa aga vähem polaarse faasi poole. Järelikult kõik polaarsed hüdrofiilsed adsorbendid adsorbeerivad hästi pindaktiivseid aineid vähepolaarsetest lahustitest (näiteks benseenist) ning mittepolaarsed hüdrofoobsed ained vastavalt polaarsetest lahustitest (näiteks veest).

Kui eespool arendatud seisukohad kirjeldasid eelkõige molekulaarsete ühendite adsorptsiooni lahustest, siis elektrolüütide korral, mis lahuses on dissotsieerunud ioonideks, ilmneb rida uusi nähtusi. Ioonid adsorbeeruvad eelkõige tugevalt polaarsetel adsorbentidel ning adsorptsiooniline side on elektrostaatilise loomusega. Seetõttu adsorbeeruvad mingit laengut kandval adsorbendi tsentril vaid vastasnimelise laenguga ioonid. Ehkki erinimelised ioonid adsorbeeruvad ekvivalentsetes kogustes, on nende adsorptsiooniliste omaduste tugeva erinevuse tõttu pinnaga vahetult seotud vaid ühenimelise laenguga osakesed, vastasnimeliste laengutega ioonid aga neutraliseerivad adsorbeerunud ioonide laengu. Ioonide polariseeritavuse ja solvatatsiooni erisuguse astme tõttu muutub samatüübiliste ioonide adsorbeeritavus seaduspäraselt *lüotroopses* ehk *Hofmeisteri reas,* mis näiteks leelismetallide katioonidel ja ühevalentsetel anioonidel on järgmine:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ \quad \text{ja} \quad Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < CNS^-.$$

Iooni laengu kasvades suureneb adsorptsioon elektrostaatiliste tõmbejõudude tugevnemise tõttu väga kiiresti, näiteks $K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$. Kui adsorbendi kristallivõres sisalduvad samanimelised ioonid mis lahuseski, adsorbeerub antud iooniliik eelistatult ja protsess sarnaneb vastava soola kristallumisega. See juhtum on eriti oluline kolloidkeemias kolloidosakese laengu märgi kujunemisel.

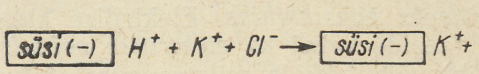
Erinimeliste ioonide erisugune adsorptsioonivõime avaldub *vahetusadsorptsiooni* nähtusena. Vahetusadsorptsiooni olemus seisneb selles, et lahuses esinev mingi hästiadsorbeeruv iooniliik tõrjub adsorbendi pinnalt välja ekvivalentse koguse seal varem adsorbeerunud ioone. Vahetusadsorptsioon on väga spetsiifiline protsess, mis kulgeb pöörduvalt ja võib põhjustada lahuse pH muutumise. pH muutub vahetusadsorptsioonil siis, kui adsorbendi pinnalt tõrjutakse lahuses sisalduvate ioonide poolt välja H^+- või OH^--ioonid. Vahetusadsorptsioon võib esineda ka ühel levinumal adsorbendil — söel, ehkki süsi ei ole polaarse kristallivõrega. Nagu näitas A. N. Frumkin, saab söe vahetusadsorptsioonilisi omadusi seletada asjaoluga, et süsi on teatud tingimustes võimeline käituma vesinik- või hapnikelektroodina. Söe pinnal on alati adsorbeerunud vesinikku (adsorbeerub seal juba aktiivsöe valmistamise ajal) või õhuhapnikku. Vesilahuses see adsorbeerunud vesinik ioniseerub, söe pind omandab negatiivse laengu ja H^+-ioonid jäävad adsorbeerunutena söe pinnale vastavalt skeemile



Analoogiliselt moodustab adsorbeerunud hapnik vesilahuses vee molekulidega reageerimisel OH^--ioonid, mis adsorbeeruvad söe positiivsetel laengutel:



H^+- või OH^--ioonide olemasolu söe pinnal vesilahuses on söe vahetusadsorptsiooniliste omaduste aluseks. Näiteks H^+-vormis oleval söel kulgeb KCl lahuses vahetusadsorptsioon järgmise skeemi kohaselt:



Niisugust adsorptsiooni, mille tagajärjel lahuse pH muutub, nimetatakse *hüdrolüütiliseks.*

Adsorptsiooninähtustel lahustest põhinevad *kromatograafiline analüüs* ning *ioonivahetusprotsessid.* Kromatograafilise analüüsi meetodi esitas 1903. a. vene teadlane M. Tsvet. Kui juhtida analüüsitavat lahust läbi kolonni, kus on sobivate omadustega adsorbent (Al_2O_3, MgO, $CaCO_3$ jt.), jaotuvad lahuse eri komponendid nende adsorptsioonivõime erinevuse tõttu piki kolonni tsoonidena, kust neid on võimalik eraldada. Kui adsorbendiks on poorse struktuuriga paber, on tegemist *paberkromatograafiaga.* Kromatograafilise analüüsi mitmesugused variandid on edukalt rakendatavad keerukate looduslike ühendite segude eraldamisel või fraktsioneerimisel. Ioonivahetuskromatograafia teoreetiliseks aluseks on *Nikolski võrrand,* millel ühevalentsete ioonide korral on kuju

$$\frac{m_1}{m_2} = K\frac{c_1}{c_2}, \qquad \text{(XVI, 26)}$$

kus m_1 ja m_2 on adsorbeerunud ioonide hulgad 1 *g* adsorbendi kohta, c_1 ja c_2 — nende kontsentratsioonid lahustes, K — vahetuskonstant. Võrrand (XVI, 26) näitab, et efektiivne ioonivahetus leiab aset vaid niisuguste K väärtuste korral, mis on ühest märgatavalt suuremad. Ioonivahetuskromatograafia etendab tähtsat osa ka looduslike vete ja tööstuslike lahuste demineraliseerimisel. *Kationiitideks* nimetatakse ioonivahetuses neid adsorbente, mis neelavad lahusest katioone, *anioniitideks* aga vastavalt anioone adsorbeerivaid ioonivahetajaid.

XVII. KOLLOIDSÜSTEEMIDE ELEKTRILISED OMADUSED. KOAGULATSIOON

1. ELEKTRILINE KAKSIKKIHT FAASIDE PIIRPINNAL

Mingi uue faasidevahelise piirpinna moodustumine on üldiselt seotud elektrilaengute teatava ümberjaotumisega faaside sisemuse ja pindkihi vahel. Laengud jaotuvad ümber peamiselt järgmistel viisidel: a) laengu ülekanne läbi faaside piirpinna; b) vastasmärgilise laenguga ioonide erisugune adsorptsioon pindkihis; c) dipoolsete molekulide adsorbeerumine ja orienteerumine faaside eralduspinnal; d) polariseeritavate aatomite ja molekulide deformeerumine faaside piirpinnal. Niisuguste protsesside tagajärjel omandab faaside piirpind väga keeruka struktuuri. Kõikide piirpindade üldine ühine tunnus on kahe erinimelise laengukihi esinemine. Elektrilaengute sellist jaotust faaside eralduspinnal nimetatakse *elektriliseks kaksikkihiks*. Elektrilise kaksikkihi olemasolu tõttu tekib faaside vahel ka *elektrilise potentsiaali hüpe*. Elektriline kaksikkiht võib tekkida mitmesuguse ehituse ja omadustega faaside piirpinnal. Nagu nägime XII peatükis, eksisteerib ta niisugustel makropiirpindadel nagu metall/elektrolüüdilahus. Elektriline kaksikkiht on olemas ka mikroheterogeensete süsteemide kolloidosakeste pinnal. Elektrilise kaksikkihi olemasolu annab hüdrofoobsetele, osaliselt ka hüdrofiilsetele kolloidosakestele nende püsivuse, mistõttu kolloidosakeste elektrilised omadused on kolloidkeemias keskse kohal. Elektrilise kaksikkihi ehitus ja potentsiaali hüpe faaside piirpinnal on olulise tähtsusega ka elektrokeemiliste protsesside kulgemisel.

Kuigi võib tunduda, et niisugustel piirpindadel nagu metall/lahus ja kolloidosake/dispersioonikeskkond on väga vähe ühiseid jooni, näitab lähem tutvumine nendega, et elektrilise kaksikkihi omadused ja ehitus on mõlemas süsteemis üsnagi lähedased ning nad on kirjeldatavad ühtede ja samade seaduspärasustega, isegi ühe ja sama matemaatilise teooriaga. Kolloidse mikroheterogeense süsteemiga võrreldes on makroskoopilise piirpinna metallelektrood/lahus eksperimentaalne uurimine märksa lihtsam ja tulemused täpsemad, mistõttu elektriline kaksikkiht on rohkem elektrokeemia uurimisobjekt. Elektrilise kaksikkihi teooriad ongi loodud peamiselt elektrokeemiliste uurimiste põhjal ning kolloidkeemilistest mõõtmistest pärinevad kujutlused täiendavad elektrokeemilisi vaateid. Tutvume faaside piirpinnal moodustuva elektrilise kaksikkihi põhiomadustega metallelektroodi ja elektrolüüdilahuse eralduspinna näitel.

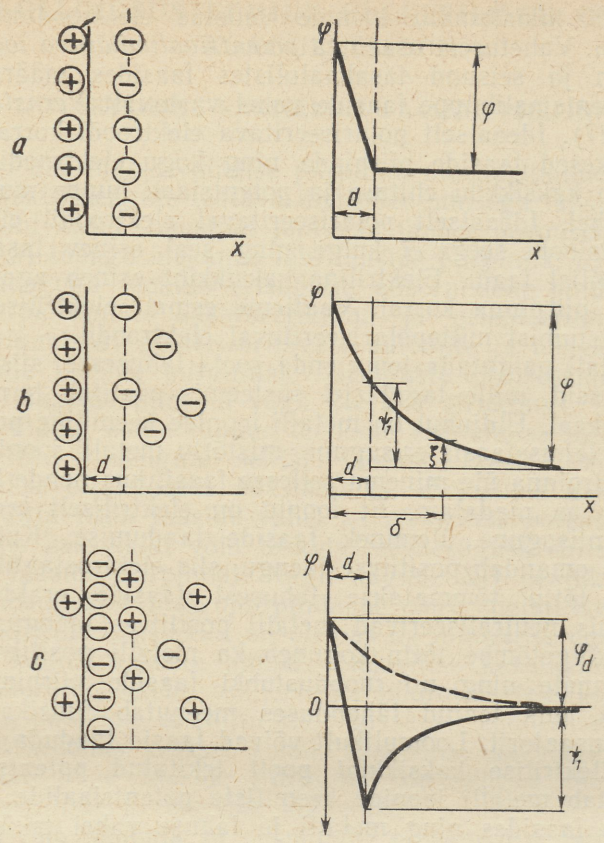
Elektrokeemilise tasakaalu iseloomu järgi jagunevad elektroodid *mittepolariseeritavateks* ja *polariseeritavateks*. Need on idealiseeritud piirjuhtumid, millele rohkem või vähem lähenevad reaalsed elektroodid. Ideaalselt mittepolariseeritavat elektroodi

iseloomustab takistamatu ioonide vahetus elektroodimetalli ja lahuse vahel. Vahetusest osavõtva *potentsiaalimääravа iooni* kontsentratsioon ja seisund tasakaalulistes faasides määrab summaarse potentsiaalihüppe faaside vahel vastavalt *Nernsti võrrandile* (XII, 17). Ideaalselt polariseeritava elektroodi korral ei läbi laetud osakesed faaside piirpinda ning kogu elektroodile antud laeng läheb kaksikkihi ehituse ja potentsiaali hüppe muutmiseks faaside vahel. Ideaalselt polariseeritaval elektroodil elektrokeemilisi reaktsioone seega ei kulge ning seal esinev tasakaal on elektrostaatilist laadi. Elektriline kaksikkiht esineb aga mõlema äärmusliku piirpinna korral. Vaatleme esmalt elektrilise kaksikkihi moodustumist mittepolariseeritaval elektroodil.

Kui metall paigutada tema enda soola lahusesse, siis algavad seal protsessid, mille tagajärjel süsteemis püstitub termodünaamiline tasakaal. Üldjuhul on metalli ioonide keemiline potentsiaal metalli- ja lahusefaasis erisugune, mistõttu metalli ioonid hakkavad läbi piirpinna üle minema sellesse faasi, kus nende keemiline potentsiaal on madalam. Et ioonid on elektriliselt laetud, siis põhjustab niisugune üleminek faaside laadumise. Kui näiteks metallifaas omandab positiivse laengu, siis elektrostaatiliste tõmbejõudude tõttu tõmmatakse lahusest faaside eralduspinnale anioone, mis neutraliseerivad metalli positiivse laengu. Elektrostaatilise külgetõmbe tõttu koguneb ka metalli positiivne laeng metalli pinnale ning nii moodustubki faaside piirpinnal kaks laengukihti, mis teatud lähenduses meenutab füüsikas tuntud plaatkondensaatorit. Loomulikult võivad faasid laaduda ka vastupidiselt. Elektrilise kaksikkihi poolt tekitatud potentsiaalihüpe tasakaalustab metalli ioonide keemiliste potentsiaalide erinevuse piirnevates faasides ning metalli ja lahuse vahel tekib *elektrokeemiline tasakaal.*

Elektrilist kaksikkihti iseloomustavad pinna laengutihedus ε (*kulon/cm*^{2}) ja potentsiaali hüpe φ faaside piirpinnal. Mittepolariseeritavatel elektroodidel saab nii ε kui φ väärtust muuta potentsiaalimääravа iooni kontsentratsiooni muutmisega lahuses. Ideaalselt polariseeritaval elektroodil tekib elektriline kaksikkiht laetud osakeste adsorptsiooni tagajärjel elektroodil või välise vooluallika abil elektroodile antud laengu tõttu. Seega sobib ideaalselt polariseeritav elektrood eriti hästi elektrilise kaksikkihi ehituse uurimiseks faaside piirpinnal, sest siin on laengutihedust ja potentsiaali lihtne laias vahemikus muuta. Ideaalselt polariseeritavale on lähedane elavhõbeelektrood lahuses, mis ei sisalda elektrokeemiliselt reageerimisvõimelisi ioone. Suurem osa elektrilist kaksikkihti iseloomustavaid andmeid ongi saadud elavhõbeelektroodi uurimisel.

Elektrilise kaksikkihi mõiste ja esimesed kujutlused tema ehitusest pärinevad 1879. a. H. v. Helmholtzilt. Tema järgi koosneb kaksikkiht kahest paralleelsest vastasnimeliste laengute kihist, millest üks asub ühes, teine teises faasis. Nagu tasaparalleelsel



Joonis 133. Elektrilise kaksikkihi ehitus ja potentsiaali hüpe faaside piirpinnal.

plaatkondensaatoril on ka niisugusel kaksikkihil mahtuvus C, mis on määratud kaugusega d kihtide vahel ja dielektrilise konstandiga D:

$$C = \frac{D}{4\pi d} = \frac{\varepsilon}{\varphi}. \qquad \text{(XVII, 1)}$$

Skemaatiliselt on niisugune kaksikkihi ehitus ja potentsiaali hüpe kujutatud joonisel 133a. Põhimõtteliselt kinnitas neid kujutlusi mõõtmisandmetest arvutatud kaksikkihi paksus d, mille väärtuseks saadi võrrandist (XVII, 1) 10^{-7}—10^{-8} *cm*. See suurus on iooniraadiuste suurusjärgus, olles seega lähedane kaksikkihi mõõtmetele suhteliselt kontsentreeritud elektrolüüdilahustes. Paljudel juhtudel, eeskätt aga kolloidsüsteemides on leitud, et kaksikkihil on märksa suuremad mõõtmed, kui võib järeldada Helmholtzi kujutlustest.

Kui metallipoolne laengukiht on tinglikult tõepoolest vaadeldav ühe tasandina, siis lahusepoolses kihis paigutuvad ioonid vastastikuse elektrostaatilise tõukumise ja ioonide ning lahusti molekulide soojusliikumise tõttu *difuusselt*. Elektrilise kaksikkihi difuusset ehitust arvestava teooria töötas välja G. Gouy 1910.—1913. a. Tema mudel kujutab endast teist äärmust, sest siin asuvad kõik ioonid difuusses kihis ning metalli (kolloidosakese) pinnaga tihedas kokkupuutes olevas, nn. *kompaktses* ehk *Helmholtzi kihis* Gouy järgi ioone ei ole (joonis 133b). Kaksikkihi difuusne ehitus põhjustab ka vastava potentsiaali hüppe faaside piirpinnal (joonis 133b). Kaksikkihi difuussust iseloomustatakse ψ_1-potentsiaaliga, mis vastab potentsiaali väärtusele iooniraadiuse kaugusel elektroodi pinnast, kui potentsiaali nullnivooks on valitud lahuse sisemuse potentsiaal. Nagu näitab joonis 133b, esineb lineaarne potentsiaali muutus vaid metalli pinna ja difuusse kihi metallipoolse piiri vahel, difuusses kihis muutub φ aga mittelineaarselt. Kolloidkeemias leiab kolloidosakeste elektriliste omaduste iseloomustamisel kasutamist mitte potentsiaali väärtus iooniraadiuse kaugusel, s. o. ψ_1-potentsiaal, vaid *elektrokineetiline* ehk *ζ-potentsiaal* (joonis 133b), mis arvuliselt on võrdne potentsiaali väärtusega sellel kaugusel kolloidosakese pinnast, kus algab dispersioonikeskkonna vedeliku liikumine kolloidosakese suhtes. Niisugune kaugus on valitud seetõttu, et kolloidosakese pinnaga vahetult kontaktis olevad lahusti molekulide kihid on seotud pinnaga adsorptsiooniliste jõududega ja on tõenäoliselt tema pinna suhtes paigal ning võtavad koos kolloidosakestega osa Browni liikumisest. Samal ajal jääb aga osa difuusse kihi ioone dispersioonikeskkonna sellesse ossa, mis pole kolloidosakese pinnaga seotud.

Difuusse kaksikkihi teooria lähtub Poissoni võrrandist, mis seob potentsiaali väärtuse φ_x mingil kaugusel x metalli või kolloidosakese pinnast difuusse kihi ruumlaengu tihedusega ϱ ja omab kuju

$$\frac{\partial^2\varphi_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\varphi_x}{\partial z^2}+\frac{\partial^2\varphi_x}{\partial y^2}=-\frac{4\pi\varrho}{D}.$$

Ruumlaengu tihedus on väljendatav Maxwell-Boltzmanni jaotusseaduse (III, 32) abil ja 1,1-laengutüübiga elektrolüütide korral on ta avaldatav kujul

$$\varrho=F(c_+-c_-)=Fc\left(e^{-\frac{F\varphi_x}{RT}}-e^{\frac{F\varphi_x}{RT}}\right),$$

kus F on Faraday arv, c_+ ja c_- — vastavalt katioonide ja anioonide kontsentratsioon difuusses kihis, c — elektrolüüdi kontsentratsioon lahuses. Arvestades asjaolu, et kaksikkihi elektroneutraalsuse tõttu peab metalli või kolloidosakese pinnalaengu tihe-

dus ε olema võrdne ja märgilt vastupidine ruumlaenguga, siis

$$\varepsilon = -\int_0^\infty \varrho \, dx.$$

Kui lahendame kolm viimast võrrandit koos, saame seose pinnalaengu tiheduse ε, dielektrilise konstandi D, elektrolüüdi kontsentratsiooni c ja ψ_1-potentsiaali vahel kujul

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \left(e^{\frac{\psi_1 F}{2RT}} - e^{-\frac{\psi_1 F}{2RT}} \right). \qquad \text{(XVII, 2)}$$

Võrrand (XVII, 2) on difuusse elektrilise kaksikkihi teooria põhivõrrand, mille esmakordselt tuletas mõnevõrra teistsugusel kujul Gouy 1910. aastal.

Gouy difuusse kaksikkihi teooria ei võimaldanud selgitada kolloidkeemias tuntud pinna ümberlaadumist elektrolüütide toimel, samuti jäi arusaamatuks ühesuguse laenguga, kuid erisuguste omadustega ioonide toime spetsiifika kaksikkihis. Ka ei kehtinud Gouy teooria kontsentreeritud elektrolüüdilahuste kohta.

Gouy ja Helmholtzi vaated ühendas O. Stern 1924. a. Stern arvestas oma kaksikkihi mudelis metalli pinna ja ioonidevahelise elektrostaatilise toime kõrval ka adsorptsioonilisi jõude adsorbeerunud ioonide ning tahke faasi pinna vahel. Kaksikkihi mudeli kohaselt jaotuvad lahusepoolsed laengud teatud vahekorras kompaktse ehk Helmholtzi ja difuusse kihi vahel. Kaksikkihi ehitus ja potentsiaali hüppe skemaatiline kujutis on antud joonisel 133c. Sterni järgi koosneb pinnalaeng kompaktse kihi laengust tihedusega ε_1 ja difuusse kihi laengust ε_2:

$$-\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2. \qquad \text{(XVII, 3)}$$

1,1-elektrolüüdi korral

$$\varepsilon_1 = F(\Gamma_+ - \Gamma_-), \qquad \text{(XVII, 4)}$$

kus $(\Gamma_+ - \Gamma_-)$ on 1 cm^2 suurusel pinnal adsorbeerunud erinimeliste laengute pindliigade vahe. See suurus sõltub oluliselt vastavate ioonide ja pinna spetsiifilisest * adsorptsioonilisest toimest ning potentsiaali väärtusest. Difuusse osa laengutihedus ε_2 on endiselt määratud võrrandiga (XVII, 2). Tänu loetletud täiustustele on Sterni teooria märksa paremini kooskõlas katseandmetega kui Gouy teooria ning selle abil saab hästi selgitada erisuguste ioonide toime spetsiifikat kaksikkihis, samuti ümberlaadumisnäh-

* Mittekuloniliste, keemilise sideme jõududega elektroodi pinnaga seotud ioone kaksikkihi kompaktses osas nimetatakse spetsiifiliselt adsorbeerunuiks. Tugevat spetsiifilise adsorptsiooni tendentsi omavad paljud anioonid (CNS^-, I^-, Br^- jt.), katioonide spetsiifiline adsorptsioon on aga märksa nõrgem.

tusi ning muid seaduspärasusi. Tänapäeval kujutab kaksikkihi teooria endast Gouy ja Sterni vaadete edasiarendust eelkõige A. N. Frumkini koolkonna ja ameerika teadlase D. C. Grahame'i töödes, kus on oluliselt täiendatud kujutlusi kompaktse kaksikkihi ehitusest.

Ülalesitatud teooria on loodud tasaste piirpindade jaoks. Selle teooria rakendamisel kolloidosakestele tuleb arvestada dispergeeritud osakeste pinna suurt kõverust. Üldjuhtumi jaoks on see probleem matemaatiliste raskuste tõttu lahendamata, vastavad võrrandid on tuletatud vaid väikeste potentsiaalihüpete jaoks. Suurte ζ väärtuste korral tehakse parandused Overbeeki jt. poolt koostatud tabelite järgi.

2. KOLLOIDOSAKESE EHITUS

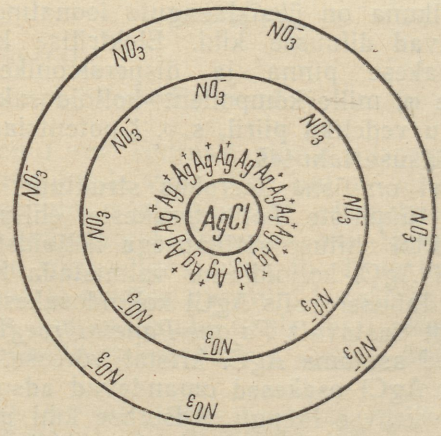
Pinna kõrge vabaenergia tõttu adsorbeeruvad kolloidosakestel alati kõrvuti lahusti molekulidega dispersioonikeskkonna ioonid. Laengud võivad pinnale koguneda ka kolloidosakeste pindmolekulide ioniseerumise tagajärjel. Et süsteem tervikuna säilitab elektroneutraalsuse, siis neutraliseerivad kolloidosakeste pinnal adsorbeerunud laenguid vastasnimelised ioonid. Kolloidosakese pinnal moodustub seega elektriline kaksikkiht, mille struktuur nii elektrit mittejuhtivast ainest osakeste kõrge laengutiheduse kui ka elektrit juhtivate osakeste mistahes laengutiheduse korral on lähedane eelmises punktis vaadeldud difuusse kaksikkihi ehitusele. Elektrit mittejuhtivast ainest osakestel ümbritseb väga madalal laengutihedusel iga adsorbse kihi iooni vastasnimeliste ioonide difuusne pilv ja vastav laengute jaotus meenutab ioonatmosfääri tsentraaliooni ümber lahjades elektrolüüdilahustes. Kolloidosakese pinnal tervikuna on üksiklaengute ioonatmosfäärid ühistatud ja moodustavad difuusse kihi. Elektrilise kaksikkihi tõttu esineb kolloidosakese pinna ja dispersioonikeskkonna vahel potentsiaali hüpe φ, mille komponent kolloidosakese suhtes liikuva ja liikumatu vedeliku piiril, s. o. ζ-potentsiaal, määrab kolloidosakese stabiilsuse lahuses.

Kolloidosakesel on üsna keerukas struktuur. Vaatleme lähemalt mõningate tüüpiliste kolloidosakeste ehitust ja tutvume elektrilise kaksikkihi ehituse sõltuvusega kolloidsüsteemi saamistingimustest. Kui AgCl kolloidlahus valmistada KCl lahuse lisamise teel $AgNO_3$ lahusele, siis AgCl kolloidosakeste pinnal adsorbeeruvad lahusest vastavalt *Fajans-Panethi reeglile* need ioonid, mis on võimelised asetuma AgCl kristallivõresse, antud juhtumil Ag^+-ioonid, ning AgCl osakesed omandavad adsorbeerunud Ag^+-ioonide toimel positiivse laengu. Adsorbse kihi positiivse laengu kompenseerib NO_3^--ioonide laeng, mis jaotub adsorbse ja difuusse kihi vahel. Küllalt lahjades elektrolüüdilahustes ulatub difuusne

kiht suhteliselt sügavale lahusefaasi ja on seotud kolloidosakese tuumaga vaid nõrkade kuloniliste jõududega. AgCl kolloidosakese liikumisel dispersioonikeskkonnas kaugemad difuussed kihid kompenseerivad NO_3^--ioonid ei liigu enam koos osakesega ning seetõttu käitub kolloidosake positiivselt laetud süsteemina. Skemaatiliselt on selline *mitselliks* nimetatav kolloidosake kujutatud joonisel 134. Mitselli ehitust võib väljendada valemiga $\{m[AgCl]nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}xNO_3^-$. Nii joonisel kui ka valemis moodustab $m[AgCl]$ *kolloidosakese tuuma,* $nAg^+(n-x)NO_3^-$ annab kolloidosakesele laengu ja adsorbse, osaliselt ka difuusse kihi ehituse ning moodustist $\{m[AgCl]nAg^+(n-x)NO_3^-\}^{x+}$ nimetatakse *graanulaks.* Graanula on alati laetud osake ja tema laeng on määratud potentsiaalimääravate ioonide laengu märgiga (Ag^+-ioonid). Difuusse kihi ülejäänud laengud (xNO_3^-) kompenseerivad graanula laengu. Graanula on iseseisvalt eksisteeriv ühik ja moodustab kolloidosakese kõige olulisema osa.

Valmistamistingimuste muutudes võib kolloidosakese laengu märk muutuda. Kui AgCl kolloidlahus valmistada $AgNO_3$ lahuse lisamise teel KCl lahusesse, siis adsorbeeruvad potentsiaalimääravate ioonidena AgCl-tuumakestel Cl^--ioonid, K^+-ioonid moodustavad vastasioonidena difuusse kihi ja kolloidosakesel valemiga $\{m[AgCl]nCl^-(n-x)K^+\}^{x-}xK^+$ on negatiivne laeng.

Samadest struktuuriühikutest nagu eeltoodud näidetes koosneb kolloidosake ka siis, kui kaksikkiht tema pinnal tekib mitte elektrolüütide adsorptsiooni teel lahusest, vaid kolloidosakese enese koostisaine reageerimisel dispersioonikeskkonnaga. Näiteks



Joonis 134. AgCl kolloidosakese ehitus.

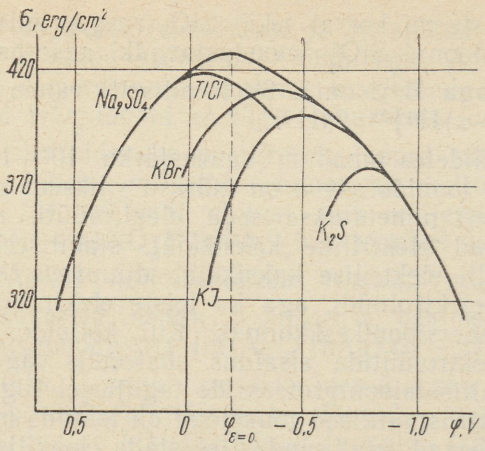
SiO_2 kolloidsüsteemi korral tekib SiO_2 reageerimisel veega räni-hape, mille anioonid SiO_3^{2-} moodustavadki adsorbse kihi, vastas-ioonideks on aga H^+-ioonid. Sooli mitselli valem on $\{m[SiO_2] \cdot nSiO_3^{2-} \cdot 2(n-x)H^+\}^{2x-} 2xH^+$.

Esitatud näidetes omab m suurusjärku 10^2—10^3 ja rohkem, adsorbeerunud ioonide arv n on märksa väiksem kui m ning arv $x \leqslant n$. Tavaliselt nimetatakse seda elektrolüüti, mille ioonidest on moodustunud elektriline kaksikkiht, stabiliseerivaks elektrolüüdiks. Mitselli elektrilise kaksikkihi difuussus sõltub oluliselt stabiliseeriva elektrolüüdi, aga ka teiste elektrolüütide kontsentratsioonist dispersioonikeskkonnas. Kui kolloidosakese moodustumisel on elektrolüütide sisaldus süsteemis väga madal, võib osakene kristallisatsiooniprotsesside tagajärjel liiga suureks kasvada, sest elektrostaatilised tõukejõud on ioonide madala adsorptsiooni tõttu nõrgad ega suuda takistada ioonilise kristallivõre kasvu. Sellised osakesed on agregatiivselt ebapüsivad ja settivad lahusest välja. Ülearu kõrge elektrolüütide kontsentratsiooni korral on kolloidosakese kaksikkihi difuussus liiga väike, sest vastas-ioonid surutakse difuusses kihis kolloidosakese pinna lähedale, mille tagajärjel ζ-potentsiaal kahaneb. Kui difuusne kiht on täielikult kokku surutud, muutuvad kolloidosakese laeng x ja ζ-potentsiaal nulliks. Sellist kolloidosakese seisundit, kus $\zeta = 0$, nimetatakse *isoelektriliseks olekuks*. Isoelektrilises olekus, aga ka ζ-potentsiaali madalate väärtuste korral kaotavad kolloidlahused stabiilsuse.

3. PINNALAENG JA ELEKTROKINEETILINE POTENTSIAAL. ISOELEKTRILINE OLEK

Kolloidosakeste elektrokineetiline potentsiaal sõltub oluliselt kolloidosakesel adsorbeerunud ioonide iseloomust ja nende laengust. Kui uuritava kolloidsüsteemi korral oleks teada elektrilaengu suurus ja jaotus kolloidosakese pinnal, saaksime elektrilise kaksikkihi teooria abil määrata ζ-potentsiaali ning arvutada termodünaamilise potentsiaali hüppe φ kolloidosakese ja lahuse vahel. Enamikul juhtudel pole aga vajalikke andmeid ioonide adsorptsiooni suuruse ja adsorbse kihi ehituse kohta kolloidosakesel. Uurimine on näidanud, et sõltuvalt lahuse koostisest võib ühe ja sama φ korral ζ-potentsiaal laiades piirides muutuda, ζ võib φ-st erineda isegi märgilt. Elektrokineetilise ja termodünaamilise potentsiaali vahekord on määratud just adsorbse kihi laengu jaotuse ja suurusega, samuti lahuse koostisega.

Ehkki üldiselt on faaside piirpinnal laengutihedust ε raske määrata, saab mõningatel juhtudel seda siiski väga täpselt teha. Nagu eespool märgitud, on kaksikkihti paremini uuritud vedela elavhõbeda ja elektrolüüdilahuse piirpinnal. Pealegi on vedela



Joonis 135. Elektrokapillaarkõverad.

metalli pindpinevus eksperimentaalselt määratav. Et lahustes, kus puuduvad elektrokeemilistesse reaktsioonidesse astuvad komponendid, on elavhõbe ideaalselt polariseeritav laias potentsiaalide vahemikus, siis saab mõõta pindpinevuse σ sõltuvust Hg/lahuse piirpinna potentsiaalihüppest φ, kui muuta potentsiaali välise vooluallika abil. Pindpinevuse potentsiaalist sõltuvuse graafilist kujutist nimetatakse *elektrokapillaarseks kõveraks* ja ta on kirjeldatav *Lippmanni võrrandiga*

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\varepsilon. \qquad \text{(XVII, 5)}$$

Võrrand (XVII, 5) annab σ, φ-teljestikus parabooli, mille harjal on σ maksimaalse väärtusega ning $\frac{d\sigma}{d\varphi} = -\varepsilon = 0$ (joonis 135). Vastavat φ väärtust, mille juures $\varepsilon = 0$, nimetatakse seetõttu *null-laengu potentsiaaliks* $\varphi_{\varepsilon=0}$. See on igale metallile iseloomulik füüsikaline konstant. Tabelis 36 on esitatud mõningate metallide $\varphi_{\varepsilon=0}$ väärtused.

Null-laengu potentsiaalist negatiivsematel φ väärtustel kannab Hg pind negatiivset laengut, mida kompenseerib lahusepoolses kaksikkihis katioonide positiivse laengu kiht. Null-laengust positiivsematel potentsiaalidel on Hg pind laetud positiivselt ning lahusepoolse kaksikkihi osa moodustavad anioonid. Elektrokapillaarkõvera puutuja tõus annab igal potentsiaalil vastavalt avaldisele (XVII, 5) pinnalaengu ε väärtuse.

Niisuguste ühendite lisamine lahusesse, mis peale elektriliste jõudude adsorbeeruvad ka väga tugevate adsorptsiooniliste jõu-

Tabel 36

METALLIDE NULL-LAENGU POTENTSIAALID

Metall	Lahus	$\varphi_{\varepsilon=0}$, V	Metall	Lahus	$\varphi_{\varepsilon=0}$, V
Hg	0,1 N Na_2SO_4	—0,19	Sn	0,002 N Na_2SO_4	—0,43
Bi	0,001 N KF	—0,39	Tl	0,001 N NaF	—0,71
Ga	0,001 N $HClO_4$	—0,69	Cu	0,001 N NaF	0,09
Pb	0,001 N NaF	—0,56	Ag	0,005 N Na_2SO_4	—0,67
Cd	0,001 N NaF	—0,75	Au	0,002 N NaF	0,19

dude toimel (*spetsiifiliselt adsorbeeruvad osakesed*), põhjustab elektrokapillaarkõvera maksimumi nihkumise (joonis 135). Maksimumi nihke põhjustab asjaolu, et nõrgad elektrostaatilised tõukejõud ei suuda $\varphi_{\varepsilon=0}$ piirkonnas tõrjuda pinnalt välja tugevate adsorptsiooniliste jõududega seotud ioone, need tõrjutakse kaksikkihist välja ning asendatakse vastasmärgiliste ioonidega alles suhteliselt suurte pinnalaengute juures. Sama kontsentratsiooni juures kahaneb anioonide spetsiifiline adsorptsioon reas $S^{2-} > SCN^- > I^- > Br^- > Cl^-$. Et katioonide spetsiifilise adsorptsiooni võime on anioonidega võrreldes märgatavalt madalam, ei põhjusta nad ka nimetamisväärset elektrokapillaarkõvera maksimumi nihet positiivsemate potentsiaalide suunas. Katioonidest adsorbeeruvad spetsiifiliselt tugevamini vaid mitmelaengulised ioonid, näiteks Th^{4+} jt. Ioonid säilitavad spetsiifilise adsorptsiooni võime sageli ka kolloidosakeste korral. Spetsiifiliselt väga tugevasti adsorbeeruvad ioonid (I^-, S^{2-}, Th^{4+}) võivad adsorbeeruda kas Hg või kolloidosakeste pinnal nii suures koguses, et nad mitte ainult ei neutraliseeri metalli või kolloidosakese pinnalaengut, vaid annavad pinnale isegi vastupidise laengu. Sellisel juhul muutub, nagu näitab joonis 133c, ψ_1- ja ζ-potentsiaali märk vastupidiseks φ märgile ning vastavat nähtust nimetatakse *pinna ümberlaadumiseks.* Ümberlaadumisel muutub kolloidosakeste laengu märk elektrolüütide toimel vastupidiseks.

Kooskõlas varemõelduga põhjustab spetsiifiliselt mitteadsorbeeruva elektrolüüdi lisamine kaksikkihi difuussuse kahanemise, järelikult ka ζ-potentsiaali languse. ζ-potentsiaali kahanemine on seda suurem, mida kõrgem on lisatavate ioonide laeng. ζ-potentsiaali väärtustele avaldavad toimet ka lahuses esinevad mitteelektrolüüdid, süsteemi temperatuur, lahusti iseloom, keskkonna pH jt. faktorid, kuid üldisi kvantitatiivseid seaduspärasusi pole veel leitud.

Arvestades asjaolu, et vastavalt võrrandile (XVII, 4) on kolloidosakese laeng määratud adsorbses kihis adsorbeerunud potentsiaalimääravate ja vastasioonide laengute vahena, võib

lahuse koostise muutmisega leida elektrolüüdi niisuguse kontsentratsiooni, mille korral mõlema iooniliigi adsorptsioon on võrdne: $\Gamma_- = \Gamma_+$ ja $\zeta = 0$. Analoogia põhjal Hg/lahuse piirpinnaga nimetatakse seda seisundit *null-laengu punktiks* ja teda iseloomustatakse potentsiaali määrava iooni kontsentratsiooni logaritmi negatiivse väärtusega. Näiteks AgI kolloidosakesel $\zeta = 0$ lahuses, kus $c_{Ag^+} \approx 10^{-6}$ ja $c_{I^-} \approx 10^{-10}$ *g-ekv/l* ning $-\lg c_{Ag^+} = pAg = 6$. On ilmne, et null-laengu punktis kolloidosakesel difuusne kiht praktiliselt puudub ning vaatamata üsna kõrgele φ väärtusele $\zeta = 0$.

Null-laengu punkt iseloomustab valkude, aga ka teiste polümeeride molekulide seisundit lahuses. Valgu molekulis esinevad üheaegselt alati happelised ja aluselised rühmad, mis vastavalt eraldavad ja seovad prootonit. Vesilahuses esinevad valgud enamasti dipolaarsete ioonidena $^+NH_3—R—COO^-$ (*tsvitterioonid*). Vastavad happelise (K_h) ja aluselise (K_a) dissotsiatsiooni konstandid on avaldatavad kujul

$$K_h = \frac{c_- \cdot c_{H^+}}{c_M}, \qquad K_a = \frac{c_+ \cdot c_{OH^-}}{c_M},$$

kus c_- ja c_+ on vastavalt valgu molekulis rühmituste $RCOO^-$ ja RNH_3^+ kontsentratsioonid, mis sõltuvad lahuse pH-st. Mingil pH-l $RCOO^-$ ja RNH_3^+ kontsentratsioonid võrdsustuvad. See ongi antud ühendi null-laengu punkt, mida nimetatakse *isoioonseks punktiks*. Vastavat molekuli seisundit nimetatakse *isoelektriliseks olekuks*. Arvestades seda, et valgud on nõrgad elektrolüüdid, saab eeltoodud võrranditest $[RCOO^-] = [RNH_3^+]$ korral avaldada seose

$$\frac{K_h}{c_{H^+}} = \frac{K_a}{c_{OH^-}} = \frac{K_a c_{H^+}}{K_w},$$

kus K_w on vee ioonkorrutis. Järelikult iseloomustavad valgu iso-

Tabel 37

VALKUDE ISOELEKTRILISED PUNKTID

Valk	Isoelektrilisele olekule vastav pH
Ovalbumiin	4,71
Želatiin	5,05
Karboksühemoglobiin	6,87
Kümotrüpsiin	8,6

elektrilist olekut lahuse H^+-ioonide kontsentratsioon ja pH vastavalt avaldistele

$$c^2_{H^+} = \frac{K_h}{K_a} \cdot K_w, \quad pH = \frac{pK_h - pK_a - pK_w}{2}. \qquad (XVII, 6)$$

Neutraalsete soolade lisamine kutsub aniooni ja katiooni ebaühtlase adsorptsiooni tõttu valgu molekulis esile isoelektrilise punkti nihkumise. Isoelektrilises olekus puudub valkude molekulidel elektroforeetiline liikuvus. Sellel asjaolul põhineb ka üks isoelektrilise punkti määramise meetodeid.

4. ELEKTROKINEETILISED NÄHTUSED

Külgnevate faaside laengud on erimärgilised kaksikkihi olemasolu tõttu nende piirpinnal. See põhjustab faaside vastastikusel liikumisel spetsiifilisi elektrilisi nähtusi, mida nimetatakse *elektrokineetilisteks*. Faasid liiguvad vastastikku kas välise elektrilise või mehaanilise jõu mõjul. Vastavalt välisjõu iseloomule võib elektrokineetilised nähtused kahte rühma liigitada. Esimese rühma moodustavad need, mis tekivad süsteemis siis, kui faaside liikumine on põhjustatud välise elektrivälja poolt. Need on *elektroforees* ja *elektroosmoos*. Teise rühma kuuluvad elektrokineetilised nähtused, mille korral faaside suhtelist liikumist põhjustab väline mehaaniline jõud. Neid efekte nimetatakse *voolamis-* ja *sadenemispotentsiaaliks*. Kolloidlahustes on kõige olulisemaks elektrokineetiliseks nähtuseks elektroforees, mis seisneb kolloidosakese liikumises välises elektriväljas teatud kindlas suunas ning meenutab elektrolüüsinähtusi elektrolüütide lahuses.

Elektrokineetilised nähtused (elektroforeesi ja elektroosmoosi) avastas 1808. a. Moskva ülikooli professor F. F. Reiss. Reiss märkas, et klaastorudes, mis on ühe otsaga surutud niiskesse savisse ja täidetud ühesuguse nivooni puhta veega, tõuseb välise pinge rakendamisel vedelikusamba nivoo selles torus, kus asub katood, anoodi torus muutub aga vedelik häguseks. Hägusus anoodiruumis on tingitud negatiivselt laetud savi kolloidosakeste elektroforeetilisest liikumisest anoodi suunas, vedelikusamba tõus katoodiruumis aga põhjustab vee elektroosmootset liikumist läbi poorse struktuuriga savi. Sadenemispotentsiaali tekkimise laetud osakeste kindlasuunalisel liikumisel vedelikus (näiteks kvartsipulbri settimine) avastas E. Dorn 1878. a. (*Dorni efekt*) ja see kujutab endast vedelikusambas erisugusel kõrgusel olevate elektroodide potentsiaalide vahet. Potentsiaalide vahet, mis tekib kahele poole poorset membraani paigutatud elektroodide vahel vedeliku surumisel läbi membraani, nimetatakse voolamispotentsiaaliks. Selle avastas 1859. a. G. Quincke.

Elektrokineetilised nähtused etendavad tähtsat osa dispergeeritud süsteemide uurimisel. On välja töötatud täpsed meetodid kolloidosakeste ζ-potentsiaali määramiseks või kõrgmolekulaarsete ühendite segu koostiskomponentideks lahutamiseks nende elektroforeetilise liikumiskiiruse põhjal. Elektroosmoosi nähtust kasutatakse poorsete süsteemide (membraanid, kapillaarid, pulbrid jne.) uurimisel. Vaatleme lühidalt ζ-potentsiaali määramise teoreetilisi aluseid ja praktilist rakendamist elektroforeesi korral. Vaadeldes esimeses lähenduses kaksikkihti kolloidosakese pinnal niisuguse kondensaatori analoogina, kus difuusse kihi kogu laeng on koondunud tasandile kaugusel δ kolloidosakese pinnast, võime võrrandi (XVII, 1) põhjal kirjutada:

$$\zeta = \frac{4\pi\delta\varepsilon}{D} \quad \text{ehk} \quad \varepsilon = \frac{\zeta D}{4\pi\delta}. \qquad \text{(XVII, 7)}$$

Faasidevahelisele piirpinnale suurusega 1 cm^2 mõjub väljatugevuse $U = \frac{E}{l}$ korral jõud f_e:

$$f_e = \varepsilon U,$$

kus E on pinge ja l — kaugus elektroodide vahel. Sellele jõule toimib vastu keskkonna sisehõõrdumisjõud f_η, mille võime kaksikkihi piirides lugeda proportsionaalseks osakese liikumiskiirusega v:

$$f_\eta = \eta \frac{v}{\delta}.$$

Nende jõudude tasakaalu korral ($f_e = f_\eta$) püstitub osakese ühtlane liikumiskiirus ning seega

$$\varepsilon U = \eta \frac{v}{\delta}.$$

Pärast ε asendamist võrrandist (XVII, 7) ja elektroforeetilise liikumiskiiruse avaldamist omandab see avaldis kuju

$$v = \frac{DE\zeta}{4\pi\eta}. \qquad \text{(XVII, 8)}$$

Elektroforeetilise liikumiskiiruse v väärtust väljatugevuse ühiku kohta $v_0 = \frac{v}{E}$ nimetatakse *elektroforeetiliseks liikuvuseks*. Arvuliselt on v_0 mõnevõrra väiksem ioonide absoluutsest liikuvusest ning asub piirides $(2—4) \cdot 10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Et praktikas väljenda-

takse ζ-potentsiaali voltides, saame võrrandist (XVII, 8) avaldada elektrokineetilise potentsiaali:

$$\zeta = 300^2 \frac{4\pi\eta v l}{D \cdot E} [V]. \qquad \text{(XVII, 9)}$$

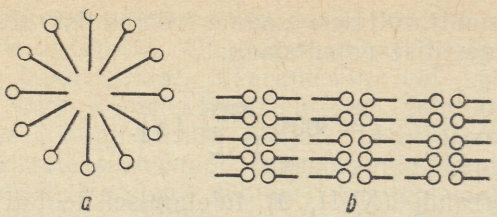
Vaatamata võrrandi (XVII, 9) tuletamisel tehtud lihtsustustele kaksikkihi ehituse ja sisehõõrdumise liikumiskiirusest sõltuvuse kohta, on selle põhjal arvutatud suurused üsna lähedased tõelistele ζ-potentsiaali väärtustele ning võrrand (XVII, 9) võimaldab otsustada elektrokineetilise potentsiaali muutuse üle mitmesuguste faktorite toimel. ζ arvuline väärtus on tüüpilistes kolloidlahustes sageli 30—50 *mV* piirides.

Elektroforeetilisteks mõõtmisteks on mitu meetodit. Makromeetoditest on üks levinumaid liikuva piiri meetod: Kõhni või Tiseliuse elektroforeesiaparaadis jälgitakse sooli ja külgvedeliku vahelise piiri edasiliikumise kiirust elektriväljas. Külgvedelikuna kasutatakse sagedasti kolloidlahuse ultrafiltraati, sest selle elektrijuhtivus ei erine oluliselt kolloidlahuse omast. Väga levinud on ka *paberelektroforeesi* meetod: vastavalt töödeldud filterpabeririba keskele paigutatakse uuritava kolloidlahuse tilk ning paberiribale rakendatakse pinge *ca* 8—10 *V/cm*. Erisugused kolloidosakesed jõuavad vastavalt oma laengule ja liikuvusele teatud aja möödudes lähtepunktist eri kaugusele ning on määratavad juba ükiskkomponentidena. Märkimisväärne on ka *mikroelektroforeesi* meetod: ultramikroskoobi abil määratakse üksikute kolloidosakeste liikumiskiirus v spetsiaalses mikroelektroforeesi rakus ning võrrandi (XVII, 9) põhjal arvutatakse ζ-potentsiaal. Viimane meetod sobib ka polümeeride lahuste uurimiseks.

Elektrokineetilisi nähtusi kasutatakse peale looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite segude fraktsioneerimise ära ka tehnikas, näiteks elektrijuhi pinnale õhukese kolloidosakeste kihi pealekandmiseks. Nii saadakse leelismuldmetallide oksiidide üliõhukese kihiga kaetud raadiolampide katoode jms. Elektroosmoos on üks sobivamaid meetodeid polaarsete materjalide kuivatamisel.

5. POOLKOLLOIDID

Poolkolloidide ehk *kolloidsete elektrolüütide* rühma kuuluvad süsteemid, kus keskkonnatingimustest sõltuvalt võivad esineda kõik termodünaamilise tasakaalu seisundid tõelisest lahusest sooli või isegi geelini vastavalt skeemile: tõeline lahus ⇄ kolloidlahus ⇄ geel. Poolkolloidide tüüpilised esindajad on seepide, parkainete (tanniin jt.), värvide, sünteetiliste pesemisvahendite (detergentide) jt. ainete vesilahused. Kõikide nende ühendite iseloomulik tunnus on see, et nende molekulid sisaldavad suhteliselt



Joonis 136. Assotsiatsioon poolkolloidide lahuses: a — sfääriline, b — liistakuline mitsell.

pikka süsivesinikradikaali (C_8—C_{20}) ning tugevalt polaarset või ionogeenset rühma. Dissotsieerumisel võivad poolkolloidid moodustada kas lihtioone või assotsiaate. Kui nendeks on anioonid, siis kuuluvad vastavad poolkolloidid anioonaktiivsete ühendite rühma, kui aga katioonid, siis katioonaktiivsete ühendite rühma. Pesemisvahenditest on anioonsed detergendid $—SO_3^-$, $—COO^-$, $—OSO_3^-$ jt. rühmi sisaldavad ühendid, anioonaktiivsed on ka tavalised seebid.

Lahjades lahustes on poolkolloidid enamasti lihtioonidena. Kontsentratsiooni tõustes kaugused molekulide vahel kahanevad, tõmbejõud pikkade süsivesinikahelate vahel kasvavad ja algab ioonide assotsieerumine, mis võib viia üsna suurte moodustiste tekkimiseni (mitsellimass 12 000—22 000). Joonisel 136 on esitatud võimalikud assotsiaatide tüübid. Kujutatud mitsellis moodustavad süsivesinikradikaalid nagu mittepolaarse tilga, mille pinnal asuvad veega tugevasti toimivad polaarsed või ionogeensed rühmad, mis stabiliseerivad mitselli. Kerakujulised mitsellid moodustuvad harilikult poolkolloidide lahjades lahustes. Kontsentratsiooni kasvades nende hulk lahuses suureneb ja umbes 7—8%-lise sisalduse korral hakkavad kerakujulised tilgad liituma suurteks plaatjateks mitsellideks. Selle tagajärjel võib lahus kaotada voolavuse ja muutuda tardetaoliseks.

Nagu näitavad McBaini, Rehbinderi jt. uurimused, on seepide ja detergentide lahustele iseloomulik nn. *solubilisatsioon*, mis seisneb mittepolaarsete süsivesinike (benseen, alkaloidid jt.) lahustuvuse märgatavas suurenemises detergentide ja seepide lahustes. Nähtust põhjustab poolkolloidi molekuli süsivesinikradikaali ja mittepolaarse süsivesiniku molekuli vaheline tugev vastastikune toime, mille tõttu süsivesiniku molekulid tõmmatakse mitselli sisse. Mitselli mõõtmed kasvavad neeldunud süsivesiniku molekulide tõttu, kuid teda stabiliseerivad endiselt mitselli pinnal asuvad polaarsed rühmad või laengud.

Kõrge pindaktiivsuse tõttu kasutatakse pesemisvahendeid ja seepe väga laialdaselt. Peale selle kuuluvad detergendid ka mit-

mesuguste raviva toimega preparaatide (salvid, emulsioonid jne.) koostisse, kus neil on desinfitseerivad ja inaktiveerivad omadused.

Tanniinide lahustes moodustuvad assotsiaadid peamiselt vesiniksideme toimel, sest tanniinid on detergentidega võrreldes märksa nõrgemad elektrolüüdid. Ionogeenseteks rühmadeks on nendes fenooli hüdroksüülrühmad, aga ka —COOH-rühmad. Tanniinide parkivad omadused sõltuvad oluliselt nende assotsiatsiooniastmest.

Värvide värvimisomadused sõltuvad samuti värvide kui suhteliselt tugevate elektrolüütide assotsiatsiooniastmest. Oletatakse, et värvimisprotsessi olemus seisneb värvi kolloidosakeste koaguleerimises värvitava kiu pinnal.

6. DONNANI MEMBRAANTASAKAAL

Kolloidlahuste puhastamisel dialüüsi või elektrodialüüsi teel nägime, et kolloidosakesed ei läbi oma suurte mõõtmete tõttu lahust ümbritsevat poolläbilaskvat membraani. Kui kolloidosakestel ei oleks laengut, siis küllalt pikka aega kestval dialüüsil difundeeruks kogu elektrolüüt läbi membraani, sest difusiooni takistavad elektrostaatilised jõud sel juhul puuduksid. Kolloidosakese laeng põhjustab aga kahel pool membraani elektrolüüdi ioonide teatava jaotuse, mis tasakaaluseisundis võib märgatavalt erineda elektrolüüdi võrdsest jaotumisest kummalgi pool membraani. Elektrolüüdi kontsentratsioonide jaotumine membraantasakaalu tingimustes on väga suure tähtsusega füsioloogias. Selle probleemi üldise teooria töötas välja F. G. Donnan 1911. a. Seetõttu nimetatakse ka vastavat nähtust *Donnani membraantasakaaluks.*

Matemaatiliste seoste väljatoomiseks valime lihtsuse mõttes mitte kolloidosakese, vaid soola NaR, mis tugeva elektrolüüdina dissotsieerub Na^+- ja R^--iooniks ning R^- tähistab kolloidsete mõõtmetega iooni. Selliste omadustega on näiteks valkude leelismetallide soolad. Olgu 1 *l* NaR kolloidlahust kontsentratsiooniga c_1 eraldatud membraaniga 1 *l* NaCl lahusest kontsentratsiooniga c_2. Sellises süsteemis algab Na^+ ja Cl^- difusioon läbi membraani, mille tagajärjel püstitub membraantasakaal. Olgu kontsentratsioonide vahekord niisugune, et NaCl lahusest kandub läbi membraani kolloidlahusesse x mooli NaCl ning tasakaaluseisundit kahel pool membraani iseloomustab järgmine skeem:

$$\begin{matrix} R^-(c_1),\ Cl^-(x) \\ Na^+(c_1+x) \end{matrix} \quad \| \quad Na^+(c_2-x),\ Cl^-(c_2-x)$$

Termodünaamilise tasakaalu ja elektroneutraalsuse tingimuste seisukohalt kahe faasi vahel peavad difundeeruvate ioonide kontsentratsioonide korrutised kahel pool membraani võrdsed olema:

$$(c_1+x)\cdot x=(c_2-x)^2.$$

Sellest tuleneb, et

$$x=\frac{c_2^2}{c_1+2c_2} \quad \text{ja} \quad \frac{[NaCl]_2}{[NaCl]_1}=\frac{c_2-x}{x}=1+\frac{c_1}{c_2}. \qquad \text{(XVII, 10)}$$

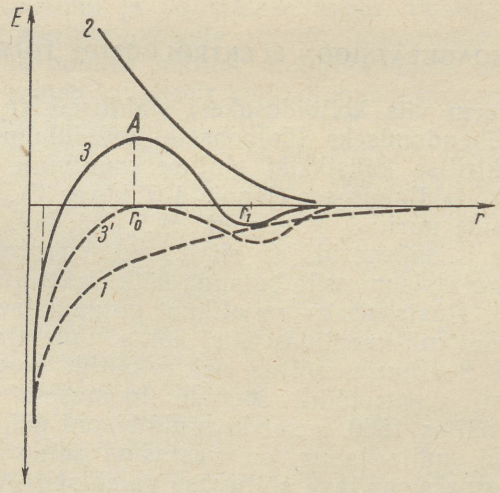
Võrrandist (XVII, 10) järeldub, et madalmolekulaarse elektrolüüdi läbiminek membraanist on seda rohkem takistatud, mida kõrgem on kolloidlahuse kontsentratsioon c_1 ja vastupidi. Kui $c_1=0$, siis $x=\frac{c_2}{2}$ ning elektrolüüdi tasakaalulised kontsentratsioonid kahel pool membraani võrdsustuvad. Elektrolüüdi ebaühtlane jaotumine kahel pool membraani põhjustab kolloidlahuste osmootse rõhu erinevuse kolloidosakeste kontsentratsioonist tekitatud osmootse rõhu väärtusest ning membraanipotentsiaali tekkimise. Membraantasakaal määrab organismi rakkudes elektrolüütide jaotuse raku sees ja rakkudevahelises keskkonnas.

7. KOLLOIDSÜSTEEMIDE PÜSIVUSE FÜÜSIKALISED ALUSED

Termodünaamiliselt mittetasakaaluliste süsteemidena on kolloidlahused põhimõtteliselt *agregatiivselt* ebastabiilsed ja kaotavad paljude välisfaktorite toimel kergesti oma püsivuse. Kolloidosakeste agregatiivne püsivus pinna vabaenergia kõrge väärtuse juures on põhjustatud elektrilise kaksikkihi ja dispersioonikeskkonna molekulide adsorbeerunud kihi (solvaatkihi) olemasolust osakeste pinnal. Kõik faktorid, mis oluliselt mõjustavad nende stabiliseerivate kihtide struktuuri, võivad muuta kolloidlahuse ebapüsivaks. Kolloidsüsteemid võivad laguneda kas dispergeeritud osakeste liitumise teel kineetiliselt ebapüsivateks suuremateks agregaatideks (*koagulatsioon*) või kolloidosakeste lahustumise tõttu dispersioonikeskkonnas (*dissolutsioon*). Koagulatsioon on kõige tüüpilisem kolloidlahuste lagunemise tee. Dissolutsioon võib esineda kolloidlahuste temperatuuri tõstmisel (kolloidse faasi aine lahustuvus kasvab), dispergeeritud faasi lahustava lahusti lisamisel või ainete lisamisel, mis reageerimisel kolloidosakestega annavad lahustuva produkti. Koagulatsiooni kutsutakse kõige sagedamini esile elektrolüütide lisamisega kolloidlahustele, temperatuuri muutmisega, kolloidsüsteemide intensiivse mehaanilise segamisega, elektrivooluga mõjustamise jm. sellisega.

Ehkki kolloidsüsteemide agregatiivse püsivuse üldine teooria puudub, saab kolloidlahuste stabiilsust poolkvantitatiivselt selgitada mitmesuguste omavahel kokkupõrkavatele mitsellidele mõjuvate erinevate jõudude vahekorra analüüsimisega. Peamiselt B. V. Derjagini poolt arendatud kujutluste põhjal on kahe ühetüübilise mitselli lähenemisel nende vastastikuse toime energia määratud molekulaarsete van der Waalsi tõmbejõudude ja elektrostaatiliste tõukejõudude vahekorraga. Tavalises kolloidlahuses Browni liikumises olevate mitsellide vastastikusel lähenemisel muutub summaarne toimeenergia seoses kaugusega r vastavalt kõverale 3 joonisel 137. Kõver 1 väljendab molekulaarse tõmbeenergia sõltuvust kaugusest kolloidosakeste vahel. Nagu näitas I. M. Lifšits, on see väikestel r väärtustel võrdeline r^{-2}, suurte vahekauguste korral aga r^{-3}-ga. Kui osakestel puuduks elektriline kaksikkiht, järelikult ka elektrostaatiline tõukumine, siis vastavalt kõverale 1 viiks niisuguste osakeste iga põrkamine nende liitumisele suurematekss agregaatideks. Selline juhtum esineb aerosoolide osakeste põrkamisel. Elektrilise kaksikkihi olemasolu tõttu aga algab mitsellide vahel r kahanedes tõukumine, mille energia vahekauguse vähenedes kasvab eksponentsiaalselt (kõver 2 joonisel 137).

Vastastikuse toime energia sõltuvust kaugusest laetud osakeste põrkamisel kirjeldab resultantkõver 3 joonisel 137. Selle kulgemine näitab, et keskmistel kaugustel ($r \sim 10^{-5}$ *cm*) on ülekaalus



Joonis 137. Kahe kolloidosakese vastastikuse toime potentsiaalse energia sõltuvus kaugusest nende pindade vahel.

elektrostaatilised tõukejõud, mida väikestel r väärtustel ($r \sim 10^{-7}$ *cm*) ületavad molekulaarsed tõmbejõud. Keskmistele osakestevahelistele kaugustele vastava resultantjõu maksimumi kõrgusest sõltub oluliselt mitsellide püsivus lahuses. Kui tõukeenergia, mida kirjeldab maksimumi A kõrgus, ületab küllaldasel määral Browni liikumise kineetilise energia, siis eemalduvad põrkuvad osakesed tõukejõudude toimel taas ega moodusta agregaati. Niisugusel juhtumil koagulatsiooni ei toimu. On aga Browni liikumise kineetiline energia samas suurusjärgus või isegi kõrgem kui energeetiline barjäär A, siis suudavad mitsellid põrkumisel selle barjääri ületada ja liituda ning kolloidsüsteemis algab koagulatsioon (kõver 3). Joonise 137 järgi on selge, et koagulatsiooni kolloidlahuses soodustavad kõik need faktorid, mis vähendavad tõukejõududest tingitud energeetilise barjääri kõrgust kõveral 3. Tõukejõudude barjääri ületanud mitsellide vastastikused tõmbejõud kasvavad nendevahelise kauguse r kahanedes kiiresti ja seisund r=0 vastab osakeste vastastikusele kokkupuutele, kus süsteem on madalaima vabaenergiaga ja suurima stabiilsusega.

Esitatud kujutlusi kolloidosakeste püsivuse füüsikaliste aluste kohta komplitseerivad mõnevõrra molekulaarsed adsorbsed kihid ja solvaatkihid kolloidosakeste pinnal. Hüdrofoobsetes kolloidlahustes aga, kus kolloidosakeste solvatatsioon on väike, on ülaltoodud vaated küllalt põhjendatud. Solvaatkihi esinemine võib P. A. Rehbinderi arvates põhjustada kõveral 3 väikestel r väärtustel uute tõukejõudude ilmnemise ja koagulatsiooniprotsessi käigu mõningase muutumise.

8. KOAGULATSIOON ELEKTROLÜÜTIDE TOIMEL

Kõige üldisem viis kolloidosakesi stabiliseeriva tõukejõudude barjääri A vähendamiseks lüofoobsete kolloidlahuste korral on mitsellide elektrilise kaksikkihi ehituse muutmine elektrolüütide lisamise teel kolloidlahusesse (joonis 137, kõver 3′). Juba esimesed kolloidsüsteemide uurijad F. Selmi, M. Faraday, Th. Graham, I. G. Borštšov jt. märkasid, et sobiva kontsentratsiooni korral suudavad koagulatsiooni esile kutsuda kõik elektrolüüdid. *Nähtava koagulatsiooni* alustamiseks vajalikku minimaalset elektrolüüdi kontsentratsiooni millimoolides liitri kohta nimetatakse *koagulatsiooniläveks* γ. Sealjuures sõltub elektrolüütide koaguleeriv toime väga tugevasti elektrolüüdi ioonide loomusest ja valentsist. W. B. Hardy näitas 1900. a., et koagulatsiooni põhjustab elektrolüüdi see ioon, mille laeng on vastasmärgiline kolloidosakese laengule. Koagulatsiooniläve sõltuvuse valentsist avastas 1882. a. H. Schulze.

Elektrolüütide koaguleerivat toimet kirjeldab nn. *Schulze-Hardy reegel:*

koaguleerivat toimet omab tavaliselt see ioon, mis on laengult vastasmärgiline kolloidosakese potentsiaali määravate ioonide laengule ning see toime on seda suurem, mida kõrgem on koaguleeriva iooni valents.

B. V. Derjagin ja L. D. Landau näitasid teoreetiliselt, et ioonide koaguleeriv toime kasvab proportsionaalselt valentsi z kuuenda astmega ja koagulatsiooniläve väärtus vastab valemile

$$\gamma = C\frac{D^3(kT)^5}{A^2e^6z^6}, \qquad \text{(XVII, 11)}$$

kus C on konstant, D, k, T — eespool toodud tähistustele vastavad suurused, A — van der Waalsi tõmbejõududest sõltuv konstant, e — elektroni laeng. Katseliselt on leitud, et negatiivselt laetud As_2S_3 sooli koaguleerimiseks vajalikud minimaalsed NaCl, $CaCl_2$ ja $AlCl_3$ kontsentratsioonid suhtuvad nagu $Na^+:Ca^{2+}:Al^{3+} = 530:7:1$. See tulemus on kooskõlas avaldisega (XVII, 11). Analoogilised vahekorrad esinevad ka teiste soolide koaguleerimisel.

Koaguleeriva iooni ühe ja sama valentsi piirides kasvab koaguleeriv toime iooni raadiuse suurenedes. See seaduspärasus kehtib nii katioonide kui ka anioonide korral ning väljendab sisuliselt ioonide solvatatsiooniastme kahanemist iooni raadiuse kasvades. Ioonide koaguleeriva toime muutuse järjestus ühtib adsorptsiooni ja elektrokapillaarsete nähtuste käsitlemisel toodud lüotroopsete ehk Hofmeisteri ridadega.

Koagulatsiooninähtustes elektrolüütide toimel esineb sageli olulisi kõrvalekaldumisi eespool toodud üldistest seaduspärasustest ioonide iseloomu ja valentsuse kohta. Olulisemad neist on *koagulatsiooni ebakorrapäraste ridade, antagonismi, sünergismi* ja *kolloidide harjumuse* nähtus. Koagulatsiooni ebakorrapäraste ridade nähtus esineb tavaliselt kolloidlahuste koaguleerimisel mitmevalentsete ioonidega (Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+} jt.). Ta avaldub selles, et lisatava elektrolüüdi üha kasvavate koguste toimel on süsteem algul püsiv, siis algab koagulatsioon, kontsentratsiooni kasvamisel saabub jälle püsivuse piirkond, kuid kolloidosakese märk on nüüd muutunud esialgsele vastupidiseks. Lõplik koagulatsioon toimub suurte elektrolüüdikoguste toimel. Nähtuse selgitus seisneb kolloidosakese ümberlaadumisel ζ-potentsiaali muutuse sõltuvuses lisatava elektrolüüdi kogusest. Koagulatsioon esineb elektrolüüdi nendel kontsentratsioonidel, kus ζ väärtused on nii väikesed, et ei suuda kolloidosakesi stabiliseerida.

Kolloidsüsteemide koaguleerimisel elektrolüütide seguga võib koostiskomponentide koaguleeriv toime olla kas *aditiivne*, väiksem kui vastavatel puhastel elektrolüütidel (*antagonisminähtus*) või suureneda vastastikuse koagulatsiooni stimuleeriva toime tõttu (*sünergisminähtus*). Antagonismi korral kulub sooli koaguleerimiseks segu rohkem, kui nõuab aditiivsuse reegel. Selle näh-

tusega on koaguleerimisel tegemist väga mitmesuguste omadustega elektrolüütidest koosneva segu korral. Sünergisminähtuses mingit erilist seaduspärasust komponentide omaduste kohta ei ole. Nende nähtuste lõplikku teooriat ei ole veel loodud, kuid tõenäoliselt on nad põhjustatud ioonidevahelisest elektrostaatilisest toimest mitselli kaksikkihi difuusses osas ning ioonidevahelisest adsorptsioonilisest konkurentsist adsorbses kihis.

Kolloidsüsteemide harjumuse nähtus seisneb selles, et koaguleeriva elektrolüüdi järkjärgulisel lisamisel on koaguleerimiseks vajalik elektrolüüdi hulk erinev sellest, mis kutsub esile koagulatsiooni ühekordsel lisamisel. Tuntakse *negatiivse* ja *positiivse harjumuse* nähtusi. Harjumusnähtuste ühtset teooriat ei ole. Mõned autorid (V. N. Krestinskaja) selgitavad seda keemiliste protsessidega, mis kulgevad kolloidlahuses juurdelisatava elektrolüüdi toimel.

Tavalistes hüdrofoobsetes kolloidsüsteemides on koaguleerimine elektrolüütide toimel märksa raskem siis, kui kolloidlahusele on lisatud suhteliselt väikeses koguses teatud kõrgmolekulaarseid ühendeid. Niisugust nähtust nimetatakse *kolloidseks kaitseks* ja vastavaid kõrgmolekulaarseid ühendeid *kaitsekolloidideks*. Tüüpilised kaitsekolloidid on valgud, tärklis, saponiin, kautšuk jt. Kõrgmolekulaarsete ühendite kaitsetoimet iseloomustatakse Zsigmondy ettepanekul *kullaarvuga*. Kullaarv näitab kõrgmolekulaarse ühendi milligrammide arvu, mida on vaja lisada 10 *ml* punase kullasooli lahusele selleks, et tema värvus ei muutuks 1 *ml* 10%-lise NaCl-lahuse toimel siniseks. Kolloidse kaitse nähtus on selgitatav kõrgmolekulaarse ühendi adsorptsiooniga hüdrofoobsel kolloidosakesel, mille tagajärjel kolloidosake omandab tugeva solvaatkatte ja küllalt kõrge ζ-potentsiaali ning muutub lahuses stabiilseks. Kolloidse kaitse efekt leiab praktikas sagedast rakendust ravimite valmistamisel, eriti siis, kui ravim on vaja organismi viia kolloiddispergeeritud kujul. Näitena võib nimetada kollargooli, mis kujutab endast valkudega kaitstud kõrge dispersiooniastmega hõbedat.

Kolloidlahuses on koagulatsiooni võimalik esile kutsuda ka teiste kolloidlahuste lisamise teel, kui selle lahuse kolloidosakeste laengu märk on vastupidine koaguleeritavate osakeste märgile. Kolloidsüsteemide vastastikusel koaguleerimisel toimub stabiliseerivate adsorbsete kihtide ümberjaotumine eritüübiliste kolloidosakeste vahel, laengute neutraliseerimine või isegi vastastikune keemiline protsess, mille tagajärjel stabiilsus kahaneb tunduvalt. Kolloidlahuste vastastikust koagulatsiooni kasutatakse ära loodusliku vee puhastamisel veepuhastusjaamades, toiduainete töötuses jm.

Koaguleerimisel eraldatud sadet võib mõningatel juhtudel viia tagasi kolloiddispergeeritud olekusse. Seda nähtust nimetatakse *peptisatsiooniks*. Peptisatsioon kulgeb vaid siis, kui sademelt kas eemaldatakse pesemise teel koaguleeriv elektrolüüt või viiakse

süsteemi mingit stabilisaatorit, mille molekulid või ioonid adsorbeeruvad sademe osakestel ning põhjustavad ülemineku kolloiddispergeeritud seisundisse. Näiteks $Fe(OH)_3$ sadet on võimalik peptiseerida $FeCl_3$ lisamise teel: Fe^{3+}-ioonid moodustavad $Fe(OH)_3$ osakestel potentsiaali määrava adsorbse kihi, osakeste vahel tekib tõukumine ja sade läheb üle kolloidsesse olekusse. Peptisatsiooninähtus on suure tähtsusega mullastikus, aga ka organismides kulgevates protsessides. Peptisatsioonil põhineb ka üks kolloidsüsteemide saamise võimalusi.

9. KOAGULATSIOONITEOORIAD

Paljude koagulatsiooniteooriate hulgas, mis kolloidkeemias on esitatud, on ulatusliku katsematerjaliga kõige paremas kooskõlas ja teoreetiliselt sügavamini põhjendatud E. V. Derjagini *koagulatsiooni füüsikaline teooria*. Koagulatsiooni füüsikaline teooria toetub molekulaarsete tõmbejõudude ja elektrostaatiliste tõukejõudude vahekorrale põrkuvate kolloidosakeste vahel, samuti lahuste teooria ja statistilise füüsika üldistele seaduspärasustele. Erinevalt varasematest koagulatsiooniteooriatest ei lähtu füüsikaline teooria koagulatsiooniprotsessi mingist spetsiifilisest aspektist ega sisalda eneses postuleeritud suurusi.

Derjagini teoorias eristatakse *neutralisatsioonilist* ja *kontsentratsioonilist koagulatsiooni*. Neutralisatsioonilisel koagulatsioonil kahaneb kolloidosakeste püsivus nende laengu vähenemise tõttu. Potentsiaalimääravate ioonide adsorptsiooni kahanemine põhjustab termodünaamilise potentsiaali hüppe φ vähenemise, kahaneb kolloidosakese laeng ja nõrgenevad tõukejõud osakeste vahel. Derjagini teooria võimaldab arvutada termodünaamilise potentsiaali hüppe φ minimaalse, *kriitilise potentsiaali* φ_{kr}, mille juures osakeste vastastikuse toime potentsiaalse energia kõveral kaob energeetiline barjäär (joonis 137, kõver 3′). Teoreetilised arvutused annavad φ_{kr} jaoks avaldise

$$\varphi_{kr} = \sqrt{C\frac{A}{D\delta}},$$

kus C, A on konstandid, δ — kolloidosakesi ümbritsevate difuussete kihtide paksus. Elektrolüüdi küllalt madalatel kontsentratsioonidel, kus kaksikkihi difuussus on suur, ei erine φ_{kr} oluliselt ζ väärtusest. Siit on mõistetav, miks elektrokineetiline potentsiaal on kolloidsüsteemi püsivuse mõõduks. Need kujutlused ei sobi aga kõrge laenguga mitsellide korral.

Kui kolloidosakeste koagulatsioon kulgeb suhteliselt kõrgetel

φ väärtustel ainult elektrilise kaksikkihi difuussuse märgatava kahanemise tagajärjel, nimetatakse seda kontsentratsiooniliseks koagulatsiooniks. Kontsentratsiooniline koagulatsioon toimub indiferentse elektrolüüdi kontsentratsiooni tõstmisel kolloidlahuses. Kontsentratsioonilise koagulatsiooni mehhanismi saab seletada asjaoluga, et elektrostaatilised tõukejõud osakeste vahel ei tugevne φ kasvades lõpmatult, vaid lähenevad $\varphi \geqslant 100$ *mV* juures mingile lõplikule väärtusele. Küllalt kõrge pinnalaengu korral ekraneerivad vastasioonid adsorbse kihi ioonide tekitatud välja ja pinnalaengu edasine suurendamine difuusse kihi ehitust peaaegu enam ei mõjusta. Difuusse kihi mõõtmed on sellistes tingimustes täielikult määratud dispersioonikeskkonna elektrolüütide kontsentratsiooniga. Indiferentse elektrolüüdi piisavalt kõrgel kontsentratsioonil kaob energeetiline barjäär vastastikuse toime potentsiaalse energia kõveral (joonis 137) kaksikkihi difuussuse kahanemise tõttu ning koagulatsioon saab võimalikuks. Koagulatsioonilävele vastav elektrolüüdi kontsentratsioon on arvutatav *Derjagin-Landau võrrandi* (XVII, 11) abil, mis annab Schulze-Hardy reeglile vastava koagulatsioonilävе väärtuste vahekorra koaguleeriva iooni valentsi kasvades:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 : \gamma_4 = 1 : (1/2)^6 : (1/3)^6 : (1/4)^6 = 1 : 0{,}016 : 0{,}0013 : 0{,}00024.$$

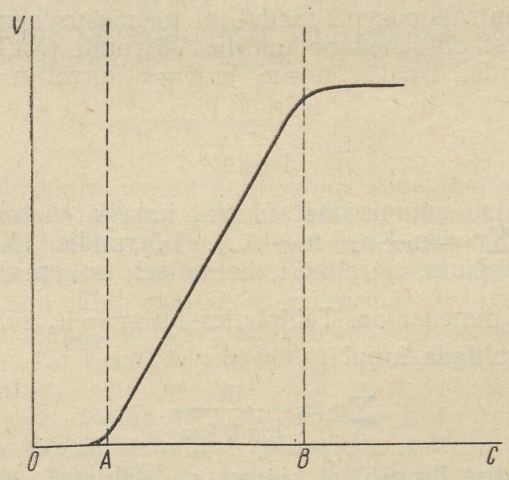
Suhteline miinimum potentsiaalse energia kõveral joonisel 137 kaugusel r_1, mis vastab ligikaudu kolmekordsele difuusse kihi raadiusele, võimaldab selgitada hüdrofoobsetes soolides esinevat pöörduvat üleminekut sooli seisundist struktuuri omava geeli ehk tarde olekusse. Niisugust pöörduvat muundumist sool $\rightleftarrows$ geel nimetatakse *tiksotroopiaks*. Tiksotroopia esineb peamiselt niidi- või plaadikujuliste kolloidosakeste korral, kus suhteliselt suurtel kaugustel võib vastastikune toime olla üsna suur ja põhjustada nõrkade struktuuride tekkimise. Tiksotroopial põhineb värvimine ning savisuspensioonide ja teiste süsteemide kasutamine.

Varasemad koagulatsiooniteooriad püüdsid koagulatsiooni tervikuna selgitada nähtuse mingi ühe aspekti kaudu. Kõige vanemas, keemilises teoorias peeti koagulatsiooni põhjustajaks keemiliste protsesside tagajärjel kaksikkihis lahustumatute soolade tekkimist, mis viib kolloidosakeste püsivuse märgatavale vähenemisele. On ilmne, et see vaatekoht ei võimalda seletada ioonide spetsiifiliste omaduste suhteliselt tagasihoidlikku mõju koagulatsioonil. Üks levinumaid teooriaid oli kolloidkeemias H. Freundlichi poolt 1910. a. esitatud *adsorptsiooniline koagulatsiooniteooria*. Koagulatsiooni põhjustajaks peeti lisatava elektrolüüdi adsorptsiooni kolloidosakesel, mille tagajärjel vähenevad kolloidosakese laeng ja ζ-potentsiaal. Mingil iga kolloidi jaoks postuleeritud ζ_{kr} väärtusel algab koagulatsioon. Vastupidi katseandmetele nõudis Freundlichi teooria erinimeliste ioonide ekvivalentset adsorptsiooni kolloidosakesel ega arvestanud ioonide

toime spetsiifikat koagulatsioonil. Peamiselt Mülleri poolt arendatud *elektrostaatilises koagulatsiooniteoorias* selgitati koagulatsiooniprotsessi osakestevahelise elektrostaatilise mõjuga elektrolüüdi lisandite toimel. Koagulatsioon Mülleri järgi saab kulgeda ainult kaksikkihi madala difuussuse korral, kus ζ-potentsiaal on allpool mingit ζ_{kr} väärtust. On aga teada, et kolloidsüsteemidel ei ole mingit kindlat ζ_{kr} väärtust ja Derjagini seisukoha järgi võib koagulatsioon kulgeda laias ζ-potentsiaalide vahemikus.

10. KOAGULATSIOONI KINEETIKA

Väga paljudes lüofoobsetes kolloidlahustes tehtud uurimised on näidanud, et koagulatsiooniprotsessi kiirus v muutub elektrolüüdi kontsentratsiooni kasvades kolloidsüsteemis seaduspärasuse kohaselt, mis on graafiliselt kujutatud joonisel 138. Esitatud kõveral saab eristada kolme ala, kus v sõltuvusel elektrolüüdi kontsentratsioonist on erisugune iseloom. Piirkond OA vastab kolloidlahuse püsivuse alale, kus koagulatsiooni kiirus on kõrge energeetilise barjääri tõttu (joonis 137, kõver 3) praktiliselt null. Lisatava elektrolüüdi kontsentratsiooni kasvades üle koagulatsiooniläve γ väärtuse algab koagulatsioon, mis kiireneb peaaegu lineaarselt elektrolüüdi kontsentratsiooniga punktini B. Kontsentratsioonide vahemikule AB vastab *aeglase koagulatsiooni* piir-



Joonis 138. Koagulatsioonikiiruse sõltuvus soolile lisatud elektrolüüdi kontsentratsioonist.

kond. Selles alas on potentsiaalse tõukeenergia barjäär joonisel 137 kõverate 3 ja 3′ vahemikus, mistõttu koagulatsioonini viib vaid osa põrkeid. Kontsentratsioonidest B suurematel väärtustel on vastastikuse toime energia kõver juba langenud asendisse 3′, energeetiline barjäär puudub, ζ-potentsiaal on praktiliselt võrdne nulliga ja iga osakestevaheline põrge lõpeb koagulatsiooniga. Seetõttu on ka mõistetav, miks kiirus lakkab sõltumast kontsentratsioonist. Punktist B paremal pool (kõrged elektrolüüdi kontsentratsioonid) asub *kiire koagulatsiooni* ala. Kiire koagulatsiooni teooria töötas välja M. Smoluchowski 1916. a., aeglase koagulatsiooni üldine teooria on aga veel välja töötamata.

Kiire koagulatsiooni kiirus sõltub Smoluchowski järgi kolloidosakeste algkontsentratsioonist n_0, osakeste Browni liikumise intensiivsusest, mida iseloomustab difusioonikoefitsient D, ja põrkuvate osakeste vahelisest kaugusest $\delta = 2r$, kus hakkavad toimima vastastikused tõmbejõud. Suurus r ühtib vaid ligikaudselt kolloidosakese raadiusega. Kiire koagulatsiooni algul on kiirus praktiliselt määratud üksikosakeste omavaheliste põrgetega ning protsess on vaadeldav bimolekulaarse reaktsiooni analoogina

$$v = -\frac{dn}{dt} = kn^2, \qquad \text{(XVII, 12)}$$

kus kiiruskonstant k sõltub Browni liikumise intensiivsusest ja on avaldatav kujul

$$k = 4\pi D\delta.$$

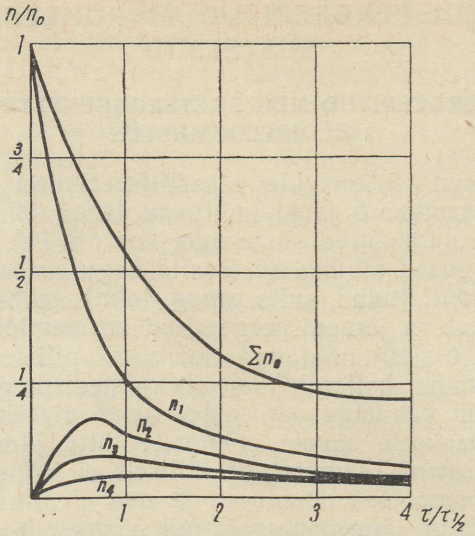
Protsessi algstaadiumis on kaksik- (n_2), kolmik- (n_3) jne. agregaatide kontsentratsioon nii madal, et tõenäosus nende osavõtuks koagulatsioonist on lähedane nullile. Võrrandi (XVII, 12) integreerimisel rajades $t = 0 \ldots n = n_0$ ja $t = \tau$ korral $n = \sum n_i$ saame

$$n_i = \frac{n_0}{1 + kn_0\tau}, \qquad \text{(XVII, 13)}$$

kus $\sum n_i$ tähistab summaarset üksik-, kaksik-, kolmik- jne. osakeste arvu ($\sum n_i = n_1 + n_2 + n_3 + \ldots$). Võrrandis (XVII, 13) on suurus $kn_0\tau$ ühikuta, järelikult korrutisel kn_0 peab olema aja pöördväärtuse dimensioon. Tähistades $kn_0 = \frac{1}{\tau_{1/2}}$, saame võrrandi (XVII, 13) avaldada kujul

$$\sum n_i = \frac{n_0}{1 + \tau/\tau_{1/2}}. \qquad \text{(XVII, 14)}$$

Sellest võrrandist ilmneb, et suurus $\tau_{1/2}$ tähistab sisuliselt aega, mille vältel kolloidosakeste algkontsentratsioon n_0 on koagulatsiooni tõttu kahanenud poole võrra, s. t. $\sum n_i = n_0/2$. Suurust $\tau_{1/2}$ nimetatakse *koagulatsiooni poolajaks*. Võrrandi (XVII, 14) eks-



Joonis 139. Osakeste arvu muutumine kiirel koagulatsioonil.

perimentaalne kontroll näitas, et suurusel $\tau_{1/2}$ on igale kolloidsüsteemi liigile iseloomulik väärtus.

Et kiire koagulatsiooni käigus üksikosakeste arvu kahanedes kasvab kaksikagregaatide arv, siis muutub üha tõenäolisemaks kolmik-, nelik- jne. agregaatide tekkimine põrkamistel. Smoluchowski tuletas võrrandi mistahes arvu m üksikosakeste liitumisel moodustunud vastavat järku agregaatide kontsentratsiooni leidmiseks. Smoluchowski võrrandil on järgmine kuju:

$$n_m = n_0 \frac{(\tau/\tau_{1/2})^{m-1}}{(1+\tau/\tau_{1/2})^{m+1}}. \qquad \text{(XVII, 15)}$$

Selle võrrandi põhjal leitud suhte n_i/n_0 suurusest $\tau/\tau_{1/2}$ sõltuvuse graafiline kuju on toodud joonisel 139. Jooniselt ilmneb, et koagulatsiooni käigus kahaneb pidevalt nii osakeste üldarv ($\sum n_i$) kui ka üksikosakeste arv (n_1), kõrgemat järku agregaatide kontsentratsioon aga läbib teatud ajamomendil τ pärast koagulatsiooni algust maksimumi. Tuleb märkida, et võrrandid (XVII, 13) — (XVII, 15) kehtivad suhteliselt hästi vaid monodispergeeritud süsteemides.

Smoluchowski töötas läbi ka aeglase koagulatsiooni teooria variandi, kus lähtus samadest eeldustest, millest kiire koagulatsiooni korralgi, kuid oletas veel, et koaguleerimisele ei vii mitte kõik põrked osakeste vahel, vaid ainult osa neist. Saadud tulemused on katseandmetega tunduvalt halvemas kooskõlas kui kiire koagulatsiooni kineetika võrrandid (XVII, 14) ja (XVII, 15).

XVIII. JÄMEDISPERGEERITUD MIKROHETEROGEENSED SÜSTEEMID

1. JÄMEDISPERGEERITUD MIKROHETEROGEENSETE SÜSTEEMIDE ÜLDISELOOMUSTUS

Dispergeeritud süsteemide klassifitseerimisel dispergeeritud faasi peenestusastme δ järgi kuuluvad tabeli 32 kohaselt jämedispergeeritute hulka need süsteemid, kus $\delta \leqslant 10^5$. Sellesse rühma kuuluvad niisugused tähtsad süsteemid nagu *suspensioonid, emulsioonid, aerosoolid* (udud, suits, *smog,* tolm), pulbrid jt. Erinevalt kolloidosakestest on jämedispergeeritud süsteemide osakesed peenestusastmega $\delta \leqslant 10^4$ nähtavad tavalises optilises mikroskoobis. Üleminekurühmana kolloidlahuste ja jämedispergeeritud süsteemide vahel võib vaadelda aerosoole, kus δ ulatub sageli 10^6 või isegi 10^7-ni. Osakeste suurte mõõtmete tõttu jämedispergeeritud süsteemides Browni liikumist praktiliselt ei esine, mistõttu neil puuduvad ka osmootsed omadused ja nad ei difundeeru. Raskusjõu väljas setivad jämedispergeeritud süsteemid välja, sest neil puudub kineetiline püsivus. Suhteliselt püsivamad on aerosoolid, kus tavaliselt esineb Browni liikumine. Jämedispergeeritud süsteemidel on ka agregatiivne püsivus suhteliselt madal, kuid teatud faktorite abil on neid siiski võimalik stabiliseerida. Erinevalt kolloidosakestest puudub paljude jämedispergeeritud süsteemide osakestel elektriline kaksikkiht.

Oluliste erinevuste kõrval on jäme- ja kolloiddispergeeritud süsteemidel ka ühiseid jooni. Jämedispergeeritud süsteemidel on samasugused optilised omadused kui kolloidlahustel, osakeste suurte mõõtmete ja keskkonna ning dispergeeritud faasi tiheduste tunduva erinevuse tõttu hajutavad ja peegeldavad nad valgust isegi tugevamini kui kolloidosakesed. Sealjuures Rayleigh võrrandis (XV, 31) on hajunud valguse intensiivsus pöördvõrdeline lainepikkuse esimese astme või ruuduga. Ka jämedispergeeritud süsteemide saamise viisid on peaaegu samad mis kolloidlahustel.

2. SUSPENSIOONID, EMULSIOONID, VAHUD

Suspensioonid on jämedispergeeritud süsteemid ($\delta \simeq 10^3$—10^5), kus vedelas dispersioonikeskkonnas on pihustatud tahket ainet. Dispergeeritud faasi kontsentratsioon võib suspensioonides muutuda väga laiades piirides. Kontsentreeritud suspensioone tuntakse pastadena. Suspensioonid on väga levinud süsteemid. Siia kuuluvad pinnas, savi, tsement- ja lubisegud ehituses, pigmentvärvid jne. Suspensioonidel puudub täielikult kineetiline püsivus, nad setivad raskusväljas suhteliselt kiiresti välja ning moodustavad pasta. Osakeste suurte mõõtmete tõttu on nendes valguse hajumine väljendunud nõrgemini kui peegeldumine, mistõttu sus-

pensioonid on hägused nii läbivas kui ka külgvalguses. Agregatiivne püsivus on suhteliselt kõrge hüdrofiilsete osakeste suspensioonidel vees ja hüdrofoobsete ainete suspensioonidel mittepolaarsetes vedelikes (üksikosakesed setivad liitumata), sest sellistel juhtudel stabiliseerivad dispergeeritud faasi osakesi lahusti solvaatkihid. Mineraalsetel polaarse ehitusega ainetel võib aine lahustumise tagajärjel vesikeskkonnas moodustuda isegi elektriline kaksikkiht ning osakesed omandavad ζ-potentsiaali ja elektrokineetilise liikuvuse. Niisugustes suspensioonides on elektroluüütide toimel võimalik esile kutsuda koagulatsiooni. Kui suspensiooni koaguleerimisel moodustuvad suured helbed, mida keskkonna vedelik halvasti märgab, siis tõusevad need agregaadid suspensiooni pinnale. Seda nähtust nimetatakse *flokulatsiooniks*. Suspensioone saab agregatiivselt stabiliseerida ka polaarsete pindaktiivsete ainete lisamisega, mis adsorbeerumisel suspensiooni osakestel orienteeruvad molekuli süsivesinikradikaaliga vähem polaarse faasi poole ja stabiliseerivad dispergeeritud osakesi.

Emulsioonideks nimetatakse selliseid dispergeeritud süsteeme, kus nii dispersioonikeskkonna kui ka dispergeeritud faasi moodustavad teineteises mittelahustuvad vedelikud. Dispersiooniaste on emulsioonides vahemikus 10^3—10^5. Tavaliselt on emulsiooni üheks faasiks vesi, teise faasi moodustab mingi orgaaniline vedelik, mida nimetatakse *õliks*. Agregatiivse püsivuse omandamiseks peavad emulsioonid alati sisaldama stabilisaatorit, mida nimetatakse *emulgaatoriks*. Emulsioonidele on spetsiifiline dispergeeritud faasi osakeste kerakujulisus, erandi moodustavad vaid väga kontsentreeritud emulsioonid. Sõltuvalt dispersioonikeskkonna vedeliku iseloomust eristatakse kahte erinevat emulsioonitüüpi: 1) kui dispersioonikeskkonnaks on vesi ja dispergeeritud faasiks õli, siis nimetatakse neid süsteeme õli emulsioonideks vees ja tähistatakse lühidalt õ/v; 2) emulsioone, kus vesi on dispergeeritud õlis, nimetatakse vesi õlis ja tähistatakse v/õ. Emulsiooni tüüp, mis on määratud peamiselt emulgaatori loomusega ja vedelike ruumalalise vahekorraga, määratakse tavaliselt kindlaks dispersioonikeskkonna omaduste põhjal, näiteks kas a) emulsiooni märgamisvõime, b) elektrijuhtivuse või c) vees lahustuva värvaine lisamise teel. Kui emulsioon ei märga hüdrofoobset pinda, värvub vees lahustuva värvaine lisamisel ning juhib hästi elektrit, on tegemist õ/v-tüüpi emulsiooniga. Vastupidiste omaduste korral on emulsioon v/õ-tüüpi.

Emulsioone saadakse nii kondensatsiooni- kui ka dispergeerimismeetoditel. Õli emulsioon vees võib moodustuda ka isevooluliselt vajaliku koguse pindaktiivse aine juuresolekul, mis kahandab faasidevahelise pindpinevuse väga väikeseks ($\sigma \sim 10^{-8}$ *J/cm*^{2}) ja teeb võimalikuks faaside isevoolulise segunemise. Agregatiivse püsivuse seisukohalt on otstarbekas vaadelda eraldi lahjendatud ja kontsentreeritud emulsioone. Õ/v-tüüpi lahjendatud emul-

sioonid, kus dispergeeritud faasi kontsentratsioon on alla 1%, on omadustelt lähedased kolloidlahustele, emulgeeritud tilku stabiliseerib siin samuti elektriline kaksikkiht tilga pinnal ning muid stabilisaatoreid pole vaja süsteemi lisada. Samuti nagu kolloidlahuste korral saab lahjade õ/v-emulsioonide agregatiivset püsivust ligikaudselt hinnata ζ-potentsiaali väärtuste järgi. Lahjendatud v/õ-tüüpi emulsioonide stabiliseerimiseks lisatakse orgaanilisele vedelikule polaarseid pindaktiivseid ühendeid, mis adsorbeerumisel polaarsete rühmitustega veetilgakeste pinnal stabiliseerivad neid agregatiivselt. Emulsioonide koaguleerimisprotsessi nimetatakse *koalestsentsiks*.

Kontsentreeritud emulsioone ei saa stabiliseerida tavaliste polaarsete molekulidega pindaktiivsete ainete abil (alkoholid, rasvhapped jne.). Kontsentreeritud emulsioonides on võimalik koalestsentsi ära hoida üksnes siis, kui lisatakse aineid, mis emulgeeritud tilga pinnal adsorbeerudes moodustavad mehaaniliselt nii tugeva kile, et see tilkade vastastikusel põrkamisel ei purune. Niisugused emulgaatorid on kõrgmolekulaarsed ühendid (vaigud, želatiin, kautšuk jt.), samuti poolkolloidide hulka kuuluvad seebid. Nende abil saab valmistada mistahes kontsentratsiooniga emulsioone, näiteks emulsiooni benseen/vesi, kus emulgeeritud faasi — benseeni — kontsentratsioon ulatub 99%-ni. Emulgaatori valik on sealjuures määratud emulsiooni tüübiga. Emulsioone õ/v stabiliseerivad vees lahustuvad polümeerid ja seebid, v/õ-tüüpi emulsioone saab aga stabiliseerida orgaanilistes vedelikes lahustuvate kõrgmolekulaarsete ühenditega (polüisobutüleen, vees mittelahustuv Ca-oleaat jt.). Mõlema tüübi korral on stabilisaatori molekuli polaarne osa orienteeritud polaarsema faasi, s. t. vee poole. Kontsentreeritud emulsioonid, mille struktuur meenutab meekärgesid, on väga levinud, näiteks või, margariin, kreemid, majonees, määrded jms.

Emulsioone saab stabiliseerida ka pulbritega. Õ/v-emulsioone stabiliseerivad hüdrofiilsed pulbrid, nagu savi, kriit jne., hüdrofoobsed ained (tahm, grafiit jt.) stabiliseerivad v/õ-emulsioone. Pulbriosakesed adsorbeeruvad emulgeeritud tilgakestel ja annavad emulsioonile v/õ teatud püsivuse.

Emulsioonidele on iseloomulik emulsiooni tüübi muutus ehk *emulsioonide pööramine*. Seda saab esile kutsuda sobiva emulgaatori lisamise teel. Nii võib pöörata emulsiooni õ/v vastupidiseks tüübiks v/õ kahe- või kolmevalentsete metallide soolade lisamise teel. Emulsioone õ/v (näiteks benseen vees) stabiliseerib Na-oleaat, mitmelaenguliste katioonide soolade (näiteks $CaCl_2$) lisamisel tekib reaktsiooni tagajärjel selle metalli oleaat (Ca-oleaat), mis on vees lahustumatu, kuid lahustub benseenis ning stabiliseerib seetõttu v/õ-emulsiooni. Emulsiooni tüüpi saab muuta vahel ka mehaanilise mõjustamisega. Sellel nähtusel põhineb koorest (õ/v) või (v/õ) valmistamine mehaanilise kloppimise teel.

Ka *vahud* kujutavad endast jämedispergeeritud mikroheterо-

geenseid süsteeme, kus dispersioonikeskkonnaks on vedelik, kuid dispergeeritud faasiks on gaas. Erinevalt eespool vaadeldud süsteemidest on vahtudele spetsiifiline ka see, et dispersioonikeskkond esineb süsteemis õhukeste kiledena. Dispergeeritud faasi kontsentratsioon vahtudes on kõrge. Vahud on polüeedrilise struktuuriga, kus gaasimulle eraldab üksteisest vedelikkile. Paljudelt mehaanilistelt ja struktuursetelt omadustelt meenutavad vahud kontsentreeritud emulsioone. Vahtusid saadakse gaasi dispergeerimisel vedelikus *vahutekitajate* juuresolekul. Tüüpilised vahutekitajad on ained, mis on ühtlasi emulsioonide õ/v stabilisaatoriteks, nagu saponiin, seebid, valgud, rasvhapped, alkoholid jt. polaarse ehitusega ühendid. Vahutekitajad adsorbeeruvad vedelikkilede pinnal gaasimullide vahel ja orienteeruvad molekuli mittepolaarse osaga gaasifaasi poole. Tugeva vastastikuse toime tõttu niiviisi orienteeritud pindaktiivsete molekulide süsivesinikradikaalide vahel omandavad vedelikkiled vajaliku mehaanilise vastupidavuse ja vaht muutub suhteliselt stabiilseks. Põhimõtteliselt on vahud agregatiivselt ebapüsivad süsteemid ja lühema või pikema ajavahemiku järel, mida nimetatakse vahu elueaks, nad lagunevad.

Vahud etendavad nimetamisväärset osa flotatsioonilisel maakide rikastamisel ja pesemisprotsessides. Õhumullide juhtimisel läbi rikastatava maagi vesisuspensiooni kleepuvad maagi hüdrofoobsed komponendid gaasimulle ümbritseva pindaktiivse aine kile külge ja kerkivad koos gaasimullidega suspensiooni pinnale vahukihti, hüdrofiilsed aheraineosakesed aga setivad rikastusseadme põhja. Ka mitmesuguste pesemisvahenditega pesemisel kontsentreerivad vahud endasse eemaldatavaid mustuseosakesi ega lase neil sadeneda pestava eseme pinnale. Süsihappegaasi vahtu kasutavad tuletõrjujad tulekustutamisel.

Tuntakse ka tahkeid vahtusid, kus gaas on mullikestena dispergeeritud tahkes faasis. Levinumad tahked vahud on vahtklaas, vahtbetoonid, vahtplastid, pimsskivi jne. Neil on head soojus- ja heliisolatsioonilised omadused ning väike tihedus, samal ajal aga on nad tänu struktuursetele iseärasustele mehaaniliselt üsna tugevad. On selge, et tahkeid vahtusid ei saa iseloomustada ei kineetilise ega ka agregatiivse püsivuse mõistetega.

3. AEROSOOLID

Aerosoolid moodustuvad vedelike või tahkete ainete dispergeerimisel gaasifaasis ja nad on looduses (pilved, udu, tolm jne.) ning tööstuses (tolm, suits) väga levinud. Dispergeeritud faasi osakeste mõõtmete laia diapasooni (10^{-7} kuni 10^{-2} *cm*) tõttu on aerosoolid paljudelt omadustelt üleminekuvormiks kolloidsüsteemidelt jämedispergeeritud mikroheterogeensetele süsteemidele.

Kondenseerimismeetoditel saadud aerosoolid (näiteks udud, suits) on kõrgema peenestusastmega kui dispergeerimisel tekkinud süsteemid (tolm jt.). Peendispergeeritud aerosoolid ($\delta > 10^4—10^5$) on suhteliselt püsivad, neis esinevad väga kiired difusiooninähtused. Aerosoolidele on iseloomulik agregatiivse püsivuse peaaegu täielik puudumine, mistõttu iga osakestevaheline põrge viib koagulatsioonini. Seetõttu ei ole võimalik valmistada kõrge kontsentratsiooniga aerosoole. Nagu eespool märgitud, on selliste omaduste põhjustajaks stabiliseerivate adsorbsete kihtide ja elektrilise kaksikkihi puudumine dispergeeritud osakeste pinnal. Mõningal määral saab aerosoole stabiliseerida pindaktiivsete ainete aurudega või aerosooliosakestele elektrilaengu andmisega. Laengu võivad aerosooliosakesed omandada atmosfäärist ioonide adsorbeerimise teel, hõõrdumise või ioniseeriva kiirguse toimel. Tavaliselt on osakeste laeng madal ega ületa mõnda elementaarlaengut. Aerosooliosakestel puudub täielikult kaksikkihi difuusne osa. Neil pole üldiselt kindlat laengumärki, mistõttu esinevad koos elektriliselt vastupidiselt laetud osakesed, mis kiirendab koagulatsiooni veel enam. Suhteliselt stabiilsed on ühesuguse laengumärgiga aerosoolid. Aerosooliosakeste väikeste laengute olemasolul põhineb aerosoolide lagundamine kõrgepinge-elektrifiltrite abil.

Ehkki peendispergeeritud aerosoolid on kineetiliselt püsivad, koaguleeruvad nad siiski madala agregatiivse püsivuse tõttu üsna kiiresti, sest omavahelistes põrgetes liituvad osakesed suuremateks agregaatideks, mis muutuvad kineetiliselt ebapüsivaiks ja lõpuks sadenevad välja. Rahvamajanduses on aerosoole nende kahjulikkuse pärast vaja sageli lagundada. Kõige tähtsamad on järgmised meetodid: a) dispergeeritud faasi eraldamine aerosooli liikumiskiiruse ja liikumissuuna muutmise teel (tsüklonaparaadid jt.); b) aerosooli filtreerimine läbi spetsiaalsete filtrite; c) aerosooli mõjustamine ultraheliga; d) dispergeeritud faasi eraldamine tugevas elektriväljas spetsiaalsetes filtrites (Cottrelli aparaat jt.). Võitlus aerosoolidega on eriti vajalik siis, kui neil on tervist kahjustavad (kaevanduste tolm, keemiatööstuse suits, udu) või plahvatusohtlikud (plastmassi-, tekstiilitööstuses jm.) omadused. Teiselt poolt vajatakse aerosoole meditsiinis, põllumajanduses ja muudes rahvamajandusharudes ravimite ning teiste toimeainete efektiivsuse tõstmiseks.

XIX. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSED

1. MAKROMOLEKULIDE EHITUS

Kõrgmolekulaarsete ühendite põhitunnuseks on suur molekulmass ($M > 10^4$) ja seega ka molekulide suured mõõtmed (kuni 10^{-4} *cm* ja rohkem). Niisuguse massi ja mõõtmetega molekulid käituvad lahuses mitmes suhtes nii nagu hüdrofoobsed kolloidosakesed, mistõttu polümeeride lahuste omadusi käsitletakse sageli kolloidkeemia raamides. Nagu allpool näeme, on polümeeride lahused termodünaamilisest seisukohast põhimõtteliselt erinevad tüüpilistest hüdrofoobsetest kolloidsüsteemidest. Arvestades makromolekulide lahustumisprotsessi seaduspärasuste ja moodustunud lahuste omaduste olulist sõltuvust polümeeride molekulide ehitusest, on otstarbekohane lühidalt tutvuda makromolekulide põhitüüpidega.

Käesoleval ajal tuntakse väga mitmesuguseid looduslikke ja sünteetilisi kõrgmolekulaarseid ühendeid. Enamik neist on orgaanilised ühendid, kuid esineb ka anorgaanilisi polümeere (vilk, grafiit, alumosilikaadid, plastiline väävel, teemant, polüfosfonitrüülkloriid, boraadid jt.). Looduslikest kõrgmolekulaarsetest ühenditest, on tähtsamad valgud, polüsahhariidid (tselluloos, tärklis jt.), kautšuk jne. Sünteetiliste polümeeride arv on nüüdisajal väga suur. Enamasti on polümeerid polüdispergeeritud süsteemid, mis koosnevad erisuguse molekulmassi ja mitmesuguste mõõtmetega osakestest. Seepärast iseloomustatakse neid keskmise molekulmassiga. Kasutatakse *arvkeskmist* $\bar{M}_N$ ja *kaalkeskmist* $\bar{M}_G$ *molekulmassi*, mis on defineeritud järgmiselt:

$$\bar{M}_N = \frac{\sum N_i M_i}{N_i}, \quad \bar{M}_G = \frac{\sum g_i M_i}{g_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{N_i M_i}, \qquad \text{(XIX, 1)}$$

kus N_i on molekulmassiga M_i molekulide arv polümeeris, g_i — molekulmassiga M_i fraktsiooni kaal. M_i saab määrata osmootsel, krüoskoopilisel või ebullioskoopilisel meetodil (määrav on osakeste arv), $\bar{M}_G$ aga difusiooni, tsentrifuugimise või valguse hajumise andmetest (määravad on osakeste mõõtmed). On ilmne, et monodispergeeritud polümeeril $\bar{M}_N = \bar{M}_G$, polüdispergeeritud polümeeril aga $\bar{M}_N < \bar{M}_G$. Suhe $\bar{M}_G/\bar{M}_N$ on polümeeri polüdispergeerituse koefitsient.

Ehituselt jagunevad makromolekulid järgmistesse põhirühmadesse: a) *lineaarsed,* b) *hargnenud,* c) *ruumilised,* d) *spiraalsed molekulaarstruktuurid.* Lineaarsed makromolekulid on kas painduvad või jäigad. Makromolekulide paindlikkus on polümeeride ja nende lahuste üks põhilisi iseloomustajaid. Kõrgmolekulaarsetes ühendites sõltub lineaarsete molekulide paindlikkus oluliselt tem-

peratuurist ning muudest välisfaktoritest. Kõrge paindlikkusega makromolekulid on looduslikul kautšukil ja kautšukitaolistel mittesünteetilistel ühenditel. Lineaarsete makromolekulide paindlikkus on tingitud molekuli osade vabast pöörlemisest sideme —C—C— ümber küllalt kõrgetel temperatuuridel, kui vastavate aatomirühmade soojusliikumise energia ületab vastastikuse toime energia osakeste vahel. Madalatel temperatuuridel, kus soojusliikumise energia on väike, kaotavad makromolekulid oma paindlikkuse. Vaba pöörlemine on võimalik süsiniku aatomitest koosneva lineaarse molekuliga polümeeri korral ainult üksiksidemete (—C—C—) ümber, pöörlemine ei ole aga võimalik kaksik- (—C=C—) ja kolmik- (—C≡C—) sidemete ümber. Kui makromolekulis üksiksidemed vahelduvad kaksiksidemetega, näiteks nagu kautšukis (—CH_2—CH=CH—), siis H aatomite väiksema arvu tõttu kaksiksideme —C=C— juures suureneb naaberrühmade liikuvus nõrgenenud aatomitevahelise toime tagajärjel ja niisuguse ehitusega makromolekulid on väga paindlikud. Polaarsete rühmade —Cl, —OH, —COOH, —CN jt. viimine H aatomite asemele makromolekuli struktuuri tugevdab aatomitevahelist vastastikust toimet nii antud molekuli sees kui ka naabermolekulide vahel ning vähendab tunduvalt paindlikkust.

Painduvatest niitjatest makromolekulidest koosnevate polümeeride sisemine struktuur on väliste mehaaniliste mõjustuste puudumisel madalamatel temperatuuridel lähedane amorfsele. Pikad lineaarsed molekulid kogunevad soojusliikumise intensiivistumisel klompi ja omandavad keraja ehituse. Vastupidi, küllalt madalatel temperatuuridel või tugeva mehaanilise venituse korral tugevneb märgatavalt toime naabermolekulide rühmade vahel ja polümeeris võivad esineda kristallisatsiooninähtused ning moodustuvad kristallistruktuurid. Need struktuurid esinevad kõrvuti amorfsete piirkondadega.

Polaarsete rühmade küllalt suure arvu korral muutub ahelatevaheline toime nii tugevaks, et lineaarsed makromolekulid kaotavad paindlikkuse. Jäikade lineaarsete makromolekulide levinuim rühm on tselluloos ja tema estrid. Niisugustes molekulides on lülide pöörlemine sideme —C—C— ümber tugevasti takistatud ning selliste molekulidega ühendid pole peaaegu venitatavad. Ka lahustes säilitavad need molekulid oma jäiga lineaarse vormi. Ehkki jäikade lineaarsete makromolekulidega polümeerides on naabermolekulid paigutunud üksteise suhtes rangelt paralleelselt, puudub nendel ainetel siiski kindlalt väljakujunenud sisemine kristalliline struktuur, nii et neid võib amorfseiks pidada.

Spiraalsed makromolekulid on iseloomulikud vaid valkudele ja nukleiinhapetele, kus peale molekuli skeletti moodustava peptiidsideme —CO—NH— esinevad veel arvukad vesiniksidemed makromolekuli sees aminohapete jääkide vahel. Nagu näitas L. Pauling, saavutatakse tavaliste valentsnurkade ja aatomitevaheliste kauguste püsimise korral aminohapete jääkide tihedaim

asetus ning sisemolekulaarsete vesiniksidemete maksimaalne küllastatus just siis, kui molekulil on spiraalne konfiguratsioon. Et igas valgus on aminohapete järjestus spetsiifiline, siis moodustub spiraali külgpindadel spetsiifiline reljeef, mis suures ulatuses määrab valgu molekuli omadused. Molekulide niisugune struktuur on üsna stabiilne, molekulid on suhteliselt jäigad ja nad võivad kristalluda kolmedimensioonilisteks kristallideks.

Hargnenud struktuuriga makromolekulid on näiteks tärklisel, glükogeenil ja paljudel polüsahhariididel. Mõningate seisukohtade järgi on nendeski molekulides spiraalseid struktuure, millega seletatakse ka tärklise siniseks värvumist joodi toimel. Spiraali süsivesinikradikaalidel neeldunud jood annab samasuguse sinise värvuse nagu mittepolaarsetes puhastes süsivesinikes.

Ruumilise struktuuriga polümeere esindavad mitmesuguste aktiivsete täidistega töödeldud kautšukid, fenoolformaldehüüdjt. vaigud. Nendes ühendites moodustavad lineaarsed molekulid omavaheliste keemiliste sidemete tõttu nagu võrgu, mis haarab suurt ruumiosa. Need polümeerid on enamasti väheelastsed, üksiklülid molekulides on väheliikuvad ja omadustelt lähenevad nad elastsetele tahketele kehadele. Niisuguste polümeeride lahustuvus on tavaliselt väga madal.

2. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSTUMISE TERMODÜNAAMILISED ALUSED

Erinevalt eelmistes peatükkides vaadeldud hüdrofoobsetest kolloidsüsteemidest on kõrgmolekulaarsete ühendite lahustumine isevooluline protsess, mis kulgeb välismõjudeta polümeeri ja lahusti molekulide vastastikuse toime tagajärjel. Galeotti, McBaini, Kargini jt. uurimused näitavad, et valkude, lineaarsete makromolekulidega ühendite ja mõningate teiste polümeeride lahustumine on kirjeldatav Gibbsi faaside reegliga. Faaside reegel on aga teatavasti rakendatav molekulaarse dispersiooniga süsteemides. Järelikult lahustumisprotsessis läheb polümeer lahusesse üksikmolekulidena ning sobivates tingimustes püstitub lahuse ja polümeeri vahel termodünaamiline tasakaal. Ehkki põhimõtteliselt on polümeeride lahused tasakaalulised, võib tasakaal püstituda polümeeri molekulide suurte mõõtmete tõttu väga aeglaselt, mistõttu kontsentreeritud polümeeride lahustes see reaalselt mõõdetavas ajavahemikus ei tarvitsegi püstituda. Tasakaalu saabumist aeglustavad antud juhul mitte termodünaamilised, vaid geomeetrilised ja ka kineetilised takistused.

Kõrgmolekulaarse ühendi isevooluline lahustumine antud rõhul ja temperatuuril peab vähendama lähtesüsteemi vabaenergiat vastavalt võrrandile $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (VI, 21), s. t. $\Delta G < 0$. Vabaenergia kahanemine on võimalik entalpia- ja entroopiafak-

torite mitmesuguste muutumisvahekordade juures. ΔH ja ΔS omavahelised vahekorrad polümeeri lahustumisel on määratud peamiselt kõrgmolekulaarse ühendi struktuuriga ning tema ja lahusti molekulide vastastikuse toimega. Tabelis 38 on A. G. Passõnski järgi esitatud vahekorrad termodünaamiliste parameetrite vahel mitmesuguste polümeeride lahustumisel. Esitatud andmetest on ΔG väärtused määratud eksperimentaalselt aururõhu kahanemise järgi polümeeri lahuse kohal, millest arvutatakse lahusti partsiaalse isobaarilise potentsiaali muutus $\Delta\bar{G}_1$:

$$\Delta\bar{G}_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0},$$

kus p_1^0 on puhta lahusti aururõhk ja p_1 — aururõhk teatud kontsentratsiooniga polümeeri lahuse kohal. Gibbs-Duhemi võrrandi (VII, 10) järgi arvutatakse seejärel polümeeri partsiaalse isobaarilise potentsiaali muutus lahustumisel:

$$\Delta\bar{G}_2 = -\int_0^{X_2} \frac{1 - X_2}{X_2} d\bar{G}_1,$$

kus X_2 on polümeeri moolimurd lahuses. Seejärel leitakse summaarne ΔG:

$$\Delta G = n_1\Delta\bar{G}_1 + n_2\Delta\bar{G}_2,$$

kus n_1 ja n_2 on kummagi komponendi moolide arv süsteemis.

Tabel 38

TERMODÜNAAMILISTE SUURUSTE VAHEKORRAD POLÜMEERIDE LAHUSTUMISEL

ΔG	ΔH	ΔS	Süsteem
<0	<0 (eksotermiline)	$\geqslant 0$	Nitrotselluloos—tsüklo-heksanoon; atsetoon
<0	<0 „	<0	Ovalbumiin—vesi
<0	$=0$ (atermiline)	>0	Polüisobutüleen—isooktaan
<0	>0 (endotermiline)	>0	Kautšuk—tolueen

ΔG_1 võib määrata ka polümeeri lahuse osmootse rõhu väärtuste järgi. ΔH saab leida peamiselt otseste kalorimeetriliste mõõtmiste teel. Segunemise entroopia määratakse seejärel kooskõlas võrrandiga (VI, 21) süsteemi kui terviku jaoks:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Lahuse komponentide partsiaalsed molaarsed entroopia muutused on järgmised:

$$\Delta\bar{S}_1 = \frac{\Delta\bar{H}_1 - \Delta\bar{G}_1}{T}; \qquad \Delta\bar{S}_2 = \frac{\Delta\bar{H}_2 - \Delta\bar{G}_2}{T}. \qquad \text{(XIX, 2)}$$

Võrranditest (XIX, 2) leitud $\Delta\bar{S}_1$ ja $\Delta\bar{S}_2$ väärtuste võrdlemine partsiaalsete molaarsete entroopia muutustega $\Delta\bar{S}_{1,id}$ ja $\Delta\bar{S}_{2,id}$, mis on arvutatud võrranditest $\Delta\bar{S}_{1,id} = -R \ln N_1$ ja $\Delta\bar{S}_{2,id} = -R \ln N_2$ ideaalsete lahuste jaoks, näitab, et eeskätt lahjendatud lahustes $(\Delta\bar{S}_1; \Delta\bar{S}_2) \gg (\Delta\bar{S}_{1,id}; \Delta\bar{S}_{2,id})$. Niisuguse eksperimentaalsetest andmetest määratud ja ideaalsete komponentide segunemise jaoks arvutatud entroopiamuutuste omapärased vahekorrad on selgitatavad P. Hory, A. A. Žuhhovitski jt. loodud statistilise teooria alusel segunemisprotsesside entroopia kohta. Selles teoorias arvestatakse komponentide molekulide mõõtmete suurt erinevust. Arvukatest lülidest koosneva makromolekuli seisund lahuses on realiseeritav üksiklülide väga paljude üksteisest erinevate asetuste kaudu ja makromolekuli seisundi termodünaamiline tõenäosus W on seega lahuses tunduvalt suurem vastava monomeeri omast. Vastavalt sellele on lahuses võrrandi (V, 23) põhjal makromolekuli entroopia kõrge ja suured on ka võrrandist (XIX, 2) arvutatud $\Delta\bar{S}_2$ väärtused. Eriti suured on $\Delta\bar{S}_2$ väärtused just painduvate lineaarsete makromolekulide (kautšukid) korral. Jäikade lineaarsete makromolekulide lahustumisel lähenevad $\Delta\bar{S}_2$ väärtused $\Delta\bar{S}_{2,id}$ suurustele.

Tabelis 38 on esitatud neli peamist juhtu, mis võivad esineda polümeeride isevoolulisel lahustumisel, kus $\Delta G < 0$. Kõik ülejäänud ΔH ja ΔS vahekorrad viivad vaid ΔG kasvamisele ($\Delta G > 0$), see tingimus aga välistab polümeeride isevoolulise lahustumise. Esimene tabelis vaadeldud juht on iseloomulik lineaarsete jäikade molekulidega polümeeride lahustumisele polaarsetes lahustites, kus makromolekulis on palju polaarseid rühmi. Makromolekuli ja lahusti polaarsete rühmade tugeva vastastikuse toime tõttu on makromolekulid lahuses tugevasti solvatiseerunud ning eksotermiline soojusefekt on suhteliselt kõrge (15—20 *cal/g*). Solvatatsiooni arv ühe polaarse rühma kohta makromolekulis ei erine oluliselt madalmolekulaarsete ühendite vastavatest väärtustest. Selle rühma polümeeride lahustumisel on ΔS väike jäiga makromolekuli suhteliselt piiratud liikumisvabaduse tõttu lahuses, kuid siiski positiivne, sest üleminekul polümeeri massist lahusesse kasvab ka niisuguse makromolekuli liikumise vabadusastmete arv. Selle rühma polümeeride lahustuvus polaarsetes lahustites on üldiselt hea eeskätt tugeva solvatatsiooni tõttu.

Vaadeldud rühmale on lähedane teise grupi polümeeride lahustumine. Kuiva ovalbumiini lahustumisel vees on protsessi

algstaadiumis tugevas ülekaalus solvatatsioonist tingitud suur eksotermiline soojusefekt. Lahustumise sellel etapil summaarne entroopia isegi kahaneb lahusti paljude molekulide liikumisvabaduse tugeva vähenemise tõttu solvaatkihis polümeeri molekuli polaarsete rühmade ümber. Lahustumise jätkumisel nõrgeneb hüdraatunud albumiini molekulide ja vee vastastikune toime märksa ning makromolekulide üleminek lahusesse on seotud juba entroopia kasvamisega makromolekulide liikumisvabaduse märgatava suurenemise tõttu lahuses.

Kaks järgmist tabelis esitatud juhtu vastavad mittepolaarsete makromolekulide lahustumisele mittepolaarsetes lahustites. Kolmanda lahustumistüübi korral makromolekuli paindlikkus üleminekul lahusesse praktiliselt ei muutu eeskätt lahusti ja lahustuva aine omaduste läheduse tõttu. Makromolekuli ja lahusti vahel toime sisuliselt puudub, soojusefekt on lähedane nullile ja lahustumise põhjuseks on entroopia tunduv kasvamine. Ka neljanda rühma ühendite lahustumine on seotud entroopia tunduva suurenemisega lahuses, mis täielikult kompenseerib lahustumise väikese endotermilise soojusefekti.

3. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSTUMISE MEHHANISM

Kõrgmolekulaarsete ühendite lahustumisprotsessi põhiline iseärasus on *pundumisnähtuste* esinemine. Pundumine on vaadeldav kõrgmolekulaarse ühendi lahustumisprotsessi esimese staadiumina ja ta seisneb madalmolekulaarse lahusti märkimisväärsete hulkade neeldumises polümeeri massis, mille tagajärjel kõrgmolekulaarse ühendi kaal ja ruumala suurenevad ning mehaanilised omadused muutuvad. Pundumine on iseloomulik lineaarsete makromolekulidega polümeeridele ning praktiliselt puudub kerakujuliste molekulidega ainete korral. Vaadeldava polümeeri pundumisvõimet antud lahustis väljendab kvantitatiivselt *pundumisaste* ω, mis näitab 1 *g* polümeeri poolt neelatud vedeliku kaalu grammides:

$$\omega = \frac{g - g_0}{g_0}, \qquad \text{(XIX, 3)}$$

kus g on pundunud polümeeri kaalutis, g_0 — polümeeri kaal enne pundumist. Vaatamata kindla kaalutisega polümeeri ruumala tunduvale kasvule pundumisel, on pundunud polümeeri ruumala tavaliselt siiski väiksem neeldunud lahusti ja kuiva polümeeri lähteruumalade summast. Niisugust summaarse ruumala kahanemist pundumisel nimetatakse *kontraktsiooniks*. Kontraktsioon viitab lahusti molekulide teatavale orientatsioonile pundunud polümeeris. Pundumisaste sõltub tugevasti polümeeri ja lahusti iseloomust.

Et enamikul polümeeridel kõikehõlmav kristallistruktuur puudub ja nad on suures ulatuses amorfsed, klaasitaolised ained, siis on polümeeride pundumisel ja lahustumisel sügav analoogia kahe vedeliku segunemisega. Vedelike segunemisel toimub mõlema komponendi vastastikune difusioon, mis lõpeb kas vedelike täieliku segunemisega või piiratud lahustumise korral kihistumisega kaheks tasakaaluliseks faasiks. Arvestades difusiooni kiiruse tunduvat sõltuvust difundeeruvate osakeste mõõtmetest, on polümeeri lahustumise algstaadiumis valdavaks protsessiks lahusti molekulide difusioon polümeeri massi. Alles hiljem, kui sidemed pundunud polümeeri makromolekulide vahel on märgatavalt nõrgenenud, saab võimalikuks polümeeri molekulide intensiivne difundeerumine lahusesse. Pundumisprotsessi seaduspärasused sõltuvad tugevasti polümeeri ja lahusti molekulide vastastikuse toime iseloomust. Kui makromolekulide ja lahusti vahel on toime nõrgalt väljendunud, siis on pundumisprotsessi energeetilised efektid väga väikesed ning pundumine viib makromolekulide liikuvuse ja entroopia suurenemisele, mis lõpeb lahustumisega. Nii kulgeb mittepolaarsete polümeeride pundumine mittepolaarsetes lahustites (kautšuk väävelsüsinikus, tolueenis jt. lahustites).

Polaarseid rühmi sisaldavate lineaarsete makromolekulide pundumisel polaarsetes vedelikes on täheldatavad kaks staadiumi. Esimeses staadiumis kaasneb suhteliselt väikeste lahustihulkade neeldumisega nimetamisväärne eksotermiline soojusefekt (pundumissoojus), mis on tingitud makromolekuli polaarsete rühmade solvateerumisest. Selles staadiumis katkevad ka seosed polümeeri naabermolekulide vahel ja molekulid hakkavad intensiivsemalt osa võtma soojusliikumisest. Järgmises pundumisstaadiumis neeldub lahusti suhteliselt suurtes kogustes, polümeeri ruumala kasvab, kuid energeetilised efektid on väga väikesed. Selles staadiumis polümeer lahustub entroopiafaktori märgatava kasvamise tõttu.

Piiratud pundumine, mis ei lähe antud temperatuuril üle lahustumiseks, esineb tavaliselt niisuguste ühendite korral, kus tahkes polümeeris on tugevalt välja kujunenud makromolekulidevahelised ristsidemed, mis pundumisel ei katke (näiteks vulkaniseeritud kautšuk benseenis). Piiratud pundumine esineb ka niisuguste polümeeride korral, mis antud lahustiga annavad termodünaamiliselt tasakaalulise kahefaasilise süsteemi (näiteks polüvinüülkloriid—atsetoon). Niisugusel juhul läheb tavaliselt temperatuuri tõstmisel piiratud pundumine üle piiramatuks ja polümeer lahustub antud keskkonnas. Tegelikult peab iga makromolekulaarse ühendi ja lahusti jaoks olema mingi kriitiline temperatuur T_{kr}, millest kõrgemal toimub piiramatu segunemine. T_{kr} väärtus tuleneb seostest $\Delta H - T_{kr}\Delta S = 0$ ja $T_{kr} = \Delta H/\Delta S$. Eksperimentaalselt ei saavutata T_{kr} aga sageli lahusti madala keemistemperatuuri või vastava polümeeri lagunemise tõttu.

Pundumisaste ja pundumiskiirus sõltuvad lisaks eespool märgitud faktoritele veel rõhust, keskkonna pH-st, elektrolüütide sisaldusest süsteemis, temperatuurist jm. Pundumisaste on minimaalne tavaliselt vastava polümeeri isoelektrilisele olekule vastava pH korral, sest solvatatsioon väljendub siis kõige nõrgemini. Oluliselt sõltub pundumine elektrolüütide aniooni iseloomust, kuid vastavad seaduspärasused on siin veel lõplikult välja selgitamata. Pundumisega kaasneb alati *pundumisrõhu* tekkimine, mis võib ulatuda sadadesse atmosfääridesse. Pundumisnähtused etendavad tähtsat osa looduses kivimite purunemisel puujuurte toimel, elavates organismides tagab pundumine rakkudele normaalse seisundi jne.

4. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSTE PÕHIOMADUSED

Termodünaamiliselt tasakaaluliste tõeliste lahustena on kõrgmolekulaarsete ühendite lahustel palju ühiseid omadusi vastavate madalmolekulaarsete süsteemidega, kuid lahustatud aine molekulide suurte mõõtmete tõttu sarnanevad nad mitmest küljest ka kolloiddispergeeritud süsteemidega. Uurimine on näidanud, et polümeeride lahuste kohta kehtivad Raoult'i, osmootse rõhu ja molekulaarkineetiliste nähtuste seadused, samuti esinevad neis kolloidlahustele iseloomulikud optilised nähtused.

Lahuste teooria põhiseadusi püütakse rakendada polümeeride molekulmassi määramiseks. Ehkki Raoult'i seadused kehtivad kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes, ei saa aururõhu või külmumistemperatuuri langust kasutada molekulmassi määramiseks kõrgmolekulaarsete ühendite väga väikesest moolimurrust (10^{-5}—10^{-6}) tingitud vastavate efektide madalate väärtuste tõttu. Osmootse rõhu lihtne võrrand $\pi = \frac{g}{M} RT$ ei ole polümeeride korral rakendatav, sest eksperimentaalselt leitud π väärtused on märksa suuremad van't Hoffi võrrandist (VII, 58) arvutatuist ega kasva proportsionaalselt polümeeri kontsentratsiooniga lahuses. Neid kõrvalekaldeid põhjustab asjaolu, et painduv makromolekul käitub lahuses mitme lühema molekuli ekvivalendina ning makromolekuli ionisatsioon kontsentratsiooni kasvades muutub. Seetõttu väljendatakse polümeeride osmootse rõhu sõltuvust lahuse kontsentratsioonist võrrandiga

$$\pi = \frac{gRT}{M} + bg^2 \quad \text{ehk} \quad \frac{\pi}{g} = \frac{RT}{M} + bg, \qquad \text{(XIX, 4)}$$

kus b on lahusti iseloomust sõltuv konstant, mis iseloomustab kõrvalekallet van't Hoffi võrrandist; g — polümeeri kaalukontsentratsioon. Avaldise (XIX, 4) teine võrrand annab teljestikus

π/g ja g sirge, mille algordinaat on võrdne suhtega RT/M. Sellest saab määrata uuritava polümeeri molekulmassi. Saadud M väärtus kujutab endast tegelikult võrrandiga (XIX, 1) defineeritud arvkeskmist molekulmassi $\bar{M}_N$. Osmootse rõhu mõõtmine polümeeride lahjendatud lahustes on üks peamisi kõrgmolekulaarsete ühendite molekulmassi määramise meetodeid.

Difusiooni kiirus polümeeride lahustes on üldiselt väike ning sõltub tunduvalt makromolekuli massist ja kujust, samuti lahuse kontsentratsioonist. Lahjendatud lahustes on suhteliselt hästi kasutatavad Einsteini difusiooniteooriast tulenevad võrrandid suuruste D, M ja r arvutamiseks kerakujuliste osakeste korral. Piklike ja lineaarsete molekulide korral tuleb võrrandisse (XV, 13) viia sisse kaksiksümmeetria koefitsient, mis arvestab kõrvalekaldumist kerakujulisusest. Üldiselt üsna pikad paindlikud lineaarsed makromolekulid on lahuses enamasti keerdunud kokku kerakujulisteks moodustisteks. Sealjuures on kõrvalekaldumised kerakujulisusest seda väiksemad, mida halvem on antud polümeeri lahustuvus vastavas lahustis. Lahustuvuse kasvades omandavad kokkukeerdunud makromolekulid rohkem väljavenitatud kuju.

Optilistelt omadustelt on polümeeride lahused lähedased kolloidsüsteemidele. Erinevalt kolloidosakestest ei ole makromolekulid nähtavad ultramikroskoobis. Arvatakse, et selle põhjuseks on makromolekulide kõrge solvatatsioon, valguse murdumisnäitaja lähedus lahusti murdumisnäitajale ning makromolekuli väga väikesed ristsuunalised mõõtmed. Polümeeride lahused hajutavad valgust. P. Debye poolt on töötatud välja meetod polümeeride molekulmassi määramiseks nende lahuste *hägususe* χ põhjal. Hägusus χ on defineeritud võrrandites (XV, 39) ja (XV, 40). Debye näitas, et makromolekulide vahel vastastikuse toime puudumisel

$$H\frac{g}{\chi}=\frac{1}{M},$$

kus H on vastava polümeeri lahuse omadustest ja hajuva valguse lainepikkusest sõltuv suurus, g — polümeeri kaalukontsentratsioon. Saadud M väärtus on tegelikult kaalkeskmine molekulmass $\bar{M}_G$. Polümeeride lahustele on iseloomulik veel teatud kindla lainepikkusega valguse neeldumine makromolekulis. Kasutades ultravioletseid, optilisi ja infrapunaseid neeldumisspektreid, võime teha järeldusi lahustunud makromolekulide struktuuri ja keemilise loomuse kohta. Neeldumisspektrid leiavad eriti intensiivset rakendust just valkude identifitseerimisel. Kolorimeetrilised ja spektrofotomeetrilised meetodid on polümeeride uurimisel väga levinud.

Makromolekulide seisundi ja molekulmassi kohta lahuses saa-

dakse väärtuslikke andmeid ka polümeeride lahuste viskoossuse uurimisel. Üldiselt alluvad polümeeride lahused Einsteini võrranditele (XV, 28) ja (XV, 29) isegi väga lahjades lahustes halvasti. Viskoossuse kontsentratsioonist olenevuse seaduspärasused sõltuvad tugevasti polümeeri molekulide kujust lahuses, nende elektrilistest omadustest ja kontsentratsioonist. Mõningate polümeeride lahjendatud lahustes on katseandmetega suhteliselt heas kooskõlas H. Staudingeri empiiriline võrrand

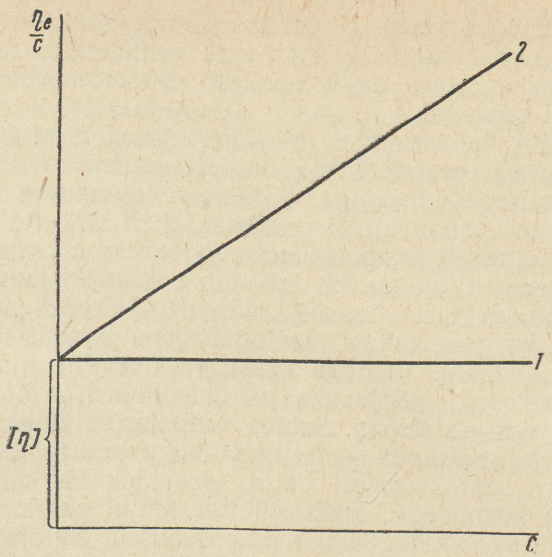
$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_e = K_M M c \quad \text{ehk} \quad \frac{\eta_e}{c} = K_M M, \qquad \text{(XIX, 5)}$$

kus η_e on *eriviskoossus*, K_M — antud homoloogilise rea polümeeridele vastav konstant ning c — antud polümeerile vastava monomeeri molaarne kontsentratsioon. Suurust $\frac{\eta_e}{c}$ nimetatakse *taandatud viskoossuseks*. Võrrandi (XIX, 5) kohaselt ei sõltu $M = const$ korral taandatud viskoossus kontsentratsioonist (joonis 140, sirge 1). Enamikul juhtudel muutub η_e/c polümeeride lahjades lahustes ka $M = const$ korral kontsentratsiooniga peaaegu lineaarselt (sirge 2), mis vastab võrrandile

$$\frac{\eta_e}{c} = [\eta] + bc, \qquad \text{(XIX, 6)}$$

kus *iseloomulik viskoossus* $[\eta] = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_e}{c}$ on leitav jooniselt 140 sirge 2 algordinaadina. $[\eta]$ kujutab endast taandatud viskoossuse väärtust lõpmata lahjas lahuses ja iseloomustab keskkonna hüdrodünaamilist takistust makromolekulide voole. $[\eta]$ ja b väärtused sõltuvad lahusti solvateerivatest omadustest, sest makromolekulide kuju lahuses oleneb nende ja lahusti molekulide vastastikusest toimest. Suuruse η_e/c kasvamine kontsentratsiooni suurenemisel vastavalt võrrandile (XIX, 6) on tingitud makromolekulide vastastikuse toime suurenemisest lahuses. Võrrandid (XIX, 5) ja (XIX, 6) sobivad paremini suhteliselt lühikeste ja jäikade lineaarsete makromolekulide lahuste korral. Pikkade paindlike makromolekulide lahustes kehtib paremini Staudingeri üldistatud võrrand $[\eta] = k \cdot M^{\alpha}$ (XV, 30), kus α on makromolekuli kerakujuliseks keerdumist arvestav suurus. Jäikade, samuti lühikeste molekulide jaoks $\alpha \simeq 1$ ja võrrand (XV, 30) läheb üle võrrandi (XIX, 6) analoogiks. Kerakujulistel osakestel on hüdrodünaamiline takistus väiksem kui piklikel ja $\alpha \simeq 0{,}5$. Laetud polümeeridel (*polüelektrolüütidel*) on $\alpha \simeq 2$ ja sõltub märgatavalt lahuse pH väärtusest. Seega viskoossuse mõõtmisest ei piisa nende ühendite molekulmassi määramiseks.

Polümeeride lahjendatud lahused alluvad Newtoni seadusele



Joonis 140. Taandatud viskoossuse sõltuvus lahuse kontsentratsioonist: *1* — võrrandile (XIX, 5) alluvad lahused; *2* — polümeeride lahused.

ja viskoossus ei sõltu lahusti voolamiskiirusest, kontsentreeritumates polümeeride lahustes aga hakkab viskoossus oluliselt sõltuma vedeliku voolamiskiirusest, sest makromolekulid orienteeruvad voolamise suunas ning nende takistus keskkonna voole langeb, samuti lagunevad voolamise toimel molekulide assotsiaadid. Polümeeri kontsentratsiooni kasvades võrrandid (XIX, 5) ja (XIX, 6) ei kehti ning η_e hakkab c suurenedes kiiresti tõusma struktuurielementide moodustumise tõttu lahuses.

5. KÕRGMOLEKULAARSETE ÜHENDITE LAHUSTE PÜSIVUSE MÕJUSTAMINE

Termodünaamiliselt tasakaaluliste süsteemidena on kõrgmolekulaarsete ühendite lahused agregatiivselt täiesti püsivad. Polümeeride lahustuvus sõltub nagu madalmolekulaarsetel ühenditelgi reast välisfaktoreist (temperatuur, elektrolüütide sisaldus lahuses, lahuse pH jne.) ning nende muutumisega kaasneb polümeeride lahuste kontsentratsiooni ja omaduste muutumine. Erinevalt lüofoobsetest kolloidsüsteemidest on polümeeride lahustes nimetatud kontsentratsioonimuutused pöörduvad nähtused ega

ole seotud mingil määral polümeeride agregatiivse püsivuse kahanemisega. Seetõttu ei saa rääkida polümeeride lahuste püsivusest samas mõttes, nagu käsitleti hüdrofoobsete kolloidide agregatiivset püsivust.

Polümeeride lahustumine ja väljasadenemine termodünaamiliselt pöörduvate protsessidena on iseloomustatav Gibbsi vabaenergia muutuse ΔG märgiga. Polümeeri lahustuvus antud keskkonnas väheneb tunduvalt tingimustes, kus $\Delta G > 0$. Suuruse ΔG märk sõltub oluliselt temperatuurist ja lahuse koostisest. Temperatuuri langedes allapoole T_{kr} kihistub polümeeri lahus tavaliselt kaheks tasakaaluliseks faasiks. Järsult kahaneb polümeeride lahustuvus niisuguse lahusti teatud koguse lisamisel, kus antud polümeer ei lahustu. Vastava veehulga lisamine nitrotselluloosi lahusele atsetoonis põhjustab nitrotselluloosi väljasadenemise keskkonnast vesi—atsetoon. Sobiva vedeliku valikuga on selliselt võimalik välja sadestada praktiliselt kogu lahustunud polümeer.

Polümeere saab lahusest välja sadestada ka suurte elektrolüüdihulkade lisamisega. Elektrolüütide mõjul polümeeride lahustuvusele pole aga midagi ühist hüdrofoobsete kolloidlahuste koagulatsiooniga. Põhimõttelised erinevused esinevad siin nii elektrolüütide toime mehhanismis kui ka sadestumist esilekutsuvates kontsentratsioonides. Kui hüdrofoobsetes kolloidsüsteemides toimus koagulatsioon suurte muutuste tõttu kolloidosakese elektrilise kaksikkihi struktuuris elektrolüüdi väikeste kontsentratsioonide toimel, siis kõrgmolekulaarsete ühendite lahustes on polümeeri väljasadenemise põhjuseks tema lahustuvuse tunduv kahanemine elektrolüüdi kõrgete kontsentratsioonide toimel. Ainete lahustuvuse kahanemist elektrolüütide sisseviimisel lahusesse nimetatakse *väljasoolutamiseks* ja see nähtus on iseloomulik ka madalmolekulaarsete ühendite lahustele. Väljasoolutamine ei ole kirjeldatav Schulze-Hardy reegliga. Elektrolüütide väljasoolutamisvõime sõltub märgatavalt ioonide loomusest ja muutub aniooonidel lüotroopses reas

$$SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > CNS^-,$$

leelismetallide katioonidel aga reas

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+.$$

P. Debye järgi määrab iooniliigi väljasoolutamisvõime ioonide elektrivälja elektrostaatiline tõukav mõju polümeeri molekulidele ning ioonide solvatatsiooniline toime lahusti molekulidesse. J. Bernal ja R. H. Fowler seovad väljasoolutamisvõimet ioonide mõjuga vee struktuurile. Elektrolüüdid nihutavad polümeeride lahustes alati esinevat molekulide assotsieerumisprotsessi tasakaalu suuremate assotsiaatide tekke suunas. Väljasoolutamine osutub sageli vajalikuks praktikas (seebi-, värvi-, kunstkiutööstuses jm.) kui ka teaduslikus uurimistöös, eeskätt valkude lahuste fraktsioneerimi-

sel albumiinideks ja globuliinideks. Arvestades asjaolu, et väljasoolutamise efekt sõltub tugevasti polümeeride molekulmassist, on sobivate elektrolüütide segu valikuga võimalik polüdispergeeritud süsteeme fraktsioneerida molekulmassi järgi.

Teatud temperatuuri ja keskkonna pH korral, aga ka polümeeri lahustuvust mõjustavate lisandite toimel võib tekkida *koatservatsioon,* mis seisneb süsteemi jagunemises kaheks mittetasakaaluliseks faasiks. Üks faasidest kujutab endast lahusti lahust polümeeris ning esineb enamasti väikeste tilgakestena, teine faas on aga polümeeri lahus lahustis. Polaarsetes lahustites võivad koatservaadid omandada solvaatkatete ja elektrilaengute adsorbeerimise teel küllaldase stabiilsuse ja oma mittetasakaalulisusele vaatamata säilida üsna kaua. Madala agregatiivse püsivuse korral võivad koatservaadid ühineda flokuliteks ning langeda süsteemist välja. Mõningate uurijate (A. I. Oparin jt.) arvates on koatservaadid etendanud väga suurt osa elu tekkimisel Maal.

6. TARDED JA GEELID

Polümeeride lahuseid ja kolloidsüsteeme, mis süsteemi sisemise struktuuri moodustumise tagajärjel on kaotanud oma voolavuse ja omandanud teatud kõvaduse ning elastsuse, nimetatakse *tarreteks* või *geelideks.* Et tardumisel dispergeeritud faasi ja dispersioonikeskkonna vahekord tavaliselt ei muutu ning faasid makroskoopliselt ei eraldu, siis on tarded või geelid omadustelt tinglikult vaadeldavad lahuste ja tahkete ainete vahepealsetena. Tarded on levinud süsteemid nii looduses kui ka tehnikas. Siia kuuluvad organismides esinevad membraanid, lihaskiud, kõhred jt. Paljudes tööstusharudes (lõhkeaine-, toiduainete, kunstkiutööstuses jm.) on tarretel tehnoloogilistes protsessides otsustav tähtsus.

Geele moodustavate ainete loomuse põhjal eristatakse *hapraid geele* ja *elastseid geele* ehk tardeid. Esimese rühma moodustavad tavaliselt anorgaaniliste ühendite (V_2O_5, Fe_2O_3, SiO_2, TiO_2 jt.) kolloidlahused, teist rühma esindavad aga eeskätt kõrgmolekulaarsete ühendite tarded. Haprad geelid jagunevad veel tekkimisviisi järgi *koageelideks* (struktuur on tekkinud sooli koaguleerumisel) ja *lüogeelideks* (spontaanselt tekkinud struktuur kolloidlahuses). Haprad geelid on kahefaasilised heterogeensed süsteemid ning nende struktuur-mehaanilised omadused sõltuvad tugevasti geeli kapillaarsetes poorides neeldunud lahusti hulgast. Haprad geelid ei pundu ja neil on üsna tugev karkass (SiO_2, TiO_2). Karkassi moodustamiseks vajalik sooli minimaalne kontsentratsioon sõltub tugevasti osakeste kujust ja dispersiooniastmest, madalaim on see tavaliselt kepikeste- ja niidikujuliste osakeste korral. Lahusti eemaldumisel või imendumisel niisuguste

geelide ruumala oluliselt ei muutu. Hapra geeli teke on pöördumatu, s. t. korduva tekkimise-lagunemise omadus tal puudub.

Erinevalt habrastest geelidest on orgaaniliste ühendite tarded ühefaasilised süsteemid ja nende üks tüüpilisemaid omadusi on pundumine. Pundumise tagajärjel võib elastsete geelide ehk tarrete ruumala muutuda kümneid kordi.

Struktuuri moodustumine tardumisel sõltub paljudest faktoritest, millest olulisemad on dispergeeritud faasi ja dispersioonikeskkonna kontsentratsioonide vahekord, dispergeeritud faasi osakeste mõõtmed ja kuju, temperatuur, elektrolüütide jt. lisandite esinemine süsteemis. Üldiselt moodustub struktuur dispergeeritud süsteemis seda kergemini, mida kõrgem on dispergeeritud faasi kontsentratsioon. Eri süsteemidel on tardumiseks vajalik minimaalne kontsentratsioon väga erisugune. Nii võib tekkida ränihappe geel 5—6%-lise SiO_2-sisalduse juures, Ca-germanaat annab aga geeli juba 0,065%-lisel kontsentratsioonil. Kontsentreeritumates lahustes tekivad tavaliselt mehaaniliselt tugevamad struktuurid. Kõrgemate kontsentratsioonide soodustavat mõju tardumisele seletatakse osakestevahelise kauguse kahanemisega ja geeli karkassi tekkimiseks soodsate kontaktide arvu tõenäosuse suurenemisega.

Eriti oluline tardumist mõjutav faktor on dispergeeritud osakeste või makromolekulide kuju. Tardumine toimub kergesti just tugevasti anisodiameetriliste osakeste korral, kus ühesuunalised mõõtmed ületavad märgatavalt teisesuunalisi dimensioone (kepi- ja niidikujulised, nõeljad osakesed). Niisuguste osakeste otstes on solvaatkatted ja elektriline kaksikkiht harilikult märksa halvemini välja kujunenud, ζ-potentsiaal on seal madalam kui kolloidosakese ülejäänud aladel ning põrkumisel võivad otstevahelised kontaktid viia osakeste liitumisele ja struktuuri moodustumisele. Struktureeritud geelis ehk tardes jääb dispersioonikeskkond struktuursetesse tühikutesse ning kaotab seetõttu liikuvuse. Tekkinud struktuur hõlmab kogu süsteemi, dispersioonikeskkond immobiliseerub struktuuri tühikutes täielikult ja geel ehk tarre kaotab voolavuse. Tarrete tekkimisel moodustub struktuur polümeeri molekuli üksikute polaarsete rühmade ning erinimeliste laengute ja rühmade vastastikuse tõmbumise tagajärjel. Siin tekivad struktuursed seosed mitte ainult osakeste otste vahel nagu lüofoobsetes kolloidlahustes, vaid moodustuvad ka molekulidevahelised ristseosed.

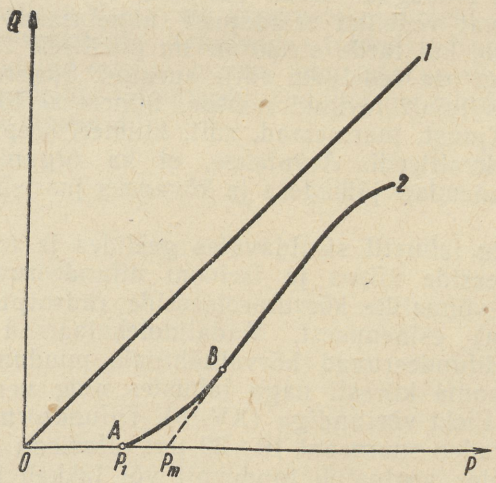
Elektrolüütide sisaldus soodustab tardumist ehk geelide tekkimist antud süsteemis samas lüotroopses reas nagu polümeeride väljasoolutamisel. Mida tugevamini elektrolüüdi anioon solvateerub, seda kiiremini toimub tema juuresolekul tardumine ja vastupidi.

Geelid ehk tarded tekivad kergemini madalamatel temperatuuridel. Temperatuuri tõustes dispergeeritud faasi osakeste Browni liikumine intensiivistub ja struktuuri moodustumine ras-

keneb. Igal dispergeeritud süsteemil on temale iseloomulik maksimaalne temperatuur, millest kõrgemal ei saa struktuur tekkida. Kõrgmolekulaarsete ühendite, eriti valkude lahustes sõltub struktuuri moodustumine ka lahuse pH-st: struktuur moodustub kergemini isoelektrilisele täpile vastava pH korral, sest siis paiknevad erinimelised laengud piki lineaarset molekuli suhteliselt ühtlaselt, selline laengute paigutus aga soodustab molekulidevahelist vastastikust toimet.

7. GEELIDE JA TARRETE ISELOOMULIKUD OMADUSED

Tarrete ja geelide elastsuse ja viskoossuse uurimine näitab, et nendes omadustes on neil ühiseid jooni nii elastsete tahkete kehadega kui ka viskoossete vedelikega. Väikeste jõudude rakendamine tahketele kehadele kutsub esile teatud deformatsiooni, mis kaob jõu mõju lakkamisel. Iga tahke keha elastsust iseloomustab teatud piiriline jõud, mille lakkamisel tekkinud deformatsioonid säilivad. Seda jõudu nimetatakse *piiriliseks nihkepingeks*. Vedelikel elastsus puudub ja mistahes väike nihkepinge põhjustab voolavuse. Joonisel 141 on kujutatud voolavuse Q sõltuvus mõjuvast jõust vedelikes (1) ja struktureeritud süsteemides (2). Vedelikud on tõeliselt viskoossed süsteemid, mis alluvad Poiseuille'i



Joonis 141. Süsteemi voolavuse sõltuvus deformatsioonist: *1* — vedelikud; *2* — struktureeritud süsteemid.

seadusele. Struktureeritud süsteemides, näiteks geelides, tarretes jm., algab voolamine alles pärast teatud minimaalse jõu P_1 saavutamist. Piirkond AB iseloomustab süsteemi struktuurset viskoossust. Suurte jõudude korral ($P > P_m$) struktuurne võrk tarretes või geelides laguneb ning süsteemid hakkavad voolama nagu vedelikud. Jõud P_m iseloomustab struktuuri lõhkumiseks vajalikku välistoimet. Jõududel $P < P_1$ käituvad tarded elastsete tahkete kehadena. Haprad geelid (SiO_2, TiO_2 jt.) purunevad jõududel $P > P_m$ ja voolavust neis ei teki.

Nagu varem märgitud, on koagulatsiooniliste tekkemehhanismidega tarded ehk geelid pöörduvad. Nende pöörduvat tekkimis- ja lagunemisprotsessi nimetatakse *tiksotroopiaks*. Muundumine geel $\rightleftarrows$ sool või tarre $\rightleftarrows$ lahus toimub isotermiliselt nõrkade välismõjutuste (raputamine, loksutamine jm.) toimel või lakkamisel. Tiksotroopianähtus esineb vaid nendes geelides või tarretes, kus struktuur on moodustunud nõrkade van der Waalsi jõudude toimel. Keemiliste sidemete olemasolu korral pole tiksotroopia võimalik. Tiksotroopiat on võimalik selgitada joonisel 137 madala miinimumi esinemisega osakeste vastastikuse toime energia kaugusest sõltuvuse $E = f(r)$ kõveral suhteliselt suurtel r väärtustel. Tiksotroopiaga on seletatavad paljud nähtused värvimisel, pinnase uurimisel, mördi valmistamisel ja kasutamisel jne.

Geelide ja tarrete seismisel kontaktid struktuuri moodustavate osakeste vahel tugevnevad ja muutuvad arvukamateks. Sellega kaasneb struktuuri tugevnemine ja kokkutõmbumine. Struktuurse kokkutõmbe protsessis surutakse osa struktuuritühikutes immobiliseeritud vedelikku tardest välja, mistõttu tarde ruumala kahaneb tunduvalt. Niisugust tarde ruumala ajalist kahanemist ja sellega kaasnevat vedeliku eraldumist nimetatakse *sünereesiks*. Sünerees lakkab, kui tarde struktuur on piiriliselt tihedaks muutunud ja suurem osa vedelikku välja surutud. Sünerees on looduses ja tehnikas laialt levinud nähtus. Sünereesi tõttu kaotavad paljud tooted (juust, marmelaad, sült, kliister, seep, želee, karamell jt.) oma kvaliteedi. Arvatakse, et ka organismide rakud muutuvad vananemisel jäikadeks ja kõvadeks just sünereesi tagajärjel.

Küllalt palju lahustit sisaldavates geelides ja tarretes sõltub difusiooniprotsesside kiirus ja iseloom difundeeruvate osakeste mõõtmetest ja võimalike kõrvalprotsesside (adsorptsioon, keemiline reaktsioon) esinemisest. Madalmolekulaarsed ühendid ja elektrolüüdid difundeeruvad kõrvalnähtuste puudumisel tarretes praktiliselt niisama kiiresti nagu lahustes ning nende difusioon on kirjeldatav Ficki võrrandiga (XV, 8). Difundeeruvate osakeste mõõtmete kasvades suuruseni 10—20 μm difusioon paljudes geelides ehk tarretes aeglustub tunduvalt või lakkab hoopis. Sellel asjaolul põhineb paljude geelide ehk tarrete kasutamine membraanidena dialüüsil, ultrafiltreerimisel jm., kus nad ei lase läbi dispergeeritud faasi osakesi. Kui difundeeruvad osakesed adsor-

beeruvad geeli või tarde struktuuridel, kahaneb difusiooni kiirus nii lahuse kontsentratsiooni langemise kui ka struktuuride läbitavuse halvenemise tõttu.

Tarretes ja geelides ei esine kogu süsteemi hõlmava struktuuri tõttu vedeliku konvektsioonivoole, mis lahustes kiirendavad tunduvalt kontsentratsioonide ühtlustumist ja lahustatud ainete edasikandumist. Seetõttu on tarretes ehk geelides keemiliste reaktsioonide kiirus määratud ainete difusiooniga reaktsioonitsooni ning keemilistel reaktsioonidel tarretes võivad olla väga spetsiifilised jooned. Tarretele ehk geelidele on iseloomulikud rütmilised nähtused sadestumisreaktsioonides. Sade ei moodustu mitte kogu tarde ehk geeli ruumalas, vaid perioodiliselt vahelduvate kihtide ja rõngastena. Neid nähtusi kirjeldas 1896. a. R. Liesegang ja vastavaid perioodilisi kihte nimetatakse *Liesegangi rõngasteks*. Liesegangi rõngad moodustuvad lähteainete ühesuunalise difusiooni, teatud iooniliikide spetsiifilise adsorptsiooni ja muude protsesside läbipõimumise tagajärjel. Analoogiliste perioodiliste nähtustega on seletatav paljude mineraalide kihiline struktuur, ainevahetushäirete tagajärjel organismis tekkivate sapi-, maksa-, neeru- ja põiekivide kihiline ehitus jm. nähtused.

Väga paljud tarded on anisotroopsed ja nende mitmesugused omadused (mõõtmete muutumine pundumisel, valguse neeldumine ja murdumine, mehaanilised omadused) on eri suundades isesugused. Sünteetiliste tarrete anisotroopsuse põhjuseks on tavaliselt moodustumistingimuste spetsiifika (ebaühtlane deformatsioon tardumisel, ebaühtlane sadenemine kuivatamisel jm.). Lahustit vähestes kogustes sisaldavad kõrgmolekulaarsete ühendite tarded on omadustelt väga lähedased antud puhastele polümeeridele, mistõttu vastavaid kõrgmolekulaarseid ühendeid nimetataksegi *kserogeelideks* («kuivad» tarded). Neid kõrgmolekulaarseid ühendeid, mis ei pundu, nimetatakse *vaikudeks* (bakeliit jt.). Kserogeelide tüüpilised esindajad on želatiin, polüstürool, kautšuk jt. polümeerid.

SOOVITATAV ÕPPEKIRJANDUS

1. **Л. И. Антропов.** Теоретическая электрохимия. Издание второе. Москва, изд. «Высшая школа», 1969. 510 с.
2. **А. И. Бродский.** Физическая химия. Т. I и II. Москва, Госхимиздат, 1948. 988 с.
3. **М. В. Волькенштейн.** Строение и физические свойства молекул. Москва-Ленинград, изд. АН СССР, 1965. 638 с.
4. **С. С. Воюцкий.** Курс коллоидной химии. Москва, изд. «Химия», 1964. 574 с.
5. **Я. И. Герасимов, В. П. Древинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, Г. М. Панченков, А. И. Шлыгин.** Курс физической химии. Под ред. Я. И. Герасимова. Москва, изд. «Химия», Т. I — 1969, Т. II — 1966. I 624 с., II 655 с.
6. **С. Глесстон.** Введение в электрохимию. Москва, изд. ИЛ, 1951. 767 с.
7. **Ф. Даниэльс, Р. Альберти.** Физическая химия. Москва, изд. «Высшая школа», 1967. 778 с.
8. **Е. Н. Еремин.** Основы химической кинетики в газах и растворах. Москва, изд. МГУ, 1971. 384 с.
9. **А. А. Жуховицкий, Л. А. Шварцман.** Физическая химия. Москва, изд. «Металлургия», 1963. 676 с.
10. **М. Х. Карапетьянц.** Химическая термодинамика. Москва-Ленинград, Госхимиздат, 1953. 611 стр.
11. **М. Х. Карапетьянц.** Введение в теорию химических процессов. Москва, изд. «Высшая школа», 1970. 288 с.
12. **В. А. Киреев.** Краткий курс физической химии. Москва, изд. «Химия», 1969. 375 с.
13. Краткий курс физической химии. Под ред. С. М. Кочергина и С. Н. Кондратьева. Москва, изд. «Высшая школа», 1968. 279 с.
14. **В. В. Кузнецов.** Физическая и коллоидная химия. Москва, изд. «Высшая школа», 1964. 385 с.
15. **П. П. Митрофанов.** Физическая химия. Москва, изд. «Высшая школа», 1965. 303 с.
16. **Л. А. Николаев, В. А. Тулупов.** Физическая химия. Москва, изд. «Высшая школа», 1964. 441 с.
17. **А. Г. Пасынский.** Коллоидная химия. Москва, второе издание, изд. «Высшая школа», 1968. 296 с.
18. **А. П. Писаренко, К. А. Поспелова, А. Г. Яковлев.** Курс коллоидной химии. Под ред. А. П. Писаренко. Москва, изд. «Высшая школа», 1964. 247 с.
19. **М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер.** Структурная неорганическая химия. Москва, изд. «Мир», 1968. 344 с.
20. **G. M. Barrow.** Physical Chemistry. 2nd Ed. New York — Toronto, Mc Graw-Hill Book Company, 1966. 852 p.
21. **R. Brdička.** Grundlagen der physikalischen Chemie. Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1958. 934 s.
22. **S. Glasstone, D. Lewis.** The Elements of Physical Chemistry. London, Macmillan a. Co, 1961. 728 p.
23. **K. Haldma, A. Koorits, V. Past, J. Raudsepp, N. Rägo.** Füüsikalise keemia ja kolloidkeemia praktikum. Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1962. 310 lk.

REGISTER

Aatomispekter 45
aatomvõre 97
absoluutse entroopia arvutamine 144, 257
absorptsioon 426
adiabaatiline protsess 113
adsorptsioon 422, 426
adsorptsiooniisoterm 431, 436
aerosool 390, 470, 473
ahelreaktsioonid 356
aktiivsete ansamblite teooria 386
aktiivsete põrgete teooria 344
aktiivsus 175
aktiivsuskoefitsient 175
aktiivsuskoefitsiendi arvutamine 276
aktiveerimisenergia 340
aktiveerimisenergia arvutamine 343
aktiveeritud kompleks 342, 349
aktiveeritud kompleksi teooria 349
aktseptor 39
Aleksejevi reegel 213
amalgaamelement 317
amorfsed ained 97
anharmooniline ostsillaator 54
anioniidid 443
antimonelektrood 323
Antonovi reegel 422
Arrhenius, S. 162, 264, 340, 344, 346
aseotroopsed segud 216
aururõhk 168, 172
aururõhu diagrammid 169, 173, 175
avatud süsteem 105
Avogadro seadus 81

Balandin, A. A. 385
Balmeri seeria 13
Beattie-Bridgmani võrrand 93
Beckmann, E. 185
Bernal, J. 486
Berthelot, M. 147
Berthelot' võrrand 93
Berzelius, J. 23
BET-teooria 439
Bjerrum, N. 354
Bohr, N. 10
Bohri magneton 62
Boltzmann, L. 87, 140
Boltzmanni faktor 89
Boltzmanni jaotusseadus 274
Boltzmanni konstant 84, 142
Boltzmanni võrrand 142
Born, M. 99
Born-Oppenheimeri lähendus 48
Borštšov, I. G. 393, 462
Boyle, R. 79
Boyle'i seadus 79
Brackетti seeria 13
Brønsted, J. N. 354, 378
Brown, R. 396
Browni liikumine 396, 461
Bunseni absorptsioonikoefitsient 171
Butlerov, A. M. 23

Carnot, N. L. S. 131
Carnot' ringprotsess 131
Carnot' teoreem 132
Charles, J. A. C. 80
cis-trans-isomeeria 38
Clapeyroni võrrand 160
Clapeyron-Mendelejevi võrrand 81
Clausius, R. 131, 140, 161
Clausius-Clapeyroni võrrand 95, 161, 180, 183, 193
Clausius-Mosotti võrrand 70

Dalton J. 81, 171
Danielli element 301
Davy, H. 23
de Broglie, L. 14
de Broglie lainepikkus 14
Debye, P. 70, 77, 118, 299, 300, 415, 483, 486
Debye-Hückeli teooria 272
Derjagin, B. V. 393, 461, 463, 465
Derjagin-Landau võrrand 463, 466
destillatsioon 219
dialüüs 395
diamagnetiline aine 75
difusioon 398
difusioonikineetika 365, 369
difusioonikoefitsient 365, 399
difusioonipotentsiaal 319
difusioonivoog 405
difusioonivoolu tihedus 370

difuusne kiht 447
dipoolmoment 68
dispersioonitoime 76
dissolutsioon 460
dissotsiatsiooniaste 265
dissotsiatsioonienergia 24
dissotsiatsioonikonstant 265, 268, 280
Donnan, F. G. 459
doonor 39
Dorni efekt 455
Draper, J. W. 362
Duhem, P. 165
Dumanski, A. V. 410

Ebullioskoopiline konstant 181
Einstein, A. 118, 362, 393, 397, 399, 412, 415
Einstein-Smoluchowski võrrand 403
ekvivalentjuhtivus 266, 295
ekstensiivsed suurused 158
ekstinktsioon 416
ekstraheerimine 189
elektrijuhtivuse teooria 298
elektriline kaksikkiht 308, 319, 444
elektrodialüüs 395
elektroforees 393, 455
elektroforeetiline liikuvus 456
elektrokapillaarkõver 452
elektrokeemiline element 300
elektrokineetiline potentsiaal 447
elektrokineetilised nähtused 455
elektrolüüs 300
elektrolüütide aktiivsused 268
elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 264
elektromotoorne jõud 302
elektronafiinsus 26
elektronegatiivsus 26
elektrongaas 41, 101
elektroni paramagnetresonantsspektroskoopia 61, 63
elektronipilv 17
elektronspektrid 49, 58
elektronteooria 386
elektroodid 311
elektroodipotentsiaal 309
elektroonne energia 48
elektroosmoos 455
emulsioon 391, 470, 471
emulsioonide pööramine 472
enantiotroopne muundumine 194
energia võrdjaotumise printsiip 85
entalpia 109, 118
entalpiadiagramm 126
entroopia 25
entroopia kasvu seadus 140
Erdey-Grüz, T. 372
ergastatud seisund 11
erijuhtivus 294
eripolarisatsioon 69
eripöörang 74
eriviskoossus 484
eutektikum 203
eutektiline temperatuur 203
eutektiline koostis 203
Eyring, H. 349

Faas 105
faaside reegel 190
Fajans-Panethi reegel 449
Falkenhagen, H. 300
Faraday, M. 392, 462
fermendid 386
Ficki seadus 364, 399
Figurovski sedimentomeeter 407
flokulatsioon 471
flotatsioon 424
fotodissotsiatsioon 60
fotoelektronspektroskoopia 60
fotokeemilised reaktsioonid 361
fotosüntees 363
Fowler, R. H. 486
Frank-Condoni printsiip 59
Freundlich, H. 466
Freundlichi adsorptsiooniisoterm 438
Frumkin, A. N. 372, 429, 435, 442, 449
fugitiivsus 157

Gaaselement 318
gaasi universaalne konstant 81
gaaside absorptsioonikoefitsiendid 171
gaaside dissotsiatsioon 244
Gay-Lussac, L. J. 79, 80
Gay-Lussac-Charles'i seadus 80
geel 392, 487
Gibbs, J. W. 165, 190, 430
Gibbsi adsorptsioonivõrrand 429
Gibbsi vabaenergia 148, 162, 421, 486
Gibbs-Helmholtzi võrrandid 156, 303
Gibbs-Roozeboomi koostiskolmnurk 223, 228
Goudsmit, S. 31
Gouy, G. 393, 447
graanula 450
Graham, Th. 393, 462
Grahame, D. C. 449
Grotthuss, T. 362
Guldberg, C. M. 235

hapete ja aluste protolüütiline teooria 378
happelis-aluseline katalüüs 378
Hardy, W. B. 462
hargnevad ahelreaktsioonid 358
harmooniline ostsillaator 53, 55
Heisenberg, W. 6, 15
Heisenbergi määramatuse printsiip 15
Heitler, W. 23, 29
Helmholtz, H. v. 105, 445
Helmholtzi vabaenergia 148

Henry, W. 170
Henry adsorptsiooniisoterm 436
Henry võrrand 171, 189
Herzberg, G. 33
Hess, G. H. 121
Hessi seadus 121
heterogeenne katalüüs 381
heterogeensed reaktsioonid 364
Hinshelwood, C. N. 361
Hodgkin-Crowfoot, D. 44
Hofmeisteri rida 442
homogeenne katalüüs 376
Hund, F. 33
Hundi reegel 32
hõbe-hõbekloriidelektrood 312
hägusus 483
hübridisatsioon 35
hübriidorbitaalid 36
Hückel, E. 272, 299
hüdrofiilne 423
hüdrofoobne 423
hüdrolüüs 287
hüpotooniline lahus 188
hüpsomeetriline seadus 406

Ideaalne gaas, 79, 81
ideaalse gaasi protsessid 111
ideaalne lahus 165
induktsioonitoime 76
indutseeritud dipool 69
indutseeritud polarisatsioon 69, 70
inhibiitorid 357, 376
initsieerijad 357
intermetalliidid 204
intermolekulaarne vesinikside 40
intramolekulaarne vesinikside 40
intensiivsed suurused 158
ionisatsioonienergia 26
ioonatmosfäär 273
ioonatmosfääri efektiivne paksus 275
ioonide tekkeentalpiad 128
iooniline side 25
ioontugevuse reegel 270
ioonvõre 97
iseloomulik temperatuur 188
iseloomulik viskoossus 484
iseloomulikud funktsioonid 150
isobaarilised protsessid 108
isoelektriline olek 451, 454
isokoorilised protsessid 108
isoleeritud süsteem 105
isoleeritud süsteemi siseenergia 108
isotooniline koefitsient 266
isotoonilised lahused 187

Jadareaktsioonid 336
jaotuskonstant 188
jaotusseadus 188
Joule, J. P. 105
jõukonstant 53

Kablukov, I. A. 265
kaitsekolloidid 462
kalomelelektrood 313
kangi reegel 200
kapillaarne kondensatsioon 426
Kapustinski, A. F. 100
Kapustinski võrrand 100
karakteristlikud sagedused 56
Kargin, V. A. 393, 477
kasulik töö 147
kasutegur 132
katalüüs 376
katalüsaatorimürgid 382
kationiidid 443
keelatud üleminekud 49
keemiline (galvaani) element 301
keemiline nihe 66
keemiline potentsiaal 157
keemilise tasakaalu arvutamine 251, 262
keemise kõver 215
Kekulé, F. A. 23
kemosorptsioon 427
keskmine aktiivsus 269
keskmine aktiivsuskoefitsient 269
keskmine aritmeetiline kiirus 86
keskmine põrgete arv 86
keskmine vaba tee pikkus 86
kiiruskonstant 328
kineetika põhipostulaat 328
kinhüdroonelektrood 314, 322
Kirchhoff, G. R. 129
Kistjakovski, V. A. 265
klaaselektrood 323
kloorelektrood 312
koageel 487
koagulatsioon 460
koagulatsioonilävi 462
koagulatsiooni poolaeg 468
koalestsents 472
koatservatsioon 487
Kobozev, N. I. 386
Kohlrauschi seadus 296
kolloidosakese tuum 450
kolmikpunkt 194
kolorimeetria 419
kompaktne kiht 447
komponent 105
kondenseerumise kõver 215
Konovalov, D. P. 216
Konovalovi I seadus 216
Konovalovi II seadus 217
kombinatsioonhajumise spektrid 57
kontraktsioon 480
kontsentratsioonipolarisatsioon 370
kontsentratsioonilised elemendid 301
koordinatiivne e. doonor-aktseptorside 39
Kossel, W. 23
kovalentne side 28

kriitiline punkt 91
kriitiline temperatuur 91
kriitilised parameetrid 91
krüohüdraadid 203
krüoskoopiline konstant 184
krüoskoopilised määramised 185
kserogeelid 491
kullaarv 464
Kurnakov, N. S. 234
kvantsaagis 362

Lahjendamissoojus 126
lahuse aururõhu langus 179
lahuse ioontugevus 270
lahuse keemistemperatuur 179
lahuse külmumistemperatuur 182
lahusti aktiivsus 175
lahustumissoojus 126
lahustunud aine aktiivsus 177
lainearv 12
lainefunktsioon 16
Lambert-Beeri seadus 415, 419
Landsberg, G. S. 57
Landau, L. D. 463
Langmuir, I. 382, 433, 435, 436
Langmuiri adsorptsiooniisoterm 436
Laplace'i võrrand 406
Le Chatelier, H. 234
Le Chatelier' printsiip 235
Lewis, G. N. 23, 157, 175, 270
Liesegangi rõngad 491
lihtreaktsioonide kineetilised võrrandid 330
liikumise vabadusastmed 85
liikviduse kõver 207
Lindemann, F. A. 347
Lippmanni võrrand 406
London, F. 23, 29, 78
Lorentz-Lorentzi võrrand 72
Lowry, T. M. 378
lubatud üleminekud 49
lõpmata lahjad lahused 169
lüofiilne süsteem 390
lüofoobne süsteem 390
lüogeel 487
lüotroopne rida 442
Lymani seeria 12

Madelungi konstant 100
magnetkvantarv 19
Mandelštam, L. I. 57
mass 9
massitoimeseadus 235
mass-spektromeetria 74
Maxwell, C. 87
Mayer, J. R. v 105
McBain, J. W. 429, 458, 477
Mendelejev, D. I. 162, 234
Menšutkini reaktsioon 347
Menten, M. L. 387

metallelektroodid 311
metallide korrosioon 371
metalliline side 41
metallivõre 97
metallivõre tsooniteooria 101
Michaelis, L. 387
mikroelektroforees 457
mitsell 450
mittesiduvad elektronid 33
molaarne magnetiline vastuvõtlikkus 75
molaarne neeldumiskoefitsient 415
molaarne pöörang 74
molaarne polarisatsioon 69
molekulaarne refraktsioon 72
molekulide jaotuse seadus 87, 345, 447
molekulispektrid 45
molekulorbitaalide meetod 29, 32
molekulvõre 97
monomolekulaarsed reaktsioonid 347
moolimurd 162
monotroopne muundumine 194
Morse'i võrrand 54
Mulliken, R. S. 33
multiplettide teooria 385
märgumissoojus 423
Mössbaueri efekt 61

Neeldumisspekter 420
nefelomeetria 417
Nernst, W. H. 250, 253
Nernsti difusiooniteooria 366
Nernsti soojusseadus 250
Nernsti võrrand 309
Nikolski, B. P. 324
Nikolski võrrand 443
normaalpotentsiaal 310
normeeritud funktsioon 17
null-laengu potentsiaal 452
null-laengu punkt 454

Olekudiagramm 192
olekufunktsioon 104
olekuparameetrid 104
olekuvõrrand 79, 104
omavõnkesagedus 54
Onsager, L. 299
optiline aktiivsus 73
optiline tihedus 416
optilised antipoodid 73
orbitaalkvantarv 19
orientatsiooniline polarisatsioon 70
orientatsioonitoime 76
osarõhkude seadus 81
osmoos 185
osmootne rõhk 186
Ostwald, W. 162, 170
Ostwald, Wo. 390
Ostwaldi lahjendusseadus 265
Ostwaldi reegel 195

Paberelektroforees 457
paberkromatograafia 443
paisumistöö 106
paralleelsed reaktsioonid 335
paramagnetiline aine 75
partsiaalne mooliruumala 163
partsiaalne vabaenergia 164
Pascheni seeria 13
Pauli printsiip 31
Pauling, L. 476
peakvantarv 10
peptisatsioon 464
peritektiline punkt 205, 211
perpetuum mobile 133
Perrin, J. 403, 406
Pfundi seeria 13
P-haru 56
pH mõiste 286
pH määramine 287, 322
piiriline difusioonivool 370
piiriline nihkepinge 489
pindaktiivsus 430
pindliig 427
pindpinevus 421
pindpinevuse isoterm 431
pinna ümberlaadumine 453
pinna vabaenergia 421
plahvatusprotsessid 359
Planck, M. 144
Plancki konstant 10
Poiseuille'i seadus 489
Poissoni võrrand 274, 447
Polanyi, M. 349, 438
polaarsed molekulid 38
polarisatsioon 369
polariseeritavus 69
poolkolloidid 457
primaarne soolaefekt 354
promootorid 382
puhverlahused 290
puhvermahtuvus 289
pundumine 480, 488
põlemissoojus 122
põrkumise efektiivne ristlõige 86
pöörduv protsess 112
pöörduvad reaktsioonid 334
pöörlemismeetod 43

Quincke, G. 455

Raman, C. V. 57
Randall, M 270
Raoult'i seadus 168, 179
ratseemiline segu 73
Rayleigh, J. W. 414
reaalne gaas 89
reaktsiooni isobaari võrrand 247
reaktsiooni isokoori võrrand 248
reaktsiooni isotermi võrrand 238
reaktsiooni järk 328
reaktsiooni järgu määramine 332
reaktsiooni kiirus 327
reaktsiooni molekulaarsus 329
reaktsiooni poolestusaeg 330
reaktsioonid lahustes 353
reaktsiooni ruumalaefekt 120
reaktsiooni soojusefekt 118
reaktsiooni vabaenergia 152
redokselektrood 314
refraktsiooni eksaltatsioon 72
Rehbinder, P. A. 393, 433, 441, 458
Reiss, F. F. 455
rektifikatsioon 220
γ-resonantsspektroskoopia 60
R-haru 56
Roginski, S. Z. 395
rotatsiooni kvantarv 51
rotatsioonienergia 48
rotatsioonispektrid 49, 50
ruutkeskmine kiirus 84
ruutkeskmine nihe 398
Rydbergi konstant 12

Sadenemispotentsiaal 455
sagedusteger 346, 352
Sabatier, P. 381
Schröderi võrrand 200
Schrödingeri võrrand 16
Schulze, H. S. 462
Schulze-Hardy reegel 462, 466
sedimenteerumine 404
segakatalüsaatorid 382
sekundaarne soolaefekt 380
Selmi, F. 392, 462
Semjonov, N. N. 361
sensibilisaator 363
seostatud reaktsioonid 340
Setšenov, I. M. 172
settimiskonstant 408
settimisköver 408
sideme energia 24,123
sideme küllastatavus 25
sideme suunalisus 25, 35
siduvad elektronid 33
Siedentopf, M. 417
singulaarne punkt 232
siseenergia 106, 115, 118
siserõhk 89
Smoluchowski, M. 393, 468
solubilisatsioon 458
soojus 107
«soojuslik surm» 140
soojusmahtuvused 110, 468
sool 392
sooliduse köver 207
spektrofotomeetria 419
spinnkvantarv 31
standardne elektromotoorne jõud 305
standardne entroopia 145
standardolek 175
statistiline arvutusmeetod 257

statistiline kaal 256
statistiline summa 256
statsionaarne olek 338
Staudinger, H. 393, 484
Stern, O. 393, 448
struktuurne viskoossus 413
suletud süsteem 105
suspensioon 391, 470
Svedberg, T. 393, 403, 410
sünerees 490
Szyszkowski võrrand 434

Šalnikov, A. I. 395

Taandatud mass 19
taandatud ruumala 93
taandatud rõhk 93
taandatud temperatuur 93
taandatud termodünaamiline potentsiaal 262
taandatud van der Waalsi võrrand 93
taandatud viskoossus 484
Tafeli võrrand 373
Tammann, G. 96, 194, 233
Tammanni kolmnurk 234
tasakaalukonstant 235, 240, 305
tekkesoojus 122
termodünaamika I seadus 107
termodünaamika II seadus 130
termodünaamika III seadus 144
termodünaamiline lahustuvuskorrutis 283
termodünaamiline süsteem 104
termodünaamiline tasakaalukonstant 237
termodünaamiline tõenäosus 141
termodünaamilised potentsiaalid 148
termodünaamiliste suuruste standardväärtuste tabelid 153
termokeemia 118
termokeemilised võrrandid 119
Thomsen, J. 147
Thomson-Kelvin, W. 131, 303
Thomsoni võrrand 425, 441
tihedaim pakend 98
tiksotroopia 466, 490
Tsvet, M. 443
Traube reegel 432
tsvitterioonid 454
turbidimeetria 418
tuumalaeng 9
tuuma magnetresonantsspektroskoopia 61, 64
Tyndalli efekt 414
tõenäosusfaktor 346

Uhlenbeck, G. E. 31

Vabaenergia 148
vabadusastmete arv 190
vahetusadsorptsioon 442
vaigud 491
valentssidemete meetod 29
valikmärgamine 423
valikureegel 49, 51
van der Waalsi jõud 76, 171, 427
van der Waalsi (reaalsete gaaside) olekuvõrrand 90
van't Hoff, H. J. 162, 170, 236, 248, 266, 403
van't Hoffi reegel 340
van't Hoffi seadus 187
vastavate olekute printsiip 93
vee anomaalia 194
vee ioonkorrutis 285
Veimarn, P. P. 393
vesinikeksponent 286
vesinikelektrood 312, 322
vesinikelektroodi normaalpotentsiaal 315
vesinikside 39
vesiniku ülepinge 372
vibratsiooni kvantarv 54
vibratsioonienergia 48
vibratsioonispektrid 49, 52
viriaalvõrrand 93
viskoossus 96, 412
Volkenstein, F. F. 386
Volmer, M. 372
voolamispotentsiaal 455
võreenergia 99
väljasoolutamine 486

Waage, P. 234
Westoni normaalelement 303
Wien, M. 300
Wulff-Braggi võrrand 43

Ülekandearv 293
ülekandega kontsentratsioonielement 319
ülemtoonid 55
ülepinge 372

Zavoiski, E. K. 63
Zsigmondy, R. 393, 417, 464

SISUKORD

Sissejuhatus 3

AINE EHITUS 9

I. Keemiline side 9

1. Aatomi ehituse alused 9
2. Bohri aatomimudel ja aatomispektrid 10
3. Mateeria lainelised omadused ja Schrödingeri võrrand . . 14
4. Vesiniku aatom 18
5. Keemilise sideme teooria põhialustest 23
6. Iooniline side 25
7. Kovalentne side 28
8. Kovalentse sideme suunalisus. Hübridisatsioon 35
9. Keemilise sideme teised liigid 38

II. Molekulide struktuur ja omadused 41

1. Molekulide struktuuri uurimismeetodid 41
2. Difraktsioonilised uurimismeetodid 42
3. Molekulispektrite üldiseloomustus 45
4. Rotatsiooni- ja vibratsioonispektrid 50
5. Elektronspektrid 58
6. Elektroni paramagnet- ja tuuma magnetresonantsspektroskoopia 61
7. Molekulide elektrilised omadused 68

III. Aine agregaatolekud 76

1. Molekulidevahelised mõjujõud ja aine agregaatolekud . . 76
2. Ideaalne gaas 79
3. Gaaside molekulaarkineetiline teooria 83
4. Reaalne gaas 89
5. Vedelikud 94
6. Kristallid 97

KEEMILINE TERMODÜNAAMIKA 103

IV. Termodünaamika I põhiseadus. Termokeemia 103

1. Termodünaamika aine ja koht füüsikalises keemias . . . 103
2. Termodünaamika põhimõisted 104
3. Termodünaamika I seaduse olemus. Siseenergia 105
4. Protsessid püsival ruumalal või rõhul 108
5. Ideaalse gaasi protsessid 111
6. Termodünaamilised omadused ja aine ehituse molekulaarne mudel 115
7. Keemiliste reaktsioonide soojusefektid 118
8. Hessi seadus 121
9. Hessi seaduse rakendamine mitmesuguste protsesside soojusefektide leidmisel 124
10. Reaktsiooni soojusefekti temperatuurist olenevus 128

V. Termodünaamika II ja III põhiseadus. Entroopia 130
1. Termodünaamika II seaduse põhimõte 130
2. Carnot' ringprotsess 131
3. Entroopia 134
4. Entroopia muutumine pöörduvas protsessis 136
5. Entroopia muutumine mittepöörduvas protsessis 139
6. Termodünaamika II seaduse statistiline tõlgendus . . . 141
7. Termodünaamika III seadus. Absoluutse entroopia arvutamine 143

VI. Termodünaamika II seaduse rakendusi 147
1. Termodünaamilised potentsiaalid 147
2. Keemilise tasakaalu ja reaktsiooni suuna kriteeriumid . . 150
3. Keemilise reaktsiooni vabaenergia arvutamine. Standardsed vabaenergiad 152
4. Vabaenergia olenevus rõhust ja temperatuurist 154
5. Vabaenergia olenevus koostisest. Keemiline potentsiaal . . 157
6. Puhta aine faaside tasakaal. Clapeyron-Clausiuse võrrand . 159

VII. Lahused 161
1. Sissejuhatus 161
2. Partsiaalsed moolsuurused 163
3. Ideaalsed lahused 165
4. Ideaalsete lahuste aururõhk. Raoult'i seadus 167
5. Lõpmata lahjad lahused. Gaaside lahustumine vedelikes . . 169
6. Mitteideaalsete lahuste aururõhk. Aktiivsuse mõiste . . . 172
7. Lahjendatud lahuste üldised omadused 178
8. Jaotusseadus 188

VIII. Faasiline tasakaal heterogeensetes süsteemides 190
1. Gibbsi faaside reegel 190
2. Ühekomponendilised süsteemid 192
3. Kahekomponendilised süsteemid ja nende geomeetriline kujutamine 197
4. Kahekomponendilised kondenseeritud süsteemid ühe muutuva koostisega faasiga 201
5. Kahekomponendilised kondenseeritud süsteemid mitme muutuva koostisega faasiga 206
6. Vedelike tasakaal 211
7. Tasakaal vedeliku ja aurufaasi vahel. Konovalovi seadused 213
8. Vedelike destilleerimine 219
9. Kolmekomponendiliste süsteemide tasakaalu kujutamise geomeetrilised alused 223
10. Ühist iooni omava kahe soola lahustumise diagrammid . . 227
11. Füsiko-keemilise analüüsi põhialused 231

IX. Keemiline tasakaal 234
1. Massitoimeseadus 234
2. Reaktsiooni isotermi võrrand 236
3. Homogeense reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldamisvormid 240
4. Näiteid gaasireaktsioonide saagise ja gaaside dissotsiatsiooniastme arvutamisest 243
5. Keemiline tasakaal heterogeenses süsteemis 246
6. Tasakaalukonstandi temperatuurist olenevus. Van't Hoffi võrrand 247
7. Nernsti soojusseadus 250
8. Keemilise tasakaalu arvutamine 251
9. Statistilise füüsika põhialustest 253
10. Termodünaamiliste funktsioonide statistiline arvutusmeetod 257

ELEKTROKEEMIA 264
X. Elektrolüütide lahused 264
1. Elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria 264
2. Tugevad elektrolüüdid 267
3. Elektrolüütide aktiivsused ja aktiivsuskoefitsiendid . . . 268
4. Debye-Hückeli teooria alused 272
5. Aktiivsuskoefitsientide teoreetiline arvutamine 276
XI. Tasakaal elektrolüütide lahustes ja lahuste elektrijuhtivus . . . 280
1. Elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid 280
2. Lahustuvuskorrutis 282
3. Vee elektrolüütiline dissotsiatsioon. Vesinikeksponent . . 285
4. Soolalahuste pH. Hüdrolüüs 287
5. Lahuste puhveromadused 288
6. Ioonide liikumiskiirused ja ülekandearvud 291
7. Lahuse eri- ja ekvivalentjuhtivus 294
8. Elektrolüütide elektrijuhtivuse teooria 298
XII. Elektromotoorsed jõud ja elektroodipotentsiaalid 300
1. Elektrokeemiline element 300
2. Elektrokeemilise elemendi termodünaamika 302
3. Elemendi elektromotoorne jõud ja reaktsiooni tasakaalukonstant 305
4. Elektroodide tasakaalupotentsiaalid. Nernsti võrrand . . 308
5. Elektroodide klassifikatsioon 311
6. Standardsed elektroodipotentsiaalid 315
7. Kontsentratsioonielemendid. Difusioonipotentsiaal . . . 317
8. pH potentsiomeetriline määramine 322
KEEMILINE KINEETIKA 326
XIII. Keemilise kineetika võrrandid ja teooriad 326
1. Keemilise reaktsiooni kiirus 326
2. Lihtsate reaktsioonide kineetilised võrrandid 330
3. Mõningate keerukate reaktsioonide kineetikast 334
4. Reaktsiooni kiiruse temperatuurist olenevus. Aktiveerimisenergia 340
5. Aktiivsete põrgete teooria 344
6. Monomolekulaarsete reaktsioonide mehhanismist 347
7. Aktiveeritud kompleksi (absoluutsete kiiruste) teooria . . 349
8. Reaktsioonidest lahustes 353
XIV. Erituubilised keemilised reaktsioonid 356
1. Ahelreaktsioonid 356
2. Hargnevad ahelreaktsioonid 358
3. Fotokeemilised reaktsioonid 361
4. Heterogeensed reaktsioonid 364
5. Elektroodiprotsesside difusioonikineetika 369
6. Ülepinge 371
7. Homogeenne katalüüs 376
8. Heterogeenne katalüüs 381
9. Heterogeense katalüüsi teooriaid 384
KOLLOIDKEEMIA JA PINNANÄHTUSED 388
XV. Dispergeeritud süsteemide üldiseloomustus, saamismeetodid, molekulaarkineetilised ja optilised omadused 388
1. Dispergeeritud süsteemide klassifikatsioon 388
2. Kolloidkeemia aine ja arengu põhietapid 392

3. Kolloidlahuste saamis- ja puhastamismeetodid 394
4. Dispergeeritud süsteemide molekulaarkineetilised omadused 396
5. Sedimentatsioontasakaal 404
6. Polüdispergeeritud süsteemide sedimentatsioonanalüüs. Tsentrifuugimine 407
7. Viskoossus 412
8. Dispergeeritud süsteemide optilised omadused 414
9. Kolloidlahuste optilised uurimismeetodid 416

XVI. Pinnanähtused ja adsorptsioon 421

1. Pinna vabaenergia 421
2. Märgumine ja kapillaarsed nähtused 423
3. Adsorptsioon 426
4. Gibbsi adsorptsioonivõrrand 428
5. Adsorbsete kihtide ehitus 431
6. Gaaside adsorptsioon tahketel ainetel 435
7. Adsorptsioon lahustest. Kromatograafia 441

XVII. Kolloidsüsteemide elektrilised omadused. Koagulatsioon . . . 444

1. Elektriline kaksikkiht faaside piirpinnal 444
2. Kolloidosakese ehitus 449
3. Pinnalaeng ja elektrokineetiline potentsiaal. Isoelektriline olek 451
4. Elektrokineetilised nähtused 455
5. Poolkolloidid 457
6. Donnani membraantasakaal 459
7. Kolloidsüsteemide püsivuse füüsikalised alused 460
8. Koagulatsioon elektrolüütide toimel 462
9. Koagulatsiooniteooriad 465
10. Koagulatsiooni kineetika 467

XVIII. Jämedispergeeritud mikroheterogeensed süsteemid 470

1. Jämedispergeeritud mikroheterogeensete süsteemide üldiseloomustus 470
2. Suspensioonid, emulsioonid, vahud 470
3. Aerosoolid 473

XIX. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahused 475

1. Makromolekulide ehitus 475
2. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahustumise termodünaamilised alused 477
3. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahustumise mehhanism . . . 480
4. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste põhiomadused . . . 482
5. Kõrgmolekulaarsete ühendite lahuste püsivuse mõjustamine 485
6. Tarded ja geelid 487
7. Geelide ja tarrete iseloomulikud omadused 489

Soovitatav õppekirjandus 492

Уно Вольдемарович П а л ь м, Велло Эльмарович П а с т. **Физическая химия.** На эстонском языке. Художник-оформитель Т. Ару. Издательство «Валгус», Таллин. Toimetaja M. Slet. Kunstiline toimetaja A. Säde. Tehniline toimetaja E. Ainla. Korrektor M. Ponlak. Laduda antud 5. II 1974. Trükkida antud 30. IX 1974. Kohila Paberivabriku trükipaber nr. 2 — 60×90/16. Trükipoognaid 31,5. Arvestuspoognaid 31,21. Trükiarv 5000. MB-06159. Kirjastus «Valgus», Tallinn, Pärnu mnt. 10. H. Heidemanni nim. Trükikoda, Tartu, Oli-kooli 17/19. I. Tellimuse nr. 790.

Hind rbl. 1.60