R. OTT
A. PIKSARV
E. TALTS

KEEMIA ülesannete kogu



Perioodid	Read	Elementide I	II	III	IV
I	1	1. **H** Vesinik 1,00797			
II	2	3. **Li** Liitium 6,939	4. **Be** Berüllium 9,0122	5. **B** Boor 10,811	6. **C** Süsinik 12,01115
III	3	11. **Na** Naatrium 22,9898	12. **Mg** Magneesium 24,312	13. **Al** Alumiinium 26,9815	14. **Si** Räni 28,086
IV	4	19. **K** Kaalium 39,102	20. **Ca** Kaltsium 40,08	21. **Sc** Skandium 44,956	22. **Ti** Titaan 47,90
	5	29. **Cu** Vask 63,54	30. **Zn** Tsink 65,37	31. **Ga** Gallium 69,72	32. **Ge** Germaanium 72,59
V	6	37. **Rb** Rubiidium 85,47	38. **Sr** Strontsium 87,62	39. **Y** Ütrium 88,905	40. **Zr** Tsirkoonium 91,22
	7	47. **Ag** Hõbe 107,870	48. **Cd** Kaadmium 112,40	49. **In** Indium 114,82	50. **Sn** Tina 118,69
VI	8	55. **Cs** Tseesium 132,905	56. **Ba** Baarium 137,34	57. **La** * Lantaan 138,91	72. **Hf** Hafnium 178,49
	9	79. **Au** Kuld 196,967	80. **Hg** Elavhõbe 200,59	81. **Tl** Tallium 204,37	82. **Pb** Plii 207,19
VII	10	87. **Fr** Frantsium (223)	88. **Ra** Raadium (226)	89. **Ac** ** Aktiinium (227)	104. **Ku** Kurtšatoovium (260)

* Lantta

58. **Ce** Tseerium 140,12	59. **Pr** Praseodüüm 140,907	60. **Nd** Neodüüm 144,24	61. **Pm** Prometium (145)	62. **Sm** Samaarium 150,35	63. **Eu** Euroopium 151,96	64. **Gd** Gadoliinium 157,25

** Aktiin

90. **Th** Toorium 232,038	91. **Pa** Protaktiinium (231)	92. **U** Uraan 238,03	93. **Np** Neptuunium (237)	94. **Pu** Plutoonium (242)	95. **Am** Ameriitsium (243)	96. **Cm** Küürium (247)

r ü h m a d			
V	VI	VII	VIII
			2. **He** Heelium 4,0026
7. **N** Lämmastik 14,0067	8. **O** Hapnik 15,9994	9. **F** Fluor 18,9984	10. **Ne** Neoon 20,183
15. **P** Fosfor 30,9738	16. **S** Väävel 32,064	17. **Cl** Kloor 35,453	18. **Ar** Argoon 39,948
23. **V** Vanaadium 50,942	24. **Cr** Kroom 51,996	25. **Mn** Mangaan 54,9381	26. **Fe** Raud 55,847 · 27. **Co** Koobalt 58,9332 · 28. **Ni** Nikkel 58,71
33. **As** Arseen 74,9216	34. **Se** Seleen 78,96	35. **Br** Broom 79,909	36. **Kr** Krüptoon 83,80
41. **Nb** Nioobium 92,906	42. **Mo** Molübdeen 95,94	43. **Tc** Tehneetsium (99)	44. **Ru** Ruteenium 101,07 · 45. **Rh** Roodium 102,905 · 46. **Pd** Pallaadium 106,4
51. **Sb** Antimon 121,75	52. **Te** Telluur 127,60	53. **I** Jood 126,9044	54 **Xe** Ksenoon 131,30
73. **Ta** Tantaal 180,948	74. **W** Volfram 183,85	75. **Re** Reenium 186,2	76. **Os** Osmium 190,2 · 77. **Ir** Iriidium 192,2 · 78. **Pt** Plaatina 195,09
83. **Bi** Vismut 208,980	84. **Po** Polconium (210)	85. **At** Astaat (210)	86. **Rn** Radoon (222)

n i i d i d						
65. **Tb** Terbium 158,924	66. **Dy** Düsproosium 162,50	67. **Ho** Holmium 164,930	68. **Er** Erbium 167,26	69. **Tm** Tuulium 168,934	70. **Yb** Üterbium 173,04	71. **Lu** Luteetsium 174,97
i i d i d						
97. **Bk** Berkeelium (247)	98. **Cf** Kalifornium (249)	99. **Es** Einsteinium (254)	100. **Fm** Fermium (253)	101. **Md** Mendeleevium (256)	102. **No** Nobeelium (255)	103. **Lr** Lavrentsium (257)

A-29852

R. OTT, A. PIKSARV, E. TALTS

KEEMIA ÜLESANNETE KOGU

2., PARANDATUD JA TÄIENDATUD TRÜKK

KIRJASTUS «VALGUS» · TALLINN 1969

54
O—94

Kunstiliselt kujundanud J. Arrak

Lubatud Eesti NSV Riikliku Kõrgema ja Kesk-erihariduse Ministeeriumi poolt kasutada õppevahendina Eesti NSV kõrgemates koolides

Tartu Ülikooli
RAAMATUKOGU

2—5—2
14—69

EESSÕNA

Keemia ülesannete kogu on kasutatav kõrgemates koolides ja osaliselt ka tehnikumides. Samuti on ta abiks tööstustes ja laboratooriumides töötavatele spetsialistidele.

Ülesannete kogu ulatus on kohandatud 1967. a. kehtivatele programmidele. Kaugõppijate huvides täiendati ülesannete kogu uute osadega: termiline analüüs, aatomi ehitus ja radioaktiivsus.

NSV Liidus ja välismaal 1967. a. ilmunud keemia käsiraamatutes ja õpikutes pole veel täielikult kasutusel SI mõõdusüsteem. Praegu käibel oleva tabelmaterjali kasutamise hõlbustamiseks on ülesannete kogu peatükkides, kus see osutus otstarbekaks, kasutatud paralleelselt SI ja CGS mõõdusüsteeme.

Ülesannete kogu peatükid I—XIII ja XX koostas R. Ott, XIV, XV, XVI e, f, XVII a, b, c, d, e, A. Piksarv, XI (osaliselt), XVI a, b, c, d, XVII f, g, XVIII ja XIX E. Talts.

Autorid tänavad dots. H. Vilbokki ja dots. L. Suiti ülesannete kogu läbivaatamise ja väärtuslike nõuannete eest.

Autorid on tänulikud kõigi paranduste ja märkuste eest, mis võiksid ülesannete kogu täiustada.

Autorid

AATOMMASSIDE TABEL

Elementide aatommassid on ümardatud kümnendikkohani

Element	Sümbol	Aatom-mass	Element	Sümbol	Aatom-mass
Alumiinium	Al	27,0	Magneesium	Mg	24,3
Antimon	Sb	121,8	Mangaan	Mn	54,9
Arseen	As	74,9	Molübdeen	Mo	95,9
Baarium	Ba	137,3	Naatrium	Na	23,0
Berüllium	Be	9,0	Nikkel	Ni	58,7
Boor	B	10,8	Pallaadium	Pd	106,4
Broom	Br	79,9	Plaatina	Pt	195,1
Elavhõbe	Hg	200,6	Plii	Pb	207,2
Fluor	F	19,0	Raadium	Ra	226
Fosfor	P	31,0	Raud	Fe	55,8
Hapnik	O	16,0	Räni	Si	28,1
Heelium	He	4,0	Strontsium	Sr	87,6
Hõbe	Ag	107,9	Süsinik	C	12,0
Jood	I	126,9	Tina	Sn	118,7
Kaalium	K	39,1	Titaan	Ti	47,9
Kaadmium	Cd	112,4	Tsink	Zn	65,4
Kaltsium	Ca	40,1	Uraan	U	238,0
Kloor	Cl	35,5	Vanaadium	V	50,9
Koobalt	Co	58,9	Vask	Cu	63,5
Kroom	Cr	52,0	Vesinik	H	1,0
Kuld	Au	197,0	Vismut	Bi	209,0
Liitium	Li	6,9	Volfram	W	183,8
Lämmastik	N	14,0	Väävel	S	32,1

a — aktiivsus.
atm — füüsikaline atmosfäär.
C; c — kontsentratsioon.
C_p — moolsoojus konstantsel rõhul.
C_v — „ „ mahul.
C_s — soola molaarne kontsentratsioon.
D — gaasi suhteline tihedus.
e^- — elektron.
e^+ — positron.
emj. — elektromotoorjõud.
E — ekvivalentmass; galvaanielemendi emj.; aktiveerimisenergia; elektronafiinsus.
f — aktiivsuskoefitsient; faaside arv.
f_o — osmootne koefitsient.
f_λ — juhtivuskoefitsient.
F — Faraday arv.
ΔF — vaba energia muutus (Helmholz).
g — aine mass; gaas.
g — gramm.
ΔG — vaba energia muutus (Gibbs).
ΔH — entalpia muutus.
i — isotooniline koefitsient.
I — voolutugevus; ionisatsiooni energia.
k — reaktsiooni kiiruskonstant; komponentide arv; radioaktiivse aine lagunemiskonstant.
K — tasakaalukonstant; dissotsiatsioonikonstant; takistusmahtuvus.
K_a — aluse dissotsiatsioonikonstant.
K_c — tasakaalukonstant (kontsentratsioonide puhul).
K_e — ebullioskoopiline konstant.
K_h — happe dissotsiatsioonikonstant.
K_k — krüoskoopiline konstant.
K_n — tasakaalukonstant (moolide arvu puhul).
K_N — tasakaalukonstant (moolmurdude puhul).
K_p — tasakaalukonstant (rõhkude puhul).
K_v — vee ioonkorrutis.
°K — Kelvini kraad.
l — liiter; pikkus; orbitaalne kvantarv.
L — lahustuvuskorrutis.
m — molaalsus.
m_l — magnetkvantarv.
m_s — spinnkvantarv.
M — molekulmass.
n — moolide arv; normaalsus; peakvantarv; neutron.
nt. — normaaltingimustel, s. o. gaasi maht 0 °C ja 1 atm juures.
N — moolide (ka molekulide) üldarv; aatomite arv; moolmurd; elektronide arv.
p — gaasi osarõhk; rõhk; prooton.
P — üldrõhk; tõenäosustegur.
R — universaalne gaasikonstant; elektriline takistus.
S — ristlõike pindala.
ΔS — entroopia muutus.
t — temperatuur °C; aeg; tahke.
T — temperatuur °K.
ΔU — siseenergia muutus.
v — reaktsiooni kiirus; lahjendus (lahuse maht, milles on lahustunud üks mool ainet); süsteemi vabadusastmete arv; vedel; maht.
V — gaasi või lahuse maht; volt.
z — iooni laeng; elektronide arv.
Z — kokkupõrgete arv.
α — dissotsiatsiooniaste; liigõhutegur; hüdrolüüsiaste.
γ — reaktsiooni kiiruse temperatuuritegur.
ε — elektronegatiivsus.
η — voolusaagis.
$\varkappa$ — erijuhtivus.
λ — ekvivalentjuhtivus.
λ_+, λ_- — iooneelektrijuhtivus.
μ — ioontugevus; dipoolmoment.
ν — ioonide või molekulide arv, mis tekib ühe molekuli dissotsiatsioonil.
π — osmootne rõhk.
ϱ — eritakistus.
τ — poolestusaeg.
φ — elektroodipotentsiaal.
$\longleftrightarrow$ — ekvivalentne vahekord; sõnades «on ekvivalentne».
[ ] — kontsentratsioon. Näit. [A] — aine A kontsentratsioon.

I PEATÜKK

SISSEJUHATUS

a. Matemaatika põhivõrrandeid

Matemaatika tundmine, oskus teda kasutada konkreetsete ülesannete lahendamisel, on vältimatuks tingimuseks loodusteaduslike probleemide kvantitatiivsel mõistmisel. Analüüside teostamisel, sünteeside läbiviimisel jm. on vaja arvutada reageerivate ainete hulki, mille leidmine on seotud mitmesuguste matemaatiliste tehetega. Nende meeldetuletamiseks on siinkohal toodud mõningad matemaatilised võrrandid.

Praktikas tuleb tihti väljendada reaktsiooni kvantitatiivsust ja samuti reageerivate ainete kontsentratsioone protsentides, seetõttu on koostatud ülesandeid ka protsentarvutuste kohta.

Võrded:

$$\frac{a}{b} = \frac{c}{d};\quad a \cdot d = b \cdot c$$

$$\frac{a \pm b}{a} = \frac{c \pm d}{c}$$

$$\frac{a \pm b}{b} = \frac{c \pm d}{d}$$

Astendamine:

$$a^m \cdot a^n = a^{m+n}$$

$$\frac{a^m}{a^n} = a^{m-n}$$

$$a^m \cdot b^m = (a \cdot b)^m$$

$$\frac{a^m}{b^m} = \left(\frac{a}{b}\right)^m$$

$$(a^m)^n = a^{m \cdot n}$$

$$a^0 = 1$$

$$a^{-m} = \frac{1}{a^m}$$

$$(a+b)^2=a^2+2ab+b^2$$

$$(a-b)^2=a^2-2ab+b^2$$

$$x^2+px+q=0; \qquad x=-\frac{1}{2}p\pm\sqrt{\left(\frac{1}{2}p\right)^2-q}$$

Juurimine: $a^m=c; \quad a=\sqrt[m]{c}$

$$\sqrt[m]{a}\cdot\sqrt[m]{b}=\sqrt[m]{a\cdot b}$$

$$\frac{\sqrt[m]{a}}{\sqrt[m]{b}}=\sqrt[m]{\frac{a}{b}}$$

$$\sqrt[m]{a^n}=a^{\frac{n}{m}}=\sqrt[\frac{m}{n}]{a}$$

$$\sqrt[m]{\sqrt[n]{a}}=\sqrt[m\cdot n]{a}$$

$$(\sqrt[m]{a^n})^p=\sqrt[m]{a^{np}}=(a^{\frac{n}{m}})^p=a^{\frac{np}{m}}$$

Logaritmimine: $a^m=c; \quad \log_a c=m$

$$\log(a\cdot b)=\log a+\log b$$

$$\log\left(\frac{a}{b}\right)=\log a-\log b$$

$$\log(a^n)=n\log a$$

$$\log\sqrt[n]{a}=\frac{1}{n}\log a$$

$$\log\frac{1}{a^b}=-\log a^b=-b\log a$$

$$\log_a x=\frac{\log_b x}{\log_b a}$$

$$\log a=0{,}4343\ln a$$

$$\ln a=2{,}3026\log a$$

Diferentsiaalarvutus:

$$(\text{konst.})'=0$$

$$(x)'=1$$

$$(u\pm v)'=u'\pm v'$$

$$(u\cdot v)'=u'v+v'u$$

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - v'u}{v^2}$$

$$(u^n)' = nu^{n-1}$$

$$(\ln u)' = \frac{1}{u}$$

$$(\log u)' = \frac{\log e}{u} = \frac{0{,}4343}{u}$$

Integraalarvutus:

$$\int f(x)\,dx = F(x) + C$$

$$\int (u \pm v)\,dx = \int u\,dx \pm \int v\,dx$$

$$\int ay\,dx = a \int y\,dx$$

$$\int dx = x + C$$

$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + C \qquad (n \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x + C$$

$$\int a^x dx = \frac{1}{\ln a} a^x + C$$

$$\int e^x dx = e^x + C$$

$$\int_b^a y\,dx = -\int_a^b y\,dx$$

b. Keemia põhiseadusi

Massi jäävuse seadus: *isoleeritud süsteemi mass on jääv suurus, mis ei olene selles süsteemis toimuvatest protsessidest*; reageerivate ainete masside summa võrdub lõppsaaduste masside summaga.

Koostise jäävuse seadus: *antud aine koostis on jääv ega olene tema saamisviisidest.*

Kordsete suhete seadus: *kui kaks elementi moodustavad teineteisega mitu ühendit, siis ühe elemendi kindla massiga ühinevad teise elemendi massid suhtuvad omavahel kui lihtsad täisarvud.*

Ekvivalentide seadus: *ained reageerivad üksteisega alati ekvivalentsetes hulkades*, s. o. hulkades, mis on võrdelised nende ainete ekvivalentmassidega.

c. Mõningaid definitsioone

Aatommass *on arv, mis näitab, mitu korda on elemendi aatomi mass suurem* $^1/_{12}$*-st süsiniku isotoobi* $^{12}_{6}C$ *aatomi massist.*

$^1/_{12}$-ndikku süsiniku isotoobi $^{12}_{6}C$ aatomi massist nimetatakse süsinikuühikuks ehk aatommassi ühikuks (amü).

Elementide aatomite tõelised massid on väga väikesed (10^{-24} kuni 10^{-22} g), mistõttu nendega arvutamine raskendaks stöhhiomeetrilisi arvutusi. Arvutamiste lihtsustamiseks on kasutusele võetud suhtelised aatommassid.

Molekulmass *on arv, mis näitab, mitu korda on aine molekuli mass suurem* $^1/_{12}$*-st süsiniku isotoobi* $^{12}_{6}C$ *aatomi massist.*

Ekvivalentmass *on aine mass, mis keemilistes reaktsioonides vastab 1,008 massiühikule vesinikule või 8 massiühikule hapnikule.*

Grammaatom (g-aatom) *on elemendi mass grammides, mis arvuliselt võrdub tema aatommassiga.*

Gramm-molekul (mool) *on aine mass grammides, mis arvuliselt võrdub tema molekulmassiga.*

Grammekvivalent (vaal) *on aine mass grammides, mis arvuliselt võrdub tema ekvivalentmassiga.*

Teiste massiühikute, nagu milligramm, kilogramm, megagramm (tonn) jne. kasutamisel on vastavad nimetused milligramm-aatom, millimool, millivaal, kilogramm-aatom, kilomool (kmool), megamool (Mmool) jne.

G-aatomite, moolide ja vaalide arvu leidmine toimub alljärgnevate võrrandite järgi:

$$\text{g-aatomite arv} = \frac{\text{elemendi mass grammides}}{\text{elemendi aatommass}} \qquad (1)$$

$$\text{moolide arv} = \frac{\text{aine mass grammides}}{\text{aine molekulmass}} \qquad (2)$$

$$\text{vaalide arv} = \frac{\text{aine mass grammides}}{\text{aine ekvivalentmass}} \qquad (3)$$

Näide 1. Mitu g-aatomit süsinikku on 4,2 g süsinikus?
Võrrandi (1) järgi süsiniku g-aatomite arv on

$$\frac{4{,}2}{C} = \frac{4{,}2}{12} = 0{,}35 \text{ g-aatomit.}$$

Näide 2. Mitu grammi kaalub kaks mooli naatriumkloriidi?
Võrrandi (2) järgi naatriumkloriidi mass on

$$2 \cdot NaCl = 2(23{,}0 + 35{,}5) = 117{,}0 \text{ g.}$$

Näide 3. Arvutada naatriumkarbonaadi ekvivalentmass, kui viis vaali naatriumkarbonaati kaalub 265 g.
Võrrandi (3) järgi naatriumkarbonaadi ekvivalentmass on

$$\frac{265}{5} = 53.$$

II PEATÜKK

KEEMILISE VALEMI KVALITATIIVSUS

Keemilise ühendi valem väljendab antud ühendi kvalitatiivset ja kvantitatiivset koostist.

Näiteks valem $COCl_2$ näitab:

1) aine on süsinikoksiidkloriid (fosgeen), mis koosneb elementidest süsinik, hapnik ja kloor;

2) üks süsinikoksiidkloriidi molekul koosneb ühest süsiniku, ühest hapniku ja kahest kloori aatomist;

3) üks mool süsinikoksiidkloriidi (99 g) sisaldab üks g-aatom süsinikku (12 g), üks g-aatom hapnikku (16 g) ja kaks g-aatomit kloori (71 g);

4) ühes moolis süsinikoksiidkloriidis sisaldub $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molekuli süsinikoksiidkloriidi, samapalju süsiniku ja hapniku aatomeid ning kaks korda rohkem kloori aatomeid.

SI süsteemi järgi on molekulide või aatomite arv ühes kilomoolis või kg-aatomis (Avogadro arv) $6{,}02 \cdot 10^{26}$, täpsemini $6{,}0225 \cdot 10^{26}$.

Eeltoodud kvantitatiivsete suhete alusel saame teostada mitmesuguseid arvutusi, kasutades eelmises peatükis antud võrrandeid (1), (2) ja (3), mille järgi:

aine mass = g-aatomite arv · aatommass (1a),

aine mass = moolide arv · molekulmass (2a) ja

aine mass = vaalide arv · ekvivalentmass (3a).

Arvutamist hõlbustab lihtne suhe g-aatomite ja moolide arvu vahel.

Näide 1. Mitu grammi kloori võib saada 682 g tsinkkloriidist?

Tsinkkloriidi valem on $ZnCl_2$. Sellest valemist järeldub, et kloori g-aatomite arv on tsingi g-aatomite arvust, samuti ka tsinkkloriidi moolide arvust, kaks korda suurem.

Tsinkkloriidi moolide arv (võrrand 2):

$$\frac{682}{ZnCl_2} \text{ mooli,}$$

kloori g-aatomite arv on

$$\frac{682 \cdot 2}{ZnCl_2} \text{ g-aatomit}$$

ja kloori mass (võrrand **1a**):

$$\frac{682 \cdot 2 \cdot Cl}{ZnCl_2} \text{ grammi.}$$

Tegelikul lahendamisel me muidugi ei kirjuta võrrandeid mitu korda ümber, vaid õige mõttekäigu tulemusena kirjutame otseselt viimase võrrandi.

Arvulise vastuse saamiseks asendame kloori sümboli kloori aatommassiga ja tsinkkloriidi valemi tsinkkloriidi molekulmassiga, seega kloori mass on

$$\frac{682 \cdot 2 \cdot 35{,}5}{136{,}4} = 355 \text{ grammi.}$$

V a s t u s: 682 g tsinkkloriidist võib saada 355 g kloori.

Näide 2. Mitu protsenti antimoni ja väävlit sisaldab antimon(III)sulfiid?

Kuna protsent on osa sajast, siis ülesande lahendamisel tuleb leida antimoni ja väävli mass 100 g antimon(III)sulfiidis.

Antimon(III)sulfiidi valem on Sb_2S_3, millest näeme, et üks mool antimon(III)sulfiidi sisaldab 2 g-aatomit antimoni ja 3 g-aatomit väävlit.

Antimon(III)sulfiidi moolide arv (võrrand 2):

$$\frac{100}{Sb_2S_3} \text{ mooli.}$$

Antimoni g-aatomite arv:

$$\frac{100 \cdot 2}{Sb_2S_3} \text{ g-aatomit antimoni}$$

ja väävli g-aatomite arv on

$$\frac{100 \cdot 3}{Sb_2S_3} \text{ g-aatomit väävlit.}$$

Antimoni ja väävli massi leidmiseks kasutame võrrandit (**1a**), seega antimoni mass on

$$\frac{100 \cdot 2 \cdot Sb}{Sb_2S_3} \text{ grammi}$$

ja väävli mass on

$$\frac{100 \cdot 3 \cdot S}{Sb_2S_3} \text{ grammi.}$$

Arvulise vastuse saamiseks asendame antimoni ja väävli sümbolid vastavate aatommassidega ning antimon(III)sulfiidi valemi tema molekulmassiga.

Antimoni mass 100 g antimon(III)sulfiidis on

$$\frac{100 \cdot 2 \cdot 121{,}8}{339{,}9} = 71{,}7 \text{ grammi (protsenti)}$$

ja väävli mass 100 g antimon(III)sulfiidis on

$$\frac{100 \cdot 3 \cdot 32{,}1}{339{,}9} = 28{,}3 \text{ grammi (protsenti).}$$

Vastus: antimon(III)sulfiid sisaldab 71,7% antimoni ja 28,3% väävlit.

Näide 3. Arvutada metalli ekvivalentmass, kui tema oksiid sisaldab 21,23% hapnikku.

Metalli ekvivalentmassi leidmiseks tuleb võrrandi (3) järgi metalli mass jagada metalli vaalide arvuga. Metalli massi leidmiseks võtame metalloksiidi 100 g, milles on 78,77 g metalli ja 21,23 g hapnikku. Metalli vaalide arvu leidmiseks kasutame ekvivalentide seadust, mille järgi metalli vaalide arv võrdub temaga ühinenud hapniku vaalide arvuga.

Metalli vaalide arv, mis võrdub hapniku vaalide arvuga, on võrrandi (3) järgi

$$\frac{21{,}23}{8} \text{ vaali}$$

ja metalli ekvivalentmass võrrandi (3) järgi on

$$78{,}77 : \frac{21{,}23}{8} = \frac{78{,}77 \cdot 8}{21{,}23} = 29{,}7.$$

Vastus: metalli ekvivalentmass on 29,7.

Näide 4. Mitu kilogrammi kaalub $1{,}24 \cdot 10^{25}$ molekuli vett?

Kui on teada aine aatomite või molekulide arv, siis aine kg-aatomite või kilomoolide arvu leidmiseks jagame selle ühes kg-aatomis

või kilomoolis olevate aatomite või molekulide arvuga ($6{,}02 \cdot 10^{26}$), mis võrrandina väljendub:

$$\text{kg-aatomite või kilomoolide arv} = \frac{\text{aatomite või molekulide arv}}{6{,}02 \cdot 10^{26}} \quad (4)$$

$$\text{g-aatomite või moolide arv} = \frac{\text{aatomite või molekulide arv}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \quad (4a)$$

Vee kilomoolide arv on

$$\frac{1{,}24 \cdot 10^{25}}{6{,}02 \cdot 10^{26}} \text{ kilomooli}$$

ja vee massi leidmiseks tuleb see korrutada vee molekulmassiga (võrrand **2a**):

$$\frac{1{,}24 \cdot 10^{25} \cdot H_2O}{6{,}02 \cdot 10^{26}} = \frac{1{,}24 \cdot 10^{25} \cdot 18}{6{,}02 \cdot 10^{26}} = 0{,}37 \text{ kg.}$$

Vastus: $1{,}24 \cdot 10^{25}$ molekuli vett kaalub 0,37 kg.

Näide 5. Arvutada naatriumkarbonaat-10-vee protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis, kui 4,70 g produkti kuumutusjääk (eraldus kristallvesi) kaalus 2,00 g.

Valemist $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ järeldub, et naatriumkarbonaat-10-vee moolide arv on vee moolide arvust 10 korda väiksem.

Kristallvee mass on

$$4{,}70 - 2{,}00 = 2{,}70 \text{ g}$$

ja kristallvee moolide arv võrrandi (2) järgi on

$$\frac{2{,}70}{H_2O} \text{ mooli.}$$

Naatriumkarbonaat-10-vee moolide arv on

$$\frac{2{,}70}{H_2O \cdot 10} \text{ mooli}$$

ja naatriumkarbonaat-10-vee mass võrrandi (**2a**) järgi on

$$\frac{2{,}70(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O)}{H_2O \cdot 10} \text{ grammi.}$$

Naatriumkarbonaat-10-vee protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis on

$$\frac{2{,}70(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) \cdot 100}{H_2O \cdot 10 \cdot 4{,}70} = \frac{2{,}70 \cdot 286 \cdot 100}{18 \cdot 10 \cdot 4{,}70} = 91{,}3\%.$$

Vastus: tehniline produkt sisaldab 91,3% naatriumkarbonaat-10-vett.

Näide 6. Mitu megagrammi fosforhapet saab toota 25 megagrammist fosforimaagist, milles fosfori sisaldus arvestatuna fosfor(V)oksiidile on 20%, kui kaod protsessil on 28%?

Fosforhappe H_3PO_4 ja fosfor(V)oksiidi P_2O_5 valemitest näeme, et ühest moolist fosfor(V)oksiidist saab kaks mooli fosforhapet.

Fosfor(V)oksiidi mass on

$$25 \cdot 0{,}2 \text{ megagrammi}$$

ja fosfor(V)oksiidi megamoolide arv on

$$\frac{25 \cdot 0{,}2}{P_2O_5} \text{ megamooli.}$$

Fosforhappe megamoolide arv on

$$\frac{25 \cdot 0{,}2 \cdot 2}{P_2O_5} \text{ megamooli}$$

ja fosforhappe mass on

$$\frac{25 \cdot 0{,}2 \cdot 2 \cdot H_3PO_4}{P_2O_5} \text{ megagrammi.}$$

Kuna kaod protsessil on 28%, siis saagis (s. t. tegelikult saadav hulk) on 72%. Saadav fosforhappe hulk on

$$\frac{25 \cdot 0{,}2 \cdot 2 \cdot H_3PO_4 \cdot 0{,}72}{P_2O_5} = \frac{25 \cdot 0{,}2 \cdot 2 \cdot 98 \cdot 0{,}72}{144} = 4{,}9 \text{ megagrammi.}$$

Vastus: fosforhapet saab 4,9 megagrammi.

Näide 7. Maak sisaldab 40% püriiti (FeS_2). Mitu megagrammi tuleb maaki võtta 200 megagrammi 96%-lise väävelhappe saamiseks, kui kaod protsessil on 4%?

Püriidi (FeS_2) ja väävelhappe (H_2SO_4) valemitest järeldub, et ühest moolist püriidist saab kaks mooli väävelhapet.

100%-lise väävelhappe mass 200 megagrammis 96%-lises väävelhappes on

$$200 \cdot 0{,}96 \text{ megagrammi}$$

ja väävelhappe megamoolide arv on

$$\frac{200 \cdot 0{,}96}{H_2SO_4} \text{ megamooli.}$$

Väävelhappe saamiseks võetava püriidi megamoolide arv on väävelhappe megamoolide arvust kaks korda väiksem, sest ühest megamoolist püriidist saab kaks megamooli väävelhapet. Püriidi megamoolide arv on

$$\frac{200 \cdot 0{,}96}{H_2SO_4 \cdot 2} \text{ megamooli}$$

ja püriidi mass on

$$\frac{200 \cdot 0{,}96 \cdot FeS_2}{H_2SO_4 \cdot 2} \text{ megagrammi.}$$

Kuna maak sisaldab 40% püriiti, siis maaki tuleb võtta rohkem

$$\frac{200 \cdot 0{,}96 \cdot FeS_2}{H_2SO_4 \cdot 2 \cdot 0{,}40} \text{ megagrammi}$$

ja arvestades protsessi saagisega 96% (kaod protsessil on 4%), tuleb maaki võtta rohkem, sest tahame saada kindla hulga väävelhapet. Nõutava hulga väävelhappe saamiseks võetava maagi mass on

$$\frac{200 \cdot 0{,}96 \cdot FeS_2}{H_2SO_4 \cdot 2 \cdot 0{,}40 \cdot 0{,}96} = \frac{200 \cdot 0{,}96 \cdot 120}{98{,}1 \cdot 2 \cdot 0{,}40 \cdot 0{,}96} = 305{,}8 \text{ megagrammi.}$$

Märkus: 0,96-ga jagamise asemel korrutamisel 1,04-ga saame ebaõige vastuse. 1,04-ga korrutamine oleks õige sel juhul, kui 4% kao katteks lisatud lähteaine reageeriks kaota. Viga tekib seetõttu, et kao katteks lisatud lähteaine puhul esineb ka 4% kadu. Näiteks 50%-lise kao puhul tuleb kindla hulga produkti saamiseks võtta lähteainet kaks korda rohkem, mitte 1,5 korda, nagu saaksime korrutamisel 1,5-ga.

Vastus: maaki tuleb võtta 305,8 megagrammi.

Näide 8. 80 g 10%-lise naatriumhüdroksiidilahusele lisati 80 g 10%-list soolhappelahust. Mitu grammi naatriumkloriidi tekkis?

Reaktsiooni võrrand on

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Võrrandist järeldub, et üks mool naatriumhüdroksiidi reageerib ühe mooli vesinikkloriidiga ja tekib üks mool naatriumkloriidi.

Lähtudes ülesandes olevatest andmetest on naatriumhüdroksiidi moolide arv

$$\frac{80 \cdot 0{,}1}{NaOH} = \frac{80 \cdot 0{,}1}{40} = 0{,}20 \text{ mooli}$$

ja vesinikkloriidi moolide arv

$$\frac{80 \cdot 0{,}1}{HCl} = \frac{80 \cdot 0{,}1}{36{,}5} = 0{,}22 \text{ mooli.}$$

Kuna vesinikkloriidi moolide arv on suurem, siis naatriumhüdroksiid reageerib jäägitult ja tema moolide arvule vastavalt (0,20 mooli) tekib naatriumkloriidi. 0,02 mooli vesinikkloriidi jääb reageerimata.

Naatriumkloriidi mass on

$$0{,}20 \cdot NaCl = 0{,}20 \cdot 58{,}5 = 11{,}7 \text{ grammi.}$$

Vastus: naatriumkloriidi tekib 11,7 grammi.

1. Mitu kilogrammi vett tuleb aurustada 8%-lisest lahusest, et saada 50 kg 40%-list lahust?

2. Turba analüüsil leiti, et see sisaldab 27,0% niiskust, 17,0% tuhka ja 1,3% väävlit. Arvutada tuha protsentuaalne sisaldus kuivas turbas ja väävli protsentuaalne sisaldus kuivas, tuhavabas turbas.

3. Mitu kilogrammi vett tuleb lisada 18%-lisele keedusoolalahusele 12 kilogrammi 4%-lise keedusoolalahuse valmistamiseks?

4. Mitu megagrammi 30%-list hapet tuleb segada 18%-lise happega 5 megagrammi 22%-lise happe saamiseks?

5. Arvutada kloori isotoopide ^{35}Cl ja ^{37}Cl protsentuaalne sisaldus klooris, kui kloori aatommass on 35,453.

6. Mitu kilogrammi kristallveega kaltsiumkloriidi on vaja võtta kahe kilogrammi veevaba kaltsiumkloriidi saamiseks, kui lähteaine sisaldab 49,3% kristallvett?

7. Fosfori reageerimisel lämmastikhappega tekib fosforhape. Ühe grammi fosforiga reageerib teoreetiliselt 3,387 g lämmastikhapet. Mitu grammi 63%-list lämmastikhapet tuleb võtta fosforhappe saamiseks 1,26 g fosforist? Lämmastikhapet tuleb võtta teoreetilisest hulgast 30% võrra rohkem.

8. Keedusoola saadakse merevee aurustumisjäägist. Ühes merelahes olev vesi sisaldas 24% sooli, millest keedusool moodustas 80%. Mitu kilogrammi keedusoola võib saada 2 m^3 sellisest veest tihedusega 1,18 Mg/m^3, kui kaod kristallisatsioonil on 35%?

9. Sublimeeritud joodi saadakse tehnilise joodi kuumutamisel eralduvate joodi aurude jahutamisel. Mitu grammi tehnilist joodi (sisaldab 3% niiskust ja 15% mittelenduvaid lisandeid) on vaja võtta 200 g sublimeeritud joodi saamiseks, kui kaod sublimatsioonil on 12%?

10. Kaltsiumkarbiidi (CaC_2) reageerimisel veega tekib etüün (C_2H_2). Etüün reageerib katalüsaatorite manulusel veega etanaaliks (CH_3CHO), mille hüdrogeenimisel tekib etanool (C_2H_5OH). Teoreetiliselt saadakse 90 g kaltsiumkarbiidist 36,5 g etüüni, sellest 61,9 g etanaali ja viimasest 64,5 g etanooli.

Laboratoorses katses esines etüüni saamisel 8%-line, etanaali saamisel 36%-line ja etanooli saamisel 23%-line kadu. Mitu grammi etanooli saadi, kui laboratoorseks katseks võeti 126 g kaltsiumkarbiidi, milles on lisandeid 12%?

11. Mitu protsenti kristallvett sisaldavad:

a) baariumkloriid-2-vesi $BaCl_2 \cdot 2H_2O$,
b) alumiiniumkloriid-6-vesi $AlCl_3 \cdot 6H_2O$,
c) magneesiumsulfaat-7-vesi $MgSO_4 \cdot 7H_2O$,
d) naatriumkarbonaat-10-vesi $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ja
e) alumiiniumtsüaanoferraat(II)-17-vesi $Al_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 17H_2O$?

12. Arvutada ühendi protsentuaalne koostis elementide suhtes:

a) plii(II, IV)oksiid Pb_3O_4,
b) ammooniumtiotsüanaat NH_4SCN,
c) kaaliumtsüaanoferraat(II) $K_4Fe(CN)_6$,
d) naatriumtetraboraat-10-vesi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ja
e) koobalt(III)sulfaat-18-vesi $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

13. Arvutada väävli g-aatomite arv 480 g naatriumtiosulfaat-5-vees ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).

14. Arvutada raua g-aatomite arv 44 g raud(II, III)oksiidis (Fe_3O_4).

15. Arvutada hapniku g-aatomite arv 50 g 64%-lises lämmastikhappes.

16. Arvutada vee moolide arv ühes kilogrammis vees.

17. Mitu mooli vett sisaldab 25 g kaltsiumkloriid-6-vesi?

18. Mitu mooli lämmastikku võib saada 50 g 16%-lise ammooniumnitritilahuse keetmisel ($NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$)?

19. Naatriumhüdroksiidi lisamisel ammooniumkarbonaadile [$(NH_4)_2CO_3$] eraldub ammoniaak. Mitu mooli ammoniaaki eraldub naatriumhüdroksiidi toimel 80 g tehnilisest ammooniumkarbonaadist, mis sisaldab 5% niiskust ja 8% mittelenduvaid osiseid, kui kadu protsessil on 12%?

20. Arvutada hapniku vaalide arv 15 g kaaliumkloraadis ($KClO_3$).

21. Arvutada vesiniku vaalide arv 30 g magneesiumammooniumfosfaat-6-vees ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

22. Arvutada hapniku vaalide arv 150,0 ml 6,0%-lises soodalahuses tihedusega 1,06 Mg/m³.

23. Arvutada metalli ekvivalentmass, kui metalloksiid sisaldab 80,34% metalli.

24. Arvutada metalli ja metalloksiidi ekvivalentmass, kui metalloksiid sisaldab 46,3% metalli.

25. Arvutada metalli ekvivalentmass, kui 1,68 g metalloksiidi sisaldab 0,48 g hapnikku.

26. Arvutada metalli ja metalloksiidi ekvivalentmass, kui 25,00 g metalli põlemisel tekkis 47,24 g metalloksiidi.

27. Arvutada metalli ja metalloksiidi ekvivalentmass, kui 6,25 g metalloksiidi redutseerimisel saadi 5,00 g metalli.

28. Arvutada metalli ja metalloksiidi ekvivalentmass, kui 28,97 g metalloksiidi redutseerimisel metalliks kulus 0,25 g vesinikku.

29. Arvutada metalli ja metalloksiidi ekvivalentmass, kui 3,477 g metalloksiidi redutseerimisel vesinikuga tekkis 0,831 g vett.

30. 12,00 g metalli oksüdeerimisel tekkis 16,80 g metalloksiidi ja sama hulga metalli ühinemisel halogeeniga tekkis 59,94 g metallhalogeniidi. Arvutada metalli ja halogeeni ekvivalentmass.

31. Arvutada metalli ekvivalentmass, kui metallsulfiid sisaldab 22,22% väävlit ja vesiniksulfiid 94,14% väävlit.

32. 14,00 g metallkarbonaati reageeris täielikult 46,45 ml 20%-lise soolhappega, mille tihedus on 1,10 Mg/m³. Arvutada metallkarbonaadi ekvivalentmass.

33. Mitu molekuli on ühes milligrammis kaltsiumkarbonaadis?

34. Mitu grammi kaalub 10^{23} magneesiumi aatomit?

35. Mitu hapniku aatomit on ühes vaalis hapnikus?

36. Mitu kilogrammi elavhõbedat võib saada 5 moolist elavhõbe(II)nitraadist?

37. Inimese skelett kaalub keskmiselt 10 kg ja sisaldab 58% kaltsiumfosfaati [$Ca_3(PO_4)_2$]. Mitu grammi fosforit sisaldab inimese skelett?

38. Mitu grammi raud(III)kloriidi võib saada 150 g raud(III)-oksiidist?

39. Mitu kilogrammi plii(II, IV)oksiidi (Pb_3O_4) võib saada 200 g plii(IV)oksiidist?

40. Mitu grammi kloori võib saada 120 g 36%-lisest soolhappest?

41. Mitu grammi vesinikku sisaldab 1,3 kg 60%-line väävelhape?

42. Mitu kilogrammi alumiiniumoksiidi võib saada 855 kg alumiiniumsulfaadi 20%-lisest lahusest?

43. Mitu grammi kaltsiumkloriidi on teoreetiliselt vaja võtta 5 liitri 0,5%-lise vee sisaldusega eetri kuivatamiseks, kui eetri tihedus on 0,8 Mg/m³ ja üks mool kaltsiumkloriidi seob kuus mooli vett?

44. Hemoglobiin sisaldab 0,336% rauda. Arvutada hemoglobiini molekulmass eeldusel, et üks molekul sisaldab ühe aatomi rauda.

45. Mitu megagrammi soodat (Na_2CO_3), liiva (SiO_2) ja kriiti ($CaCO_3$) tuleb võtta 250 megagrammi klaasi ($Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$) saamiseks?

46. Kuningvesi on sool- ja lämmastikhappe segu, milles on kolm mooli HCl ühe mooli HNO_3 kohta. Millises mahulises suhtes tuleb kuningvee saamiseks segada 36%-list soolhapet (tihedus 1,18 Mg/m³) ja 63%-list lämmastikhapet (tihedus 1,38 Mg/m³)?

47. Maak sisaldab 30% mangaan(IV)oksiidi. Mitu megagrammi maaki tuleb võtta 200 megagrammi mangaani saamiseks?

48. Naatriumvesinikkarbonaadi kuumutamisel tekib naatriumkarbonaat, vesi ja süsinikdioksiid. Mitu grammi neid aineid tekib 42 g naatriumvesinikkarbonaadi kuumutamisel, kui reageerimata jääb 20%?

49. Mitu megagrammi vaske saab 8 megagrammist maagist, mis sisaldab 5% vask(I)sulfiidi (Cu_2S), kui kaod protsessil on 8%?

50. Mitu megagrammi rauda võib saada 150 megagrammist

maagist, mis sisaldab 30% raud(II, III)oksiidi (Fe_3O_4), kui kaod protsessil on 6%?

51. Mitu megagrammi 40%-list fosforhapet (H_3PO_4) võib saada 3 megagrammist maagist, mis sisaldab 24% kaltsiumfosfaati [$Ca_3(PO_4)_2$], kui protsessil esinev kadu on 12%?

52. Mitu megagrammi 60%-list väävelhapet võib saada 220 megagrammist maagist, mis sisaldab 18% püriiti (FeS_2), kui kaod protsessil on 22%?

53. Arvutada kaltsiumoksiidi protsentuaalne sisaldus 92%-lises kaltsiumkarbonaadis.

54. Arvutada lämmastiku protsentuaalne sisaldus 21%-lises magneesiumnitraadilahuses.

55. Arvutada vesiniku protsentuaalne sisaldus 63%-lises lämmastikhappes.

56. 35 g tehnilise kriidi käsitlemisel 20%-lise soolhappega eraldus 0,32 mooli süsinikdioksiidi. Arvutada kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises kriidis.

57. Arvutada hõbenitraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises soolas, kui lahuse elektrolüüsil, mis sisaldas 1,8005 g soola, eraldus 0,1033 g hõbedat.

58. 0,2 liitri tsinksulfaadi lahuse (tihedus 1,1 Mg/m^3) elektrolüüsil eraldus 9,0792 g tsinki. Arvutada tsinksulfaadi protsentuaalne sisaldus lahuses.

59. 0,5542 g silikaatmineraali sisaldas 0,4012 g ränidioksiidi. Arvutada räni protsentuaalne sisaldus silikaatmineraalis.

60. Väävli protsentuaalse sisalduse leidmiseks mineraalis keedeti 0,2202 g mineraali 63%-lise lämmastikhappega. Järgneval käsitlusel sadestus baariumkloriidi lisamisel 0,3682 g baariumsulfaati. Arvutada väävli protsentuaalne sisaldus mineraalis.

61. Loodusliku apatiidi [$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$] analüüsil leiti, et see sisaldab 40% kaltsiumi. Arvutada apatiidi protsentuaalne sisaldus looduslikus produktis.

62. Naatriumkloriidi sisalduse määramiseks tehnilises produktis lahustati 3,00 g ainet vees ja lisati 5%-list hõbenitraadilahust, mil puhul sadenes 5,74 g hõbekloriidi. Arvutada naatriumkloriidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

63. 58,0 g naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi kuumutusjääk kaalus 55,0 g. Arvutada naatriumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

64. 8,0 megagrammist paekivist saadi 4,4 megagrammi 96%-lise kaltsiumoksiidi sisaldusega lupja. Arvutada kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus paekivis.

65. 0,18 g tehnilist püriiti lasti reageerida happega ja vastava käsitluse järgi sadenes 0,65 g baariumsulfaati. Arvutada FeS_2 protsentuaalne sisaldus tehnilises püriidis.

66. Tehnilise kaaliumkloraadi analüüsil leiti, et see sisaldab

36% hapnikku. Arvutada kaaliumkloraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

67. 30,0 g raua oksüdeerimisel tekkis 6,5 g raud(II, III)oksiidi (Fe_3O_4). Mitu protsenti rauast oksüdeerus?

68. 84 g magneesiumoksiidi ja magneesiumkarbonaadi segu kaotas kuumutamisel oma massist 15 g. Arvutada magneesiumkarbonaadi ja magneesiumoksiidi protsentuaalne sisaldus segus.

69. Kaltsiumoksiidi ja kaltsiumkarbonaadi segu kaotas kuumutamisel oma massist 12%. Arvutada kaltsiumkarbonaadi ja kaltsiumoksiidi protsentuaalne sisaldus segus.

70. 0,5643 g magneesium- ja kaltsiumkarbonaadi segu kuumutusjääk kaalus 0,2981 g. Arvutada magneesiumkarbonaadi ja kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

71. 0,395 g magneesium- ja kaltsiumkarbonaadi segu kaotas kuumutamisel oma massist 0,186 g. Arvutada magneesiumkarbonaadi ja kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

72. 0,147 g 12%-lise niiskuse sisaldusega naatrium- ja kaaliumkloriidi segu lahustati vees ja kloriidioonid sadestati hõbekloriidina, mida saadi 0,285 g. Arvutada naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi protsentuaalne sisaldus algaines.

73. Tehniline kaaliumkloraat ($KClO_3$) sisaldab 8% niiskust ja 3% kaaliumkloriidi. Mitu grammi hapnikku eraldub 110 g tehnilise kaaliumkloraadi kuumutamisel, kui kaod reaktsioonil on 2%?

74. Mitu grammi broomi tuleb võtta 120 g alumiiniumbromiidi saamiseks, kui kaod protsessil on 15%?

75. Mitu kilogrammi 6%-lise niiskuse sisaldusega pliietanaati [$Pb(CH_3COO)_2$] tuleb võtta 5 kg pliivalge [$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$] saamiseks?

76. Maak sisaldab 12% pliisulfiidi. Mitu megagrammi tuleb võtta maaki 150 megagrammi plii saamiseks?

77. Lubjatehase päevane toodang on 60 megagrammi tehnilist kustutamata lupja. Lubjaks põletatav paekivi sisaldab peale kaltsiumkarbonaadi veel 3% liiva ja 0,5% niiskust. Arvutada kaltsiumoksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises lubjas. Mitu megagrammi paekivi on vaja kaevandada päevas, kui transpordil esinev kadu on 9%?

78. Maak sisaldab 0,8% elavhõbe(II)sulfiidi. Mitu megagrammi maaki tuleb võtta 5 megagrammi elavhõbeda saamiseks, kui protsessil esinev kadu on 3%?

79. Looduslik hõbesulfiid sisaldab lisandeid 85%. Mitu megagrammi looduslikku hõbesulfiidi tuleb võtta 400 kg hõbeda saamiseks, kui protsessil esinev kadu on 0,5%?

80. Looduslik boksiit sisaldab 77% alumiiniumoksiidi. Mitu megagrammi looduslikku boksiiti tuleb võtta 15 megagrammi alumiiniumi saamiseks, kui protsessil esinev kadu on 5%?

81. Looduslik püriit (FeS_2) sisaldab lisandeid 28%. Mitu

megagrammi looduslikku püriiti tuleb võtta 5 megagrammi 60%-lise väävelhappe saamiseks, kui protsessil esinev kadu on 12%?

82. Rauamaak sisaldab 40% raud(II, III)oksiidi. Kõrgahju päevane toodang on 450 megagrammi malmi, mis sisaldab lisandeid 7%. Mitu megagrammi rauamaaki tuleb päevas vedada kõrgahju juurde, kui laadimisel esinev kadu on 1,5%?

83. Kinnises nõus kuumutati 8,1 g magneesiumi 5,0 g hapnikuga. Mitu grammi magneesiumoksiidi tekkis?

84. Mitu grammi süsinikdisulfiidi (CS_2) võib saada 60 g süsiniku kuumutamisel 300 g väävliga?

85. Mitu grammi fosgeeni ($COCl_2$) tekib 70 g süsinikoksiidi reageerimisel 170 g klooriga?

86. Mitu grammi tsinkkloriidi võib saada 120 g segust, mis koosneb võrdsetest massiosadest tsingist ja kloorist?

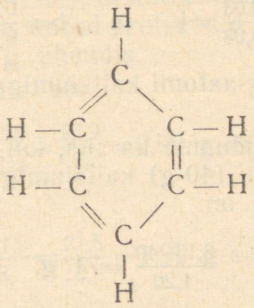
87. Mitu grammi strontsiumkloriidi võib saada 80 g segust, mis koosneb võrdsetest massiosadest strontsiumist ja kloorist?

III PEATÜKK

KEEMILISE ÜHENDI VALEMI LEIDMINE

Keemiline valem on keemilise ühendi lühim väljendusviis.

Keemilisi valemeid liigitatakse: empiiriline valem, molekulivalem ja struktuurivalem. Näiteks benseenil on empiiriline valem CH, molekulivalem C_6H_6 ja struktuurivalem



Käesolevas peatükis tutvume keemilise ühendi empiirilise valemi leidmisega ja kui on teada ühendi molekulmass, siis ka molekulivalemi leidmisega.

Ühendi empiirilises valemis on ühendis olevate elementide g-aatomite arvud antud lihtsates täisarvulistes suhetes. Näiteks valem CO_2 näitab, et üks g-aatom süsinikku on ühinenud kahe g-aatomi hapnikuga.

Keemilise ühendi empiirilise valemi arvutamiseks on vaja teada või analüüsi teel leida ühendi protsentuaalne koostis või elementide sisaldus ühendi kindlas hulgas. Arvutuse teel leitakse lähteandmetest ühendis olevate elementide g-aatomite arvud, mis saadakse tavaliselt murrulistena, kuna pole lähtutud empiirilisele valemile vastavast aine hulgast. Kuna elementide g-aatomite arvud keemilises ühendis peavad suhtuma üksteisesse nagu lihtsad täisarvud, siis leitud murrulised g-aatomite arvud muudetakse täisarvulisteks.

Näide 1. Leida ühendi empiiriline valem, kui 1,20 g kaltsiumi ühineb 2,13 g klooriga.

Ühendi, kaltsiumkloriidi, empiiriline valem oleks Ca_aCl_b, kus arvud a ja b on lihtsad täisarvud ja tähistavad valemis kaltsiumi ja kloori aatomite arvu. Kui kaltsiumkloriidi on üks mool, siis a ja b on kaltsiumi ja kloori g-aatomite arvud. Kaltsiumi ja kloori g-aatomite arvud on arvutatavad võrrandi (1) abil.

Kaltsiumi g-aatomite arv:

$$a = \frac{1{,}20}{Ca} = \frac{1{,}20}{40} = 0{,}03 \text{ g-aatomit ja}$$

kloori g-aatomite arv:

$$b = \frac{2{,}13}{Cl} = \frac{2{,}13}{35{,}5} = 0{,}06 \text{ g-aatomit.}$$

Täisarvuliste g-aatomite arvu saamiseks jagame arvutatud g-aatomite arvud kõige väiksema g-aatomite arvuga (0,03):

$$a = \frac{0{,}03}{0{,}03} = 1 \quad \text{ja} \quad b = \frac{0{,}06}{0{,}03} = 2.$$

Siit näeme, et ühe g-aatomi kaltsiumiga ühineb kaks g-aatomit kloori.

Samale tulemusele jõuame ka siis, kui arvutame kloori massi, mis ühineb ühe g-aatomi (40 g) kaltsiumiga. Kloori mass, mis ühineb 40 g kaltsiumiga, on

$$\frac{2{,}13 \cdot 40}{1{,}20} = 71 \text{ g.}$$

Kuna kloori aatommass on 35,5, siis 71 g on kaks g-aatomit kloori.

Vastus: ühendi empiiriline valem on $CaCl_2$.

Näide 2. Leida vanaadiumoksiidi empiiriline valem, kui 40,95 g vanaadiumoksiidi sisaldab 22,95 g vanaadiumi.

Vanaadiumoksiidi empiiriline valem oleks V_aO_b, kus a — vanaadumi ja b — hapniku g-aatomite arv.

Vanaadiumi g-aatomite arv:

$$a = \frac{22{,}95}{V} = \frac{22{,}95}{51} = 0{,}45 \text{ g-aatomit.}$$

Hapniku mass 40,95 g vanaadiumoksiidis on

$$40{,}95 - 22{,}95 = 18{,}00 \text{ g ja}$$

hapniku g-aatomite arv:

$$b = \frac{18{,}00}{O} = \frac{18{,}00}{16} = 1{,}125 \text{ g-aatomit.}$$

Jagades hapniku g-aatomite arvu vanaadiumi g-aatomite arvuga saame hapniku ja vanaadiumi g-aatomite arvu suhteks 2,5 : 1. Täisarvude saamiseks korrutame kumbagi arvu kahega ja saame hapniku ja vanaadiumi g-aatomite arvu suhteks 5 : 2.

Vastus: vanaadiumoksiidi empiiriline valem on V_2O_5.

Näide 3. Analüüsi andmetel sisaldab ühend 22,9% naatriumi, 21,5% boori ja 55,6% hapnikku. Leida ühendi empiiriline valem.

Ühendi empiiriline valem oleks $Na_aB_bO_c$, kus a — naatriumi, b — boori ja c — hapniku g-aatomite arv. Naatriumi, boori ja hapniku g-aatomite arvu leidmiseks on antud juhul, kui ühendi koostis on antud protsentides, otstarbekohane lähtuda 100 g ühendist. Sel puhul ülesandes antud protsendid võrduvad vastavate elementide massiga 100 g ühendis.

Naatriumi g-aatomite arv:

$$a = \frac{22{,}9}{Na} = \frac{22{,}9}{23} = 0{,}99 \text{ g-aatomit,}$$

boori g-aatomite arv:

$$b = \frac{21{,}5}{B} = \frac{21{,}5}{10{,}8} = 1{,}99 \text{ g-aatomit ja}$$

hapniku g-aatomite arv:

$$c = \frac{55{,}6}{O} = \frac{55{,}6}{16} = 3{,}48 \text{ g-aatomit.}$$

Jagades elementide g-aatomite arvud kõige väiksema g-aatomite arvuga (0,99), saame naatriumi, boori ja hapniku g-aatomite arvu suhteks 1 : 2 : 3,5. Täisarvude saamiseks korrutame kõiki arve kahega. Siis saame naatriumi, boori ja hapniku g-aatomite täisarvuliseks suhteks 2 : 4 : 7.

Vastus: ühendi empiiriline valem on $Na_2B_4O_7$.

Näide 4. 0,3161 g orgaanilise ühendi põlemisel tekkis 0,5281 g süsinikdioksiidi, 0,1080 g vett ja 0,1281 g vääveldioksiidi. Leida orgaanilise ühendi empiiriline valem.

Orgaanilise ühendi empiiriline valem oleks $C_aH_bS_cO_d$, kus a — süsiniku, b — vesiniku, c — väävli ja d — hapniku g-aatomite arv. Kui orgaaniline ühend hapnikku ei sisalda, siis oleks empiiriline valem $C_aH_bS_c$.

Ühe g-aatomi süsiniku põlemisel tekib üks mool süsinikdioksiidi, ühe g-aatomi väävli põlemisel üks mool vääveldioksiidi ja kahe g-aatomi vesiniku põlemisel üks mool vett, seega:

C g-aatomite arv = CO_2 moolide arv $= \frac{0{,}5281}{CO_2} = \frac{0{,}5281}{44} = 0{,}012$,

S „ „ = SO_2 „ „ $= \frac{0{,}1281}{SO_2} = \frac{0{,}1281}{64{,}1} = 0{,}002$ ja

H „ „ = $2 \cdot H_2O$ „ „ $= \frac{2 \cdot 0{,}1080}{H_2O} = \frac{2 \cdot 0{,}1080}{18} =$

$= 0{,}012$.

Süsiniku, vesiniku ja väävli g-aatomite arvu kaudu arvutame nende elementide massid (võrrand **1a**).

Ühend sisaldab süsinikku $0{,}012 \cdot C = 0{,}012 \cdot 12 = 0{,}144$ g,
väävlit $0{,}002 \cdot S = 0{,}002 \cdot 32 = 0{,}064$ g ja
vesinikku $0{,}012 \cdot H = 0{,}012 \cdot 1 = 0{,}012$ g.

Kokku 0,220 g.

Kuna süsiniku, väävli ja vesiniku masside summa on väiksem orgaanilise ühendi massist, siis peab orgaaniline ühend sisaldama hapnikku. Hapniku massi leidmiseks tuleb orgaanilise ühendi massist lahutada süsiniku, väävli ja vesiniku mass. Hapniku mass on

$$0{,}3161 - 0{,}220 = 0{,}096 \text{ g}.$$

Hapniku g-aatomite arv on

$$\frac{0{,}096}{O} = \frac{0{,}096}{16} = 0{,}006 \text{ g-aatomit}.$$

Süsiniku, vesiniku, väävli ja hapniku g-aatomite arvu suhe on $0{,}012 : 0{,}012 : 0{,}002 : 0{,}006 = 6 : 6 : 1 : 3$.

Vastus: orgaanilise ühendi empiiriline valem on $C_6H_6SO_3$.

Näide 5. Magneesiumkloriidkristallhüdraat sisaldab 53,15% vett. Leida kristallvee koefitsient.

Magneesiumkloriidkristallhüdraadi empiiriline valem on $MgCl_2 \cdot nH_2O$. Arvu n nimetatakse kristallvee koefitsiendiks ja see näitab vee moolide arvu, mis on ühinenud ühe mooli magneesiumkloriidiga. Moolide arvu leidmiseks lähtume 100 g ühendist, mis sisaldab 53,15 g vett ja $100 - 53{,}15 = 46{,}85$ g magneesiumkloriidi.

Magneesiumkloriidi moolide arv on

$$\frac{46{,}85}{MgCl_2} = \frac{46{,}85}{95{,}3} = 0{,}49 \text{ mooli ja}$$

vee moolide arv on

$$\frac{53{,}15}{H_2O} = \frac{53{,}15}{18} = 2{,}95 \text{ mooli.}$$

Jagades vee moolide arvu magneesiumkloriidi moolide arvuga saame vee ja magneesiumkloriidi moolide arvu suhteks 6 : 1.

Vastus: magneesiumkloriidkristallhüdraadi kristallvee koefitsient on 6.

Näide 6. Analüüsi andmetel sisaldab mineraal 39,85% ränidioksiidi, 22,07% alumiiniumoksiidi, 1,13% raud(III)-oksiidi, 0,68% magneesiumoksiidi ja 36,1 % kaltsiumoksiidi. Arvutada mineraali empiiriline valem.

Mineraali empiiriline valem on $a(Mg, Ca)O \cdot b(Al, Fe)_2O_3 \cdot cSiO_2$, kus a — magneesiumoksiidi ja kaltsiumoksiidi moolide arvu summa, b — alumiiniumoksiidi ja raud(III)oksiidi moolide arvu summa ja c — ränidioksiidi moolide arv. Mg(II) ja Ca(II) ning Al(III) ja Fe(III) on teineteisega isomorfsed, sest nad võivad teineteist asendada, ilma et muutuks mineraali struktuur ja teised mineraali üldised omadused.

Vastavate oksiidide moolide arvu leidmiseks lähtume 100 g mineraalist.

Magneesiumoksiidi moolide arv $= \frac{0{,}68}{MgO} = \frac{0{,}68}{40{,}3} = 0{,}017$ mooli ja

kaltsiumoksiidi „ „ $= \frac{36{,}31}{CaO} = \frac{36{,}31}{56} = 0{,}648$ mooli.

Kokku 0,665 mooli.

Alumiiniumoksiidi moolide arv $= \frac{22{,}07}{Al_2O_3} = \frac{22{,}07}{102} = 0{,}216$ mooli ja

raud(III)oksiidi „ „ $= \frac{1{,}13}{Fe_2O_3} = \frac{1{,}13}{159{,}6} = 0{,}007$ mooli.

Kokku 0,223 mooli.

Ränidioksiidi moolide arv $= \frac{39{,}85}{SiO_2} = \frac{39{,}85}{60{,}1} = 0{,}663$ mooli.

Jagades saadud moolide arvud kõige väiksema moolide arvuga (0,223), saame a, b ja c suhteks 3 : 1 : 3.

Vastus: mineraali empiiriline valem on $3(Mg, Ca)O \cdot (Al, Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2$.

88. Arvutada ühendi empiiriline valem, kui ühend sisaldab:
a) 1,75% H, 28,15% S ja 70,10% *O*,
b) 28,25% K, 25,64% Cl ja 46,11% *O*,
c) 1,39% H, 19,50% Si ja 79,11% F,
d) 32,79% Na, 13,02% Al ja 54,19% F,
e) 21,83% Mg, 27,85% P ja 50,32% *O*,
f) 39,46% K, 17,49% Cr ja 43,05% *O*,
g) 0,52% H, 53,35% V ja 46,13% *O*,
h) 31,3% Na, 25,2% P ja 43,5% *O*,
i) 18,54% Na, 25,81% S, 19,36% *O* ja 36,29% H_2O,
j) 14,34% Na, 25,31% Sb, 26,68% S ja 33,67% H_2O

89. Arvutada kristallvee koefitsient, kui
a) kaltsiumkloriidkristallhüdraat sisaldab 49,3% vett,
b) magneesiumsulfaatkristallhüdraat sisaldab 51,14% vett,
c) koobalt(III)sulfaatkristallhüdraat sisaldab 44,40% vett,
d) naatriumsulfiidkristallhüdraat sisaldab 67,47% vett,
e) naatriumortovanadaatkristallhüdraat ($Na_3VO_4 \cdot nH_2O$) sisaldab 61,02% vett.

90. Arvutada ühendi empiiriline valem, kui 31,9 g titaani ühineb 94,7 g klooriga.

91. Arvutada alumiiniumoksiidi empiiriline valem, kui 1,8 g alumiiniumi põlemisel tekkis 3,4 g alumiiniumoksiidi.

92. Arvutada süsivesiniku molekulivalem, kui 37,5 g süsinikku on ühinenud 2,5 g vesinikuga ja süsivesiniku molekulmass on 128.

93. 8,000 g kaksiksoola kuumutamisel eraldus 3,460 g kristallvett. Kuumutusjääk sisaldas kroom(III)sulfaati ja kaaliumsulfaati. Kuumutusjääk lahustati vees ning kroomioonid sadestati lahusest kroom(III)hüdroksiidina. Tekkinud sade filtriti ja kuumutati. Tekkinud kroom(III)oksiidi mass oli 1,218 g. Arvutada kaksiksoola empiiriline valem.

94. Arvutada ühendi empiiriline valem, kui 0,100 g süsivesiniku põlemisel tekkis 0,275 g süsinikdioksiidi.

95. 0,9579 g ränivesiniku põlemisel tekkis 1,8540 g ränidioksiidi. Arvutada ränivesiniku molekulivalem, kui tema molekulmass on 31,09 korda suurem vesiniku molekulmassist.

96. 1,624 g ränivesiniku põlemisel tekkis 1,271 g vett. Arvutada ränivesiniku empiiriline valem.

97. Süsinikku, vesinikku ja väävlit sisaldava orgaanilise ühendi põlemisel tekkis 1,0956 g süsinikdioksiidi, 0,6723 g vett ja 0,7968 g vääveldioksiidi. Arvutada orgaanilise ühendi empiiriline valem.

98. 1,38 g orgaanilise ühendi põlemisel tekkis 2,64 g süsinikdioksiidi ja 1,62 g vett. Arvutada orgaanilise ühendi empiiriline valem.

99. 0,1541 g orgaanilise ühendi põlemisel tekkis 0,1760 g süsinikdioksiidi, 0,0900 g vett ja 0,0641 g vääveldioksiidi. Arvutada orgaanilise ühendi empiiriline valem.

100. Arvutada ortoklassi empiiriline valem, kui ta sisaldab 16,92% kaaliumoksiidi, 18,32% alumiiniumoksiidi ja 64,76% ränidioksiidi.

101. Arvutada berülli empiiriline valem, kui ta sisaldab 13,95% berülliumoksiidi, 18,97% alumiiniumoksiidi ja 67,08% ränidioksiidi.

102. Arvutada talgi empiiriline valem, kui talk sisaldab 31,89% magneesiumoksiidi, 63,37% ränidioksiidi ja 4,74% kristallvett.

103. Analüüsi andmetel sisaldab muskoviit 11,82% kaaliumoksiidi, 38,40% alumiiniumoksiidi, 45,26% ränidioksiidi ja 4,52% kristallvett. Arvutada muskoviidi empiiriline valem.

104. Arvutada mineraali empiiriline valem, kui analüüsi andmetel mineraal sisaldab 0,97% magneesiumoksiidi, 2,73% kaltsiumoksiidi, 2,14% mangaan(II)oksiidi, 36,15% raud(II)oksiidi, 20,83% alumiiniumoksiidi ja 37,18% ränidioksiidi.

IV PEATÜKK

KEEMILISE REAKTSIOONI VÕRRANDI KOEFITSIENTIDE LEIDMINE

Reaktsiooni võrrand on keemilises reaktsioonis toimunud muutuste lühike ja ülevaatlik väljend. Reaktsiooni võrrand koosneb lähteainetest ja saadavatest produktidest. Reaktsiooni võrrandis peab reaktsioonist osavõtvaid elemente olema ühel ja teisel pool võrdsusmärki ühepalju. Võrdsustamiseks asetatakse lähteainete ja saadavate produktide ette koefitsiendid. Reaktsiooni võrrandi järgi saab arvutada kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete hulki, kui ühe aine hulk on antud.

Keemilisi reaktsioone jaotatakse kahte liiki:

a) reaktsioonid, kus elementide oksüdatsiooniaste ei muutu,

b) reaktsioonid, kus elementide oksüdatsiooniaste muutub.

Esimesse liiki kuuluvad vahetusreaktsioonid jt., kus võrrandi koefitsientide leidmine toimub algebralise võrdsustamise teel.

Teise liiki kuuluvad reduktsioon-oksüdatsioonreaktsioonid ehk lühendatult redoksreaktsioonid. Nendes reaktsioonides üks lähteainetest on redutseerija ja teine oksüdeerija.

O k s ü d e e r i j a k s nimetatakse ainet, mis redutseerija manulusel seob endaga elektrone. R e d u t s e e r i j a k s nimetatakse ainet, mis oksüdeerija manulusel loovutab elektrone.

Tuntumad oksüdeerijad on kloor, broom, hapnik, lämmastikhape, kaaliumpermanganaat, kaaliumdikromaat jt.

Tuntumad redutseerijad on vesinik, süsinikoksiid, süsinik, metallid, jodiidioonid (I^-), sulfiidioonid (S^{2-}) jt.

Mõni aine võib olla nii oksüdeerija kui ka redutseerija. Näiteks vesinikperoksiid on jodiidiooni suhtes oksüdeerija, permanganaatiooni suhtes redutseerija.

Kuna redoksreaktsioonid toimuvad elementide oksüdatsiooni-

astme * muutusega, siis tuleb osata leida elementide oksüdatsiooniastet ühendites. Alljärgnevalt on antud juhised elementide oksüdatsiooniastme leidmiseks.

a. Elektroneutraalset ühendit moodustavate aatomite oksüdatsiooniastmete summa võrdub nulliga.

b. Iooni moodustavate aatomite oksüdatsiooniastmete summa võrdub iooni laenguga.

c. Keemilises ühendis oleva hapniku oksüdatsiooniaste on —2. Erandiks on OF_2, milles hapniku oksüdatsiooniaste on +2. Peroksiidides on hapniku oksüdatsiooniaste —1.

d. Keemilises ühendis oleva vesiniku oksüdatsiooniaste on +1. Erandiks on hüdriidid (NaH, CaH_2 jt.), kus vesiniku oksüdatsiooniaste on —1.

e. Leelismetallide (naatrium, kaalium jt.), samuti ka hõbeda oksüdatsiooniaste on ühendites +1.

f. Magneesiumi, leelismuldmetallide (kaltsium, baarium jt.), tsingi ja kaadmiumi oksüdatsiooniaste on ühendites +2.

g. Ioonilise sidemega binaarses ühendis võrdub elemendi oksüdatsiooniaste selle elemendi iooni laenguga.

h. Ühendis, kus esinevad iooniline ja kovalentne side, arvutatakse elemendi oksüdatsiooniastet teiste elementide oksüdatsiooniastmete kaudu. Näiteks ühendis $KClO_4$ on kaaliumi oksüdatsiooniaste +1 ja hapniku oksüdatsiooniaste —2. Punkt a. alusel on kloori oksüdatsiooniaste +7.

i. Kovalentse polaarse sidemega ühendites (SO_2, NH_3 jt.) omab negatiivse oksüdatsiooniastme elektronegatiivsem element.

$$\overset{+4-2}{SO_2} \qquad \overset{-3+1}{NH_3}$$

j. Ühendeis, mis koosnevad ühe elemendi aatomitest (H_2, O_2, N_2 jt.), on elemendi aatomi oksüdatsiooniaste null.

Näide 1. Arvutada mangaani oksüdatsiooniaste kaaliumpermanganaadis.

Kaaliumpermanganaadi valem on $KMnO_4$. Kuna kaaliumi oksüdatsiooniaste on +1 (punkt e.) ja hapniku oksüdatsiooniaste —2 (punkt c.), siis koostame punkt a. alusel võrrandi:

$$+1+x+(-2\cdot 4)=0 \qquad x=+7.$$

Vastus: mangaani oksüdatsiooniaste kaaliumpermanganaadis on +7.

---

* Valentsi mõiste kasutamine redoksreaktsioonide puhul pole igakord õige. Näiteks redoksreaktsioonis

$$2H_2+O_2=2H_2O$$

tekib mittepolaarsetest H_2 ja O_2 molekulidest polaarne ühend H_2O. Siin vesiniku ja hapniku valents ei muutu. Seetõttu kasutame mõistet oksüdatsiooniaste, mille väärtus võib olla positiivne, null või negatiivne.

Näide 2. Arvutada kloori oksüdatsiooniaste kloraatioonis.

Kloraatiooni valem on ClO_3^-, millest näeme, et iooni laeng on -1. Koostades võrrandi punkt b. järgi, saame:

$$x+(-2\cdot 3)=-1 \qquad x=+5.$$

Vastus: kloori oksüdatsiooniaste kloraatioonis on $+5$.

Näide 3. Arvutada boori oksüdatsiooniaste naatriumtetraboraadis.

Naatriumtetraboraadi valem on $Na_2B_4O_7$. Märkides boori oksüdatsiooniastme x-ga, koostame võrrandi:

$$+1\cdot 2+x\cdot 4+(-2\cdot 7)=0 \qquad x=+3.$$

Vastus: boori oksüdatsiooniaste naatriumtetraboraadis on $+3$.

Näide 4. Arvutada arseeni ja väävli oksüdatsiooniaste ühendis As_2S_5.

Arseen ja väävel võivad ühendeis olla mitmesuguse oksüdatsiooniastmega. Nii võib arseeni oksüdatsiooniaste ühendeis olla $+3$ ja $+5$ ning väävlil -2 kuni $+6$. Antud juhul lähtume sellest, et ühend on happe H_2S sool, kus väävli oksüdatsiooniaste on -2.

Arseeni oksüdatsiooniastme arvutamiseks koostame võrrandi:

$$x\cdot 2+(-2\cdot 5)=0 \qquad x=+5.$$

Vastus: ühendis As_2S_5 on väävli oksüdatsiooniaste -2 ja arseeni oksüdatsiooniaste $+5$.

Näide 5. Arvutada kroomi ja väävli oksüdatsiooniaste kroom(III)sulfaadis.

Kroom(III)sulfaadi valem on $Cr_2(SO_4)_3$. Kroom(III)sulfaat on väävelhappe (H_2SO_4) sool, milles sulfaatiooni laeng on -2. Märkides kroomi oksüdatsiooniastme x-ga, saame sulfaatiooni laengu kaudu koostada võrrandi:

$$x\cdot 2+(-2\cdot 3)=0 \qquad x=+3.$$

Märkides väävli oksüdatsiooniastme y-ga, saame sulfaatiooni kaudu koostada võrrandi:

$$y+(-2\cdot 4)=-2 \qquad y=+6.$$

Vastus: kroom(III)sulfaadis on kroomi oksüdatsiooniaste $+3$ ja väävli oksüdatsiooniaste $+6$.

Näide 6. Leida koefitsiendid keemilisele võrrandile:

$$FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl$$

Võrrandi koefitsientide leidmist alustame oksüdatsiooniastme määramisega elementidel, mille oksüdatsiooniaste reaktsiooni kestel muutub. $FeSO_4$ ja $Fe_2(SO_4)_3$ valemist arvutame, et raua oksüdatsiooniaste muutub +2 kuni +3-ni ja $KClO_3$ ja KCl valemist arvutame, et kloori oksüdatsiooniaste muutub +5 kuni −1-ni. Arvutatud oksüdatsiooniastme muutuste alusel koostame elektronide ülemineku võrrandid.

$$\begin{array}{l|l} \overset{+2}{Fe} - e^- = \overset{+3}{Fe} & \cdot 6 \\ \overset{+5}{Cl} + 6e^- = \overset{-1}{Cl} & \cdot 1 \end{array}$$

Elektronide liitmisest ja loovutamisest selgub, et $FeSO_4$ on redutseerija ja $KClO_3$ oksüdeerija. Kuna lähteained ja reaktsioonisaadused on elektriliselt neutraalsed, siis peab redutseerija poolt loovutatud elektronide arv võrduma oksüdeerija poolt liidetavate elektronide arvuga. Selle tingimuse täitmiseks peab iga mooli kaaliumkloraadiga reageerima kuus mooli raud(II)sulfaati. Arvud 1 ja 6 on antud reaktsiooni redokskoefitsiendid.

$$6FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl$$

Järgnevalt võrdsustame algebraliselt raua, kloori ja väävli aatomite arvu võrrandi mõlemal poolel.

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl$$

Kuna vesiniku aatomeid võrrandi paremal pool olevates ühendites ei esine ja reaktsiooni kestel vesinikku ei eraldunud, siis on ta osa võtnud vee moodustamisest. Reaktsiooni lõplik võrrand on järgmine:

$$6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$$

Kuna ka hapniku aatomite arv võrrandi mõlemal poolel on võrdne, siis reaktsiooni võrrand on koostatud õigesti.

Keemilise reaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmisel ei kirjutata reaktsiooni võrrandeid mitu korda ümber, vaid kõik arvutused teostatakse ühe ja sama võrrandiga.

Näide 7. Leida koefitsiendid keemilisele võrrandile:

$$Sb_2S_3 + HNO_3 = H_3SbO_4 + H_2SO_4 + NO$$

Oksüdatsiooniastmete arvutamisel selgub, et oksüdatsiooniastet muutnud elementideks on antimon, väävel ja lämmastik. Antimoni oksüdatsiooniaste muutub +3 kuni +5-ni, väävlil −2 kuni +6-ni (nad oksüdeeruvad) ja lämmastikul +5 kuni +2-ni (redutseerub).

Nüüd arvutame oksüdeerija ja redutseerijate poolt üleminevate elektronide arvud.

Redutseerijaks on siin Sb_2S_3, kus iga antimoni aatom loovutab 2 elektroni, seega kokku $(2 \cdot 2e^-) = 4$ elektroni ja iga väävli aatom loovutab 8 elektroni, seega kokku $(3 \cdot 8e^-) = 24$ elektroni. Sb_2S_3 poolt loovutatavate elektronide arv on kokku $(4+24) = 28$ elektroni.

Oksüdeerijaks selles reaktsioonis on HNO_3, kus iga lämmastiku aatom liidab endaga 3 elektroni.

$$\begin{array}{lll} \overset{+3}{Sb} - 2e^- = \overset{+5}{Sb} & 2Sb = 2 \cdot -2e^- = -4e^- & \\ \overset{-2}{S} - 8e^- = \overset{+6}{S} & 3S = 3 \cdot -8e^- = -24e^- & \\ & Sb_2S_3 = = -28e^- & \cdot 3 \\ \overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N} & HNO_3 = = +3e^- & \cdot 28 \end{array}$$

Elektronide arvutusest selgub, et reaktsiooni redokskoefitsiendid on 3 ja 28. Vastavalt redokskoefitsientidele võrdsustame võrrandi mõlemaid pooli antimoni, väävli ja lämmastiku aatomite arvu suhtes.

$$3Sb_2S_3 + 28HNO_3 = 6H_3SbO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

Arvutades vesiniku ja hapniku aatomite arvu võrrandi mõlemal poolel selgub, et võrrandi vasakul poolel on 8 vesiniku ja 4 hapniku aatomit vähem, mis on vesiniku ja hapniku vahekorraks vees. Järeldusena võtab reaktsioonist osa vesi ja nii tuleb lisada võrrandi vasakule poolele 4 molekuli vett.

$$3Sb_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3SbO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

Kuna kõikide elementide aatomite arvud võrrandi mõlemal poolel on võrdsed, siis võrrand on koostatud õigesti.

Keemilise reaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmisel võivad esineda mõningad erijuhtumid.

a. *Kui redokskoefitsientidel on ühine suurim jagaja, siis redokskoefitsientide asetamisel võrrandisse jagatakse mõlemaid sellega.*

Näide 8. Leida koefitsiendid järgmisele võrrandile:

$$S+HNO_3=H_2SO_4+NO$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{0}{S}-6e^-=\overset{+6}{S} & \cdot 3 \\ \overset{+5}{N}+3e^-=\overset{+2}{N} & \cdot 6 \end{array}$$

Selle näite puhul redokskoefitsiendid 3 ja 6 omavad ühise jagaja 3, mistõttu võetakse redokskoefitsientideks 1 ja 2.

$$S+2HNO_3=H_2SO_4+2NO$$

b. *Kui võrrandis koefitsiendid tulevad murrulised, siis täisarvude saamiseks korrutatakse neid kahega.*

Näide 9. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$KMnO_4+FeSO_4+H_2SO_4=K_2SO_4+MnSO_4+Fe_2(SO_4)_3$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+7}{Mn}+5e^-=\overset{+2}{Mn} & \cdot 1 \\ \overset{+2}{Fe}-e^-=\overset{+3}{Fe} & \cdot 5 \end{array}$$

Selle näite puhul on redokskoefitsiendid 1 ja 5. Täisarvuliste koefitsientide saamiseks peab raua ja kaaliumi aatomite arv olema paarisarv, seetõttu võetakse redokskoefitsientideks 2 ja 10.

$$2KMnO_4+10FeSO_4+8H_2SO_4=$$
$$=K_2SO_4+2MnSO_4+5Fe_2(SO_4)_3+8H_2O$$

c. *Kui oksüdeerijat või redutseerijat kasutatakse ka reaktsioonisaaduste sidumiseks, siis sidumiseks tarvitatud moolide arv liidetakse kas oksüdeerija või redutseerija redokskoefitsiendile.*

Näide 10. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$Cu+HNO_3=Cu(NO_3)_2+NO$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{0}{Cu}-2e^-=\overset{+2}{Cu} & \cdot 3 \\ \overset{+5}{N}+3e^-=\overset{+2}{N} & \cdot 2 \end{array}$$

Elektronide arvu võrdsustamisel näeme, et reaktsiooni redokskoefitsiendid on 2 ja 3, s. t., et kolme g-aatomi vase oksüdeerimiseks kulub kaks mooli lämmastikhapet. Peale selle kulub iga mooli

vask(II)nitraadi tekkimiseks veel kaks mooli lämmastikhapet. Kuna kolmest g-aatomist vasest tekib kolm mooli vask(II)nitraati, siis nende tekkeks kulub kuus mooli lämmastikhapet.

$$3Cu + \underset{\text{oksüdeerimiseks}}{2HNO_3} + \underset{\text{sidumiseks}}{6HNO_3} = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO$$

Kuna reaktsioonil tekib veel vesi, siis võrrand lõplikul kujul on järgmine:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

d. *Kui mõlemad elemendid või üks ja sama element on samas ühendis, mis elektrone loovutab kui ka liidab, siis redokskoefitsientide leidmiseks vaadeldakse neid reaktsioone kulgevana paremalt vasakule.*

Näide 11. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$HClO_3 = Cl_2O + HClO_4$$

Reaktsiooni koefitsientide leidmiseks kirjutame võrrandi kulgevana paremalt vasakule:

$$Cl_2O + HClO_4 = HClO_3$$

$$\begin{array}{lll} \overset{+1}{2Cl} - 2 \cdot 4e^- = \overset{+5}{2Cl} & 2 & 1 \\ \overset{+7}{Cl} + \quad 2e^- = \overset{+5}{Cl} & 8 & 4 \end{array}$$

$$Cl_2O + 4HClO_4 + H_2O = 6HClO_3$$

Reaktsiooni võrrand lõplikul kujul on järgmine:

$$6HClO_3 = Cl_2O + 4HClO_4 + H_2O$$

e. *Kui reaktsioonist võtab osa peroksiid (—O—O—), siis need ühendid reageerivad analoogiliselt vesinikperoksiidiga.*

Vesinikperoksiid oksüdeerijana liidab kaks elektroni:

$$\overset{-1}{O_2} + 2e^- = 2\overset{-2}{O}$$

Vesinikperoksiidi reageerimisel redutseerijana eraldub alati vaba hapnik:

$$\overset{-1}{O_2} - 2e^- = \overset{0}{O_2}$$

Seega vesinikperoksiid nii oksüdeerijana kui ka redutseerijana on ekvivalentne kahe elektroniga.

$$H_2O_2 \longleftrightarrow \pm 2e^-$$

Näide 12. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaCl$$

$$\begin{array}{rl|l} \overset{+3}{Cr} - 3e^- = \overset{+6}{Cr} & & \cdot 2 \\ H_2O_2 \longleftrightarrow +2e^- & & \cdot 3 \end{array}$$

$$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaCl + 8H_2O$$

Näide 13. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 + K_2SO_4$$

$$\begin{array}{rl|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- = \overset{+2}{Mn} & & \cdot 2 \\ H_2O_2 \longleftrightarrow -2e^- & & \cdot 5 \end{array}$$

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

f. *Kui keemilisest reaktsioonist võtab osa orgaaniline ühend, siis liidetavate või loovutatavate elektronide arvu määrame kindlaks liidetavate hapniku või vesiniku aatomite arvu järgi.*

Näide 14. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$Mg + CH_3CHO + HCl = MgCl_2 + C_2H_5OH$$

$$CH_3CHO + 2(H) = C_2H_5OH$$

$$CH_3CHO \longleftrightarrow 2H \longleftrightarrow +2e^-$$

$$\begin{array}{rl|l|l} \overset{0}{Mg} - 2e^- = \overset{+2}{Mg} & & \cdot 2 & \cdot 1 \\ CH_3CHO \longleftrightarrow +2e^- & & \cdot 2 & \cdot 1 \end{array}$$

$$Mg + CH_3CHO + 2HCl = MgCl_2 + C_2H_5OH$$

Näide 15. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$KMnO_4 + C_2H_5OH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + CH_3COOH$$

$$C_2H_5OH + 2(O) = CH_3COOH + H_2O$$

$$C_2H_5OH \longleftrightarrow 2(O) \longleftrightarrow -2 \cdot 2e^-$$

$$\begin{array}{rl|l} \overset{+7}{Mn} + 5e^- = \overset{+2}{Mn} & & \cdot 4 \\ C_2H_5OH \longleftrightarrow -4e^- & & \cdot 5 \end{array}$$

$$4KMnO_4 + 5C_2H_5OH + 6H_2SO_4 =$$
$$= 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 5CH_3COOH + 11H_2O$$

105. $HClO_3 + H_2S = HCl + H_2SO_4$
106. $HClO_3 + HCl = Cl_2$
107. $HNO_2 + H_2S = S + NO$
108. $HNO_3 + H_2S = H_2SO_4 + NO$
109. $HNO_3 + I_2 = HIO_3 + NO$
110. $FeCl_3 + HI = FeCl_2 + I_2 + HCl$
111. $As + HNO_3 = H_3AsO_4 + NO_2$
112. $Sb + HNO_3 = HSbO_3 + NO$
113. $C + HNO_3 = CO_2 + NO$
114. $S + H_2SO_4 = SO_2$
115. $Zn + KNO_2 + KOH = K[Zn(OH)_3] + NH_3$
116. $Al + KNO_3 + KOH = K[Al(OH)_4] + NH_3$
117. $Al + KClO_4 + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + KCl$
118. $KMnO_4 + HNO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + HNO_3 + K_2SO_4$
119. $KI + KIO_3 + HCl = I_2 + KCl$
120. $Bi(NO_3)_3 + Na_2[Sn(OH)_4] + NaOH =$
$= Bi + Na_2[Sn(OH)_6] + NaNO_3$
121. $Mn(NO_3)_2 + PbO_2 + HNO_3 = HMnO_4 + Pb(NO_3)_2$
122. $Mn(NO_3)_2 + Br_2 + NaOH = MnO(OH)_2 + NaBr + NaNO_3$
123. $PbO_2 + NaI + H_2SO_4 = I_2 + PbSO_4 + Na_2SO_4$
124. $FeCl_3 + H_2S = FeCl_2 + S + HCl$
125. $KMnO_4 + K_2S + H_2SO_4 = S + MnSO_4 + K_2SO_4$
126. $MnO_2 + KClO_3 + KOH = K_2MnO_4 + KCl$
127. $MnSO_4 + K_2CO_3 + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2 + K_2SO_4$
128. $NH_4Cl + Cl_2 = N_2 + HCl$
129. $NH_3 + Br_2 + NaOH = N_2 + NaBr$
130. $Sb + HNO_3 + HCl = HSbCl_6 + NO$
131. $CoS + HNO_3 + HCl = CoCl_2 + NO + S$
132. $NiS + KClO_3 + HCl = NiCl_2 + KCl + S$
133. $U_3O_8 + HNO_3 + HCl = UO_2Cl_2 + NO$
134. $As + KNO_3 + Na_2CO_3 = Na_3AsO_4 + KNO_2 + CO_2$
135. $Fe_2O_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2FeO_4 + NaNO_2 + CO_2$
136. $As_2O_3 + Zn + H_2SO_4 = AsH_3 + ZnSO_4$
137. $Sb_2(SO_4)_3 + KMnO_4 = H_3SbO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4$
138. $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NO$
139. $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl$
140. $MoS_3 + HNO_3 = H_2MoO_4 + S + NO_2$
141. $Sn + HNO_3 + HCl = H_2SnCl_6 + NO$
142. $Si + HNO_3 + HF = H_2SiF_6 + NO$
143. $Cr_2O_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2CrO_4 + NaNO_2 + CO_2$
144. $KMnO_4 + KCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + Cl_2 + K_2SO_4$
145. $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 = KCr(SO_4)_2$
146. $K_2Cr_2O_7 + H_2SnCl_4 + HCl = H_2SnCl_6 + CrCl_3 + KCl$
147. $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 = S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$
148. $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + HNO_3 = KNO_3 + Cr(NO_3)_3$

149. $MnO_2 + Br_2 + KOH = K_2MnO_4 + KBr$
150. $NaCrO_2 + Cl_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaCl$
151. $Bi_2O_3 + Br_2 + KOH = KBiO_3 + KBr$
152. $KI + KNO_2 + H_2SO_4 = I_2 + NO + K_2SO_4$
153. $Cr_2(SO_4)_3 + K_3Fe(CN)_6 + KOH =$
$= K_2CrO_4 + K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4$
154. $SnS + NaNO_3 + Na_2CO_3 =$
$= Na_2SnO_3 + Na_2SO_4 + NaNO_2 + CO_2$
155. $As_2S_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 =$
$= Na_3AsO_4 + Na_2SO_4 + NaNO_2 + CO_2$
156. $SnS_2 + HNO_3 = H_2SnO_3 + NO + S$
157. $As_2S_5 + HNO_3 = H_3AsO_4 + NO + S$
158. $As_2S_5 + HNO_3 = H_3AsO_4 + NO + H_2SO_4$
159. $AgSCN + HNO_3 = Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO_2 + NO$
160. $SO_2 + I_2 = H_2SO_4 + HI$
161. $S + Br_2 = H_2SO_4 + HBr$
162. $P + HNO_3 = H_3PO_4 + NO$
163. $HClO_4 + SO_2 = HCl + H_2SO_4$
164. $As_2O_3 + HNO_3 = H_3AsO_4 + N_2O_3$
165. $As_2O_3 + I_2 = H_3AsO_4 + HI$
166. $I_2 + Cl_2 = HIO_3 + HCl$
167. $SO_2 + HNO_3 = H_2SO_4 + NO$
168. $P + Br_2 = H_3PO_4 + HBr$
169. $KMnO_4 + SO_2 = MnSO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4$
170. $KMnO_4 + MnSO_4 = H_2MnO_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
171. $CrCl_3 + Cl_2 = CrO_2Cl_2 + HCl$
172. $VOCl_2 + FeCl_3 = VO_2Cl + FeCl_2 + HCl$
173. $VOSO_4 + HNO_3 = (VO_2)_2SO_4 + NO + H_2SO_4$
174. $VOSO_4 + KMnO_4 = H_3VO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
175. $VOSO_4 + K_2Cr_2O_7 = H_3VO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
176. $U(SO_4)_2 + KMnO_4 = UO_2SO_4 + MnSO_4 + KHSO_4 + H_2SO_4$
177. $Cr_2(SO_4)_3 + KMnO_4 = H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2MnO_3 + H_2SO_4$
178. $Fe + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO$
179. $U + HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + NO$
180. $Ag + HNO_3 = AgNO_3 + NO$
181. $Cr_4C_3 + HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + NO + CO_2$
182. $Fe_3P + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_3PO_4 + NO$
183. $Zn + HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + N_2O$
184. $Cu_2O + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO$
185. $CrO_3 + HCl = CrCl_3 + Cl_2$
186. $KMnO_4 + HCl = KCl + MnCl_2 + Cl_2$
187. $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2$
188. $Al + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + SO_2$
189. $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$
190. $Be + HNO_3 = Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3$
191. $Al + HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NH_4NO_3$
192. $Fe(NO_3)_2 + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO$

193. $PbS + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + S + NO$
194. $Ag_2S + HNO_3 = AgNO_3 + S + NO$
195. $Cu_2S + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + S + NO$
196. $UO_2 + HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + NO$
197. $U_3O_8 + HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + NO$
198. $Bi_2O_5 + HCl = BiCl_3 + Cl_2$
199. $NaVO_3 + HCl = VOCl_2 + Cl_2 + NaCl$
200. $CuI_2 = CuI + I_2$
201. $HClO_3 = Cl_2O + HClO_4$
202. $Sb_2S_5 + HCl = H_3SbCl_6 + S + H_2S$
203. $SnO_2 + Na_2CO_3 + S = Na_2SnS_3 + SO_2 + CO_2$
204. $Fe(OH)_2 + O_2 = Fe(OH)_3$
205. $PbS + H_2O_2 = PbSO_4$
206. $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH = Na_2CrO_4$
207. $NaVO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 = HVO_4 + Na_2SO_4$
208. $(VO)_2(SO_4)_3 + H_2O_2 = (VO_2)_2(SO_4)_3$
209. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2Cr_2O_{12} + (NH_4)_2SO_4$
210. $SnS + H_2O_2 + NaOH = Na_2SnS_3 + Na_2Sn(OH)_6$
211. $As_2S_3 + H_2O_2 + NH_4OH = (NH_4)_3AsO_4 + (NH_4)_2SO_4$
212. $PbO_2 + HNO_3 + H_2O_2 = Pb(NO_3)_2 + O_2$
213. $B + Na_2O_2 = NaBO_2 + Na_2O$
214. $Bi_2O_3 + Na_2O_2 = NaBiO_3 + Na_2O$
215. $H_2MnO_3 + H_2O_2 + HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + O_2$
216. $Cr(OH)_3 + NaOCl + Na_2CO_3 = Na_2CrO_4 + CO_2 + NaCl$
217. $Ni(OH)_2 + NaOCl = Ni(OH)_3 + NaCl$
218. $Br_2 + HOCl = HBrO_3 + HCl$
219. $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 =$
$= (NH_4)_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$
220. $H_2MnO_3 + K_2S_2O_8 = HMnO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
221. $K_2Cr_2O_7 + CH_3CH_2OH + H_2SO_4 =$
$= Cr_2(SO_4)_3 + CH_3CHO + K_2SO_4$
222. $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + CO_2$
223. $K_3Co(NO_2)_6 + KI + HCl = KCl + CoCl_2 + NO + I_2$
224. $K_3Co(NO_2)_6 + KMnO_4 + H_2SO_4 =$
$= CoSO_4 + KNO_3 + HNO_3 + MnSO_4$
225. $FeS + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + NO$
226. $U(SO_4)_2 + KMnO_4 = KHSO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4 + UO_2SO_4$
227. $Mo_2O_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = H_2MoO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4$
228. $Mo_{24}O_{37} + KMnO_4 + H_2SO_4 = H_2MoO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4$
229. $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 = NaNO_3 + Bi(NO_3)_3 + HMnO_4$
230. $Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 =$
$= HMnO_4 + (NH_4)_2SO_4 + HNO_3 + H_2SO_4$

231. Fosforit saadakse trikaltsiumfosfaadi kuumutamisel räni-dioksiidi ja söega. Koostada reaktsiooni võrrand, kui kõrvalprodukt-idena tekivad kaltsiumsilikaat ja süsinikoksiid.

232. Tsingi käsitlemisel lämmastikhappega tekivad tsinknitraat, vesi ja gaasid dilämmastikoksiid ja lämmastikoksiid moolivahekorras 5 : 3. Koostada reaktsiooni brutovõrrand.

233. Tina käsitlemisel lämmastikhappega tekib metatinahape (H_2SnO_3), vesi ja gaasid lämmastikoksiid ja lämmastikdioksiid mahulises vahekorras 3 : 8. Koostada reaktsiooni brutovõrrand.

IOONVÕRRANDID

Kuna reaktsioonid lahustes toimuvad tõeliselt ioonide vahel, siis on otstarbekohane reaktsiooni võrrandeid väljendada ioonvõrranditena.

Näide 16. Leida koefitsiendid järgmisele võrrandile:

$$MnO_4^- + S^{2-} = Mn^{2+} + S$$

Selle võrrandi koefitsiente leiame analoogiliselt eelnevatele näidetele (näide 6).

$$\begin{array}{l|l} \overset{-2}{S} - 2e^- = \overset{0}{S} & \cdot 5 \\ \overset{+7}{Mn} + 5e^- = \overset{+2}{Mn} & \cdot 2 \end{array}$$

Elektronide arvutusest näeme, et võrrandi redokskoefitsiendid on 2 ja 5.

$$2MnO_4^- + 5S^{2-} = 2Mn^{2+} + 5S$$

Järgnevalt vaatleme võrrandit elektrilisest seisukohast. Näeme, et võrrandi vasakul poolel on $2 + 10 = 12$ negatiivset laengut ja võrrandi paremal poolel 4 positiivset laengut. Elektriliseks võrdsustamiseks on võrrandi vasakule poolele vaja liita 16 positiivset iooni, mida saame 16 vesinikiooni lisamisega. Sellest selgub, et reaktsioon kulgeb happelises keskkonnas ja võrrand lõplikul kujul on järgmine:

$$2MnO_4^- + 5S^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$$

Näide 17. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$CrO_2^- + Br_2 = CrO_4^{2-} + Br^-$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+3}{Cr} - 3e^- = \overset{+6}{Cr} & \cdot 2 \\ \overset{0}{Br_2} + 2e^- = 2\overset{-1}{Br} & \cdot 3 \end{array}$$

$$2CrO_2^- + 3Br_2 = 2CrO_4^{2-} + 6Br^-$$

Vaadeldes reaktsiooni võrrandit elektrilisest seisukohast näeme, et võrrandi vasakule poolele on vaja liita 8 negatiivset iooni, mida saame 8 hüdroksiidiooni lisamisega.

$$2CrO_2^- + 3Br_2 + 8OH^- = 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 4H_2O$$

Näide 18. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$AsO_3^{3-} + I_2 = AsO_4^{3-} + I^- + H^+$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+3}{As} - 2e^- = \overset{+5}{As} & \cdot 1 \\ \overset{0}{I_2} + 2e^- = \overset{-1}{2I} & \cdot 1 \end{array}$$

$$AsO_3^{3-} + I_2 = AsO_4^{3-} + 2I^- + H^+$$

Laengute tasakaalustamiseks peab tekkima 2 vesinikiooni ja reaktsioonist võtab osa üks molekul vett.

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

Näide 19. Leida koefitsiendid järgnevale võrrandile:

$$S_6O_6^{2-} + MnO_4^- = SO_4^{2-} + Mn^{2+}$$

$$\begin{array}{l|l} \overset{+7}{Mn} + \quad 5e^- = \overset{+2}{Mn} & \cdot 26 \\ + \overset{10}{\frac{}{6}} \\ \overset{}{6S} - 6 \cdot \left(6 - \frac{10}{6}\right) e^- = \overset{+6}{6S} & \cdot 5 \end{array}$$

$$5S_6O_6^{2-} + 26MnO_4^- = 30SO_4^{2-} + 26Mn^{2+}$$

Võrdsustades laenguid saame:

$$5S_6O_6^{2-} + 26MnO_4^- + 28H^+ = 30SO_4^{2-} + 26Mn^{2+} + 14H_2O$$

ÜLESANDED

234. $S^{2-} + I_2 = S + I^-$
235. $Ti^{4+} + Al = Ti^{3+} + Al^{3+}$
236. $SbCl_6^- + I^- = Sb^{3+} + I_2 + Cl^-$
237. $Sb^{5+} + Fe = Sb + Fe^{2+}$
238. $Fe(CN)_6^{4-} + I_2 = Fe(CN)_6^{3-} + I^-$
239. $Au^{3+} + Fe^{2+} = Au + Fe^{3+}$
240. $ClO_3^- + SO_3^{2-} = Cl^- + SO_4^{2-}$

241. $ClO_3^- + NO_2^- = Cl^- + NO_3^-$
242. $NO_2^- + I^- = I_2 + NO$
243. $IO_3^- + I^- = I_2$
244. $Cr^{3+} + BiO_3^- = Cr_2O_7^{2-} + Bi^{3+}$
245. $Cr_2O_7^{2-} + Cl^- = Cr^{3+} + Cl_2$
246. $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} = Cr^{3+} + Fe^{3+}$
247. $Cr_2O_7^{2-} + S^{2-} = Cr^{3+} + S$
248. $VO_2^+ + HS^- = VO^{2+} + S$
249. $VO_3^- + SO_2 = VO^{2+} + SO_4^{2-}$
250. $Fe^{2+} + PbO_2 = Fe^{3+} + Pb^{2+}$
251. $Sb^{3+} + Cr_2O_7^{2-} = SbO_2^+ + Cr^{3+}$
252. $Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} = Sn^{4+} + Cr^{3+}$
253. $ClO_3^- + Zn = Cl^- + Zn^{2+}$
254. $AsO_4^{3-} + S^{2-} = AsO_3^{3-} + S$
255. $AsO_4^{3-} + I^- = AsO_3^{3-} + I_2$
256. $AsO_4^{3-} + Zn = AsH_3 + Zn^{2+}$
257. $SO_4^{2-} + Zn = S^{2-} + Zn^{2+}$
258. $Cu + NO_3^- = Cu^{2+} + NO$
259. $H_2Sb_2O_7^{2-} + I^- = Sb^{3+} + I_2$
260. $MnO_4^- + Sb^{3+} = Mn^{2+} + Sb^{5+}$
261. $Sb^{3+} + BrO_3^- = Sb^{5+} + Br^-$
262. $VO_3^- + I^- = V^{4+} + I_2$
263. $Zn + MoO_4^- = Zn^{2+} + Mo^{3+}$
264. $Fe(CN)_6^{4-} + MnO_4^- = Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+}$
265. $CuS + NO_3^- = Cu^{2+} + S + NO$
266. $S^{2-} + SO_3^{2-} = S$
267. $U_3O_8 + NO_3^- = UO_2^{2+} + NO$
268. $MnO_4^- + Cl^- = Mn^{2+} + Cl_2$
269. $Pb_3O_4 + Cl^- = Pb^{2+} + Cl_2$
270. $TiO_3^{2-} + Zn = Ti^{3+} + Zn^{2+}$
271. $Mn^{2+} + BiO_3^- = MnO_4^- + Bi^{3+}$
272. $MnO_4^- + NO_2^- = Mn^{2+} + NO_3^-$
273. $FeS_2 + NO_3^- = Fe^{3+} + SO_4^{2-} + NO$
274. $FeCuS_2 + NO_3^- = Fe^{3+} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$
275. $As_2S_3 + NO_3^- = AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO_2$
276. $As_2S_5 + NO_3^- = AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO_2$
277. $SCN^- + NO_3^- = SO_4^{2-} + CO_2 + NO$

278. $Cu_2S + NO_3^- = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + NO$

279. $FeAsS + NO_3^- = Fe^{3+} + AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + NO_2$

280. $Cu^+ + BrO_3^- = Cu^{2+} + Br^-$

281. $UO_2 + Cr_2O_7^{2-} = UO_2^{2+} + Cr^{3+}$

282. $MnO_4^- + I^- = Mn^{2+} + I_2$

283. $MnO_4^- + U^{4+} = Mn^{2+} + UO_2^{2+}$

284. $Cr^{3+} + Br_2 = CrO_4^{2-} + Br^-$

285. $Bi^{3+} + SnO_2^{2-} = Bi + SnO_3^{2-}$

286. $Zn + NO_3^- = NH_3 + ZnO_2^{2-}$

287. $Al + NO_3^- = NH_3 + AlO_2^-$

288. $I_2 = I^- + IO^-$

289. $Mn^{2+} + ClO_3^- = H_2MnO_3 + Cl_2 + H^+$

290. $MnO_4^- + Mn^{2+} = H_2MnO_3 + H^+$

291. $I_2 + HSO_3^- = I^- + SO_4^{2-} + H^+$

292. $S^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^- + H^+$

293. $MnO^{2+} + IO_4^- = MnO_4^- + IO_3^- + H^+$

294. $Mn^{2+} + H_2O_2 = H_2MnO_3$

295. $Cr^{3+} + H_2O_2 = CrO_4^{2-}$

296. $PbO_2 + H_2O_2 = Pb^{2+} + O_2$

297. $Au^{3+} + H_2O_2 = Au + O_2$

298. $Cr_2O_7^{2-} + H_2O_2 = Cr^{3+} + O_2$

299. $MnO_4^- + H_2O_2 = Mn^{2+} + O_2$

300. $Fe(CN)_6^{3-} + H_2O_2 = Fe(CN)_6^{4-} + O_2$

301. $Cr^{3+} + S_2O_8^{2-} = Cr_2O_7^{2-} + SO_4^{2-} + H^+$

302. $MnO_4^- + HCHO = MnO_4^{2-} + HCOO^-$

303. $UO_2^{2+} + C_2H_5OH = U^{4+} + CH_3CHO$

304. $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} = Mn^{2+} + CO_2$

305. $S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + I^-$

306. $S_3O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$

307. $S_4O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$

308. $S_5O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$

309. $S_6O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$

310. $S_2O_3^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$

311. $S_2O_6^{2-} + Br_2 = SO_4^{2-} + Br^-$

312. $S_3O_6^{2-} + MnO_4^- = Mn^{2+} + SO_4^{2-}$

313. $S_4C_6^{2-} + MnO_4^- = H_2MnO_3 + SO_4^{2-}$

314. $S_6O_6^{2-} + MnO_4^- = H_2MnO_3 + SO_4^{2-}$

V PEATÜKK

KEEMILISEST REAKTSIOONIST OSAVÕTVATE AINETE MASSIDE ARVUTAMINE

Reaktsioonist osavõtvate ainete masside arvutamise aluseks on keemilise reaktsiooni võrrand. Reaktsiooni võrrandi koefitsiendid näitavad reageerivate ainete moolvahekordi. Kui teada on ühe aine mass, siis selle kaudu saame arvutada kõikide keemilises võrrandis esinevate ainete masse.

Keemiliste protsesside läbiviimisel esinevad praktiliselt mitmesugused kaod, mistõttu saadava produkti mass on väiksem teoreetiliselt arvutatud massist. Samuti tuleb kadude tõttu kindla hulga produkti saamiseks lähteaineid võtta rohkem. Keemilise protsessi kulgemise täielikkust iseloomustab protsessi s a a g i s, mille arvutamine toimub võrrandi järgi:

$$\text{saagis (\%-des)} = \frac{\text{tegelikult saadud aine hulk} \cdot 100}{\text{teoreetiliselt võimalik hulk}} \qquad (5)$$

Saagis (protsentides) on see osa, mida me tegelikult kätte saame ja on arvutatav ka sel teel, kui 100 protsendist lahutame aine kaoprotsendi:

$$\text{saagis \%-des} = 100 - \text{kao-\%} \qquad (6)$$

Keemilise reaktsiooni alusel aine massi arvutamine on üldiselt analoogiline teises peatükis toodud näidetega.

Näide 1. Mitu kilogrammi 20%-list soolhapet ja naatriumsulfaati võib teoreetiliselt saada 936 kg naatriumkloriidist väävelhappe toimel?

Reaktsiooni võrrand on järgmine:

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$$

Ülaltoodud võrrandist järeldub, et kaks mooli naatriumkloriidi reageerib ühe mooli väävelhappega ja saame kaks mooli vesinik-

kloriidi (vesilahuse nimetus on soolhape) ning üks mool naatriumsulfaati.

Võrrandi järgi vesinikkloriidi moolide arv võrdub naatriumkloriidi moolide arvuga:

$$\frac{936}{NaCl} \text{ kilomooli.}$$

Vesinikkloriidi mass on

$$\frac{936 \cdot HCl}{NaCl} \text{ kg}$$

ja 20%-lise soolhappe mass on

$$\frac{936 \cdot HCl \cdot 100}{NaCl \cdot 20} = \frac{936 \cdot 36{,}5 \cdot 100}{58{,}5 \cdot 20} = 2920 \text{ kg.}$$

Reaktsiooni võrrandist järeldub, et naatriumsulfaadi moolide arv on poole väiksem naatriumkloriidi moolide arvust:

$$\frac{936}{NaCl \cdot 2} \text{ kilomooli}$$

ja naatriumsulfaadi mass on

$$\frac{936 \cdot Na_2SO_4}{NaCl \cdot 2} = \frac{936 \cdot 142}{58{,}5 \cdot 2} = 1136 \text{ kg.}$$

Vastus: soolhapet võib saada 2920 kg ja naatriumsulfaati 1136 kg.

Näide 2. Mitu kilogrammi 10%-lise niiskuse sisaldusega kaaliumhüdroksiidi tuleb võtta, et temast süsinikdioksiidi toimel saada 900 kg kaaliumkarbonaati, kui protsessi saagis on 84%?

Reaktsiooni võrrand on

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Reaktsiooni võrrandist järeldub, et ühe mooli kaaliumkarbonaadi saamiseks tuleb võtta kaks mooli kaaliumhüdroksiidi.

Kaaliumkarbonaadi kilomoolide arv on

$$\frac{900}{K_2CO_3} \text{ kilomooli,}$$

kaaliumhüdroksiidi kilomoolide arv on

$$\frac{900 \cdot 2}{K_2CO_3} \text{ kilomooli}$$

ja kaaliumhüdroksiidi mass on

$$\frac{900 \cdot 2 \cdot KOH}{K_2CO_3} \text{ kg.}$$

Ülesande järgi sisaldab võetav kaaliumhüdroksiid 10% niiskust, seega sisaldab ta puhast ainet 90%. Nõutava hulga kaaliumkarbonaadi saamiseks tuleb kaaliumhüdroksiidi võtta

$$\frac{900 \cdot 2 \cdot KOH \cdot 100}{K_2CO_3 \cdot 90} \text{ kg.}$$

Kuna protsessi saagis on 84%, siis tuleb lähteainet võtta

$$\frac{900 \cdot 2 \cdot KOH \cdot 100}{K_2CO_3 \cdot 90 \cdot 84} = \frac{900 \cdot 2 \cdot 56{,}1 \cdot 100 \cdot 100}{138{,}2 \cdot 90 \cdot 84} = 964 \text{ kg.}$$

Vastus: nõutud hulga kaaliumkarbonaadi saamiseks tuleb võtta 964 kg kaaliumhüdroksiidi.

Näide 3. Mitu megagrammi 25%-lise P_2O_5 sisaldusega kaltsiumfosfaati, ränidioksiidi ja koksi (sisaldab 98% C) on vaja võtta 3 megagrammi fosfori saamiseks, kui kaod protsessil on 4%? Reaktsiooniproduktideks on fosfor, kaltsiumsilikaat ja süsinikoksiid.

Reaktsiooni võrrand on

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 2P + 3CaSiO_3 + 5CO$$

Reaktsiooni võrrandist järeldub, et ühe g-aatomi fosfori saamiseks tuleb võtta $\frac{1}{2}$ mooli kaltsiumfosfaati (ka P_2O_5), $\frac{3}{2}$ mooli ränidioksiidi ja $\frac{5}{2}$ g-aatomit süsinikku.

Fosfori megagrammaatomite arv on

$$\frac{3}{P} \text{ megagrammaatomit,}$$

P_2O_5 megamoolide arv on

$$\frac{3}{P \cdot 2} \text{ megamooli,}$$

P_2O_5 mass on

$$\frac{3 \cdot P_2O_5}{P \cdot 2} \text{ megagrammi}$$

ja kaltsiumfosfaadi mass on

$$\frac{3 \cdot P_2O_5 \cdot 100}{P \cdot 2 \cdot 25} \text{ megagrammi.}$$

Kuna protsessil esinev kadu on 4%, siis saagis on 96%. Nõutava hulga fosfori saamiseks tuleb kaltsiumfosfaati võtta

$$\frac{3 \cdot P_2O_5 \cdot 100 \cdot 100}{P \cdot 2 \cdot 25 \cdot 96} = \frac{3 \cdot 142 \cdot 100 \cdot 100}{31 \cdot 2 \cdot 25 \cdot 96} = 28{,}63 \text{ megagrammi.}$$

Räni(di)oksiidi megamoolide arv on fosfori megagrammaatomite arvust $\frac{3}{2}$ korda suurem, seega:

$$\frac{3 \cdot 3}{P \cdot 2} \text{ megamooli}$$

ja räni(di)oksiidi mass on

$$\frac{3 \cdot 3 \cdot SiO_2}{P \cdot 2} \text{ megagrammi.}$$

Arvestades protsessil esineva kaoga tuleb räni(di)oksiidi võtta

$$\frac{3 \cdot 3 \cdot SiO_2 \cdot 100}{P \cdot 2 \cdot 96} = \frac{3 \cdot 3 \cdot 60{,}1 \cdot 100}{31 \cdot 2 \cdot 96} = 9{,}09 \text{ megagrammi.}$$

Süsiniku megagrammaatomite arv on fosfori megagrammaatomite arvust $\frac{5}{2}$ korda suurem, seega:

$$\frac{3 \cdot 5}{P \cdot 2} \text{ megagrammaatomit,}$$

süsiniku mass on

$$\frac{3 \cdot 5 \cdot C}{P \cdot 2} \text{ megagrammi}$$

ja koksi mass on

$$\frac{3 \cdot 5 \cdot C \cdot 100}{P \cdot 2 \cdot 98} \text{ megagrammi.}$$

Arvestades protsessil esineva kaoga tuleb koksi võtta

$$\frac{3 \cdot 5 \cdot C \cdot 100 \cdot 100}{P \cdot 2 \cdot 98 \cdot 96} = \frac{3 \cdot 5 \cdot 12 \cdot 100 \cdot 100}{31 \cdot 2 \cdot 98 \cdot 96} = 3{,}08 \text{ megagrammi.}$$

Vastus: nõutud hulga fosfori saamiseks tuleb võtta 28,63 megagrammi kaltsiumfosfaati, 9,09 megagrammi räni(di)oksiidi ja 3,08 megagrammi koksi.

Näide 4. Vesiniksulfiidi saadakse raud(II)sulfiidist soolhappe toimel. Mitu grammi tehnilist raud(II)sulfiidi ja mitu milliliitrit 15%-list soolhapet (tihedus 1,075 Mg/m³) tuleb võtta, et tekkinud vesiniksulfiid sadestaks 250 g 12%-lisest antimon(III)kloriidilahusest

kogu antimoni antimon(III)sulfiidina. Tehniline raud(II)sulfiid sisaldab lisandeid 15%, soolhapet tuleb võtta 40%-lise liiaga ja vesiniksulfiidi kadu on 35%.

Reaktsioonide võrrandid on

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$$
$$3H_2S + 2SbCl_3 = Sb_2S_3 + 6HCl$$

Viimases reaktsioonis vajaliku kolme mooli vesiniksulfiidi saamiseks tuleb esimest võrrandit korrutada kolmega.

$$3FeS + 6HCl = 3FeCl_2 + 3H_2S$$
$$3H_2S + 2SbCl_3 = Sb_2S_3 + 6HCl$$

Viimastest võrranditest järeldub, et ühe mooli $SbCl_3$-le tuleb võtta $\frac{3}{2}$ mooli FeS ja 3 mooli HCl.

Samale tulemusele jõuame ka siis, kui FeS ja HCl moolide arvu tuletame Sb_2S_3 valemi kaudu.

$$Sb_2S_3 \begin{cases} \swarrow 3S \longleftrightarrow 3FeS \\ \searrow 2Sb \longleftrightarrow 2SbCl_3 \end{cases} \quad \text{seega} \quad SbCl_3 \longleftrightarrow \frac{3}{2} FeS$$

$$Sb_2S_3 \begin{cases} \swarrow 3S \longleftrightarrow 3H_2S \longleftrightarrow 6HCl \\ \searrow 2Sb \longleftrightarrow 2SbCl_3 \end{cases} \quad \text{seega} \quad SbCl_3 \longleftrightarrow 3HCl$$

$SbCl_3$ mass on

$$\frac{250 \cdot 12}{100} \text{ g},$$

$SbCl_3$ moolide arv on

$$\frac{250 \cdot 12}{100 \cdot SbCl_3} \text{ mooli},$$

FeS moolide arv on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 2} \text{ mooli}$$

ja FeS mass on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot FeS}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 2} \text{ g}.$$

Kuna tehniline raud(II)sulfiid sisaldab lisandeid 15%, siis puhast raud(II)sulfiidi sisaldab ta 85%. Seega tehnilise raud(II)-sulfiidi mass on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot FeS \cdot 100}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 2 \cdot 85} \text{ g}.$$

Vesiniksulfiidist läheb kaduma 35%, seega reageerib temast 65%, s. t., et saagis on 65%. Vesiniksulfiidi kao tõttu tuleb tehnilist raud(II)sulfiidi võtta

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot FeS \cdot 100 \cdot 100}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 2 \cdot 85 \cdot 65} = \frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot 87{,}9 \cdot 100 \cdot 100}{100 \cdot 228{,}3 \cdot 2 \cdot 85 \cdot 65} = 31{,}4 \text{ g.}$$

Vesinikkloriidi tuleb võtta antimon(III)kloriidi moolide arvust kolm korda rohkem, seega vesinikkloriidi moolide arv on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3}{100 \cdot SbCl_3} \text{ mooli}$$

ja vesinikkloriidi mass on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl}{100 \cdot SbCl_3} \text{ g.}$$

15%-lise soolhappe mass on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl \cdot 100}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 15} \text{ g}$$

ja 15%-lise soolhappe maht on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl \cdot 100}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 15 \cdot 1{,}075} \text{ ml.}$$

Soolhapet tuleb võtta 40%-lise liiaga, s. t. 140%, seega soolhappe maht on

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl \cdot 100 \cdot 140}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 15 \cdot 1{,}075 \cdot 100} \text{ ml.}$$

Arvestades vesiniksulfiidi kaoga, tuleb soolhapet võtta

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl \cdot 100 \cdot 140 \cdot 100}{100 \cdot SbCl_3 \cdot 15 \cdot 1{,}075 \cdot 100 \cdot 65} = \frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot 36{,}5 \cdot 100 \cdot 140 \cdot 100}{100 \cdot 228{,}3 \cdot 15 \cdot 1{,}075 \cdot 100 \cdot 65} = 192 \text{ ml.}$$

Vastus: nõutava hulga vesiniksulfiidi saamiseks tuleb võtta 31,4 g raud(II)sulfiidi ja 192 ml soolhapet.

Näide 5. Väävelhappe tehases saadi 600 megagrammist tehnilisest püriidist (FeS_2), mis sisaldas väävlit mittesisaldavaid lisandeid 40%, 845 megagrammi 60%-list väävelhapet. Arvutada protsessi saagis.

Reaktsiooni võrrandid on

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
$$8SO_2 + 4O_2 = 8SO_3$$
$$8SO_3 + 8H_2O = 8H_2SO_4$$

Nii reaktsiooni võrranditest, kui ka püriidi (FeS_2) ja väävelhappe (H_2SO_4) valemitest järeldub, et ühest moolist püriidist saame kaks mooli väävelhapet. Saagise arvutamiseks tuleb arvutada väävelhappe mass, mida on teoreetiliselt võimalik saada antud hulgast püriidist.

Püriidi sisaldus tehnilises püriidis on

$$\frac{600 \cdot 60}{100} \text{megagrammi,}$$

püriidi megamoolide arv on

$$\frac{600 \cdot 60}{100 \cdot FeS_2} \text{ megamooli,}$$

väävelhappe megamoolide arv on

$$\frac{600 \cdot 60 \cdot 2}{100 \cdot FeS_2} \text{ megamooli,}$$

väävelhappe mass on

$$\frac{600 \cdot 60 \cdot 2 \cdot H_2SO_4}{100 \cdot FeS_2} \text{ megagrammi}$$

ja 60%-lise väävelhappe mass on

$$\frac{600 \cdot 60 \cdot 2 \cdot H_2SO_4 \cdot 100}{100 \cdot FeS_2 \cdot 60} \text{ megagrammi.}$$

Saagise arvutamiseks kasutame võrrandit (5), seega saagis on

$$\frac{845 \cdot 100 \cdot FeS_2 \cdot 60 \cdot 100}{600 \cdot 60 \cdot 2 \cdot H_2SO_4 \cdot 100} = \frac{845 \cdot 100 \cdot 120 \cdot 60 \cdot 100}{600 \cdot 60 \cdot 2 \cdot 98{,}1 \cdot 100} = 86{,}1\,\%.$$

Vastus: protsessi saagis on 86,1%.

Näide 6. 250 ml 20,9%-lisele väävelhappele (tihedus 1,15 Mg/m^3) lisati 200 ml 22%-list naatriumhüdroksiidilahust (tihedus 1,25 Mg/m^3). Milline on lahuse reaktsioon (happeline, neutraalne, leeliseline)? Mitu grammi naatriumsulfaati tekkis?

Lahuse reaktsiooni määramiseks tuleb arvutada happe ja leelise vaalide arv.

Väävelhappe vaalide arv on

$$\frac{250 \cdot 1{,}15 \cdot 20{,}9}{100 \cdot {}^1/_2 H_2SO_4} = \frac{250 \cdot 1{,}15 \cdot 20{,}9}{100 \cdot 49} = 1{,}226 \text{ vaali ja}$$

naatriumhüdroksiidi vaalide arv on

$$\frac{200 \cdot 1{,}25 \cdot 22}{100 \cdot NaOH} = \frac{200 \cdot 1{,}25 \cdot 22}{100 \cdot 40} = 1{,}375 \text{ vaali.}$$

Tartu Ülikooli
RAAMATUKOGU

Vaalide arvust järeldub, et leelise vaalide arv on suurem, seega on lahus leeliselise reaktsiooniga.

Kuna väävelhape reageerib jäägitult, siis naatriumsulfaadi massi arvutamise aluseks tuleb võtta väävelhappe vaalide arv, mis võrdub tekkinud naatriumsulfaadi vaalide arvuga.

Naatriumsulfaadi mass on

$$1{,}226 \cdot {}^1/_2 Na_2SO_4 = 1{,}226 \cdot 71 = 87{,}05 \text{ g.}$$

Vastus: saadud lahus on leeliselise reaktsiooniga ja tekkis 87,05 g naatriumsulfaati.

ÜLESANDED

315. Mitu mooli hapnikku reageerib 0,68 mooli vesinikuga?

316. 42,96 g vask(I)oksiidi redutseerimisel vesinikuga tekkis 38,16 g vaske. Arvutada vask(I)oksiidi ekvivalentmass.

317. Mitu mooli vesinikku kulub 22,36 g raud(III)oksiidi redutseerimiseks rauaks?

318. Vase oksüdeerimisel tekkis 23,88 g vask(II)oksiidi. Mitu grammi vaske oksüdeerus ja mitu mooli kulus selleks hapnikku?

319. Mitu g-aatomit hapnikku kulub 12,84 g väävli põletamiseks?

320. Mitu grammi tsinki reageerib 50 ml 36,5%-lise soolhappega, mille tihedus on 1,18 Mg/m³?

321. Magneesiumi reageerimisel süsinikdioksiidiga tekib tahm (süsinik). Mitu kilogrammi magneesiumi tuleb võtta 3 kg tahma saamiseks?

322. Pulbrilise kustutatud lubja saamiseks lisatakse kinnises trumlis kustutamata lubjale vett. Mitu megagrammi vett tuleb lisada 4 megagrammile kustutamata lubjale, kui vett lisatakse 10%-lises ülehulgas?

323. Magnesiaaltsement [Mg(OH)Cl] tekib magneesiumoksiidi lisamisel magneesiumkloriidi lahusele. Mitu megagrammi magneesiumoksiidi ja magneesiumkloriidi tuleb võtta 10 megagrammi magnesiaaltsemendi saamiseks?

324. Vaskhüdroksiidkarbonaadi [$Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$] saamiseks lisatakse vask(II)sulfaadi lahusele soodat. Mitu kilogrammi vask(II)-sulfaat-5-vett ja soodat tuleb võtta 25 kg vaskhüdroksiidkarbonaadi saamiseks?

325. Fosfor(III)kloriidi reageerimisel klooriga tekib fosfor(V)-kloriid. Mitu grammi kloori reageerib 50 g fosfor(III)kloriidiga, kui kloori kadu on 15%?

326. Mitu megagrammi 20%-list ammoniaaki on vaja võtta 12 megagrammi ammooniumsulfaadi saamiseks, kui kaod protsessil on 15%?

327. Mitu megagrammi 92%-lise süsiniku sisaldusega koksi tuleb võtta 250 megagrammi 40%-lise raud(II, III)oksiidi sisaldusega rauamaagi redutseerimiseks rauaks, kui süsiniku kadu protsessil on 28%? Sellel protsessil toimib redutseerijana süsinikoksiid.

328. Naatriumvesinikkarbonaati saab süsinikdioksiidi juhtimisel niiskesse soodasse. Mitu kilogrammi soodat, vett ja süsinikdioksiidi tuleb võtta 200 kg naatriumvesinikkarbonaadi saamiseks, kui süsinikdioksiidi kadu protsessil on 36%?

329. Mitu grammi naatriumkloriidi ja 60%-list väävelhapet tuleb võtta 120 g 36,5%-lise soolhappe saamiseks, kui protsessil tekib naatriumsulfaat ja protsessil esinev kadu on 16%?

330. Mitu grammi vaske ja 85%-list väävelhapet tuleb võtta 60 g vask(II)sulfaat-5-vee saamiseks, kui protsessi saagis on 98%? Reaktsioonil eraldub vääveldioksiid.

331. Mitu kilogrammi 95%-list mangaandioksiidi ja 20%-list soolhapet tuleb võtta 2 kg kloori saamiseks, kui reaktsioonil esinev kadu on 22%?

332. Mitu grammi magneesiumoksiidi, 28%-list soolhapet ja vett (lisaks happes sisalduvale ja reaktsioonil tekkivale veele) tuleb võtta 120 g 22%-lise magneesiumkloriidilahuse saamiseks?

333. Mitu milliliitrit 36%-list soolhapet (tihedus 1,18 Mg/m^3) ja mitu grammi tina ja vett (lisaks happes sisalduvale veele) tuleb võtta 200 g 40%-lise tina(II)kloriidilahuse saamiseks?

334. Vask(II)sulfiidi reageerimisel lämmastikhappega tekib vask(II)nitraat, lämmastikoksiid, väävel ja vesi. Mitu milliliitrit 63%-list lämmastikhapet tihedusega 1,39 Mg/m^3 (võetuna 25%-lise liiaga) reageerib 25 g vask(II)sulfiidiga?

335. Mitu grammi fosforit ja mitu milliliitrit 63%-list lämmastikhapet (tihedus 1,39 Mg/m^3) tuleb võtta 200 g ortofosforhappe saamiseks, kui lämmastikhape redutseerub lämmastikoksiidiks ja lämmastikhapet tuleb võtta 50%-lise liiaga?

336. Raud(II)ioonid oksüdeeruvad broomi toimel raud(III)-ioonideks. Mitu milliliitrit broomivett (100 ml lahust sisaldab 3,2 g broomi) tuleb võtta 0,5 g raud(II)kloriid-4-vee oksüdeerimiseks?

337. Raud(II)ioonid oksüdeeruvad lämmastikhappe toimel raud(III)ioonideks. Mitu milliliitrit 63%-list lämmastikhapet (tihedus 1,39 Mg/m^3) tuleb võtta 0,5 g raud(II)sulfaat-5-vee oksüdeerimiseks, kui lämmastikhape redutseerub lämmastikoksiidiks?

338. Mitu milliliitrit 4%-list ammooniumoksalaadilahust tuleb lisada lahusele, mis sisaldab 0,5265 g tehnilist lupja, et sadestada kaltsiumioonid kaltsiumoksalaadina? Tehniline lubi sisaldab 42,7% kaltsiumoksiidi. Ammooniumoksalaadi lahuse tihedus olgu 1 Mg/m^3 ja teda tuleb võtta 24%-lise liiaga.

339. Mitu milliliitrit 8,0%-list baariumkloriidilahust (tihedus 1,07 Mg/m^3) tuleb võtta, et 150 ml lahusest (tihedus 1,01 Mg/m^3),

mis sisaldab 0,32 g alumiiniumsulfaat-18-vett sadestada sulfaatioonid baariumsulfaadina? Baariumkloriidi lahust tuleb võtta 5%-lise liiaga.

340. Rasvadest saadakse leeliste toimel seepi.

$$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COONa$$

propaantriool seep

Mitu kilogrammi naatriumhüdroksiidi kulub 10 kg rasva seebistamiseks (naatriumhüdroksiidi tuleb võtta $^1/_{30}$ osa rohkem teoreetilisest hulgast) ja mitu kilogrammi saab 30%-lise vee sisaldusega seepi?

341. Mitu grammi kaaliumi ja vett tuleb võtta 50 g 25%-lise kaaliumhüdroksiidilahuse saamiseks?

342. Aluminotermilisel reaktsioonil saadakse mangaandioksiidist alumiiniumi toimel mangaani. Mitu kilogrammi pulbrilist alumiiniumi ja mangaandioksiidi tuleb võtta 3 kg mangaani saamiseks, kui protsessi saagis on 90%? Alumiiniumi tuleb võtta 30%-lise liiaga.

343. 250 g 2%-lisest kaadmiumsulfaadilahusest tuleb kaadmiumioonid vesiniksulfiidi toimel sadestada kaadmiumsulfiidina. Mitu grammi 80%-list raud(II)sulfiidi ja mitu milliliitrit 30%-list soolhapet (tihedus 1,15 Mg/m^3) tuleb võtta nõutava hulga vesiniksulfiidi saamiseks, kui vesiniksulfiidi kadu on 30%?

344. Väävelhappe analüüsil leiti, et see sisaldab 0,02% arseeni. Mitu kilogrammi 90%-list raud(II)sulfiidi tuleb võtta nõutava koguse vesiniksulfiidi saamiseks, et 20 megagrammist väävelhappest arseen sadeneks arseenpentasulfiidina As_2S_5?

345. Mitu protsenti moodustab naatriumvesinikkarbonaadi kuumutusjääk?

346. 152 g naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi segu kuumutusjääk kaalus 139 g. Arvutada naatriumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

347. 5,82 g loodusliku dolomiidi käsitlemisel soolhappega eraldus 2,64 g süsinikdioksiidi. Arvutada $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ protsentuaalne sisaldus looduslikus dolomiidis. Mitu milliliitrit 10%-list soolhapet (tihedus 1,05 Mg/m^3) tuleb võtta loodusliku dolomiidi lagundamiseks, eeldades et see on 100%-line? Soolhapet tuleb võtta 20%-lise liiaga.

348. 5,0481 g pliidioksiidi käsitlemisel oblikhappega tekkis 1,7204 g süsinikdioksiidi. Arvutada pliidioksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises aines, kui pliidioksiidi redutseerimisel oblikhappega tekivad plii(II)ioonid.

349. 1,5042 g tehnilise mangaandioksiidi käsitlemisel 36%-lise

soolhappega tekkis 1,0644 g kloori. Arvutada mangaandioksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises aines.

350. 100 kg naatriumkloriidist saadi 80 kg naatriumkarbonaati. Arvutada protsessi saagis.

351. 0,2 kg alumiiniumoksiidist saadi 1,6 kg kaaliumalumiiniumsulfaat-12-vett. Arvutada protsessi saagis.

352. 320 megagrammist püriidist, mis sisaldab 45% väävlit, saadi 397 megagrammi 98%-list väävelhapet. Arvutada protsessi saagis.

353. Kaaliumdikromaadist tekivad soolhappe toimel kaaliumkloriid, kroom(III)kloriid, kloor ja vesi. 72,66 g kaaliumdikromaadist tekkis soolhappe toimel 46,50 g kloori. Arvutada protsessi saagis.

354. Kaaliumhüdroksiidist tekivad kloori toimel teatud temperatuuril kaaliumkloraat, kaaliumkloriid ja vesi. Kloori juhtimisel 561 g 20%-lisse kaaliumhüdroksiidilahusesse tekkis 36 g kaaliumkloraati. Arvutada protsessi saagis.

355. Mitu grammi tsinkkloriidi tekib 50 g 36%-lise soolhappe toimel 16 g tsinki? Arvutada tsinkkloriidi protsentuaalne sisaldus lahuses.

356. Mitu grammi alumiiniumkloriid-6-vett tekib 120 g 36%-lise soolhappe toimel 25 g alumiiniumhüdroksiidisse?

357. Mitu grammi naatriumkloriidi tekib 50 g naatriumhüdroksiidi käsitlemisel 120 g 36,5%-lise soolhappega. Millise reaktsiooniga on lahus?

358. 50 g naatriumkarbonaadile lisati 100 g 20%-list soolhapet ja saadud segu aurustati kuivaks. Arvutada kuivjäägi mass.

359. 100 g 25%-lisele väävelhappele lisati 84,15 g 20%-list kaaliumhüdroksiidilahust, tekkinud lahus aurustati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi mass.

360. Arvutada väävelhappe protsentuaalne sisaldus lahuses, et tema toimel naatriumnitraadist tekiks 63%-line lämmastikhape, kui vett juurde ei lisata. Reaktsioonil sadestuv naatriumvesiniksulfaat seob mooli kohta ühe mooli vett.

361. 0,25 g naatriumkarbonaadi täielikuks neutraliseerimiseks kulus 15,2 ml väävelhapet (tihedus 1,008 Mg/m^3). Arvutada väävelhappe protsentuaalne sisaldus lahuses.

362. Segaoksiid koosneb kahest sama metalli oksiidist. Ühes oksiidis on metalli oksüdatsiooniaste +2 (MeO) ja teises +4 (MeO_2). Teatud hulga segaoksiidi redutseerimisel metalliks esines massi kahanemine 0,927 g võrra. Sama hulga segaoksiidi käsitlemisel lämmastikhappega ja lahuse aurustamisel esines massi-iive 3,130 g võrra, kusjuures üksnes MeO muutus vastavaks nitraadiks.

Millises moolivahekorras on metalloksiid ja metalldioksiid segaoksiidis?

363. Mineraal sisaldab 10% väävlit, kuid mineraali keemilisel analüüsil saadi väävli protsentuaalseks sisalduseks 9,9%. Analüüsi viga tekkis baariumsulfaadi sademe kuumutamisel, kus osa baariumsulfaati redutseerus filterpaberi söestumisel baariumsulfiidiks. Mitu protsenti baariumsulfaadist redutseerus baariumsulfiidiks?

364. Kuningvesi on soolhappe ja lämmastikhappe segu moolivahekorras 3 HCl : 1 HNO_3. Millises massivahekorras tuleb kuningvee saamiseks võtta 20%-list soolhapet ja 60%-list lämmastikhapet? Mitu grammi ülaltoodud kontsentratsiooniga kuningvett reageerib 20 g elavhõbedaga, kui reaktsioonil tekib elavhõbe(II)-kloriid, lämmastikoksiid ja vesi?

VI PEATÜKK

GAASID

a. Gaaside põhiseadusi

Aine gaasilise oleku puhul täidavad gaasi molekulid ühtlaselt kogu nende kasutuses oleva ruumala. Kuna gaasi molekulide vahelised jõud on väga väikesed, siis on gaasi molekulid alatises korrapäratus liikumises (B r o w n i liikumine). Sellist oletatavat gaasi, milles gaasi molekulide vahel ei esine jõudusid ja mille molekulid ei oma mingit ruumala, nimetatakse i d e a a l g a a s i k s. Tegelikult esinevates gaasides, nn. r e a a l g a a s i d e s, on olemas jõud gaasi molekulide vahel (V a n - d e r - W a a l s i jõud) ja gaasi molekulid omavad ruumala. Kui tingimused ei erine palju normaalsest, s. t. 0 °C ja 101325 N/m² (1 atm, 760 torri), siis erinevus ideaal- ja reaalgaasi vahel on väike. Erinevus on seda väiksem, mida madalam on gaasi rõhk ja mida kõrgem on temperatuur. Selles peatükis käsitletavad seadused on kehtivad ideaalgaasile.

Boyle-Mariotte'i seadus: jääval temperatuuril on gaasi antud massi ruumala pöördvõrdeline temale avaldatud rõhuga.

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{P_2}{P_1}. \qquad (7)$$

$$PV=\text{konst.}$$

Gay-Lussaci seadus: jääval rõhul on gaasi antud massi ruumala võrdeline gaasi absoluutse temperatuuriga.

$$\frac{V_1}{T_1}=\frac{V_2}{T_2}. \qquad (8)$$

$$V=T\cdot\text{konst.}$$

Tõstes jääval rõhul gaasi temperatuuri 1 °C võrra, paisub gaas $^1/_{273}$ võrra oma algruumalast.

$$V=V_0(1+{}^1/_{273}\ t).$$

Samuti on jääval mahul gaasi antud massi rõhk võrdeline gaasi temperatuuriga ja temperatuuri tõustes 1 °C võrra suureneb gaasi rõhk $^1/_{273}$ võrra oma algrõhust.

$$\frac{P_1}{T_1}=\frac{P_2}{T_2}. \tag{9}$$

$$P=T\cdot \text{konst.}$$

$$P=P_0(1+{}^1/_{273}\ t).$$

Absoluutne temperatuur: temperatuuri −273° C (täpsemini −273,16 °C) nimetatakse absoluutseks nullpunktiks. Temperatuuri, mille algpunktiks on absoluutne null ja temperatuuri astmiku kraad on võrdne Celsiuse kraadiga, nimetatakse absoluutseks temperatuuriks. Sellist astmikku nimetatakse Kelvini astmikuks (° K).

Tähistades Celsiuse kraade t-ga, siis absoluutne temperatuur on

$$T=273+t(°\text{K}).$$

Avogadro seadus: kõikide gaaside võrdsed ruumalad sisaldavad ühesugusel rõhul ja temperatuuril võrdse arvu molekule.

Ühe mooli gaasi maht normaaltingimustel on 22,4 liitrit.

Gaasi moolide arvu, kui on antud gaasi ruumala, leiame võrrandi järgi:

$$\text{moolide arv}=\frac{\text{gaasi maht (liitrites, nt.)}}{22{,}4} \tag{10}$$

Kui gaasi rõhk ja temperatuur erinevad normaaltingimustest, siis arvutamisel kasutame Boyle-Mariotte'i-Gay-Lussaci ühendatud võrrandit:

$$\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{P_1V_1}{T_1}. \tag{11}$$

Eelnevast võrrandist järeldub, et antud gaasi massi puhul on suhe $\frac{PV}{T}$ konstantne. Seda konstanti tähistatakse tähega R ja nimetatakse universaalseks gaasikonstandiks.

$$\frac{PV}{T}=R.$$

$$PV=RT. \tag{12}$$

Saadud võrrandit nimetatakse Clapeyron-Mendelejevi võrrandiks.

R arvuline väärtus sõltub ühikutest. R, väljendatud ühe mooli gaasi kohta, on järgmiste väärtustega:

$$R=\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{760\cdot 22400}{273}=62400\ \frac{\text{cm}^3\ \text{torri}}{^\circ\text{C}},$$

$$R=\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{1\cdot 22{,}4}{273}=0{,}082\ \frac{l\ \text{atm}}{^\circ\text{C}}.$$

SI süsteemi järgi R väljendatakse ühe kilomooli kohta, kus gaasi rõhk on njuutonites ruutmeetri kohta $\left(\frac{\text{N}}{\text{m}^3}\right)$ ja gaasi maht kuupmeetrites (m^3).

$$R=\frac{P_0V_0}{T_0}=\frac{101325\cdot 22{,}4}{273}=8314\ \frac{\text{N m}^3}{\text{m}^2\,^\circ\text{C}}=8314\ \frac{\text{N m}}{^\circ\text{K}}=8314\ \frac{\text{J}}{^\circ\text{K}}.$$

Vabalt võetud gaasi mahu puhul on võrrandi kuju

$$PV=nRT \tag{13}$$

(n — gaasi moolide; kilomoolide arv).

Asendanud võrrandis moolide (kilomoolide) arvu gaasi massi ja molekulmassiga (võrrand 2), saame:

$$PV=\frac{g}{M}RT \tag{14}$$

(g — gaasi mass grammides; kilogrammides).

b. Gaasisegud

Daltoni seadus: keemiliselt inaktiivsete gaaside segu üldrõhk võrdub segus olevate gaaside osarõhkude summaga.

$$P=p_1+p_2+p_3+\ldots \tag{15}$$

Olgu gaasisegus n_1 mooli gaasi A osarõhuga p_1, n_2 mooli gaasi B osarõhuga p_2 jne., siis

$$p_1V=n_1RT,$$
$$p_2V=n_2RT,$$
$$p_3V=n_3RT \text{ jne.} \tag{15a}$$

$$(p_1+p_2+p_3+\ldots)V=(n_1+n_2+n_3+\ldots)RT.$$

$$PV=(n_1+n_2+n_3+\ldots)RT. \tag{16}$$

Võrrandist (15a) järgneb, et

$$\frac{p_1}{n_1}=\frac{p_2}{n_2}=\frac{p_3}{n_3}=\ldots=\frac{p_1+p_2+p_3+\ldots}{n_1+n_2+n_3+\ldots}=\frac{P}{n_1+n_2+n_3+\ldots}=\frac{P}{\Sigma n},\ \text{siit}$$

$$\frac{p_1}{P}=\frac{n_1}{\Sigma n},$$

$$\frac{p_2}{P}=\frac{n_2}{\Sigma n}. \qquad (17)$$

Võrrandist (17) järeldub, et ühe gaasi osarõhk suhtub üldrõhusse nagu selle gaasi moolide arv kogu moolide arvusse. Samuti võrdub gaasi mooliprotsent (gaasi moolide arv 100 moolis gaasisegus) selle gaasi osarõhuga (protsentides) üldrõhust.

Gaasisegu koostist väljendatakse peamiselt mahuprotsentides. Olgu gaasi A_1 gaasisegus a_1 mahuprotsenti, gaasi A_2 gaasisegus a_2 mahuprotsenti jne. Siin 100 mahuühikut gaasisegu sisaldab a_1 mahuühikut gaasi A_1, a_2 mahuühikut gaasi A_2 jne., eeldusel, et gaaside A_1, A_2 jne. rõhk võrdub üldrõhuga.

Väljendades gaasisegu üldmahtu V-ga, gaasi A_1 mahtu v_1-ga, gaasi A_2 mahtu v_2-ga jne., saame:

$$v_1=\frac{a_1}{100}V,$$

$$v_2=\frac{a_2}{100}V \text{ jne.}$$

Boyle-Mariotte'i seaduse järgi:

$$p_1V=Pv_1,$$

$$p_2V=Pv_2 \text{ jne.}$$

Lahendades eeltoodud võrrandeid, saame

$$\frac{p_1}{P}=\frac{a_1}{100},$$

$$\frac{p_2}{P}=\frac{a_2}{100} \text{ jne.}$$

Ülaltoodust järeldub, et gaasisegus gaasi osarõhk (protsentides) võrdub selle gaasi mahuprotsendiga.

Suhteline gaasi tihedus. Ühe gaasi kindla ruumala massi jagatist teise gaasi sama ruumala massiga (võrdsetel tingimustel) nimetatakse esimese gaasi tiheduseks teise gaasi suhtes.

$$D=\frac{\text{gaasi A mass}}{\text{gaasi B mass}}. \qquad (18)$$

Gaasi mass võrdub moolide arvu ja molekulmassi korrutisega (võrrand **2a**), seega:

$$D = \frac{nM_A}{nM_B} = \frac{M_A}{M_B}.$$

Tavaliselt väljendatakse gaaside tihedusi kas vesiniku või õhu suhtes. Võttes vesiniku molekulmassiks 2 ja õhu keskmiseks molekulmassiks 29, saame:

$$D_{\text{vesinik}} = \frac{M}{2}, \qquad M = 2D_{\text{vesinik}},$$
$$D_{\text{õhk}} = \frac{M}{29}, \qquad M = 29D_{\text{õhk}}. \tag{19}$$

Gaasi molekulmassi saame arvutada ka võrrandite (2) ja (10) koos lahendamisel

$$\textbf{gaasi molekulmass} = \frac{\text{gaasi mass} \cdot 22{,}4}{\text{gaasi maht } (l, \text{nt.})}. \tag{20}$$

c. Termiline dissotsiatsioon

Mõningate gaaside keskmine molekulmass sõltub gaasi rõhust ning temperatuurist.

Näiteks dilämmastiktetroksiidi (N_2O_4) keskmise molekulmassi sõltuvus temperatuurist (ühe atmosfääri rõhul), arvutatud katseliselt leitud suhtelise tiheduse kaudu, on järgmine:

temp. (°C)	tihedus (vesiniku suhtes)	keskmine molekulmass
22,5°	45,8	91,6
27°	38,3	76,6
60°	30,2	60,4
100°	24,5	49,0
140°	23,0	46,0

Dilämmastiktetroksiidi keskmise molekulmassi vähenemine temperatuuri tõusul on tingitud N_2O_4 molekulide lagunemisega NO_2 molekulideks.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Sellist temperatuuri tõusuga kaasnevat nähtust nimetatakse termiliseks dissotsiatsiooniks.

Näiteks:

$$I_2 \rightleftarrows 2I$$
$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$
$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$
$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$
$$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$$

Kuna vesinikjodiidi termilisel dissotsiatsioonil molekulide arv ei muutu, siis jääb ka gaasi suhteline tihedus (vastavalt ka gaasi keskmine molekulmass) temperatuuri ja rõhu muutumisel konstantseks.

Vaatleme termilist dissotsiatsiooni näite puhul

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Dissotsiatsiooni suurust väljendatakse dissotsiatsiooniastme (α) kaudu.

Dissotsiatsiooniastmeks nimetatakse dissotsieerunud molekulide arvu jagatist molekulide üldarvuga.

$$\alpha = \frac{\text{dissotsieerunud molekulide arv}}{\text{molekulide üldarv}} \qquad (21)$$

Korrutades dissotsiatsiooniastet 100-ga, väljendub dissotsieerunud molekulide osa protsentides.

Olgu alguses N_2O_4 moolide arv n_0 ja dissotsiatsiooniaste α, siis

dissotsieerunud N_2O_4 moolide arv on αn_0,
dissotsieerumata N_2O_4 moolide arv on $n_0 - \alpha n_0 = n_0(1-\alpha)$
ja dissotsiatsioonil tekkinud NO_2 moolide arv on $2\alpha n_0$.

Tähistades tasakaalus olevas süsteemis moolide üldarvu n-ga, saame

$$n = n_0(1-\alpha) + 2\alpha n_0 = n_0(1+\alpha).$$

Tähistame dissotsieerumata N_2O_4 molekulmassi M-ga ja tasakaalus oleva süsteemi keskmist molekulmassi M^x-ga. Kuna gaasi mass termilisel dissotsiatsioonil ei muutu, siis enne dissotsiatsiooni on gaasi mass (võrrand 2a)

$$g = n_0 M$$

ja pärast dissotsiatsiooni

$$g = n_0(1+\alpha)M^x.$$

Eespool toodud võrrandeid lahendades saame

$$\frac{M}{M^x} = 1+\alpha$$

$$\text{ja } \alpha = \frac{M}{M^x} - 1 = \frac{M-M^x}{M^x}. \qquad (22)$$

Märkides dissotsieerumata N_2O_4 suhtelise tiheduse D-ga ja tasakaalus oleva süsteemi suhtelise tiheduse D^x-ga, saame

$$\alpha = \frac{D}{D^x} - 1 = \frac{D-D^x}{D^x}. \qquad (23)$$

Clapeyron-Mendelejevi võrrand, kui termilisel dissotsiatsioonil ühest molekulist tekib kaks molekuli, omandab alljärgneva kuju:

$$PV = n_0(1+\alpha)RT. \qquad (24)$$

Termilisel dissotsiatsioonil tekkinud gaaside osarõhud

Kuna termilisel dissotsiatsioonil temperatuuri tõusul suureneb dissotsiatsiooniaste, seega ka molekulide üldarv, siis suureneb ka gaasisegu rõhk.

Olgu gaasisegu rõhk P, N_2O_4 osarõhk p_1 ja NO_2 osarõhk p_2.

Kuna

N_2O_4 moolide arv on $n_0(1-\alpha)$,
NO_2 moolide arv on $2n_0\alpha$ ja
moolide üldine arv on $n_0(1+\alpha)$, siis

teades, et gaaside rõhud suhtuvad nagu nende gaaside moolide arvud (17), saame

$$N_2O_4 \text{ osarõhk } p_1 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P \text{ ja}$$
$$NO_2 \text{ osarõhk } p_2 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P. \qquad (25)$$

Eespool toodud termilise dissotsiatsiooni võrrandite tuletamisel üks gaasi molekul dissotsieerus kaheks molekuliks. Üldjuhul, kui ühest molekulist tekib termilisel dissotsiatsioonil x molekuli, siis tasakaalus olevas süsteemis on moolide arv alljärgnev:

lähteaine moolide arv	$n_0(1-\alpha)$,
dissotsiatsiooni produktide moolide arv	$n_0 x\alpha$ ja
moolide üldarv	$n_0[1+(x-1)\alpha]$.

Sel juhtumil tuleb eespool toodud termilise dissotsiatsiooni võrrandites olev dissotsiatsiooni binoom $(1+\alpha)$ asendada $[1+(x-1)\alpha]$-ga. Clapeyron-Mendelejevi võrrand, kui termilisel dissotsiatsioonil tekib ühest molekulist x molekuli, on alljärgnev:

$$PV = n_0[1+(x-1)\alpha]RT. \qquad (26)$$

Näide 1. Leida gaasi maht normaaltingimustel, kui gaasi maht $-10°C$ ja $100\,000 \frac{N}{m^2}$ rõhul on 1,20 liitrit.

Antud ülesannet saab lahendada kahel viisil.

A. Kasutades Boyle-Mariotte'i-Gay-Lussaci ühendatud võrrandit (11), saame arvutada v_0.

$$v_0 = \frac{pvT_0}{p_0T} = \frac{100\,000 \cdot 1{,}20 \cdot 273}{101\,325 \cdot 263} = 1{,}23 \text{ liitrit.}$$

B. Lahendusvõte, mis ei vaja gaasi võrrandite täpset meelespidamist, on järgmine.

Gaas tuleb temperatuurilt $-10°$ C üle viia temperatuurile $0°$ C. Temperatuuri tõusmisel gaas paisub. Algtingimustel oleva gaasi maht tuleb korrutada temperatuuriteguriga, mis antud juhul on suurem kui üks ja mille annab absoluutsete temperatuuride jagatis, kus murru lugejas on suurem arv ja murru nimetajas väiksem arv.

$$\frac{273}{273-10} = \frac{273}{263}.$$

Gaas tuleb rõhult 100 000 $\frac{N}{m^2}$ üle viia rõhule 101 325 $\frac{N}{m^2}$. Rõhu suurenemisel gaasi maht väheneb. Algtingimustel oleva gaasi maht tuleb korrutada rõhuteguriga, mis antud juhul on väiksem kui üks ja mille annab rõhkude jagatis, kus väiksem arv on murru lugejas ja suurem arv murru nimetajas:

$$\frac{100\,000}{101\,325}.$$

Gaasi mahu leidmiseks normaaltingimustel tuleb algtingimustel oleva gaasi maht korrutada temperatuuri- ja rõhuteguriga.

$$v_0 = \frac{1{,}20 \cdot 273 \cdot 100\,000}{263 \cdot 101\,325} = 1{,}23 \text{ liitrit.}$$

Vastus: gaasi maht normaaltingimustel on 1,23 liitrit.

Näide 2. Õhk sisaldab mahuprotsentides keskmiselt 0,03% süsinikdioksiidi. Leida süsinikdioksiidi mass 50 m^3 õhus, mis on tingimustel 17° C ja 1,03 atm.

A. Ülesannet saab lahendada Clapeyron-Mendelejevi võrrandi (14) abil, avaldades sealt g.

$$g = \frac{pvM}{RT} = \frac{1{,}03 \cdot 50 \cdot 1000 \cdot 0{,}03 \cdot 44}{0{,}082 \cdot 290 \cdot 100} = 28{,}6 \text{ grammi.}$$

B. Mõtteliselt võime seda ülesannet lahendada järgmiselt: leiame süsinikdioksiidi moolide arvu (võrrand 10) ja süsinikdioksiidi massi leidmiseks korrutame seda süsinikdioksiidi molekulmassiga (võrrand **2a**).

Süsinikdioksiidi maht antud tingimustel on

$$\frac{50 \cdot 0{,}03}{100}\ \text{m}^3,$$

maht normaaltingimustel on

$$\frac{50 \cdot 0{,}03 \cdot 273 \cdot 1{,}03}{100 \cdot 290 \cdot 1}\ \text{m}^3,$$

süsinikdioksiidi moolide arv on

$$\frac{50 \cdot 1000 \cdot 0{,}03 \cdot 273 \cdot 1{,}03}{100 \cdot 290 \cdot 22{,}4}\ \text{mooli}$$

ja süsinikdioksiidi mass on

$$\frac{50 \cdot 1000 \cdot 0{,}03 \cdot 273 \cdot 1{,}03 \cdot CO_2}{100 \cdot 290 \cdot 22{,}4} = \frac{50 \cdot 1000 \cdot 0{,}03 \cdot 273 \cdot 1{,}03 \cdot 44}{100 \cdot 290 \cdot 22{,}4} = 28{,}6\ \text{g}.$$

Vastus: süsinikdioksiidi mass on 28,6 grammi.

Näide 3. Millise mahu omab 21,3 g kloori 25° C ja 780 torri juures?

A. Ülesande lahendamiseks saame kasutada Clapeyron-Mendelejevi võrrandit (14), avaldades sealt v.

$$v = \frac{gRT}{Mp} = \frac{21{,}3 \cdot 62\,400 \cdot 298}{Cl_2 \cdot 780} = \frac{21{,}3 \cdot 62\,400 \cdot 298}{71 \cdot 780} = 7152\ \text{cm}^3.$$

B. Mõtteliselt lahendame seda ülesannet järgmiselt: jagades kloori massi kloori molekulmassiga (võrrand 2) leiame kloori moolide arvu, korrutades seda 22,4-ga (võrrand 10), saame kloori mahu normaaltingimustel ja kloori mahu leidmiseks nõutud tingimustel korrutame saadud avaldist temperatuuri- ja rõhuteguriga.

Kloori moolide arv on

$$\frac{21{,}3}{Cl_2} = \frac{21{,}3}{71}\ \text{mooli},$$

kloori maht normaaltingimustel on

$$\frac{21{,}3 \cdot 22{,}4}{71}\ \text{liitrit}$$

ja kloori maht nõutud tingimustel on

$$\frac{21{,}3 \cdot 22{,}4 \cdot 298 \cdot 760}{71 \cdot 273 \cdot 780} = 7{,}15\ \text{liitrit}.$$

Vastus: kloori maht on 7,15 liitrit.

Näide 4. Leida gaasi molekulmass, kui 547 cm^3 gaasi 27° C ja 152 000 $\frac{N}{m^2}$ kaalub 3,30 g.

A. Ülesannet saab lahendada Clapeyron-Mendelejevi võrrandi abil, avaldades sealt M. Kasutades R väärtust SI süsteemi järgi, tuleb gaasi mass võtta kilogrammides ja gaasi maht kuupmeetrites, seega gaasi molekulmass on

$$M = \frac{gRT}{pv} = \frac{3{,}30 \cdot 10^{-3} \cdot 8314 \cdot 300}{152\,000 \cdot 547 \cdot 10^{-6}} = 99.$$

B. Mõtteliselt lahendame seda ülesannet järgmiselt. Kuna gaasi molekulmass on ühe mooli gaasi mass, siis arvutame esiteks gaasi moolide arvu (võrrand 10) ja jagades gaasi massi tema moolide arvuga (võrrand 2), saamegi ühe mooli gaasi massi, mis võrdub gaasi molekulmassiga.

Gaasi moolide arv on

$$\frac{0{,}547 \cdot 273 \cdot 152\,000}{290 \cdot 101\,325 \cdot 22{,}4} \text{ mooli}$$

ja gaasi molekulmass on

$$3{,}30 : \frac{0{,}547 \cdot 273 \cdot 152\,000}{290 \cdot 101\,325 \cdot 22{,}4} = \frac{3{,}30 \cdot 290 \cdot 101325 \cdot 22{,}4}{0{,}547 \cdot 273 \cdot 152\,000} = 99.$$

Vastus: gaasi molekulmass on 99.

Näide 5. Süsinikoksiidi ja süsinikdioksiidi üldrõhk on 1,10 atm ning süsinikdioksiidi osarõhk on 0,37 atm. Leida süsinikoksiidi kontsentratsioon gaasisegus massiprotsentides.

Kuna gaaside osarõhud suhtuvad teineteisesse nagu nende gaaside moolide arvud (võrrand 17), siis

$$\frac{n}{\Sigma n} = \frac{p}{P} = \frac{0{,}37}{1{,}10} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{CO}} = 0{,}336.$$

Eelnevast järeldub, et ühes moolis gaasisegus on 0,336 mooli süsinikdioksiidi ja 0,664 mooli süsinikoksiidi.

Süsinikdioksiidi mass ühes moolis segus on

$$0{,}336 \cdot CO_2 \text{ g},$$

süsinikoksiidi mass ühes moolis segus on

$$0{,}664 \cdot CO \text{ g}$$

ja ühe mooli gaasisegu mass on

$$0{,}336 \cdot CO_2 + 0{,}664 \cdot CO \text{ g}.$$

Süsinikoksiidi protsentuaalne sisaldus gaasisegus on

$$\frac{0{,}664 \cdot CO \cdot 100}{0{,}336 \cdot CO_2 + 0{,}664 \cdot CO} = \frac{0{,}664 \cdot 28 \cdot 100}{0{,}336 \cdot 44 + 0{,}664 \cdot 28} = 55{,}7\%.$$

Vastus: süsinikoksiidi on gaasisegus 55,7%.

Näide 6. Leida gaasi suhteline tihedus hapniku suhtes, kui 660 cm³ gaasi kaalub normaaltingimustel 2,915 g.

Gaasi suhtelise tiheduse leidmiseks tuleb võrrandi (18) järgi gaasi mass jagada sama mahu hapniku massiga.

660 cm³ hapniku mass normaaltingimustel on

$$\frac{0{,}660 \cdot O_2}{22{,}4} = \frac{0{,}660 \cdot 32}{22{,}4} = 0{,}943 \text{ g.}$$

Gaasi suhteline tihedus hapniku suhtes on

$$\frac{2{,}915}{0{,}943} = 3{,}09.$$

Vastus: gaasi suhteline tihedus hapniku suhtes on 3,09.

Näide 7. 100°C ja 760 torri juures on dilämmastiktetroksiid dissotsieerunud 87,8%.

a. Leida dilämmastiktetroksiidi ja lämmastikdioksiidi osarõhud.

b. Leida 10 g gaasisegu maht.

c. Leida gaaside kontsentratsioon segus mooli/*l*.

a. Gaaside osarõhud leiame võrrandi (25) abil.

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P = \frac{1-0{,}878}{1+0{,}878} \cdot 760 = 49{,}4 \text{ torri.}$$

$$p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha} \cdot P = \frac{2 \cdot 0{,}878}{1+0{,}878} \cdot 760 = 710{,}6 \text{ torri.}$$

b. Gaasisegu mahu leiame võrrandi (24) abil, avaldades sealt V.

$$V = \frac{n_0(1+\alpha)RT}{P} = \frac{10 \cdot (1+0{,}878) \cdot 62\,400 \cdot 373}{N_2O_4 \cdot 760} = \frac{10 \cdot 1{,}878 \cdot 62\,400 \cdot 373}{92 \cdot 760} = 6{,}24 \text{ } l.$$

c. N_2O_4 moolide arv gaasisegus on $n_0(1-\alpha)$ ja
NO_2 „ „ „ „ $2\alpha n_0$, siit
N_2O_4 kontsentratsioon on

$$\frac{n_0(1-\alpha)}{V} = \frac{10(1-0{,}878)}{N_2O_4 \cdot 6{,}24} = \frac{10 \cdot 0{,}122}{92 \cdot 6{,}24} = 0{,}00212 \text{ mooli/}l.$$

NO_2 kontsentratsioon on

$$\frac{n_0 2\alpha}{V} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 0{,}878}{N_2O_4 \cdot 6{,}24} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 0{,}878}{92 \cdot 6{,}24} = 0{,}0306 \text{ mooli/}l.$$

Lahendada võib ka järgmiselt, valemeid kasutamata.

a. Võtame lähteainet N_2O_4 100 mooli, millest on dissotsieerunud antud tingimustel 87,8 mooli. Dissotsieerumata N_2O_4 moolide arv antud tingimustel on 12,2 mooli. Reaktsiooni võrrandist

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

näeme, et ühest moolist N_2O_4-st tekib kaks mooli NO_2, seega antud tingimustel on NO_2 moolide arv $2 \cdot 87{,}8 = 175{,}6$ mooli. Üldmoolide arv tasakaalus olevas süsteemis võrdub N_2O_4 ja NO_2 moolide arvu summaga, seega üldmoolide arv on

$$12{,}2 + 175{,}6 = 187{,}8 \text{ mooli.}$$

Kuna gaasi osarõhk suhtub üldrõhusse nagu gaasi moolide arv üldmoolide arvusse, siis N_2O_4 osarõhk on

$$\frac{12{,}2 \cdot 760}{187{,}8} = 49{,}4 \text{ torri}$$

ja NO_2 osarõhk on

$$\frac{175{,}6 \cdot 760}{187{,}8} = 710{,}6 \text{ torri.}$$

b. Lähteaine N_2O_4 moolide arv on

$$\frac{10}{N_2O_4} \text{ mooli,}$$

mille maht antud tingimustel oleks

$$\frac{10 \cdot 22{,}4 \cdot 373 \cdot 760}{N_2O_4 \cdot 273 \cdot 760}\ l.$$

Kuna moolide arv dissotsiatsioonil suureneb 1,878 korda, siis ka segu lõppmaht antud tingimustel suureneb sama arv korda, seega segu lõppmaht tasakaalus olevas süsteemis on

$$\frac{10 \cdot 22{,}4 \cdot 373 \cdot 760 \cdot 1{,}878}{N_2O_4 \cdot 273 \cdot 760} = 6{,}24\ l.$$

c. Lähtudes 100 moolist N_2O_4-st leiame, et tasakaalus olev süsteem sisaldab 12,2 mooli N_2O_4 ja 175,6 mooli NO_2 ning moolide üldarv on 187,8.

187,8 mooli maht antud tingimustel on

$$\frac{187{,}8 \cdot 22{,}4 \cdot 373}{273} = 5748 \text{ liitrit.}$$

N_2O_4 kontsentratsioon on

$$\frac{12{,}2}{5748} = 0{,}00212 \text{ mooli}/l$$

ja NO_2 kontsentratsioon on

$$\frac{175.6}{5748} = 0{,}0306 \text{ mooli}/l.$$

Vastus: a. N_2O_4 osarõhk on 49,4 torri ja NO_2 osarõhk on 710,6 torri.
b. Gaasisegu maht on 6,24 liitrit.
c. N_2O_4 kontsentratsioon on 0,00212 mooli/l ja NO_2 „ „ 0,0306 mooli/l.

ÜLESANDED

365. Terasballoon on täidetud gaasiga 18 °C juures 150 atmosfääri rõhul. Kui kõrgele võib ballooni temperatuuri tõsta, kui ballooni kriitiline rõhk on 300 atmosfääri?

366. Gaas, temperatuuril 20 °C ja rõhul 760 torri, suruti kokku poole ruumalani, temperatuuri tõsteti 60 °C-ni. Arvutada gaasi rõhk.

367. Antud on 2 liitrit gaasi 775 torri ja 125 °C juures. Leida gaasi maht 755 torri ja 85 °C juures.

368. Antud on 40 m^3 gaasi 17 °C ja 106 000 $\frac{N}{m^2}$ rõhul. Arvutada gaasi kilomoolide arv.

369. Vaakuumtoru maht on 150 cm^3. 15 °C juures on rõhk torus 10^{-6} torri. Arvutada gaasi molekulide arv vaakuumtorus.

370. Antud on 5 liitrit kloori normaaltingimustel. Arvutada kloori maht ja mass −10 °C ja 870 torri juures.

371. 20-liitrises balloonis on vesinik 12 °C ja 125 atmosfääri juures. Arvutada balloonis asuva vesiniku mass.

372. Arvutada ühe liitri hapniku ja neooni mass normaaltingimustel.

373. Arvutada 7 g-aatomi lämmastiku maht ja mass 21 °C ja 1,4 atmosfääri juures.

374. Arvutada 20 l õhu mass grammides 15 °C ja 770 torri juures, kui õhu tihedus nt. on 0,001293 Mg/m^3.

375. 1,724 g gaasi maht 17 °C ja 780 torri juures on 624 cm^3. Arvutada gaasi molekulmass.

376. 0,739 g orgaanilise ühendi, empiirilise valemiga $(CH)_x$, maht 127 °C ja 720 torri juures on 328 cm^3. Arvutada orgaanilise ühendi molekulmass ja valem.

377. Arvutada gaasi molekulmass, kui 0,510 g gaasi maht 21,4 °C ja 98 000 $\frac{N}{m^2}$ rõhul on 750 cm^3.

378. Arvutada metalli ekvivalentmass, kui 1,28 g metalli reageerimisel veega tekkis 380 cm^3 vesinikku 21 °C ja 784 torri juures.

379. a cm^3 gaasi b atmosfääri ja c °C juures kaalub d grammi. Arvutada gaasi molekulmass M.

380. Veega täidetud gasomeetrisse koguti 2 liitrit gaasi tingi-

mustel 14 °C ja 750 torri. Arvutada kuiva gaasi maht normaaltingimustel, kui veeauru osarõhk 14 °C juures on 12 torri.

381. Veega täidetud gasomeetrisse koguti 500 cm^3 vesinikku 22 °C ja 743 torri juures. Arvutada kuiva vesiniku mass, kui veeauru osarõhk samal temperatuuril on 19,6 torri.

382. 9-liitrine nõu sisaldab 0,2 g vesinikku ja 5,6 g lämmastikku 24 °C juures. Arvutada gaasi üldrõhk ja vesiniku osarõhk.

383. 10-liitrine nõu sisaldab vesinikku ja heeliumi 15 °C ja 780 torri juures. Leida heeliumi mass, kui nõus on 0,5 g vesinikku.

384. Arvutada hapniku ja lämmastiku osarõhud õhus, mis sisaldab mahuprotsentides 78,03% lämmastikku ja 20,99% hapnikku, kui õhurõhk on 101 325 $\frac{N}{m^2}$.

385. Elavhõbeda aururõhk on 20 °C juures 0,0012 torri. Mitu milligrammi elavhõbedat hingab inimene endasse kaheksatunnise tööpäeva kestel, arvestades inimese õhutarvidusega 3 liitrit minutis? Elavhõbeda aur on üheaatomiline.

386. Aurukatel tarvitab tunnis 10 megagrammi vett. Arvutada katla aurutoodang (m^3/tunnis), kui saadud aur on 170 °C ja 7,8 atmosfääri juures.

387. 5%-lise süsinikdioksiidi sisaldusega õhk on inimesele lämmatav. Inimene eraldab normaalselt 10 minuti kestel 5 g süsinikdioksiidi ja hingaku ta samaaegselt sisse sama maht hapnikku. Kui kaua võib inimene 15 °C ja 1 atm rõhul viibida 10 m^3-ses hermeetiliselt suletud ruumis eeldusel, et õhk alguses süsinikdioksiidi ei sisaldanud?

388. Millisel rõhul $\left(\frac{N}{m^2}\right)$ kaalub üks liiter süsinikdioksiidi 0 °C juures üks gramm?

389. Õhk sisaldagu mahuliselt 21% hapnikku, 78% lämmastikku ja 1% argooni. Arvutada õhu koostis massiprotsentides.

390. Mitu korda (20 °C ja 770 torri juures) on kloor raskem õhust?

391. Milline gaas on raskem ja mitu korda:
a. hapnik või lämmastik,
b. õhk või süsinikoksiid,
c. süsinikdioksiid või kloor?

392. Olgu gaasi A suhteline tihedus gaasi B suhtes G_1 ja gaasi B suhteline tihedus gaasi C suhtes G_2. Arvutada gaasi A suhteline tihedus gaasi C suhtes.

393. Arvutada gaasi molekulmass, kui gaasi suhteline tihedus vesiniku suhtes on 77.

394. Mitu väävli aatomit sisaldab gaasilise väävli molekul, kui
a. 500 °C juures on gaasilise väävli suhteline tihedus õhu suhtes 6,55 ja
b. 1100 °C juures 2,2?

395. Suhtelise tiheduse kaudu leiti joodi keskmiseks molekulmassiks 190,5. Leida joodi dissotsiatsiooniaste katse temperatuuril.

396. Kui suur on joodi aatomite osarõhk joodi aurus 800 °C ja 1 atm üldrõhu juures, kui dissotsiatsiooniaste on 5,3%?

397. Katsel leiti, et 1100 °C ja 1 atm rõhul on joodi molekulidest dissotsieerunud 33,2%. Arvutada dissotsieerunud ja dissotsieerumata osakeste osarõhud.

398. Arvutada broomi dissotsiatsiooniaste, kui 1570 °C juures tema suhteline tihedus õhu suhtes on 3,68.

399. Katsel leiti, et joodi suhteline tihedus õhu suhtes erinevatel temperatuuridel on järgmine:

800 °C — 8,34
1000 °C — 7,41
1200 °C — 5,97
1600 °C — 4,50

Arvutada dissotsieerunud joodi protsent igal temperatuuril.

400. Katsel leiti, et 1,2 g joodi rõhk 500 cm^3 nõus 1200 °C juures on 1284 torri. Arvutada joodi dissotsiatsiooniaste.

401. Ammooniumkarbamaat ($H_4N-CO_2-NH_2$) laguneb kuumutamisel ammoniaagiks ja süsinikdioksiidiks. Arvutada ammooniumkarbamaadi dissotsiatsiooniaste, kui 2,5 g täielikult gaasistunud aine maht 0,97 atm ja 200 °C juures on 3,8 liitrit.

402. Katsel leiti, et 1108 °C ja 102 000 $\frac{N}{m^2}$ rõhul on vesinikjodiidi termilisel dissotsiatsioonil tekkinud vesiniku osarõhk 386,6 $\frac{N}{m^2}$. Leida vesinikjodiidi dissotsiatsiooniaste.

403. Süsinikdioksiid dissotsieerub kõrgemal temperatuuril süsinikoksiidiks ja hapnikuks. Leida süsinikdioksiidi dissotsiatsiooniaste 1 atm rõhul ja 2227 °C juures, kui termilisel dissotsiatsioonil tekkinud hapniku osarõhk on katse andmetel 55,6 torri.

404. Kui suur on veeauru dissotsiatsiooniaste, kui 1 atm ja 2227 °C juures gaaside suhteline tihedus õhu suhtes on 0,61?

VII PEATÜKK

KEEMILISEST REAKTSIOONIST OSAVÕTVATE GAASIDE ARVUTAMINE

Põhimõtteliselt toimub ülesannete lahendamine analoogilisest II peatükis käsitletud moolarvutusega. Lisaks tuleb arvutamine mooli mahuga, et arvutada gaasi mahtu, kus

$$\text{gaasi maht} = \frac{\text{gaasi mass} \cdot 22{,}4}{\text{gaasi molekulmass}}$$

ja gaasi massi, kus

$$\text{gaasi mass} = \frac{\text{gaasi maht} \cdot \text{gaasi molekulmass}}{22{,}4}.$$

Ülaltoodud võrrandites on gaasi maht normaaltingimustel.

Kuna kõikidest põlemisreaktsioonidest võtavad osa gaasid, siis vaatleme neid reaktsioone lähemalt.

Põlemine on ainete intensiivne reageerimine hapnikuga, mille puhul eraldub soojust ja valgust. Tehnikas vajaliku soojusenergia saamiseks kasutatakse mitmesuguseid tahkeid, vedelaid ja gaasilisi aineid, mida nimetatakse kütusteks. Kütuste peamisteks koostiselementideks on süsinik ja vesinik ning vähemal määral väävel, hapnik, lämmastik ja anorgaanilised ained. Anorgaanilised ained jäävad põlemisel alles, moodustades tuha.

Süsiniku täielikul põlemisel tekib süsinikdioksiid, vesiniku põlemisel vesi ja väävli põlemisel vääveldioksiid. Lämmastik eraldub kütuste põlemisel vaba lämmastikuna.

Kütuste põletamisel kolletes kasutatakse, eriti tahkete kütuste puhul, õhku rohkem kui seda teoreetiliselt täielikuks põletamiseks vaja oleks. Liigõhu hulka väljendatakse liigõhuteguriga α.

$$\alpha = \frac{\text{tegelik õhu hulk}}{\text{teoreetiliselt vajalik õhu hulk}}. \qquad (27)$$

Näide 1. Mitu liitrit vesinikku 15° C ja 750 torri juures on vaja, et raud(II, III)oksiidi redutseerimisel vesinikuga saada 100 g rauda? Vesinikku on vaja võtta 150%-lises ülehulgas.

Reaktsiooni võrrand:

$$Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

Võrrandist näeme, et 3 g-aatomi raua saamiseks on vaja võtta 4 mooli vesinikku. Ühe g-aatomi raua saamiseks kulub $\frac{4}{3}$ mooli vesinikku.

Raua g-aatomite arv on

$$\frac{100}{Fe} \text{ g-aatomit,}$$

vesiniku moolide arv on

$$\frac{100 \cdot 4}{Fe \cdot 3} \text{ mooli,}$$

vesiniku maht normaaltingimustel on

$$\frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4}{Fe \cdot 3} \text{ liitrit}$$

ja vesiniku maht 15 °C ja 750 torri juures on

$$\frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4 \cdot 288 \cdot 760}{Fe \cdot 3 \cdot 273 \cdot 750} \text{ liitrit.}$$

Kuna vesinikku on vaja võtta 150%-lises ülehulgas, siis vesiniku maht on

$$\frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4 \cdot 288 \cdot 760 \cdot 250}{Fe \cdot 3 \cdot 273 \cdot 750 \cdot 100} = \frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4 \cdot 288 \cdot 760 \cdot 250}{55{,}8 \cdot 3 \cdot 273 \cdot 750 \cdot 100} = 143 \text{ liitrit.}$$

Vastus: vesinikku tuleb võtta 143 liitrit.

Näide 2. Kui palju 75%-lise puhtusega kaltsiumkarbiidi (CaC_2) tuleb võtta, et saada 150 liitrit etüüni (C_2H_2) 20 °C ja 770 torri juures?

Reaktsiooni võrrand:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

Võrrandist näeme, et ühe mooli etüüni saamiseks tuleb võtta üks mool kaltsiumkarbiidi. Etüüni moolide arvu leiame tema mahu (normaaltingimustel) jagamise teel mooli mahuga (võrrand 10).

Etüüni maht normaaltingimustel on

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770}{293 \cdot 760} \text{ liitrit}$$

ja etüüni moolide arv, mis võrdub kaltsiumkarbiidi moolide arvuga, on

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4} \text{ mooli.}$$

Kaltsiumkarbiidi mass on

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770 \cdot CaC_2}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4} \text{ grammi.}$$

Kuna kaltsiumkarbiid on 75%-lise puhtusega, siis tuleb teda võtta rohkem, seega vajaliku kaltsiumkarbiidi mass on

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770 \cdot CaC_2 \cdot 100}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 75} = \frac{150 \cdot 273 \cdot 770 \cdot 64 \cdot 100}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 75} = 540 \text{ grammi.}$$

Vastus: kaltsiumkarbiidi tuleb võtta 540 grammi.

Näide 3. Mitu grammi 60%-list väävelhapet võib saada 50 liitri vääveldioksiidi ja 20 liitri hapniku segust? Gaasid on temperatuuril 70° C ja rõhul 740 torri. Reaktsioonil tekkinud vääveltrioksiid juhitakse vette.

Reaktsiooni võrrandid:

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Esimesest reaktsiooni võrrandist näeme, et ühe mooli vääveldioksiidiga reageerib pool mooli hapnikku. Kuna gaasidel võrdsetel tingimustel moolide mahud on võrdsed, siis ka ühe mahuühiku vääveldioksiidiga reageerib pool mahuühikut hapnikku. Seega 50 liitri vääveldioksiidiga reageeriks 25 liitrit hapnikku. Ülesandes on hapniku maht 20 liitrit, seega vähem kui läheks vaja 50 liitri vääveldioksiidiga reageerimiseks. Järelikult reageerib segus olev hapnik täielikult ja osa vääveldioksiidi jääb reageerimata.

Nii kulgeb reaktsioon 40 liitri vääveldioksiidi ja 20 liitri hapniku vahel ning saadakse 40 liitrit vääveltrioksiidi.

Vääveltrioksiidi maht normaaltingimustel on

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740}{343 \cdot 760} \text{ liitrit}$$

ja vääveltrioksiidi moolide arv, mis võrdub väävelhappe moolide arvuga, on

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4} \text{ mooli.}$$

Väävelhappe mass on

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740 \cdot H_2SO_4}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4} \text{ grammi}$$

ja 60%-lise väävelhappe mass on

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740 \cdot H_2SO_4 \cdot 100}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 60} = \frac{40 \cdot 273 \cdot 740 \cdot 98{,}1 \cdot 100}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 60} = 226 \text{ grammi.}$$

Vastus: väävelhapet võib saada 226 grammi.

Näide 4. Valgustusgaas sisaldab mahuprotsentides 48% vesinikku, 36% metaani, 2% eteeni, 10% süsinikoksiidi, 3% lämmastikku ja 1% süsinikdioksiidi.

a. Leida 1 m³ valgustusgaasi täielikuks põletamiseks vajaliku õhu hulk.

b. Leida kuiva suitsugaasi protsentuaalne koostis.

c. Leida kuiva suitsugaasi protsentuaalne koostis, kui põletati liigõhuteguriga 1,2. Õhus on mahuliselt 20% hapnikku.

a. Põlemine toimub reaktsiooni võrrandite järgi:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$$

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

1 m³ valgustusgaasis oleva üksiku gaasi maht on

vesinikku	0,48 m³,
metaani	0,36 m³,
eteeni	0,02 m³,
süsinikoksiidi	0,10 m³,
lämmastikku	0,03 m³,
süsinikdioksiidi	0,01 m³.

Reaktsiooni võrranditest näeme, et ühe mahuosa vesinikuga reageerib pool mahuosa hapnikku, ühe mahuosa metaaniga kaks mahuosa hapnikku, ühe mahuosa eteeniga kolm mahuosa hapnikku ja ühe mahuosa süsinikoksiidiga pool mahuosa hapnikku.

1 m³ valgustusgaasi põletamiseks vajaliku hapniku hulk on

$$0{,}48 \cdot \frac{1}{2} + 0{,}36 \cdot 2 + 0{,}02 \cdot 3 + 0{,}10 \cdot \frac{1}{2} = 1{,}07 \text{ m}^3.$$

Põletamiseks vajaliku õhu hulk on

$$\frac{1,07 \cdot 100}{20} = 5,35 \text{ m}^3.$$

b. Suitsugaas koosneb gaasidest, mis eralduvad kütuse põlemisel. Antud juhul sisaldab suitsugaas süsinikdioksiidi ja lämmastikku. Reaktsiooni võrranditest näeme, et ühe mahuosa metaani põlemisel tekib üks mahuosa süsinikdioksiidi, ühe mahuosa eteeni põlemisel kaks mahuosa süsinikdioksiidi ja ühe mahuosa süsinikoksiidi põlemisel üks mahuosa süsinikdioksiidi.

1 m³ gaasi põlemisel suitsugaasis sisalduva süsinikdioksiidi maht on

$$0,36 + 0,02 \cdot 2 + 0,10 + 0,01 = 0,51 \text{ m}^3.$$

Suitsugaasis sisalduva lämmastiku maht võrdub valgustusgaasis oleva lämmastiku mahu ja õhus sisalduva lämmastiku mahu summaga:

$$0,03 + \frac{5,35 \cdot 80}{100} = 4,31 \text{ m}^3.$$

Protsentuaalselt sisaldab suitsugaas süsinikdioksiidi

$$\frac{0,51 \cdot 100}{0,51 + 4,31} = 10,6\%$$

ja lämmastikku

$$\frac{4,31 \cdot 100}{0,51 + 4,31} = 89,4\%.$$

c. Liigõhus sisalduv hapnik ja lämmastik väljuvad koldest suitsugaasi koosseisus. Liigõhuteguri 1,2 puhul on liigõhu hulk 0,2 osa teoreetilisest õhuhulgast.

Liigõhu maht on

$$5,35 \cdot 0,2 = 1,07 \text{ m}^3.$$

Võetud liigõhus on hapnikku

$$\frac{1,07 \cdot 20}{100} = 0,214 \text{ m}^3$$

ja lämmastikku

$$\frac{1,07 \cdot 80}{100} = 0,856 \text{ m}^3.$$

Liigõhus sisalduva lämmastiku mahule lisandub punktis b. arvutatud lämmastiku maht (lämmastiku maht, mis eraldus koldest teoreetilise õhuhulgaga põletamisel), seega lämmastiku üldmaht on

$$0,856 + 4,31 = 5,166 \text{ m}^3.$$

Liigõhuga põletamisel jääb süsinikdioksiidi maht endiseks. Liigõhuga põletamisel on kuiva suitsugaasi maht

$$0{,}214+5{,}166+0{,}510=5{,}89\ m^3.$$

Protsentuaalselt sisaldab suitsugaas

hapnikku	3,63%,
lämmastikku	87,71% ja
süsinikdioksiidi	8,66%.

Vastus: a. Põletamiseks vajaliku õhu hulk on 5,35 m^3.
b. Suitsugaas sisaldab 10,6% süsinikdioksiidi ja 89,4% lämmastikku.
c. Suitsugaas sisaldab 3,63% hapnikku, 87,71% lämmastikku ja 8,66% süsinikdioksiidi.

Näide 5. Eesti põlevkivi orgaaniline osa sisaldab massiprotsentides keskmiselt 76,6% süsinikku, 9,2% vesinikku, 2,0% väävlit, 0,4% lämmastikku ja 11,8% hapnikku. Kui palju õhku kulub 1 kg põlevkivi täielikuks põletamiseks, kui põletati liigõhuteguriga 1,6 ja põlemisõhk sisaldab 21% hapnikku? Põlevkivi sisaldab orgaanilist osa 50%.

Reaktsiooni võrrandid:

$$C + O_2 = CO_2$$
$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$
$$S + O_2 = SO_2$$

Ülesande lahendamisel tuleb hapniku kulu (otstarbekohane moolides) iga elemendi kohta eraldi välja arvutada.

1 kg põlevkivi sisaldab süsinikku $\frac{0{,}5 \cdot 76{,}6}{100}$ kg, vesinikku $\frac{0{,}5 \cdot 9{,}2}{100}$ kg ja väävlit $\frac{0{,}5 \cdot 2}{100}$ kg.

Süsiniku kg-aatomite arv, mis võrdub hapniku kilomoolide arvuga, on

$$\frac{0{,}5 \cdot 76{,}6}{100 \cdot C}\ \text{kg-aatomit.}$$

Vesiniku kilomoolide arv on

$$\frac{0{,}5 \cdot 9{,}2}{100 \cdot H_2}\ \text{kilomooli}$$

ning vesiniku põletamiseks vajaliku hapniku kilomoolide arv on

$$\frac{0{,}5 \cdot 9.2}{100 \cdot H_2 \cdot 2}\ \text{kilomooli.}$$

Väävli kg-aatomite arv, mis võrdub hapniku kilomoolide arvuga, on

$$\frac{0{,}5 \cdot 2}{100 \cdot S} \text{ kg-aatomit.}$$

Hapniku kilomoolide arv, mis kulus süsiniku, vesiniku ja väävli põletamiseks, on

$$\left(\frac{76{,}6}{C} + \frac{9{,}2}{H_2 \cdot 2} + \frac{2}{S}\right) \frac{0{,}5}{100} \text{ kilomooli.}$$

Kütuses oleva hapniku arvel väheneb põletamiseks vajaliku hapniku hulk. Kütuses oleva hapniku kilomoolide arv on

$$\frac{0{,}5 \cdot 11{,}8}{100 \cdot O_2} \text{ kilomooli.}$$

Põlevkivi põletamiseks vajaliku hapniku kulu kilomoolides on

$$\left(\frac{76{,}6}{C} + \frac{9{,}2}{H_2 \cdot 2} + \frac{2{,}0}{S} - \frac{11{,}8}{O_2}\right) \frac{0.5}{100} \text{ kilomooli.}$$

Arvestades kilomooli mahuga 22,4 m³, liigõhuteguriga 1,6 ja õhus oleva hapniku protsendiga 21%, saame põlevkivi põlemisõhu hulgaks:

$$\left(\frac{76{,}6}{C} + \frac{9{,}2}{H_2 \cdot 2} + \frac{2{,}0}{S} - \frac{11{,}8}{O_2}\right) \frac{0{,}5 \cdot 22{,}4 \cdot 1{,}6 \cdot 100}{21} =$$

$$= \left(\frac{76{,}6}{12} + \frac{9{,}2}{2 \cdot 2} + \frac{2{,}0}{32{,}1} - \frac{11{,}8}{32}\right) \frac{0{,}5 \cdot 22{,}4 \cdot 1{,}6 \cdot 100}{21} = 7{,}15 \text{ m}^3.$$

Vastus: põlevkivi põletamiseks kulub 7,15 m³ õhku.

Näide 6. Kui palju õhku kulub 0,5 kg dietüüleetri ($C_2H_5OC_2H_5$) täielikuks põletamiseks, kui õhk sisaldab 21% hapnikku?

Reaktsiooni võrrand:

$$C_2H_5OC_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$$

Dietüüleetri kilomoolide arv on

$$\frac{0{,}5}{C_2H_5OC_2H_5} \text{ kilomooli,}$$

mille põletamiseks vajaliku hapniku kilomoolide arv on

$$\frac{0{,}5 \cdot 6}{C_2H_5OC_2H_5} \text{ kilomooli.}$$

Hapniku maht on

$$\frac{0{,}5 \cdot 6 \cdot 22{,}4}{C_2H_5OC_2H_5} \text{ m}^3$$

ja õhu maht on

$$\frac{0{,}5 \cdot 6 \cdot 22{,}4 \cdot 100}{C_2H_5OC_2H_5 \cdot 21} = \frac{0{,}5 \cdot 6 \cdot 22{,}4 \cdot 100}{74 \cdot 21} = 4{,}32 \text{ m}^3.$$

Vastus: dietüüleetri põletamiseks kulub 4,32 m³ õhku.

Näide 7. Suletud nõus asuva süsinikoksiidi ja hapniku segu süüdati, seejuures põles kogu süsinikoksiid süsinikdioksiidiks. Nõu jahutamisel algtemperatuurini leiti, et rõhk nõus oli alanenud 750 torrilt 608 torrini. Leida süsinikoksiidi mahuprotsent nõus enne põlemist.

Lahendusvõte a. Olgu enne põletamist gaasi moolide üldarv N ja süsinikoksiidi moolide arv n.

Reaktsiooni võrrand:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$$

$$n \quad \frac{1}{2}n \quad n$$

Põlemise tagajärjel kadus reaktsiooninõust n mooli süsinikoksiidi ja $\frac{1}{2}n$ mooli hapnikku, samaaegselt tekkis n mooli süsinikdioksiidi. Pärast põlemist on gaasi moolide arv

$$N - n - \frac{1}{2}n + n = N - \frac{1}{2}n.$$

Konstantse mahu ja temperatuuri puhul on gaasi rõhk võrdeline gaasi moolide arvuga, seega

$$\frac{N - {}^1/_2 n}{N} = \frac{608}{750}.$$

Kuna gaasidel mooliprotsent võrdub mahuprotsendiga, siis võrrandi lahend $\frac{n}{N} \cdot 100$ annab meile vastuse mahuprotsentides.

$$\frac{n}{N} \cdot 100 = 37{,}9 \text{ mahuprotsenti.}$$

Lahendusvõte b. Eelmise lahendusvõtte põlemisvõrrandist näeme, et rõhu langus $750 - 608 = 142$ torri on tingitud $\frac{1}{2}n$ mooli hapniku kadumisest reaktsiooni segust. Reaktsiooni võrrandist näeme, et n mooli (s. t. süsinikoksiidi) gaasi osarõhk nõus peab olema kaks korda suurem kui rõhu langus, seega

$$142 \cdot 2 = 284 \text{ torri.}$$

Süsinikoksiidi mahuprotsent nõus on

$$\frac{284 \cdot 100}{750} = 37{,}9\%.$$

Vastus: süsinikoksiidi mahuprotsent nõus on 37,9%.

ÜLESANDEID

405. Vee elektrolüüsil tekkis normaaltingimustel 400 cm^3 hapnikku. Mitu grammi vett elektrolüüsus?

406. Veeauru maht 7 atm ja 150 °C juures on 50 m^3. Mitu kilogrammi vett aurustati?

407. Mitu grammi raud(II, III)oksiidi saab redutseerida rauaks 150 liitri vesinikuga, kui vesiniku kadu on 45%?

408. Mitu liitrit vesinikku võib 745 torri ja 20 °C juures saada 15 liitrist arsiinist (AsH_3), mis on 10 °C ja 770 torri juures?

409. 0,55 g tinast ja tsingist koosneva sulami reageerimisel soolhappega tekkis 145 cm^3 vesinikku. Leida sulami protsentuaalne koostis.

410. Mitu liitrit paukgaasi tekib ühe mooli vee elektrolüüsil?

411. Mitu liitrit gaasi (normaalrõhul) tekib 0,5 g ammooniumvesinikkarbonaadi kuumutamisel 200 °C-ni?

412. Kaltsiumkloriidi ühinemisel ammoniaagiga tekib kaltsiumkloriid-8-ammoniaak ($CaCl_2 \cdot 8NH_3$). Mitu liitrit ammoniaaki ühineb 10 g kaltsiumkloriidiga?

413. Mitu liitrit vesinikku rõhul 0,1 meganjuuton/m^2 ja 20 °C juures on vaja, et raud(II)oksiidist saada 100 g rauda, kui saagis on 62%?

414. Mitu liitrit vesinikku 25 °C ja 770 torri juures on vaja võtta 5 g raud(III)oksiidi redutseerimiseks metalliliseks rauaks, kui vesiniku kadu reaktsioonil on 36%?

415. 120 g 3%-list naatriumkarbonaadilahust käsitleti 20%-lise soolhappega. Leida eraldunud süsinikdioksiidi maht 18 °C ja 780 torri juures.

416. Mitu liitrit hapnikku 25 °C ja 1,2 atm juures võib saada 10 g 95%-lise kaaliumkloraadi kuumutamisel, kui kaod protsessil on 8%?

417. Mitu kuupsentimeetrit vesinikku tekib 780 torri ja 18 °C juures 5 g magneesiumi reageerimisel soolhappega?

418. Mitu liitrit vesinikku tekib 15 g sulami (sisaldab 57% magneesiumi ja 43% alumiiniumi) käsitlemisel soolhappega?

419. Mitu liitrit kloori on vaja 35 g fosfor(III)kloriidi üleviimiseks fosfor(V)kloriidiks?

420. Mitu liitrit kloori tuleb võtta, et 10 g raud(II)kloriidist saada raud(III)kloriidi?

421. Baariumperoksiid laguneb kuumutamisel hapnikuks ja baariumoksiidiks. Mitu grammi 82%-list baariumperoksiidi on vaja võtta, et saada 25 liitrit hapnikku 12 °C ja 759 torri juures?

422. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi tekib 0,5 megagrammi 90%-lise kaltsiumkarbonaadi sisaldusega paekivi kuumutamisel?

423. Mitu liitrit etüüni (C_2H_2) 20 °C ja 765 torri juures võib saada 20 g 90%-lisest kaltsiumkarbiidist, kui kaod protsessil on 20%?

424. Naatriumvesinikkarbonaati saab süsinikdioksiidi juhtimisel niiskesse naatriumkarbonaati. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi tuleb 15 °C ja 750 torri juures võtta 10 kg naatriumvesinikkarbonaadi saamiseks, kui kaod protsessil on 22%?

425. Ammooniumkarbonaat laguneb kuumutamisel ammoniaagiks, süsinikdioksiidiks ja veeks. Leida 1 g ammooniumkarbonaadi kuumutamisel saadavate gaaside maht 180 °C ja 780 torri juures.

426. Tehniline raud(II)sulfiid sisaldab lisandina 5% rauda. Leida 120 g tehnilisest raud(II)sulfiidist soolhappe toimel eraldunud gaaside maht 20 °C ja 740 torri juures. Leida eraldunud gaaside mahu- ja massiprotsendid.

427. Mitu liitrit vääveltrioksiidi 18 °C ja 770 torri juures on vaja 1 kg 50%-lise väävelhappe saamiseks?

428. Mitu kilogrammi 30%-list lämmastikhapet võib saada 10 m^3 gaasilisest ammoniaagist katalüütilisel protsessil, kui protsessi saagis on 95%?

429. Mitu liitrit süsinikdioksiidi tekib 2 kg suhkru ($C_{12}H_{22}O_{11}$) alkoholkäärimisel? Võrrandi kirjutamisel võtta lähteaineteks suhkur ja vesi.

430. Mitu liitrit kloori võib saada soolhappe toimel 50 g kaaliumkloraadisse?

431. Joodist tekib kloorivee toimel vesinikjodaat (HIO_3). Mitu liitrit kloori on 25 °C ja 768 torri juures vaja võtta 20 g vesinikjodaadi saamiseks, kui protsessi saagis on 85%?

432. 1,2,3-propaantriüültrinitraadi (nitroglütseriini) valem on $C_3H_5O_9N_3$. Mitu kuupmeetrit gaasi tekib 1 kg 1,2,3-propaantriüültrinitraadi plahvatamisel, kui plahvatustemperatuur on 2000 °C, rõhk 1 atm ja plahvatusproduktideks on veeaur, süsinikdioksiid, lämmastik ja hapnik?

433. Kaaliumpermanganaadist tekib soolhappe toimel kaaliumkloriid, mangaan(II)kloriid, kloor ja vesi. Mitu liitrit kloori tekib 79 g kaaliumpermanganaadist, kui kaod protsessil on 12%?

434. Tsingist tekib kindla kontsentratsiooniga lämmastikhappe toimel dilämmastikoksiid. Mitu liitrit dilämmastikoksiidi tekib 9,81 g tsingist, kui kaod protsessil on 20%?

435. 140 cm^3 süsinikoksiidi põletati 60 cm^3 hapnikuga. Leida tekkinud süsinikdioksiidi maht ja mass, kui gaasid on normaaltingimustel.

436. Mitu grammi joodi tekib, kui lahusest, mis sisaldab 13,8 g kaaliumjodiidi, juhtida läbi 1 liiter kloori nt.?

437. Mitu grammi 36%-list soolhapet on võimalik saada 20 liitri kloori ja 18 liitri vesiniku segust (gaasid on 20 °C ja 768 torri juures), kui saagis on 85%?

438. Mitu grammi 80%-list väävelhapet võib saada 20 liitri vääveldioksiidi ja 15 liitri hapniku segust (mõlemad gaasid on 30 °C ja 785 torri juures), kui kaod protsessil on 30%?

439. Mitu grammi 45%-list väävelhapet saab valmistada 30 liitri vääveldioksiidi segust 12 liitri hapnikuga (mõlemad gaasid on 15° C ja 763 torri juures), kui kaod protsessil vääveltrioksiidina on 20%? Leida ülaltoodud kontsentratsiooniga happe saamiseks vajaliku vee hulk.

440. 35 g paekivi käsitlemisel soolhappega eraldus 8 liitrit süsinikdioksiidi 15 °C ja 750 torri juures. Leida kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus paekivis.

441. 5 g terase põletamisel hapniku voolus eraldus 25 cm^3 süsinikdioksiidi 18 °C ja 756 torri juures. Leida süsiniku protsentuaalne sisaldus terases.

442. 3 g kivisöe põletamisel tekkis 5,6 liitrit süsinikdioksiidi 15 °C ja 765 torri juures. Leida süsiniku protsentuaalne sisaldus kivisöes.

443. 54 mg tehnilise alumiiniumi reageerimisel soolhappega eraldus 66 cm^3 vesinikku 15° C ja 770 torri juures. Leida alumiiniumi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

444. 1,0 g magneesiumsulfaadi ja naatriumsulfaat-10-vee segu kuumutamisel eraldus 60 cm^3 veeauru 115° C ja 770 torri juures. Mitu protsenti on segus magneesiumsulfaati?

445. 2 g kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumkarbonaadi segu kuumutamisel eraldus 450 cm^3 süsinikdioksiidi. Leida segu protsentuaalne koostis.

446. 50 g vette juhiti 2 liitrit vääveltrioksiidi 20° C ja 765 torri juures. Mitu massiprotsenti väävelhapet sisaldab lahus?

447. 15-liitrisse klooriga nt. täidetud nõusse asetati 5,0 g fosforit. Leida rõhk nõus, kui fosfori reageerimisel klooriga tekkis fosfor-(V)kloriid.

448. 10 g naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi segu kuumutamisel eraldus 56 cm^3 süsinikdioksiidi. Leida naatriumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

449. 5,13 g alumiiniumi ja magneesiumi sulami reageerimisel soolhappega eraldus 5,6 liitrit vesinikku. Leida sulami protsentuaalne koostis.

450. Etüüni täielikul põlemisel tekkis 5 *l* süsinikdioksiidi. Mitu liitrit etüüni ja õhku võttis põlemisest osa, kui õhk sisaldab 20% hapnikku?

451. Mitu liitrit kuiva suitsugaasi tekib a) 5 liitri, b) 5 grammi metaani täielikul põlemisel? Õhus on 20% hapnikku.

452. Kui palju õhku kulub 3 m^3 gaasi täielikuks põletamiseks, kui gaas sisaldab mahuprotsentides 10% vesinikku, 21% süsinikoksiidi, 3% metaani, 45% lämmastikku, 7% süsinikdioksiidi, 4% vesiniksulfiidi, 3% vääveldioksiidi ja 7% hapnikku? Põletamiseks tarvitatav õhk sisaldab 20% hapnikku.

453. 5 m^3 gaasi, mis sisaldab mahuprotsentides 48% süsinikoksiidi, 12% vesinikku, 10% metaani, 5% eteeni (C_2H_4), 18% lämmastikku, 2% vesiniksulfiidi ja 5% hapnikku, põletati täielikult. Leida kuiva suitsugaasi koostis mahuprotsentides, kui liigõhutegur on 1,3 ja põlemisõhk sisaldab 20% hapnikku.

454. *k* m^3 gaasi sisaldab mahuprotsentides *a*% H_2, *b*% CO, *c*% CO_2, *d*% N_2, *e*% C_nH_m, *f*% H_2S, *g*% SO_2 ja *h*% O_2. Põletamiseks tarvitatav õhk sisaldab *i*% hapnikku.

a. Kui palju õhku kulub antud gaasi täielikuks põletamiseks?

b. Leida kuiva suitsugaasi maht.

455. Kivisüsi sisaldab 70,5% süsinikku, 5,3% vesinikku, 4,8% hapnikku, 1,8% väävlit, 2,5% niiskust, 1,5% lämmastikku ja 13,6% tuhka.

a. Kui palju õhku nt. kulub 200 kg kivisöe täielikuks põletamiseks, kui õhk sisaldab 20% hapnikku?

b. Leida täielikul põlemisel saadava suitsugaasi maht ja protsentuaalne koostis 400° C juures.

456. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksiidi ja veeauru 546° C ja 1 atm juures tekib 500 kg puidu täielikul põlemisel, kui puit sisaldab 25% niiskust, 38% süsinikku ja 4,5% vesinikku?

457. Põletati 2 kg kivisütt, mis koosnes 86% süsinikust, 6,5% vesinikust, 4,5% hapnikust, 0,5% väävlist ja 2% lämmastikust. Leida kuiva suitsugaasi maht ja protsentuaalne koostis, kui liigõhutegur on 1,8 ja õhus on 20% hapnikku.

458. Kivisüsi koostisega 88% süsinikku, 5% vesinikku, 4% hapnikku, 0,8% väävlit ja 1,7% lämmastikku põletati täielikult. Tekkinud kuiv suitsugaas sisaldas 12% süsinikdioksiidi. Leida liigõhutegur, kui õhus on 20% hapnikku.

459. *k* kg kütust, mis sisaldab massiprotsentides *a*% süsinikku, *b*% vesinikku, *c*% väävlit, *d*% lämmastikku, *e*% hapnikku, *f*% niiskust ja *g*% tuhka, põletati täielikult. Põlemisõhk sisaldab *i*% hapnikku.

a. Leida täielikuks põletamiseks vajalik teoreetiline õhuhulk.

b. Leida suitsugaasi maht t^c C juures.

460. Kui palju õhku kulub 200 g tselluloosi $(C_6H_{10}O_5)_n$ täielikuks põletamiseks, kui õhk sisaldab 20% hapnikku?

461. Leida 5 g propanooni (CH_3COCH_3) täielikul põlemisel tekkinud kuiva suitsugaasi koostis mahu- ja massiprotsentides. Õhk sisaldab 20% hapnikku.

462. *k* kg orgaanilist ühendit valemiga $C_aH_bO_cN_dS_e$ põletati täielikult. Õhus olgu hapnikku *i*%.

a. Kui palju õhku kulub orgaanilise ühendi põletamiseks?
b. Leida tekkinud suitsugaasi maht $t°$ C juures.

463. Mitu grammi benseeni (C_6H_6) põletati, kui benseeni põlemisel tekkis 5 liitrit süsinikdioksiidi 750 torri ja 15 °C juures?

464. Kui palju õhku kulub 1 kg bensiini täielikuks põletamiseks? Bensiin sisaldagu 50 massiprotsenti heptaani (C_7H_{16}) ja 50 massiprotsenti isooktaani (C_8H_{18}). Õhus on 20% hapnikku.

465. Naatriumvesinikkarbonaati kuumutati 2-liitrises õhutühjas nõus 120° C-ni. Mitu grammi naatriumkarbonaati sisaldas nõu pärast kuumutamist, kui rõhk nõus on 800 torri?

466. 2 g pliinitraadi kuumutamisel 120° C-ni (õhutühjas) üheliitrises nõus tekkis rõhk 350 torri. Mitu protsenti pliinitraadist lagunes, kui lagunemisproduktid on plii(II)oksiid, lämmastikdioksiid ja hapnik?

467. Kinnises (õhutühjas) 4-liitrises nõus lasti plahvatada 3 g tehnilisel asiidil (HN_3). 15° C juures oli gaaside (vesinik ja lämmastik) rõhk 460 torri. Mitu protsenti asiidi sisaldas tehniline produkt?

468. Kaheliitrisse kinnisesse nõusse asetati 20 g hõbenitraati. Rõhk nõus oli 765 torri ja temperatuur 20 °C. Nõu kuumutati ja jahutati algtemperatuurini, kusjuures rõhk nõus tõusis 980 torrini. Mitu protsenti hõbenitraadist lagunes, kui lagunemisproduktideks on hõbe, lämmastikdioksiid ja hapnik?

469. Segu mahulise koostisega 30% süsinikoksiidi ja 70% hapnikku põletati kinnises nõus ja lasti jahtuda algtemperatuurini. Põlemisgaaside rõhk oli 800 torri. Milline oli algsegu rõhk?

470. Gaasilise ammoniaagi elektrilisel purgimisel kinnises nõus tõusis gaasi rõhk 760 torrilt 900 torrini. Leida lämmastiku-, vesiniku- ja ammoniaagisisaldus nõus massi- ja mahuprotsentides pärast elektrilist purgimist, kui temperatuur jäi samaks.

471. Suletud nõus asuva hapniku purgimisel langes rõhk nõus 763 torrilt 752 torrini. Kui palju trihapnikku (osooni) mahu- ja massiprotsentides sisaldas nõu pärast purgimist?

472. Suletud nõus oleva vesiniku ja hapniku segu süüdati elektrisädeme abil, kusjuures kogu vesinik põles veeks. Nõu jahutamisel algtemperatuurini (20° C) leiti, et rõhk nõus oli alanenud 760 torrilt 517 torrini. Leida vesiniku mahu- ja massiprotsent nõus enne põlemist.

473. Kinnises nõus oleva etüüni ja õhu segu süüdati elektrisädeme abil, kusjuures etüün põles täielikult. 120° C juures oli rõhk nõus alanenud 760 torrilt 740 torrini. Leida etüüni, hapniku ja lämmastiku mahuprotsent algsegus, kui temperatuur jäi samaks. Õhus on 20% hapnikku.

474. 5-liitrises hermeetiliselt suletud ja hapnikuga nt. täidetud nõus põletati 0,32 g magneesiumi. Pärast põlemist jahutati nõu algtemperatuurini. Leida rõhk nõus pärast põlemist.

475. Suletud ja hapnikuga nt. täidetud nõu maht on 5 liitrit. Nõus põletati täielikult 2,96 g orgaanilist ühendit valemiga $C_2N_2S_3$, mille puhul tekkisid gaasid — süsinikdioksiid, vääveldioksiid ja lämmastik. Leida rõhk nõus pärast põletamist ja gaasisegu suhteline tihedus vesiniku suhtes.

476. Kloori, lämmastikku, väävlit ja süsinikku sisaldava ühendi täielikul põlemisel saadi kloori, lämmastikku, vääveldioksiidi ja süsinikdioksiidi mahulises vahekorras 1 : 2 : 4 : 4. Leida ühendi valem, kui ühendi molekulmass on 303,4.

477. 0,390 g orgaanilise ühendi põlemisel tekkis 672 cm^3 süsinikdioksiidi ja 0,270 g vett. Leida orgaanilise ühendi valem, kui tema tihedus õhu suhtes on 2,69.

478. Orgaanilistes ühendites hüdroksüülrühma määramisel Grignardi meetodiga eraldub üks mool metaani ühe hüdroksüülrühma kohta. Katse andmetel tekkis 0,221 g orgaanilisest ainest ($C_5H_{11}O_4$) 78,8 cm^3 metaani 20° C ja 765 torri juures. Mitu hüdroksüülrühma sisaldab orgaanilise ühendi üks molekul?

479. Küllastamata orgaanilisi ühendeid võib plaatinakatalüsaatori manulusel hüdrogeenida vesinikuga, kusjuures üks kaksikside seob ühe molekuli vesinikku. Katse andmetel reageeris 66,72 cm^3 vesinikku 20° C ja 766 torri juures 0,1345 g karotiiniga ($C_{40}H_{56}$). Arvutada kaksiksidemete arv karotiini molekulis.

VIII PEATÜKK

ELEMENTIDE EKVIVALENT- JA AATOMMASSIDE ARVUTAMINE

a. Ekvivalentmass

Elemendi ekvivalentmass on elemendi mass grammides, mis ühineb ühe g-aatomi (1,008 g) vesinikuga või asendab ühe g-aatomi vesinikku ühendites.

Elemendi valents näitab, mitu g-aatomit vesinikku võib, kas otseselt või kaudselt, ühineda ühe g-aatomi selle elemendiga või mitu g-aatomit vesinikku ta ühendites asendab.

$$\text{ekvivalentmass} = \frac{\text{aatommass}}{\text{valents}} \qquad (28)$$

Kui elemendil on mitu erinevat valentsi, siis on tal ka mitu ekvivalentmassi, mis on omavahel lihtsates täisarvulistes suhetes. Näiteks vase ekvivalentmass vask(II)oksiidis on 31,8 ja vask(I)oksiidis 63,6.

Keemilised elemendid ühinevad või asendavad teineteist oma ekvivalentmassidele vastavates hulkades.

Kui g_1 grammi elementi ekvivalentmassiga E_1 asendab või ühineb g_2 grammi teise elemendiga, mille ekvivalentmass on E_2, siis

$$\text{esimese elemendi vaalide arv} = \frac{g_1}{E_1} \text{ ja}$$

$$\text{teise} \quad „ \quad „ \quad „ = \frac{g_2}{E_2}.$$

Ekvivalentide seaduse järgi

$$\frac{g_1}{E_1} = \frac{g_2}{E_2} \qquad (29)$$

Ülaltoodud võrrandi järgi saab arvutada elemendi ekvivalentmassi kui on teada ühinevate või asendatavate elementide massid ja ühe elemendi ekvivalentmass.

Näide 1. 3,04 g magneesiumiga ühineb 2,0 g hapnikku. Arvutada magneesiumi ekvivalentmass.

Lahendusvõte a. Jagades hapniku massi tema ekvivalentmassiga (3), saame hapniku vaalide arvuks

$$\frac{2}{8} \text{ vaali,}$$

mis võrdub magneesiumi vaalide arvuga 3,04 grammis, millest magneesiumi ekvivalentmassi arvutame magneesiumi massi jagamisega tema vaalide arvuga:

$$3{,}04 : \frac{2}{8} = \frac{3{,}04 \cdot 8}{2} = 12{,}16.$$

Lahendusvõte b. Tuleb arvutada magneesiumi mass, mis ühineb ühe vaali, s. o. 8 g hapnikuga, mis ongi magneesiumi ekvivalentmassiks.

Ühe grammi hapnikuga ühineb magneesiumi

$$\frac{3{,}04}{2} \text{ g}$$

ja 8 g hapnikuga ühineb

$$\frac{3{,}04 \cdot 8}{2} = 12{,}16 \text{ g.}$$

Vastus: magneesiumi ekvivalentmass on 12,16.

Näide 2. 3,61 g metalloksiidi kuumutamisel eraldus 186,6 cm^3 hapnikku nt. Arvutada metalloksiidi ja metalli ekvivalentmass.

Ühe vaali hapniku maht nt. on 5,6 liitrit.

Hapniku vaalide arv on

$$\frac{0{,}1866}{5{,}6} \text{ vaali,}$$

mis võrdub metalloksiidi vaalide arvuga, seega metalloksiidi ekvivalentmass on

$$3{,}61 : \frac{0{,}1866}{5{,}6} = \frac{3{,}61 \cdot 5{,}6}{0{,}1866} = 108{,}3.$$

Metalli ekvivalentmass on 8 ühiku võrra väiksem, seega 100,3.

Vastus: metalloksiidi ekvivalentmass on 108,3 ja metalli ekvivalentmass on 100,3.

Näide 3. Tsinkkloriidi lahuse elektrolüüsil eraldus katoodil 0,0542 g tsinki ja anoodil 19,89 cm^3 kloori 18° C ja 756 torri juures. Arvutada tsingi ekvivalentmass.

Kloori (kaheaatomilise gaasi) vaali maht normaaltingimustel on 11,2 liitrit.

Kloori vaalide arv on

$$\frac{19{,}89 \cdot 273 \cdot 756}{1000 \cdot 291 \cdot 760 \cdot 11{,}2} \text{ vaali,}$$

mis võrdub tsingi vaalide arvuga. Tsingi ekvivalentmass on

$$0{,}0542 : \frac{19{,}89 \cdot 273 \cdot 756}{1000 \cdot 291 \cdot 760 \cdot 11{,}2} = \frac{0{,}0542 \cdot 1000 \cdot 291 \cdot 760 \cdot 11{,}2}{19{,}89 \cdot 273 \cdot 756} = 32{,}7.$$

Vastus: tsingi ekvivalentmass on 32,7.

Näide 4. Elemendi ekvivalentmassi leidmiseks lahustati 0,5460 g selle elemendi kloriidi vees ja käsitleti hõbenitraadi lahusega, kusjuures tekkis 1,7608 g hõbekloriidi. Arvutada elemendi ekvivalentmass, kui hõbeda ekvivalentmass on 107,87 ja klooril 35,45.

Elemendi ekvivalentmassi leiame sel teel, et elemendi kloriidi ekvivalentmassist lahutame kloori ekvivalentmassi.

Võrrandi (29) järgi on elemendi kloriidi ekvivalentmass

$$0{,}5460 : \frac{1{,}7608}{AgCl}$$

ning elemendi ekvivalentmass on

$$0{,}5460 : \frac{1{,}7608}{AgCl} - Cl = \frac{0{,}5460 \cdot 143{,}3}{1{,}7608} - 35{,}45 = 44{,}48 - 35{,}45 = 9{,}03.$$

Vastus: elemendi ekvivalentmass on 9,03.

b. Aatommass

Järgnevalt on esitatud mõned meetodid aatommassi arvutamiseks.

I. Aatommassi arvutamine molekulmassi järgi

Elemendi aatommassi arvutamiseks on tarvis määrata uuritava elemendi võimalikult paljude ühendite molekulmassid ja nendes ühendites uuritava elemendi sisaldus.

Molekulmassi määramiseks võetakse uuritava elemendi gaasilised või lenduvad ühendid, sest nende molekulmassid on hõlpsasti määratavad.

Määratud molekulmassi ja elemendi sisalduse kaudu arvutame

uuritava elemendi sisalduse molekulmassile vastavas koguses. Vähim kogus on uuritava elemendi aatommass.

Näitena leiame kloori aatommassi, kui on teada:

Ühend	Molekulmass	Kloori mass molekulmassile vastavas koguses
vesinikkloriid	36,5	35,5
trikloorometaan	119,5	106,5
tetrakloorometaan	154,0	142,0
kloorometaan	50,5	35,5
boortrikloriid	117,5	106,5
fosfortrikloriid	137,5	106,5

Vähim kloori mass on 35,5, mis ongi kloori aatommassiks.

Trikloorometaanis, boortrikloriidis ja fosfortrikloriidis on kolm kloori aatomit ühes molekulis ning tetrakloorometaanis neli.

II. Aatommassi arvutamine Dulong-Petit' seaduse järgi

Elemendi aatommassi ja erisoojuse korrutist nimetatakse *aatomsoojuseks*. Kui erisoojuse dimensioon on $\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$, on aatomsoojuse keskmine väärtus paljudel juhtudel 6,4. SI-süsteemi järgi, kus erisoojuse dimensioon on $\frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{C}}$, on aatomsoojuse keskmine väärtus 26000.

$$\text{CGS-süsteemi järgi on aatommass} \approx \frac{6{,}4}{\text{erisoojus}}$$

$$\text{SI- „ „ „ aatommass} \approx \frac{26000}{\text{erisoojus}} \qquad (30)$$

Kuna aatomsoojus on ligikaudne suurus, võimaldab see seadus ainult ligikaudse aatommassi leidmist. Arvestades aga seost

$$\text{aatommass} = \text{ekvivalentmass} \cdot \text{valents},$$

saab Dulong-Petit' seaduse kaudu leitud ligikaudset aatommassi kasutada elemendi valentsi leidmiseks, mis peab olema täisarv.

Ekvivalentmass on katseliselt määratav suure täpsusega ja tema korrutis valentsiga annab täpse aatommassi.

Näide 5. Metalljodiid sisaldab 44,95% metalli ja 55,05% joodi. Metalli erisoojus CGS-süsteemi järgi on 0,0306. Leida metalli aatommass, kui joodi ekvivalentmass on 126,90.

Metalli ligikaudne aatommass Dulong-Petit' seadusest arvutatuna on

$$\frac{6,4}{0,0306} \approx 209.$$

Metalli ekvivalentmass on

$$\frac{44,95 \cdot 126,90}{55,05} = 103,6.$$

Valents on

$$\frac{206}{103,6} = 2.$$

Täpne aatommass on

$$2 \cdot 103,6 = 207,2.$$

Vastus: metalli aatommass on 207,2.

Näide 6. Fosfori aatommassi määramisel käsitleti 0,5216 g fosforkloriidi veega, kusjuures tekkisid fosforhape ja soolhape. Saadud lahusest sadestati kloriidioonid hõbekloriidina, mida saadi 1,6331 g. Leida fosforkloriidi valem ja fosfori aatommass, kui katsel leiti, et fosforkloriidi suhteline tihedus õhu suhtes on 4,73. Hõbeda aatommass on 107,87 ja kloori aatommass 35,45.

Fosforkloriidi valem olgu PCl_x.

Võttes õhu keskmiseks molekulmassi väärtuseks 29, leiame suhtelise tiheduse kaudu PCl_x ligikaudse molekulmassi:

$$4,73 \cdot 29 \approx 137.$$

PCl_x moolide arv antud massis on

$$\frac{0,5216}{137} \approx 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mooli.}$$

AgCl vaalide arv, mis võrdub PCl_x, P ja Cl vaalide arvuga, on

$$\frac{1,6331}{\text{AgCl}} = \frac{1,6331}{143,32} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ vaali.}$$

P valents on

$$\frac{1,14 \cdot 10^{-2}}{3,8 \cdot 10^{-3}} = 3.$$

PCl_3 ekvivalentmass on

$$\frac{0,5216}{1,14 \cdot 10^{-2}} = 45,75.$$

P ekvivalentmass on $45{,}75-35{,}45=10{,}3$.

P aatommass on $3 \cdot 10{,}3=30{,}9$.

Vastus: fosforkloriidi valem on PCl_3 ja fosfori aatommass 30,9.

Näide 7. 0,6843 g kaadmiumsulfaadist saadi 0,6544 g kaadmiumdifosfaati ($Cd_2P_2O_7$). Leida kaadmiumi aatommass, kui fosfori aatommass on 31,0, väävli aatommass 32,1 ja hapniku aatommass 16,0.

$$2CdSO_4 \longleftrightarrow Cd_2P_2O_7$$

Märgime kaadmiumi aatommassi x-ga, siis

$$\frac{0{,}6843 \cdot Cd_2P_2O_7}{2 \cdot CdSO_4} = \frac{0{,}6843(2x+2 \cdot 31{,}0+7 \cdot 16{,}0)}{2(x+32{,}1+4 \cdot 16{,}0)} = 0{,}6544.$$

Võrrandi lahend annab x väärtuseks 112.

Vastus: kaadmiumi aatommass on 112.

ÜLESANDED.

480. Leida metalli ekvivalentmass, kui 2,0 g metalli reageerimisel soolhappega eraldus 0,8 liitrit vesinikku nt.

481. Leida metalli ekvivalentmass, kui 1,62 g metalli reageerimisel väävelhappega tekkis 10,26 g selle metalli sulfaati.

482. Leida ühendi ekvivalentmass, kui 4,90 g ühendi kuumutamisel eraldus 27° C ja 1,2 atm juures 1,23 *l* hapnikku.

483. Leida halogeeni ekvivalentmass, kui metalli halogeniid sisaldab 46,22% metalli ja sama metalli oksiid 10,43% hapnikku.

484. Arvutada metalli ekvivalentmass, kui metalliga reageeriv 5%-lise soolhappe mass on metalli massist 60 korda suurem.

485. Leida metalli aatommass, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Molekulmass	Metalli %
metalli bromiid	360,4	55,6
metalli kloriid	271,5	73,9
metalli fluoriid	238,6	84,1
metalli jodiid	454,4	44,1

486. Leida metalli aatommass, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Molekulmass	Metalli %
metall	255,2	100,0
metalli bromiid	287,4	44,4
metalli kloriid	269,4	47,4
metalli fluoriid	241,6	52,8

487. Leida elemendi aatommass, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Molekulmass	Elemendi %
element	256,5	100,0
elemendi fluoriid	254,1	25,2
elemendi nitriid	156,2	82,1
elemendi oksiid	80,1	40,0
elemendi kloriid	173,9	18,4

488. Leida elemendi aatommass, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Molekulmass	Elemendi %
element	632	100,0
elemendi bromiid	317,8	49,7
elemendi fluoriid	155	51,0
elemendi kloriid	220,8	35,8

489. Leida elemendi aatommass, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Ühe liitri gaasi mass	Elemendi %
element	1,256	100,0
vesiniku ühend	0,762	82,4
hapniku ühend	1,97	63,6
hapniku ühend	1,34	46,7
hapniku ühend	2,05	30,4

490. Metall, mille erisoojus on 0,0294, moodustab oksiidi, milles metalli on 89,7%. Leida metalli aatommass.

491. 2,5000 g metalloksiidi kuumutamisel eraldus 2,3153 g metalli. Leida metalli aatommass, kui tema erisoojus SI-süsteemi järgi on 130 $\frac{J}{kg\,°C}$.

492. 0,260 g metalli reageerimisel soolhappega tekkis 15° C ja 750 torri juures 95,2 cm^3 vesinikku. Leida metalli aatommass, kui tema erisoojus on 0,093.

493. Leida vase ekvivalentmass ja aatommass, kui vask(II)-kloriidi lahuse elektrolüüsil eraldus katoodil 0,1206 g vaske ja anoodil 42,5 cm^3 kloori nt.

494. Metall moodustab kaks kloriidi. Ühes kloriidis on 37,40% ja teises kloriidis 54,43% kloori. Leida metalli ekvivalentmassid, valentsid ja aatommass, kui metalli erisoojus on 0,0542 ja kloori ekvivalentmass on 35,45.

495. Metallfluoriid sisaldab 17,65% kristallvett ja 55,88% fluori. Leida metalli aatommass ja metallfluoriidi empiiriline valem, kui metalli erisoojus on 0,214 ja fluori ekvivalentmass on 19,0.

496. Teatud hulga metalloksiidi redutseerimisel vesinikuga tekkis 0,3603 g vett. Saadud metallil lasti reageerida happega ja tekkinud lahusest juhiti läbi vesiniksulfiidi. Sel puhul sadenes 4,7860 g metallsulfiidi. Leida metalli aatommass, kui metalli erisoojus on 0,0306.

497. 0,3369 g räni ja kloori ühendit käsitleti veega. Sel puhul tekkinud ränihape filtriti ja lahusesse jäänud soolhappest sadestati kloriidioonid hõbekloriidina, mida saadi 1,1385 g. Leida räni-kloriidi valem ja räni aatommass, kui räni kloriidi suhteline tihedus õhu suhtes on 5,94. Hõbeda aatommass on 107,87 ja kloori aatommass on 35,45.

489. 0,7052 g ammooniumdikromaadi $[(NH_4)_2Cr_2O_7]$ kuumutamisel tekkis 0,4253 g kroomoksiidi (Cr_2O_3). Arvutada kroomi aatommass, kui lämmastiku, vesiniku ja hapniku aatommassid on teada.

499. Arvutada boori aatommass, kui booraksi ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) kuumutuskaoks saadi 47,1%. Naatriumi, vesiniku ja hapniku aatommassid on teada.

IX PEATÜKK

LAHUSTE KONTSENTRATSIOONIDE ARVUTAMINE

Lahus on homogeenne süsteem kahest või rohkemast komponendist. Harilikult nimetatakse enamuses olevat komponenti lahustiks ja vähemuses olevaid komponente lahustunud aineteks. Vesilahuste puhul on lahustiks alati vesi sõltumata sellest, kas vett on lahustunud ainest rohkem või vähem. Lahustunud aine hulka kindlas hulgas lahuses või ka lahustis nimetatakse lahuse kontsentratsiooniks. Lahuse kontsentratsioone väljendatakse mitmeti.

1. **Massiprotsentides:** lahustunud aine mass sajas massiosas lahuses.

Ülilahjendatud lahuste puhul, näit. biokeemias, kasutatakse milligrammprotsente (mg %) ja mikrogrammprotsente ehk gammaprotsente (γ %). Esimesel juhul on lahustunud aine mass antud milligrammides (0,001 g), teisel juhul mikrogrammides (0,001 mg) 100 grammis lahuses.

2. **Mahuprotsentides:** lahustunud aine maht 100 mahuosas lahuses.

Kasutatakse peamiselt lahuste puhul, kus vedelik on lahustunud vedelikus.

3. **Molaarsusena:** lahustunud aine moolide arv ühes liitris lahuses.

$$\text{Molaarsus} = \frac{\text{aine moolide arv}}{\text{lahuse maht liitrites}}. \qquad (31)$$

4. **Molaalsusena** (lüh. *m*): lahustunud aine moolide arv 1000 grammis lahustis.

5. **Normaalsusena** (lüh. *n*): lahustunud aine vaalide arv ühes liitris lahuses.

$$\text{Normaalsus} = \frac{\text{aine vaalide arv}}{\text{lahuse maht liitrites}}. \qquad (32)$$

6. **Moolmurruna:** lahustunud aine moolide arvu jagatis lahuse või segu moolide arvuga.

Olgu lahustunud aine moolide arv n_1 ja lahusti moolide arv n_2, siis

$$\text{moolmurd} = \frac{n_1}{n_1+n_2}. \qquad (33)$$

7. **Mooliprotsendina:** lahustunud aine moolide arv 100 moolis lahuses.

$$\text{Mooliprotsent} = \frac{n_1 \cdot 100}{n_1+n_2}.$$

Segamisreegel

Lahuste lahjendamisel lahustiga ja kahe või enama erineva kontsentratsiooniga lahuse segamisel saadava lõpplahuse kontsentratsioon arvutatakse segamisreegli abil.

Olgu vaja segada a grammi lahust A (kontsentratsiooniga x%) b grammi lahusega B (kontsentratsiooniga y%) lõpplahuse (kontsentratsiooniga z%) saamiseks.

Lahus A sisaldab lahustunud ainet $\frac{a \cdot x}{100}$ g,

lahus B „ „ „ $\frac{b \cdot y}{100}$ g ja saadud

lõpplahus „ „ „ $\frac{(a+b)z}{100}$ g.

Kuna lõpplahuses lahustunud aine mass võrdub segatavates lahustes lahustunud aine masside summaga, siis

$$\frac{a \cdot x}{100} + \frac{b \cdot y}{100} = \frac{(a+b)z}{100} \text{ või}$$

$$a \cdot x + b \cdot y = (a+b)z. \qquad (34)$$

Kui on vaja segada üksteisega rohkem kui kaks erineva kontsentratsiooniga lahust, tuleb eeltoodud võrrandit laiendada. Veega segamisel (lahjendamisel) võrrand lihtsustub:

$$a \cdot x = (a+b)z,$$

kus b tähistab vee massi.

Näide 1. 2,44 g soodat lahustati vees ja lahus lahjendati 50 ml-ni. Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides, molaarsuses, molaalsuses, normaalsuses ja mooliprotsentides, kui lahuse tihedus on 1,045 Mg/m^3.

Massiprotsentides. Lahuse mass on

$$50 \cdot 1{,}045 \text{ g.}$$

Sooda protsentuaalne sisaldus lahuses on

$$\frac{2{,}44 \cdot 100}{50 \cdot 1{,}045} = 4{,}67\%.$$

Molaarsuses. Sooda moolide arv on

$$\frac{2{,}44}{Na_2CO_3} \text{ mooli.}$$

Sooda moolide arv ühes liitris lahuses võrrandi (31) järgi on

$$\frac{2{,}44 \cdot 1000}{Na_2CO_3 \cdot 50} = \frac{2{,}44 \cdot 1000}{106 \cdot 50} = 0{,}4604\text{-molaarne.}$$

Molaalsuses. Vee mass lahuses on

$$50 \cdot 1{,}045 - 2{,}44 \text{ g.}$$

Sooda moolide arv 1000 g vees on

$$\frac{2{,}44 \cdot 1000}{Na_2CO_3(50 \cdot 1{,}045 - 2{,}44)} = \frac{2{,}44 \cdot 1000}{106 \cdot 49{,}81} = 0{,}4622\text{-molaalne.}$$

Normaalsuses. Sooda vaalide arv on

$$\frac{2{,}44}{{}^1/_2Na_2CO_3} \text{ vaali.}$$

Sooda vaalide arv ühes liitris lahuses võrrandi (32) järgi on

$$\frac{2{,}44 \cdot 1000}{{}^1/_2Na_2CO_3 \cdot 50} = \frac{2{,}44 \cdot 1000}{53 \cdot 50} = 0{,}9208\ n.$$

Mooliprotsentides. Vee moolide arv on

$$\frac{50 \cdot 1{,}045 - 2{,}44}{H_2O} = \frac{49{,}81}{H_2O} \text{ mooli.}$$

Sooda moolide arv 100 moolis lahuses on

$$\frac{\frac{2{,}44}{Na_2CO_3} \cdot 100}{\frac{2{,}44}{Na_2CO_3} + \frac{49{,}81}{H_2O}} = \frac{\frac{2{,}44}{106} \cdot 100}{\frac{2{,}44}{106} + \frac{49{,}81}{18}} = \frac{0{,}0230 \cdot 100}{0{,}0230 + 2{,}767} = 0{,}825\%.$$

Vastus: lahuse kontsentratsioon massiprotsentides on 4,67%, molaarsuses 0,4604, molaalsuses 0,4622, normaalsuses 0,9208 ja mooliprotsentides 0,825%.

Näide 2. Arvutada 15%-lise väävelhappelahuse normaalsus. Lahuse tihedus on 1,102 Mg/m³.

Ühe liitri lahuse mass on

$$1000 \cdot 1{,}102 \text{ g}$$

ja sisaldab väävelhapet

$$\frac{1000 \cdot 1{,}102 \cdot 15}{100} \text{ g}.$$

Lahuse normaalsus, s. t. väävelhappe vaalide arv ühes liitris lahuses, on

$$\frac{1000 \cdot 1{,}102 \cdot 15}{{}^1/_2 H_2SO_4 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1{,}102 \cdot 15}{49 \cdot 100} = 3{,}37\ n.$$

Vastus: väävelhappe lahus on 3,37 normaalne.

Näide 3. Arvutada vesinikkloriidi protsentuaalne sisaldus 11,1 *n* soolhappes tihedusega 1,175 Mg/m³.

Vesinikkloriidi vaalide arv ühes liitris lahuses on 11,1 ja vesinikkloriidi mass ühes liitris lahuses on

$$11{,}1 \cdot HCl \text{ g}.$$

Ühe liitri lahuse mass on

$$1000 \cdot 1{,}175 \text{ g}.$$

Vesinikkloriidi mass 100 g lahuses on

$$\frac{11{,}1 \cdot HCl \cdot 100}{1000 \cdot 1{,}175} = \frac{11{,}1 \cdot 36{,}5 \cdot 100}{1000 \cdot 1{,}175} = 34{,}5 \text{ g}.$$

Vastus: vesinikkloriidi protsentuaalne sisaldus on 34,5%.

Näide 4. Mitu grammi 85%-list väävelhapet tuleb lisada 200 g 60%-lisele väävelhappele, et saada 75%-list väävelhapet?

Võrrandi (34) järgi

$$x \cdot 85 + 200 \cdot 60 = (x + 200) \cdot 75.$$

$$x = 300.$$

Vastus: 85%-list väävelhapet tuleb lisada 300 g.

Näide 5. Segati 250 ml 15%-list väävelhappelahust (tihedus 1,102 Mg/m³) 500 ml 4%-lise väävelhappelahusega (tihedus 1,025 Mg/m³) ja 50 ml 63%-lise väävelhappelahusega (tihedus 1,531 Mg/m³). Mitu grammi vett tuleb lisada saadud segule 12%-lise väävelhappelahuse saamiseks?

15%-lise väävelhappelahuse mass on $250 \cdot 1{,}102$ g ja sisaldab väävelhapet $250 \cdot 1{,}102 \cdot 0{,}15$ g. Samuti arvutame ka 4%-lises ja 63%-lises väävelhappelahuses sisalduva väävelhappe massi.

Tähistades lisatava vee massi x-ga, saame lõpplahuse massi avaldiseks

$$250 \cdot 1{,}102 + 500 \cdot 1{,}025 + 50 \cdot 1{,}531 + x \text{ grammi.}$$

Kuna lõpplahuses sisalduva väävelhappe mass võrdub segatavates lahustes sisalduva väävelhappe masside summaga, siis

$$250 \cdot 1{,}102 \cdot 0{,}15 + 500 \cdot 1{,}025 \cdot 0{,}04 + 50 \cdot 1{,}531 \cdot 0{,}63 =$$
$$= (250 \cdot 1{,}102 + 500 \cdot 1{,}025 + 50 \cdot 1{,}531 + x) \cdot 0{,}12.$$

Lahendades võrrandit, saame x väärtuseks 52,5.

Vastus: vett tuleb lisada 52,5 g.

Näide 6. Mitu grammi vett tuleb lisada 25 ml 20,7%-lisele naatriumhüdroksiidilahusele tihedusega 1,23 Mg/m³, et saada 1,56 *n* lahus tihedusega 1,065 Mg/m³?

Lisatava vee mass võrdub lõpplahuse (1,56 *n*) massi ja alglahuse (20,7%-lise) massi vahega.

Lõpplahuse massi arvutame tema mahu kaudu, kus lõpplahuse maht võrrandi (32) järgi võrdub naatriumhüdroksiidi vaalide arvu ja normaalsuse jagatisega.

Naatriumhüdroksiidi vaalide arv on

$$\frac{25 \cdot 1{,}23 \cdot 20{,}7}{100 \cdot \text{NaOH}} = \frac{25 \cdot 1{,}23 \cdot 20{,}7}{100 \cdot 40} = 0{,}1591 \text{ vaali.}$$

Lõpplahuse maht on

$$\frac{0{,}1591}{1{,}56} \text{ liitrit} = \frac{0{,}1591 \cdot 1000}{1{,}56} \text{ ml}$$

ja mass on

$$\frac{0{,}1591 \cdot 1000 \cdot 1{,}065}{1{,}56} \text{ g.}$$

Lisatava vee mass on

$$\frac{0{,}1591 \cdot 1000 \cdot 1{,}065}{1{,}56} - 25 \cdot 1{,}23 = 77{,}9 \text{ g.}$$

Vastus: vett tuleb lisada 77,9 g.

Näide 7. Mitu grammi vett tuleb aurustada 500 ml 3%-lisest soodalahusest tihedusega 1,03 Mg/m³, et saada 1,97 *n* lahus tihedusega 1,10 Mg/m³?

Aurustatava vee massi arvutamiseks tuleb alglahuse (3%-line) massist lahutada lõpplahuse (1,97 *n*) mass.

Alglahuse mass on

$$500 \cdot 1{,}03 \text{ g.}$$

Lõpplahuse massi arvutame tema mahu kaudu, kus lõpplahuse maht võrrandi (32) järgi on sooda vaalide arvu jagatis lahuse normaalsusega.

Sooda vaalide arv on

$$\frac{500 \cdot 1{,}03 \cdot 3}{100 \cdot {}^1/_2Na_2CO_3} \text{ vaali.}$$

Lõpplahuse maht on

$$\frac{500 \cdot 1{,}03 \cdot 3}{100 \cdot {}^1/_2Na_2CO_3 \cdot 1{,}97} \text{ liitrit}$$

ja lõpplahuse mass on

$$\frac{500 \cdot 1{,}03 \cdot 3 \cdot 1000 \cdot 1{,}10}{100 \cdot {}^1/_2Na_2CO_3 \cdot 1{,}97} \text{ g.}$$

Aurustatava vee mass on

$$500 \cdot 1{,}03 - \frac{500 \cdot 1{,}03 \cdot 3 \cdot 1000 \cdot 1{,}10}{100 \cdot {}^1/_2Na_2CO_3 \cdot 1{,}97} =$$

$$= 500 \cdot 1{,}03 - \frac{500 \cdot 1{,}03 \cdot 3 \cdot 1000 \cdot 1{,}10}{100 \cdot 53 \cdot 1{,}97} = 352 \text{ g.}$$

Vastus: vett tuleb aurustada 352 g.

Näide 8. Mitu milliliitrit 20,0%-list väävelhapet tihedusega 1,14 Mg/m³ tuleb lisada 50,0 ml 2,3 *n* väävelhappele tihedusega 1,07 Mg/m³, et saada 4,0 *n* väävelhape tihedusega 1,12 Mg/m³?

Võrrandi koostame selliselt, et väävelhappe mass (või vaalide arv) saadavas (4,0 *n*) lahuses võrdub võetavates lahustes sisalduva väävelhappe masside (või vaalide arvu) summaga.

Tähistame 20,0%-lise väävelhappelahuse mahu milliliitrites x-ga. Väävelhappe mass 20%-lises lahuses on

$$x \cdot 1{,}14 \cdot 0{,}20 \text{ g.}$$

Väävelhappe massi arvutamiseks 2,3 *n* väävelhappelahuses arvutame esiteks väävelhappe vaalide arvu, mis võrrandi (32) järgi võrdub lahuse normaalsuse ja lahuse mahu (liitrites) korrutisega.

Väävelhappe vaalide arv 2,3 *n* väävelhappelahuses on

$$\frac{50{,}0 \cdot 2{,}3}{1000} \text{ vaali}$$

ja väävelhappe mass on

$$\frac{50{,}0 \cdot 2{,}3 \cdot {}^1/_2H_2SO_4}{1000} \text{ g.}$$

Väävelhappe massi arvutamiseks lõpplahuses (4,0 *n*) tuleb arvutada lõpplahuse maht.

Lõpplahuse mahu arvutamisel ei tohi liita võetavate lahuste mahtusid, kuna erineva kontsentratsiooniga lahuste segamisel tekib alati kontraktsioon, s. t. lõpplahuse maht on väiksem segatavate lahuste mahtude summast.

Lõpplahuse mahu arvutame tema massi ja tiheduse kaudu. Lahuse mahu (liitrites) korrutis lahuse normaalsusega võrdub võrrandi (32) järgi väävelhappe vaalide arvuga. Väävelhappe massi arvutamiseks tuleb väävelhappe vaalide arv korrutada väävelhappe ekvivalentmassiga.

Lõpplahuse mass, mis võrdub segatavate lahuste masside summaga, on

$$x \cdot 1{,}14 + 50{,}0 \cdot 1{,}07 \text{ g}$$

ja lõpplahuse maht liitrites on

$$\frac{x \cdot 1{,}14 + 50{,}0 \cdot 1{,}07}{1{,}12 \cdot 1000} \text{ liitrit.}$$

4,0 *n* lahuses sisalduva väävelhappe vaalide arv võrrandi (32) järgi on

$$\left(\frac{x \cdot 1{,}14 + 50{,}0 \cdot 1{,}07}{1{,}12 \cdot 1000}\right) \cdot 4{,}0 \text{ vaali}$$

ja väävelhappe mass on

$$\left(\frac{x \cdot 1{,}14 + 50{,}0 \cdot 1{,}07}{1{,}12 \cdot 1000}\right) \cdot 4{,}0 \cdot {}^1/_2H_2SO_4 \text{ g.}$$

Järgnevalt koostame võrrandi, kus

$$x \cdot 1{,}14 \cdot 0{,}20 + \frac{50 \cdot 2{,}3 \cdot {}^1/_2H_2SO_4}{1000} = \left(\frac{x \cdot 1{,}14 + 50 \cdot 1{,}07}{1{,}12 \cdot 1000}\right) \cdot 4{,}0 \cdot {}^1/_2H_2SO_4$$

$$x \cdot 1{,}14 \cdot 0{,}20 + \frac{50 \cdot 2{,}3 \cdot 49}{1000} = \left(\frac{x \cdot 1{,}14 + 50 \cdot 1{,}07}{1{,}12 \cdot 1000}\right) \cdot 4{,}0 \cdot 49$$

Lahendanud võrrandi, saame x väärtuseks 131.

Vastus: 20,0%-list väävelhapet tuleb võtta 131 ml.

Näide 9. Mitu kilogrammi 65%-list väävelhapet tuleb lisada 25 kg oleumile, milles on lahustunud 26,5% vääveltrioksiidi, et saada 20%-line «vaba» vääveltrioksiidi sisaldusega oleum?

Oleumiks nimetatakse väävelhapet, milles on lahustunud vääveltrioksiid.

Segamise võrrandi koostame kogu vääveltrioksiidi massi või vaalide arvu võrdsustamisega. Vääveltrioksiidi massi moodustab väävelhappes lahustunud ja väävelhappe koostisse kuuluv vääveltrioksiid.

Tähistame 65%-lise väävelhappe massi x-ga, siis 65%-lises väävelhappes on vääveltrioksiidi

$$\frac{x \cdot 65 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} \text{ kg.}$$

Oleum sisaldab vääveltrioksiidi

$$\frac{25 \cdot 26{,}5}{100} + \frac{25 \cdot 73{,}5 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} \text{ kg}$$

(lahustunult + seotult väävelhappes).

Saadava 20%-lise oleumi mass on (25+x) kg ja sisaldab vääveltrioksiidi

$$\frac{(25+x) \cdot 20}{100} + \frac{(25+x) \cdot 80 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} \text{ kg.}$$

Kuna lõpplahuses vääveltrioksiidi mass võrdub segatavates lahustes vääveltrioksiidi masside summaga, siis

$$\frac{x \cdot 65 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} + \frac{25 \cdot 26{,}5}{100} + \frac{25 \cdot 73{,}5 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} = \frac{(25+x) \cdot 20}{100} + \frac{(25+x) \cdot 80 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4}$$

Asendanud valemid vastavate molekulmassidega ja lahendanud võrrandi, saame x väärtuseks 0,945 kg.

Samale tulemusele jõuame ka siis, kui koostame võrrandi vääveltrioksiidi kilovaalide suhtes.

Vastus: 65%-list väävelhapet tuleb võtta 0,945 kg.

Segades oleumi teise kontsentratsiooniga oleumiga, saame kasutada võrrandit (34). Samuti lihtsustub lahendamine, kui segame oleumiga vett.

ÜLESANDED.

500. 3 g gaasilist vesinikkloriidi juhiti 150 ml vette. Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides, molaarsuses, molaalsuses, moolmurruna ja mooliprotsentides, eeldades vesinikkloriidi täielikku lahustumist ja ruumala mittesuurenemist.

501. *a* grammi ainet molekulmassiga *M* lahustati *b* grammis vees. Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides, molaarsuses, molaalsuses ja mooliprotsentides, kui lahuse tihedus on *d* Mg/m³.

502. 400 ml veele (tihedus 1 Mg/m³) lisati 500 ml 20%-list väävelhapet tihedusega 1,143 Mg/m³. Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides, molaarsuses, molaalsuses, normaalsuses, moolmurruna ja mooliprotsentides, kui saadud lahuse tihedus on 1,08 Mg/m³.

503. 6,59 liitrit nt. gaasilist ammoniaaki absorbeeriti 0,2 liitris (tihedus 1 Mg/m³) vees. Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides, molaarsuses ja moolmurruna, eeldades et lahustumisel lahuse maht ei muutu.

504. 50 ml 96%-lisele (mahuliselt) etanoolile (C_2H_5OH) tihedusega 0,81 Mg/m³ lisati 100 ml vett (tihedus 1 Mg/m³). Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides, mahuprotsentides, molaarsuses, molaalsuses ja moolmurruna, kui saadud lahuse tihedus on 0,96 Mg/m³. 100%-lise etanooli tihedus on 0,79 Mg/m³.

505. Mitu grammi vask(II)sulfaat-5-vett tuleb võtta 250 g 5%-lise vasksulfaadilahuse valmistamiseks?

506. Mitu kilogrammi 65%-list väävelhapet võib saada 20 kg väävlist, kui kaod protsessil on 13,2%?

507. Mitu kuupmeetrit gaasilist ammoniaaki nt. on vaja juhtida vette, et saada 5 kg ammoniaagi 18%-list vesilahust? Ammoniaagi kadu protsessil on 4,5%.

508. Arvutada vesinikfluoriidi protsentuaalne sisaldus lahuses, kui 150 g 90%-lisele kaltsiumfluoriidile toimiti väävelhappega ja eraldunud vesinikfluoriid lahustati 150 g vees.

509. 2 liitrit vääveltrioksiidi 20° C ja 765 torri juures juhiti 75 g vette. Arvutada tekkinud väävelhappe protsentuaalne sisaldus lahuses.

510. 20,9%-lise väävelhappelahuse tihedus on 1,15 Mg/m³. Mitu grammi väävelhapet, vääveltrioksiidi ja väävlit sisaldub 25 ml selles lahuses?

511. Arvutada väävelhappe protsentuaalne sisaldus lahuses, kui baariumkloriidi lisamisel 200 g happele tekkis 0,150 g baariumsulfaati.

512. 2,5 g naatriumkloriidi ja 2,5 g kaaliumkloriidi lahustamisel 50 g vees saadi lahuse tiheduseks 1,07 Mg/m³. Arvutada kloriidioonide massiprotsent lahuses ja kontsentratsioon g-iooni/*l*.

513. Mitu liitrit 1,5%-list kaaliumhüdroksiidilahust (tihedus 1,012 Mg/m³) saadakse 750 ml 30%-lise kaaliumhüdroksiidilahuse (tihedus 1,29 Mg/m³) lahjendamisel veega?

514. Mitu grammi vett tuleb lisada 10 g naatriumkloriidile, et saadava lahuse kontsentratsioon massiprotsentides võrduks lisatava vee grammide arvuga?

515. 2,5 g naatriumi reageeris 25 g veega. Arvutada tekkinud naatriumhüdroksiidi protsentuaalne sisaldus lahuses.

516. Absoluutse alkoholi (100%) tihedus on 0,794 Mg/m³ ja 40-mahuprotsendilise alkoholi tihedus on 0,952 Mg/m³. Arvutada 40-mahuprotsendilise alkoholi kontsentratsioon massiprotsentides.

517. Arvutada 10%-lise kaaliumkloriidilahuse kontsentratsioon moolmurruna.

518. Baariumkloriidi lahuse kontsentratsioon mooliprotsentides on 2. Arvutada baariumkloriidi lahuse kontsentratsioon massiprotsentides.

519. Arvutada 1,262-molaarse tsinkkloriidilahuse (tihedus 1,14 Mg/m³) molaalne kontsentratsioon.

520. Mitu grammi naatriumkloriidi tuleb võtta 2 liitri 0,5 *n* lahuse saamiseks?

521. Mitu grammi 63%-list lämmastikhapet tuleb võtta 300 ml 0,1 *n* lämmastikhappe saamiseks?

522. Mitu milliliitrit 36%-list soolhapet (tihedus 1,19 Mg/m³) tuleb võtta 2 liitri 0,3 *n* lahuse saamiseks?

523. 2 g vääveltrioksiidi juhtimisel 400 g vette saadi lahuse tiheduseks 1,0025 Mg/m³. Arvutada tekkinud väävelhappe lahuse normaalsus.

524. Mitu liitrit gaasilist vesinikkloriidi 30° C ja 720 torri juures läheb vaja 250 ml 0,15 *n* lahuse saamiseks?

525. Mitu grammi tuleb võtta naatriumhüdroksiidi, mis sisaldab 12% vett, et saada 500 ml 0,5 *n* lahust?

526. Millise mahuni tuleb lahjendada 200 ml 24%-list naatriumkloriidilahust (tihedus 1,18 Mg/m³), et saada 0,5 *n* lahus?

527. Millise mahuni tuleb lahjendada 30 g 36,5%-list soolhapet (tihedus 1,19 Mg/m³), et saada 0,5 *n* lahus?

528. Millise mahuni tuleb lahjendada 50 g 98%-list väävelhapet (tihedus 1,84 Mg/m³), et saada 0,3 *n* lahus?

529. Mitu liitrit 3 *n* väävelhapet võib teoreetiliselt saada 38 liitri vääveldioksiidi ja 22 liitri hapniku segu (mõlemad gaasid on antud 25° C ja 780 torri juures) reageerimisel ja tekkinud vääveltrioksiidi juhtimisel vette?

530. Arvutada 10%-lise naatriumhüdroksiidilahuse (tihedus 1,109 Mg/m³) normaalsus.

531. Arvutada 10%-lise väävelhappelahuse (tihedus 1,066 Mg/m³) normaalsus.

532. Arvutada vesinikkloriidi protsentuaalne sisaldus 2,6 *n* soolhappes (tihedus 1,045 Mg/m³).

533. Arvutada sooda protsentuaalne sisaldus 1,97 *n* lahuses (tihedus 1,10 Mg/m³).

534. 5 *n* ammoniaagilahuse tihedus on 0,964 Mg/m³. Arvutada ammoniaagi mass 100 ml lahuses.

535. Mitu grammi vett tuleb lisada 50 g 60%-lisele etaanhappele (äädikhappele), et saada 3%-line lahus?

536. Mitu kilogrammi tuleb võtta 20%-list ja 63%-list lämmastikhapet, et saada 4 kg 35%-list hapet?

537. 50%-lise kaaliumhüdroksiidilahuse valmistamisel tahkest kaaliumhüdroksiidist, mis sisaldas 10% niiskust, lisati liialt vett, nii et tekkis 34,0%-line lahus tihedusega 1,33 Mg/m³. Mitu grammi kaaliumhüdroksiidi tuleb lisada 250 g sellele lahusele, et saada soovitud kontsentratsiooniga lahus?

538. Mitu kilogrammi vett tuleb lisada 2 liitrile 35%-lisele soolhappele (tihedus 1,18 Mg/m³), et saada 20%-list hapet (tihedus 1,10 Mg/m³)?

539. Millise kontsentratsiooniga lahus tekib, kui 2,5 kg 60%-list lahust segada 5 kg 15%-lise lahusega ja 2 kg 35%-lise lahusega?

540. Mitu liitrit 0,5 ja 0,1 *n* soodalahust tuleb võtta 2 liitri 0,2 *n* lahuse saamiseks eeldusel, et kontraktsiooni ei esine?

541. 0,2 *n* joodilahuse valmistamisel osutus, et tema kontsentratsioon on oodatust 1,5% võrra suurem. Mitu milliliitrit 0,1 *n* joodilahust tuleb lisada 500 ml sellele lahusele 0,2 *n* lahuse saamiseks?

542. Mitu milliliitrit 20%-list naatriumhüdroksiidilahust (tihedus 1,22 Mg/m³) ja vett tuleb võtta, et saada 0,5 liitrit 0,15 *n* lahust (tihedus 1,006 Mg/m³)?

543. Mitu milliliitrit 92%-list (mahuliselt) alkoholi tuleb võtta 0,5 liitri 40%-lise (mahuliselt) alkoholi saamiseks?

544. 0,5 *n* naatriumkloriidilahus (tihedus 1,02 Mg/m³) tuleb kontsentreerida 8%-liseks. Mitu grammi vett tuleb aurustada 500 ml alglahusest?

545. Mitu milliliitrit 70%-list väävelhapet (tihedus 1,615 Mg/m³) tuleb lisada 200 g veele, et saada 5 *n* väävelhapet (tihedus 1,154 Mg/m³)?

546. Mitu milliliitrit 13%-list väävelhapet (tihedus 1,090 Mg/m³) tuleb lisada 2 liitrile 0,9 *n* väävelhappele (tihedus 1,028 Mg/m³), et saada 1,2 *n* väävelhapet (tihedus 1,038 Mg/m³)?

547. Segati üksteisega 200 g 10%-list, 76 g 5%-list, 15 g 42%-list ja 110 g 15%-list lämmastikhappelahust. Mitu grammi tuleb lisada saadud segule vett, et saada 0,6 *n* lämmastikhapet (tihedus 1,02 Mg/m³)?

548. Mitu milliliitrit 5,0 *n* väävelhapet (tihedus 1,150 Mg/m³) tuleb lisada 20 g 0,8%-lisele väävelhappele, et saada 2,8 *n* väävelhapet (tihedus 1,085 Mg/m³)?

549. Mitu milliliitrit 1,81 *n* soodalahust (tihedus 1,09 Mg/m³) ja 2,1%-list soodalahust (tihedus 1,02 Mg/m³) tuleb võtta 300 ml 1,19 *n* lahuse saamiseks (tihedus 1,06 Mg/m³)?

550. 8,0 g marmorile, milles on 95% kaltsiumkarbonaati, lisati 25 ml 6 *n* soolhapet (tihedus 1,10 Mg/m³). Mitu grammi ja mitu liitrit gaasi eraldub 15°C ja 750 torri juures?

551. 1,3 g naatriumkarbonaadile lisati 80 ml 0,35 *n* soolhapet. Soolhappe toimel eraldunud gaas juhiti läbi 150 ml 0,18 *n* baariumhüdroksiidilahuse. Arvutada tekkinud sademe mass.

552. Mitu liitrit vesiniksulfiidi nt. eraldub, kui 30 g raud(II)-sulfiidile lisada 200 ml 3 *n* soolhapet?

553. Mitu liitrit vääveldioksiidi nt. eraldub, kui lahusele, mis sisaldab 6,3 g naatriumsulfitit, lisada 60 ml 2 *n* väävelhapet?

554. 20 ml 14%-list ammooniumkloriidilahust (tihedus 1,04 Mg/m^3) keedeti 25 ml 6,0 *n* naatriumhüdroksiidilahusega (tihedus 1,22 Mg/m^3) ja eraldunud ammoniaak juhiti 400 ml 0,5 *n* soolhappelahusesse. Arvutada soolhappe lahuse normaalsus pärast ammoniaagi sissejuhtimist eeldusel, et soolhappe lahuse maht ei suurenenud.

555. Mitu grammi vett tuleb lisada 70 g 17%-lisele oleumile, et saada 83%-list väävelhapet?

556. Mitu grammi vett ja 50%-list oleumi tuleb võtta, et saada 1,5 kg 20%-list oleumi?

557. Mitu grammi 20%-list oleumi tuleb lisada 150 g veele, et saada 20%-list väävelhapet?

558. Mitu grammi 60%-list oleumi tuleb lisada 100 g veele 12%-lise oleumi saamiseks?

559. Mitu grammi 60%-list oleumi ja vett tuleb võtta 0,5 kg 25%-lise oleumi saamiseks?

560. 2 kg 60%-lisele oleumile lisati 100 g vett. Mitme protsendiline oleum saadi?

561. Mitu kilogrammi 50%-list oleumi ja 18%-list väävelhapet tuleb võtta 5 kg 25%-lise oleumi saamiseks?

562. Mitu kilogrammi 45%-list ja 12%-list oleumi tuleb võtta 3 kg 20%-lise oleumi saamiseks?

563. 50 g oleumile 1 kg vee lisamisel tekkis 5%-line väävelhape. Mitu protsenti «vaba» vääveltrioksiidi sisaldas oleum?

564. 5,0 g oleumi lahjendati veega 500 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 22,0 ml 0,252 *n* kaaliumhüdroksiidilahust. Arvutada «vaba» vääveltrioksiidi protsentuaalne sisaldus oleumis.

X PEATÜKK.

MAHTANALÜÜS

Mahtanalüüsiks nimetatakse seda osa kvantitatiivsest analüüsist, mis kasutab tuntud kontsentratsiooniga lahuseid (nn. mõõtelahuseid) uuritava lahuse kontsentratsiooni kindlaksmääramiseks. Määramise toimingut nimetatakse *tiitrimiseks*.

Tiitritakse selliselt, et mõõdetud hulga tundmata kontsentratsiooniga lahusele lisatakse teada oleva kontsentratsiooniga lahust seni, kuni saavutatakse reaktsiooni ekvivalentpunkt (nn. lõpptäpp), või ka vastupidi, kindlale hulgale mõõtelahusele lisatakse uuritavat lahust ekvivalentpunkti saavutamiseni. Lisatud lahuse mahtu mõõdetakse büreti abil.

Tiitrimise ekvivalentpunkt määratakse kas lahuse enda või juurdelisatud indikaatori värvuse muutusest, sademe tekkimisest või mõnest muust nähtusest.

Hapete ja aluste vastastikusel tiitrimisel määratakse ekvivalentpunkt lahusele juurde lisatud indikaatori värvuse muutuse abil. *Indikaatorid* on ained, mis omavad erineva värvuse olenevalt vesinikioonide kontsentratsioonist.

Enamik neutraliseerimisanalüüsis kasutatavatest indikaatoritest on kas nõrgad orgaanilised happed või alused, mis dissotsieeruvad alljärgnevalt:

$$H\,Ind \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$
$$Ind\,OH \rightleftarrows OH^- + Ind^+$$

Dissotsiatsioonil tekkinud indikaatoriooni (Ind^- või Ind^+) värvus erineb dissotsieerumata indikaatormolekuli värvusest. Indikaatori värvuse muutus ei toimu järsku. Seda pH piirkonda, kus toimub värvuse muutus, nimetatakse indikaatori pöördealaks. Heal indikaatoril peab pöördeala olema suhteliselt väike.

Järgnevas tabelis on antud andmed neutraliseerimisanalüüsis enamkasutatavate indikaatorite kohta.

Indikaator	Happelises keskkonnas	Leeliselises keskkonnas	Pöördeala pH
Metüüloranž	punane	kollane	3,1—4,4
Metüülpuna	punane	kollane	4,4—6,2
Lakmus	punane	sinine	5,0—8,0
Fenoolftaleiin	värvitu	punane	8,0—9,8

Tugeva happe ja leelise vastastikusel tiitrimisel võib kasutada kõiki indikaatoreid, sest neutraliseerimisel tekkinud sool ei hüdrolüüsu ega avalda mõju tiitritavale lahusele. Kuna indikaatorite pöördealad asuvad erinevate pH-de juures, siis on soovitatav mõõtelahuse kontsentratsiooni määramisel kasutada sama indikaatorit, mida hiljem kasutatakse uuritava lahuse kontsentratsiooni määramisel.

Nõrga happe ja leelise (näit. etaanhape ja naatriumhüdroksiid) vastastikusel tiitrimisel tekib nõrga happe ja leelise sool (naatriumetanaat), mille hüdrolüüsist tingituna asub tiitrimisel ekvivalentpunkt leeliselises piirkonnas.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

Nõrga happe ja leelise tiitrimisel on kasutatavad indikaatorid, mille pöördealad asuvad leeliselises piirkonnas, näit. fenoolftaleiin.

Tugeva happe ja nõrga aluse (näit. soolhappe ja ammoniaagi vesilahuse) vastastikusel tiitrimisel tekkinud soola (ammoniumkloriidi) hüdrolüüsist tingituna asub tiitrimisel ekvivalentpunkt happelises piirkonnas.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

Tugeva happe ja nõrga aluse tiitrimisel on kasutatavad indikaatorid, mille pöördealad asuvad happelises piirkonnas, näit. metüülpuna.

Reaktsioonides, milles vabaneb või seotakse joodi, kasutatakse indikaatoriks tärklise lahust, mis värvub juba väga väikeste joodihulkade puhul siniseks. Kaaliumpermanganaadiga tiitrimisel on kaaliumpermanganaadi lahus ise indikaatoriks, kuna tal on intensiivne punakasvioletne värvus.

Läbipaistmatute või värviliste lahuste tiitrimisel kasutatakse ekvivalentpunkti määramiseks elektrilisi meetodeid, näiteks potentsiomeetrilist või konduktomeetrilist meetodit.

Teades ekvivalentpunkti saavutamiseks kulunud mõõtelahuse mahtu ja kontsentratsiooni ning uuritava lahuse mahtu, saame arvutada uuritava lahuse kontsentratsiooni. Arvutamise aluseks on ekvivalentide seadus, mille järgi ühe aine vaalide arv võrdub temaga reageerinud teise aine vaalide arvuga.

Vaalide arvu leidmiseks on sobiv reageerivate lahuste kontsentratsioone väljendada normaalsuses, sest selle korrutis reageerinud lahuse mahuga võrdub aine vaalide arvuga.

Märkides mõõtelahuse mahtu V_1-ga ja uuritava lahuse mahtu V_2-ga ning mõõtelahuse kontsentratsiooni C_1-ga ja uuritava lahuse kontsentratsiooni C_2-ga, saame, et ekvivalentpunktis

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

millest otsitav $C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}$.

Võrrandis esinevad lahuste mahud peavad olema ühesugustes mahuühikutes (kas liitrites või milliliitrites).

Vaalide arvu kaudu saame arvutada aine massi, korrutades vaalide arvu selle aine ekvivalentmassiga.

Katsetulemuste arvutamisel langeb raskuspunkt õige ekvivalentmassi leidmisele, sest aine ekvivalentmass, vastandina aine molekulmassile, pole alati konstantne, vaid sõltub reaktsioonist.

Mahtanalüüsi võib liigitada reaktsioonide iseloomu järgi kolme suurde liiki.

1. Neutraliseerimis- (kesendus-) meetodid.
2. Sadestus- ja kompleksmeetodid.
3. Redoksmeetodid.

Kolmas liik jaguneb mitmeks alarühmaks, millest tähtsamad on: a) joodmeetodid (jodomeetria) ja b) permanganaatmeetodid (permanganomeetria).

1. Neutraliseerimismeetodid

Neutraliseerimisreaktsioonid põhinevad vesinik- ja hüdroksiidioonide ühinemisel vähedissotsieeruvaks ühendiks — veeks:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Ühealuselised happed, nagu soolhape, lämmastikhape, etaanhape jne., sisaldavad ühe asendatava vesinikiooni, mistõttu nende ainete ekvivalentmass võrdub molekulmassiga. Nende hapete dissotsiatsioonil vees tekib üks vesinikioon. Näiteks:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$
$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$

Kahe- või mitmealuselised happed, sõltuvalt asendatavate vesinikioonide arvust, võivad omada erinevaid ekvivalentmasse. Nii näiteks reageerib fosforhape tiitrimisel (kui indikaatoriks on metüüloranž) nagu ühealuseline hape.

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

Siin võrdub fosforhappe ekvivalentmass tema molekulmassiga.

$$E = M = H_3PO_4$$

Kui indikaatoriks kasutatakse fenoolftaleiini, reageerib fosforhape nagu kahealuseline hape.

$$H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

Sel juhul $E = \frac{1}{2}M = \frac{1}{2}H_3PO_4$

Aluse ekvivalentmass, mille molekulis on n hüdroksiidrühma, on n korda väiksem selle aluse molekulmassist.
Näiteks baariumhüdroksiidi ekvivalentmass

$$E = \frac{1}{2}M = \frac{1}{2}Ba(OH)_2$$

Lihtsoola ekvivalentmass võrdub soola molekulmassi ja soola molekulis oleva metalli (katiooni) ekvivalentide arvu jagatisega. Näiteks:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad E = \frac{1}{2}CaCO_3$$

Vesiniksoola ekvivalentmass sõltub asendatavate vesinikioonide arvust. Näiteks:

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad E = \frac{1}{2}Mg(HCO_3)_2$$

Oksiidide ekvivalentmass määratakse üldiselt vastava happe või aluse kaudu. Näiteks:

$$SO_3 \longleftrightarrow H_2SO_4 \longleftrightarrow 2H \qquad E = \frac{1}{2}SO_3$$

$$CaO \longleftrightarrow Ca(OH)_2 \longleftrightarrow 2H \qquad E = \frac{1}{2}CaO$$

$$CO_2 \longleftrightarrow H_2CO_3 \longleftrightarrow 2H \qquad E = \frac{1}{2}CO_2$$

Süsinikdioksiidi ekvivalentmass võib olla võrdne ka molekulmassiga. Näiteks:

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O \qquad E = CO_2$$

2. Sadestus- ja kompleksmeetodid

a. $AgNO_3 + NaCl = AgCl\downarrow + NaNO_3$

Kuna reaktsioonist võtavad osa ühevalentsed ioonid (Ag^+ ja Cl^-), võrdub nii hõbenitraadi kui ka naatriumkloriidi ekvivalentmass molekulmassiga.

b. $AgNO_3 + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$

Selle reaktsiooni puhul võib reageerivate lahuste normaalsuse arvutamise aluseks olla kas hõbeioon või tsüaniidioon. Esimesel juhul on 1 *n* hõbenitraadilahuse ühes liitris üks mool hõbenitraati ja 1 *n* kaaliumtsüaniidilahuses kaks mooli kaaliumtsüaniidi. Teisel juhul on 1 *n* hõbenitraadilahuse ühes liitris pool mooli hõbenitraati ja 1 *n* kaaliumtsüaniidilahuses üks mool kaaliumtsüaniidi. Sellistel juhtudel tuleb ära näidata, missuguse iooni suhtes on lahuse normaalsus arvutatud.

c. $2K_4Fe(CN)_6 + 3ZnSO_4 = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$

Reaktsiooni võrrandist näeme, et kuus ekvivalenti tsinksulfaati reageerib kahe mooli kaaliumtsüaanoferraadiga (II), millest järeldub, et kaaliumtsüaanoferraadi (II) ekvivalentmass on kolmandik tema molekulmassist.

$$E = \frac{1}{3} K_4Fe(CN)_6 \text{ ja } E = \frac{1}{2} ZnSO_4$$

3. Redoksmeetodid

Redoksreaktsioonides leitakse reageeriva aine ekvivalentmass tema poolt loovutatavate või liidetavate elektronide arvu järgi. Tähistame ühe molekuli, aatomi või iooni poolt loovutatavate või liidetavate elektronide arvu n-ga. Selle aine ekvivalentmass on siis n korda väiksem tema molekulmassist või aatommassist. Näiteks:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E = \frac{1}{5} KMnO_4$$

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \qquad E = FeSO_4$$

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7Zn(OH)_2 = 5ZnMnO_3 + K_2SO_4 + 2ZnSO_4 + 7H_2O$$

$$E = \frac{1}{3} KMnO_4 \qquad E = \frac{1}{2} MnSO_4$$

Nendest võrranditest ja elektronide arvutustest selgub, et kaaliumpermanganaadi ekvivalentmass tiitrimisel happelises keskkonnas on $\frac{1}{5}$ tema molekulmassist ja tiitrimisel neutraalses keskkonnas $\frac{1}{3}$ tema molekulmassist.

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$E = \frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \qquad E = \frac{1}{2} H_2S$$

Kuid: $K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

$E = \frac{1}{2} K_2Cr_2O_7$

Sellest näeme, et kaaliumdikromaadi ekvivalentmass redoksreaktsioonides on $\frac{1}{6}$ tema molekulmassist ja reageerimisel leelistega $\frac{1}{2}$ tema molekulmassist.

$$2K_2CrO_4 + 6KI + 16HCl = 2CrCl_3 + 3I_2 + 10KCl + 8H_2O$$

$E = \frac{1}{3} K_2CrO_4$ $\qquad$ $E = KI$

Kuid: $K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$

$E = \frac{1}{2} K_2CrO_4$

Näeme, et kaaliumkromaadi ekvivalentmass redoksreaktsioonides on $\frac{1}{3}$ tema molekulmassist ja reaktsioonides, kus kroomi oksüdatsiooniaste ei muutu, on see $\frac{1}{2}$ tema molekulmassist.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

$E = Na_2S_2O_3$ $\qquad$ $E = \frac{1}{2} I_2$

$$KIO_3 + 5KI + 6HCl = 3I_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Viimase reaktsiooni ekvivalentpunkt määratakse reaktsioonil eraldunud joodi kaudu, mistõttu kaaliumjodaadi ja kaaliumjodiidi ekvivalentmassi arvutamise aluseks tuleb võtta eraldunud joodi vaalide arv (kuus). Seega:

$E = \frac{1}{6} KIO_3$ $\qquad$ $E = \frac{5}{6} KI$

Sadestamisreaktsioonil:

$$KIO_3 + AgNO_3 = AgIO_3 + KNO_3$$

$E = KIO_3$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$$

$E = \frac{1}{2} MnO_2$

Gaasi vaalide arvu arvutamiseks tuleb gaasi maht jagada selle gaasi ühe vaali mahuga samadel tingimustel.

Ühe vaali hapniku maht nt. on 5,6 liitrit.
„ „ vesiniku maht nt. on 11,2 „

Ühe vaali vesiniksulfiidi maht nt. on 11,2 liitrit,
„ „ ammoniaagi maht nt. on 22,4 „

Näide 1. Arvutada normaalsus:

a) lahusel, mis sisaldab 28 ml-s 0,52 g vask(II)-sulfaat-5-vett,

b) lahusel, mille 50 grammis (lahuse tihedus 1,041 Mg/m^3) on 3 g kaaliumdikromaati (kasutamiseks redoksreaktsioonides happelises keskkonnas) ja

c) lahusel, mille 500 ml-s on lahustunud 150 *l* gaasilist ammoniaaki 17 °C ja 750 torri juures.

a. Vask(II)sulfaat-5-vee vaalide arv on

$$\frac{0{,}52}{\frac{1}{2}(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} \text{ vaali}$$

ja lahuse normaalsus võrrandi (32) järgi on

$$\frac{0{,}52 \cdot 1000}{0{,}5 \cdot (CuSO_4 \cdot 5H_2O) \cdot 28} = \frac{0{,}52 \cdot 1000}{0{,}5 \cdot 249{,}6 \cdot 28} = 0{,}1488\ n.$$

b. Kaaliumdikromaadi vaalide arv on

$$\frac{3}{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} \text{ vaali.}$$

Lahuse maht liitrites on

$$\frac{50}{1{,}041 \cdot 1000} \text{ liitrit}$$

ja lahuse normaalsus on

$$\frac{3 \cdot 1{,}041 \cdot 1000}{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7 \cdot 50} = \frac{3 \cdot 1{,}041 \cdot 1000}{49 \cdot 50} = 1{,}27\ n.$$

c. Ammoniaagi vaalide arv on

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 750}{290 \cdot 760 \cdot 22{,}4} \text{ vaali}$$

ja lahuse normaalsus on

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 750 \cdot 1000}{290 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 500} = 12{,}44\ n.$$

Vastus: a) lahuse normaalsus on 0,1488 *n*,
b) „ „ „ 1,27 *n*,
c) „ „ „ 12,44 *n*.

Näide 2. a. Mitu grammi naatriumkarbonaat-10-vett tuleb võtta 120 ml 0,15 *n* lahuse saamiseks?
b. Mitu grammi ja mitu liitrit nt. vesiniksulfiidi eraldub 150 ml 0,1 *n* soolhappe toimel raud(II)sulfiidist?

a. Naatriumkarbonaat-10-vee vaalide arv on

$$0{,}120 \cdot 0{,}15 \text{ vaali}$$

ja naatriumkarbonaat-10-vee mass on

$$0{,}120 \cdot 0{,}15 \cdot \tfrac{1}{2}\,(Na_2CO_3 \cdot 10H_2O) = 0{,}12 \cdot 0{,}15 \cdot 143 = 2{,}58 \text{ g.}$$

b. Vesiniksulfiidi vaalide arv on

$$0{,}150 \cdot 0{,}1 \text{ vaali.}$$

Vesiniksulfiidi mass on

$$0{,}150 \cdot 0{,}1 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2S = 0{,}15 \cdot 0{,}1 \cdot 17 = 0{,}26 \text{ g.}$$

Vesiniksulfiidi maht on

$$0{,}150 \cdot 0{,}1 \cdot 11{,}2 = 0{,}17 \text{ liitrit.}$$

Vastus: a. naatriumkarbonaat-10-vett tuleb võtta 2,58 g,
b. vesiniksulfiidi eraldub 0,26 g; 0,17 liitrit.

Näide 3. Süsinikdioksiidi sisalduse määramiseks õhus juhiti 15 liitrit õhku (750 torri ja 23 °C juures) läbi 500 ml 0,0235 *n* baariumhüdroksiidilahuse. Pärast õhu läbijuhtimist pipeteeriti 100 ml selget baariumhüdroksiidi lahust ning tiitriti seda 0,102 *n* soolhappelahusega, mida kulus 22,10 ml. Leida süsinikdioksiidi sisaldus õhus mahuprotsentides.

Süsinikdioksiidi määramine põhineb sellel, et süsinikdioksiid reageerib baariumhüdroksiidiga:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O$$

Pärast baariumkarbonaadi sademe sadestumist või filtrimist võetakse osa lahusest ja määratakse selle kontsentratsioon. Kontsentratsioonide vahe kaudu enne ja pärast õhu läbijuhtimist saab määrata süsinikdioksiidi hulka. Sellist analüüsimeetodit, nn. tagasitiitrimist, kasutatakse tihti mahtanalüüsis.

Võetud baariumhüdroksiidi vaalide arv on

$$0{,}500 \cdot 0{,}0235 \text{ vaali.}$$

Reageerimata baariumhüdroksiidi vaalide arv, mis võrdub viiekordse (lahusest tiitriti üks viiendik) soolhappe vaalide arvuga, on

$$0{,}02210 \cdot 0{,}102 \cdot 5 \text{ vaali.}$$

Reageerinud baariumhüdroksiidi vaalide arv, mis võrdub süsinikdioksiidi vaalide arvuga, on

$$0{,}5 \cdot 0{,}0235 - 0{,}0221 \cdot 0{,}102 \cdot 5 \text{ vaali.}$$

Süsinikdioksiidi mahuprotsent õhus on

$$\frac{(0{,}5 \cdot 0{,}0235 - 0{,}0221 \cdot 0{,}102 \cdot 5) \cdot 11{,}2 \cdot 295 \cdot 760 \cdot 100}{273 \cdot 750 \cdot 15} = 0{,}04\%.$$

Vastus: õhus on mahuliselt 0,04% süsinikdioksiidi.

Näide 4. Lahus sisaldab 0,450 g naatrium- ja kaaliumhüdroksiidi segu. Lahuse tiitrimiseks kulus 42,2 ml 0,25 *n* soolhappelahust. Mitu grammi naatriumhüdroksiidi ja mitu grammi kaaliumhüdroksiidi sisaldab lahus?

Tähistame naatriumhüdroksiidi massi x-ga. Siis on kaaliumhüdroksiidi mass (0,450 − x) g. Võrdsustades leelise ja happe vaalide arvu, saame:

$$\frac{x}{NaOH} + \frac{0{,}45 - x}{KOH} = 0{,}25 \cdot 0{,}042, \text{ siit } x = 0{,}352.$$

Vastus: lahus sisaldab 0,352 g naatriumhüdroksiidi ja 0,098 g kaaliumhüdroksiidi.

Näide 5. Jodomeetrilisel meetodil leiti, et kaaliumkromaadi lahuse normaalsus on 0,1560. Leida sama lahuse normaalsus reaktsioonile

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$$

Kaaliumkromaadi mass ühes liitris lahuses on

$$0{,}1560 \cdot \tfrac{1}{3} K_2CrO_4 \text{ g.}$$

Kaaliumkromaadi normaalsus nõutud reaktsioonile on

$$\frac{0{,}1560 \cdot \frac{1}{3} K_2CrO_4}{\frac{1}{2} K_2CrO_4} = 0{,}1560 \cdot \frac{2}{3} = 0{,}1040\ n.$$

Vastus: kaaliumkromaadi lahuse normaalsus nõutud reaktsioonile on 0,1040.

Näide 6. 2,532 g liiva, mis sisaldas raud(II)- ja raud(III)-oksiidi, käsitleti õhu juurdepääsuta väävelhappega ja saadud lahus tiitriti 0,01 *n* kaaliumpermanganaadi-lahusega, mida kulus 5,3 ml. Teine kaalutis (3,254 g) käsitleti väävelhappega, raud(III)ioonid redutseeriti tsinkamalgaami abil raud(II)ioonideks ja tiitriti sama kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 9,7 ml. Leida raud(II)oksiidi ja raud(III)oksiidi protsentuaalne sisaldus liivas.

Raud(II)oksiidi ekvivalentmass võrdub molekulmassiga, sest tiitrimisel

$$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \qquad E = FeO.$$

Raud(III)oksiidi ekvivalentmass võrdub poole molekulmassiga, sest

$$Fe_2O_3 + 2e^- + 6H^+ = 2Fe^{2+} + 3H_2O \qquad E = \frac{1}{2} Fe_2O_3.$$

Raud(II)oksiidi protsentuaalne sisaldus liivas on

$$\frac{5{,}3 \cdot 0{,}01 \cdot FeO \cdot 100}{1000 \cdot 2{,}532} = 0{,}15\%.$$

Raud(III)oksiidi vaalide arvu leiame teise kaalutise kaudu, kui üldvaalide arvust lahutame raud(II)oksiidi vaalide arvu.

Raud(III)oksiidi vaalide arv on

$$\frac{9{,}7 \cdot 0{,}01}{1000} - \frac{3{,}254 \cdot 0.15}{100 \cdot FeO} \text{ vaali}$$

ja raud(III)oksiidi protsentuaalne sisaldus liivas on

$$\frac{\left(\frac{9{,}7 \cdot 0{,}01}{1000} - \frac{3{,}254 \cdot 0.15}{100 \cdot FeO}\right) \cdot \frac{1}{2} Fe_2O_3 \cdot 100}{3{,}254} = 0{,}07\%.$$

Vastus: raud(II)oksiidi protsentuaalne sisaldus liivas on 0,15% ja raud(III)oksiidi sisaldus 0,07%.

Näide 7. 13,2 g 15%-lisele naatriumhüdroksiidilahusele lisati 50 ml 0,13 *n* väävelhapet, lahus aurustati kuivaks ja kuivjääki kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi mass.

Reaktsiooni võrrand on

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Arvutame reageerivate ainete hulgad. Et ained reageerivad oma ekvivalentmassidele vastavates hulkades, on otstarbekohane väljendada reageerivate ainete hulki vaalide arvuna.

Naatriumhüdroksiidi vaalide arv on

$$\frac{13{,}2 \cdot 0{,}15}{NaOH} = \frac{13{,}2 \cdot 0{,}15}{40} = 0{,}0455 \text{ vaali}$$

ja väävelhappe vaalide arv on

$$0{,}050 \cdot 0{,}13 = 0{,}0065 \text{ vaali.}$$

Vaalide arvu võrdlemisel näeme, et naatriumhüdroksiidi vaalide arv on suurem, seega väävelhape reageerib jäägitult ja kuumutusjääk koosneb väävelhappega reageerimisel tekkinud naatriumsulfaadist ja reageerimata naatriumhüdroksiidist.

Naatriumsulfaati tekib vastavalt väävelhappe hulgale, seega 0,0065 vaali, ja tema mass on

$$0{,}0065 \cdot \tfrac{1}{2}\, Na_2SO_4 = 0{,}0065 \cdot 71 = 0{,}46 \text{ g.}$$

Reageerimata naatriumhüdroksiidi vaalide arvu leidmiseks lahutame lähtelahuses olnud naatriumhüdroksiidi vaalide arvust väävelhappe vaalide arvu, seega naatriumhüdroksiidi vaalide arv kuumutusjäägis on

$$0{,}0455 - 0{,}0065 = 0{,}039 \text{ vaali}$$

ja naatriumhüdroksiidi mass on

$$0{,}039 \cdot NaOH = 0{,}039 \cdot 40 = 1{,}59 \text{ g.}$$

Kuumutusjäägi mass, mis võrdub naatriumsulfaadi ja naatriumhüdroksiidi masside summaga, on

$$0{,}46 + 1{,}56 = 2{,}02 \text{ g.}$$

Vastus: kuumutusjäägi mass on 2,02 g.

Näide 8. 2,125 g soodasisaldusega naatriumhüdroksiidi lahustati vees ja lahus lahjendati 200,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks, kui indikaatorina kasutati fenoolftaleiini, kulus 27,8 ml 0,20 *n* soolhapet. Siis lisati indikaatorina metüüloranži ja tiitriti edasi. Kokku kulus 29,1 ml 0,20 *n* soolhapet. Arvutada naatriumkarbonaadi ja naatriumhüdroksiidi protsentuaalne sisaldus algaines.

Reaktsioonid, mis kulgevad, kui indikaatorina kasutatakse fenoolftaleiini, on

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

Reaktsioon, mis kulgeb edasi, kui indikaatorina kasutatakse metüüloranži, on

$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + H_2O + CO_2$$

Eeltoodud reaktsioonidest selgub, et fenoolftaleiini kasutamise korral reageerib naatriumhüdroksiid soolhappega täielikult, naatriumkarbonaadist reageerib aga pool. Järgneval tiitrimisel soolhappega, kusjuures kasutatakse metüüloranži, neutraliseerub naatriumvesinikkarbonaat. Kui lahutada soolhappe vaalide arvust, mis kulus üldse neutraliseerimiseks, soolhappe vaalide arv, mis reageerib, kui indikaatorina kasutatakse fenoolftaleiini, saame pool naatriumkarbonaadi vaalide arvust (ekvivalentmass $E = \frac{1}{2} Na_2CO_3$). Korrutamisel kahega saame naatriumkarbonaadi vaalide arvu. Seega naatriumkarbonaadi vaalide arv on

$$\frac{(29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2) \cdot 2}{1000} \text{ vaali.}$$

Et tiitrimiseks võeti alglahuse hulgast $\frac{1}{8}$, on algaines naatriumkarbonaadi vaalide arv 8 korda suurem. Vaalide arvu korrutamisel naatriumkarbonaadi ekvivalentmassiga saame naatriumkarbonaadi massi.

Naatriumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus algaines on

$$\frac{(29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2) \cdot 2 \cdot 8 \cdot \frac{1}{2} Na_2CO_3 \cdot 100}{1000 \cdot 2{,}125} =$$

$$= \frac{(29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2) \cdot 2 \cdot 8 \cdot 53 \cdot 100}{1000 \cdot 2{,}125} = 10{,}4\%.$$

Naatriumhüdroksiidi vaalide arvu leiame sel teel, et üldvaalide arvust lahutame naatriumkarbonaadi vaalide arvu. Ka võime vaalide arvust, mis saadi tiitrimisel soolhappega, kusjuures indikaatorina kasutati fenoolftaleiini, lahutada pool naatriumkarbonaadi vaalide arvust.

Naatriumhüdroksiidi vaalide arv on

$$\frac{29{,}1 \cdot 0{,}2 - (29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2) \cdot 2}{1000} \text{ vaali või}$$

$$\frac{27{,}8 \cdot 0{,}2 - (29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2)}{1000} \text{ vaali.}$$

Vaalide arvu korrutamisel 8-ga ja naatriumhüdroksiidi ekvivalentmassiga saame naatriumhüdroksiidi massi algaines.

Naatriumhüdroksiidi protsentuaalne sisaldus algaines on

$$\frac{27{,}8 \cdot 0{,}2 - (29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2) \cdot 8 \cdot NaOH \cdot 100}{1000 \cdot 2{,}125} =$$

$$= \frac{27{,}8 \cdot 0{,}2 - (29{,}1 \cdot 0{,}2 - 27{,}8 \cdot 0{,}2) \cdot 8 \cdot 40 \cdot 100}{1000 \cdot 2{,}125} = 79{,}8\%.$$

Vastus: aine sisaldab 10,4% naatriumkarbonaati ja 79,8% naatriumhüdroksiidi.

ÜLESANDED.

565. Arvutada normaalsus:
a) 20,2%-lisel naatriumhüdroksiidilahusel (tihedus 1,224 Mg/m³),
b) 98,0%-lisel väävelhappelahusel (tihedus 1,84 Mg/m³),
c) 5%-lisel kaaliumpermanganaadilahusel (tihedus 1,04 Mg/m³) kasutamiseks redoksreaktsioonides happelises keskkonnas,
d) 6%-lisel kaaliumdikromaadilahusel (tihedus 1,04 Mg/m³) kasutamiseks redoksreaktsioonides ja
e) 4%-lisel kaaliumtsüaanoferraat(III)lahusel (tihedus 1,02 Mg/m³) kasutamiseks redoksreaktsioonides.

566. Arvutada soolhappe lahuse normaalsus, kui 0,2015 g naatriumkarbonaadi neutraliseerimiseks kulus 31,26 ml soolhapet (indikaatorina kasutati metüülpuna).

567. Millise normaalsusega peab olema hõbenitraadi lahus, et igale milliliitrile vastaks üks milligramm kloori?

568. 150,0 ml kaaliumhüdroksiidi lahusele lisati 50,0 ml 0,1 *n* väävelhappelahust. Lahus muutus happeliseks. Liigse happe neutraliseerimiseks kulus 12,5 ml 0,051 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada analüüsitava kaaliumhüdroksiidi lahuse normaalsus.

569. Arvutada naatriumkarbonaadi lahuse normaalsus, kui 25,00 ml naatriumkarbonaadi lahuse neutraliseerimiseks kulus 10,35 ml 0,05 *n* väävelhappelahust (indikaatorina kasutati metüüloranži).

570. Arvutada happe normaalsus, kui 200,0 ml lahuse neutraliseerimiseks kulus 22,8 ml 5%-list naatriumhüdroksiidilahust (tihedus 1,054 Mg/m³).

571. Arvutada elavhõbe(II)nitraadi lahuse normaalsus, kui 0,2125 g, 0,1668 g ja 0,1856 g naatriumkloriidi tiitrimiseks kulus vastavalt 29,5 ml, 23,2 ml ja 25,7 ml elavhõbe(II)nitraadi lahust. Millise mahuni tuleb lahjendada 400 ml seda lahust, et saada 0,1 *n* lahus?

572. 25,0 ml kaltsiumkloriidi lahusest sadestati kaltsiumioonid naatriumkarbonaadiga. Tekkinud sade filtriti, pesti veega ja kuu-

mutati kaltsiumoksiidiks. Arvutada kaltsiumkloriidi lahuse normaalsus, kui kaltsiumoksiidi mass oli 0,1352 g.

573. 50,0 ml magneesiumsulfaadi lahust lahjendati veega ja magneesiumioonid sadestati diammooniumvesinikfosfaadiga. Tekkinud sade filtriti ja kuumutati magneesiumdifosfaadiks. Arvutada magneesiumsulfaadi lahuse normaalsus, kui magneesiumdifosfaadi mass oli 0,5621 g.

574. 50,0 ml kaaliumsulfaadi lahusele lisati 50,0 ml 0,124 *n* baariumkloriidilahust. Pärast baariumsulfaadi sademe filtrimist lisati filtraadile 50,0 ml 0,154 *n* naatriukarbonaadilahust. Tekkinud baariumkarbonaadi sade filtriti ja filtraat lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks kulus 8,6 ml 0,1 *n* soolhapet (indikaatorina kasutati metüülpuna). Arvutada kaaliumsulfaadi lahuse normaalsus.

575. 25,0 ml uuritavale kaaliumdikromaadi lahusele lisati 25,0 ml 0,05 *n* baariumhüdroksiidilahust. Tekkinud baariumkromaadi sade filtriti ja pesti veega. Saadud filtraadi tiitrimiseks kulus 35,5 ml 0,02 *n* soolhappelahust. Arvutada uuritava lahuse normaalsus ja kaaliumdikromaadi mass ühes liitris uuritavas lahuses.

576. Mitu grammi hõbenitraati tuleb võtta 500 ml 0,06 *n* hõbenitraadilahuse saamiseks? Mitu grammi hõbedat sisaldab lahus?

577. Mitu grammi ammooniumraud(II)sulfaat-6-vett tuleb võtta 800 ml 0,15 *n* lahuse saamiseks, et teda kasutada redutseerijana redoksreaktsioonides?

578. Metallilise antimoni reageerimisel väävelhappega tekib antimon(III)sulfaat. Mitu grammi metallilist antimoni tuleb võtta, et saada 250 ml 0,1 *n* antimon(III)sulfaadilahust viimase kasutamiseks redutseerijana redoksreaktsioonides?

579. Mitu grammi arseentrioksiidi tuleb võtta 300 ml 0,5 *n* lahuse saamiseks, et teda kasutada redutseerijana redoksreaktsioonides?

580. 8±0,5 ml 36%-list soolhapet (tihedus 1,18 Mg/m^3) lahjendati veega 750±100 milliliitrini. Kui suur võib olla maksimaalne naatriumkarbonaadi kaalutis saadud soolhappe normaalsuse määramiseks, kui naatriumkarbonaat lahustatakse vees, valatakse 200-ml mõõtekolbi ning täidetakse veega kriipsuni? 50,0 ml naatriumkarbonaadi lahuse tiitrimisel ei tohi soolhappe kulu ületada 50-ml büreti mahtu (indikaatorina kasutatakse metüülpuna).

581. 0,1 *n* naatriumhüdroksiidilahuse valmistamisel ilmnes, et saadud lahuse kontsentratsioon on 1,5% võrra suurem. Millise mahuni tuleb lisada vett 450 ml lahusele, et saada soovitud kontsentratsiooniga lahus?

582. 50 cm^3 gaasilist ammoniaaki absorbeeriti täielikult vees. Mitu milliliitrit 0,2 *n* soolhapet kulub saadud lahuse neutraliseerimiseks?

583. Mitu milliliitrit 3 *n* väävelhapet kulub 1,2 g 95%-lise naatriumhüdroksiidi neutraliseerimiseks?

584. 10 megagrammi mineraalõli sisaldab 0,3% väävelhapet. Mitu liitrit 14%-list naatriumhüdroksiidilahust (tihedus 1,153 Mg/m^3) tuleb lisada õlis oleva happe täielikuks neutraliseerimiseks?

585. 0,1151 g happe neutraliseerimiseks kulus 32,5 ml 0,077 *n* kaaliumhüdroksiidilahust. Arvutada happe ekvivalentmass.

586. 0,155 g kahealuselise happe neutraliseerimiseks kulus 13,8 ml naatriumhüdroksiidi lahust. 25,0 ml sama naatriumhüdroksiidi lahuse neutraliseerimiseks kulus 34,0 ml 0,11 *n* väävelhappelahust. Arvutada happe molekulmass.

587. Mitu liitrit 2 *n* väävelhapet võib saada 42 liitri vääveldioksiidi ja 22 liitri hapniku segust? Mõlemad gaasid on temperatuuril 60 °C ja rõhul 775 torri.

588. 48,0 ml 0,1 *n* väävelhappele lisati 95,6 ml 0,05 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Mitu grammi naatriumsulfaati tekkis?

589. Mitu kuupsentimeetrit ammoniaaki eraldus reaktsioonil, kui eraldunud ammoniaak juhiti 100 ml 0,1 *n* soolhappesse ja liigse happelisuse neutraliseerimiseks kulus 24,0 ml 0,25 *n* naatriumhüdroksiidilahust?

590. Arvutada naatriumhüdroksiidi protsentuaalne sisaldus lahuses, kui 25,00 ml lahuse (tihedus 1,090 Mg/m^3) neutraliseerimiseks kulus 36,72 ml 1,5 *n* väävelhappelahust.

591. 18,0 g analüüsitavale soolhappele lisati vett 750 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 49,4 ml 0,1 *n* kaaliumhüdroksiidilahust. Arvutada vesinikkloriidi protsentuaalne sisaldus soolhappes.

592. 0,3600 g tehnilise kaaliumkarbonaadi täielikuks neutraliseerimiseks kulus 46,5 ml soolhappe lahust. 15,0 ml sama soolhappe neutraliseerimiseks kulus 16,3 ml 0,1 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada kaaliumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

593. 150,0 ml väävelhapet (tihedus 1,74 Mg/m^3) lahjendati veega viie liitrini. 25,0 ml lahjendatud lahuse täielikuks neutraliseerimiseks kulus 43,0 ml 0,5 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada väävelhappe protsentuaalne sisaldus alglahuses.

594. 7,405 g kontsentreeritud lämmastikhapet lahjendati mõõtekolvis 500,0 ml-ni. Arvutada lämmastikhappe protsentuaalne sisaldus kontsentreeritud happes, kui 50,00 ml 0,1160 *n* kaaliumhüdroksiidilahuse neutraliseerimiseks kulus 39,42 ml lahjendatud lämmastikhappe lahust.

595. 152 mg oleumi neutraliseerimiseks kulus 35,4 ml 0,1 *n* kaaliumhüdroksiidilahust. Arvutada «vaba» vääveltrioksiidi protsentuaalne sisaldus oleumis.

596. 3,40 g oleumi lahjendati 500,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 31,6 ml 0,12 *n* naatriumhüdrok-

siidilahust. Leida lahustunud vääveltrioksiidi protsentuaalne sisaldus oleumis.

597. 0,2460 g tehnilist ammooniumkloriidi keedeti 20%-lise naatriumhüdroksiidilahusega ja keetmisel eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,1042 *n* soolhappelahusesse. Saadud lahus lahjendati 250,0 ml-ni ja võeti sellest 50,0 ml, mille neutraliseerimiseks kulus 12,4 ml 0,1033 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada ammooniumkloriidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

598. Lämmastikusisalduse määramiseks keedeti 3,1902 g orgaanilist ainet väävelhappega, mispuhul tekkis ammooniumsulfaat. Saadud lahus leelistati naatriumhüdroksiidiga ja keetmisel eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,15 *n* soolhappelahusesse. Happe liia tagasitiitrimiseks kulus 17,6 ml 0,25 *n* kaaliumhüdroksiidilahust. Arvutada lämmastiku protsentuaalne sisaldus orgaanilises aines.

599. 1,60 g paekivile lisati 50,0 ml 0,80 *n* soolhapet. Happe liia tagasitiitrimiseks kulus 15,4 ml 0,65 *n* kaaliumhüdroksiidilahust. Arvutada kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus paekivis ja eraldunud süsinikdioksiidi maht 17° C ja 750 torri juures.

600. 0,1870 g naatrium- ja kaaliumkloriidi segu lahustati vees ja tiitriti 0,084 *n* hõbenitraadilahusega, mida kulus 33,8 ml. Arvutada naatrium- ja kaaliumkloriidi protsentuaalne sisaldus segus.

601. Seebistumisarv näitab, mitu milligrammi kaaliumhüdroksiidi kulub 1 g rasva seebistamiseks.

1,5303 g taimeõli seebistati 25,0 ml 0,1430 *n* alkohoolse kaaliumhüdroksiidilahusega. Liigse leelise tagasitiitrimiseks kulus 28,3 ml 0,089 *n* soolhapet. Leida taimeõli seebistumisarv.

602. 5,1021 g segu, mis sisaldab ammooniumsulfaati ja ammooniumnitraati, lahustati vees ja lahus lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahust keedeti 6 *n* naatriumhüdroksiidilahusega ja eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,20 *n* soolhappesse. Liigse happelisuse neutraliseerimiseks kulus 47,5 ml 0,16 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Järgnevalt pipeteeriti uuesti 50,0 ml lahjendatud lahust ja nitraatioonid redutseeriti happelises lahuses tsingi abil ammooniumioonideks. Pärast redutseerimist keedeti saadud lahust 6 *n* naatriumhüdroksiidilahusega ja eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,20 *n* soolhappesse. Liigse happelisuse neutraliseerimiseks kulus 13,1 ml 0,16 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Leida ammooniumsulfaadi ja ammooniumnitraadi protsentuaalne sisaldus lähtesegus.

603. Fosfori määramisel terases kaaluti 1,2421 g terast, käsitleti happega ja fosfor oksüdeeriti fosfaatioonideks. Saadud lahusest sadestati fosfaatioonid ammooniumnitraati sisaldava ammooniummolübdaadi lahusega. Sel puhul tekkinud sademe koostis katsetingimustes on $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Filtritud ja pestud sade lahustati 50,0 ml 0,11 *n* naatriumhüdroksiidilahuses. Sademe lahustamisel naatriumhüdroksiidis tekivad naatriumammooniumvesinikfos-

faat, naatriummolübdaat, ammooniummolübdaat ja vesi. Leelise liia neutraliseerimiseks kulus 28,8 ml 0,0971 *n* soolhapet. Arvutada fosfori protsentuaalne sisaldus terases.

604. Mitu milliliitrit 5,0 *n* lämmastikhapet kulub teoreetiliselt 0,5843 g rauaga reageerimiseks, kui reaktsioonil tekib lämmastikoksiid?

605. 0,6 g tehnilist ammooniumnitraati lahustati vees ja nitraatioonid redutseeriti ammooniumioonideks. Pärast redutseerimist lisati lahusele 20%-list naatriumhüdroksiidilahust ja keedeti ning eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,36 *n* soolhappesse. Happe liia neutraliseerimiseks kulus 30,0 ml 0,80 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada ammooniumnitraadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

606. 150 ml 0,3 *n* naatriumkarbonaadilahusele lisati 75 ml 0,4 *n* väävelhapet, lahus aurustati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi mass.

607. 2,65 ml 20%-lisele soolhappele (tihedus 1,10 Mg/m^3) lisati 77,5 ml 0,284 *n* kaaliumkarbonaadilahust. Lahus aurustati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi mass.

608. 10,33 g 17%-lisele kaaliumhüdroksiidilahusele lisati 75 ml 0,20 *n* lämmastikhapet ja lahus aurustati kuivaks. Arvutada kuivjäägi mass.

609. 2,53 g magneesiumoksiidile lisati 100 ml 0,13 *n* soolhapet, lahus aurustati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi mass.

610. 7,5 g kaltsiumkarbonaadile lisati 100 ml 0,6 *n* soolhapet, lahus aurustati kuivaks ja kuumutati. Arvutada kuumutusjäägi mass.

611. Kolbi kaaluti 0,3300 g kaaliumkromaati, lahustati vees, hapestati soolhappega ja lisati kaaliumjodiidi. Reaktsioonil eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 48,5 ml naatriumtiosulfaadi lahust. Arvutada naatriumtiosulfaadi lahuse normaalsus.

612. Vääveldioksiidi määramiseks vees lisati 25,0 ml veele 100 ml 0,2 *n* joodilahust. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 15,3 ml 0,1 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Mitu liitrit gaasilist vääveldioksiidi on lahustunud ühes liitris vees?

613. 150 liitrit vesiniksulfiidi sisaldavat õhku juhiti läbi 75,0 ml 0,1241 *n* joodilahuse. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 5,3 ml 0,0894 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada vesiniksulfiidi mahuprotsent õhus.

614. 5 liitrit trihapnikku (osooni) sisaldavat õhku juhiti läbi happelise kaaliumjodiidi lahuse. Reaktsioonil eraldunud jood tiitriti 0,2330 *n* naatriumtiosulfaadilahusega, mida kulus 47,3 ml. Arvutada trihapniku mahuprotsent õhus.

615. 4,6530 g terase põletamisel elektriahjus hapnikuvoolus eraldunud vääveldioksiid juhiti 10,00 ml 0,022 *n* joodilahusesse.

Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 4,52 ml 0,025 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada väävli protsentuaalne sisaldus terases.

616. 0,1621 g pürolusiiti käsitleti 36,5%-lise soolhappelahusega ja reaktsioonil eraldunud kloor juhiti 0,26 *n* kaaliumjodiidilahusesse. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 28,2 ml 0,1243 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada mangaandioksiidi protsentuaalne sisaldus pürolusiidis.

617. 3,600 g arseeni sisaldava mineraali analüüsil kulus arseeni oksüdatsiooniastme tõstmiseks kolmest viieni 23,44 ml 0,1431 *n* joodilahust. Arvutada arseeni protsentuaalne sisaldus mineraalis.

618. Kloorisisalduse määramiseks broomis kaaluti 0,5312 g broomi ja käsitleti seda 50,0 ml 0,2200 *n* kaaliumjodiidilahusega. Reaktsioonil eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 44,4 ml 0,1601 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada kloori protsentuaalne sisaldus broomis.

619. Rasvade ja õlide küllastamatuse leppeliseks mõõduks on joodiarv, s. o. joodi mass grammides, mis ühineb 100 g ainega.

2,2630 g õli käsitleti teatud tingimustel 50,0 ml joodilahusega. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 13,8 ml 0,1 *n* naatriumtiosulfaadilahust. 15,0 ml sama joodilahuse tiitrimiseks kulus 21,3 ml 0,1 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada analüüsiks võetud õli joodiarv.

620. Sulfaattselluloosi valmistamisel nimetatakse puidu sideaine lahustamiseks tarvitatavat lahust keedu- või ka valgeleeliseks. See sisaldab naatriumhüdroksiidi, naatriumsulfiidi, naatriumkarbonaati ja naatriumsulfaati.

25,0 ml keeduleelise lahust lahjendati 200 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks fenoolftaleiini manulusel kulus 14,7 ml 0,8663 *n* soolhappelahust ja metüüloranži manulusel 17,2 ml sama soolhappe lahust.

25,0 ml lahjendatud lahust neutraliseeriti etaanhappega ja tiitriti 0,1302 *n* joodilahusega, mida kulus 16,2 ml. Arvutada naatriumhüdroksiidi, naatriumsulfiidi ja naatriumkarbonaadi mass ühes liitris keeduleelises.

621. 2,5463 g pliimaaki lahustati ja plii-ioonid sadestati kaaliumdikromaadi abil pliikromaadina. Tekkinud sade filtriti, pesti, lahustati soolhappes ja lisati 3 g kaaliumjodiidi. Eraldunud jood tiitriti 0,1098 *n* naatriumtiosulfaadilahusega, mida kulus 43,6 ml. Arvutada plii(II)-, plii(IV)- ja plii(II, IV)oksiidina väljendatud plii protsentuaalne sisaldus maagis.

622. 0,3251 g tehnilist kroom(III)oksiidi loisteti naatriumkarbonaadi ja naatriumnitraadi seguga. Loistmisjääk lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahusele lisati kaaliumjodiidi ja hapestati väävelhappega. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 21,35 ml 0,1025 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada kroom(III)-oksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

623. 0,1243 g tehnilist kaaliumvesinikjodaati lahustati vees, lisati kaaliumjodiidi ja soolhapet. Eraldunud jood tiitriti 0,1 *n* naat-

riumtiosulfaadilahusega, mida kulus 32,46 ml. Arvutada kaaliumvesinikjodaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

624. Kaaliumisisalduse määramiseks mineraalis sadestati kaaliumioonid kaaliumheksanitrokobaltaadina(III) ($K_3[Co(NO_2)_6]$). Tekkinud sade filtriti, lahustati soolhappes ja lisati kaaliumjodiidi. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 12,6 ml 0,1020 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada kaaliumoksiidi protsentuaalne sisaldus mineraalis, kui mineraali kaalutis oli 0,4580 g.

625. 8,3010 g arseeni sisaldava mineraali analüüsil kulus arseen(III)ioonide tiitrimiseks 18,6 ml kaaliumbromaadi lahust, mis sisaldas 500 ml lahuses 1,2601 g kaaliumbromaati. Arvutada arseeni protsentuaalne sisaldus mineraalis, kui tiitrimisel bromaatioonid redutseeruvad kvantitatiivselt bromiidioonideks.

626. Tsingi määramiseks lasti 0,3461 g sulamil reageerida väävelhappega ja saadud lahus neutraliseeriti teatava happelisuseni. Nüüd tiitriti lahus kaaliumtsüaanoferraadi(II) lahusega, mis sisaldas 250,0 ml lahuses 2,4663 g kaaliumtsüaanoferraati(II). Arvutada tsingi protsentuaalne sisaldus sulamis, kui tiitrimiseks kulus 32,84 ml kaaliumtsüaanoferraati(II). Tsinkioonide reageerimisel kaaliumtsüaanoferraadiga(II) tekib ühend dikaaliumtritsinkbisheksatsüaanoferraat(II) ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$).

627. Happelisele kaaliumjodiidi lahusele lisati liiaga kaaliumjodaati. Eraldunud jood destilleeriti 50,0 ml 0,05 *n* naatriumtiosulfaadilahusesse. Mitu grammi sisaldas lahus kaaliumjodiidi, kui liigse naatriumtiosulfaadi tiitrimiseks kulus 12,0 ml 0,025 *n* joodilahust?

628. 0,5000 g tehnilist arseen(III)oksiidi lahustati naatriumhüdroksiidis, lahus neutraliseeriti ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahusele lisati 50,0 ml 0,0621 *n* joodilahust. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 28,4 ml 0,0421 *n* naatriumtiosulfaadilahust. Arvutada arseen(III)oksiidi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

629. Naatriumsulfiti ja naatriumvesiniksulfiti määramiseks võetud kaalutis (7,30 g) lahustati vees ja lahjendati 500,0 ml-ni. Lahjendatud lahusest pipeteeriti 40,0 ml ja lisati 100,0 ml 0,1012 *n* joodilahust, mille liia tagasitiitrimiseks kulus 33,2 ml 0,1 *n* naatriumtiosulfaadilahust.

Lahjendatud lahusest pipeteeriti veel 50,0 ml ja oksüdeeriti vesinikperoksiidiga. Tekkinud väävelhappe tiitrimiseks kulus 42,0 ml 0,1 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada naatriumsulfiti ja naatriumvesiniksulfiti protsentuaalne sisaldus lähteaines.

630. Kaltsiumoksiidi määramiseks vees võeti 250 ml vett ja kaltsiumioonid sadestati 4,5%-lise ammooniumoksalaadilahuse abil. Tekkinud sade filtriti, pesti, lahustati 20%-lises väävelhappes ja tiitriti 0,05 *n* kaaliumpermanganaadilahusega, mida kulus 15,6 ml. Arvutada kaltsiumoksiidi sisaldus millivaalides ja grammides ühes liitris vees.

631. 2,0 ml vesinikperoksiidi lahust (tihedus 1,01 Mg/m^3) käsitleti väävelhappelise kaaliumpermanganaadi lahusega. Eraldunud hapniku maht 16° C ja 743 torri juures oli 37,4 cm^3. Arvutada vesinikperoksiidi protsentuaalne sisaldus lahuses.

632. Vee määramiseks oblikhappes kaaluti 2,2120 g oblikhapet ja lahustati vees 250,0 ml-ni. 25,0 ml saadud lahuse tiitrimiseks kulus 36,2 ml 0,128 *n* kaaliumpermanganaadilahust. Arvutada vee protsentuaalne sisaldus oblikhappes.

633. 0,2901 g rauasulamil lasti reageerida väävelhappega õhu juurdepääsuta ja tiitriti 0,1025 *n* kaaliumpermanganaadilahusega, mida kulus 37,5 ml. Arvutada raua protsentuaalne sisaldus sulamis.

634. 0,5130 g liiva analüüsil leiti, et see sisaldab 5,6 mg raud(III)- ja alumiiniumoksiidi segu. Saadud segu loisteti kaaliumdisulfaadiga, lahustati lahjendatud väävelhappes, redutseeriti tsinkamalgaami abil ja tiitriti 0,02 *n* kaaliumpermanganaadilahusega, mida kulus 2,15 ml. Arvutada raud(III)- ja alumiiniumoksiidi protsentuaalne sisaldus liivas.

635. Rauamaagis raud(II, III)oksiidi sisalduse määramiseks lasti 0,6302 g maagil reageerida happega, redutseeriti ja tiitriti 0,098 *n* kaaliumpermanganaadilahusega. Kogemata aga tiitriti üle. Seetõttu lisati lahusele 0,3201 g ammooniumraud(II)sulfaat-6-vett ja tiitriti ekvivalentpunktini. Kokku kulus 48,3 ml kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada raud(II, III)oksiidi protsentuaalne sisaldus rauamaagis.

636. Kui suur on etanooli mahuprotsent alkoholi tarvitanud inimese poolt väljahingatud õhus, kui ühe liitri sellise õhu läbipuhumine 5,0 ml 0,1 *n* happelisest kaaliumpermanganaadilahusest muutis selle värvusetuks? Arvutada vastava hulga etanooli mass. Etanool oksüdeerub etanaaliks.

637. 1,5 ml vesinikperoksiidi lahuse tiitrimiseks kulus 26,4 ml 0,1058 *n* kaaliumpermanganaadilahust. Arvutada vesinikperoksiidi protsentuaalne sisaldus lahuses, kui vesinikperoksiidi lahuse tihedus on 1,01 Mg/m^3.

638. 0,5436 g mangaandioksiidi sisaldavat maaki käsitleti 50,0 ml oblikhappe lahusega väävelhappe juuresolekul. Oblikhappe liia tagasitiitrimiseks kulus 26,4 ml 0,18 *n* kaaliumpermanganaadilahust. Arvutada mangaandioksiidi protsentuaalne sisaldus maagis, kui 25,0 ml oblikhappe lahuse tiitrimiseks kulus 43,5 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust.

639. 1,6342 g metallil lasti reageerida happega ja saadud lahus oksüdeeriti ammooniumpersulfaadiga. Kroomioonid oksüdeerusid dikromaatioonideks. Pärast ammooniumpersulfaadi liia eraldamist keetmisega lahjendati lahus 250,0 ml-ni. Kroomi määramiseks võeti 50,0 ml lahjendatud lahust ja käsitleti seda 50,0 ml raud(II)sulfaadi lahusega. Raud(II)sulfaadi liia tagasitiitrimiseks kulus 26,4 ml 0,052 *n* kaaliumpermanganaadilahust. Arvutada kroomi

protsentuaalne sisaldus metallis, kui 25,0 ml raud(II)sulfaadi tiitrimiseks kulus 39,8 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust.

640. Kroomi ja vanaadiumi määramiseks kiirlõiketerases lasti 3,50 g terasel reageerida oksüdeerivate hapete seguga, mille puhul kroom oksüdeerus dikromaatioonideks ja vanaadium vanadaatioonideks (VO_4^{3-}). Saadud lahus lahjendati 250,0 ml-ni ja pipeteeriti sealt 50,0 ml, millele lisati 50,0 ml 0,1250 *n* raud(II)sulfaadilahust. Antud juhul redutseerusid dikromaatioonid kroom(III)ioonideks ja vanadaatioonid vanadüüliioonideks (VO^{2+}). Raud(II)sulfaadi liia tagasitiitrimiseks happelises lahuses kulus 18,30 ml 0,092 *n* kaaliumpermanganaadilahust. Lahjemas happelises lahuses oksüdeeruvad vanadüüliioonid permanganaatioonide toimel vanadaatioonideks, kuna kroom(III)ioonid ei oksüdeeru. Vanadüüliioonide oksüdeerimiseks lahjendati eespool saadud lahus 250,0 ml-ni, pipeteeriti 100,0 ml lahust ja pärast happelisuse vähendamist tiitriti sama kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 1,52 ml. Arvutada vanaadiumi ja kroomi protsentuaalne sisaldus terases.

641. 2,8463 g kristallilist mangaansulfaati lahustati vees ja lahjendati 500,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud neutraalse lahuse tiitrimiseks tsinkhüdroksiidi manulusel kulus 18,1 ml kaaliumpermanganaadi lahust. 25,0 ml 0,1120 *n* oblikhappe tiitrimiseks väävelhappelises lahuses kulus 23,8 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust. Arvutada mangaansulfaadi kristallvee koefitsient.

642. Mangaani määramiseks lasti 1,3426 g terast reageerida happega ja mangaanioonid oksüdeeriti vismutaadimeetodi abil permanganaatioonideks. Saadud lahusele lisati 50,00 ml 0,0435 *n* raud(II)sulfaadilahust ning tiitriti 0,0256 *n* kaaliumpermanganaadilahusega, mida kulus 18,10 ml. Arvutada mangaani protsentuaalne sisaldus terases.

643. 0,3274 g raua ja raud(III)oksiidi segul lasti reageerida happega, raudioonid redutseeriti ja tiitriti 0,1153 *n* kaaliumpermanganaadilahusega, mida kulus 44,20 ml. Arvutada raua ja raud(III)-oksiidi protsentuaalne sisaldus segus.

644. 50,00 ml koobalt(II)sulfaadi lahust hapestati etaanhappega ja lisati kaaliumnitritit. Tekkinud kaaliumheksanitrokobaltaadi(III) sade filtriti, pesti ja lahustati 50,00 ml hapestatud 0,1342 *n* kaaliumpermanganaadilahuses. Seejärel lisati 25,00 ml 0,0978 *n* ammooniumraud(II)sulfaadilahust, mille liia tagasitiitrimiseks kulus 18,45 ml sama kaaliumpermanganaadilahust. Arvutada koobalt(II)sulfaadi mass alglahuses.

Kaaliumheksanitrokobaltaadi(III) oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadiga tekivad nitraat- ja koobalt(II)ioonid.

645. 7,226 g vaske sisaldavat maaki käsitleti happega ja saadud lahus lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahusele lisati kaaliumjodiidi ja tiitriti 0,05 *n* naatriumtiosulfaadilahusega, mida kulus 20,0 ml. Arvutada vase protsentuaalne sisaldus maagis.

XI PEATÜKK

KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS JA TASAKAAL

a. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus reageerivate ainete kontsentratsioonist. Massitoimeseadus

Keemilised reaktsioonid kulgevad väga erineva kiirusega. Mõnede reaktsioonide kiirust arvestatakse geoloogiliste ajastutega (näit. kivisöe tekkimine), kuna teiste puhul sekundi murdosadega (näit. detonatsioon). Reaktsiooni kiirust mõõdetakse reageerivate ainete kontsentratsiooni muutusega ajaühikus. Ainete kontsentratsiooni väljendatakse tavaliselt molaarsuses (või kilomoolide arvuga kuupmeetris). Sõltuvalt reaktsiooni kiirusest mõõdetakse aega sekundites, minutites või tundides.

Vahel väljendatakse kontsentratsioone ka molaalsuses, kuna gaasireaktsioonide puhul mõõdetakse tihti reageerivate gaaside osarõhkusid.

Reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonist, temperatuurist, lahustist, katalüsaatorist jne.

Molekulid reageerivad teineteisega ainult kokku põrgates. Mida suurem on reageerivate ainete kontsentratsioon, seda suurem on kokkupõrgete võimalus ja järelikult ka reaktsiooni kiirus. Reaktsiooni kulgemise vältel väheneb reaktsiooni kiirus, sest väheneb reageerivate ainete kontsentratsioon. Eristatakse reaktsiooni tõelist ja keskmist kiirust. Reaktsiooni tõeline kiirus on aine kontsentratsiooni tuletis aja järgi $\left(\frac{dc}{dt}\right)$, keskmine kiirus on aine kontsentratsiooni muutus ajaühiku kohta teatud lõplikus ajavahemikus $\frac{c_2-c_1}{t_2-t_1}=\frac{\Delta c}{\Delta t}$.

Gaasisegudes ja lahjendatud lahuste puhul kehtib Guldberg-Waage **massitoimeseadus:** *konstantsel temperatuuril on keemilise reaktsiooni kiirus võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.*

Näiteks reaktsiooni $A+B \rightarrow AB$ puhul on reaktsiooni kiirus v_1 massitoimeseaduse järgi

$$v_1 = k_1[A][B],$$

kus k_1 on antud reaktsiooni kiiruskonstant.

Nurksulud tähistavad vastavate ainete molaarseid kontsentratsioone. Kui [A] ja [B] korrutis võrdub ühega, siis $v_1 = k_1$.

Reaktsiooni kiiruskonstant võrdub reaktsiooni kiirusega tingimusel, et reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutis võrdub ühega.

Üldjuhul, kui reaktsioon kulgeb võrrandi

$$aA+bB \rightarrow mM+nN \text{ järgi,}$$

kus a, b, m ja n tähistavad vastavate ainete stöhhiomeetrilisi koefitsiente, on reaktsiooni kiiruse avaldis

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b. \qquad (35)$$

Kui lisaks gaasidele võtavad reaktsioonist osa ka tahked või vedelad ained, on nende küllastunud auru rõhud jääval temperatuuril konstantsed ning sel juhul sõltub reaktsiooni kiirus ainult gaaside kontsentratsioonist. Sama nähe esineb ka lahuste ja tahkete ainete puhul, kui tahke aine lahustuvus on konstantne. Eespool toodud põhjustel ei esine heterogeenses süsteemis reaktsiooni kiiruse võrrandis vedelike ja tahkete ainete kontsentratsioone.

Vajaduse korral tähistatakse ainete agregaatolekut valemi kõrval indeksina: (t) — tahke, (v) — vedel ja (g) — gaas.

Keerukamate keemiliste reaktsioonide kiiruste avaldised pole sageli vastavuses reaktsiooni võrranditega, sest keemilised reaktsioonid kulgevad sageli mitmes staadiumis. Selliste reaktsioonide kiiruse määrab kõige aeglasema vahereaktsiooni kiirus.

Näiteks leiti katseliselt, et reaktsiooni

$$A+2B \rightarrow AB_2$$

kiirus on võrdeline [B]-ga, mitte $[B]^2$-ga.

Siin toimub reaktsioon kahes järgus:

1) $A+B \rightarrow AB$,
2) $AB+B \rightarrow AB_2$.

Et esimese reaktsiooni kiirus on teisega võrreldes väga aeglane, siis kogu reaktsiooni kiirus

$$v_1 = k_1[A][B].$$

Kasutades massitoimeseadust, saab arvutada reaktsiooni kiiruse olenevuse reageerivate ainete kontsentratsioonide või osarõhkude muutusest.

Näide 1. Kuidas muutub HI tekkereaktsiooni kiirus, kui gaasisegu ruumala vähendada kaks korda?

$$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$$

Kui $[H_2]$ ja $[I_2]$ olid enne ruumala vähendamist vastavalt a ja b, siis

$$v_1 = k_1 \cdot a \cdot b.$$

Ruumala vähendamisel kasvavad $[H_2]$ ja $[I_2]$ kahekordseks ja reaktsiooni kiiruse avaldiseks saame:

$$v_1 = k_1 \cdot 2a \cdot 2b = 4k_1 \cdot a \cdot b.$$

Vastus: reaktsiooni kiirus kasvab neljakordseks.

Näide 2. Kuidas muutub NO_2 tekkereaktsiooni kiirus, kui gaasisegu ruumala suurendada kahekordseks?

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Kui $[NO]$ ja $[O_2]$ olid enne ruumala suurendamist vastavalt a ja b, siis

$$v_1 = k_1 a^2 b.$$

Ruumala suurendamisel kahekordseks vähenevad kontsentratsioonid kaks korda, $[NO] = \frac{1}{2}a$ ja $[O_2] = \frac{1}{2}b$ ning reaktsiooni kiirus

$$v_1 = k_1 \left(\frac{1}{2}a\right)^2 \cdot \frac{1}{2}b = \frac{1}{8}k_1 a^2 b.$$

Vastus: reaktsiooni kiirus väheneb kaheksa korda.

b. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist

Van't Hoffi reegli järgi kasvab reaktsiooni kiirus temperatuuri tõusul 10 °C võrra 2 kuni 4 korda. Reegli matemaatiliseks väljenduseks on

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \qquad (36)$$

kus v_{t_2} on reaktsiooni kiirus temperatuuril t_2 ja v_{t_1} reaktsiooni kiirus temperatuuril t_1. γ on reaktsiooni temperatuuritegur, s. t. arv, mis näitab, mitu korda kasvab reaktsiooni kiirus temperatuuri tõusul 10 °C võrra.

Avaldisest järeldub, et temperatuuri muutumisel aritmeetilises progressioonis muutub reaktsiooni kiirus geomeetrilises progressioonis.

Näide 3. Reaktsiooni temperatuuritegur on 2. Mitu kõrda kiireneb reaktsioon, kui temperatuuri tõsta 100 °C võrra?

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{100}{10}} = v_{t_1} \cdot 2^{10} = 1024\, v_{t_1}.$$

Vastus: reaktsiooni kiirus kasvab 1024-kordseks.

c. Keemilise reaktsiooni tasakaal

Reaktsioonid liigitatakse nende kulgemise järgi kahte liiki:

a) reaktsioonid, mis kulgevad praktiliselt lõpuni (s. t. reaktsiooni lõppedes lähteaineid segus ei esine) ja

b) reaktsioonid, kus suletud süsteemis reageerib ainult osa lähteainetest.

Viimaseid reaktsioone nimetatakse pöörduvateks, sest reaktsiooni lõppedes on lähteainetevahelise pärisuunalise ja reaktsiooni produktide vastassuunalise reaktsiooni kiirused võrdsed.

Vaatleme pöörduvat reaktsiooni

$$aA + bB \rightleftarrows mM + lL$$

Pärisuunalise reaktsiooni kiirusega

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

analoogiliselt on vastassuunalise reaktsiooni kiirus

$$v_2 = k_2[M]^m[L]^l,$$

kus k_2 on vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstant.

Reaktsiooni kulgemise vältel väheneb pärisuunalise reaktsiooni kiirus, sest lähteainete A ja B kontsentratsioonid vähenevad. Samaaegselt suurenevad reaktsiooniproduktide L ja M kontsentratsioonid ning vastassuunalise reaktsiooni kiirus kasvab. Tasakaaluolukorras on pärisuunalise ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused võrdsed. Ajaühikus reageerib niisama palju M ja L molekule, kui neid juurde tekib. Reaktsioon on dünaamilises tasakaalus. Kui pärisuunalise reaktsiooni kiirus on palju suurem vastassuunalisest, kulgeb reaktsioon näiliselt ainult pärisuunaliselt.

Tasakaaluolekus $v_1 = v_2$ ja vastavalt

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[L]^l[M]^m.$$

Pärast teisendamist saame:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[L]^l[M]^m}{[A]^a[B]^b}. \quad (37)$$

Et k_1 ja k_2 on jääval temperatuuril konstantsed, siis on ka nende jagatis K_c konstantne. K_c nimetatakse reaktsiooni tasakaalukonstandiks. Indeks c näitab, et tasakaalukonstant on avaldatud kontsentratsioonide kaudu. Tasakaalukonstandi suuruse järgi hindame pärisuunalise või vastassuunalise reaktsiooni kiirust. Mida suurem on K_c väärtus, seda suurem on pärisuunalise reaktsiooni kiirus ja reaktsiooni produktide kontsentratsioon tasakaalu puhul. Kui teame tasakaalukonstandi arvulist väärtust ja lähteainete algkontsentratsioone, siis saame arvutada kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioone tasakaaluolekus. Vastupidi — katseliselt määratud tasakaalukontsentratsioonidest saame arvutada tasakaalukonstandi ja võetud ainete algkontsentratsioone.

Näide 4. Kirjutada tasakaalukonstandi avaldis reaktsioonile

$$CaCO_{3(t)} \rightleftarrows CaO_{(t)} + CO_{2(g)}$$

Et $CaCO_3$ ja CaO on tahked ained, siis nende kontsentratsioonid tasakaaluvõrrandis ei esine.

$$K_c = [CO_2].$$

Vastus: tasakaalukonstant võrdub CO_2 kontsentratsiooniga.

Näide 5. Katseliselt leiti, et ühe mooli süsinikdioksiidi segamisel ühe mooli vesinikuga üheliitrises anumas kulges reaktsioon 1200 °C juures 0,6 mooli süsinikoksiidi ja niisama suure hulga veeauru tekkimiseni. Arvutada reaktsiooni

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

tasakaalukonstant.

Leida tasakaalusegu koostis 1200 °C juures, kui lähtesegu sisaldas üheliitrises anumas 2 mooli süsinikoksiidi ja 2 mooli veeauru.

Reaktsiooni tasakaalukonstandi arvutamiseks koostame tabeli.

Aine	Aine algkonts. mooli/*l*	Aine konts. tasakaalusegus mooli/*l*
CO_2	1	0,4
H_2	1	0,4
CO	0	0,6
H_2O	0	0,6

Kui tasakaalusegus oli 0,6 mooli/l CO ja niisama palju H_2O, siis ühest moolist CO_2 jäi alles 0,4 mooli ja ühest moolist H_2 0,4 mooli.

Tasakaalukonstandi arvuline väärtus

$$K_c = \frac{0{,}6 \cdot 0{,}6}{0{,}4 \cdot 0{,}4} = 2{,}25.$$

Tasakaalus oleva segu koostise arvutamiseks tähistame reageerinud süsinikoksiidi moolide arvu x-ga. Reaktsiooni võrrandist järeldub, et tekkinud süsinikdioksiidi ja vesiniku moolide arvud võrduvad samuti x-ga. Koostame tabeli.

Aine	Aine algkonts. mooli/l	Aine konts. tasakaalusegus mooli/l
CO_2	0	x
H_2	0	x
CO	2	2−x
H_2O	2	2−x

Asetame tasakaalusegu kontsentratsioonid tasakaalukonstandi avaldisse:

$$K_c = \frac{(2-x)^2}{x^2} = 2{,}25,$$

millest saame:

$$1{,}25x^2 + 4x - 4 = 0$$

ja mille lahendid võrduvad $x_1 = 0{,}8$ ja $x_2 = -4$. x ei saa antud juhul olla negatiivne, sest lähtesegus polnud CO_2.

Vastus: tasakaalukonstant on 2,25. Tasakaalusegus on 0,8 mooli CO_2 ja H_2 ning 1,2 mooli CO ja H_2O.

Näide 6. Süsteemi $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ tasakaaluolekus on $[N_2] = 3$ mooli/l, $[H_2] = 9$ mooli/l ja $[NH_3] = 4$ mooli/l. Arvutada tasakaalukonstant ja vesiniku ning lämmastiku algkontsentratsioonid.

Tasakaalukonstant

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{4^2}{3 \cdot 9^3} = \frac{16}{2187} = 0{,}00731 \ (\text{mooli}/l)^{-2}.$$

Et tasakaaluolekus on lämmastikku 3 mooli/l, siis eeldusel, et reaktsiooni alguses ammoniaak puudus, kulus 4 mooli ammoniaagi tekkimiseks 2 mooli lämmastikku. Seega oli lämmastiku algkontsentratsioon 3+2=5 mooli/l. Tasakaaluolekus on vesinikku 9 mooli/l ja 4 mooli ammoniaagi tekkimiseks kulus 6 mooli vesinikku; seega oli vesiniku algkontsentratsioon 9+6=15 mooli/l.

Vastus: tasakaalukonstant on 0,00731 (mooli/l)$^{-2}$. Vesiniku algkontsentratsioon oli 15 mooli/l ja lämmastikul 5 mooli/l.

d. Le Chatelier' printsiip

Keemiline tasakaal püsib, kuni ei muudeta tingimusi (kontsentratsiooni, temperatuuri või rõhku). Välistingimuste muutmisel muutuvad päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirused ebavõrdselt ja reaktsioon nihkub tasakaalu taastamise suunas. Tasakaalu nihkumise suuna välistingimuste muutmisel määrab Le Chatelier' printsiip, mille järgi

keemiline tasakaal nihkub suunas, mis toimib vastupidiselt tekitatud muutusele.

Kui tasakaalus olevas süsteemis tõsta ühe aine kontsentratsiooni, siis reaktsioon nihkub selle aine kontsentratsiooni vähenemise suunas. Samuti ühe aine kontsentratsiooni vähendamisel nihkub reaktsioon selle aine kontsentratsiooni suurenemise suunas.

Kui näiteks tasakaalus olevale süsteemile $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ lisada süsinikdioksiidi, kulgeb pärisuunaline reaktsioon ja tasakaal nihkub paremale. $[CO_2]$ ja $[H_2]$ vähenevad ning $[CO]$ ja $[H_2O]$ suurenevad. Kui eespool toodud reaktsioonis vähendada $[CO_2]$ (absorbeerides seda leelise lahuses), kulgeb reaktsioon vasakule, kusjuures $[CO]$ ja $[H_2O]$ vähenevad.

Temperatuuri tõus kiirendab keemilisi reaktsioone, kuid erineval määral. Tasakaalu nihkumise suuna määrab siin Van't Hoffi seadus, mis on Le Chatelier' printsiibi erijuhtumiks:

kui tasakaalus oleva süsteemi temperatuuri tõsta, siis nihkub tasakaal endotermilise protsessi suunas. Süsteemi jahutamisel nihkub tasakaal eksotermilise protsessi suunas.

Rõhu toime keemilisele tasakaalule esineb juhul, kui reaktsioonist võtab osa gaas ja reaktsiooni käigus gaasi molekulide arv muutub. Antud juhul:

rõhu suurendamisel nihkub tasakaal väiksema arvu gaasi molekulide tekkimise suunas ja rõhu vähendamisel suurema arvu gaasi molekulide tekkimise suunas.

Kui näiteks tasakaalus oleva süsteemi

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

rõhku tõsta, siis nihkub reaktsiooni tasakaal paremale, sest sel juhul alaneb süsteemi rõhk. Võrrandist järeldub, et kahest molekulist lämmastikoksiidist ja ühest molekulist hapnikust (s. t. kolmest molekulist) tekib kaks molekuli lämmastikdioksiidi. Rõhu alandamisel nihkub reaktsiooni tasakaal vasakule.

Kui reaktsioonis gaaside molekulide arv ei muutu, siis rõhu muutmine tasakaalu ei nihuta.

Näide 7. Missuguses suunas nihkub reaktsioonis

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

tasakaal, kui vähendada süsteemi ruumala esialgsest pooleni?

Olgu tasakaaluolekus esialgsel rõhul $[NO]=a$, $[O_2]=b$ ja $[NO_2]=c$.

$$v_1=k_1a^2b \quad \text{ja} \quad v_2=k_2c^2.$$

Kui vähendada süsteemi ruumala esialgsest pooleni, siis tõuseb rõhk kahekordseks, $[NO]'=2a$, $[O_2]'=2b$ ja $[NO_2]'=2c$.

$$v_1' =k_1(2a)^2 2b=8k_1ab \quad \text{ja} \quad v_2' =4k_2c^2.$$

Arvutusest järeldub, et süsteemi rõhu suurendamisel kahekordseks suureneb pärisuunalise reaktsiooni kiirus kaheksa korda, vastassuunalisel reaktsioonil ainult neli korda ja tasakaal nihkub antud juhul paremale.

Vastus: reaktsiooni tasakaal nihkub paremale.

Näide 8. Kuidas saab nihutada tasakaalu paremale järgmiste reaktsioonide juures:

1) $N_2+3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ + 92,4 kJ
2) $N_2+ O_2 \rightleftarrows 2NO$ −180,8 kJ

Tasakaalu nihutamiseks paremale peame

1. reaktsiooni puhul

a) suurendama N_2 või H_2 kontsentratsioone,
b) vähendama NH_3 kontsentratsiooni (näit. absorbeerides NH_3 happes),
c) alandama temperatuuri ja
d) suurendama rõhku, sest paremal pool on gaasi molekulide arv väiksem.

2. reaktsiooni puhul

a) suurendama N_2 või O_2 kontsentratsioone,
b) vähendama NO kontsentratsiooni,
c) tõstma temperatuuri;
d) rõhu muutmine ei avalda mõju, sest paremal pool on molekulide arv sama mis vasakul pool.

Paljusid reaktsioone kiirendavad katalüsaatorid, s. t. ained, mis pärast reaktsiooni esinevad samal kujul ja reaktsiooni võrrandis ei esine. Katalüsaatori lisamine tasakaalus olevale süsteemile tasakaalu ei nihuta, sest katalüsaator kiirendab võrdsel määral nii pärisuunalist kui ka vastassuunalist reaktsiooni.

ÜLESANDED

646. Kirjutada süsteemis

$$2CO+O_2 \rightleftarrows 2CO_2$$

toimuva pärisuunalise ja vastassunalise reaktsiooni kiiruse avaldised.

647. Süsinikoksiidi ja kloori kuumutamisel kinnises anumas saavutatakse tasakaal

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$$

Kuidas muutub päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus, kui konstantsel temperatuuril vähendada gaasisegu ruumala neli korda? Millises suunas nihkub tasakaal?

648. Kuidas muutub päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus süsteemis

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3,$$

kui vähendada süsteemi ruumala 3 korda? Millises suunas nihkub tasakaal?

649. Mitu korda kiireneb reaktsioon, mille temperatuuritegur on 3, kui temperatuur süsteemis tõuseb 20 °C-lt 80 °C-ni?

650. Mitu korda aeglustub reaktsioon, mille temperatuuritegur on 2, kui alandada süsteemi temperatuuri 70 °C-lt 20 °C-ni?

651. Kuidas muutub kiirus reaktsioonil, mille temperatuuritegur on 4, kui süsteemi temperatuuri tõstetakse 25 °C-lt 55 °C-ni?

652. Kuidas muutub kiirus reaktsioonil, mille temperatuuritegur on 2,5, kui süsteemi temperatuuri alandada 20 °C-lt 0 °C-ni?

653. Tasakaaluolekus on reaktsioonist

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

osavõtvate ainete kontsentratsioonid järgmised: $[NO] = 0{,}08$ mooli/l, $[O_2] = 0{,}03$ mooli/l, $[NO_2] = 0{,}01$ mooli/l. Arvutada reaktsiooni tasakaalukonstant ning NO_2 ja O_2 algkontsentratsioonid, kui algul ei olnud gaasisegus NO_2.

654. Reaktsiooni

$$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$$

tasakaalukonstant 850 °C juures võrdub ühega. Arvutada kõigi nelja aine tasakaalukontsentratsioonid, kui CO_2 ja H_2 algkontsentratsioonid võrduvad vastavalt 0,008 mooli/l ja 0,004 mooli/l.

655. Reaktsiooni

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$$

tasakaalu puhul on ainete kontsentratsioonid järgmised: $[CO] = [Cl_2] = [COCl_2] = 0{,}001$ mooli/l. Arvutada tasakaalukonstant ning CO ja Cl_2 algkontsentratsioonid, kui süsteemis algul ei olnud süsinikoksiidkloriidi.

656. 1000 °C juures on reaktsiooni

$$FeO_{(t)} + CO \rightleftarrows Fe_{(t)} + CO_2$$

tasakaalukonstant võrdne ühega. Missugused on CO ja CO_2 tasakaalukontsentratsioonid, kui nende gaaside algkontsentratsioonid olid [CO]=0,5 mooli/l ja [CO_2]=0,1 mooli/l?

657. Missuguses suunas nihkub tasakaal süsteemis

$$2H_2S \rightleftarrows 2H_2 + S_{(g)} \qquad -40{,}2 \text{ kJ},$$

kui a) temperatuuri alandada, b) rõhku suurendada?

658. Missuguses suunas nihkub tasakaal rõhu suurendamisel järgmiste reaktsioonide puhul:

a) $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O_{(g)}$
b) $CO_2 + C_{(t)} \rightleftarrows 2CO$
c) $CaCO_{3(t)} \rightleftarrows CaO_{(t)} + CO_2$

659. Missugustes tingimustes nihkub tasakaal vasakule süsteemis

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O_{(g)} + 2Cl_2 \qquad +\text{kJ}$$

660. Kuidas mõjutab rõhu tõstmine konstantsel temperatuuril süsteemide

a) $2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_{2(v)} \quad -\ 72{,}4$ kJ
b) $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2 \quad +565{,}2$ kJ

tasakaalu?

661. Kuidas tuleb muuta temperatuuri ja rõhku, et süsteemide

a) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \qquad -\text{kJ}$
b) $BaO_{(t)} + CO_2 \rightleftarrows BaCO_{3(t)} + \text{kJ}$

tasakaal nihkuks paremale? Kirjutada nende reaktsioonide tasakaalukonstantide avaldised.

662. Kirjutada tasakaalukonstantide avaldised järgmistele reaktsioonidele:

a) $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad +\text{kJ}$
b) $Fe_2O_{3(t)} + CO \rightleftarrows 2FeO_{(t)} + CO_2 \quad +\text{kJ}$

Missuguste tingimuste muutmisega saab nende süsteemide tasakaalu nihutada paremale?

663. Missuguste kontsentratsiooni muutuste abil saab nihutada paremale järgmise reaktsiooni tasakaalu?

$$CO_2 + C_{(t)} \rightleftarrows 2CO$$

Kirjutada reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldis.

664. Missuguse rõhu ja temperatuuri muutusega saab nihutada paremale süsteemi

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2 \qquad +kJ$$

tasakaalu?

665. Missuguste kontsentratsiooni muutuste abil saab nihutada tasakaalu paremale süsteemis

$$CH_3COOH_{(v)}^{v\,s} + C_2H_5OH_{(v)} \rightleftarrows CH_3COOC_2H_{5(v)} + H_2O_{(v)}$$

Kuidas mõjub rõhu muutmine selle reaktsiooni tasakaalule?

XII PEATÜKK

MASSITOIMESEADUSE RAKENDUSI ANALÜÜTILISES KEEMIAS

a. Nõrgad elektrolüüdid. Dissotsiatsioonikonstant

Elektrolüütide lagunemist ioonideks lahustite toimel nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Elektrolüütiline dissotsiatsioon on pöörduv protsess, kus tekib tasakaal ioonide ja ioonmolekulide vahel ja mis allub massitoimeseadusele.

Ioonilise sidemega ühendid ei koosne molekulidest, vaid kristalli võresõlmedes asuvad ioonid. Kristalli lahustumisel vees ioonivõre laguneb ja lahuses esinevad ioonid. Sellist protsessi nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Sellele vastupidist protsessi — ioonide liitumist — nimetatakse molarisatsiooniks. Viimasel juhul võime tinglikult lugeda, et lahuses esinevad nn. ioonmolekulid.

Massitoimeseadus on rakendatav vaid vähedissotsieeruvate elektrolüütide (nõrkade elektrolüütide) lahjendatud lahustes. Kontsentreeritud lahustes ja hästi dissotsieeruvate elektrolüütide lahustes on reageerivate osakeste (ioonide) liikumine takistatud seda rohkem, mida suurem on nende arv lahuses, s. t. mida suurem on lahustunud aine kontsentratsioon ja mida suurem on dissotsiatsiooniaste. Ioonide liikuvuse takistuse põhjuseks on elektrostaatilised jõud erilaenguliste ioonide, s. o. katioonide ja anioonide vahel. Seetõttu on sellistes lahustes nn. «mõjuv ioonide kontsentratsioon» väiksem analüütiliselt määratud kontsentratsioonist. Eelnevat arvestades tuleb tasakaalukonstandi avaldisse ioonide ja molekulide kontsentratsioonide asemel asetada nende «mõjuvad kontsentratsioonid», nn. aktiivsused.

Iooni aktiivsus (a) on seotud tema analüütiliselt määratud kontsentratsiooniga (C) järgnevalt:

$$a = f \cdot C, \tag{38}$$

kus f on aktiivsuskoefitsient.

Järgnevalt vaatleme nõrkade elektrolüütide alluvust massitoimeseadusele eeldusel, et lahuses olevate ioonide aktiivsused võrduvad analüütiliselt määratud kontsentratsioonidega (s. t. $a=C$).

Võtame näitena nõrga elektrolüüdi HA, mis lahuses dissotsieerumisel annab ioone H^+ ja A^-.

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-.$$

Rakendades massitoimeseadust dissotsiatsiooni tasakaalule, saame:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Tasakaalukonstanti K nimetatakse antud juhul dissotsiatsioonikonstandiks. Ioonide kontsentratsioone väljendatakse tavaliselt g-iooni/l. Dissotsiatsioonikonstandi arvuline suurus iseloomustab elektrolüüdi võimet dissotsieeruda ioonideks.

Märgime elektrolüüdi HA kontsentratsiooni C-ga (mooli/l) ja tema dissotsiatsiooniastme α-ga, siis võrdub mittedissotsieerunud elektrolüüdi kontsentratsioon $C-\alpha C=(1-\alpha)C$ ja iga iooni kontsentratsioon αC-ga. Siit saame massitoimeseaduse põhjal:

$$K = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C. \qquad (39)$$

See võrrand, nn. Ostwaldi lahjendusseadus, võimaldab arvutada dissotsiatsiooniastet mitmesugustel kontsentratsioonidel, kui on teada elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant.

Ligikaudsete arvutuste ja väga nõrkade elektrolüütide puhul võime, võttes arvesse α väikest arvulist väärtust mitte väga lahjendatud lahustes, ilma olulise veata arvestada, et $1-\alpha \approx 1$.

Lahjendusseadus omandab siis kuju

$$K = \alpha^2 \cdot C. \qquad (40)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Näide 1. Arvutada 3%-lise etaanhappe dissotsiatsiooniaste ja vesinikioonide kontsentratsioon, kui etaanhappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Etaanhappe lahuse tihedus on 1 Mg/m^3.

Etaanhappe lahuse molaarne kontsentratsioon on

$$\frac{30}{CH_3COOH} = \frac{30}{60} = 0{,}5.$$

Dissotsiatsiooniaste lihtsustatud võrrandi (40) järgi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}5}} = 6 \cdot 10^{-3} = 0{,}006.$$

Arvutades dissotsiatsiooniastet valemi (39) järgi, saame väärtuseks $5{,}98 \cdot 10^{-3}$. Lihtsustamisest tingitud viga on antud juhul 0,3%.

Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses:

$$[H^+] = \alpha \cdot C = 6 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}5 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

Vastus: dissotsiatsiooniaste on 0,006, seega 0,6% ja vesinikioonide kontsentratsioon $3 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/l.

b. Hapete ja aluste tugevus. Astmeline dissotsiatsioon

Dissotsiatsioonikonstandi arvuline suurus iseloomustab hapete ja aluste tugevust. Mõningate hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstantide väärtused on antud lisas (tabelis 1).

Nõrga happe (HA) vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks tuletame valemi järgmiselt.

Elektrolüütilisel dissotsiatsioonil hape dissotsieerub:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Olgu happe dissotsiatsioonikonstant K_h, siis massitoimeseaduse põhjal, eeldusel, et ioonide aktiivsuskoefitsient võrdub 1-ga, saame:

$$K_h = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Vesinikioonide kontsentratsioon $[H^+]$ võrdub dissotsieerumisel tekkinud aniooni kontsentratsiooniga $[A^-]$. Seega

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[HA]},$$

$$\text{siit } [H^+] = \sqrt{K_h \cdot [HA]}. \qquad (41)$$

Hüdroksiidioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga aluse MOH puhul tuletame võrrandi analoogiliselt eelnevaga:

$$[OH^-] = \sqrt{K_a \cdot [MOH]}. \qquad (42)$$

K_a — nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

Võrrandites (41 ja 42) võib dissotsieerumata nõrga happe HA ja nõrga aluse MOH kontsentratsiooni võtta ligikaudsel arvutamisel võrdseks happe või aluse algkontsentratsiooniga. Tõeliselt on tasakaalus oleva dissotsieerumata happe või aluse kontsentratsioon algkontsentratsioonist väiksem.

Täpsema võrrandi vesinikioonide arvutamiseks nõrga happe puhul tuletame järgmiselt.

Tähistame nõrga happe (HA) algkontsentratsiooni C_h-ga; siis dissotsieerumata happe kontsentratsioon:

$$[HA]=C_h-[H^+].$$

Asetame selle võrrandisse (41):

$$[H^+]=\sqrt{K_h(C_h-[H^+])},$$

millest

$$[H^+]=-\frac{1}{2}K_h+\frac{1}{2}\sqrt{K_h^2+4K_hC_h}. \qquad (43)$$

Analoogiliselt tuletame võrrandi hüdroksiidioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga aluse puhul.

$$[OH^-]=-\frac{1}{2}K_a+\frac{1}{2}\sqrt{K_a^2+4K_aC_a}. \qquad (44)$$

Mitmealuseliste hapete puhul tehti kindlaks, et dissotsiatsioonikonstant sõltub teatud piires kontsentratsioonist. Nii leiti ühemolaarse oblikhappe dissotsiatsioonikonstandi väärtuseks $3\cdot10^{-2}$, 10^{-4}-molaarsel oblikhappel aga 10^{-4}. See olenevus seletub mitmealuseliste hapete astmelise dissotsiatsiooniga. Igal astmel on erinev dissotsiatsioonikonstant. Happe suurema kontsentratsiooni juures eraldub elektrolüütilisel dissotsiatsioonil ühest molekulist ainult üks vesinikioon ja järele jääb dissotsieerumata jääkioon. Näiteks

$$HOOC-COOH \rightleftarrows H^+ + HOOC-COO^-$$

ehk üldiselt

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-, \text{ siit } K_{h_1}=\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}.$$

Alles küllaldasel lahjendamisel dissotsieerub jääkioon. Näiteks

$$HOOC-COO^- \rightleftarrows H^+ + (COO)_2^{2-}$$

ehk üldiselt

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}, \text{ siit } K_{h_2}=\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

Sama nähe esineb ka aluste, näit. $M(OH)_2$ puhul:

$$M(OH)_2 \rightleftarrows MOH^+ + OH^- \qquad K_{a_1} = \frac{[MOH^+][OH^-]}{[M(OH)_2]} \text{ ja}$$

$$MOH^+ \rightleftarrows M^{2+} + OH^- \qquad K_{a_2} = \frac{[M^{2+}][OH^-]}{[MOH^+]}.$$

Arvestades mõlemaid dissotsiatsiooniastmeid, saame dissotsiatsioonikonstandi avaldiseks

$$K_{H_2A} = K_{h_1} \cdot K_{h_2} = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}.$$
$$K_{M(OH)_2} = K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[M^{2+}][OH^-]^2}{[M(OH)_2]}. \qquad (45)$$

A m f o t e e r s e t e l e k t r o l ü ü t i d e l (amfolüütidel), kus elektrolüütilisel dissotsiatsioonil tekivad nii vesinik- kui ka hüdroksiidioonid, näit. H_2O, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $As(OH)_3$ jne., on kaks dissotsiatsiooni, nii happeline kui ka aluseline. Näit.

$Pb(OH)_2 \cdot H_2O \rightleftarrows H^+ + [Pb(OH)_3]^-$, siit $K_h = \frac{[H^+][Pb(OH)_3^-]}{[Pb(OH)_2]}$.

$Pb(OH)_2 \rightleftarrows OH^- + [PbOH]^+$, siit $K_a = \frac{[OH^-][PbOH^+]}{[Pb(OH)_2]}$.

$Pb(OH)_2$ puhul $K_h = 10^{-12}$ ja $K_a = 4 \cdot 10^{-5}$.

Dissotsiatsioonikonstantidest järeldub, et $Pb(OH)_2$ on aluselises suunas enam dissotsieerunud kui happelises suunas.

Näide 2. Arvutada 0,2 *n* metaanhappelahuse vesinikioonide kontsentratsioon ja dissotsiatsiooniaste, kui metaanhappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Võrrandi (41) järgi $[H^+] = \sqrt{K_h \cdot [HA]} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2} =$
$= 6{,}00 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*.

Võrrandi (43) järgi $[H^+] = -\frac{1}{2}K_h + \frac{1}{2}\sqrt{K_h^2 + 4K_hC_h} =$

$= -0{,}9 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{2}\sqrt{3{,}2 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2} =$
$= 5{,}91 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*.

Võrrandi (40) järgi $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{0{,}2}} = 0{,}0300.$

Võrrandi (39) järgi $\alpha = -\frac{K}{2C} + \sqrt{\left(\frac{K}{2C}\right)^2 + \frac{K}{C}} = -\frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0{,}2} +$
$+ \sqrt{20{,}2 \cdot 10^{-8} + 9 \cdot 10^{-4}} = 0{,}0296.$

Ülesande vastustest järeldub, et antud juhul tekib lihtsustatud võrrandite kasutamisel 1,5%-line viga.

Vastus: vesinikioonide kontsentratsioon on $6 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l* ja dissotsiatsiooniaste 0,03.

Näide 3. Arvutada vesinikioonide kontsentratsioon 0,1-molaarses vesiniksulfiidilahuses. $K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ ja $K_2 = 10^{-14}$.

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]}.$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}.$$

Kasutades vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamisel ainult esimest dissotsiatsioonikonstanti K_1, s. t. eeldame, et $[H^+] \approx [HS^-]$, ja võttes dissotsieerumata happe kontsentratsiooni võrdseks happe algkontsentratsiooniga, saame võrrandi (41) järgi:

$$[H^+] = \sqrt{K_1[HA]} = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1} = 7{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

Arvestades, et dissotsieerumata happe kontsentratsioon on väiksem happe algkontsentratsioonist, ja arvutades võrrandi (43) järgi, selgub, et lihtsustamisest tingitud viga on väga väike.

Järgnevalt võtame arvesse ka happe teise dissotsiatsioonikonstandi.

Asendades $K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$ avaldises $[H^+] \approx [HS^-]$,

saame: $K_2 \approx [S^{2-}]$.

Et $K_2 = 10^{-14}$, siis selgub, et vesinikioonide kontsentratsiooni muutus, mis on tingitud vesiniksulfiidioonide dissotsiatsioonist, on väga väike.

$$[H^+] = [HS^-] + [S^{2-}]$$
$$[H^+] = 7{,}7 \cdot 10^{-5} + 10^{-14} = 7{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

Vastus: vesinikioonide kontsentratsioon on $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*.

Eelnevatest näidetest järeldub, et mitmealuseliste hapete vesilahustes, kui lahus teisi ioone ei sisalda, võib vesinikioonide kontsentratsiooni arvutada üksnes happe esimese dissotsiatsioonikonstandi järgi.

c. Aktiivsuskoefitsient. Ioontugevus

Massitoimeseaduse avaldises tuleb ioonide kontsentratsioonide asemel kasutada nende aktiivsusi. Seos iooni kontsentratsiooni ja aktiivsuse vahel on avaldatav võrrandiga (38), kus $a = f \cdot C$.

Aktiivsuskoefitsient (f) sõltub lahuse kontsentratsioonist, ioonide laengust, ioonide raadiusest, lahusti molekulide polaarsusest ja lahuse temperatuurist. Mingi iooni aktiivsuskoefitsient sõltub lahuse ioontugevusest (s. t. kõikidest lahuses olevatest ioonidest). Lahuse ioontugevus μ väljendub võrrandina

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \ldots) = \frac{1}{2}\sum_1^n C z^2. \qquad (46)$$

μ — ioontugevus,
C — iooni kontsentratsioon (g-iooni/l),
z — iooni laeng.

Ioontugevus ühevalentsetest ioonidest koosnevatel elektrolüütidel on alati võrdne kontsentratsiooniga.

Iooni aktiivsuskoefitsiendi sõltuvus ioontugevusest vesilahuses 25 °C juures on avaldatav Debye-Hückeli lihtsustatud võrrandiga

$$-\log f = 0{,}5 \cdot z^2\sqrt{\mu}. \qquad (47)$$

Ülaltoodud võrrandit saame kasutada ioontugevuste puhul alla 0,005.

Suuremate ioontugevuste puhul (ioontugevus kuni 0,1) tuleb kasutada lisas toodud tabelit 2, kus on antud ioonide aktiivsuskoefitsientide sõltuvus lahuse ioontugevusest.

Tihti kasutatakse keskmist aktiivsuskoefitsienti, mis on avaldatud võrrandina kasutamiseks vesilahustes 25 °C juures (kui ioonide laengud on erineva suurusega):

$$-\log f = 0{,}5 \cdot z_1 \cdot z_2\sqrt{\mu}. \qquad (48)$$

z_1 — ühe iooni laeng,
z_2 — teise iooni laeng.

Elektrolüüdi AB keskmine aktiivsuskoefitsient avaldub võrrandina

$$f = \sqrt{f_1 \cdot f_2}. \qquad (49)$$

f_1 ja f_2 on üksikute iocnide, s. o. katioonide ja anioonide aktiivsuskoefitsiendid.

Olgu antud elektrolüüt AB. Siis

$$K = \frac{a_{A^+} \cdot a_{B^-}}{a_{AB}} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \cdot \frac{f_{A^+} \cdot f_{B^-}}{f_{AB}}.$$

Et dissotsieerumata molekulid laengut ei oma, võib võtta $f_{AB}=1$. Kasutades keskmist aktiivsuskoefitsienti (49), saame:

$$K=\frac{[A^+][B^-]}{[AB]}\cdot f^2.$$

Näide 4. Arvutada ioontugevus 0,1 *n* kaltsiumkloriidilahuses.

Antud lahuses on $[Ca^{2+}]=0{,}05$ g-iooni/*l* ja $[Cl^-]=0{,}1$ g-iooni/*l*. Võrrandi (46) järgi

$$\mu=\frac{1}{2}(0{,}05\cdot 2^2+0{,}1\cdot 1^2)=0{,}15.$$

Vastus: ioontugevus lahuses on 0,15.

Näide 5. Arvutada 0,001-molaarses ammooniumsulfaadilahuses iga iooni aktiivsuskoefitsient ja keskmine aktiivsuskoefitsient.

Lahuse ioontugevus võrrandi (46) järgi:

$$\mu=\frac{1}{2}(0{,}001\cdot 2\cdot 1^2+0{,}001\cdot 2^2)=0{,}003.$$

Ammooniumiooni aktiivsuskoefitsient võrrandi (47) järgi on

$$-\log f=0{,}5\cdot\sqrt{0{,}003},\ \text{siit}\ f=0{,}94.$$

Sulfaatiooni aktiivsuskoefitsient võrrandi (47) järgi on

$$-\log f=0{,}5\cdot 2^2\sqrt{0{,}003},\ \text{siit}\ f=0{,}79.$$

Keskmine aktiivsuskoefitsient võrrandi (48) järgi on

$$-\log f=0{,}5\cdot 1\cdot 2\sqrt{0{,}003},\ \text{siit}\ f=0{,}88.$$

Vastus: ammooniumiooni aktiivsuskoefitsient on 0,94 ja sulfaatiooni aktiivsuskoefitsient on 0,79. Keskmine aktiivsuskoefitsient on 0,88.

d. Lahustuvuskorrutis

Raskesti lahustuvate ühendite puhul on lahustes heterogeenne tasakaal:

$$MA_{tahke}\rightleftarrows MA_{lahuses}\rightleftarrows M^+ + A^-$$

Rakendades antud süsteemile massitoimeseadust, saame tasakaalukonstandi avaldiseks

$$K=\frac{a_{M^+}\cdot a_{A^-}}{a_{MA}}.$$

Tahke faasi juuresolekul on tegemist küllastunud lahusega. Tasakaalus olevas süsteemis on aktiivsus a_{MA} konstantne suurus. Ühendades kaks konstantset suurust, tasakaalukonstandi ja aktiivsuse a_{MA}, saame avaldise

$$K \cdot a_{MA} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} = L_{MA}. \quad (50)$$

Saadud konstanti L nimetatakse lahustuvuskorrutiseks.

Väljendades võrrandi ioonide keskmise aktiivsuskoefitsiendi ja kontsentratsioonide kaudu, saame:

$$L_{MA} = [M^+][A^-] \cdot f^2. \quad (51)$$

Ligikaudsete arvutuste jaoks võime kasutada võrrandit

$$L_{MA} = [M^+][A^-]. \quad (52)$$

Ligikaudset võrrandit saame kasutada raskesti lahustuvate ühendite puhul (lahustuvus väiksem kui 10^{-4} mooli/l), kui lahus teisi elektrolüüte ei sisalda.

Üldjuhu näitena olgu antud raskesti lahustuv ühend M_xA_y. Siin

$$L_{M_xA_y} = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y \cdot f^x_{M^{y+}} \cdot f^y_{A^{x-}}. \quad (53)$$

Lihtsustatud juhul, kui $f^x_{M^{y+}} = f^y_{A^{x-}} = 1$, siis

$$L_{M_xA_y} = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y. \quad (54)$$

Kui lisada raskesti lahustuva ühendi (MA) küllastunud vesilahusele samu ioone (kas katioone või aniioone) sisaldavat elektrolüüti, siis M^+- ja A^--ioonide kontsentratsioonide korrutise väärtus muutub suuremaks kui L, osa M^+- ja A^--ioone peavad ühinema ning sadestub MA, kuni M^+- ja A^--ioonide kontsentratsioonide korrutise väärtus võrdub L-ga. Kui ioonide kontsentratsioonide korrutise väärtus muutub väiksemaks kui L, näiteks lahuse lahjendamisel, siis lahustub osa sademest, kuni ioonide kontsentratsioonide korrutise väärtus saab võrdseks L-ga.

Tabelis 3 on antud mõnede raskesti lahustuvate ainete lahustuvuskorrutised.

Võtame näitena hõbekloriidi, mille lahustuvuskorrutis 25 °C juures on $1{,}56 \cdot 10^{-10}$. Lihtsustatud võrrandi (52) järgi

$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10} \text{ (g-iooni/}l\text{)}^2.$$

Hõbekloriidi küllastunud vesilahuses $[Ag^+] = [Cl^-]$, seega

$$[Ag^+] = \sqrt{1{,}56 \cdot 10^{-10}} = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

Kui lisada sellele lahusele näit. naatriumkloriidi, siis suureneb kloriidioonide kontsentratsioon, ja kuna ületatakse lahustuvuskorrutise suurus, siis sadestub osa hõbekloriidi. Seega väheneb hõbeioonide kontsentratsioon lahuses, kuni tema korrutis kloriidioonide kontsentratsiooniga saavutab lahustuvuskorrutise suuruse. Olgu kloriidioonide kontsentratsioon lahuses 0,01 *n*, siis

$$[Ag^+] = \frac{L}{[Cl^-]} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{0{,}01} = 1{,}56 \cdot 10^{-8} \text{ g-iooni/}l.$$

Arvutusest järeldub, et kloriidioonide liia kasutamisel (0,01 *n*) väheneb hõbeioonide kontsentratsioon, seega ka hõbekloriidi lahustuvus umbes 1000 korda. Sadestava iooni liiga kasutatakse analüütilises keemias määratavate ioonide täielikumaks sadestamiseks. Sadestava reaktiivi liig ei tohi olla liialt suur, sest lahuses suureneb ioontugevus ja väheneb aktiivsuskoefitsient ning sademe lahustuvus võib hoopis suureneda.

Raskesti lahustuva ühendi lahustamiseks tuleb mingil viisil ühe tema iooni kontsentratsiooni küllastunud lahuses vähendada. Näiteks hõbekloriidi lahustamiseks võib kasutada ammoniaagi vesilahust, mis moodustab hõbeiooniga komplekskatiooni $[Ag(NH_3)_2]^+$, mille ebapüsivuskonstant on $9 \cdot 10^{-8}$.

Kompleksioonide ebapüsivuskonstandid (dissotsiatsioonikonstandid) on antud lisas (tabelis 4).

Näiteks leiame 0,5 *n* ammoniaagilahuses 0,01-molaarse $Ag(NH_3)_2Cl$ hõbeioonide kontsentratsiooni.

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 9 \cdot 10^{-8}.$$

$[NH_3] = 0{,}5$ vaali/*l*,
$[Ag(NH_3)_2]^+ = 0{,}01$ g-iooni/*l*.

Kui me ei arvesta dissotsiatsiooni selle väiksuse tõttu, siis

$$[Ag^+] = \frac{9 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}01}{0{,}5^2} = 3{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ g-iooni/}l.$$

Eelnevalt arvutasime, et hõbekloriidi lahuses on kloriidioonide kontsentratsioon $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*. Seega oleks ammoniakaalses lahuses ioonide kontsentratsioonide korrutis $3{,}6 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-5} = 4{,}5 \cdot 10^{-14}$, mis on väiksem kui hõbekloriidi lahustuvuskorrutis. Et lahustuvuskorrutis ammoniakaalses lahuses saaks võrdseks hõbekloriidi lahustuvuskorrutisega, peab kloriidioonide kontsentratsioon suurenema. Suureneda saab see hõbekloriidi lahustuvuse arvel. Lahusesse läinud hõbeioonid seotakse komplekskatiooni $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Näide 6. Kaltsiumkarbonaadi lahustuvuskorrutis 15° C juures on 10^{-8}. Arvutada tema lahustuvus vees g/*l*.

Lihtsustatud võrrandi (52) järgi

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 10^{-8} \text{ (g-iooni/}l\text{)}^2.$$

Et $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$, siis

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumkarbonaadi lahustuvus on

$$10^{-4} \cdot CaCO_3 = 10^{-4} \cdot 100 = 0{,}010 \text{ g/}l.$$

Täpsema vastuse saamiseks tuleb arvestada ioonide aktiivsusi. Iooni aktiivsuskoefitsiendi arvutame lahuse ioontugevusest. Lahuse ioontugevus võrrandi (46) järgi on

$$\mu = \frac{1}{2}(10^{-4} \cdot 2^2 + 10^{-4} \cdot 2^2) = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Aktiivsuskoefitsiendi arvutame võrrandi (47) järgi:

$$-\log f = 0{,}5 \cdot z^2 \sqrt{\mu} = 0{,}5 \cdot 2^2 \sqrt{4 \cdot 10^{-4}} = 4 \cdot 10^{-2}.$$

$$\log f = \bar{1}{,}96, \text{ siit } f = 0{,}91.$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{10^{-4}}{f} = \frac{10^{-4}}{0{,}91} = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

$CaCO_3$ lahustuvus on

$$1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot CaCO_3 = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0{,}011 \text{ g/}l.$$

Eeltoodud arvutusest järeldub, et lihtsustamisest tingitud viga on umbes 10%.

Vastus: kaltsiumkarbonaadi lahustuvus on 0,011 g/*l*.

Näide 7. Kaltsiumfluoriidi lahustuvuskorrutis 18° C juures on $3{,}4 \cdot 10^{-11}$. Arvutada tema lahustuvus g/*l*.

$$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$$

Lihtsustatud võrrandi (54) järgi

$$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

Tähistame $[Ca^{2+}] = x$. Siis $[F^-] = 2x$, siit

$$x \cdot (2x)^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

$$[Ca^{2+}] = x = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{8{,}5 \cdot 10^{-12}} = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumfluoriidi lahustuvus on

$$2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot CaF_2 = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot 78{,}1 = 0{,}016 \text{ g/l.}$$

Täpsema võrrandi (53) järgi

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{F^-}^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{f_{Ca^{2+}} \cdot f_{F^-}^2}.$$

Tähistame $[Ca^{2+}] = x$, siis $[F^-] = 2x$. Analoogiliselt eelnevale

$$[Ca^{2+}] = x = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{F^-}^2}} \text{ g-iooni/l.}$$

f leidmiseks arvutame lahuse ioontugevuse, kasutades lihtsustatud võrrandi lahendamisel saadud ioonide kontsentratsioone:

$[Ca^{2+}] = 2{,}05 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/l,

$[F^-] = 4{,}1 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/l.

$\mu = \frac{1}{2}(2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 4{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2) = 6{,}15 \cdot 10^{-4}$.

Nüüd arvutame f väärtused võrrandi (47) järgi:

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0{,}5 \cdot 2^2 \sqrt{6{,}15 \cdot 10^{-4}} = -0{,}05 = \bar{1}{,}95.$$

$$\log f_{F^-} = -0.5\sqrt{6{,}15 \cdot 10^{-4}} = -0{,}0125 = \bar{1}{,}9875.$$

Siit $f_{Ca^{2+}} = 0{,}89$ ja $f_{F^-} = 0{,}97$.

$$[Ca^{2+}] = x = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 0{,}89 \cdot 0{,}97^2}} = \sqrt[3]{10{,}2 \cdot 10^{-12}} = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/l.}$$

Kaltsiumfluoriidi lahustuvus on

$$2{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot CaF_2 = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot 78{,}1 = 0{,}017 \text{ g/l.}$$

Eeltoodud arvutusest järeldub, et lihtsustamisest tingitud viga on umbes 6%.

Vastus: kaltsiumfluoriidi lahustuvus on 0,017 g/l.

Näide 8. Kaltsiumsulfaadi lahustuvuskorrutis on $2 \cdot 10^{-4}$. Arvutada tema lahustuvus vees g/l.

$$CaSO_4 \rightleftarrows Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

Kaltsiumsulfaadi lahustuvus vees lihtsustatud võrrandi (52) järgi on

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2 \cdot 10^{-4}} = 1{,}41 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumsulfaadi lahustuvus g/l on

$$1{,}41 \cdot 10^{-2} \cdot CaSO_4 = 1{,}41 \cdot 10^{-2} \cdot 136{,}1 = 1{,}92 \text{ g/}l.$$

Ioontugevus lahuses:

$$\mu = \frac{1}{2}(1{,}42 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 1{,}42 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2) = 0{,}06.$$

Tabeli 2 järgi $f_{Ca^{2+}} = 0{,}47$ ja $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}43$.

Keskmine aktiivsuskoefitsient võrrandi (49) järgi on

$$f = \sqrt{0{,}47 \cdot 0{,}43} = 0{,}45.$$

Kaltsiumsulfaadi lahustuvus on

$$[Ca^{2+}] = \frac{1{,}41 \cdot 10^{-2}}{0{,}45} = 3{,}13 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumsulfaadi lahustuvus g/l on

$$3{,}13 \cdot 10^{-2} \cdot CaSO_4 = 3{,}13 \cdot 10^{-2} \cdot 136{,}1 = 4{,}26 \text{ g/}l.$$

Eeltoodust järeldub, et ioonide aktiivsuste mittearvestamisega kaasnev viga on antud juhul üle 100%.

Vastus: kaltsiumsulfaadi lahustuvus on 4,26 g/l.

Näidetest 6, 7 ja 8 järeldub, et raskesti lahustuvate ühendite lahustes võime kasutada lihtsustatud võrrandeid. Kui lahus sisaldab samaaegselt teisi ioone või aine lahustuvus on suurem kui 10^{-4} mooli/l, tuleb arvestada ioonide aktiivsusi.

Näide 9. Millise kontsentratsiooniga väävelhapet tuleb kasutada strontsiumsulfaadi ($L = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$) sademe pesemiseks, et 200 ml pesuvett ei lahustaks sadet rohkem kui 0,1 mg (arvestatuna strontsiumoksiidina)? Kui palju sadet (arvestatuna strontsiumoksiidina) lahustub, kui pesta sama veehulgaga?

$$[Sr^{2+}] = [SrO] = \frac{0{,}1 \cdot 1000}{1000 \cdot SrO \cdot 200} = \frac{0{,}1}{103{,}6 \cdot 200} = 4{,}83 \cdot 10^{-6} \text{ g-iooni/}l.$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{L}{[Sr^{2+}]} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-7}}{4{,}83 \cdot 10^{-6}} = 0{,}058 \text{ g-iooni/}l.$$

$$[H_2SO_4] = 0{,}058 \cdot H_2SO_4 = 0{,}058 \cdot 98 = 5{,}7 \text{ g/}l.$$

Aktiivsust arvestamata tuleb pesemiseks kasutada 0,058-molaarset väävelhapet (umbes 0,6%-list).

Arvestades väävelhappe aktiivsust, mis sellel kontsentratsioonil on tabeli 7 järgi 0,38, saame strontsiumsulfaadi lahustuvuseks (väljendatuna strontsiumoksiidina) 0,3 mg.

Õigema vastuse saamiseks tuleb tabelist 7 intrapoleerimise teel leida selline kontsentratsioon, mille korrutis aktiivsuskoefitsiendiga annaks $a_{SO_4^{2-}}$ väärtuseks 0,058. Sellele väärtusele lähim kontsentratsioon on 0,3. Seega tuleb strontsiumsulfaadi sademe pesemiseks kasutada 0,3-molaarset (umbes 3%-list) väävelhapet.

Veega pesemisel

$$[Sr^{2+}] = \sqrt{L} = \sqrt{2{,}8 \cdot 10^{-7}} = 5{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

200 ml veega pesemisel on SrO kadu

$$\frac{5{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot SrO}{5} = \frac{5{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 103{,}6}{5} = 11 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 11 \text{ mg}.$$

Arvutusest järeldub, et veega pesemisel on strontsiumsulfaadi kadu sademe lahustuvuse tõttu üle 100 korra suurem kui pesemisel lahjendatud väävelhappega.

Vastus: pesemiseks tuleb kasutada 3%-list väävelhapet. Veega lahustub 11 mg.

e. Vee dissotsiatsioon ja pH

Vee elektrijuhtivuse mõõtmistest selgub, et destilleeritud vesi juhib elektrit, olgugi ülivähesel määral. Sellest järeldub, et vesi on vähesel määral dissotsieerunud ioonideks:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Elektrolüütilisel dissotsiatsioonil tekkinud vesinikiooni (prootoni) ümber on tugev elektriväli, mistõttu ta seob ühe molekuli vett, moodustades H_3O^+-iooni (oksooniumiooni).

$$H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+$$

Tegelikult kulgeb vee dissotsiatsioon alljärgneva võrrandi kohaselt:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

H_3O^+-ioon võib ka edasi hüdratiseeruda. Lihtsustamise mõttes kasutatakse kõige lihtsamat dissotsiatsioonivõrrandit.

Rakendades massitoimeseadust vee dissotsiatsiooni tasakaalule, saame:

$$K_{H_2O} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}.$$

22° C juures on $K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

Et tasakaalu puhul H^+- ja OH^--ioonide hulk, võrreldes dissotsieerumata H_2O molekulide hulgaga, on väga väike (10 miljoni liitri vee kohta 1 g vesinikioone ja 17 g hüdroksiidioone), siis võib dissotsieerumata vee aktiivsust (kontsentratsiooni) võtta konstantse suurusena. Seega

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_{H_2O} \cdot a_{H_2O} = \text{konstant}.$$

Teades, et üks liiter vett kaalub 22° C juures 997,8 g, arvutame vee molaarsuse.

$$a_{H_2O} = [H_2O] = \frac{997{,}8}{H_2O} = \frac{997{,}8}{18} = 55{,}4 \text{ mooli}/l.$$

Seega

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}4 = 9{,}98 \cdot 10^{-13} \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-iooni}/l)^2.$$

Vesinik- ja hüdroksiidioonide aktiivsuste korrutist nimetatakse vee ioonkorrutiseks.

Et $a_{H^+} = f[H^+]$ ja $a_{OH^-} = f[OH^-]$, siis

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = f^2[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-iooni}/l)^2. \quad (55)$$

Puhtas vees on ioontugevus niivõrd väike, et H^+- ja OH^--ioonide aktiivsuskoefitsiendid võib võtta võrdseks ühega, ja vee ioonkorrutis väljendub võrrandina

$$[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-iooni}/l)^2. \quad (56)$$

Vee ioonkorrutisest järeldub, et mingi lahuse iseloomustamiseks tema happelisuse või aluselisuse suhtes on küllaldane, kui antakse ühe tema iooni, näiteks vesinikiooni kontsentratsioon. Puhtas vees

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-iooni}/l.$$

Happeliste lahuste puhul $[H^+] > 10^{-7}$ g-iooni/l ja aluseliste lahuste puhul $[H^+] < 10^{-7}$ g-iooni/l.

Et vee elektrolüütiline dissotsiatsioon on endotermiline protsess, siis temperatuuri tõustes suureneb ka vee dissotsiatsiooniaste.

Seetõttu sõltub vee ioonkorrutise väärtus temperatuurist, mille kohta on antud andmed tabelis 5.

Lahuste happelisuse või aluselisuse väljendamine vesinik- või hüdroksiidioonide aktiivsuste kaudu on praktiliselt ebamugav. Seetõttu ei iseloomustata vesilahuseid mitte H^+- ja OH^--ioonide aktiivsustega, vaid nende aktiivsuste negatiivsete logaritmide kaudu, mida tähistatakse pH- ja pOH-ga.

$$\begin{aligned} pH &= -\log a_{H^+} \\ pOH &= -\log a_{OH^-} \end{aligned} \qquad (57)$$

$$pH + pOH = -\log K_v \qquad (58)$$

Neutraalse lahuse $pH = 7$, leeliselise lahuse $pH > 7$ ja happelise lahuse $pH < 7$.

Kui vesilahuse pH on piirides kolmest üheteistkümneni ja eeldusel, et lahuse ioontugevus on väike, võib aktiivsuskoefitsiendi lugeda praktiliselt võrdseks ühega. Seega

$a_{H^+} = [H^+]$ ja $a_{OH^-} = [OH^-]$, siit

$$\begin{aligned} \mathbf{pH} &= \mathbf{-\log [H^+]}, \\ \mathbf{pOH} &= \mathbf{-\log [OH^-]}. \end{aligned} \qquad (59)$$

Vesinikioonide kontsentratsiooni arvutamiseks kasutatakse võrrandit

$$[H^+] = 10^{-pH}. \qquad (60)$$

Täpsemate andmete saamiseks või kui lahus ei vasta eespool toodud eeldustele, tuleb arvestada ioonide aktiivsusi.

Näide 10. Arvutada lahuse pH, kui $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*.

$pH = -\log (2{,}5 \cdot 10^{-5}) = -\log 2{,}5 - \log 10^{-5} = -0{,}4 + 5 = 4{,}6$.

Vastus: lahuse pH on 4,6.

Näide 11. Lahuse pH on 8,2. Arvutada $[H^+]$.

$-\log [H^+] = 8{,}2$

$\log [H^+] = -8{,}2 = \bar{9}{,}8$

$[H^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-9}$ g-iooni/*l*.

Vastus: $[H^+]$ on $6{,}3 \cdot 10^{-9}$ g-iooni/*l*.

Näide 12. Arvutada 0,15%-lise soolhappelahuse pH.

Lahuse molaarsus, kui lahuse tihedus on 1 Mg/m³, on

$$[HCl] = \frac{1000 \cdot 0{,}15}{100 \cdot HCl} = \frac{1{,}5}{36{,}5} = 4{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ mooli/}l.$$

Lahuse ioontugevus on $4{,}1 \cdot 10^{-2}$.

Vesinikioonide aktiivsuskoefitsient tabeli 2 järgi on 0,87.

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log (f \cdot [H^+]) = -\log (0{,}87 \cdot 4{,}1 \cdot 10^{-2}) =$$
$$= -\log 3{,}57 + 2 = -0{,}55 + 2 = 1{,}45.$$

Arvutades pH vesinikioonide kontsentratsiooni kaudu (59), saaksime pH väärtuseks 1,39. Antud juhul põhjustab aktiivsuse mittearvestamine 4%-lise vea.

Vastus: lahuse pH on 1,45.

Näide 13. Arvutada 0,1 *n* metaanhappelahuse pH, kui metaanhappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}76 \cdot 10^{-4}$.

Lihtsustatud võrrandi (41) järgi

$$[H^+] = \sqrt{K_h[HA]} = \sqrt{1{,}76 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1} = 4{,}2 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

$pH = 2{,}38.$

Arvutades vesinikioonide kontsentratsiooni võrrandi (43) järgi ja arvestades vesinikioonide aktiivsust, saame pH väärtuseks 2,42. Lihtsustamisest tingitud viga on $\approx 2\%$.

Vastus: lahuse pH on 2,42.

Näide 14. Arvutada ammoniaagi 0,03-molaarse vesilahuse pH, kui ammoniaagi dissotsiatsioonikonstant on $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$[NH_3]$ on 0,03-molaarne.
Võrrandi (42) järgi

$$[OH^-] = \sqrt{K_a[MOH]} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}03} = 0{,}74 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

Järgnevalt võime arvutada kahte moodi.

a. $[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0{,}74 \cdot 10^{-3}} = 1{,}35 \cdot 10^{-11}$ g-iooni/l.

$pH = 11 - \log 1{,}35 = 11 - 0{,}13 = 10{,}87.$

b. $pOH = -\log(0{,}74 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 0{,}74 = 3{,}13.$
$pH = 14 - 3{,}13 = 10{,}87.$

Vastus: lahuse pH on 10,87.

f. Hüdrolüüs. Hüdrolüüsikonstant. Hüdrolüüsiaste. Soola lahuse pH arvutamine

Soola vesilahuses toimub reaktsioon soola ioonide ja vee ioonide vahel. Selle tagajärjel muutub vesinik- ja hüdroksiidioonide aktiivsus ning soola vesilahusel on enamasti happeline või aluseline reaktsioon. Sellist nähet nimetatakse hüdrolüüsiks.

Binaarse soola (MA) puhul võib hüdrolüüs kulgeda järgnevate reaktsioonide järgi:

$$M^+ + HOH \rightleftharpoons MOH + H^+ \quad (a)$$
$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + OH^- \quad (b)$$
$$M^+ + A^- + HOH \rightleftharpoons HA + MOH \quad (c)$$

Esimese võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud nõrgast alusest ja tugevast happest (näit. NH_4Cl). Sel juhul tekib nõrk alus ja sellega ekvivalentne hulk vesinikioone. Teise võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud tugevast alusest ja nõrgast happest (näit. CH_3COONa). Sel juhul tekib nõrk hape ja sellega ekvivalentne hulk hüdroksiidioone. Viimase võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud nõrgast alusest ja nõrgast happest. Sellise soola hüdrolüüs sõltub nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsioonikonstantidest. Näiteks on ammooniumoksalaadi vesilahuse reaktsioon happeline ($K_h > K_a$), ammooniumetanaadi vesilahus on neutraalne ($K_a = K_h$) ja ammooniumkarbonaadi vesilahuse reaktsioon on aluseline ($K_a > K_h$).

Tugeva happe ja tugeva aluse soola vesilahus on neutraalne, sest hüdrolüüsi ei toimu.

Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdrolüüs

Vaatleme näitena ammoniaagist ja tugevast happest moodustunud ammooniumsoola (NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$) hüdrolüüsi.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$\Big| \; NH_4^+$$
$$\rightleftharpoons [NH_4]^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O$$

Lahuses olevad NH_4^+-ioonid seovad vee dissotsiatsiooni tasakaalust osa OH^--ioone, moodustades vähedissotsieeruva ühendi ammoniaakhüdraadi, mistõttu rikutakse vee dissotsiatsiooni tasakaalu. Tasakaalu saavutamiseks peab täiendavalt dissotsieeruma vee molekule. Lühendatud võrrandina on hüdrolüüsi protsess alljärgnev:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$$

Kuigi reaktsioon on tugevasti vasakule nihutatud, sisaldab lahus seotud OH^--ioonidega ekvivalentselt H^+-ioone, mistõttu lahus on happelise reaktsiooniga.

Rakendades hüdrolüüsi tasakaalu kohta massitoimeseadust, võime kirjutada:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{NH_3}}{a_{NH_4^+} \cdot a_{H_2O}}.$$

Et vett on süsteemis suure liiaga, võime dissotsieerumata vee molekulide aktiivsust vaadelda konstantse suurusena ja ühendada tasakaalukonstandiga.

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{NH_3}}{a_{NH_4^+}} = a_{H_2O} \cdot K = K_{hüdr}$$

Saadud konstanti nimetatakse hüdrolüüsikonstandiks. Avaldades vee ioonkorrutise avaldisest $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_v$ vesinikioonide aktiivsuse

$$a_{H^+} = \frac{K_v}{a_{OH^-}}$$

ja asendades hüdrolüüsikonstandi avaldises vesinikioonide aktiivsuse, saame:

$$K_{hüdr} = \frac{K_v \cdot a_{NH_3}}{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}.$$

Et $\frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{NH_3}} = K_a$, siis võrrandist

$$\frac{a_{NH_3}}{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}} = \frac{1}{K_a}$$

saame hüdrolüüsikonstandi avaldiseks

$$K_{hüdr} = \frac{K_v}{K_a}. \qquad (61)$$

Võrrandist järeldub, et mida väiksem on aluse dissotsiatsioonikonstant K_a, seda rohkem on sool hüdrolüüsunud.

Tugeva aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüs

Lähtudes reaktsioonist (b), võime analoogiliselt tuletada:

$$K_{hüdr} = \frac{a_{HA} \cdot a_{OH^-}}{a_{A^-}}.$$

Asendades $a_{OH^-} = \frac{K_v}{a_{H^+}}$, saame: $K_{hüdr} = \frac{a_{HA} \cdot K_v}{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}$.

Et $\frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = K_{HA} = K_h$, siis võrrandist $\frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} = \frac{1}{K_h}$

saame hüdrolüüsikonstandi avaldiseks

$$K_{hüdr} = \frac{K_v}{K_h}. \qquad (62)$$

Nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüs

Lähtudes reaktsioonist (c), võime analoogiliselt tuletada:

$$K_{hüdr} = \frac{a_{MOH} \cdot a_{HA}}{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}.$$

Korrutades nii murru lugejat kui ka nimetajat vee ioonkorrutisega, saame:

$$K_{hüdr} = \frac{a_{MOH} \cdot a_{HA} \cdot a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{M^+} \cdot a_{A^-} \cdot a_{H^+} \cdot a_{OH^-}} = \frac{a_{MOH}}{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}} \cdot \frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} \cdot K_v.$$

Et $\frac{a_{MOH}}{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}} = \frac{1}{K_a}$ ja $\frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} = \frac{1}{K_h}$, siis saame hüdrolüüsikonstandi avaldiseks

$$K_{hüdr} = \frac{K_v}{K_h K_a}. \tag{63}$$

Hüdrolüüsiaste

Analoogiliselt nõrkade elektrolüütide dissotsiatsiooniastme mõistega kasutatakse mõistet hüdrolüüsiaste. Hüdrolüüsiaste näitab hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni suhet soola üldkontsentratsioonisse.

Tähistame hüdrolüüsiastme ühemolaarses soolalahuses α-ga. Vastavalt hüdrolüüsi võrranditele (a ja b), jättes arvestamata aktiivsused, saame:

$$\alpha = [MOH] = [H^+],$$
$$\alpha = [HA] = [OH^-].$$

Üldjuhul, kui soola molaarne kontsentratsioon on C_s, *siis*

$$\alpha \cdot C_s = [MOH] = [H^+] \text{ ja} \tag{64}$$
$$\alpha \cdot C_s = [HA] = [OH^-]. \tag{65}$$

Siit järgneb, et

$$[M^+] = C_s - [MOH] = C_s - C_s \cdot \alpha = C_s(1-\alpha) \text{ ja}$$
$$[A^-] = C_s - [HA] = C_s - C_s \cdot \alpha = C_s(1-\alpha).$$

Nii nõrga aluse ja tugeva happe soola kui ka tugeva aluse ja nõrga happe soola puhul

$$K_{hüdr} = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{C_s\alpha \cdot C_s\alpha}{C_s(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 \cdot C_s}{1-\alpha}.$$

Siit

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{hüdr}}{C_s}\,(1-\alpha)}. \qquad (66)$$

Kui hüdrolüüsiaste on väiksem kui 1%, s. o. $\alpha < 0{,}01$, ja eeldades soola täielikku dissotsiatsiooni, võime võtta $[M^+] = C_s$ ja $[A^-] = C_s$, seega

$$K_{hüdr} = \alpha^2 \cdot C_s.$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{hüdr}}{C_s}}. \qquad (67)$$

Nõrga aluse ja nõrga happe soola puhul toimub hüdrolüüs võrrandi (c) kohaselt. Et nõrga aluse ja nõrga happe dissotsiatsioon suurusjärgult teineteisest oluliselt ei erine, siis

$$\alpha \cdot C_s = [HA] = [MOH] \text{ ja}$$
$$[M^+] = [A^-] = C_s(1-\alpha).$$

Asetades need hüdrolüüsikonstandi võrrandisse, saame:

$$K_{hüdr} = \frac{\alpha^2 \cdot C_s^2}{C_s^2(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}, \text{ siit}$$

$$\alpha = \sqrt{K_{hüdr}}\,(1-\alpha). \qquad (68)$$

Viimasest võrrandist järeldub, et nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsiaste ei sõltu soola kontsentratsioonist, vaid ainult hüdrolüüsikonstandist.

Asetades eespool leitud hüdrolüüsikonstantide avaldised (61), (62) ja (63) saadud võrranditesse (67) ja (68), saame järgmised hüdrolüüsiastmed.

1. Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdrolüüsiaste

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_v}{K_a \cdot C_s}}. \qquad (69)$$

2. Tugeva aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsiaste

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_v}{K_h \cdot C_s}}. \qquad (70)$$

3. Nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsiaste

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_v}{K_a \cdot K_h}}\,(1-\alpha). \qquad (71)$$

Soola lahuse pH arvutamine

1. *Nõrga aluse ja tugeva happe sool*

Hüdrolüüsi võrrandist $M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+$ järeldub, et

$$[MOH] = [H^+].$$

Väikese hüdrolüüsiastme ($\alpha < 0{,}01$) ja soola täieliku dissotsiatsiooni korral võib võtta $[M^+] = C_s$; sel juhul

$$K_{hüdr} = \frac{[MOH][H^+]}{[M^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_s}, \text{ millest}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{hüdr} \cdot C_s}.$$

Asendades $K_{hüdr}$ võrrandist (61), saame:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot C_s}{K_a}}. \tag{72}$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_v - \frac{1}{2}\log C_s + \frac{1}{2}\log K_a. \tag{73}$$

Arvestades aktiivsusi, saame:

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot f = \sqrt{\frac{K_v \cdot C_s}{K_a}} \cdot f.$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_v - \frac{1}{2}\log C_s + \frac{1}{2}\log K_a - \log f. \tag{74}$$

2. *Tugeva aluse ja nõrga happe sool*

Hüdrolüüsi võrrandi $A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-$ järgi

$$[HA] = [OH^-].$$

Väikese hüdrolüüsiastme ($\alpha < 0{,}01$) ja soola täieliku dissotsiatsiooni puhul võime $[A^-] = C_s$; siis

$$K_{hüdr} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_s}.$$

Asendades $K_{hüdr}$ võrrandist (62) ning $[OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$, saame:

$$K_{hüdr} = \frac{K_v}{K_h} = \frac{K_v^2}{[H^+]^2 \cdot C_s}; \text{ siit}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_h \cdot K_v}{C_s}}. \tag{75}$$

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_v - \frac{1}{2}\log K_h + \frac{1}{2}\log C_s. \tag{76}$$

Arvestades aktiivsust

$$a^2_{OH^-} = [OH^-]^2 \cdot f^2 = \frac{K_v \cdot C_s}{K_h} \cdot f^2.$$

Et $a_{H^+} = \frac{K_v}{a_{OH^-}}$, siis $a^2_{H^+} = \frac{K_v \cdot K_h}{C_s \cdot f^2}$ ja

$$a_{H^+} = \frac{1}{f} \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{C_s}}. \quad (77)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_h + \frac{1}{2} \log C_s + \log f. \quad (78)$$

3. *Nõrga aluse ja nõrga happe sool*

Kui nõrga aluse ja happe dissotsiatsiooni suurus oluliselt teineteisest ei erine, siis:

$[MOH] = [HA]$. Sel juhul ka $[M^+] = [A^-]$. Et

$K_h = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ ning $K_a = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}$, siis $\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_h}{K_a}$.

Et $[OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$, saame:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{K_a}}. \quad (79)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_h + \frac{1}{2} \log K_a. \quad (80)$$

Selle soola lahuse pH ei sõltu aktiivsusest.

pH arvutamiseks hüdrolüüsiastme kaudu kasutame võrrandeid (64) ja (65), mille järgi:

a) nõrga aluse ja tugeva happe soola vesilahuses

$$pH = -\log (\alpha \cdot C_s); \quad (81)$$

b) tugeva aluse ja nõrga happe soola vesilahuses

$$pH = -\log K_v + \log (\alpha \cdot C_s). \quad (82)$$

4. *Teisi juhtumeid*

a. Kahealuselise happe lihtsoola (näit. Na_2CO_3, Na_2S jne.) hüdrolüüsil tekib vesilahuses vesiniksool. Vesilahuse pH arvutame järgmiselt.

Tugeva aluse ja nõrga happe sool hüdrolüüsub võrrandi

$$A^{2-} + HOH \rightleftarrows HA^- + OH^-$$

järgi.

Hüdrolüüsil $HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$, kus $K_v = [H^+][OH^-]$,

ja $A^{2-} + H^+ \rightleftarrows HA^-$, kus $\frac{1}{K_2} = \frac{[HA^-]}{[A^{2-}][H^+]}$.

Lahuses $[H^+] = [OH^-] - [HA^-]$; siit

$$[H^+] = \frac{K_v}{[H^+]} - \frac{[A^{2-}][H^+]}{K_2}.$$

Korrutades võrrandi mõlemaid pooli $K_2[H^+]$-ga, saame:

$$[H^+]^2 K_2 = K_v K_2 - [H^+]^2 [A^{2-}],$$
$$[H^+]^2 (K_2 + [A^{2-}]) = K_v K_2,$$
$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v K_2}{K_2 + [A^{2-}]}}. \qquad (83a)$$

Eeldades soola täielikku dissotsiatsiooni, võime võtta $[A^{2-}] \approx C_s$. Et tavaliselt $[A^{2-}] \gg K_2$, näiteks Na_2CO_3 puhul $K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$ ja Na_2S puhul $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$, siis ka $K_2 + [A^{2-}] \approx C_s$.

$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_v K_2}{C_s}}. \qquad (83b)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log C_s. \qquad (84)$$

b. Vesiniksoola (näit. $NaHCO_3$, NaHS jne.) vesilahuse pH arvutame järgnevalt.

Soola hüdrolüüs toimub võrrandi järgi

$$HA^- + HOH \rightleftarrows H_2A + OH^-$$

Hüdrolüüsil $HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$, kus $K_v = [H^+][OH^-]$,

$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$, kus $K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$, ja

$HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A$, kus $\frac{1}{K_1} = \frac{[H_2A]}{[HA^-][H^+]}$.

Lahuses $[H^+] = [OH^-] + [A^{2-}] - [H_2A]$.

$$[H^+] = \frac{K_v}{[H^+]} + \frac{K_2[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[HA^-][H^+]}{K_1}.$$

Korrutades võrrandi mõlemaid pooli $[H^+]$ K_1-ga, saame:

$$[H^+]^2 K_1 = K_1 K_v + K_1 K_2 [HA^-] + [HA^-][H^+]^2 \text{ ja}$$
$$[H^+]^2 (K_1 + [HA^-]) = K_1 K_v + K_1 K_2 [HA^-].$$

$$[H^+]=\sqrt{\frac{K_1(K_v+K_2[HA^-])}{K_1+[HA^-]}}. \qquad (85a)$$

Eeldades soola täielikku dissotsiatsiooni, võime $[HA^-]$ võtta võrdseks soola kontsentratsiooniga C_s, seega $[HA^-]\approx C_s$. Kui $K_2C_s \gg K_v$, siis võrrand lihtsustub:

$$[H^+]\approx\sqrt{\frac{K_1K_2C_s}{K_1+C_s}}. \qquad (85b)$$

Kui C_s on suurem kui K_1 ($C_s \gg K_1$), näiteks $NaHCO_3$ puhul $K_1=4{,}3\cdot10^{-7}$ ja NaHS puhul $K_1=5{,}7\cdot10^{-8}$, siis võrrand lihtsustub, sest $K_1+C_s\approx C_s$.

$$[H^+]\approx\sqrt{K_1K_2}. \qquad (85c)$$

$$pH=-\frac{1}{2}\log K_1-\frac{1}{2}\log K_2. \qquad (86)$$

Näide 15. Arvutada 0,0618 *n* ammooniumnitraadilahuse hüdrolüüsikonstant, hüdrolüüsiaste ja lahuse pH, kui $K_{NH_3\cdot H_2O}=1{,}8\cdot10^{-5}$ ja $K_v=10^{-14}$.

Võrrandi (61) järgi hüdrolüüsikonstant

$$K_{hüdr}=\frac{10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}}=5{,}55\cdot10^{-10}.$$

Võrrandi (69) järgi hüdrolüüsiaste

$$\alpha=\sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}8\cdot10^{-5}\cdot0{,}0618}}=9{,}5\cdot10^{-5}=0{,}01\,\%.$$

Võrrandi (73) järgi $pH=7-\frac{1}{2}\log 0{,}0618+\frac{1}{2}\log(1{,}8\cdot10^{-5})=$
$=7+0{,}6-2{,}37=5{,}23.$

pH saame arvutada ka hüdrolüüsiastme kaudu. Võrrandi (81) järgi $pH=-\log(9{,}5\cdot10^{-5}\cdot6{,}18\cdot10^{-2})=5-0{,}98+2-0{,}79=5{,}23$.

Vastus: hüdrolüüsikonstant on $5{,}55\cdot10^{-10}$, hüdrolüüsiaste $9{,}5\cdot10^{-5}$ ja pH 5,23.

Näide 16. Arvutada 0,1-molaarse naatriumvesiniksulfiidilahuse pH, kui vesiniksulfiidi $K_1=6\cdot10^{-8}$ ja $K_2=10^{-15}$.

Lihtsustatud võrrandi (86) järgi

$$pH=-\frac{1}{2}\log 6\cdot10^{-8}-\frac{1}{2}\log 10^{-15}=4{,}0-0{,}4+7{,}5=11{,}1.$$

Vastus: pH on 11,1.

Näide 17. Arvutada 0,1-molaarse ammooniumkarbonaadilahuse hüdrolüüsiaste ja pH, kui süsihappe $K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$, ammoniaagi $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ ja $K_v = 1{,}3 \cdot 10^{-14}$.

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HCO_3^-$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-11}}}\,(1-\alpha) = 3{,}6(1-\alpha).$$

$\alpha = 0{,}78$ ehk 78%.

Sel alusel

$[HCO_3^-] = [NH_3 \cdot H_2O] = \alpha \cdot C_s = 0{,}078$ ja $[NH_4^+] = 0{,}2 - 0{,}078 = 0{,}122$.

$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; siit $[OH^-] = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}078}{0{,}122} = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$.

$$pH = 13{,}89 - pOH = 13{,}89 - 4{,}94 = 8{,}95.$$

Vastus: lahuse hüdrolüüsiaste on 0,78 ja pH 8,95.

Näide 18. Arvutada 0,1-molaarse ammooniumvesinikkarbonaadilahuse hüdrolüüsiaste ja pH, kui ammoniaagi $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, süsihappe $K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ ja $K_v = 1{,}3 \cdot 10^{-14}$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}3 \cdot 10^{-7}}}\,(1-\alpha) = 0{,}04(1-\alpha).$$

$\alpha = 0{,}04$ ehk 4%.

$[NH_3 \cdot H_2O] = \alpha \cdot C_s = 0{,}04 \cdot 0{,}1 = 0{,}004$ ja $[NH_4^+] = 0{,}1 - 0{,}004 \approx 0{,}1$.

$$[OH^-] = \frac{K_a \cdot [NH_3 \cdot H_2O]}{[NH_4^+]} = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{0{,}1} = 7{,}2 \cdot 10^{-7};$$ siit

$$pH = 13{,}89 - pOH = 13{,}89 - 6{,}14 = 7{,}75.$$

Vastus: lahuse hüdrolüüsiaste on 0,04 ja pH 7,75.

g. Puhverlahused

Paljude reaktsioonide teostamiseks on vajalik, et keskkonna pH ei muutuks. Selliseid lahuseid, mille vesinikioonide aktiivsus muutub väikeste hulkade tugeva happe või tugeva aluse lisamisel vähe, nimetatakse puhverlahusteks. Puhverlahuseid valmistatakse kas nõrga happe ja mõne tema soola või nõrga aluse ja tema soola lahustamisel vees. Lahuse puhverdusvõime on maksimaalne, kui lahus on valmistatud ekvivalentsetest happe ja tema soola hulka-

dest. Nõrkade aluste ja nende soolade lahuseid tarvitatakse harva, sest nende lahuste pH sõltub tunduvalt temperatuurist. Puhverlahuste puhverdusvõime ei ole piiritu.

Puhverlahuse näitena võtame lahuse, mis sisaldab etaanhapet ja naatriumetanaati ($CH_3COOH + CH_3COONa$), teise näitena lahuse, mis sisaldab ammoniaaki ja ammooniumkloriidi ($NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$).

Vesinikioonide aktiivsus puhverlahuse puhul, mis koosneb nõrgast happest (HA) ja tema soolast (MA), on:

$$a_{H^+} = \frac{K_h \cdot [HA]}{f_{A^-} \cdot [A^-]}. \tag{87}$$

$$pH = -\log K_h - \log [HA] + \log [A^-] + \log f_{A^-}. \tag{88}$$

Hüdroksiidioonide aktiivsus puhverlahuse puhul, mis koosneb nõrgast alusest (MOH) ja tema soolast (MA), on:

$$a_{OH^-} = \frac{K_a \cdot [MOH]}{f_{M^+} \cdot [M^+]};$$

sama lahuse vesinikioonide aktiivsus

$$a_{H^+} = \frac{K_v \cdot [M^+] \cdot f_{M^+}}{K_a \cdot [MOH]}. \tag{89}$$

$$pH = -\log K_v - \log [M^+] + \log K_a + \log [MOH] - \log f_{M^+}.$$

Võrranditest järeldub, et puhverlahuse vesinikioonide aktiivsus ei sõltu lahuse lahjendusest, vaid nõrga happe ja tema soola kontsentratsiooni suhtest või nõrga aluse ja tema soola kontsentratsiooni suhtest.

Puhverlahuseid valmistatakse ka mitmealuseliste hapete vesiniksooladest (näiteks $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$).

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O$$

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$

Näide 19. Segati võrdsed mahud 0,2 *n* etaanhapet ja 0,2 *n* naatriumetanaati. Arvutada selle lahuse pH, kui $K_h = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Pärast segamist on kummagi komponendi kontsentratsioon 0,1 *n*. Selle lahuse ioontugevus on 0,1 ning $f_{CH_3COO^-}$ on tabeli 2 andmetel 0,76.

Võrrandi (87) alusel ja eeldusel, et [HA]=0,1 ning [A$^-$]=0,1, saame:

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1}{0{,}76 \cdot 0{,}1} = 2{,}32 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$pH = 5 - \log 2{,}32 = 4{,}63.$$

a. Arvutada selle lahuse pH, kui lahust lahjendada 10 korda. Pärast lahjendamist on lahuse ioontugevus 0,01 ja $f_{CH_3COO^-}$ on tabeli 2 järgi 0,9.

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}01}{0{,}9 \cdot 0{,}01} = 1{,}96 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$pH = 4{,}71.$$

Lahuse 10-kordsel lahjendamisel suurenes lahuse pH 0,08 ühiku võrra, s. o. 1,7%. pH muutus on tingitud etanaatiooni aktiivsuse muutusest.

b. Arvutada lahuse pH, kui ühele liitrile sellele lahusele lisada 10 ml 0,1 *n* soolhapet.

Soolhappe lisamisel toimub reaktsioon

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Lahusele lisati 0,001 mooli HCl, seega tõuseb etaanhappe kontsentratsioon ja väheneb naatriumetanaadi kontsentratsioon 0,001 mooli võrra ning tekib 0,001 mooli naatriumkloriidi. Lahjendust arvestamata

$$[CH_3COOH] = 0{,}1 + 0{,}001 = 0{,}101 \text{ mooli/}l,$$
$$[CH_3COONa] = 0{,}1 - 0{,}001 = 0{,}099 \text{ mooli/}l.$$

Lahuse ioontugevus ei muutunud:

$$\mu = 0{,}099 + 0{,}001 = 0{,}1; \text{ siit } f = 0{,}76.$$

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}101}{0{,}76 \cdot 0{,}099} = 2{,}37 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$pH = 4{,}62.$$

Lahuse pH muutus vaid 0,01 ühiku võrra.

c. Arvutada lahuse pH, kui ühele liitrile sellele lahusele lisada 100 ml 0,1 *n* naatriumhüdroksiidilahust.

Lahusele lisati 0,01 mooli naatriumhüdroksiidi, seega naatriumetanaadi kontsentratsioon tõuseb ja etaanhappe kontsentratsioon väheneb 0,01 mooli võrra. Lahjendust arvestamata

$$[CH_3COOH] = 0{,}1 - 0{,}01 = 0{,}09 \text{ mooli/}l,$$
$$[CH_3COONa] = 0{,}1 + 0{,}01 = 0{,}11 \text{ mooli/}l.$$

$\mu = 0{,}1 + 0{,}01 = 0{,}11$; siit $f = 0{,}75$.

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}09}{0{,}75 \cdot 0{,}11} = 1{,}92 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

pH = 4,72.

pH muutus 0,09 ühikut, s. o. 2%.

Vastus: alglahuse pH on 4,63, 10-kordsel lahjendamisel on pH 4,71, 10 ml 0,1 *n* HCl lisamisel — 4,62, 100 ml 0,1 *n* NaOH lisamisel — 4,72.

ÜLESANDED

666. Arvutada ammoniaagi 0,01 *n* vesilahuse dissotsiatsioonikonstant, kui ammoniaagi vesilahus on dissotsieerunud 4,1%.

667. Arvutada sidrunhappe dissotsiatsioonikonstant, kui 0,177-molaarne lahus on dissotsieerunud 6,5%. Sidrunhape võtta ühealuselisena (arvutada esimene dissotsiatsioonikonstant).

668. Valmistati kolm etaanhappe lahust, mis vastavalt 11,65 *l*, 182 *l* ja 1570 *l* lahuse kohta sisaldasid ühe mooli etaanhapet. Juhtivusmõõtmistel leiti, et etaanhape vastavates lahustes on dissotsieerunud 1,45%, 5,62% ja 15,71%. Arvutada etaanhappe dissotsiatsioonikonstant kõigil kolmel juhul.

669. Arvutada $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ *n* hüpokloorishappe dissotsiatsioonikonstant, kui tema dissotsiatsiooniaste võrdub kontsentratsiooniga.

670. Arvutada metaanhappe dissotsiatsioonikonstant, kui 2,07%-line hape (tihedus 1,005 Mg/m³) on dissotsieerunud 2,0%.

671. Arvutada dissotsiatsiooniastmed alljärgnevates lahustes:

a. 0,25 *n* etaanhape,
b. 1,2 *n* etaanhape,
c. 2,56 *n* ammoniaak,
d. 0,5 *n* metaanhape,
e. 0,16 *n* lämmastikushape.

Vastavate ainete dissotsiatsioonikonstandid on antud tabelis 1. Punkt e. puhul arvutada lihtsustamisest tingitud viga.

672. Kuidas muutub hüpokloorishappe dissotsiatsiooniaste, kui tema lahust lahjendada 10 korda?

673. Mitu milliliitrit vett tuleb lisada 50 ml ammoniaagi 0,63 *n* vesilahusele, et tema dissotsiatsiooniaste tõuseks kolm korda?

674. Arvutada 0,1-molaarse ortofosforhappe esimene dissotsiatsiooniaste, kui tema dissotsiatsioonikonstant on 10^{-2}. Arvutada lihtsustatud võrrandi kasutamisest tingitud viga.

675. Arvutada vee dissotsiatsiooniaste 25° C juures, kui tema tihedus on 0,997 Mg/m³ ja dissotsiatsioonikonstant $1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

676. Arvutada 0,5-molaarse väävlishappe esimene dissotsiatsiooniaste, kui tema dissotsiatsioonikonstant on $2 \cdot 10^{-2}$. Arvutada lihtsustatud võrrandi kasutamisest tingitud viga.

677. Arvutada etaanhappe lahuse normaalsus, kui etaanhape on dissotsieerunud 0,3%.

678. Arvutada lämmastikushappe kontsentratsioon molaarsuses ja massiprotsentides, kui ta on dissotsieerunud 15%.

679. Arvutada vesiniktsüaniidi lahuse kontsentratsioon, mille puhul tema kontsentratsioon on võrdne dissotsiatsiooniastmega.

680. Mitu milliliitrit ammoniaagi 0,095 *n* lahust, mis on dissotsieerunud 1,4%, sisaldab samapalju hüdroksiidioone kui 500 ml 0,05 *n* naatriumhüdroksiidilahus, mis on dissotsieerunud 88%?

681. Arvutada benseenkarboksüülhappe kontsentratsioon, mille puhul tema vesinikioonide kontsentratsioon on võrdne 0,1 *n* metaanhappes sisalduva vesinikioonide kontsentratsiooniga.

682. Arvutada vesinikioonide kontsentratsioon järgmistes lahustes:

a. 0,20 *n* ammoniaagilahuses, mis on dissotsieerunud 1%,
b. 0,015 *n* baariumhüdroksiidilahuses, mis on dissotsieerunud 93%,
c. 0,20 *n* metaanhappes,
d. 0,05 *n* ammoniaagilahuses,
e. 0,10-molaarses vesiniksulfiidilahuses.

683. Arvutada ioontugevus ja ioonide aktiivsuskoefitsiendid järgnevates lahustes:

a. 0,01 *n* $CaSO_4$,
b. 0,04 *n* K_2SO_4,
c. 0,03 *n* $AlCl_3$,
d. 0,002-molaarne $Fe_2(SO_4)_3$,
e. lahuses, mis koosneb võrdsetest mahuosadest 0,01-molaarsest kaaliumdikromaadist ja 0,02-molaarsest ammooniumkloriidist.

684. Arvutada järgmiste ainete lahustuvuskorrutised, kui nende küllastunud lahuste kontsentratsioonid massiprotsentides on:

a. $BaCO_3$ $1{,}77 \cdot 10^{-3}$%,
b. CaF_2 $1{,}67 \cdot 10^{-3}$%,
c. Ag_3PO_4 $6{,}72 \cdot 10^{-4}$%,
d. Sb_2S_3 $6{,}58 \cdot 10^{-5}$%,
e. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 0,1928%.

Kaltsiumsulfaadi puhul arvestada ioonide aktiivsusi.

685. Arvutada lahustuvuskorrutiste andmete järgi alljärgnevate ainete lahustuvused g/*l*:

a. AgCl,
b. $Al(OH)_3$,
c. As_2S_3,
d. $Pb_3(PO_4)_2$,
e. $KClO_4$.

Kaaliumperkloraadi puhul arvestada ioonide aktiivsusi.

686. Arvutada baariumkromaadi lahustuvuskorrutis, kui 4 liitrit küllastunud lahust sisaldab 14,2 mg baariumkromaati.

687. Kas tekib strontsiumsulfaadi sade, kui segada võrdsed mahud 0,001 *n* strontsiumkloriidi- ja kaaliumsulfaadilahust? Strontsiumsulfaadi lahustuvuskorrutis on $2{,}8 \cdot 10^{-7}$.

688. Mitu liitrit vett tuleb võtta 1 g strontsiumsulfaadi lahustamiseks?

689. 10 ml 0,1 *n* hõbenitraadilahusele lisati 10 ml 0,1 *n* naatriumkloriidilahust ja segu lahjendati veega liitrini.

a. Mitu grammi hõbekloriidi sadenes?

b. Mitu grammi hõbekloriidi on lahuses?

c. Mitu protsenti hõbeda üldhulgast on sademes?

690. Mitu korda on kaltsiumoksalaadi lahustuvus 0,02 *n* ammooniumoksalaadilahuses väiksem kui vees? $L_{Ca(COO)_2} = 2 \cdot 10^{-9}$.

691. Arvutada hõbeioonide kontsentratsioon hõbekloriidi küllastunud lahuses, milles kloriidioonide liig (peale hõbekloriidi lahustuvusest tingitud kloriidioonide) on $5 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/*l*.

692. Arvutada pliikloriidi lahustuvuskorrutis 50° C juures, kui pliinitraadi lahusest, mis sisaldas 2,75 g pliinitraati, sadenes ekvivalentse hulga soolhappe lisamisel 56,7% lahuses olevast pliist. Lahuse maht pärast soolhappe lisamist oli 50 ml.

693. 18° C juures küllastunud lahus sisaldab kaltsiumsulfaati 2,04 g/*l*. Mitu grammi kaltsiumsulfaati võib samal temperatuuril sisaldada üks liiter 0,01-molaarset naatriumsulfaadilahust? Arvestada aktiivsusi ja eeldada naatriumsulfaadi täielikku dissotsiatsiooni.

694. Sulfaatioonide sadestamisel baariumsulfaadina on nõutud, et sadestamise lõpul sulfaatioonide kontsentratsioon lahuses ei tohi olla suurem kui 10^{-6} g-iooni/*l*. Arvutada 0,1 *n* baariumkloriidilahuse maht, mis tuleb lisada pärast sulfaatioonidega ekvivalentse hulga baariumkloriidi lisamist, et täita eespool esitatud nõuet.

695. Baariumsulfaadi sademe pesemiseks 25° C juures kasutati:

a) 100 ml vett,

b) 100 ml 0,01 *n* väävelhapet.

Mitu grammi baariumsulfaati lahustub kummalgi juhul eeldusel, et pesuvesi küllastub baariumsulfaadiga?

696. a. Arvutada vesiniksulfiidi dissotsiatsioonikonstantide kaudu vesiniksulfiidi ioonkorrutis $[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]$, kui vesiniksulfiidiga küllastunud vesilahus on 18 °C juures 1-atm rõhul 0,1-molaarne.

b. Arvutada punkti a. andmete alusel sulfiidioonide kontsentratsioon lahuses, mis sisaldab 100 ml lahuses 1 ml 36,5%-list soolhapet tihedusega 1,18 Mg/m³.

c. Näidata punkti b. andmete alusel, et vesiniksulfiidi toimel saab happelises lahuses sadestada Hg^{2+}- ja Cu^{2+}-ioone (s. t. ioone, mis analüütilises keemias kuuluvad nn. vesiniksulfiidi rühma), kuna Fe^{2+}- ja Mn^{2+}-ioone (s. t. ioone, mis kuuluvad nn. ammooniumsulfiidi rühma) sadestada ei saa. Sadestamise lõpul lahusesse jäänud ioonide kontsentratsioonid anda g/*l*. Vastavad lahustuvuskorrutiste andmed on antud tabelis 3.

697. Arvutada maksimaalne vesinikioonide molaarne kontsentratsioon ja 20%-lise soolhappe (tihedus 1,1 Mg/m³) maht, mida võib sisaldada tsinksulfaadi lahus, et lahuse küllastamisel vesinik-

sulfiidiga ei jääks tsinkioone lahusesse rohkem kui 0,1 mg 100 ml lahuse kohta.

698. 0,1-molaarsesse $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ lahusesse juhiti vesiniksulfiidi sulfiidioonide kontsentratsioonini 10^{-10} g-iooni/*l*. Kas tekib tsinksulfiidi sade? Kompleksioonide ebapüsivuskonstandid on antud tabelis 4.

699. Arvutada hõbekloriidi, -bromiidi ja -jodiidi lahustuvus g/*l* ammoniaagi 1 *n* vesilahuses.

700. Arvutada hüdroksiidioonide kontsentratsioon, mille puhul tekib magneesiumhüdroksiidi sade 0,01-molaarses magneesiumsulfaadilahuses. $L_{Mg(OH)_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-11}$.

701. Arvutada lahuse pH, kui:

a) $a_{H^+} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*,

b) $a_{OH^-} = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ g-iooni/*l*,

c) $a_{H^+} = 0{,}7 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/*l*,

d) $a_{H^+} = 1{,}0$ g-iooni/*l*,

e) $a_{H^+} = 1{,}5$ g-iooni/*l*.

702. Arvutada vesinikioonide aktiivsus, kui lahuse

a) pH = 5,0,

b) pH = 13,3,

c) pOH = 2,5,

d) pH = 0,1,

e) pH = 0,028.

703. Arvutada järgnevate lahuste pH:

a) 0,1 *n* soolhape, mis on dissotsieerunud 93%,

b) 0,005 *n* etaanhape,

c) ammoniaagi 0,5 *n* lahusel, mis on dissotsieerunud 1,5%

d) lahusel, mis 200 ml-is sisaldab 0,46 g baariumhüdroksiidi ja mis on dissotsieerunud 92%,

e) 0,1-molaarsel vesiniksulfiidi vesilahusel.

704. 0,1079 *n* ühealuselise happe pH on 2,36. Arvutada happe dissotsiatsioonikonstant.

705. Metaanhappe lahuse pH on 2,24. Arvutada tema dissotsiatsiooniaste.

706. Ühealuselise happe pH on 2,45. Arvutada selle happe dissotsiatsiooniaste, kui 20,0 ml happe neutraliseerimiseks kulus 14,8 ml 0,142 *n* naatriumhüdroksiidilahust.

707. Millise mahuni tuleb lahjendada 5 ml 0,1 *n* etaanhapet, et saadava lahuse pH oleks 3,6?

708. Atmosfääri õhk sisaldab mahuliselt 0,03% süsinikdioksiidi. Ühes mahuosas vees lahustub 0° C ja 1 atm rõhul 1,7 mahuosa süsinikdioksiidi. Arvutada antud tingimustel vee pH eeldusel, et vees lahustunud süsihape on tasakaalus atmosfääris sisalduva süsinikdioksiidiga.

709. Arvutada lahuse pH, kui vesi küllastati eelmises ülesandes antud tingimustel süsinikdioksiidiga.

710. 10 liitrile veele lisati üks tilk (0,05 ml) 36%-list soolhapet tihedusega 1,18 Mg/m³. Arvutada tekkinud lahuse pH.

711. 20 ml 0,05 *n* soolhappele lisati 16 ml 0,05 *n* naatriumhüdroksiidilahust. Arvutada saadud lahuse pH.

712. Arvutada ammoniaagi lahuse normaalsus, kui lahuse pOH on 2,8.

713. Arvutada tiitrimise suhteline viga, kui 0,1 *n* naatriumhüdroksiidi neutraliseerimisel 0,1 *n* soolhappega lõpplahuse pH on 3.

714. Arvutada 0,001 *n* naatriummetanaadilahuse (HCOONa) hüdrolüüsiaste.

715. 0,01 *n* naatriumtsüaniidilahuses on vesinikioonide kontsentratsioon $2{,}53 \cdot 10^{-11}$ g-iooni/*l*. Arvutada vesiniktsüaniidi dissotsiatsioonikonstant ja naatriumtsüaniidi hüdrolüüsiaste.

716. Arvutada ammooniumkloriidi hüdrolüüsikonstant ja hüdrolüüsiaste 1,07%-lises lahuses ning lahuse pH.

717. Arvutada NaClO hüdrolüüsikonstant ja hüdrolüüsiaste 1,49%-lises lahuses ning lahuse pH.

718. Arvutada ammooniumoksalaadi hüdrolüüsiaste 3,1%-lises lahuses.

719. Arvutada järgnevate lahuste pH-d 22° C juures:

a. 0,12 *n* naatriumetanaat,
b. 0,11 *n* ammooniumkloriid,
c. 0,08 *n* naatriumkarbonaat,
d. 0,37%-line naatriumvesinikkarbonaat,
e. 0,1 *n* naatriumoksalaat.

720. Mitmeprotsendilise ammooniumkloriidi lahuse pH on 5,6?

721. Mitmeprotsendilise ammooniumsulfaadi lahuse pH on 5,5?

722. 250 ml lahust sisaldab 2,06 g naatriumvesinikkarbonaati. Arvutada lahuse pH.

723. Mitu milliliitrit 1 *n* soolhapet tuleb lisada 250 ml 0,2 *n* naatriumetanaadilahusele, et lahuse pH oleks 5,3?

724. 15 ml 0,2 *n* naatriumhüdroksiidilahusele lisati 25 ml 0,14 *n* etaanhapet. Lahuse pH oli 5,42. Arvutada etaanhappe dissotsiatsioonikonstant.

725. Millise pH omab lahus neutraliseerimise ekvivalentpunktis, kui neutraliseeriti:

a. 25 ml 0,1 *n* ammoniaaki 0,5 *n* soolhappega,
b. 25 ml 0,1 *n* etaanhapet 0,05 *n* naatriumhüdroksiidiga,
c. 25 ml 0,1 *n* lämmastikhapet 0,05 *n* ammoniaagiga,
d. 100 ml 0,06 *n* benseenkarboksüülhapet 0,1 *n* kaaliumhüdroksiidiga,
e. 50 ml 0,02 *n* metaanhapet 0,01 *n* naatriumhüdroksiidiga.

726. 500 ml 0,04 *n* etaanhappele lisati 3 g naatriumetanaati. Arvutada lahuse pH eeldusel, et lahuse maht ei muutu.

727. 7,5 ml ammoniaagi 22%-lisele vesilahusele (tihedus 0,92

Mg/m³) lisati 2,6 g ammooniumkloriidi ja lahus lahjendati veega 100 ml-ni. Arvutada lahuse pH.

728. Lahus valmistati võrdsetest mahtudest 0,084 *n* etaanhappest ja 0,242 *n* naatriumetanaadist. Arvutada lahuse pH, kui 200 ml sellele lahusele lisati 1 ml 1 *n* soolhapet.

729. 50 ml 15,4%-lisele etaanhappele (tihedus 1,02 Mg/m³) lisati 8 g naatriumetanaati ja lahjendati veega 100 ml-ni. Arvutada lahuse pH. Mitu milliliitrit 0,1 *n* soolhapet tuleb lisada, et lahuse pH muutuks 0,1 ühiku võrra?

730. Arvutada magneesiumioonide maksimaalne kontsentratsioon 100 ml lahuses, mis sisaldab 20 ml 18%-list ammoniaaki (tihedus 0,93 Mg/m³) ja 1,2 g ammooniumkloriidi.

731. 100 ml lahusele, mis sisaldab 0,5 g magneesiumsulfaati, lisati 20 ml 2 *n* ammoniaaki. Mitu grammi ammooniumkloriidi tuleb lisada lahusele magneesiumhüdroksiidi sademe vältimiseks?

732. Arvutada kaltsiumkarbonaadi lahustuvus 200 ml etaanhappes, kui lõpplahus on etaanhappe suhtes 0,05 molaarne.

733. Arvutada kaltsiumoksalaadi lahustuvus lahuses, mille pH on 2.

734. Lahusele, mis sisaldas 0,05 g kaltsiumioone lisati 25 ml 0,2 *n* oblikhapet ja lahus lahjendati 100 ml-ni. Mitu milliliitrit 36,5%-list soolhapet (tihedus 1,19 Mg/m³) tuleb lisada sademe lahustamiseks?

XIII PEATÜKK

ARVUTUSI ANALÜÜTILISES KEEMIAS

a. Analüüsiks võetava aine mass. Ümberarvutustegur

Kvantitatiivse keemilise analüüsi ülesanne seisneb analüüsitava aine üksikute komponentide kvantitatiivses määramises. Selleks eraldatakse sobivate meetodite abil analüüsitavast ainest üksikud komponendid kas ehedalt või kindla keemilise koostisega ühendina, mille massist arvutatakse vastava elemendi sisaldus analüüsitavas aines.

Kvantitatiivsel keemilisel analüüsil peame lähtuma mingist kindlast analüüsitava aine massist. Milline on analüüsitava aine optimaalne mass? Siin ei saa anda mingit kindlat reeglit, sest massi suurus oleneb komponendi sisaldusest, analüüsi meetodist jne.

Analüütilised kaalud võimaldavad kaaluda ainet ±0,0001 g täpsusega. Seega on 0,1 g massi puhul kaalumise suhteline viga ±0,1%. Siit järeldub, et kaalumise suhtelise vea vähendamiseks tuleks võtta suurem aine mass, kuid suurema ainehulgaga kaasnevad analüüsimisel mitmesugused raskused: saadavad sademed on suured, nende filtrimine aegaviitev, sademete pesemine ja kaalumiskuju konstantse massi saavutamine on raskem jne. Massanalüüsis on optimaalse massi suuruseks analüüsitava aine mass, mis annaks määratava komponendi kaalumiskuju massiks 0,2 kuni 0,3 g.

Näide 1. Naatriumkloriidi määramisel tehnilises keedusoolas sadestatakse kloriidioonid hõbekloriidina. Arvutada tehnilise keedusoola sobiv kaalutis, lähtudes optimaalsest kaalumiskuju kaalutisest 0,2 kuni 0,3 g.

$$\frac{(0{,}2\ldots0{,}3)\cdot \mathrm{NaCl}}{\mathrm{AgCl}} = \frac{(0{,}2\ldots0{,}3)58{,}5}{143{,}3} = 0{,}08\ldots0{,}12 \text{ g.}$$

Vastus: naatriumkloriidi kaalutis olgu 0,08 ... 0,12 g.

Näide 2. Mitu grammi paekivi tuleb võtta süsinikdioksiidi määramiseks paekivis, kui määramisel eraldunud süsinikdioksiid kaalutakse?

$$\frac{(0{,}2\ldots0{,}3)\cdot CaCO_3}{CO_2}=\frac{(0{,}2\ldots0{,}3)100}{44}=0{,}46\ldots0{,}69\ \text{g}.$$

Vastus: paekivi tuleb võtta 0,5 ... 0,7 g.

Et kaalumiskuju ei vasta tihti määratava komponendi olekule analüüsitavas aines, tuleb analüüsitavas aines olevate elementide või nende ühendite massi leidmiseks teha ümberarvutusi, lähtudes ekvivalentide seadusest.

Eespool toodud näitest (2) järeldub, et CO_2 ümberarvutamisel $CaCO_3$-ks on suhe $CaCO_3 : CO_2$ alati konstantne ja võrdub arvuga $100 : 44 = 2{,}2743$. Seega tuleb $CaCO_3$ massi leidmiseks CO_2 mass korrutada arvuga 2,2743.

Mõningatel juhtudel ei vasta keemilisel analüüsil määramiskujuna saadud ühendi koostis täpselt mingile keemilisele valemile. Siis kasutatakse katseliselt määratud, nn. empiirilist ümberarvutustegurit. Näiteks fosfori määramisel (kaalumiskujuna $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$) kasutatakse fosfori arvutamiseks katseliselt määratud empiirilist ümberarvutustegurit 0,01639. Stöhhiomeetriliselt arvutatud tegur on 0,01651.

Et analüüsijal poleks vaja arvutada ümberarvutustegureid, on need antud analüütilise keemia käsiraamatutes.

Näide 3. Magneesium kaalutakse keemilisel analüüsil $Mg_2P_2O_7$-na. Arvutada selle ühendi ümberarvutustegur MgO-ks.

$$\frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7}=\frac{2\cdot 40{,}32}{222{,}6}=0{,}3623.$$

Vastus: $Mg_2P_2O_7$ ümberarvutustegur MgO-ks on 0,3623.

Näide 4. Milline meetod on fosfori määramiseks sobivam, kas määramine ühendina $Mg_2P_2O_7$ või $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$?

Esimesel juhul on ümberarvutustegur

$$\frac{2P}{Mg_2P_2O_7}=\frac{2\cdot 30{,}97}{222{,}6}=0{,}2783.$$

Ammooniumfosformolübdaadi empiiriline ümberarvutustegur fosforiks on 0,01639.

Vastus: ümberarvutustegurite suurustest lähtudes on fosforit sobivam sadestada ammooniumfosformolübdaadina, sest et ümberarvutustegur on väiksem.

b. Aine määramiseks võetava reaktiivi hulga arvutamine

Reaktiive kasutatakse analüütilises keemias (sadestamiseks, sademete lahustamiseks jne.) lahuse kujul. Et lahuse mahu mõõtmine on lihtsam lahuse kaalumisest, siis arvutatakse reaktiivilahuse hulk mahuühikutes. Vajaliku reaktiivilahuse maht arvutatakse tahke reaktiivi massi kaudu, mis leitakse reaktsiooni võrrandi järgi. Teades reaktiivilahuse kontsentratsiooni (massiprotsentide korral tihedust), arvutatakse reaktiivi mass ümber mahuühikuteks. Lahjendatud lahuste tihedus ümardatakse 1 Mg/m³.

Näide 5. Naatriumsulfaadi määramiseks tehnilises produktis kaaluti 0,1342 g ainet. Sulfaatioonide määramiseks lahustati sool vees ja hapestati soolhappega. Mitu milliliitrit 5%-list baariumkloriidilahust (tihedus 1,04 Mg/m³) tuleb lisada sulfaatioonide täielikuks sadestamiseks, kui baariumkloriidi võetakse 5%-lise liiaga?

$$\frac{0{,}1342 \cdot BaCl_2 \cdot 1{,}05}{Na_2SO_4 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}04} = \frac{0{,}1342 \cdot 208 \cdot 1{,}05}{142 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}04} = 4 \text{ ml.}$$

Vastus: baariumkloriidi lahust tuleb lisada 4 ml.

c. Vee kareduse arvutamine

Looduslik vesi sisaldab alati lahustunud sooli ja gaase. Vees lahustunud sooladest on enam esinevateks $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl_2$ jne.

Vee karedust väljendatakse 1 liitris vees sisalduvate kaltsium- ja magneesiumioonide milligramm-ekvivalentide (millivaalide) arvu summaga.

1 mg-ekv. Ca^{2+} vastab 20,04 mg Ca^{2+} ja 1 mg-ekv. Mg^{2+} vastab 12,16 mg Mg^{2+}.

Vee karedust väljendatakse ka kraadides, kus ühele kraadile (saksa kraad) vastab 10 mg CaO ühes liitris vees. Antud juhul arvutatakse soolade sisaldus ümber CaO-ks.

Tehakse vahet karbonaatse kareduse ja jääkkareduse vahel. Karbonaatset karedust põhjustavad kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadid [$Ca(HCO_3)_2$ ja $Mg(HCO_3)_2$], mis kõrvalduvad vee keetmisel.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2$$
$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + 2CO_2$$

Kõikide teiste soolade poolt põhjustatud karedust nimetatakse jääkkareduseks. Karbonaatse kareduse ja jääkkareduse summa moodustab üldkareduse.

Näide 6. Vee analüüsimisel leiti, et 1 *l* vett sisaldab 0,041 g Ca^{2+}, 0,013 g Mg^{2+}, 0,021 g Na^{+}, 0,006 g K^{+}, 0,100 g SO_4^{2-}, 0,038 g Cl^{-} ja 0,063 g HCO_3^{-}. Arvutada vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus millivaalides/*l* ja kraadides.

$[Ca^{2+}] = \frac{41}{20} = 2{,}05$ m-vaali/*l*

$[Mg^{2+}] = \frac{13}{12{,}16} = 1{,}07$ „

$[Na^{+}] = \frac{21}{23} = 0{,}91$ „

$[K^{+}] = \frac{6}{39} = 0{,}15$ „

$[SO_4^{2-}] = \frac{100}{48} = 2{,}08$ m-vaali/*l*

$[Cl^{-}] = \frac{38}{35{,}5} = 1{,}07$ „

$[HCO_3^{-}] = \frac{63}{61} = 1{,}03$ „

Karbonaatne karedus $[HCO_3^{-}] = 1{,}03$ m-vaali/*l*,
üldkaredus on $2{,}05 + 1{,}07 = 3{,}12$ „
jääkkaredus on $3{,}12 - 1{,}03 = 2{,}09$ „

Naatriumi- ja kaaliumisooli kareduse hulka ei arvestata.

1 m-vaal/*l* = 28 mg CaO/*l* = 2,8°, siit

karbonaatne karedus on $1{,}03 \cdot 2{,}8 = 2{,}9°$,
jääkkaredus $2{,}09 \cdot 2{,}8 = 5{,}9°$ ja
üldkaredus $3{,}12 \cdot 2{,}8 = 8{,}8°$.

Vastus: karbonaatne karedus on 1,03 m-vaali/*l*; 2,9°,
jääkkaredus on 2,09 „ ; 5,9° ja
üldkaredus on 3,12 „ ; 8,8°.

Näide 7. a. 100 ml loodusliku vee neutraliseerimiseks kulus 3,5 ml 0,1 *n* HCl.

b. 100 ml neutraliseeritud veele lisati 25 ml leelise ($NaOH + Na_2CO_3$) lahust ja keedeti. Tekkinud sade filtriti. Filtraadi neutraliseerimiseks kulus 23,2 ml 0,1 *n* HCl.

c. 25 ml leelise ($NaOH + Na_2CO_3$) lahuse neutraliseerimiseks kulus 28,5 ml 0,1 *n* HCl.

Arvutada loodusliku vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus m-vaalides/*l* ja kraadides.

a. Soolhappega kõrvaldub karbonaatne karedus.

$$HCO_3^{-} + H^{+} = H_2O + CO_2$$

1 *l* vee neutraliseerimiseks kulus 35 ml 0,1 *n* soolhapet, seega on karbonaatne karedus 3,5 m-vaali/*l* = $3{,}5 \cdot 2{,}8 = 9{,}8°$.

b. Veele lisatud leelise ($NaOH+Na_2CO_3$) lahus reageerib järgnevate võrrandite kohaselt.

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-}=CaCO_3$$
$$Mg^{2+}+2OH^-=Mg(OH)_2$$

Leeliseline lahus kõrvaldab veest üldkareduse. 100 ml veele lisatud leelise m-vaalide arv on $28,5 \cdot 0,1=2,85$ ja liigse leelise m-vaalide arv on $23,2 \cdot 0,1=2,32$. 100 ml veega reageerib $2,85-2,32=0,53$ m-vaali leelist.

Üldkaredus on $5,3$ m-vaali/$l=5,3 \cdot 2,8=14,8°$.
Jääkkaredus on $5,3-3,5=1,8$ m-vaali/$l=14,8-9,8=5°$.

Vastus: karbonaatne karedus on 3,5 m-vaali/l; 9,8°,
jääkkaredus on 1,8 „ ; 5,0° ja
üldkaredus on 5,3 „ ; 14,8°.

d. Kaudne analüüs

Kaudsel analüüsil muudetakse mitu määratavat komponenti koos uuteks ühenditeks, mis määratakse kas mass- või mahtanalüütiliselt. Lähteandmetest ja uuteks ühenditeks üleviimisel saadud andmetest koostatakse võrrandid, mille lahendamisel arvutatakse lähtesegu koostis. Kahe komponendi määramisel koostatakse kaks võrrandit, kolme komponendi määramisel kolm võrrandit. Kaudset analüüsi kasutatakse juhtudel, kui tuleb analüüsida aineid, mis oma keemilise loomu poolest on teineteisele lähedased (näit. Cd ja Zn). Kaudne analüüs pole täpne, sest analüüsitavate ainete aatommasside vähese erinevuse tõttu avaldavad kaalumisvead märgatavat mõju. Samuti pole kaudse analüüsi meetod kasutatav siis, kui üht komponenti on vähe ja teist komponenti palju.

Näide 8. 0,5320 g kaadmium- ja tsinksulfaadi segu lahustati vees. Lahusest määrati nad koos difosfaatidena, mille mass oli 0,5040 g. Arvutada kaadmiumsulfaadi ja tsinksulfaadi mass lähteaines.

Olgu kaadmiumsulfaadi mass x grammi; sellest tekib kaadmiumdifosfaati

$$\frac{x \cdot Cd_2P_2O_7}{CdSO_4 \cdot 2} \text{ g.}$$

$(0,5320-x)$ g tsinksulfaadist tekib tsinkdifosfaati

$$\frac{(0,5320-x) \cdot Zn_2P_2O_7}{ZnSO_4 \cdot 2} \text{ g.}$$

Kaadmium- ja tsinkdifosfaadi mass kokku on

$$\frac{x \cdot Cd_2P_2O_7}{CdSO_4 \cdot 2} + \frac{(0{,}5320 - x) \cdot Zn_2P_2O_7}{ZnSO_4 \cdot 2} = 0{,}5040 \text{ g.}$$

Asendades molekulide valemid vastavate molekulmassidega ja arvutades neljakohalise logaritmide tabeli abil, saame x väärtuseks 0,1538.

Vastus: lähteaine sisaldab 0,1538 g kaadmiumsulfaati ja 0,3782 g tsinksulfaati.

Oletame, et difosfaatide kaalutiseks saadi 0,5041 g, s. o. 0,1 mg rohkem. Sel juhul saame kaadmiumsulfaadi massiks 0,1615 g. Antud juhul on analüüsimisviga $\approx 5\%$.

Eeltoodud arvutusest järeldub, et kaudne analüüs ei saa olla täpne. Kaudset analüüsi kasutatakse kiiranalüüsi meetodina, kui eriline täpsus pole nõutav.

e. Kolorimeetria

Kolorimeetrilist analüüsi kasutatakse analüüsitava aine väikeste hulkade kvantitatiivseks määramiseks, kui aine moodustab vastavate reaktiividega värvilisi ühendeid. Selleks võrreldakse tundmatu kontsentratsiooniga lahuse värvust tuntud kontsentratsiooniga lahuse värvusega. Lahuste värvusi võrreldakse kolorimeetris, kus on võimalik muuta võrreldavate lahuste kihi paksust.

Tähistades tuntud, nn. standardlahuse kontsentratsiooni C-ga ja analüüsitava lahuse kontsentratsiooni C_x-ga ning lahuste kihi paksusi, mida läbib võrdne valgustugevus, vastavalt h ja h_x-ga, saame Beeri seadust kasutades

$$C_x \cdot h_x = C \cdot h, \text{ millest}$$
$$C_x = \frac{h}{h_x} \cdot C. \qquad (90)$$

Visuaalse kolorimeetri tüübi puhul võrreldakse lahuste värvusi silmaga. Fotokolorimeetrid töötavad põhimõttel, et lahust läbinud valgustugevust mõõdetakse fotoelemendi abil, milles tekkinud voolutugevust mõõdab galvanomeeter.

Tähistades lahuste nn. optilist tihedust a ja a_x-ga, mis on mõõdetavad fotoelemendi vastavate voolutugevuste kaudu, saame:

$$C_x = \frac{a_x}{a} \cdot C. \qquad (91)$$
$$a = \log n_0 - \log n.$$
$$a_x = \log n_0 - \log n_x.$$

n_0 — galvanomeetri lugem, kui valgus läbib näit. vee.
n — „ „ „ „ „ standardlahuse.
n_x — „ „ „ „ „ analüüsitava lahuse.

Näide 9. Võrdluslahus sisaldab ühes liitris lahuses 0,1032 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. 0,4634 g metalli analüüsimisel valmistati kolorimeetriliseks võrdlemiseks 100 ml lahust.

Kolorimeetri abil leiti, et värvused ühtivad, kui võrdluslahuse kihi paksus on 16,3 cm ja uuritava lahuse kihi paksus 18,5 cm. Arvutada vase protsentuaalne sisaldus metallis.

$$C = \frac{0{,}1032}{(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} = \frac{0{,}1032}{249{,}7} = 4{,}13 \cdot 10^{-4} \text{ mooli/}l.$$

$$C_x = \frac{16{,}3}{18{,}5} \cdot 4{,}13 \cdot 10^{-4} = 3{,}64 \cdot 10^{-4} \text{ mooli/}l.$$

Vase protsentuaalne sisaldus metallis on

$$\frac{3{,}64 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 63{,}5 \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}4634} = 0{,}5\%.$$

Vastus: metallis on vaske 0,5%.

f. Gaasianalüüs

Loodusliku gaasi kui ka sünteetiliste gaaside (generaatorgaas, valgustusgaas jne.) tootmisel saadavate gaaside, samuti ka heitgaasi koostist tuleb analüüsida. Seda analüüsiharu nimetatakse gaasianalüüsiks.

Gaaside määramise meetodeid on palju. Tavalisemad analüüsimeetodid põhinevad absorptsioonil (ka adsorptsioonil) ja põletamismeetodil.

Gaaside absorptsioonimeetod seisneb selles, et mahuliselt mõõdetud gaasisegust eraldatakse üksikud gaasid vastava individuaalse absorbendi abil. Gaasisegu mahu vähenemise või absorbendi massi-iive järgi arvutatakse selle gaasi maht gaasisegus.

Pärast absorbeeritavate gaaside (CO_2, O_2, CO jne.) eraldamist koosneb jääkgaas tavaliselt küllastunud süsivesinikest (metaanist), vesinikust ja lämmastikust. Metaan ja vesinik määratakse põletamise teel. Lämmastiku mahu arvutamiseks lahutatakse gaaside üldmahust teiste gaaside mahud.

Põletamismeetodi põhimõte seisneb selles, et põletatav gaas (H_2, CH_4 jne.) segatakse küllaldase õhu- või hapnikuhulgaga ja määratakse pärast põletamist gaasisegu ruumala vähenemine —

kontraktsioon. Selle kaudu saab arvutada põletatava gaasi komponentide mahtu.

Kuna gaasi maht sõltub temperatuurist ja rõhust, siis arvutatakse gaasi maht normaaltingimustele või hoitakse gaasi analüüsi vältel konstantsetel tingimustel.

Näide 10. 50 cm^3 lämmastiku, metaani ja vesiniku segu segati küllaldase hapnikuhulgaga ja süüdati. Pärast gaasisegu jahutamist algtemperatuurini oli gaasi maht vähenenud 30 cm^3 võrra. Järgnevalt eraldati gaasisegust põlemisel tekkinud süsinikdioksiid, mille puhul esines kontraktsioon 12 cm^3. Arvutada gaasisegu koostis.

Põlemisvõrrandid on:

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O \text{ (kondenseerub)},$$

$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O \text{ (kondenseerub)}.$$

Põlemisvõrranditest järeldub, et ainult metaani põlemisel tekib süsinikdioksiidi, mille maht põlemisvõrrandi järgi võrdub metaani mahuga. Seega on metaani gaasisegus 12 cm^3.

Metaani põlemisel esinev kontraktsioon võrdub metaani kahekordse mahuga (reaktsiooni segust kaob üks mahuosa metaani ja kaks mahuosa hapnikku ning tekib üks mahuosa süsinikdioksiidi), seega 24 cm^3.

Vesiniku põlemisest tekkinud kontraktsioon on $30-24=6$ cm^3.

Kuna põlemisel reageerib 2 mahuosa vesinikku 1 mahuosa hapnikuga, siis moodustab vesinik $^2/_3$ osa kontraktsioonist, seega $\frac{6\cdot 2}{3}=4$ cm^3.

Vastus: gaasisegu koosnes 4 cm^3 vesinikust, 12 cm^3 metaanist ja 34 cm^3 lämmastikust.

Näide 11. 25 cm^3 gaaside CO, CH_4 ja C_2H_6 segu segati küllaldase hapnikuhulgaga ja süüdati. Põlemisel esines kontraktsioon 30 cm^3. Põlemisel tekkinud süsinikdioksiidi eraldamisel vähenes gaasi maht 30 cm^3 võrra. Arvutada gaasisegu protsentuaalne koostis.

Tähistame CO mahtu x-ga, CH_4 mahtu y-ga ja C_2H_6 mahtu z-ga. Kolme tundmatu arvutamiseks tuleb koostada kolm võrrandit.

$$x+y+z=25 \qquad (1)$$

Järgneva võrrandi koostame põlemisel tekkinud kontraktsiooni järgi. Selleks kirjutame põlemisvõrrandid:

$$CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2$$
$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$$
$$C_2H_6+3\frac{1}{2}O_2=2CO_2+3H_2O$$

Põlemisel tekkinud kontraktsioon on:

CO-st tingituna $x+\frac{1}{2}x-x=\frac{1}{2}x$ cm³,

CH_4-st tingituna $y+2y-y=2y$ cm³,

C_2H_6-st tingituna $z+3\frac{1}{2}z-2z=2\frac{1}{2}z$ cm³; siit

$$\frac{1}{2}x+2y+2\frac{1}{2}z=30. \qquad (2)$$

Kolmanda võrrandi koostame tekkinud CO_2 järgi:

CO-st tekib x cm³,
CH_4-st tekib y cm³,
C_2H_6-st tekib 2z cm³; siit

$$x+y+2z=30. \qquad (3)$$

Lahendame võrrandid (1), (2) ja (3) ning arvutame, et $x=15$, $y=5$ ja $z=5$. Segu sisaldas 60% CO, 20% CH_4 ja 20% C_2H_6.

Vastus: gaasisegu sisaldas 60% CO, 20% CH_4 ja 20% C_2H_6.

g. Keemilisel analüüsil esinevaid vigu

Kvantitatiivses keemilises analüüsis teostatavad operatsioonid, alates analüüsitava aine võtmisest ja lõpetades lõppsaaduste määramisega, on seotud vigadega. Kui vea suurus on teada, tuleb resultaat anda sellise täpsusega, et vea ülemmäär ei ületaks viimase kirjutatud koha poolt ühikut. Käesolevas alapeatükis tutvume mõnede vigadega, mis on keemilises analüüsis võimalikud.

Vigade tekkimise põhjusi on palju: mõõteriistade ebatäpsus, meie meeleorganite piiratud eraldusvõime, sademete lahustuvus nende pesemisel, teiste ainete kaasasadenemine jne. Analüüsimisel viime vead miinimumini: kasutame kaliibritud mõõteriistu, peseme sademeid eeskirjade kohaselt jne. Resultaadi anname täpsusega, mis on usaldatav. Resultaadi arvutamiseks tutvume vea mõistega.

Veaks nimetatakse vahet tõelise suuruse ja mõõdetud suuruse vahel. Arvu, mis näitab, milleni võib ülimalt küündida suuruse ligikaudse väärtuse viga, nimetatakse ligikaudse väärtuse vea ülemmääraks. Resultaadi täpsust hinnatakse tema relatiivse vea järgi. Relatiivse vea ülemmäär on mõõtmisvea ülemmäära suhe mõõtmistulemusse.

Summa relatiivne viga asetseb liidetavate relatiivsete vigade vahel. Väikese vahe puhul võib vahe relatiivne viga kasvada väga suureks, mistõttu tuleb hoiduda arve määramast kahe lähestikuse arvu vahena. Korrutise ja jagatise relatiivne viga võrdub arvude relatiivsete vigade ülemmäärade summaga.

Enamikul juhtudel on resultaadi arvutamise lähteandmed ligikaudsed ja seega on ka resultaat ligikaudne arv. Arvutamine maksimaalse täpsusega, mida andmed üldse võimaldavad, pole õige, sest siin võib saada ka kahtlasi ja mõttetuid arve.

Näiteks tuleb arvutada 2,5 mooli kloori mass. Arvu 2,5 juures on ligikaudse vea ülemmäär $\pm 0{,}05$ ja kloori aatommassi 35,453 juures $\pm 0{,}0005$.

Täpsel korrutamisel saame kloori massiks 88,6325 g.

Korrutise relatiivse vea ülemmäär on

$$\frac{0{,}05}{2{,}5}+\frac{0{,}0005}{35{,}5}=0{,}02+0{,}00001=0{,}02.$$

Arvutusest järeldub, et korrutises juba sajandikke usaldada ei saa, seega on sajandikkudele järgnevad arvud 2 ja 5 mõttetud.

Kloori mass on $88{,}63(\pm 0{,}02)=88{,}6$ g.

Näide 12. Arvutada 5-, 25-, 50- ja 100-ml pipeti relatiivse vea ülemmäär protsentides, kui nende mõõtmisvea ülemmäär on kõigil $\pm 0{,}04$ ml.

Relatiivse vea ülemmäär on:

5-ml pipetil $\frac{4}{5}=0{,}8\%$,

25-ml „ $\frac{4}{25}=0{,}2\%$,

50-ml „ $\frac{4}{50}=0{,}08\%$,

100-ml „ $\frac{4}{100}=0{,}04\%$.

V a s t u s: relatiivse vea ülemmäärad pipettidel ülesandes antud järjestuses on 0,8%, 0,2%, 0,08% ja 0,04%.

Näide 13. 25,0 ml 0,0200 *n* naatriumhüdroksiidilahust neutraliseeriti 1,000 *n* soolhappega. Arvutada määramise relatiivse vea ülemmäär protsentides, kui viga neutraliseerimisel on ±0,04 ml. Millise kontsentratsiooniga soolhapet tuleb võtta, et relatiivse vea ülemmäär oleks 0,2%? Kuidas lahjendada soolhappe lahust, kui kasutada on 5-, 25-, 50- ja 100-ml pipett?

1,000 *n* soolhapet kulub neutraliseerimiseks

$$\frac{25{,}0 \cdot 0{,}0200}{1{,}000} = 0{,}5 \text{ ml},$$

mille relatiivse vea ülemmäär on

$$\frac{4}{0{,}5} = 8\%.$$

Et neutraliseerimise relatiivne viga oleks 0,2%, tuleb soolhapet lahjendada 8 : 0,2 = 40 korda. Soolhappe normaalsus pärast lahjendamist on 1,000 : 40 = 0,025 *n*.

Lahjendatud lahuse valmistamise aluseks on näites 12 arvutatud pipettide relatiivse vea ülemmäärad. Siit selgub, et tuleb kasutada 25-ml pipetti. 0,025 *n* lahuse valmistamiseks pipeteerime 25,0 ml 1,000 *n* soolhapet ja lahjendame selle destilleeritud veega üheliitrises mõõtekolvis kriipsuni.

Vastus: 1,000 *n* soolhappega neutraliseerimisel on relatiivse vea ülemmäär 8%. Et relatiivse vea ülemmäär oleks 0,2%, tuleb võtta 0,025 *n* soolhape. 0,025 *n* soolhappe valmistamiseks tuleb pipeteerida 25,0 ml 1,000 *n* soolhapet ja see lahjendada ühe liitrini.

h. Analüüsiandmete kontroll

Kvantitatiivse keemilise analüüsi andmeid kontrollitakse paralleelkatsetega. Paralleelkatseid tuleks teha mõne teise analüüsimeetodi abil, millega kontrollime esimesest analüüsimeetodist tingitud vigu. Täisanalüüsi andmeid saame kontrollida sellega, et kõikide komponentide summa peab olema 100%. Kõiki komponente määratakse analüüsitavas aines harva. Näiteks sulamite (terase, alumiiniumi jne.) analüüsimisel jäetakse tavaliselt põhikomponent määramata. Nii määratakse terases süsiniku-, väävli-, fosfori-, mangaani-, nikli-, kroomi- jne. sisaldus, rauasisaldust aga ei määrata. Hapnikku sisaldavates mineraalides (silikaatmineraalid jne.) ei määrata hapnikku, vaid mineraalides esinevad elemendid väljendatakse oksiididena. Nii väljendatakse dolomiidi analüüsimise andmed CaO, MgO ja CO_2-na. Analüüsi saame kontrollida metalloksii-

dide ja mittemetalloksiidide vaalide arvu võrdlemisega. Õige analüüsi puhul on vaalide arvud võrdsed.

Näiteks leiti dolomiidi analüüsimisel, et see sisaldab 30,3% CaO, 21,8% MgO ja 47,7% CO_2. Oksiidide vaalide arvud on: 1,08 vaali CaO, 1,08 vaali MgO ja 2,17 vaali CO_2. Kaltsiumoksiidi ja magneesiumoksiidi vaalide arvu summa 2,16 võrdub süsinikdioksiidi vaalide arvuga 2,17, järelikult on analüüsitud rahuldavalt. Summeerides oksiidide protsente, saame 99,8%. Puudujääk 0,2% võib olla tingitud teistest lisanditest või analüüsimisvigadest. Kui puudujääk on suur, tuleb kontrollida puudujäägi põhjusi.

Juhul kui mineraal sisaldab peale hapnikuühendite veel hapnikku mittesisaldavate mineraalhapete sooli, tuleb ka neid arvestada. Näiteks leiti, et apatiidi $Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2$ analüüsil määratud komponentide CaO, P_2O_5, F ja Cl kogusumma ületab 100%. See seletub sellega, et kogu kaltsium pole seotud hapnikuga, vaid osa kaltsiumist on ühenduses kloori ja fluoriga. Analüüsi andmete kontrollimisel summa järgi (100%) tuleb arvutada kaltsiumi hulk, mis on seotud fluori ja klooriga, ning ülejäänud kaltsium arvestada oksiidina.

Vesilahuste analüüsi andmeid 100% suhtes kontrollida ei saa. Vesilahuste analüüsi kontroll põhineb vesilahuses olevate katioonide ja anioonide arvu võrdsusel. Happeliste lahuste puhul tuleb arvestada vesinikioone ja aluseliste lahuste puhul hüdroksiidioone.

Näide 14. Vee analüüsimisel leiti, et 1 liiter vett sisaldab 64 mg Ca^{2+}, 7,7 mg Mg^{2+}, 8,7 mg Na^+, 231,8 mg HCO_3^-, 14,1 mg SO_4^{2-} ja 3,9 mg Cl^-. Kuidas analüüsiti?

Arvutame üksikute komponentide millivaalide arvud.

Katioonid		Anioonid	
$[Ca^{2+}] - \frac{64}{26}$	= 3,18 m-vaali	$[HCO_3^-] - \frac{231,8}{61}$	= 3,80 m-vaali
$[Mg^{2+}] - \frac{7,7}{12}$	= 0,63 „	$[SO_4^{2-}] - \frac{14,1}{48}$	= 0,29 „
$[Na^+] - \frac{8,7}{23}$	= 0,38 „	$[Cl^-] - \frac{3,9}{35,5}$	= 0,11 „
katioone 4,19 m-vaali		anioone 4,20 m-vaali	

Vastus: katioonide ja anioonide vaalide arvu summa võrdlemisel näeme, et analüüsiti rahuldavalt.

735. Vaskhüdroksiidkarbonaadi [$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$] analüüsimisel käsitleti vaskhüdroksiidkarbonaati väävelhappega ja saadud lahust elektrolüüsiti. Arvutada vaskhüdroksiidkarbonaadi mass, et katoodil eralduks 0,1 kuni 0,2 g vaske.

736. Silumiin sisaldab umbes 10% Si. Arvutada silumiini mass, mis tuleb võtta räni määramiseks, kui räni kaalutakse ränidioksiidina. Sobiv ränidioksiidi mass on 0,2 kuni 0,3 g.

737. Paekivi analüüsimisel sadestatakse kaltsiumioonid ammooniumoksalaadiga. Pärast kaltsiumoksalaadi sademe filtrimist ja käsitlemist väävelhappega tiitritakse oksalaatioonid kaaliumpermanganaadiga. Mitu grammi umbes 95%-lise $CaCO_3$-sisaldusega paekivi tuleb võtta, et 0,1 *n* kaaliumpermanganaadi kulu oleks 20 kuni 25 ml?

738. Nikkel määratakse massanalüütiliselt nikkeldimetüülglüoksiimina [$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$]. Arvutada nikkeldimetüülglüoksiimi ümberarvutustegur NiO-ks.

739. Ammooniumkloriidi analüüsimisel käsitletakse ammooniumkloriidi naatriumhüdroksiidiga ja keetmisel eraldunud ammoniaak juhitakse kindla hulga ja kontsentratsiooniga soolhappesse. Arvutada maksimaalne ammooniumkloriidi mass, kui vastuvõtja sisaldab 100 ml 0,05 *n* soolhapet.

740. Mitu milliliitrit 5,5%-list ammooniumoksalaadilahust (tihedus 1,02 Mg/m^3) tuleb võtta, et 150 ml lahusest, mis iga 100 ml kohta sisaldab 0,1 g Ca^{2+}, sadestada kaltsiumioonid kaltsiumoksalaadina? Ammooniumoksalaati tuleb võtta 20%-lise liiaga.

741. Vee analüüsimisel leiti, et üks liiter vett sisaldab 55,7 mg Ca^{2+}, 11,8 mg Mg^{2+}, 1,4 mg Na^+, 199,2 mg HCO_3^-, 12,9 mg SO_4^{2-} ja 9,2 mg Cl^-. Arvutada vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus millivaalides liitri vee kohta ning kraadides.

742. Vee analüüsimisel leiti, et üks liiter vett sisaldab 0,117 g CaO, 0,050 g MgO, 0,144 g Na_2O, 0,175 g SO_3, 0,139 g HCO_3^- ja 0,164 g Cl^-. Arvutada vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus.

743. 100,0 ml vee tiitrimiseks kulus 3,3 ml 0,1 *n* soolhapet. Saadud lahust keedeti 25,0 ml Na_2CO_3 ja NaOH lahusega, filtriti ja filtraati tiitriti 0,1 *n* soolhappega, mida kulus 25,2 ml. 20,0 ml sama Na_2CO_3 ja NaOH lahuse neutraliseerimiseks kulus 23,4 ml 0,1 *n* soolhapet. Arvutada vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus.

744. 100,0 ml vee tiitrimiseks kulus 2,8 ml 0,1 *n* soolhapet. Saadud lahust keedeti 25,0 ml Na_2CO_3 ja NaOH lahusega. Tekkinud sade filtriti ja filtraat valati 250,0-ml mõõtekolbi ning lisati destilleeritud vett kriipsuni. Sealt pipeteeriti 100,0 ml lahust, mille neutraliseerimiseks kulus 9,9 ml 0,1 *n* soolhapet. 25,0 ml sama Na_2CO_3 ja NaOH lahuse neutraliseerimiseks kulus 27,8 ml 0,1 *n* soolhappelahust. Arvutada vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus.

745. Ühe liitri vee analüüsimisel saadi järgnevad tulemused: $CaCO_3$ — 0,1682 g, $Mg_2P_2O_7$ — 0,1863 g, $BaSO_4$ — 0,3540 g ja AgCl — 0,4340 g. Vesi sisaldab Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^- ja HCO_3^-. Arvutada vee karbonaatne karedus, jääk- ja üldkaredus.

746. Mineraalvee analüüsimisel leiti, et üks liiter mineraalvett sisaldab 0,1010 g CaO, 0,0018 g SrO, 0,0014 g BaO, 0,0023 g MgO, 4,262 g Na_2O, 0,0165 g K_2O, 0,0044 g Li_2O, 2,035 g Cl^-, 0,1760 g SO_3, 0,044 g Br^- ja 0,0005 g I^-. Arvutada mineraalvee üldkaredus.

747. 0,5721 g kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumkarbonaadi segu kuumutamisel saadi 0,3012 g vastavate elementide oksiide. Arvutada kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

748. 0,8273 g baariumkarbonaadi ja strontsiumkarbonaadi segu kuumutuskadu oli 0,2192 g. Arvutada baariumkarbonaadi ja strontsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

749. 0,2494 g naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi segu käsitleti väävelhappega, mille puhul tekkis 0,2968 g vastavate elementide sulfaate. Arvutada naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi protsentuaalne sisaldus segus.

750. 0,5732 g kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu käsitlemisel väävelhappega tekkis 0,5808 g kaaliumsulfaati. Arvutada kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi protsentuaalne sisaldus segus.

751. 3,5720 g naatriumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu lahustati vees ning halogeniidioonid sadestati hõbenitraadiga. Tekkis 6,7060 g hõbehalogeniidide sadet. Arvutada naatriumkloriidi ja kaaliumbromiidi protsentuaalne sisaldus segus.

752. 0,2101 g hõbekloriidi ja hõbebromiidi segu redutseerimisel vesinikuga esines massikahanemine 0,0675 g võrra. Arvutada algsegu protsentuaalne koostis.

753. Mineraal koosneb kaaliumsulfaadist, magneesiumsulfaadist ja kristallveest. 0,6150 g mineraali kuumutamisel esines kuumutuskadu vee aurumise arvel 0,1650 g. Kuumutusjääk lahustati vees ja baariumkloriidi lahuse lisamisel sadestus 0,7130 g baariumsulfaati. Leida mineraali lihtsaim valem.

754. 0,5652 g kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu lahustati vees, valati 100,0-ml mõõtekolbi ja täideti kriipsuni. 25,0 ml lahuse tiitrimiseks kulus 16,7 ml 0,1 *n* hõbenitraadilahust. Arvutada algsegu protsentuaalne koostis.

755. Loodusliku karbonaatse mineraali analüüsimisel leiti, et ta sisaldab 0,2% niiskust, 1,2% SiO_2 ja 1,8% R_2O_3 ($Fe_2O_3+Al_2O_3$). Arvutada CaO ja MgO protsentuaalne sisaldus mineraalis, kui mineraali kuumutuskadu oli 46,7%.

756. Ammooniumioonide sisalduse määramisel vees võrreldi vett võrdluslahusega, mis sisaldas 2,7 mg ammooniumkloriidi ühes liitris vees. Kui kummalegi lahusele oli lisatud võrdne hulk Nessleri reaktiivi, selgus kolorimeetri abil, et 26,0 cm kõrguse võrdluslahuse

kihi värvus ühtis 31,2 cm kõrguse uuritava vee kihi värvusega. Arvutada ammooniumioonide sisaldus ühes liitris uuritavas vees.

757. Titaani määramiseks mineraalis võeti 3,6422 g mineraali ja vastava käsitluse järgi saadi 200 ml titaani sisaldavat lahust. Sellest pipeteeriti 25,0 ml, lisati väävelhappe lahust ja vesinikperoksiidi ning lahjendati veega 100 ml-ni. Võrdluslahuse valmistamiseks võeti 0,0456 g titaandioksiidi, käsitleti seda väävelhappega ja lahjendati veega ühe liitrini. Sellest pipeteeriti 10 ml, lisati väävelhappe lahust ja vesinikperoksiidi ning lahjendati veega 250 ml-ni. Lahuste värvuste võrdlemisel leiti, et 17,5 cm kõrguse võrdluslahuse kihi värvus ühtib 15,7 cm kõrguse analüüsitava lahuse kihi värvusega. Arvutada titaandioksiidi protsentuaalne sisaldus mineraalis.

758. Raua määramiseks väävelhappes võeti 5,0 ml väävelhapet (tihedus 1,84 Mg/m^3) ning lahjendati veega 500 ml-ni. Võrdluslahuse valmistamiseks võeti 25,0 ml 0,12 *n* raud(III)kloriidilahust ja lahjendati veega ühe liitrini. Saadud lahusest pipeteeriti 25,0 ml ning lahjendati uuesti ühe liitrini. Võrdluslahusele ja uuritavale lahusele lisati võrdsed hulgad kaaliumtiotsüanaati ning võrreldi neid fotokolorimeetris. Võrdluslahuse puhul näitas galvanomeeter 68 jaotust ning analüüsitava lahuse puhul 59 jaotust. Destilleeritud vee puhul näitas galvanomeeter 100 jaotust. Arvutada raua protsentuaalne sisaldus väävelhappes.

759. Vesiniku põletamisel küllaldase hapnikuhulgaga vähenes gaasi maht 27 cm^3 võrra. Arvutada põletamiseks võetud vesiniku maht, kui põlemisel tekkinud vesi kondenseerub.

760. 56 cm^3 vesiniku ja metaani segu põletamisel küllaldase hapnikuhulgaga vähenes gaasi maht 102 cm^3 võrra. Arvutada vesiniku ja metaani protsentuaalne sisaldus gaasisegus.

761. Arvutada kontraktsioon, mis tekib 36 cm^3 metaani põletamisel küllaldase hapnikuhulgaga.

762. 38 cm^3 metaani, vesiniku ja süsinikoksiidi põletamisel küllaldase hapnikuhulgaga esines kontraktsioon 40 cm^3 ja tekkis 28 cm^3 süsinikdioksiidi. Arvutada metaani-, vesiniku- ja süsinikoksiidisisaldus segus mahu- ja massiprotsentides.

763. 50 cm^3 metaani ja etüüni (C_2H_2) segu põletamisel küllaldase hapnikuhulgaga tekkis 82 cm^3 süsinikdioksiidi. Arvutada metaani ja etüüni protsentuaalne sisaldus gaasisegus.

764. 28,0 cm^3 metaani, süsinikoksiidi ja propaani (C_3H_8) põletamisel küllaldase hapnikuhulgaga tekkis 49,0 cm^3 süsinikdioksiidi. Arvutada propaani protsentuaalne sisaldus gaasisegus.

765. Gaas koosneb metaanist, eteenist, süsinikoksiidist, süsinikdioksiidist, vesinikust, hapnikust ja lämmastikust.

100,0 cm^3 gaasi analüüsimisel leiti, et pärast süsinikdioksiidi kõrvaldamist vähenes gaasi maht 99,6 cm^3-ni, pärast eteeni kõrvaldamist 94,6 cm^3-ni, pärast hapniku eraldamist 94,0 cm^3-ni ja pärast süsinikoksiidi eraldamist 88,5 cm^3-ni.

Järelejäänud gaasist võeti 25,0 cm^3, segati küllaldase hapnikuhulgaga ja süüdati põlema. Põletamisel vähenes gaasi maht 41,5 cm^3 võrra ning pärast süsinikdioksiidi eraldamist veel 11,4 cm^3 võrra. Arvutada analüüsitava gaasi koostis mahuprotsentides.

766. 16,7 cm^3 gaasilisele süsivesinikule lisati 83,3 cm^3 hapnikku. Pärast põletamist oli gaasi maht 58,3 cm^3 ja pärast süsinikdioksiidi eraldamist 25,0 cm^3. Arvutada süsivesiniku lihtsaim valem.

767. Tehnilistel kaaludel kaaluti 3,31 g naatriumkloriidi ja lahustati vees liitrini. Arvutada kaalutise relatiivse vea ülemmäär (protsentides) ja lahuse normaalsus usaldatava täpsusega, kui kaalumise täpsus on ± 10 mg.

768. Vee analüüsimisel leiti, et üks liiter vett sisaldab 114,0 mg Ca^{2+}, 17,9 mg Mg^{2+}, 116,3 mg Na^{+}, 246,4 mg HCO_3^-, 163,0 mg SO_4^{2-} ja 171,5 mg Cl^-. Kuidas analüüsiti?

769. Alumiiniumi keevituspulbri analüüs andis alljärgnevaid tulemusi:

Cl^- — 51,0%,	Li^+ — 2,0%,	Ca^{2+} — 0,2%,
Na^+ — 20,7%,	Al^{3+} — 1,5%,	SO_4^{2-} — 0,06%
K^+ — 16,4%,	SiO_3^{2-} — 0,9%,	H_2O — 0,6%.
F^- — 6,3%,	Fe^{3+} — 0,4%.	

Kuidas analüüsiti? Kontrollida analüüsi andmeid nii summa kui ka anioonide ja katioonide vaalide arvu suhte järgi.

XIV PEATÜKK

TERMOKEEMIA

a. Keemilise reaktsiooni soojusefekt

Keemilise reaktsiooni kulgemisel kas eraldub või neeldub soojust. Konstantsel rõhul kulgeva reaktsiooni soojusefekt võrdub süsteemi entalpia muutusega (ΔH). Endotermilise reaktsiooni ΔH väärtus on positiivne, eksotermilise oma negatiivne.

Reaktsiooni soojusefekt ei sõltu sellest, kas reaktsioon kulgeb ühes astmes või läbi mitme vaheastme. Reaktsiooni soojusefekt sõltub ainult süsteemi alg- ja lõppolekust (H e s s i seadus).

Keemilise reaktsiooni võrrandit, mille puhul on märgitud reaktsiooni soojusefekt, nimetatakse termokeemiliseks. Näiteks võib vee tekkimist vesinikust ja hapnikust konstantsel rõhul väljendada järgmise termokeemilise võrrandiga

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(v) \quad \Delta H = -285{,}8 \text{ kJ}.$$

Reaktsioonist osavõtvate ainete valemite järele on sulgudes märgitud vastavad agregaatolekud. Antud võrrandist nähtub, et ühe mooli vee (vedelas olekus) tekkimisel ühest moolist vesinikust ja poolest moolist hapnikust (mõlemad gaasilises olekus) eraldub soojust 285,8 kJ.

Soojusefekti, mis esineb liitaine moodustumisel lihtainetest standardtingimustel (rõhk 1 atm ja temperatuur 298° K), *nimetatakse liitaine tekkesoojuseks.* Liitaine lagunemissoojus on võrdne liitaine tekkesoojusega, kuid on vastasmärgiga. Järelikult

$$H_2O(v) = H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \quad \Delta H = 285{,}8 \text{ kJ}.$$

Lihtainete tekkesoojused võrduvad nulliga.

Aine põlemissoojuseks nimetatakse aine täielikul põlemisel esinevat soojusefekti. Süsinik ühineb seejuures hapnikuga CO_2-ks,

vesinik H_2O-ks (v) ja lämmastik N_2-ks. Mittepõlevate ainete põlemissoojused võrduvad nulliga.

Hessi seadusest järeldub:

1) *keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub reaktsioonisaaduste tekkesoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud lähteainete tekkesoojuste algebraline summa*;

2) *keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub lähteainete põlemissoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud reaktsioonisaaduste põlemissoojuste algebraline summa.*

Konstantse ruumala juures kulgeva keemilise reaktsiooni soojusefekt võrdub süsteemi siseenergia muutusega ΔU, mille väärtus on arvutatav süsteemi entalpia muutusest vastavalt võrrandile

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V. \qquad (92)$$

Siin ΔV tähistab süsteemi ruumala muutust konstantsel rõhul kulgeva reaktsiooni puhul. Kuna vedelike ja tahkete ainete mooliruumalad on palju väiksemad gaasi mooliruumalast, siis oleneb ΔV väärtus peamiselt gaaside tekkimisest ja kadumisest reaktsiooni vältel. Kui enne reaktsiooni on gaase n_1 mooli ja pärast reaktsiooni n_2 mooli, siis konstantsel rõhul ja temperatuuril on ruumala muutus

$$\Delta V = V_2 - V_1 = \frac{n_2 RT}{p} - \frac{n_1 RT}{p} = \Delta n \frac{RT}{p}.$$

Siit

$$p\Delta V = \Delta nRT. \qquad (93)$$

Võrrandeid (92) ja (93) teisendades saame:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT. \qquad (94)$$

Näide 1. Arvutada etanooli (CH_3CH_2OH) põlemissoojus, teades, et etanooli, vee ja süsinikdioksiidi tekkesoojused on vastavalt $-277{,}6$, $-285{,}8$ ja $-393{,}5$ kJ/mool.

Koostame etanooli põlemisreaktsiooni termokeemilise võrrandi:

$$CH_3CH_2OH(v) + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O(v) \qquad \Delta H = ?$$

Antud reaktsiooni soojusefekti leidmiseks arvutame reaktsioonisaaduste, s. o. kahe mooli süsinikdioksiidi ja kolme mooli vee tekkesoojuste summa, millest lahutame lähteainete tekkesoojuste summa. Lähteaineteks on etanool ja hapnik. Kuna hapniku kui lihtaine

tekkesoojus võrdub nulliga, siis on lähteainete tekkesoojuste summa võrdne ühe mooli etanooli tekkesoojusega.

Reaktsiooni soojusefektiks saame:

$$\Delta H = -2 \cdot 393{,}5 - 3 \cdot 285{,}8 - (-277{,}6) = -1366{,}8 \text{ kJ}.$$

Vastus: etanooli põlemissoojus on −1366,8 kJ/mool.

Näide 2. Leida dilämmastikoksiidi tekkesoojus järgmiste termokeemiliste võrrandite põhjal:

1) $C(\text{grafiit}) + 2N_2O(g) = CO_2(g) + 2N_2(g)$, $\Delta H_1 = -556{,}6$ kJ,

2) $C(\text{grafiit}) + O_2(g) = CO_2(g)$ $\Delta H_2 = -393{,}5$ kJ.

Kuna süsiniku ja lämmastiku tekkesoojused võrduvad nulliga, on esimese reaktsiooni soojusefekt ΔH_1 ühe mooli süsinikdioksiidi ja kahe mooli dilämmastikoksiidi tekkesoojuste vahe.

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 - 2\Delta H_3,$$

kus ΔH_3-ga on tähistatud N_2O tekkesoojus võrrandi

$$N_2 + \frac{1}{2} O_2 = N_2O$$

järgi.

$$\Delta H_3 = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{2} = \frac{-393{,}5 - (-556{,}6)}{2} = 81{,}6 \text{ kJ/mool}.$$

Vastus: dilämmastikoksiidi tekkesoojus on 81,6 kJ/mool.

Näide 3. Leida etaani tekkesoojus. Süsiniku, vesiniku ja etaani põlemissoojused on vastavalt −393,5 kJ/g-aatom, −285,8 kJ/mool ja −1560,0 kJ/mool.

Kirjutame etaani tekkereaktsiooni termokeemilise võrrandi:

$$2C + 3H_2 = C_2H_6 \qquad \Delta H = ?$$

Reaktsiooni soojusefekti leidmiseks liidame lähteainete põlemissoojused ning nende summast lahutame tekkinud aine põlemissoojuse.

$$\Delta H = -2 \cdot 393{,}5 - 3 \cdot 285{,}8 + 1560{,}0 = -84{,}4 \text{ kJ}.$$

Vastus: etaani tekkesoojus on −84,4 kJ/mool.

Näide 4. Antud on järgmised termokeemilised võrrandid:

1) $H_2O(g) = H_2O(v)$ $\Delta H_1 = -44{,}0$ kJ,

2) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(v)$ $\Delta H_2 = -285{,}8$ kJ,

3) $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 = NH_3$ $\Delta H_3 = -46{,}2$ kJ,

4) $NO = \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2$ $\Delta H_4 = -90{,}4$ kJ.

Leida soojusefekt reaktsioonile

5) $NH_3 + \frac{5}{4} O_2 = NO + \frac{3}{2} H_2O(g)$ $\Delta H_5 = ?$

Ammoniaagi oksüdatsioonireaktsiooni viime mõtteliselt läbi mitme vaheastme. Ammoniaagi lagundame lämmastikuks ja vesinikuks:

$$NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \qquad \Delta H = -\Delta H_3 = 46{,}2 \text{ kJ}.$$

Seejärel reageerib lämmastik hapnikuga, moodustades lämmastikoksiidi:

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO \qquad \Delta H = -\Delta H_4 = 90{,}4 \text{ kJ}.$$

Vesinik ühineb hapnikuga veeks:

$$\frac{3}{2} H_2 + \frac{3}{4} O_2 = \frac{3}{2} H_2O(v) \qquad \Delta H = \frac{3}{2} \Delta H_2 = -\frac{3}{2} \cdot 285{,}8 \text{ kJ}.$$

Lõpuks muudame vee auruks:

$$\frac{3}{2} H_2O(v) = \frac{3}{2} H_2O(g) \qquad \Delta H = -\frac{3}{2} \Delta H_1 = \frac{3}{2} \cdot 44{,}0 \text{ kJ}.$$

Nende reaktsioonivõrrandite liitmisel saame:

$$NH_3 + \frac{5}{4} O_2 = NO + \frac{3}{2} H_2O(g) \qquad \Delta H = ?$$

Antud võrrand on identne ammoniaagi oksüdatsioonireaktsiooniga, mille soojusefekt on otsitav. Seega

$$\Delta H_5 = -\Delta H_3 - \Delta H_4 + \frac{3}{2} \Delta H_2 - \frac{3}{2} \Delta H_1 = -226{,}1 \text{ kJ}.$$

Reaktsiooni soojusefekti leidmiseks ei ole tingimata vajalik jagada reaktsiooni mõtteliselt vaheastmeteks nii nagu eespool. Antud ülesannet võib lahendada algebraliste tehete abil termokee-

miliste võrranditega. Termokeemilised võrrandid kirjutatakse üksteise alla kas antud või vastassuunas ja selliste kordajatega, et termokeemiliste võrrandite liitmisel saadakse võrrand, mille soojusefekt on otsitav.

$$NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \qquad \Delta H = 46{,}2 \text{ kJ},$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO \qquad \Delta H = 90{,}4 \text{ kJ},$$

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{3}{4}O_2 = \frac{3}{2}H_2O(v) \qquad \Delta H = -\frac{3}{2} \cdot 285{,}8 \text{ kJ},$$

$$\frac{3}{2}H_2O(v) = \frac{3}{2}H_2O(g) \qquad \Delta H = \frac{3}{2} \cdot 44{,}0 \text{ kJ}.$$

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 = NO + \frac{3}{2}H_2O(g) \quad \Delta H = -226{,}1 \text{ kJ}.$$

Vastus: ammoniaagi oksüdatsioonireaktsiooni soojusefekt on −226,1 kJ/mool.

Näide 5. Reaktsiooni

$$C + CO_2 = 2CO$$

soojusefekt 298 °K ja konstantse rõhu juures on −172,51 kJ. Leida sama reaktsiooni soojusefekt konstantsel ruumalal.

Socjusefekt konstantsel ruumalal vastavalt võrrandile (94) on avaldatav järgmiselt:

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT.$$

Antud juhul

$$\Delta n = n_{CO} - n_{CO_2} = 1$$

ning

$$\Delta U = -172{,}51 - 1 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -175{,}0 \text{ kJ}.$$

Vastus: reaktsiooni soojusefekt konstantsel ruumalal on −175,0 kJ.

ÜLESANDED

770. 7,96 g alumiiniumi ühinemisel hapnikuga eraldub soojust 247,1 kJ. Arvutada alumiiniumoksiidi tekkesoojus.

771. 2 m³ (nt.) metaani põlemisel eraldub soojust 79,49 MJ. Arvutada metaani põlemissoojus.

772. Süsinikoksiidi põlemissoojus on −283,0 kJ/mool. Arvutada 1 m³ generaatorigaasi põlemisel eralduv soojushulk, kui gene-

raatorigaas sisaldab 25% süsinikoksiidi ja 75% mittepõlevaid gaase.

773. Vesiniku ja etüüni põlemissoojused on vastavalt −285,8 ja −1299,6 kJ/mool. Samadel tingimustel põletatakse võrdsed ruumalad vesinikku ja etüüni. Kummal juhul eraldub soojust rohkem ja mitu korda?

774. Kaks liitrit paukgaasi on 298°K juures rõhu all 0,101 MN/m². Arvutada soojushulk, mis eraldub antud koguse paukgaasi plahvatamisel. Vee tekkesoojus on −285,8 kJ/mool.

775. Leida tabeli 9 andmeil soojusefekt reaktsioonile

$$ZnS+\frac{3}{2}O_2=ZnO+SO_2$$

776. Arvutada CH_4, CO_2 ja $H_2O(v)$ tekkesoojuste abil metaani põlemissoojus.

777. Leida propaani (C_3H_8) tekkesoojus. Süsiniku, vesiniku ja propaani põlemissoojused on vastavalt −393,51, −285,84 ja −2220,0 kJ/mool.

778. Leida divesiniksulfiidi tekkesoojus, lähtudes järgmisest termokeemilisest võrrandist:

$$H_2S+\frac{3}{2}O_2=H_2O(g)+SO_2 \qquad \Delta H=-518{,}5\ \text{kJ}.$$

$H_2O(g)$ ja SO_2 tekkesoojused võtta tabelist 9.

779. Arvutada vääveltrioksiidi tekkesoojus alumiiniumoksiidi ja alumiiniumsulfaadi tekkesoojuste abil, kui on teada, et

$$Al_2O_3+3SO_3=Al_2(SO_4)_3 \qquad \Delta H=-573{,}4\ \text{kJ}.$$

780. Leida soojusefektid reaktsioonidele

a) $CaO+H_2O(v)=Ca(OH)_2$
b) $2C_2H_2+5O_2=4CO_2+2H_2O(v)$
c) $H_2O(v)=H_2O(g)$
d) $Fe_3O_4+4CO=3Fe+4CO_2$
e) $Fe_2O_3+3CO=2Fe+3CO_2$

781. Leida soojushulk, mis eraldub 50 g raud(III)oksiidi aluminotermilisel taandamisel.

782. Kui palju soojust eraldub 720 g söe põlemisel, kui $\frac{2}{3}$ sellest põleb CO_2-ks ja $\frac{1}{3}$ CO-ks?

783. 2 kg kaltsiumkarbiidi (CaC_2) reageerib veega. Arvutada eralduv soojushulk.

784. Arvutada 1 m³ (nt.) gaasi põlemisel eralduv soojushulk, kui gaas sisaldab mahuliselt 40% CO, 50% H_2 ja 10% mittepõlevaid gaase.

785. Arvutada soojushulk, mis eraldub 2 m³ ($T=298°K$, $p=50$ kN/m²) propaani põlemisel.

786. Leida soojusefektid reaktsioonidele

a) $C+CO_2=2CO$
b) $C+H_2O(g)=CO+H_2$
c) $C+2H_2O(g)=CO_2+2H_2$

Antud on järgmised termokeemilised võrrandid:

$$C+O_2=CO_2 \qquad \Delta H=-394 \text{ kJ},$$
$$CO+\tfrac{1}{2}O_2=CO_2 \qquad \Delta H=-283 \text{ kJ},$$
$$H_2+\tfrac{1}{2}O_2=H_2O(g) \qquad \Delta H=-242 \text{ kJ}.$$

787. Kui palju soojust neeldub 10 m³ (nt.) süsinikoksiidi tekkimisel söest ja süsinikdioksiidist vastavalt võrrandile

$$C+CO_2=2CO$$

788. Leida $ZnSO_4$ tekkesoojus järgmiste termokeemiliste võrrandite põhjal:

$2ZnS+3O_2=2ZnO+2SO_2$ $\Delta H=-890$ kJ,
$Zn+S=ZnS$ $\Delta H=-201$ kJ,
$2SO_2+O_2=2SO_3$ $\Delta H=-196$ kJ,
$ZnSO_4=ZnO+SO_3$ $\Delta H=234$ kJ.

789. $BaCl_2$ lahustumissoojus on $-8{,}66$ kJ/mool ja sama soola hüdratatsioonisoojus üleminekul $BaCl_2\cdot 2H_2O$-ks on $-27{,}15$ kJ/mool. Kui suur on $BaCl_2\cdot 2H_2O$ lahustumissoojus?

790. $MgSO_4$, $MgSO_4\cdot H_2O$ ja $MgSO_4\cdot 7H_2O$ lahustumissoojused on vastavalt $-84{,}94$, $-55{,}65$ ja 16,11 kJ/mool. Leida soojusefektid järgmistele reaktsioonidele:

a) $MgSO_4+H_2O=MgSO_4\cdot H_2O$
b) $MgSO_4+7H_2O=MgSO_4\cdot 7H_2O$
c) $MgSO_4\cdot H_2O+6H_2O=MgSO_4\cdot 7H_2O$

791. Arvutada konstantsel rõhul ja konstantsel ruumalal kulgevate reaktsioonide soojusefektide vahe ($\Delta H-\Delta U$):

a) $H_2+\tfrac{1}{2}O_2=H_2O(v)$ $T=298\,°K$,

b) $CH_3COOC_2H_5(v)+H_2O(v)=$
$=CH_3COOH(v)+C_2H_5OH(v)$
$T=298\,°K$,

c) $\tfrac{1}{2}N_2+\tfrac{3}{2}H_2=NH_3$ $T=673\,°K$,

d) $2H_2O(g)=2H_2+O_2$ $T=1400\,°K$.

792. Leida metaani tekkesoojus konstantsel ruumalal 298 °K juures.

b. Reaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist

Enamiku reaktsioonide puhul muutub reaktsiooni soojusefekt temperatuuri muutumisel. Soojusefekti sõltuvuse temperatuurist määrab moolsoojuste muutus reaktsioonis vastavalt Kirchhoffi võrrandile

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \Delta C_p, \tag{95}$$

mis integreerimisel annab

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \tag{96}$$

kus ΔH_{T_2} ja ΔH_{T_1} — reaktsiooni soojusefektid vastavatel temperatuuridel,

ΔC_p — moolsoojuste muutus reaktsioonis konstantsel rõhul.

Ainete moolsoojuste sõltuvust temperatuurist avaldatakse empiiriliste võrranditega

$$C_p = a + bT + cT^2, \tag{97}$$

$$C_p = a + bT + c'T^{-2}, \tag{98}$$

kus a, b, c ja c' on ainetele iseloomulikud katseliselt määratud konstandid.

ΔC_p leidmiseks lahutatakse reaktsioonisaaduste moolsoojuste summast lähteainete moolsoojuste summa.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}. \tag{99}$$

Võrrandite (96) ja (99) põhjal

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a_1 (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - \\ - \Delta c' \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{100}$$

Integreerides võrrandit (95) rajast 0 rajani T, saame:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 - \Delta c' \frac{1}{T}, \tag{100a}$$

kus ΔH_0 on integreerimiskonstant.

Näide 1. Leida vesinikkloriidi tekkesoojus 1000° K ja normaalrõhu juures. Vesinikkloriidi standardtekkesoojus

($T=298°$ K, $p=1$ atm) on $-92{,}30$ kJ/mool. Moolsoojuste sõltuvused temperatuurist on avaldatud järgmiste võrranditega:

$$C_p^{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3}T + 0{,}50 \cdot 10^{5}T^{-2} \text{ J/mool} \cdot \text{deg},$$

$$C_p^{Cl_2} = 36{,}69 + 1{,}05 \cdot 10^{-3}T - 2{,}52 \cdot 10^{5}T^{-2} \quad ,,$$

$$C_p^{HCl} = 26{,}53 + 4{,}60 \cdot 10^{-3}T + 1{,}09 \cdot 10^{5}T^{-2} \quad ,,$$

Leiame reaktsioonile

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 = HCl$$

ΔC_p väärtuse:

$$\Delta C_p = C_p^{HCl} - \frac{1}{2}C_p^{H_2} - \frac{1}{2}C_p^{Cl_2} = -5{,}46 + 2{,}45 \cdot 10^{-3}T + 2{,}1 \cdot 10^{5}T^{-2}.$$

Võrrandi (100) põhjal

$$\Delta H_{1000} = -92300 - 5{,}46(1000 - 298) + \frac{2{,}45 \cdot 10^{-3}}{2}(1000^2 - 298^2) -$$

$$- 2{,}1 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298}\right) = -92300 - 3833 + 1116 + 495 =$$

$$= -94522 \text{ J} = -94{,}5 \text{ kJ}.$$

V a s t u s: vesinikkloriidi tekkesoojus 1000 °K juures on $-94{,}5$ kJ/mool.

Näide 2. Leida võrrand $\Delta H = f(T)$ reaktsioonile

$$CH_3OH(g) + \frac{3}{2}O_2 = CO_2 + 2H_2O(g)$$

Arvutada reaktsiooni soojusefekt 500 °K juures (rõhk $1{,}01 \cdot 10^5$ N/m^2). $CH_3OH(g)$, CO_2 ja $H_2O(g)$ standardtekkeentalpiad on vastavalt $-201{,}17$, $-393{,}51$ ja $-241{,}84$ kJ/mool. Moolsoojuste sõltuvused temperatuurist on avaldatud järgmiste võrranditega:

$$C_p^{CH_3OH} = 20{,}42 + 103{,}68 \cdot 10^{-3}T - 24{,}64 \cdot 10^{-6}T^2 \text{ J/mool} \cdot \text{deg},$$

$$C_p^{O_2} = 31{,}46 + 3{,}39 \cdot 10^{-3}T - 3{,}77 \cdot 10^{5}T^{-2} \quad ,,$$

$$C_p^{CO_2} = 44{,}14 + 9{,}04 \cdot 10^{-3}T - 8{,}54 \cdot 10^{5}T^{-2} \quad ,,$$

$$C_p^{H_2O} = 30{,}12 + 11{,}3 \cdot 10^{-3}T \quad ,,$$

Rakendades Hessi seadust, leiame reaktsiooni soojusefekti standardtingimustel:

$$\Delta H_{298} = -393{,}51 - 2 \cdot 241{,}84 + 201{,}17 = -676{,}02 \text{ kJ}.$$

Moolsoojuste muutus

$$\Delta C_p = 2C_p^{H_2O} + C_p^{CO_2} - \frac{3}{2} C_p^{O_2} - C_p^{CH_3OH} = 36{,}77 - 77{,}13 \cdot 10^{-3} T + \\ + 24{,}64 \cdot 10^{-6} T^2 - 2{,}88 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Võrrandi (100a) järgi

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + 36{,}77T - \frac{77{,}13 \cdot 10^{-3}}{2} T^2 + \frac{24{,}64 \cdot 10^{-6}}{3} T^3 + 2{,}88 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Teades, et $\Delta H_{298} = -676{,}02$ kJ, arvutame integreerimiskonstandi ΔH_0:

$$\Delta H_0 = -676020 - 36{,}77 \cdot 298 + 38{,}56 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 - \\ - 8{,}21 \cdot 10^{-6} \cdot 298^3 - \frac{2{,}88 \cdot 10^5}{298} = -684740 \text{ J} = -684{,}74 \text{ kJ}.$$

Reaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist avaldub võrrandiga

$$\Delta H_T = -684740 + 36{,}77T - 38{,}56 \cdot 10^{-3} T^2 + 8{,}21 \cdot 10^{-6} T^3 + \frac{2.88 \cdot 10^5}{T}.$$

Arvutame soojusefekti 500 °K juures:

$$\Delta H_{500} = -684740 + 36{,}77 \cdot 500 - 38{,}56 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 + \\ + 8{,}21 \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 + \frac{2{,}88 \cdot 10^5}{500} = -674400 \text{ J} = -674{,}4 \text{ kJ}.$$

V a s t u s: metanooli põlemissoojus 500 °K juures on −674,4 kJ/mool.

ÜLESANDED

793. Reaktsiooni

$$CH_3OH(g) + \frac{3}{2} O_2 = CO_2 + 2H_2O(g)$$

standardentalpia on −676,0 kJ/mool. Leida võrrand $\Delta H = f(T)$ eeldusel, et moolsoojused ei sõltu temperatuurist. Arvutada reaktsiooni soojusefekt 500 °K juures ning võrrelda saadavat tulemust

näites 2 esitatud tulemusega. Moolsoojused 298 °K juures on järgmised:

$C_p^{CO_2} = 37{,}129$ J/mool · deg,

$C_p^{H_2O(g)} = 33{,}572$ „

$C_p^{O_2} = 29{,}372$ „

$C_p^{CH_3OH(g)} = 49{,}371$ „

794. Arvutada soojusefekt 1000 °K juures metaani krakkimisreaktsioonile

$$CH_4 = C + 2H_2$$

Metaani standardtekkesoojus on −74,85 kJ/mool. CH_4, C ja H_2 moolsoojuste sõltuvused temperatuurist on avaldatavad võrranditega

$C_p^{CH_4} = 17{,}4 + 60 \cdot 10^{-3}T + 1{,}12 \cdot 10^{-6}T^2$ J/mool · deg,

$C_p^{C} = 17{,}2 + 4{,}3 \cdot 10^{-3}T - 8{,}8 \cdot 10^{5}T^{-2}$ J/g-aatom · deg,

$C_p^{H_2} = 27{,}3 + 3{,}3 \cdot 10^{-3}T + 0{,}50 \cdot 10^{5}T^{-2}$ J/mool · deg.

795. Leida võrrand $\Delta H = f(T)$ süsinikdioksiidi tekkereaktsioonile

$$C + O_2 = CO_2$$

Standardtekkesoojus on −393,51 kJ/mool. CO_2 ja O_2 moolsoojuste sõltuvused temperatuurist on avaldatavad võrranditega

$C_p^{CO_2} = 44{,}1 + 9{,}0 \cdot 10^{-3}T - 8{,}5 \cdot 10^{5}T^{-2}$ J/mool · deg,

$C_p^{O_2} = 31{,}5 + 3{,}4 \cdot 10^{-3}T - 3{,}8 \cdot 10^{5}T^{-2}$ „

Süsiniku aatomsoojuse sõltuvus temperatuurist on antud eelmises ülesandes.

796. Kasutades eelmise ülesande tulemusi, arvutada süsinikdioksiidi tekkesoojus 1000 °K juures.

XV PEATÜKK

LAHUSED

a. Raoult'i seadus

Iga vedeliku küllastunud auru rõhk on antud temperatuuril jääv suurus. Mingi mittelenduva aine lahustumisel vedelikus alaneb selle vedeliku aururõhk. Järelikult on mittelenduva aine lahuse küllastunud auru rõhk alati madalam kui puhtal lahustil samal temperatuuril. Seejuures on aururõhu alanemine seda suurem, mida suurem on lahuse kontsentratsioon.

Kui meil on tegemist ideaalse lahusega, s. o. lahusega, kus mõlema komponendi (lahusti ja lahustunud aine) molekulide vahel valitsevad niisama suured jõud kui kummagi komponendi oma molekulide vahel, siis kehtib seos

$$p_A = N_A p_A^\circ, \tag{101}$$

kus p_A — komponendi A (lahusti) aururõhk lahuse kohal,
N_A — komponendi A moolmurd lahuses,
p_A° — puhta komponendi A aururõhk.

Kui lahustis on lahustunud ainult üks aine (komponent B), siis

$$N_A + N_B = 1,$$

kus N_B — komponendi B moolmurd.

Avaldades siit N_A ja viies selle võrrandisse (101), saame:

$$p_A = (1 - N_B) p_A^\circ$$

ning

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = N_B, \tag{102}$$

kus

$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ}$ — aururõhu suhteline alanemine.

Järelikult on lahusti aururõhu suhteline alanemine võrdne lahustunud aine moolmurruga lahuses.

Reaalsete lahuste puhul võib Raoult'i seadust, mis on matemaatiliselt avaldatud võrranditega (101) ja (102), rakendada seda suurema täpsusega, mida väiksem on lahuse kontsentratsioon. Tugevasti lahjendatud lahused lähenevad oma omadustelt ideaalsetele lahustele ning seetõttu ühtivad Raoult'i seaduse järgi arvutatud lahuste aururõhud võrdlemisi hästi katseliselt saadud andmetega.

Näide 1. Arvutada küllastunud veeauru rõhk 25° C juures 0,125-molaalse sahharoosilahuse kohal. Küllastunud veeauru rõhk puhta vee kohal 25° C juures on 23,76 torri (3167 N/m²).

0,125-molaalses sahharoosilahuses on 0,125 mooli sahharoosi 1000 grammis, s. o. $\frac{1000}{18} = 55{,}6$ moolis vees. Sahharoosi moolmurd

$$N_B = \frac{0{,}125}{55{,}6 + 0{,}125} = 0{,}0022.$$

Veeauru rõhu leidmiseks lahuse kohal kasutame võrrandit (102).

$$\frac{23{,}76 - p_A}{23{,}76} = 0{,}0022,$$

millest

$$p_A = 23{,}71 \text{ torri } (3160 \text{ N/m}^2).$$

Vastus: küllastunud veeauru rõhk on 23,71 torri (3160 N/m²).

Näide 2. Puhta propanooni aururõhk 20° C juures on 184,8 torri. Propanooni aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 2,55 g kamprit 100 g propanoonis, on samal temperatuuril 183,0 torri. Leida katseandmetest kampri molekulmass.

Avaldades N_B võrrandist (102) lahusti ja lahustunud aine moolide arvu kaudu, saame:

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Lahjendatud lahuste puhul $n_B \ll n_A$. Seega võime nimetajas n_B kui väga väikest suurust mitte arvestada ning võrrand lihtsustub:

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{g_B M_A}{M_B g_A},$$

kus g_A, g_B — lahusti ja lahustunud aine massid,
M_A, M_B — lahusti ja lahustunud aine molekulmassid.

Lahustunud aine molekulmass

$$M_B = \frac{g_B M_A p_A^\circ}{g_A (p_A^\circ - p_A)} = \frac{2{,}55 \cdot 58{,}1 \cdot 184{,}9}{100 \cdot 1{,}8} = 152.$$

Vastus: lahustunud aine molekulmass on 152.

Näide 3. Tolueen ja benseen moodustavad peaaegu ideaalse lahuse. 30 °C juures on puhta benseeni aururõhk 118,2 torri ja tolueenil 36,7 torri. Milline on aurufaasi koostis massiprotsentides antud temperatuuril, kui lahus sisaldab tolueeni ja benseeni võrdses massivahekorras? Kui suur on üldrõhk lahuse kohal?

Kui meil on tegemist peaaegu ideaalse lahusega, võime Raoult'i seadust rakendada ka kõrgemate kontsentratsioonide juures. Benseeni moolmurd lahuses

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{g_A}{M_A\left(\frac{g_A}{M_A} + \frac{g_B}{M_B}\right)} = \frac{g_A M_B}{g_A M_B + g_B M_A}.$$

Kuna $g_A = g_B$, siis

$$N_A = \frac{M_B}{M_A + M_B} = \frac{92{,}1}{92{,}1 + 78{,}1} = 0{,}54.$$

Tolueeni moolmurd lahuses

$$N_B = 1 - N_A = 0{,}46.$$

Benseeni aururõhk lahuse kohal

$$p_A = N_A p_A^\circ = 0{,}54 \cdot 118{,}2 = 63{,}8 \text{ torri}$$

ja tolueenil vastavalt

$$p_B = N_B p_B^\circ = 0{,}46 \cdot 36{,}7 = 16{,}9 \text{ torri}.$$

Eeldades, et benseeni ja tolueeni aurud alluvad ideaalse gaasi oleku võrrandile, võime kirjutada:

$$p_A V = n'_A RT,$$
$$p_B V = n'_B RT,$$

kus n'_A ja n'_B on vastavalt benseeni ja tolueeni moolide arvud aurufaasi ruumalas V. Ühte võrrandit teisega jagades saame:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n'_A}{n'_B} = \frac{g'_A M_B}{M_A g'_B}.$$

Siin g'_A ja g'_B on benseeni ja tolueeni massid aurufaasis.

Kui lähtuda 100 g aurust, siis $g'_A + g'_B = 100$ ning

$$g'_A = \frac{p_A M_A (100 - g'_A)}{p_B M_B} = \frac{63{,}8 \cdot 78{,}1 (100 - g'_A)}{16{,}9 \cdot 92{,}1}.$$

$g'_A = 76$ g.

Üldrõhk lahuse kohal võrdub benseeni ja tolueeni osarõhkude summaga:

$$P_{üld} = 63{,}8 + 16{,}9 = 80{,}7 \text{ torri.}$$

Vastus: aurufaasis on 76% benseeni ja 24% toueeni, üldrõhk lahuse kohal on 80,7 torri.

b. Lahuse külmumine ja keemine

Kõik puhtad vedelikud külmuvad ja keevad konstantse rõhu juures kindlal temperatuuril. Vedelikes lahustunud ained alandavad lahusti külmumistemperatuuri ja tõstavad ta keemistemperatuuri.

Lahjendatud lahuse külmumistemperatuuri alanemine on võrdeline lahuse molaalse kontsentratsiooniga.

$$\Delta t = K_k m, \qquad (103)$$

kus Δt — lahuse külmumistemperatuuri alanemine,
K_k — lahusti krüoskoopiline konstant,
m — lahuse molaalne kontsentratsioon, s. o. lahustunud aine moolide arv 1000 g lahustis.

Kui $m = 1$, siis $\Delta t = K_k$. Krüoskoopiline konstant on ühemolaalse lahuse külmumistemperatuuri alanemine võrreldes puhta lahusti külmumistemperatuuriga.

Elektrolüüdid alandavad lahusti külmumistemperatuuri rohkem kui mitteelektrolüüdid sama kontsentratsiooni juures ning nende puhul kehtib võrrand

$$\Delta t = K_k i m, \qquad (104)$$

kus i — isotooniline koefitsient, s. o. arv, mis võrdub lahuses olevate molekulide ja ioonide üldarvu ja lahustumiseks võetud molekulide arvu suhtega.

Leiame seose isotoonilise koefitsiendi ja dissotsiatsiooniastme α vahel.

Lahustame vees N molekuli nõrka elektrolüüti, mille iga molekul võib dissotsieeruda ν iooniks. Ioonideks dissotsieeruvate molekulide arv on $N\alpha$ ja tekkivate ioonide arv $N\alpha\nu$.

Dissotsieerumata molekule jääb lahusesse $N(1-\alpha)$. Kokku on lahuses molekule ja ioone $N(1-\alpha)+N\alpha\nu=N[(\nu-1)\alpha+1]$.

Isotoonilise koefitsiendi jaoks saame avaldise

$$i=\frac{N[(\nu-1)\alpha+1]}{N}=(\nu-1)\alpha+1. \qquad (105)$$

Nõrkade elektrolüütide lahuste külmumistemperatuuri määramise andmetest on võimalik arvutada lahustunud nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniastet, kui selle väärtus ei ole liialt väike (alla 0,1).

Mõõtes nõrga elektrolüüdi lahuse külmumistemperatuuri alanemist Δt ja teades lahuse molaalset kontsentratsiooni m, võime arvutada isotoonilise koefitsiendi i ja dissotsiatsiooniastme α.

$$i=\frac{\Delta t}{K_k m}.$$

$$\alpha=\frac{i-1}{\nu-1}.$$

Tugevad elektrolüüdid on lahustes kõikidel kontsentratsioonidel dissotsieerunud täielikult, seega $\alpha=1$ ning i peaks olema võrdne ν-ga. Tegelikult aga on i alati väiksem kui ν. Ioonide vahel mõjuvad elektrostaatilised tungid, mistõttu ioonid ei käitu lahuses sõltumatult liikuvate osakestena. Mida suurem on lahuse kontsentratsioon, seda suurem on ioonidevaheline mõju ning seda väiksem on i. Lahuste lahjendamisel ioone siduvad jõud vähenevad ning i suureneb, lähenedes lõpmata suure lahjenduse juures ν-le.

Tugevate elektrolüütide lahuste iseloomustamiseks kasutatakse nn. osmootset koefitsienti f_o, mis on i tegeliku väärtuse suhe tema piirväärtusesse.

$$f_o=\frac{i}{\nu}. \qquad (106)$$

Lahuste lahjendamisel läheneb f_o väärtus ühele.

Lahjendatud lahuse keemistemperatuuri tõus on samuti võrdeline lahuse molaalse kontsentratsiooniga.

$$\Delta t=K_e m. \qquad (107)$$

Elektrolüütide lahuste puhul

$$\Delta t=K_e i m. \qquad (108)$$

K_e — ebullioskoopiline konstant.

Näide 1. Millisel temperatuuril külmub lahus, mis sisaldab 10 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) 200 g vees? Vee krüoskoopiline konstant on 1,86°.

Glükoosi molekulmass on 180. Järelikult on 200 g vees lahustunud $\frac{10}{180}=0{,}0556$ mooli glükoosi, 1000 g vees aga 5 korda rohkem.

$$m=0{,}0556\cdot\frac{1000}{200}=0{,}278.$$

Kasutades võrrandit (103), leiame lahuse külmumistemperatuuri alanemise.

$$\Delta t=1{,}86\cdot 0{,}278=0{,}517\,°C.$$

Vastus: lahuse külmumistemperatuur on $-0{,}517\,°C$.

Näide 2. 1,38 g uuritava aine (mitteelektrolüüdi) lahustumisel 100 g vees alanes külmumistemperatuur 0,276° C võrra. Arvutada antud aine molekulmass.

Avaldame lahuse molaalse kontsentratsiooni.

$$m=\frac{1{,}38\cdot 1000}{M\cdot 100}.$$

M — uuritava aine molekulmass.

Teades, et vee krüoskoopiline konstant on 1,86, saame võrrandi (103) põhjal:

$$0{,}276=\frac{1{,}86\cdot 1{,}38\cdot 1000}{M\cdot 100},$$

$$M=\frac{1{,}86\cdot 1{,}38\cdot 1000}{0{,}276\cdot 100}=93.$$

Vastus: aine molekulmass on 93.

Näide 3. Arvutada isotooniline koefitsient, näiv dissotsiatsiooniaste ja osmootne koefitsient kaaliumkloriidile vesilahuses, mis sisaldab 0,2461 g KCl 21,02 g vees. Külmumistemperatuuri alanemine $\Delta t=0{,}536\,°C$.

Isotoonilise koefitsiendi arvutamiseks kasutame võrrandit (104).

$$i=\frac{\Delta t}{K_k m}=\frac{0{,}536\cdot 74{,}55\cdot 21{,}02}{1{,}86\cdot 0{,}2461\cdot 1000}=1{,}83.$$

$$\alpha=\frac{1{,}83-1}{2-1}=0{,}83.$$

Võrrandi (106) põhjal

$$f_o = \frac{1{,}83}{2} = 0{,}92.$$

Vastus: isotooniline koefitsient on 1,83, näiv dissotsiatsiooniaste 0,83, osmootne koefitsient 0,92.

Näide 4. Lahus, mis sisaldab 0,280 g antratseeni 26,15 g etaanhappes, keeb 0,187 °C võrra kõrgemal temperatuuril kui puhas etaanhape. Arvutada neist andmeist antratseeni molekulmass, teades, et etaanhappe ebullioskoopiline konstant on 3,07.

Antratseeni molekulmassi arvutame võrrandi (107) põhjal:

$$M = \frac{3{,}07 \cdot 0{,}280 \cdot 1000}{0{,}187 \cdot 26{,}15} = 176.$$

Antratseeni tegelik molekulmass on 178.

Näide 5. 0,5 mooli kaltsiumkloriidi 1000 g vees alandab vee aururõhku 100°C juures 17,0 torri võrra. Arvutada kaltsiumkloriidi isotooniline ja osmootne koefitsient 0,5-molaalses lahuses ja antud lahuse keemistemperatuur normaalrõhul. Vee ebullioskoopiline konstant on 0,512.

Elektrolüütide lahuste puhul avaldub Raoult'i seadus järgmiselt:

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{in_B}{n_A + in_B},$$

Tugevasti lahjendatud lahuste korral

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{in_B}{n_A},$$

kust

$$i = \frac{(p_A^\circ - p_A) n_A}{p_A^\circ n_B} = \frac{17{,}0 \cdot 1000}{760 \cdot 0{,}5 \cdot 18{,}0} = 2{,}48.$$

Antud juhul $\nu = 3$ ning osmootne koefitsient võrrandi (106) põhjal

$$f_o = \frac{2{,}48}{3} = 0{,}83.$$

Lahuse keemistemperatuuri tõusu arvutame võrrandi (108) abil:

$$\Delta t = 0{,}512 \cdot 2{,}48 \cdot 0{,}5 = 0{,}64\,°C.$$

Lahuse keemistemperatuur normaalrõhul

$$t = 100 + 0{,}64 = 100{,}64\,°C.$$

Vastus: isotooniline koefitsient on 2,48, osmootne koefitsient 0,83; lahus keeb 100,64 °C juures.

c. Lahuse osmootne rõhk

Kõikidel lahustel on teatud osmootne rõhk, mille suurus lahjendatud lahuses on võrdeline lahuse kontsentratsiooni ja absoluutse temperatuuriga.

Osmootse rõhu suurust võib arvutada van't Hoffi võrrandiga, mis on analoogiline ideaalse gaasi oleku võrrandiga:

$$\pi v = RT. \qquad (109)$$

π — lahuse osmootne rõhk,
v — lahjendus, s. o. lahuse ruumala, milles on lahustunud 1 mool ainet,
R — universaalne gaasikonstant,
T — absoluutne temperatuur.

Kuna lahjendus on kontsentratsiooni pöördväärtus, võime võrrandit (109) kirjutada teisiti:

$$\pi = cRT. \qquad (110)$$

c — lahuse molaarne kontsentratsioon.

Nagu järeldub võrrandist (110), on erinevate ainete (mitteelektrolüütide) ekvimolaarsetel lahustel samal temperatuuril võrdne osmootne rõhk. Lahuseid, mille osmootsed rõhud on võrdsed, nimetatakse isotoonilisteks.

Elektrolüütide lahuste puhul avaldub osmootne rõhk võrrandiga

$$\pi = icRT. \qquad (111)$$

Võrrandid (110) ja (111) on kehtivad väga lahjade lahuste puhul. Suurema kontsentratsiooniga lahuste korral annab nende võrrandite kasutamine ligikaudseid tulemusi.

Näide 1. Mitteelektrolüüdi lahuse osmootne rõhk 0° C juures on 1 atm ($1{,}01 \cdot 10^5$ N/m^2). Kui suur on lahuse kontsentratsioon?

Kuna rõhk on avaldatud atmosfäärides ja kontsentratsiooni tahame avaldada moolides liitri kohta, avaldame R liiteratmosfäärides. Võrrandi (110) põhjal

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{1}{0{,}082 \cdot 273} = \frac{1}{22{,}4} = 0{,}045 \text{ mooli/}l.$$

Kui rõhk on avaldatud N/m^2, siis R avaldame J-des kmooli kohta. Sel juhul saame kontsentratsiooni kmooli/m^3, mis võrdub kontsentratsiooniga mooli/l.

$$c = \frac{1{,}01 \cdot 10^5}{8{,}31 \cdot 10^3 \cdot 273} = 0{,}045 \text{ kmooli/m}^3 = 0{,}045 \text{ mooli/}l.$$

Vastus: antud lahuses on 1 mool ainet 22,4 liitris lahuses ning lahus on 0,045-molaarne.

Näide 2. Milline osmootne rõhk on 15° C juures lahusel, mis sisaldab 4 g kamprit ($C_{10}H_{16}O$) 250 g benseenis? Lahuse tihedus antud temperatuuril on 0,885 g/cm^3.

Teades, et kampri molekulmass on 152,2 ja lahuse ruumala $\frac{250+4}{0{,}885}$, arvutame lahuse molaarse kontsentratsiooni:

$$c = \frac{4 \cdot 1000 \cdot 0.885}{152{,}2 \cdot (250+4)} = 0{,}0916 \text{ mooli/}l.$$

Lahuse osmootne rõhk võrrandi (110) põhjal

$$\pi = 0{,}0916 \cdot 0{,}082 \cdot 288 = 2{,}16 \text{ atm.}$$

Vastus: lahuse osmootne rõhk on 2,16 atm.

Näide 3. 0,1-molaarne kaaliumkloriidilahus on isotooniline lahusega, mille ühes liitris on 33,48 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$). Arvutada kaaliumkloriidi isotooniline koefitsient.

Lahus, mille ühes liitris on 33,48 g glükoosi, on $\frac{33{,}48}{180} = 0{,}186$-molaarne (glükoosi molekulmass on 180).

Võrrandite (110) ja (111) põhjal

$$i \cdot 0{,}1 = 0{,}186.$$

$$i = \frac{0{,}186}{0{,}1} = 1{,}86.$$

Vastus: kaaliumkloriidi isotooniline koefitsient on 1,86.

Näide 4. Kõrgmolekulaarse ühendi molekulmass määrati osmomeetriga. Lahus, mis sisaldas 5,27 g uuritavat ainet 100 ml lahuses, omas 10 °C juures osmootset rõhku 58,75 torri. Arvutada antud ühendi molekulmass.

Võrrandi (110) põhjal arvutame lahuse molaarse kontsentratsiooni:

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{58{,}75}{62{,}4 \cdot 283} = 0{,}00333 \text{ mooli/}l.$$

Kuna

$$c = \frac{5{,}27 \cdot 1000}{M \cdot 100} = 0{,}00333,$$

siis

$$M = \frac{5{,}27 \cdot 1000}{0{,}00333 \cdot 100} = 15800.$$

Vastus: kõrgmolekulaarse ühendi molekulmass on 15800.

Näide 5. Arvutada suhkru lahuse osmootne rõhk 0° C juures. 25 ml lahuses sisaldub 0,95 g sahharoosi ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Millisel temperatuuril külmub antud lahus? Lahuse tihedus 0 °C juures on 1,01 g/cm³. Vee krüoskoopiline konstant on 1,86.

Sahharoosi molekulmass on 342. Lahuse molaarne kontsentratsioon

$$c = \frac{0{,}95 \cdot 1000}{342 \cdot 25} = 0{,}111 \text{ mooli/}l.$$

Osmootne rõhk

$$\pi = 0{,}111 \cdot 0{,}082 \cdot 273 = 2{,}48 \text{ atm.}$$

Lahuse külmumistemperatuuri arvutamiseks on vaja teada lahuse molaalset kontsentratsiooni, s. o. lahustunud aine moolide arvu 1000 g lahustis. 25 ml antud lahuse mass on $25 \cdot 1{,}01 = 25{,}25$ g. Vett on selles $25{,}25 - 0{,}95 = 24{,}3$ g. Seega lahuse molaalne kontsentratsioon

$m = \frac{0{,}95 \cdot 1000}{342 \cdot 24{,}3} = 0{,}114$ ning lahuse külmumistemperatuuri alanemine

$$\Delta t = 1{,}86 \cdot 0{,}114 = 0{,}212 \text{ °C.}$$

Vastus: osmootne rõhk on 2,48 atm, lahus külmub −0,212 °C juures.

797. Kui suur on aururõhk 20 °C juures vesilahusel, mis sisaldab 0,2 mooli suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 450 g vees? Puhta vee aururõhk 20 °C juures on 17,54 torri (2338 N/m²).

798. 50 °C juures on aururõhk lahusel, mis sisaldab 46 g mittelenduvat lahustunud ainet 400 g etanoolis, 207,2 torri (27620 N/m²). Puhta etanooli aururõhk samal temperatuuril on 219,8 torri (29300 N/m²). Leida lahustunud aine molekulmass.

799. 40°C juures on vee aururõhk 55,32 torri (7376 N/m²). Kui palju alaneb aururõhk samal temperatuuril, kui 540 g vees lahustada 36 g glükoosi ($C_6H_{12}O_6$)?

800. Kui palju propaantriooli [$C_3H_5(OH)_3$] on vaja lisada 360 g veele selleks, et aururõhk lahuse kohal 30 °C juures oleks 31,44 torri (4192 N/m²)? Puhta vee aururõhk sellel temperatuuril on 31,84 torri (4245 N/m²).

801. Dietüüleetri [$(C_2H_5)_2O$] aururõhk 20 °C juures on 442 torri (58960 N/m²). Lahusel, mis sisaldab 3,05 g benseenkarboksüülhapet 50 g eetris, on aururõhk samal temperatuuril 426 torri (56800 N/m²). Leida neist andmeist benseenkarboksüülhappe molekulmass eetris.

802. Arvutada aururõhk 70 °C juures vesilahusele, mis sisaldab 3% suhkrut ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Vee aururõhk sel temperatuuril on 233,7 torri.

803. Karbamiidi [$CO(NH_2)_2$] vesilahuse aururõhk 100 °C juures on 734,4 torri. Arvutada lahuse kontsentratsioon massiprotsentides.

804. Vesilahusel, mis sisaldab mittelenduvat lahustunud ainet, on 1% võrra madalam aururõhk kui puhtal veel. Kui suur on lahuse molaalsus?

805. Millisel temperatuuril külmub etanooli 5%-line vesilahus? Vee krüoskoopiline konstant on 1,86.

806. Millise kontsentratsiooniga metanooli vesilahus külmub −4,00 °C juures? Kontsentratsioon avaldada massiprotsentides.

807. Kumb lahus külmub madalamal temperatuuril, kas 10%-line etanooli- või metanoolilahus?

808. Karbamiidi [$CO(NH_2)_2$] ja glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) vesilahused külmuvad samal temperatuuril. Kumma lahuse kontsentratsioon massiprotsentides on suurem? Mitu korda?

809. Kui palju propaantriooli [$C_3H_5(OH)_3$] tuleb lisada ühele liitrile veele, et saadav lahus külmuks −5 °C juures?

810. Millises vahekorras on vaja segada etanooli ja vett, et saadava lahuse külmumistemperatuur oleks −20 °C?

811. Auto radiaatorisse valati 9 l vett ja 2 liitrit metanooli (tihedus 0,8 g/cm³). Millise temperatuurini ei ole karta lahuse külmumist radiaatoris?

812. 2 g fenooli (C_6H_5OH) lahustamisel 100 g benseenis alaneb benseeni külmumistemperatuur 1,078° C võrra. Arvutada benseeni krüoskoopiline konstant.

813. 0,633 g naftaleeni lahustamisel 150 g benseenis langeb benseeni külmumistemperatuur 0,169° C võrra. Leida naftaleeni molekulmass. Benseeni krüoskoopiline konstant on 5,12.

814. Vesilahus sisaldab 1,8% glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) ja 0,6% karbamiidi [$CO(NH_2)_2$]. Millisel temperatuuril külmub antud lahus?

815. 1,88 g fenooli (C_6H_5OH) lahustamisel 100 g etanoolis tõuseb viimase keemistemperatuur 0,232° C võrra. Leida fenooli molekulmass. Etanooli ebullioskoopiline konstant on 1,16.

816. 10 g triklorometaani ($CHCl_3$) lahustamisel 300 g dietüüleetris tõuseb viimase keemistemperatuur 0,588 °C võrra. Dietüüleetri ebullioskoopiline konstant on 2,12. Leida triklorometaani molekulmass.

817. Lahus, mis sisaldab 0,434 g väävlit 38,4 g süsinikdisulfiidis, keeb 46,307 °C juures (p = 1 atm). Puhta süsinikdisulfiidi keemistemperatuur on 46,2 °C. Süsinikdisulfiidi ebullioskoopiline konstant on 2,37. Mitu aatomit on süsinikdisulfiidis lahustunud väävli molekulis?

818. Millisel temperatuuril keeb normaalrõhu juures lahus, mis sisaldab 0,526 g naftaleeni ($C_{10}H_8$) 20,27 g triklorometaanis? Puhta triklorometaani keemistemperatuur normaalrõhul on 61,2° C ja ebullioskoopiline konstant 3,63.

819. Vesilahus külmub −0,93 °C juures. Arvutada lahuse keemistemperatuur normaalrõhu juures. Vee ebullioskoopiline konstant on 0,512.

820. Kummal lahusel on suurem külmumistemperatuuri alanemine, kas 0,1-molaalsel keedusoola- või 0,1-molaalsel suhkrulahusel ($C_{12}H_{22}O_{11}$)? Ligikaudu mitu korda?

821. 0,1 *m* $AlCl_3$ ja 0,1 *m* $CaCl_2$ lahustes on antud elektrolüütide näivad dissotsiatsiooniastmed peaaegu võrdsed. Kumb lahustest külmub madalamal temperatuuril?

822. Millised antud lahustest on võrdse külmumistemperatuuriga: 0,1 *m* CH_3COOH, 0,1 *m* C_2H_5OH, 0,1 *m* KNO_3, 0,1 *m* $CO(NH_2)_2$ ja 0,1 *m* $C_6H_{12}O_6$?

823. Etaanhappe 0,09-molaalne vesilahus külmub −0,182 °C juures. Näidata, et etaanhape on nõrk elektrolüüt.

824. Lahus, mis sisaldab 0,420 g kloroetaanhapet ($CH_2ClCOOH$) 10 g vees, külmub 0,551° C võrra madalamal temperatuuril kui puhas vesi. Leida kloroetaanhappe dissotsiatsiooniaste antud lahuses.

825. Lahus, mis sisaldab 0,1 mooli kaaliumnitraati 1000 g vees, külmub 0,331 °C võrra madalamal temperatuuril kui vesi. Arvutada kaaliumnitraadi isotooniline ja osmootne koefitsient lahuses.

826. Lahus, mis sisaldab 11,07 g baariumnitraati 100 g vees, keeb normaalrõhul 100,466 °C juures. Arvutada baariumnitraadi isotooniline ja osmootne koefitsient lahuses. Vee ebullioskoopiline konstant on 0,512.

827. Üks mool naatriumkloriidi 1000 g vees alandab veeauru rõhku 100 °C juures 25,2 torri võrra. Arvutada naatriumkloriidi isotooniline ja osmootne koefitsient antud lahuses.

828. Kahemolaalne tsinkkloriidilahus keeb normaalrõhul 101,730 °C juures. Kui suur on lahuse veeauru rõhk 100 °C juures? $K_e = 0{,}512$.

829. Kui suur on osmootne rõhk 35 °C juures lahusel, mille 1 liitris on 0,04 mooli mitteelektrolüüti?

830. Sahharoosilahuse ($C_{12}H_{22}O_{11}$) osmootne rõhk 10 °C juures on 1,5 atm ($1{,}52 \cdot 10^5$ N/m^2). Arvutada osmootne rõhk 20 °C juures pärast lahuse lahjendamist viiekordse ruumalani.

831. Segatakse 1 osa glükoosilahust ($C_6H_{12}O_6$) 2 osa karbamiidilahusega [$CO(NH_2)_2$]. Esimese lahuse osmootne rõhk on 3 atm ja teisel 2 atm. Lahuste temperatuurid on võrdsed. Kui suur on segamisel saadud lahuse osmootne rõhk samal temperatuuril?

832. Kummal lahusel on suurem osmootne rõhk, kas 5%-lisel glükoosi- ($C_6H_{12}O_6$) või 5%-lisel sahharoosilahusel ($C_{12}H_{22}O_{11}$)?

833. Osmootne rõhk lahusel, milles on 2 g suhkrut 200 ml lahuses, on 15 °C juures 0,69 atm ($6{,}99 \cdot 10^4$ N/m^2). Arvutada suhkru molekulmass.

834. Kui suur on osmootne rõhk 20 °C juures lahusel, mis sisaldab 0,073 mooli mitteelektrolüüti 588 g lahuses? Lahuse tihedus on 1,176 g/cm^3.

835. Osmootne rõhk mitteelektrolüüdi lahusel 293 °K juures on $1{,}95 \cdot 10^5$ N/m^2. Arvutada lahuse kontsentratsioon kmoolides/m^3. $R = 8{,}314$ J/mool · deg.

836. NaCl ja $CO(NH_2)_2$ 0,5 *m* vesilahused on võrdse temperatuuri juures. Kummal lahusel on suurem osmootne rõhk? Ligikaudu mitu korda?

837. Milline peab olema glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) vesilahuse kontsentratsioon, et ta oleks isoosmootne (isotooniline) 0,03 *m* keedusoolalahusega? Naatriumkloriidi näiv dissotsiatsiooniaste lugeda võrdseks 1-ga.

838. 0,1 *m* kaaliumtsüaanoferraat(II) [$K_4Fe(CN)_6$] lahus on isotooniline lahusega, milles on 12,9 g sahharoosi ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 100 ml lahuses. Leida $K_4Fe(CN)_6$ isotooniline ja osmootne koefitsient lahuses.

839. Vere osmootne rõhk inimkeha normaalsel temperatuuril (37 °C) on 8 atm. Milline peab olema naatriumkloriidi kontsentratsioon füsioloogilises lahuses, et NaCl lahus oleks isoosmootne (isotooniline) verega? NaCl osmootne koefitsient lugeda võrdseks 1-ga.

840. Vesilahuse osmootne rõhk 0 °C juures on 2,24 atm. Millisel temperatuuril külmub antud lahus? Vee krüoskoopiline konstant on 1,86. Lahuse molaarne kontsentratsioon lugeda ligilähedaselt võrdseks lahuse molaalse kontsentratsiooniga.

XVI PEATÜKK

TASAKAAL

a. Tasakaalukonstandi arvutamine katseandmetest ja tasakaalusegu koostise arvutamine

Eespool tuletati reaktsiooni tasakaalukonstant K_c, mis on avaldatud reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonide abil.

$$K_c = \frac{[\mathrm{L}]^l[\mathrm{M}]^m}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}.$$

Kui reageerivad ained on gaasid, saab tasakaalukonstanti avaldada ka gaaside osarõhkude abil. Ideaalse gaasi võrrandile alluvate gaasisegude puhul on i-nda komponendi osarõhk p_i avaldatav järgmiselt:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT.$$

n_i tähistab vastava gaasi moolide arvu ruumalas V ja c_i kontsentratsiooni moolides liitri kohta.

Asendades reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonid nende osarõhkudega, saame tasakaalukonstandi K_p:

$$K_p = \frac{p_{\mathrm{M}}^m p_{\mathrm{L}}^l}{p_{\mathrm{A}}^a p_{\mathrm{B}}^b}. \qquad (112)$$

K_p on seotud K_c-ga järgmiselt:

$$K_p = \frac{[\mathrm{M}]^m[\mathrm{L}]^l}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}(RT)^{l+m-a-b}.$$

Tähistame gaaside moolide arvu muutuse reaktsioonil Δn; siis $\Delta n = l+m-a-b$ ja saame kirjutada lihtsustatult

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{või} \quad K_c = K_p(RT)^{-\Delta n}. \qquad (113)$$

Nendest avaldistest on näha, et K_p ja K_c on arvuliselt võrdsed siis, kui $\Delta n=0$, s. t. kui reaktsioon toimub gaaside mooli arvu muutuseta.

Gaasisegu i-nda komponendi osarõhk on antud avaldisega

$$p_i=pN_i,$$

kus p tähistab gaasisegu üldrõhku ja N_i i-nda komponendi moolmurdu:

$$N_i=\frac{n_i}{\sum n}.$$

Siin $\sum n$ tähistab moolide üldarvu gaasisegus, kaasa arvatud ka antud reaktsioonist mitteosavõtvate gaaside moolide arvud.

Tasakaalukonstanti võib avaldada ka moolmurdude abil:

$$K_N=\frac{N_{\mathrm{L}}^l N_{\mathrm{M}}^m}{N_{\mathrm{A}}^a N_{\mathrm{B}}^b}.$$

Seetõttu saab tasakaalukonstanti K_p avaldada moolmurdude ja gaasisegu üldrõhu abil:

$$K_p=\frac{N_{\mathrm{L}}^l N_{\mathrm{M}}^m}{N_{\mathrm{A}}^a N_{\mathrm{B}}^b} p^{\Delta n}=K_N p^{\Delta n}. \qquad (114)$$

Tasakaalukonstanti võib avaldada samuti ainete moolide arvu n abil järgmiselt:

$$K_p=\frac{n_{\mathrm{L}}^l n_{\mathrm{M}}^m}{n_{\mathrm{A}}^a n_{\mathrm{B}}^b}\left(\frac{p}{\sum n}\right)^{\Delta n}=K_n\left(\frac{p}{\sum n}\right)^{\Delta n}. \qquad (114a)$$

Tasakaalukonstantide arvulised väärtused olenevad reaktsiooni võrrandi kirjutusviisist.

Näide 1. Leida seosed tasakaalukonstantide K_p väärtuste vahel reaktsioonidele

a) $2SO_2+O_2 \rightleftarrows 2SO_3$

b) $SO_2+\frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3$

c) $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2+O_2$

a. Tähistame reaktsiooni tasakaalukonstandi K_p-ga ja avaldame ta vastavalt reaktsiooni võrrandile.

$$K_p=\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}\ \mathrm{atm}^{-1}.$$

b. Reaktsiooni võrrandile

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

vastab tasakaalukonstant K_p'.

$$K_p' = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \text{ atm}^{-\frac{1}{2}}.$$

$$K_p \neq K_p', \quad \text{vaid} \quad K_p' = \sqrt{K_p}.$$

c. Reaktsiooni võrrandile

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$

vastab K_p''.

$$K_p'' = \frac{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}{p_{SO_3}^2} \text{ atm}.$$

$$K_p'' = \frac{1}{K_p}.$$

Tasakaalukonstandi arvuline väärtus arvutatakse katseandmetest.

Näide 2. Kvartsist anum ruumalaga 1054,7 cm³ evakueeriti ning täideti lämmastikoksiidiga rõhuni 181,0 torri 297,0 °K juures. NO külmutati tahkeks anuma ühes otsas ning lasti seejärel sisse 704,0 mg broomi. Siis tõsteti temperatuur 323,7 °K-ni. Pärast tasakaalu saavutamist sel temperatuuril oli rõhk anumas 231,2 torri.

Leida tasakaalukonstant nitrosüülbromiidi lagunemisreaktsioonile NO-ks ja gaasiliseks Br_2-ks. Anuma termilist paisumist ei arvestata.

Kuidas mõjub rõhu suurendamine reaktsiooni tasakaalule?

Kui NO ja Br_2 poleks reageerinud, siis oleksid nende osarõhud 323,7 °K juures olnud vastavalt

$$p_{NO} = \frac{181{,}0 \cdot 323{,}7}{297{,}0} = 197{,}3 \text{ torri},$$

$$p_{Br_2} = \frac{0{,}704 \cdot 62391 \cdot 323{,}7}{2 \cdot 79{,}92 \cdot 297{,}0} = 84{,}3 \text{ torri}.$$

Toimus reaktsioon

$$2NO + Br_2 \rightleftarrows 2NOBr$$

Tähistame tasakaalusegus olevate ainete moolide arvud n-ga, lähtemoolide arvud n^*-ga.

$$n^*_{NO} = n_{NO} + n_{NOBr}$$
$$n^*_{Br_2} = n_{Br_2} + \frac{1}{2} n_{NOBr}$$

Gaaside osarõhud on võrdelised moolide arvudega ning võime kirjutada:

$$p_{NO} + p_{Br_2} + p_{NOBr} = 231{,}2,$$
$$p_{NO} + p_{NOBr} = 197{,}2,$$
$$p_{Br_2} + \frac{1}{2} p_{NOBr} = 84{,}2.$$

Lahendades kolme tundmatuga võrrandisüsteemi, leiame vastavad osarõhud tasakaalusegus:

$$p_{Br_2} = 231{,}2 - 197{,}3 = 33{,}9 \text{ torri},$$
$$p_{NOBr} = (84{,}3 - 33{,}9) \cdot 2 = 100{,}8 \text{ torri},$$
$$p_{NO} = 231 - (33{,}9 + 100{,}8) = 96{,}5 \text{ torri}.$$

Osarõhkudest arvutame tasakaalukonstandi:

$$K_p = \frac{p^2_{NO} \cdot p_{Br_2}}{p^2_{NOBr}} = \frac{96{,}5^2 \cdot 33{,}9}{100{,}8^2} = 31{,}1 \text{ torri} =$$
$$= 0{,}0409 \text{ atm} = 4{,}144 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 4{,}144 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}.$$

Rõhu suurendamisel nihkub tasakaal NOBr tekke suunas, s. t. väiksema arvu gaasi molekulide tekke suunas. Rõhu tõstmisel NOBr dissotsiatsioon väheneb. Seda on ka näha tasakaalukonstandi avaldisest

$$K_p = \frac{N^2_{NO} \cdot N_{Br_2}}{N^2_{NOBr}} \cdot p; \quad \Delta n = 1.$$

Kui rõhk p suureneb, siis K_p saab säilida konstantsena ainult siis, kui N_{NO} ja N_{Br_2} vähenevad ja N_{NOBr} suureneb.

Näide 3. Gaasisegu, mis koosneb SO_2, O_2 ja N_2-st moolivahekorras 2,62 : 1 : 3,75, juhiti 1000 °K juures üle katalüsaatori ja analüüsiti. Tasakaalusegu koostis oli 759 torri üldrõhu juures järgmine:

$$n_{SO_2} : n_{SO_3} : n_{O_2} = 33{,}9 : 17{,}6 : 10{,}9 \text{ mooli}.$$

Leida reaktsioonile

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

tasakaalukonstant K_p 1000 °K juures.

$$K_p = \frac{p^2_{SO_3}}{p^2_{SO_2} p_{O_2}}.$$

Reaktsioonist osavõtvate ainete osarõhkude leidmiseks peame enne arvutama segus leiduva lämmastiku moolide arvu. Reaktsiooni võrrandist on näha, et ühest moolist SO_2 tekib üks mool SO_3 ja tasakaalusegus olevate SO_2 ja SO_3 moolarvude summa võrdub lähtesegu SO_2 moolide arvuga. Seega

$$n_{SO_2} = 33{,}9 + 17{,}5 = 51{,}4 \text{ mooli.}$$

Lämmastiku moolide arv

$$n_{N_2} = 51{,}4 \cdot \frac{3{,}75}{2{,}62} = 73{,}67.$$

Tasakaalusegus olevate moolide üldarv

$$n = 33{,}9 + 17{,}5 + 10{,}9 + 73{,}67 = 135{,}9.$$

$$K_p = \frac{n^2_{SO_3}}{n^2_{SO_2} n_{O_2}} \left(\frac{\Sigma n}{p}\right) = \frac{17{,}5^2}{33{,}9^2 \cdot 10{,}9} \frac{135{,}9 \cdot 760}{759} = 3{,}33 \text{ atm}^{-1}.$$

Reaktsiooni tasakaalukonstandi väärtust saab arvutada ka kaudselt. Kui uuritava reaktsiooni võrrandit võib moodustada mõnede teiste reaktsioonide liitmise või lahutamise teel, siis saab uuritava reaktsiooni tasakaalukonstanti arvutada teiste reaktsioonide tasakaalukonstantide väärtuste abil.

Näide 4. Arvutada tasakaalukonstandi K_p väärtus 1000° K juures reaktsioonile

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

Katseliselt on määratud tasakaalukonstandid samal temperatuuril järgmistele reaktsioonidele:

1) $H_2O \rightleftarrows H_2 + \frac{1}{2} O_2$ $\quad K_{p_1} = 9{,}50 \cdot 10^{-11} \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$,

2) $CO_2 \rightleftarrows CO + \frac{1}{2} O_2$ $\quad K_{p_2} = 8{,}65 \cdot 10^{-11} \text{ atm}^{\frac{1}{2}}$.

Reaktsiooni võrrandi $CO+H_2O \rightleftarrows H_2+CO_2$ saame reaktsiooni võrrandist (1) võrrandi (2) lahutamise teel. Tasakaalukonstandi

$$K_p = \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{CO}\, p_{H_2O}}$$

saame arvutada tasakaalukonstantide

$$K_{p_1} = \frac{p_{H_2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{H_2O}}$$

ja

$$K_{p_2} = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{p_{CO_2}}$$

abil. Reaktsioonis

$$CO+H_2O \rightleftarrows H_2+CO_2$$

esinevad CO_2 ja H_2O samas reaktsioonisegus ja kumbki neist dissotsieerub vastavalt antud võrranditele ning dissotsiatsiooni tasakaalukonstandi suurusele. Samas süsteemis saab hapniku osarõhul olla ainult üks väärtus ja seega on p_{O_2} tasakaalukonstantides K_{p_1} ja K_{p_2} võrdne.

Sel juhul

$$K_p = \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{p_{H_2O}\, p_{CO}}.$$

$$K_p = \frac{9{,}50 \cdot 10^{-11}}{8{,}65 \cdot 10^{-11}} = 1{,}105.$$

Selle reaktsiooni juures $K_c = K_p$.

Kui on teada tasakaalukonstandi arvuline väärtus ja lähtesegu koostis, saab arvutada tasakaalusegu koostist, reaktsiooni tulemusena tekkinud ainete hulki ja reaktsiooni saagist.

Näide 5. Segatakse 1,5 mooli H_2, 0,25 mooli I_2 ja 5 mooli HI 444 °C juures. Sel temperatuuril võrdub tasakaalukonstant 50-ga. Arvutada tasakaalusegu koostis.

Reaktsioon toimub võrrandi järgi

$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$$

Selles reaktsioonis $\Delta n = 0$ ja $K_c = K_p$. Tuletame K_c võrrandi üldkujul, lähtudes a moolist H_2, b moolist I_2 ja c moolist HI. Tähis-

tame tekkiva HI moolide arvu x-ga. Reaktsiooni võrrandi järgi võrduvad siis reageerinud H_2 ja I_2 moolide arvud $\frac{x}{2}$.

Koostame tabeli moolide arvu muutuste kohta reaktsiooni vältel.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
H_2	a	$a-\frac{x}{2}$
I_2	b	$b-\frac{x}{2}$
HI	c	$c+x$

Moodustame K_c avaldise.

$$K_c=\frac{(c+x)^2}{\left(a-\frac{x}{2}\right)\left(b-\frac{x}{2}\right)}.$$

Asetades võrrandisse ülesandele vastavad arvulised väärtused, saame:

$$50=\frac{(5+x)^2}{\left(1{,}5-\frac{x}{2}\right)\left(0{,}25-\frac{x}{2}\right)}.$$

Lahendamisel saame ruutvõrrandi

$$x^2-4{,}674x-0{,}5436=0.$$

Võrrandi lahendid on vastavalt

$$x=2{,}337\pm2{,}451.$$

$$x_1=4{,}788 \text{ mooli}, \quad x_2=-0{,}114 \text{ mooli}.$$

x_1 on antud juhul mõttetu, sest ei saa reageerida rohkem vesinikku ega joodi, kui oli lähtesegus.

Õige lahendus on $-0{,}114$ mooli, s. t. laguneb 0,114 mooli vesinikjodiidi.

Arvutame moolide arvud tasakaalusegus:

$$n_{H_2}=1{,}5 \quad +0{,}057=1{,}557 \text{ mooli}.$$

$$n_{I_2}=0{,}250+0{,}057=0{,}307 \quad \text{„}$$

$$n_{HI}=5{,}0 \quad -0{,}114=4{,}886 \quad \text{„}$$

Lahenduse õigsuse kontrollimiseks asetame leitud moolide arvud tasakaalukonstandi avaldisse ja arvutame selle arvulise väärtuse:

$$K_c = \frac{(4{,}886)^2}{1{,}557 \cdot 0{,}307} = 50.$$

Kui kontsentratsioonid on avaldatud SI-süsteemis $\left(\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3} = \right.$ $\left. = \frac{10^3 \text{ mool}}{10^3\ l}\right)$, siis ülesandes arvulised väärtused ei muutu.

Näide 6. NO_2 termiline dissotsiatsioon toimub võrrandi

$$2NO_2 \rightleftarrows O_2 + 2NO$$

järgi.

a. Koostada võrrandid K_c ja K_p arvutamiseks, lähtudes K_c puhul dissotsieeruva gaasi esialgsest moolide arvust n, süsteemi ruumalast V ja dissotsiatsiooniastmest α.

b. Arvutada NO_2 termilise dissotsiatsiooni aste ja tasakaalukonstantide K_c ja K_p väärtused 390° C juures, kui 1 liiter NO_2-st saadud tasakaalusegu kaalub 0,722 g (1-atm rõhu all).

c. Arvutada NO moolide arv, mis on vaja lisada antud reaktsioonisegule, et dissotsiatsiooniaste langeks samal temperatuuril 5 protsendini.

a. Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta reaktsiooni vältel. Kui igast moolist NO_2 dissotsieerub α, siis on n moolist NO_2-st tasakaalusegus järele jäänud $n(1-\alpha)$ mooli. Igast moolist NO_2-st tekib 1 mool NO-d ja $n\alpha$ moolist NO_2-st $n\alpha$ mooli NO-d. Üks mool hapnikku tekib kahest moolist NO_2-st, $n\alpha$ moolist NO_2-st tekib $\frac{n}{2}\alpha$ mooli O_2.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
NO_2	n	$n(1-\alpha)$
NO	0	$n\alpha$
O_2	0	$\frac{n}{2}\alpha$

Tasakaalukontsentratsioonid moolides liitri kohta ehk kilomoolides kuupmeetri kohta avaldame järgmiselt:

$$[NO_2] = \frac{n(1-\alpha)}{V}, \quad [NO] = \frac{n\alpha}{V}, \quad [O_2] = \frac{n\alpha}{2V}.$$

$$K_c = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{n^3\alpha^3}{2(1-\alpha)^2 V} \frac{\text{mooli}}{\text{liiter}}.$$

$$K_p = \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{NO_2}^2}.$$

Moolide üldarv tasakaalusegus

$$\Sigma n = n(1-\alpha) + n\alpha + \frac{n\alpha}{2} = n\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right).$$

Osarõhud on vastavalt

$$p_{NO_2} = \frac{1-\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} p, \quad p_{NO} = \frac{\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} p,$$

$$p_{O_2} = \frac{\alpha}{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)} p,$$

kus p tähistab süsteemi üldrõhku.

$$K_p = \frac{p\alpha^3}{2(1-\alpha)^2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}.$$

b. α arvutamiseks antud tingimustel arvestame, et n moolist NO_2-st tekib $n\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)$ mooli gaasisegu. Ideaalse gaasi võrrandi järgi

$$pV = n\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)RT = nRT + \frac{n\alpha}{2}RT$$

ehk $pV = inRT$, kus $i = 1 + (\nu - 1)\alpha$.
ν on molekulide arv, mis tekib lähteaine molekuli dissotsiatsioonil. Käesoleval juhul $\nu = 1{,}5$. n on NO_2 moolide arv $\frac{g}{M}$, kui me dissotsiatsiooni ei arvesta.

$$\alpha = 2\left(\frac{pV}{nRT} - 1\right) = 2\left(\frac{1 \cdot 1 \cdot 46{,}01}{0{,}722 \cdot 0{,}082 \cdot 663{,}2} - 1\right) = 2(1{,}17 - 1) = 0{,}34.$$

$$K_c = \frac{0{,}722(0{,}34)^3}{46{,}01 \cdot 2(0{,}66)^2 \cdot 1} = 7{,}02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mool}}{l}\left(\frac{\text{kmooli}}{\text{m}^3}\right).$$

$$K_p = \frac{1 \cdot 0{,}34^3}{2(1-0{,}34)^2(1+0{,}17)} = 3{,}82 \cdot 10^{-2} \text{ atm}.$$

K_p arvutamiseks võib kasutada ka seost

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 7{,}04 \cdot 10^{-4}(0{,}082 \cdot 663{,}2) = 3{,}82 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

või SI ühikutes

$$K_p = 7{,}04 \cdot 10^{-4} \cdot 8{,}3183 \cdot 10^3 \cdot 663{,}2 \frac{\text{kmool} \cdot \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{deg}}{\text{m}^3 \cdot \text{kmool} \cdot \text{deg}} = 3{,}88 \cdot 10^3 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}.$$

c. Koostame tabeli moolide arvu muutumise kohta.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
NO_2	a	$a(1-\alpha)$
NO	b	$a\alpha+b$
O_2	0	$\frac{a\alpha}{2}$

$$K_c = \frac{a\alpha(a\alpha+b)^2V^2}{2V\,V^2a^2(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha(a\alpha+b)^2}{2Va(1-\alpha)^2}.$$

$$a = \frac{0{,}722}{46{,}01} = 0{,}0157.$$

Asetame K_c avaldisse vastavad arvulised väärtused:

$$7{,}04 \cdot 10^{-4} = \frac{0{,}05(0{,}0157 \cdot 0{,}05+b)^2}{2 \cdot 1(1-0{,}05)^2 \cdot 0{,}0157}.$$

Arvutame b võrrandist

$$b^2+3{,}14 \cdot 10^{-2}b-7{,}96 \cdot 10^{-3}=0.$$

$$b = 7{,}48 \cdot 10^{-2} \text{ mooli.}$$

Näide 7. 323° K juures ja 0,344-atm rõhul on N_2O_4 dissotsieerunud 63%.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Arvutada N_2O_4 dissotsiatsiooniaste samal temperatuuril 1-atm rõhul.

Koostame tabeli:

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv pärast reaktsiooni
N_2O_4	1	$1-\alpha$
NO_2	0	2α

$$\Sigma n = 1-\alpha+2\alpha = 1+\alpha$$

Avaldame N_2O_4 ja NO_2 osarõhud moolmurdude abil.

$$p_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\, p, \quad p_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}\, p,$$

siis

$$K_p = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\, p = \frac{4 \cdot 0{,}63^2}{1-0{,}63^2} \cdot 0{,}344 = 0{,}906 \text{ atm.}$$

Leitud K_p väärtuse abil arvutame dissotsiatsiooniastme 1-atm rõhul.

$$0{,}906 = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot 1$$

$$0{,}906 - 0{,}906\alpha^2 - 4\alpha^2 = 0$$

$$\alpha^2 = \frac{0{,}906}{4{,}906}$$

$$\alpha = 0{,}43 \quad \text{ehk} \quad 43\%.$$

Üldrõhu tõstmisel nihkub tasakaal gaasiliste ainete moolide arvu vähenemise suunas, dissotsiatsiooni vähenemise suunas.

Näide 8. Arvutada tasakaalusegu koostis 1000° K juures reaktsioonile

$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

kui lähtesegus on CO ja H_2O ruumalad võrdsed. Kasutada näites 4 arvutatud tasakaalukonstanti.

Tasakaalusegu koostise arvutamiseks koostame tabeli. Gaasisegude koostist avaldatakse harilikult mooliprotsentides, mis võrduvad mahuprotsentidega.

Aine	Kontsentratsioon enne reaktsiooni mooli %	Kontsentratsioon tasakaalusegus mooli %
CO	50	$50-x$
H_2O	50	$50-x$
H_2	0	x
CO_2	0	x

Antud juhul

$$K_p = K_c = \frac{x^2}{(50-x)^2} = 1{,}105.$$

Arvutuse hõlbustamiseks võtame sellest võrrandist ruutjuure; siis

$$\frac{x}{50-x} = 1{,}05 \text{ ja } x = 0{,}256 \text{ ehk } x = 25{,}6\%.$$

Tasakaalusegu 1000° K juures koosneb seega 25,6% H_2, 25,6% CO_2, 24,4% CO ja 24,4% H_2O.

b. Reaktsiooni isoterm

Küsimustele, kas keemiline reaktsioon antud tingimustes üldse toimub ning missuguses suunas ja kui kaugele ta kulgeb, saab vastata, rakendades teist termodünaamika põhiseadust.

Enamik keemilisi reaktsioone viiakse läbi konstantsel rõhul ja temperatuuril, sellepärast vaatlemegi süsteeme peamiselt neis isobaarilis-isotermilistes tingimustes.

Teise termodünaamika põhiseaduse järgi

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S,$$

s. t. protsessi kogu energia (ehk entalpia) muutus ΔH, mis võrdub reaktsiooni isobaarilise soojusefektiga reaktsiooni täiesti mittepöörduval kulgemisel, koosneb vabast energiast ΔG, mis võib muutuda tööks, ja seotud energiast $T\Delta S$, mis saab eralduda ainult soojusena. ΔG on maksimaalne energiahulk, mida antud tingimustes saab üle viia kasulikuks tööks. Funktsiooni G, mille muutus võrdub tehtava maksimaalse kasuliku tööga, nimetatakse vabaks energiaks (Gibbsi vaba energia) või isobaariliseks potentsiaaliks. Gibbsi vaba energiat tähistatakse sageli Z-ga, mida tuleb käsiraamatute kasutamisel arvestada. Soojushulk, mida ka täiesti pöörduvalt läbiviidud protsessis ei saa üle viia tööks ($Q_{pöörd}$) võrdub absoluutse temperatuuri T ja süsteemi olekufunktsiooni entroopia muutuse ΔS korrutisega.

$$Q_{pöörd} = T\Delta S$$

Kui reaktsioon toimub konstantse ruumala ja temperatuuri juures (isohoorilis-isotermiliselt), siis kehtib seos

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S,$$

kus U on süsteemi siseenergia ja F vaba energia (Helmholtzi vaba energia) ehk isohooriline potentsiaal.

Vaba energia on samuti kui entalpia H ja entroopia S olekufunktsioon, s. t. tema muutuse suurus sõltub ainult süsteemi koostisest ja olekust alg- ja lõppolekus, mitte aga protsessi läbiviimise teest. Sellepärast saab keemilise reaktsiooni ΔG väärtust arvutada analoogiliselt ΔH arvutusega Hessi seaduse alusel:

reaktsiooni tagajärjel esinev vaba energia muutus on võrdne reaktsiooniproduktide tekkereaktsioonide vaba energia muutuste algebralise summaga, millest on lahutatud lähteainete tekkereaktsioonide vaba energia muutuste algebraline summa.

$$\Delta G^0 = \Sigma n \Delta G^0_{prod} - \Sigma n \Delta G^0_{lähte} \qquad (115)$$

Tabelites on antud ühendite tekkereaktsioonide ΔG^0 väärtused 298°K ja 1 atm ($1{,}0133 \cdot 10^5$ N/m^2) juures.

Iseenesest (spontaanselt) toimuvad protsessid kulgevad vaba energia vähenemise suunas. Nii saab ΔG märgi järgi otsustada reaktsiooni suuna üle, ΔG absoluutne suurus aga määrab reaktsiooni afiinsuse (ehk «liikumapaneva jõu»). Kui reaktsioon on saavutanud tasakaalu, siis on ΔG saavutanud neis tingimustes võimaliku minimaalse väärtuse ega muutu enam. Tasakaalus oleval süsteemil $\Delta G = 0$ (p ja T konstantsed) või $\Delta F = 0$ (v ja T konstantsed).

Vaba energia muutus ΔG termodünaamiliselt pöörduvale keemilisele reaktsioonile isobaarilistes tingimustes arvutatakse reaktsiooni isotermi võrrandist

$$\Delta G_T = RT\left(\ln \frac{p_I^l \, p_M^m}{p_A^a \, p_B^b} - \ln K_p\right), \qquad (116)$$

kus p tähistab vastavate ainete algrõhku enne reaktsiooni.

Isohooriliselt toimuva keemilise reaktsiooni puhul kehtib isotermi võrrand

$$\Delta F_T = RT\left(\ln \frac{[I]^l \, [M]^m}{[A]^a \, [B]^b} - \ln K_c\right), \qquad (116a)$$

kus kontsentratsioonid tähistavad algkontsentratsiooni enne reaktsiooni.

Kui nende võrrandite abil arvutatud ΔG või ΔF väärtused on negatiivsed, siis kulgeb reaktsioon antud algkontsentratsioonide juures pärisuunaliselt paremale; positiivne ΔG või ΔF väärtus näitab, et reaktsioon saab iseendast kulgeda vaid vastassuunaliselt vasakule. Kui ΔG või ΔF võrduvad nulliga, siis on süsteem tasakaalus, s. t. lähtekontsentratsioonid võrduvad tasakaalukontsentratsioonidega.

Erinevate keemiliste reaktsioonide võimet iseendast kulgeda, nende standardafiinsust, võrreldakse lähtesegu standardtingimustes, kus reaktsiooni algul lähteainete ja reaktsiooniproduktide kontsentratsioonid on kõik 1 $\frac{\text{mool}}{l}$ $\left(\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3}\right)$ või kõik osarõhud on 1 atm $\left(1{,}0133 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)$.

Standardtingimustes saab kirjutada reaktsiooni isotermi kujul

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p, \tag{117}$$

kui rõhud on avaldatud atmosfäärides.

$$\Delta F_T^\circ = -RT \ln K_c. \tag{117a}$$

Tabelites on antud tekkereaktsioonide ΔG_{298}° väärtused. Nendest ΔG_T° väärtustest saame temperatuuril T arvutada K_p väärtused, milles rõhud on avaldatud atmosfäärides:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{2{,}303\ RT}.$$

Kui rõhk on avaldatud atmosfäärides ja ΔG^0 kaloreis, siis

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{4{,}575\ T}. \tag{118}$$

Kui ΔG° on avaldatud džaulides, siis

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{19{,}148\ T}. \tag{118a}$$

Näide 9. Kas on võimalik valmistada 25° C juures metanooli vesinikust ja süsinikoksiidist?

Metanool tekib järgmise võrrandi järgi:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH_{(v)}$$

Käsiraamatust [9] leiame ΔG_{298}° väärtused CO ja $CH_3OH_{(v)}$ jaoks ning arvutame neist reaktsiooni standardse vaba energia muutuse.

$$\Delta G_r^\circ = \Delta G_{CH_3OH_{(v)}}^\circ - \Delta G_{CO}^\circ - \Delta G_{H_2}^\circ =$$

$$= -39730 - (+32810) - 0 = -6933 \text{ cal.}$$

$$\lg K_p = -\frac{-6933}{2{,}303 \cdot 1{,}987 \cdot 298} = 5{,}07.$$

$$K_p = 1{,}2 \cdot 10^5.$$

ΔG_r° negatiivne väärtus ja K_p suur väärtus näitavad, et reaktsioon kulgeb paremale, s. t. antud tingimustes saab neist lähteainetest valmistada metanooli.

Üle minnes SI-mõõdusüsteemile, arvutame aga isotermi järgmiselt.

Näiteks on reaktsioonile

$$2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O_{(g)}$$

$\Delta n=-1$ ja

$$K_p=\frac{p^2_{H_2O}}{p^2_{H_2}p_{O_2}}\ \text{atm}^{-1}.$$

Asendades 1 atm $=1{,}0133\cdot 10^5\ \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$-ga, tähistame tasakaalukonstandi K_p'-ga.

$$K_p'=K_p\cdot(1{,}0133\cdot 10^5)^{-1}\left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)^{-1}.$$

Standardafiinsuse ΔG° arvutamiseks saame järgmise avaldise:

$$\Delta G_T^\circ=-RT\ln K_p=-RT\ln K_p'(1{,}0133\cdot 10^5)^{-\Delta n}=$$
$$=\Delta nRT\ln 1{,}0133\cdot 10^5-RT\ln K_p'=$$
$$=8{,}3143\cdot 2{,}303\cdot 5{,}0057\,\Delta nT-RT\ln K_p'.$$
$$\Delta G_T^\circ=95{,}728\,\Delta nT-RT\ln K_p'. \qquad \textbf{(117b)}$$

298° K juures kehtib võrrand

$$\Delta G_{298}^\circ=2{,}852\cdot 10^4\Delta n-5{,}699\cdot 10^3\lg K_p'.$$

Näide 10. Reaktsioonile

$$H_2+I_2 \rightleftarrows 2HI$$

on 693° K juures tasakaalukonstant 50. Kas vesinikjodiid tekib või laguneb, kui reaktsioonist osavõtvate ainete algkontsentratsioonid on järgmised:

Nr.	$[H_2]\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3}$	$[I_2]\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3}$	$[HI]\frac{\text{kmool}}{\text{m}^3}$
1	2	5	10
2	1,5	0,25	5
3	1,0	2	10

Reaktsiooni isotermi võrrandi abil arvutatud ΔG märgi abil saab määrata iseenesest kulgeva protsessi suuna. Antud juhul

$\Delta n=0$, $K_p=K_c$. Et kontsentratsioon on antud kilomoolides, siis R on kJ-des.

1. $\Delta G_1=RT\left(\ln\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}-\ln K_p\right)=8{,}3143\cdot 10^3\cdot 693\cdot 2{,}3\left(\lg\frac{10^2}{2\cdot 5}-\right.$
$\left.-\lg 50\right)=-9{,}264\cdot 10^6$ J.

2. $\Delta G_2=8{,}3143\cdot 10^3\cdot 693\cdot 2{,}3\left(\lg\frac{5^2}{1{,}5\cdot 0{,}25}-\lg 50\right)=+1{,}67\cdot 10^6$ J.

3. $\Delta G_3=8{,}3143\cdot 10^3\cdot 693\cdot 2{,}3\left(\lg\frac{10^2}{2\cdot 1}-\lg 50\right)=0$.

Esimesel juhul tekib vesinikjodiid, sest $\Delta G<0$, teisel — vesinikjodiid laguneb, sest $\Delta G>0$, ning kolmandal juhul on reaktsioon tasakaalus ($\Delta G=0$).

c. Tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist

Reaktsiooni tasakaalukonstant sõltub temperatuurist. Isobaarilistes tingimustes kehtib võrrand

$$\frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{119}$$

mida nimetatakse reaktsiooni i s o b a a r i k s.

Kui reaktsioon toimub konstantse ruumala juures, saame võrrandi

$$\frac{d\ln K_c}{dT}=\frac{\Delta U}{RT^2}, \tag{119a}$$

mida nimetatakse reaktsiooni i s o h o o r i k s.

Reaktsiooni soojusefektide ΔH ja ΔU märgist oleneb tuletise $\frac{d\ln K}{dT}$ märk neis võrrandeis. Kui $\Delta H>0$, s. t. reaktsioon on endotermiline, siis on ka tuletise märk positiivne ja tasakaalukonstant suureneb temperatuuri tõusuga ning reaktsiooni tasakaal nihkub paremale. Kui $\Delta H<0$, s. t. reaktsioon on eksotermiline, siis on ka tuletise märk negatiivne ja tasakaalukonstant väheneb temperatuuri tõusuga ning reaktsiooni tasakaal nihkub vasakule. Kui $\Delta H=0$, siis tasakaalukonstant temperatuurist ei sõltu.

Kõige lihtsamal juhul võib oletada, et väikeses temperatuurivahemikus ei sõltu ΔH temperatuurist. Sel juhul saame pärast isobaari võrrandi integreerimist määramata integraali

$$\ln K_p=-\frac{\Delta H}{RT}+B \tag{120}$$

ning radades T_1-st kuni T_2-ni integreerides võrrandi

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}=\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right). \qquad (120a)$$

Sellest avaldisest saab arvutada K_{p_2} väärtuse, kui on teada K_{p_1} ja ΔH väärtused. Kui katseliselt on määratud K_p väärtused vähemalt kahel temperatuuril, saab isobaari võrrandist arvutada ΔH antud temperatuurivahemikus.

Näide 11. Kaltsiumkarbonaadi dissotsiatsioonil

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO+CO_2$$

leiti katseliselt järgmised CO_2 rõhud:

1154° K 603 torri,
1167° K 716 torri.

Arvutada $CaCO_3$ dissotsiatsioonisoojus ja temperatuur, mille juures dissotsiatsioonirõhk on 760 torri (dissotsiatsioonitemperatuur).

Süsteemis on CO_2 ainuke gaasiline komponent, sellepärast

$$K_p=p_{CO_2}.$$

Dissotsiatsioonisoojuse arvutamiseks kasutame reaktsiooni isobaari võrrandit integreeritud kujul:

$$\ln\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}=\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{T_2-T_1}{T_2T_1}\right),$$

millest avaldame ΔH:

$$\Delta H=\frac{4{,}575\cdot 1154\cdot 1167\ \lg\frac{716}{603}}{13}=35350\ \frac{\text{cal}}{\text{mool}}.$$

$CaCO_3$ dissotsiatsioonitemperatuuri arvutamiseks kasutame arvutatud ΔH väärtusi ja ühe teise temperatuuri juures määratud CO_2 rõhku.

$$T_2=\frac{\Delta H}{\frac{\Delta H}{T_1}-4{,}575\ \lg\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}}=\frac{35350}{\frac{35350}{1167}-4{,}575\ \lg\frac{716}{760}}=1171°\text{ K}.$$

Näide 12. Missugusel temperatuuril on 1-atm rõhu all 50% tsükloheksaanist muundunud benseeniks?

$$C_6H_{12(g)} \rightleftarrows C_6H_{6(g)} + 3H_{2(g)}$$

Selle reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuuriolenevus on antud järgmise võrrandiga:

$$\lg K_p = -\frac{51500}{4{,}575\,T} + 20{,}69.$$

Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta reaktsioonis.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
C_6H_{12}	100	$100-x$
C_6H_6	0	x
H_2	0	$3x$

$$\Sigma n = 100 + 3x$$

$$K_p = \frac{p_{C_6H_6}\, p^3_{H_2}}{p_{C_6H_{12}}}.$$

$$p_{C_6H_{12}} = \frac{100-x}{100+3x}\,p, \quad p_{C_6H_6} = \frac{x}{100+3x}\,p, \quad p_{H_2} = \frac{3x}{100+3x}\,p.$$

$$K_p = \frac{27x^4p^3}{(100+3x)^3(100-x)}.$$

Kui $x=50$, siis tasakaalukonstant

$$K_p = \frac{27 \cdot 50^4 \cdot 1}{250^3 \cdot 50} = 0{,}216 \text{ atm}^3.$$

$$\lg K_p = \bar{1}{,}335 = -0{,}665.$$

Asetame saadud $\lg K_p$ väärtuse tasakaalukonstandi temperatuuriolenevuse võrrandisse ja arvutame sealt T:

$$-0{,}665 = -\frac{51500}{4{,}575\,T} + 20{,}69.$$

$$21{,}355\,T = 11230.$$

$$T = 527^\circ \text{K}.$$

Kui on teada kõigi reaktsioonist osavõtvate ainete moolsoojuste temperatuuriolenevused astmeridade kujul, saab integreeritud

Kirchhoffi võrrandi (100a) abil avaldada reaktsiooni soojusefekti temperatuuri funktsioonina:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \frac{1}{3}\Delta c T^3 - \frac{\Delta c'}{T}.$$

Asetame ΔH_T avaldise isobaari diferentsiaalvõrrandisse ja saame integreerimise tulemusena avaldise

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R}\ln T + \frac{\Delta b}{2R}T + \frac{\Delta c}{6R}T^2 + \frac{\Delta c'}{2RT^2} + I. \qquad (121)$$

Üle minnes kümnendlogaritmidele ja võttes R väärtuseks 8,3143 J/deg·mool ning avaldades ΔH_0 džaulides ja moolsoojused J/deg·moolides, saame:

$$\lg K_p = \frac{\Delta H_0}{19{,}148\ T} + \frac{\Delta a \lg T}{8{,}3143} + \frac{\Delta b}{2 \cdot 19{,}148}T + \frac{\Delta c}{6 \cdot 19{,}148}T^2 + \frac{\Delta c'}{2 \cdot 19{,}148} + I'. \qquad (121a)$$

Kui R väärtuseks võtta 1,987 $\frac{\text{cal}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$ ja ΔH_0 avaldada kaloreis ning moolsoojused $\frac{\text{cal}}{\text{deg} \cdot \text{mool}}$, siis saame:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{4{,}575\ T} + \frac{\Delta a \lg T}{1{,}987} + \frac{\Delta b}{2 \cdot 4{,}575} + \frac{\Delta c}{6 \cdot 4{,}575}T^2 + \frac{\Delta c'}{2 \cdot 4{,}575}T^{-2} + I''. \qquad (121b)$$

Arvestades, et $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, saame võrrandist (121) arvutada sõltuvuse $\Delta G_T^0 = f(T)$.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3 - \frac{\Delta c'}{2T} + IT. \qquad (122)$$

Integreerimiskonstandi I arvuline väärtus oleneb ühikute valikust. I leidmiseks Nernsti soojusteoreemi rakendamata peab teada olema vähemalt üks katseliselt määratud K_p väärtus.

Näide 13. Leida võrrandid $\Delta G^\circ = f(T)$ ja $\lg K_p = f(T)$ reaktsioonile

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$$

kui K_p 1000 °K juures on 26,56 atm², $\Delta H_{298} = 49271$ cal ja reageerivate ainete moolsoojuste temperatuuri-

olenevused on antud võrranditega

$$C_p^{CO} = 6{,}25 + 2{,}091 \cdot 10^{-3} T - 0{,}459 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \frac{\text{cal}}{\text{deg} \cdot \text{mool}},$$

$$C_p^{H_2} = 6{,}88 + 0{,}066 \cdot 10^{-3} T + 0{,}279 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{„} \quad ,$$

$$C_p^{CH_4} = 3{,}422 + 17{,}845 \cdot 10^{-3} T - 4{,}165 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{„} \quad ,$$

$$C_p^{H_2O} = 7{,}219 + 2{,}374 \cdot 10^{-3} T + 0{,}267 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{„} \quad .$$

Arvutame moolsoojuste muutuse reaktsiooni tagajärjel:

$$\Delta C_p = C_p^{CO} + 3C_p^{H_2} - C_p^{CH_4} - C_p^{H_2O} =$$
$$= 16{,}249 - 17{,}930 \cdot 10^{-3} T + 4{,}276 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Kirchhoffi võrrandi alusel (100a)

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - \Delta a T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{3} T^3 = 49271 - 16{,}249 \cdot 298 +$$
$$+ 17{,}930 \cdot 10^{-3} \frac{298^2}{2} - 4{,}276 \cdot 10^{-6} \frac{298^3}{3} = 45185 \text{ cal.}$$

$$\Delta G_T^0 = 45185 - 16{,}249\, T \ln T + 8{,}965 \cdot 10^{-3} T^3 - 0{,}712 \cdot 10^{-6} T^2 + IT.$$

Asetame sellesse võrrandisse $\Delta G_{1000}^0 = -6517$ cal, mille arvutasime K_p-st 1000 °K juures, ja arvutame integreerimiskonstandi I.

$$I = 52{,}307.$$

Lõplikul kujul on $\Delta G_T^0 = f(T)$ antud võrrandiga

$$\Delta G_T^0 = 45185 - 37{,}42\, T \lg T + 8{,}965 \cdot 10^{-3} T^2 - 0{,}712 \cdot 10^{-6} T^2 + 52{,}307\, T.$$

$$\lg K_p = -\frac{9876{,}4}{T} + 8{,}1794 \lg T - 1{,}9596 \cdot 10^{-3} T +$$
$$+ 0{,}1556 \cdot 10^{-6} T^2 - 11{,}433.$$

Näide 14. Reaktsiooni

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$$

tasakaalukonstandi saab avaldada järgmise võrrandiga:

$$\lg K = \frac{9586}{T} - 0{,}44 \lg T + 2{,}16.$$

Leida reaktsiooni soojusefekt 1000 °K juures.

Et $\frac{d \lg K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{2{,}3 RT^2}$,

siis peame ΔH leidmiseks diferentseerima võrrandit $\lg K_p = f(T)$ temperatuuri järgi ja saadud tuletise korrutama 2,3 RT^2-ga.

$$\frac{d \lg K}{dT} = -\frac{9586}{T^2} - \frac{0{,}44}{2{,}3\,T}.$$

$$\Delta H = -2.3R \cdot 9586 - 0{,}44\,RT = -19{,}15 \cdot 9586 - 0{,}44 \cdot 8314{,}3 =$$
$$= -179{,}89 \text{ kJ } (-43{,}0 \text{ kcal}).$$

d. Tasakaalukonstandi arvutamine termodünaamilistest tabeliandmetest

1. *Tasakaalukonstandi arvutamine ainete tekkeentalpia ja absoluutse entroopia abil*

Reaktsioonidele, mille tasakaalukonstante pole katseliselt määratud, saab neid arvutada, kui on teada kõikide reaktsioonist osavõtvate ainete tekkeentalpiad ΔH_i ning nende absoluutsed entroopiad S_i, mida arvutatakse nende moolsoojuste temperatuuriolenevustest. Sellepärast on ainetel, mille absoluutsed entroopiad on arvutatud, teada ka moolsoojuste temperatuuriolenevused $C_{p_i} = f(T)$.

Tasakaalukonstante arvutatakse isobaarilisest potentsiaalist võrrandi (118) järgi. ΔG_T^0 arvutamiseks kasutame Gibbsi-Helmholtzi võrrandit.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S^0. \qquad \textbf{(123)}$$

ΔH ja ΔS temperatuuriolenevust väljendavad võrrandid

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT,$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT.$$

ΔH_{298} ja ΔS_{298} on vastavalt reaktsioonist osavõtvate ainete standardsete tekkeentalpiate algebraliste summade vahed ja absoluutsete entroopiate algebraliste summade vahed. Asetades need avaldised ΔG_T^0 võrrandisse, saame:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p}{T} \, dT + \int_{298}^{T} \Delta C_p \, dT. \qquad \textbf{(124)}$$

Sellest avaldisest võib olenevalt vajadusest ΔG_T^0 arvutada kas suurema või väiksema täpsusega. Hindamiseks, kas antud reakt-

sioon valitud temperatuuril üldse toimub, piisab harilikult ligikaudsest arvutusest.

I lähenduses võib arvestada $\Delta C_p = 0$,

sel juhul $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$. (125)

II lähenduses võetakse $\Delta C_p = \text{const} = a = \Delta C_{p_{298}}$,

sel juhul

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - aT \ln \frac{T}{298} + aT - 298a =$$

$$= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - aT \left(\ln \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} \right). \quad (126)$$

Sulgudes olevat avaldist tähistatakse M_0-ga ning selle väärtused mitmesugustele temperatuuridele leiame käsiraamatust [9]. ΔC_p täpse temperatuuriolenevuse rakendamiseks arvutasid Tjomkin ja Schwartzmann integreeritud võrrandi (124) tegurid M_i mitmesuguste temperatuuriastmete jaoks ning said üldise avaldise

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}). \quad (127)$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298{,}15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298{,}15^n}{n} \quad (\text{kui } n \neq 0). \quad (128)$$

Tegurite M_n väärtused on antud käsiraamatus [9] ning nad hõlbustavad ΔG_T^0 arvutamist.

Näide 15. Arvutada 500° K juures $\Delta G°$ ja K_p NH_3 tekkereaktsioonile I ja II lähendusmeetodi ning Tjomkini-Schwartzmanni meetodi järgi.

Käsiraamatust [9] leiame järgmised andmed:

Aine	ΔH_{298} cal	S_{298} $\frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}}$	$C_{p_{298}}$	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
			$\frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}}$			
N_2	0	45,767	6,960	6,66	1,02	—
H_2	0	31,211	6,892	6,947	−0,199	0,4808
NH_3	−11040	46,01	8,523	6,189	7,887	−0,728

Reaktsioon toimub võrrandi järgi

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 \rightleftarrows NH_3$$

I lähendus: $\Delta G^0_{500} = \Delta H_{298} - 500 \cdot \Delta S_{298} =$
$= -11040 - 500(-23{,}69) = 800$ cal.

$$\lg K_p = -\frac{800}{4{,}575 \cdot 500} = -0{,}348 = \bar{1}{,}652.$$

$$K_p = 0{,}45 \text{ atm}^{-1}.$$

II lähendus: $M_0 = 0{,}1133$.

$$\Delta G^0_{500} = -11040 - 500(-23{,}69) - (-5{,}295 \cdot 500 \cdot 0{,}1133) = 1102 \text{ cal.}$$

$$K_p = 0{,}33 \text{ atm}^{-1}.$$

Tjomkini-Schwartzmanni meetod: tabelist leiame, et

$$M_0 = 0{,}1133,\ M_1 = 40{,}7,\ M_2 = 1{,}49 \cdot 10^4.$$

Andmetest arvutame:

$$\Delta a = -7{,}5612,\ \Delta b = 7{,}677 \cdot 10^{-3},\ \Delta c = -1{,}4492 \cdot 10^{-6}.$$

$$\Delta G^0_{500} = -11040 + 500 \cdot 23{,}69 - 500(-7{,}5612 \cdot 0{,}1133) +$$
$$+ 7{,}677 \cdot 10^{-3} \cdot 40{,}7 + (-1{,}4492 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}49 \cdot 10^4) = 1078 \text{ cal.}$$

$$\lg K_p = -\frac{1078}{4{,}575 \cdot 500} = -0{,}471 = \bar{1}{,}529.$$

$$K_p = 0{,}34 \text{ atm}^{-1}.$$

Arvutustest on näha, et kui ei ole nõutav väga suur täpsus, piisab K_p arvutamiseks II lähenduse täpsusest.

2. *Tasakaalukonstandi arvutamine spektroskoopiliste ja kalorimeetriliste andmete alusel*

Spektroskoopiliste ja kalorimeetriliste katseandmete alusel saadud süsteemi oleku summast on arvutatud $\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}$ ja ΔH°_0 väärtused ning koostatud vastavad tabelid. Rõhu 1 atm (ülemine indeks o) ja 0 °K juures (alumine indeks o) kehtib

$$\Delta U^\circ_0 = \Delta H^\circ_0.$$

Võime kirjutada:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ + (-\Delta H^\circ_0 + \Delta H^\circ_0).$$

Pärast jagamist T-ga saame:

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = \Delta\left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right) + \frac{\Delta H^\circ_0}{T}. \qquad \textbf{(129)}$$

Võrrandist

$$\frac{\Delta G^\circ}{T} = -R \ln K_p \text{ saame avaldise}$$

$$R \ln K_p = -\left(\Delta \frac{G^\circ - H_o^\circ}{T} + \frac{\Delta H_o^\circ}{T}\right). \qquad (130)$$

Seda meetodit saab kasutada tasakaalukonstantide arvutamiseks neile reaktsioonidele, mille kõikide osavõtvate ainete jaoks leiduvad tabelis vajalikud andmed.

Näide 16. Arvutada tasakaalukonstant reaktsioonile

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$$

400 °K juures $\frac{G^\circ - H_o^\circ}{T}$ ja ΔH_o° tabeliandmete alusel.

Käsiraamatust [9] leiame järgmised andmed:

Aine	$\frac{G^\circ - H_o^\circ}{T}$ $\frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}}$	ΔH_o° $\frac{\text{kcal}}{\text{mool}}$
CO	−47,271	−27,202
Cl_2	−53,614	0
$COCl_2$	−70,82	−52,050

$$\Delta\left(\frac{G^\circ - H_o^\circ}{T}\right) = -70{,}82 + 53{,}614 + 47{,}271 = 30{,}07 \frac{\text{cal}}{\text{mool}}.$$

$$\Delta H_o^\circ = -52050 - (-27202) = -24848 \frac{\text{cal}}{\text{mool}}.$$

$$\lg K_p = -\frac{1}{4{,}575}\left(30{,}07 - \frac{24848}{400}\right) = \frac{0{,}99}{4{,}575} = 0{,}2160.$$

$$K_p = 1{,}644 \text{ atm}^{-1}.$$

ÜLESANDED

841. Missugune väärtus peab olema tasakaalukonstandil reaktsioonile

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

juhul, kui reageerib 80% SO_2 lähtesegust, mis sisaldab 20 mahuprotsenti SO_2 ja 80 mahuprotsenti O_2? Üldrõhk on 1 atm $\left(1{,}0133 \cdot 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)$.

842. Reaktsiooni

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

tasakaalukonstant on 717 °K juures 46,7. 1 mool HI kuumutatakse 717 °K-ni. Kui palju HI laguneb?

843. Reaktsiooni

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$$

tasakaalukonstant K_c on 373 °K juures 9,25 $\left(\frac{\text{mooli}}{l}\right)^{-1}$. Arvutada SO_2Cl_2 kontsentratsioon tasakaalusegus, kui SO_2 ja Cl_2 lähtekontsentratsioonid võrduvad:

a) $[SO_2] = [Cl_2] = 1\,\frac{\text{mool}}{l}$,

b) $[SO_2] = 1\,\frac{\text{mool}}{l}$, $[Cl_2] = 2\,\frac{\text{mooli}}{l}$.

844. Reaktsiooni

$$Br_2 \rightleftarrows 2Br$$

tasakaalukonstant K_p on 2000° K juures 4,27 atm. Arvutada, mitu protsenti Br_2 on dissotsieerunud sel temperatuuril, kui üldrõhk on 10 atm.

845. Reaktsioonile

$$SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2$$

määrati 1-atm rõhul 375 °K juures dissotsiatsiooniaste, mis võrdub 83,6%. Arvutada sulfonüülkloriidi dissotsiatsiooniaste samal temperatuuril 10-atm rõhu all.

846. Reaktsioonis

$$3Fe + 4H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4H_2$$

on veeauru algrõhk $1{,}3325 \cdot 10^5\,\frac{N}{m^2}$. Pärast tasakaalu saavutamist 473 °K juures tekkinud H_2 osarõhk on $1{,}2717 \cdot 10^5\,\frac{N}{m^2}$.

Arvutada H_2 saagis, kui anumasse ruumalaga 2 liitrit, mis sisaldab metallilist rauda, lasta veeaur rõhu all $3{,}0399 \cdot 10^5\,\frac{N}{m^2}$ 473 °K juures.

847. Kinnises anumas, mille ruumala on 1000 liitrit, kuumutatakse 746 g joodi 16,2 g vesinikuga kuni 693 °K-ni. Tasakaalusegus on 721 g vesinikjodiidi. Kui palju tekib vesinikjodiidi, kui lähtesegule lisatakse 100 g joodi ja 5 g vesinikku?

848. Temperatuuril 823 °K ja 1-atm rõhul on fosgeeni dissotsiatsiooniaste süsinikoksiidiks ja klooriks 77%. Arvutada K_p ja K_c reaktsioonile

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2.$$

849. Ühe mooli HCl segamisel 0,48 mooli O_2-ga tekkis 0,402 mooli kloori. Süsteemi rõhk on 1 atm ja temperatuur 659 °K. Arvutada K_p reaktsioonile

$$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$$

850. Arvutada tasakaalukonstant 298 °K juures reaktsioonile

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \rightleftarrows Al_2(SO_4)_3$$

kui vastavate ainete tekkereaktsioonide standardse vaba energia muutused on järgmised:

Reaktsioon	ΔG^o_{298} $\frac{kcal}{mool}$
$2Al + \frac{3}{2} O_2 = Al_2O_3$	−376,77
$S + \frac{3}{2} O_2 = SO_3$	− 88,52
$2Al + S + 6O_2 = Al_2(SO_4)_3$	−738,99

851. Reaktsioonile

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

on tasakaalukonstant 703 °K juures 52,5. Arvutada tasakaalusegu koostis sel temperatuuril, kui lähtesegus oli 4 mooli I_2 ja 3 mooli H_2.

852. Missugune peab olema süsteemi üldrõhk, et Br_2 dissotsieeruks aatomaarseks broomiks 10% 2000°K juures? $K_p = 4{,}27$ atm.

853. Reaktsiooni

$$Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$$

tasakaalukonstant K_p on 2000 °K juures 3,60 atm. Arvutada, mitu protsenti Cl_2 on dissotsieerunud sel temperatuuril 1-atm rõhul.

854. Reaktsiooni

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$$

tasakaalukonstant 863 °K juures on 0,0245 atm. Leida gaasisegu koostis sel temperatuuril 0,1-atm rõhul.

855. Rõhul 1 atm ja temperatuuril 384 °K täidab 18,4 g N_2O_4 12,14 *l*. N_2O_4 dissotsieerub võrrandi

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

järgi.

Arvutada N_2O_4 dissotsiatsiooniaste, K_c ja K_p ning määrata reaktsiooni suund segus, mis sisaldab liitris 0,01 mooli N_2O_4 ja 0,50 mooli NO_2.

856. Liitrises kinnises anumas on 0,99 g fosgeeni 873 °K juures. Üldrõhk on 1,36 atm. Fosgeen dissotsieerub võrrandi

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$$

järgi.

Leida tasakaalukonstant K_c ja arvutada, mitu grammi CO on tarvis lisada antud reaktsioonianumasse, et alandada fosgeeni dissotsiatsiooniastet 10 protsendini.

857. Kui reageerivad 1 mool etanooli ja 1 mool etaanhapet, siis on tasakaalu puhul tekkinud 298 °K juures $\frac{2}{3}$ mooli estrit ja $\frac{2}{3}$ mooli vett.

a. Arvutada reaktsiooni tasakaalukonstant K_c.
b. Mitu mooli saadakse etaanhapet, kui sama temperatuuri juures 1 mool estrit reageerib 1 mooli veega?
c. Mitu mooli estrit on tasakaalusegus, kui lähtuda 5 moolist etanoolist ja 1 moolist etaanhappest?

858. Arvutada tasakaalukonstant standardtingimustes reaktsioonile

$$CdO_{(t)} + H_2S_{(g)} \rightleftarrows CdS_{(t)} + H_2O_{(v)}$$

kui vastavate ainete tekkereaktsioonide vaba energia muutused on järgmised:

Aine	ΔG°_{298} kcal/mool
$CdO_{(t)}$	−53,79
$H_2S_{(g)}$	− 7,892
$CdS_{(t)}$	−33,6
$H_2O_{(v)}$	−56,69

859. Arvutada tasakaalukonstant standardtingimustes reaktsioonile

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$$

mis toimub gaasi faasis. Vastavate ainete tekkereaktsioonide vaba energia muutused on järgmised:

Aine	ΔG°_{298} kcal/mool
CO	−32,804
Cl_2	0
$COCl_2$	−50,31

860. Missuguses suunas toimub reaktsioon

$$PCl_5 \rightleftarrows Cl_2 + PCl_3$$

298 °K juures, kui lähtesegus on komponentide osarõhud järgmised: $p_{PCl_5} = 0{,}05$ atm, $p_{PCl_3} = 0{,}1$ atm ja $p_{Cl_2} = 0{,}2$ atm. Nende ainete tekkereaktsioonide vabad energiad on järgmised:

Aine	ΔG°_{298} $\frac{\text{kcal}}{\text{mool}}$
PCl_5	−77,59
PCl_3	−68,42

861. Missugusel temperatuuril on SO_3 saagis 90% reaktsiooni

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

järgi, kui lähtegaasis on 6% SO_2 ja 12% O_2? Rõhk on 1 atm.

Reaktsiooni tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist on antud järgmise võrrandiga:

$$\lg K_p = \frac{4940}{T} - 4{,}677.$$

862. Reaktsioonile

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$$

leiti katseliselt järgmised tasakaalukonstantide väärtused:

973 °K	$K_p = 0{,}195$ atm^{-1}
1023 °K	$K_p = 0{,}1175$ „

Arvutada reaktsiooni entalpia selles temperatuurivahemikus.

863. Fosgeeni dissotsiatsiooniaste klooriks ja süsinikoksiidiks on 1-atm rõhu all 573 °K juures 3,9% ja 773 °K juures 55%. Arvutada fosgeeni dissotsiatsiooniaste 673 °K juures sama rõhu all.

864. Reaktsioonile

$$4MnO_2 \rightleftarrows 2Mn_2O_3 + O_2$$

leiti katseliselt 836 °K juures $p_{O_2} = 569{,}9$ torri ja 791 °K juures $p_{O_2} = 194{,}0$ torri.

Leida võrrandi $\lg K_p = \frac{A}{T} + B$ konstandid ja arvutada hapniku rõhud 818 °K ja 848 °K juures.

865. Arvutada reaktsioonile

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3$$

K_p 700 °K juures, kui on teada, et 500 °K juures $K_p = 2{,}138 \cdot 10^5$ ja reaktsiooni entalpia selles temperatuurivahemikus on 23400 cal.

866. Arvutada 2-kloropropaani saagis reaktsiooni

$$CH_3 - CH = CH_2 + HCl \rightleftarrows CH_3 - CHCl - CH_3$$

järgi 1-atm rõhul 323 °K ja 473 °K juures, kui lähteainete moolide vahekord on 1 : 1 ja teada on järgmised tabeliandmed:

Aine	ΔH_{298} cal/mool	S_{298} cal/mool · deg	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
			cal/mool · deg		
Propeen	4956	64,0	3,25	45,116	—137,4
Vesinikkloriid	—22060	44,46	6,64	0,959	— 0,057
2-kloropropaan	—31200	70,5	4,49	63,46	—22,53

	M_0	M_1	M_2
323 °K	0,0032	1,0	300
473 °K	0,0919	32,4	11500

867. Arvutada reaktsioonile

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

K_p 1000 °K juures ja $K_p = f(T)$. 298 °K juures on selle reaktsiooni tasakaalukonstant $1{,}52 \cdot 10^5$, $\Delta H_{298} = -9838$ cal.

$$C_p^{CO} = 6{,}3424 + 1{,}8363 \cdot 10^{-3} T - 0{,}2801 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{H_2O} = 7{,}219 + 2{,}374 \cdot 10^{-3} T + 0{,}267 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{CO_2} = 6{,}396 + 10{,}100 \cdot 10^{-3} T - 3{,}405 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p^{H_2} = 6{,}9469 - 0{,}1999 \cdot 10^{-3} T + 0{,}4808 \cdot 10^{-6} T^2.$$

868. Reaktsioonile

$$NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2} O_2$$

määrati 663 °K ja 1-atm rõhu juures dissotsiatsiooniaste $\alpha_1 = 0{,}35$ ja 763 K juures $\alpha_2 = 0{,}55$. Leida reaktsiooni entalpia ΔH.

869. Vee aururõhk süsteemi kohal, mis koosneb $BaCl_2 \cdot H_2O$ ja $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ segust, on 28,85 °C juures 7,125 torri ja 31,65 °C juures 8,495 torri. Leida $BaCl_2 \cdot H_2O$ hüdratatsioonisoojus $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ks.

870. Reaktsioonile

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

on määratud järgmised K_p väärtused:

T °K	273	291,3	317,9	346,6	372,8
K_p	$1{,}54 \cdot 10^{-2}$	$7{,}26 \cdot 10^{-1}$	$8{,}03 \cdot 10^{-1}$	3,38	13,42

Koostada graafik $\log K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ja leida graafiliselt temperatuur, mille juures N_2O_4 on dissotsieerunud 50%.

871. Rõhul 1 atm on PCl_5 dissotsiatsiooniaste võrrandi

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

järgi 0,485 473 °K juures ja 0,8 temperatuuril 523 °K. Leida reaktsiooni entalpia ΔH selles temperatuurivahemikus.

872. Arvutada tasakaalukonstant 600 °K juures reaktsioonile

$$C_3H_6 + H_2 \rightleftarrows C_3H_8$$

kui on teada järgmised tabeliandmed:

Aine	$\frac{G^\circ - H^\circ_0}{600}$ $\frac{\text{cal}}{\text{mool} \cdot \text{deg}}$	ΔH°_0 $\frac{\text{cal}}{\text{mool}}$
C_3H_8	−63,130	−19440
C_3H_6	−63,300	8580
H_2	−29,203	0

873. Arvutada tasakaalukonstant 1000 °K juures reaktsioonile

$$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO_2$$

kui on antud järgmised tabeliandmed:

Aine	$\frac{G^\circ - H_o^\circ}{1000}$ cal/mool · deg	ΔH_o° cal/mool
O_2	−50,691	0
CO	−48,776	−27218
CO_2	−54,113	−93948

874. Reaktsioonile I

$$C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$$

leiti $\log K_{p_1} = \frac{6366}{T} - 2{,}961 \lg T + 7{,}668 \cdot 10^{-4} T - 1{,}768 \cdot 10^{-7} T^2 + 2{,}3.$

Reaktsioonile II:

$$2C + 2H_2 \rightleftarrows C_2H_4$$

$$\log K_{p_2} = -\frac{2413}{T} - 5{,}589 \lg T + 1{,}025 \cdot 10^{-3} T + 1{,}75 \cdot 10^{-7} T^2 + 13{,}0.$$

Leida $\log K_{p_3}$ avaldis reaktsioonile III:

$$2C + 3H_2 \rightleftarrows C_2H_6$$

e. Faaside reegel

Heterogeenne süsteem koosneb kahest või mitmest faasist. Faasiks nimetatakse süsteemi homogeensete osade kogumikku, mis on eraldatud piirpindadega teistsuguste füüsikaliste ja keemiliste omadustega süsteemi osadest.

Heterogeenne süsteem võib olla ühe-, kahe- ja mitmekomponendiline. Süsteemi komponentide arv võrdub vähima koostisosade arvuga, mille abil saab moodustada tasakaalus oleva süsteemi kõiki faase. Koostisosaks on iga aine, mida võib süsteemist eraldada ja mis võib eksisteerida väljaspool süsteemi. Süsteemi komponentide arvu leidmisel lahutatakse süsteemi koostisosade arvust koostisosi siduvate võrrandite arv.

Tasakaalus olevas süsteemis kehtib faaside tasakaalu seadus ehk faaside reegel:

$$v = k - f + 2,$$

kus v — süsteemi vabadusastmete arv,
k — komponentide arv,
f — faaside arv.

Süsteemi vabadusastmeteks nimetatakse süsteemi sõltumatuid parameetreid (rõhku, temperatuuri, kontsentratsiooni), mida me võime teatud piirides meelevaldselt muuta, ilma et seejuures muutuks faaside arv.

Näide 1. Leida vabadusastmete arv süsteemile, mis koosneb $CaCO_3$, CaO ja CO_2-st.

Antud süsteemis võrdub faaside arv kolmega: üks gaasi ja kaks kristallilist faasi. Koostisosi on samuti kolm. Koostisosi seob võrrand

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Komponentide arv võrdub koostisosade arv miinus koostisosi siduvate võrrandite arv:

$$k = 3 - 1 = 2.$$

Vabadusastmete arvu leiame faaside reegli abil:

$$v = k - f + 2 = 2 - 3 + 2 = 1.$$

Süsteem on monovariantne, s. t. igale temperatuurile vastab kindel CO_2 rõhk. Nii temperatuuri kui ka rõhku samaaegselt muuta ei saa.

Näide 2. Süsteem koosneb kristallilisest NH_4Cl-st ja gaasist, mis sisaldab NH_3 ja HCl vabalt valitud vahekorras. Määrata süsteemi vabadusastmete arv.

Süsteemi koostisosi on kolm. Koostisosade vahel kulgeb reaktsioon

$$NH_{3(g)} + HCl_{(g)} \rightleftarrows NH_4Cl_{(kr)}$$

Seega komponentide arv

$$k = 3 - 1 = 2.$$

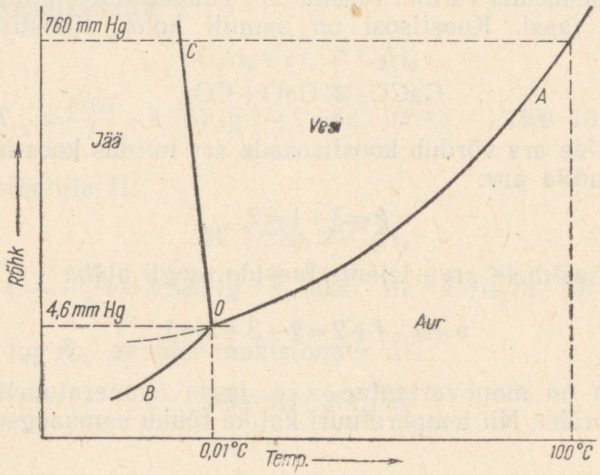
Faase on kaks. Vabadusastmete arv

$$v = 2 - 2 + 2 = 2.$$

Süsteem on bivariantne. Meelevaldselt võime muuta nii temperatuuri kui ka ühe gaasi kontsentratsiooni. Teise gaasi kontsentratsioon on määratud massitoimeseadusega.

Näide 3. Ühekomponendilise süsteemi olekuid iseloomustatakse temperatuuri ja rõhu diagrammi abil. Joonisel 1 on kujutatud vee oleku diagramm. Kõver *OA* näitab vee aururõhu ja *OB* jää aururõhu sõltuvust temperatuurist. Kõver *OC* vastab jää sulamistemperatuuri sõltuvusele rõhust. Kõverad jagavad diagrammi kolmeks osaks — jää-, vee- ja aurualaks.

Leida süsteemi vabadusastmete arv diagrammi osades, mis vastavad ühele, kahele ja kolmele faasile.



Joonis 1. Vee oleku diagramm.

Ühefaasilistes alades, mida kujutavad graafikul vastavad pinnad, on vabadusastmete arv 2.

$$v = k - f + 2 = 1 - 1 + 2 = 2.$$

Teatud piirides on võimalik muuta nii rõhku kui ka temperatuuri, ilma et seejuures muutuks faaside arv.

Kõveratel on tasakaalus kaks faasi. Vabadusastmete arv võrdub ühega:

$$v = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Tasakaalu rõhk ja temperatuur on omavahel seotud. Kui valida vabalt temperatuur, siis on rõhk määratud, ja vastupidi.

Kõverate lõikepunktis *O*, s. o. kolmikpunktis, on tasakaalus kõik kolm faasi ning vabadusastmete arv

$$v = 1 - 3 + 2 = 0.$$

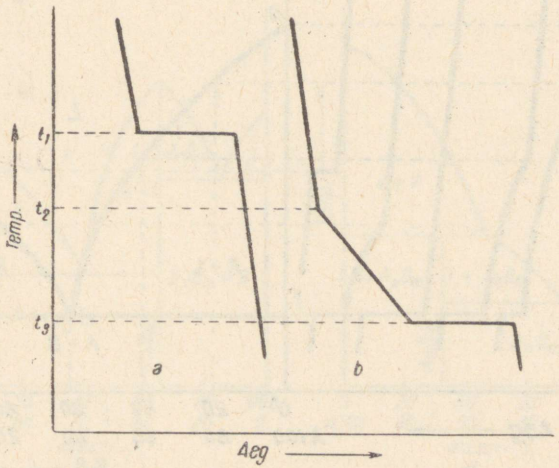
Kolme faasi kooseksisteerimise tingimused on igale ainele iseloomulikud. Neid muuta ei ole võimalik.

f. Termiline analüüs. Oleku diagrammid

Heterogeensete süsteemide ehituse ja temas kulgevate protsesside uurimisel rakendatakse laialdaselt füüsikalis-keemilist analüüsi. Tasakaalus oleva süsteemi füüsikalisi omadusi määratakse sõltuvalt koostisosade kontsentratsioonist. Vastavate mõõtmisandmete põhjal koostatakse *omadus-koostis*diagrammid. Süsteemi koostis massi- või mooliprotsentides kantakse horisontaalteljele ja vastava füüsikalise omaduse väärtus vertikaalteljele.

Termiline analüüs on füüsikalis-keemilise analüüsi meetod, mille rakendamisel määratakse vedelatest ja tahketest faasidest koosnevates süsteemides faasidevaheliste muunduste tasakaalu temperatuurid. Saadavate andmete põhjal koostatakse oleku diagrammid (sulamisdiagrammid). Oleku diagrammide koostamisel on aluseks jahtumiskõverad. Nende saamiseks sulatatakse puhtad ained ja nendest valmistatud mitmesuguse tuntud koostisega segud ning lastakse aeglaselt jahtuda. Teatud ajavahemike järel mõõdetakse süsteemi temperatuuri. Vaatlusandmete alusel koostatakse jahtumiskõverad koordinaatides *temperatuur* ja *aeg*. Süsteemi temperatuur langeb pidevalt, kui ei esine faasidevahelisi muundumisi. Uute faaside moodustumisel ja olemasolevate kadumisel esinevad soojusefektid ning jahtumiskõveratel tekivad murdekohad või horisontaalsed lõigud.

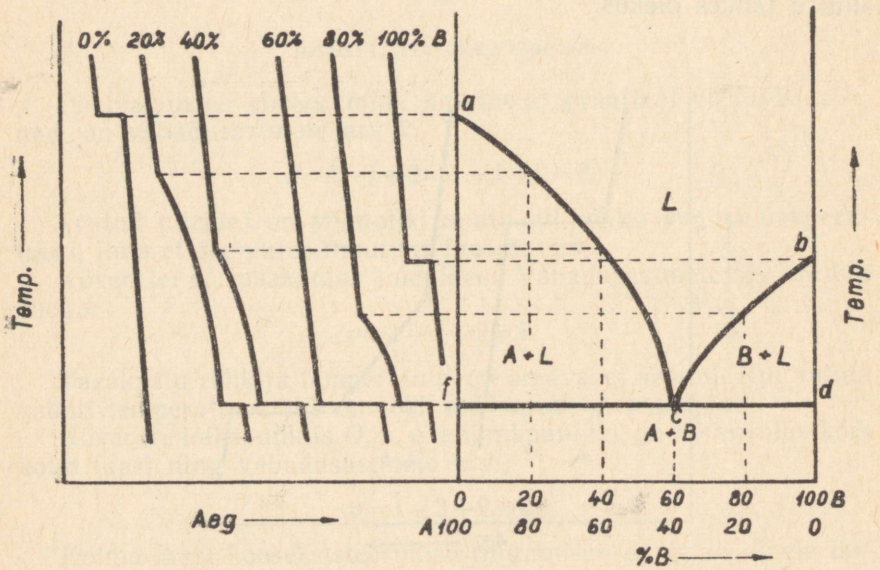
Vaatleme kahekomponendilist süsteemi, mille komponendid *A* ja *B* lahustuvad teineteises piiramatult vedelas olekus, kuid ei lahustu tahkes olekus.



Joonis 2. Jahtumiskõverad

Joonisel 2 on kujutatud puhta aine *A* jahtumiskõver (kõver *a*). Vedela aine jahtumisel langeb temperatuur ühtlaselt kuni aine tahkumistemperatuurini t_1. Kristallide moodustumisel eraldub soojust ning temperatuur jääb konstantseks, kuni kogu vedel faas on üle läinud kristalliliseks. Seejärel algab uuesti temperatuuri ühtlane langus. Kui lisada ainele *A* vähesel hulgal ainet *B*, siis *A* kristalliseerumistemperatuur langeb (joon. 2, kõver *b*). Esimesed *A* kristallid tekivad temperatuuril t_2. Vastavalt Raoult'i seadusele kristalliseerub lahusti (antud juhul aine *A*) seda madalamal temperatuuril, mida suurem on lahuse kontsentratsioon. Samal põhjusel ei jää lahuse kristalliseerumistemperatuur konstantseks. Komponendi *A* väljakristalliseerumisega suureneb lahuses komponent *B* kontsentratsioon ning kristalliseerumistemperatuur langeb. Jahtumiskõverasse tekib temperatuuril t_2 murdekoht, sest kristalliseerumisel eralduv soojus aeglustab jahtumist. Temperatuuri ühtlane langus jätkub seni, kuni lahus saavutab nn. eutektilise koostise. Eutektilise koostisega vedela lahuse tahkumisel kristalliseeruvad välja komponendid *A* ja *B* üheaegselt ja samas vahekorras, milles nad esinevad lahuses antud temperatuuril. Vedela faasi koostis ei muutu ning tahkumine toimub konstantsel temperatuuril t_3 (eutektilisel temperatuuril). Pärast kogu vedela eutektilise segu tahkumist hakkab temperatuur uuesti langema.

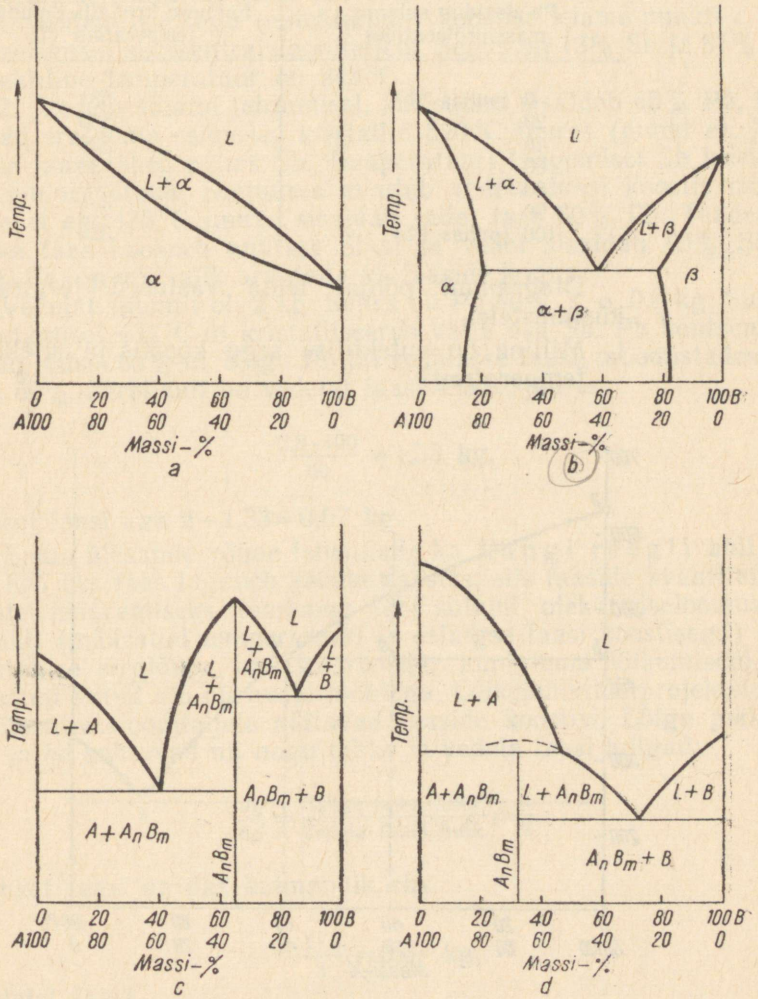
Mitmesuguse koostisega segude jahtumiskõverate alusel koostatakse süsteemi oleku diagramm nii, nagu see on esitatud joonisel 3. Punktid *a* ja *b* vastavad puhaste ainete kristalliseerumistemperatuuridele. Kõverad *ac* ja *bc* iseloomustavad kristalliseeru-



Joonis 3. Oleku diagrammide koostamine jahtumiskõverate alusel.

mistemperatuuride muutumist teise komponendi lisamisel. Kõige madalamal temperatuuril kristalliseerub segu eutektilises punktis, kus kõverad *ac* ja *bc* lõikuvad. Liikvidusejoon (kõver *acb*) ja soolidusejoon (eutektilisele temperatuurile vastav isoterm *fd*) jagavad diagrammi neljaks alaks. Ülemises alas esineb ainult üks faas — vedel lahus. Kõikides teistes alades on tasakaalus kaks faasi, nii nagu on märgitud joonisel.

Oleku diagramm süsteemile, mille komponendid lahustuvad teineteises piiramatult ka tahkes olekus, on kujutatud joonisel 4, *a*. Allpool soolidusejoont eksisteerib üks faas — tahke lahus α.



Joonis 4. Kahekomponendilise süsteemi oleku diagramm.

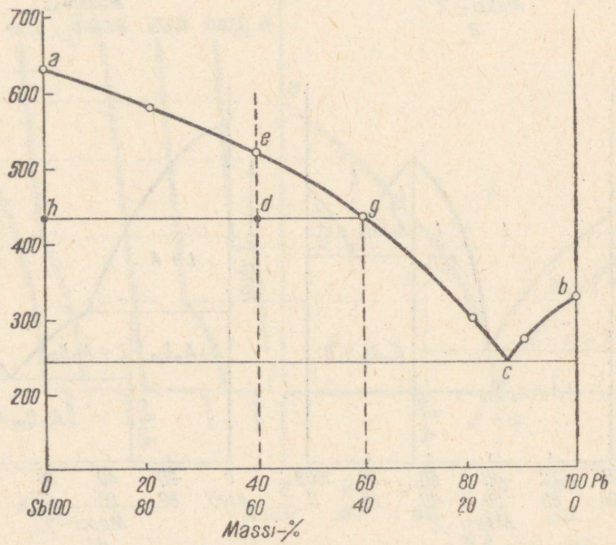
Kui süsteemi moodustavad komponendid lahustuvad teineteises tahkes olekus piiratult, siis tekib kaks tahket lahust (joon. 4, *b*). Mõned komponendid, mis lahustuvad teineteises vedelas olekus piiramatult, tahkes olekus ei lahustu, kuid moodustavad keemilisi ühendeid. Keemilised ühendid võivad olla kas püsivad (joon. 4, *c*) või mittepüsivad, mis lagunevad enne nende sulamistemperatuuri (joon. 4, *d*).

Näide 1. Koostada oleku diagramm süsteemile Pb-Sb järgnevate andmete põhjal.

Pb-sisaldus sulamis massiprotsentides	Esimese kristalli ilmumise temperatuur °C
0 (puhas Sb)	631
20	586
40	520
60	433
80	300
90	273
100 (puhas Pb)	326

Diagrammi põhjal leida vastused järgmistele küsimustele:

1. Milline on eutektilise segu koostis ja eutektiline temperatuur?



Joonis 5. Oleku diagramm süsteemile Sb—Pb.

2. Millised faasid tekivad, kui 2 kg vedelat sulamit 40%-lise Pb-sisaldusega jahutada 433 °C-ni? Anda faaside koostis ja kogus.

Joonistame oleku diagrammi süsteemile Pb—Sb, kandes koostisprotsendid abstsissteljele ja esimese kristalli ilmumise temperatuuri ordinaatteljele (joon. 5). Ülesandes esitatud andmed on märgitud diagrammil ringikestega. Nende ühendamisel saame kaks kõverat *ac* ja *bc*, mis lõikuvad eutektilises punktis *c*. Läbi eutektilise punkti tõmbame paralleelselt koostisteljega soolidusejoone. Diagrammi põhjal anname vastused esitatud küsimustele.

1. Eutektilise segu (eutektikumi) koostise leiame punkti *c* projekteerimisel kontsentratsiooniteljele. Segus on 13% Sb ja 87% Pb. Eutektiline temperatuur on 245 °C.

2. Vedela sulami jahtumisel, kui sulam sisaldab 40% Pb, hakkavad eralduma esimesed kristallid 520 °C juures (punkt *e*). Tahkesse faasi läheb puhas Sb. Temperatuuri langemisel Sb kristalliseerumine jätkub. Seejuures muutub vedela faasi koostis mööda kõverat *eg*. 433 °C juures sisaldab vedel faas 60% Pb. Teades, et tahke faas koosneb puhtast Sb-st ja vedel sisaldab 40% Sb ja 60% Pb, on võimalik arvutada ka faaside kogus.

Vedelat sulamit oli 2 kg. Selles oli Pb 40%, s. o. 0,8 kg. Sulami jahutamisel 433 °C-ni kristalliseerus välja osa Sb. Pb kontsentratsioon tõusis 60%-ni. Kogu Pb jäi vedelasse faasi, moodustades sellest 60%. Järelikult on vedelat faasi 433 °C juures

$$\frac{0{,}8 \cdot 100}{60} = 1{,}33 \text{ kg},$$

tahket faasi aga $2 - 1{,}33 = 0{,}67$ kg.

Sama ülesande võime lahendada ka kangi reegli abil.

Kui üks faas laguneb kaheks faasiks, siis faaside kvantitatiivse suhte määramiseks tõmbame läbi sulami olekut iseloomustava punkti (määratud temperatuuri ja esialgse faasi koostisega) horisontaalse sirglõigu, nn. konoodi, kuni tema lõikumiseni diagrammi antud ala piiravate joontega. Lõikepunktide projektsioonid kontsentratsiooniteljele näitavad faaside koostisi. Lõigu pikkused *dg* ja *hd* suhtuvad nii nagu tahke ja vedela faasi hulgad:

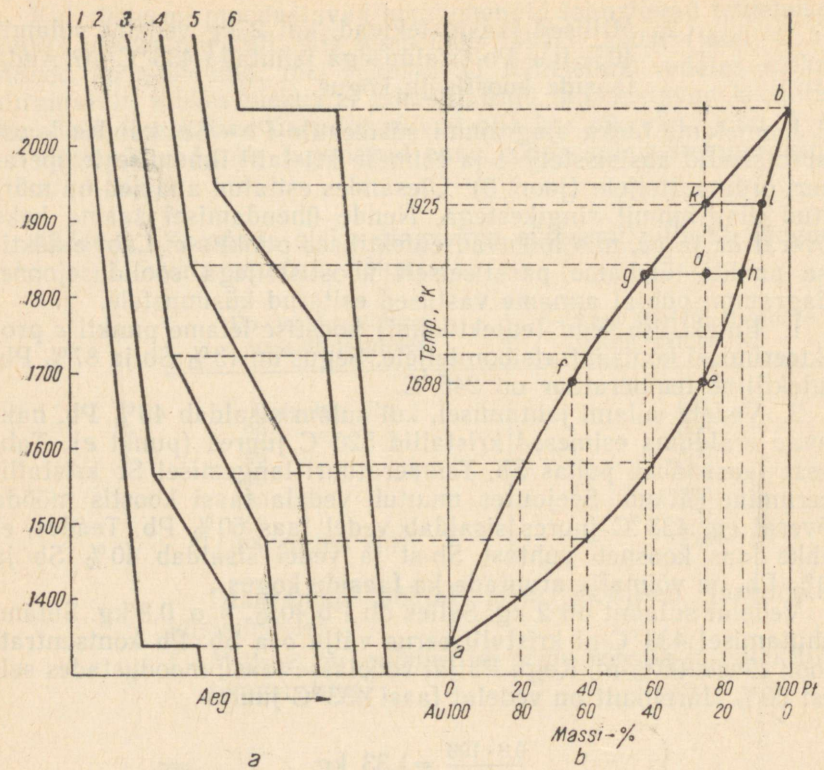
$$\frac{dg}{hd} = \frac{\text{tahke faasi hulk}}{\text{vedela faasi hulk}} = \frac{1}{2}.$$

Tahket faasi on üks kolmandik ehk

$$\frac{1 \cdot 2}{3} = 0{,}67 \text{ kg},$$

vedelat faasi

$$2 - 0{,}67 = 1{,}33 \text{ kg}.$$



Joonis 6. Oleku diagrammi koostamine süsteemile Pt—Au.

Näide 2. Joonisel 6, *a* on kujutatud jahtumiskõverad süsteemile Pt—Au ning neile vastavad koostised on antud alljärgnevas tabelis.

Jahtumiskõvera nr.	Pt-sisaldus massiprotsentides
1	0 (puhas Au)
2	20
3	40
4	60
5	80
6	100 (puhas Pt)

Koostada oleku diagramm ning leida:

1) temperatuur, mille juures algab vedela sulami tahkumine, kui sulam sisaldab 75% Pt;

2) temperatuur, mille juures tahkub sama sulam täielikult;
3) esimese kristalli ja vedela sulami viimase tilga koostis sama sulami jahtumisel;
4) Pt ja Au hulk kg-des tahkes kui ka vedelas faasis, kui 3 kg vedelat sulamit (75%-lise Pt-sisaldusega) jahutada 1833 °K-ni.

Jahtumiskõverate alusel koostame oleku diagrammi (joon. 6). Kõver 1 vastab puhta Au jahtumisele. 1337° K juures tekib jahtumiskõveral horisontaalne lõik. See vastab kulla tahkumistemperatuurile. Kõver *2* on saadud 20%-lise Pt-sisaldusega vedela sulami jahtumisel. 1567° K juures algab tahke lahuse kristalliseerumine ning jahtumiskiirus väheneb. 1405° K juures jahtumiskiirus uuesti suureneb. Sellel temperatuuril lõpeb vedela sulami tahkumine ning edasine temperatuurilangus vastab tahke aine jahtumisele. Analoogilised on ka teistsuguse koostisega sulamite jahtumiskõverad. Igat kõverat iseloomustavad kaks punkti — kristallisatsiooni alguse ja kristallisatsiooni lõpu temperatuurid. Nende punktide ühendamisel (joonisel 6, *b*) saame liikvidusejoone *agb* ja soolidusejoone *ahb*.

Pt ja Au on teineteises piiramatult lahustuvad nii vedelas kui ka tahkes olekus. Liikvidusejoonest kõrgemal on vedel lahus, soolidusejoonest allpool tahke lahus (ühefaasilised alad). Soolidusejoone ja liikvidusejoone vahepealses osas on tasakaalus kaks faasi, vedel lahus ja tahke lahus.

Leiame diagrammi põhjal vastused esitatud küsimustele.

1. Vedel sulam, mis sisaldab 75% Pt, hakkab tahkuma 1925° K juures (punktis *k*).
2. Tahkumine lõpeb temperatuuril 1688° K (punktis *e*).
3. Esimene kristall sisaldab 92% Pt (punkt *l*), vedela sulami viimane tilk 35% Pt (punkt *f*).
4. Tõmbame horisontaaljoone läbi punkti *d*, mis vastab temperatuurile 1833° K, kuni liikviduse- ja soolidusejooneni. Faaside hulkade määramiseks kasutame kangi reeglit. Tähistame *x*-ga tahke faasi hulga:

$$\frac{x}{3-x}=\frac{gd}{dh}=\frac{3}{2}.$$

$$x=1{,}8 \text{ kg}.$$

Vedelat faasi on $3-1{,}8=1{,}2$ kg.

Faaside koostised leiame punktide *g* ja *h* projekteerimisel kontsentratsiooniteljele.

Tahke faas sisaldab Pt 86%.

Pt hulk kg-des tahkes faasis on

$$1{,}8 \cdot 0{,}86=1{,}55 \text{ kg}.$$

Au hulk on

$$1{,}8 \cdot 0{,}14 = 0{,}25 \text{ kg.}$$

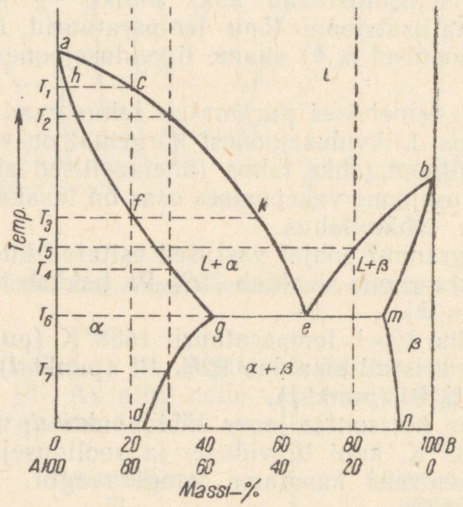
Vedelas faasis on Pt 58%.
Pt hulk kg-des vedelas faasis on

$$1{,}2 \cdot 0{,}58 = 0{,}70 \text{ kg}$$

ja Au hulk

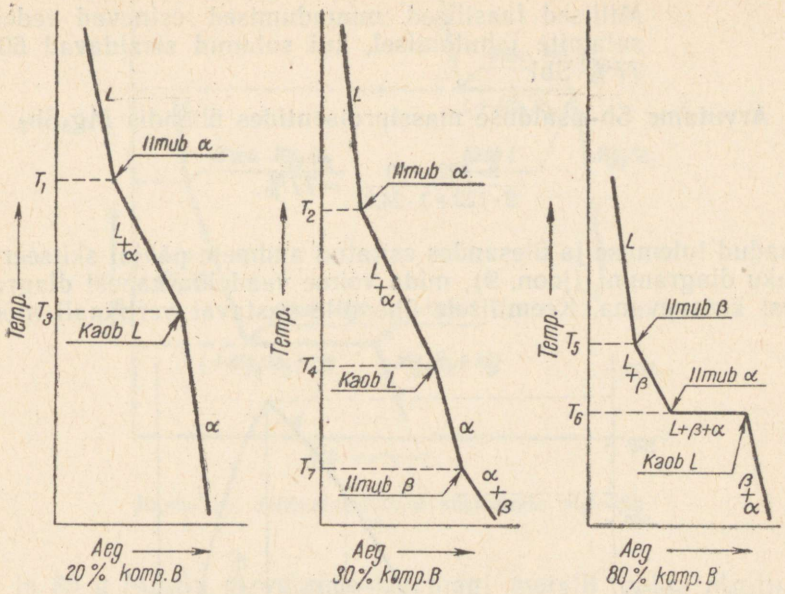
$$1{,}2 \cdot 0{,}42 = 0{,}50 \text{ kg.}$$

Näide 3. Joonisel 7 on kujutatud oleku diagramm süsteemile, milles komponendid A ja B lahustuvad teineteises vedelas olekus piiramatult ja tahkes olekus piiratult. Diagrammi põhjal koostada jahtumiskõverad segudele, mis sisaldavad 20%, 30% ja 80% komponenti B. Ühtlasi märkida ära faaside muundumised jahtumisprotsessis.



Joonis 7. Oleku diagramm süsteemile, mis koosneb vedelas olekus piiramatult ja tahkes olekus piiratult lahustuvatest komponentidest.

Jahutame segu, mis sisaldab 20% komponent B. Vastav jahtumiskõver on esitatud joonisel 8. Temperatuuril T_1 algab tahke lahuse kristalliseerumine. Esimesed kristallid sisaldavad 4% komponenti B (punkt *h* joonisel 7). Temperatuuri langemisel muutuvad tahke ja vedela faasi koostised piki kõveraid *hf* ja *ck*. Kogu vedel faas on muutunud tahkeks temperatuuril T_3, mil tahke lahuse



Joonis 8. Jahtumiskõverad joonisel 7 esitatud süsteemile.

koostis ühtib esialgse vedela lahuse koostisega. Temperatuuri edasisel langusel uusi faase ei moodustu.

Vedela sulami jahutamisel, kui sulam sisaldab 30% komponenti B, tahkub sulam temperatuurivahemikus T_2 kuni T_4. Tahke lahuse α kristallide jahtumisel temperatuurini T_7 muutub tahke lahus ülekküllastunuks komponendi B suhtes ning temast eraldub komponendi B liig uue faasi, tahke lahuse β kristallidega.

Vedelast segust, mis sisaldab 80% komponenti B, kristalliseerub kõigepealt tahke lahus β. Eutektilisel temperatuuril (T_6) kristalliseeruvad samaaegselt mõlemad tahked lahused. Sel temperatuuril on tasakaalus kolm faasi: vedel lahus, tahke lahus α ja tahke lahus β. Süsteemi edasisel jahutamisel jäävad püsima kaks tahket lahust, mille koostised muutuvad piki kõveraid *gd* ja *mn*.

Näide 4. Magneesiumi, antimoni ja intermetallilise ühendi Mg_3Sb_2 sulamistemperatuurid on vastavalt 651, 631 ja 961° C. Eutektilised temperatuurid on 626° ja 594° C ja Sb-sisaldus eutektilistes segudes vastavalt 40 ja 94%.

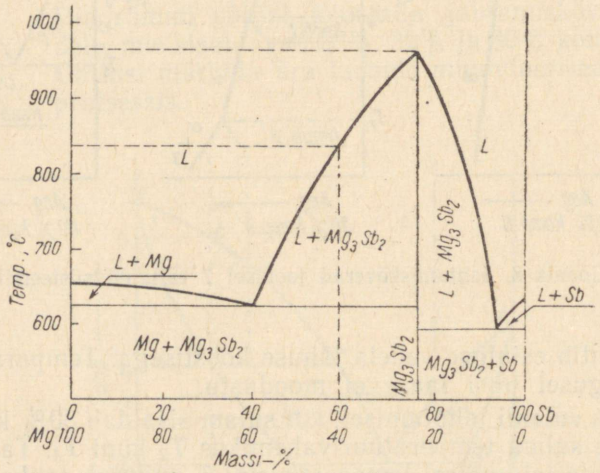
Skitseerida antud süsteemi oleku diagramm, kandes abstsissteljele Sb-sisalduse massiprotsentides. Märkida erinevates alades tasakaalus olevad faasid.

Millised faasilised muundumised esinevad vedelate sulamite jahutamisel, kui sulamid sisaldavad 60 ja 77% Sb?

Arvutame Sb-sisalduse massiprotsentides ühendis Mg_3Sb_2.

$$\frac{2 \cdot 122 \cdot 100}{2 \cdot 122 + 3 \cdot 24{,}3} = 77\%.$$

Saadud tulemuse ja ülesandes esitatud andmete põhjal skitseerime oleku diagrammi (joon. 9), mida võime vaadelda kahest diagrammist koosnevana. Keemilisele ühendile vastavat vertikaali mööda



Joonis 9. Oleku diagramm süsteemile Mg—Sb.

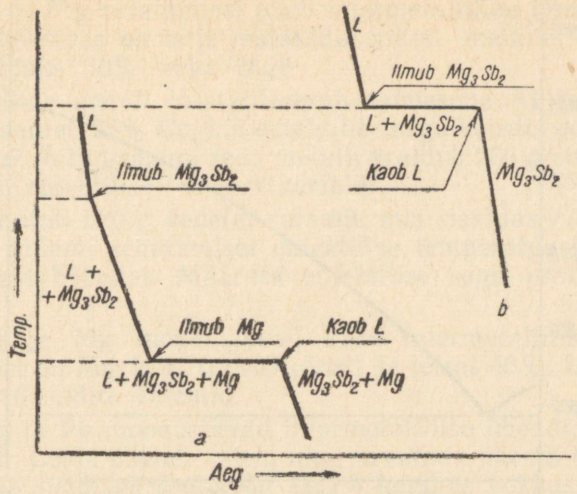
jaotub diagramm kahte ossa. Vasakpoolne kuulub süsteemile Mg-Mg_3Sb_2, parempoolne süsteemile Mg_3Sb_2-Sb. Diagrammi mõlemaid osi uuritakse eraldi.

Joonisel 10 on kujutatud vedela sulami jahtumiskõverad, kui sulam sisaldab 60% Sb (kõver *a*) ja 77% Sb (kõver *b*). Faaside muundumised jahtumisprotsessis on märgitud samal joonisel.

Näide 5. Sn ja Mg sulatamisel tekib intermetalliline ühend Mg_2Sn. Millises vahekorras on vaja kokku sulatada antud metalle, et saadav sulam sisaldaks 20% vaba Mg?

Leiame Mg ja Sn protsentuaalse sisalduse ühendis Mg_2Sn. Saame 29% Mg ja 71% Sn.

Vastavalt antud ülesandele peaks 100 g sulamit sisaldama 20 g



Joonis 10. Jahtumiskõverad süsteemile Mg—Sb.

Mg ja 80 g Mg_2Sn. Arvutame kummagi metalli hulga Mg_2Sn-s (ühendit on 80 g).

$$80 \cdot 0{,}71 = 57 \text{ g Sn},$$
$$80 \cdot 0{,}29 = 23 \text{ g Mg}.$$

Järelikult tuleb võtta 100 g soovitud koostisega sulami valmistamiseks 57 g Sn ja 23+20=43 g Mg. Tina ja magneesiumi massivahekord peab olema 57 : 43.

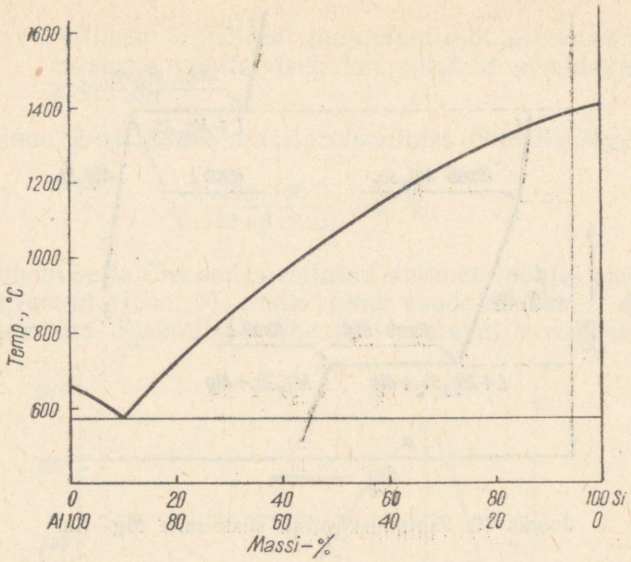
ÜLESANDED

875. Jahutatakse 400 g sulamit, mis sisaldab 30% Sn ja 70% Pb. Kumb metallidest ja millises koguses kristalliseerub vedelast sulamist jahutamisel eutektilise temperatuurini? Eutektiline segu sisaldab 64% Sn ja 36% Pb.

876. Sb-Pb oleku diagrammi (joon. 5) abil määrata kindlaks, kumb metall ja millisel temperatuuril hakkab esimesena kristalliseeruma, kui jahutada vedelat sulamit koostisega: a) 20% Pb ja 80% Sb; b) 87% Pb ja 13% Sb; c) 95% Pb ja 5% Sb.

877. Millised faasid tekivad, kui 10 kg vedelat sulamit 80% Pb- ja 20% Sb-sisaldusega jahutada 300° C-ni? Anda faaside koostised ja hulgad kg-des.

878. Si ja Al oleku diagrammi (joon. 11) põhjal määrata kindlaks, kumb aine ja millisel temperatuuril hakkab esimesena kris-



Joonis 11. Oleku diagramm süsteemile Si—Al.

talliseeruma vedelast lahusest, mille koostis on: a) 5% Si ja 95% Al; b) 10% Si ja 90% Al; c) 75% Si ja 25% Al.

879. Millisel temperatuuril hakkab veelduma 80% Si ja 20% Al koosnev sulam (joon. 11)? Millisel temperatuuril sulab viimane kristall?

880. Si—Al oleku diagrammi (joon. 11) põhjal leida eutektilise segu koostis. Millised faasid tekivad 4 kg vedela sulami jahutamisel 1000° C-ni, kui sulam sisaldab 60% Si? Anda faaside koostised ja hulgad.

881. 5 kg Pb—Sb sulamit (joon. 5), mis sisaldab Pb 20%, jahutatakse 300° C-ni. Millised faasid tekivad? Anda faaside koostised ja hulgad.

882. Au—Pt oleku diagrammi (joon. 6) põhjal määrata kindlaks, millised faasid esinevad süsteemis järgmistel tingimustel: a) 50% Pt, temp. 1960° K; b) 40% Pt, temp. 1580° K; c) 20% Pt, temp. 1570° K; d) 70% Pt, temp. 1500° K.

883. 100 g vedelat sulamit, mis sisaldab 40% Pt ja 60% Au, jahutatakse 1690° K-ni. Määrata faaside koostised ja hulgad (joon. 6).

884. Komponendid A ja B lahustuvad teineteises tahkes olekus piiratult (joon. 4, *b*). Millise koostisega faasid on tasakaalus eutektilisel temperatuuril?

885. Sn ja Mg sulatamisel tekib intermetalliline ühend Mg_2Sn. Millises vahekorras on vaja sulatada antud metalle, et saadav sulam sisaldaks 30% vaba Mg?

886. Milline metall kristalliseerub esimesena Al ja Cu sulamist, mis sisaldab 25% Cu, kui eutektilise segu koostis on 67,5% Al ja 32,5% Cu? Mitu grammi seda metalli eraldub 200 g sulami jahutamisel kuni eutektilise temperatuurini?

887. Jahutati 500 g vedelat sulamit, mis sisaldas 77,6% Ag ja 22,4% Cu. Sulami jahutamisel eutektilise temperatuurini eraldus 100 g puhast hõbedat. Määrata eutektilise segu protsentuaalne koostis.

888. Cu ja Mg moodustavad kaks intermetallilist ühendit. Ühes nendest on Mg 16% (massi järgi) ja teises 43%. Leida intermetalliliste ühendite valemid.

889. Mg ja Pb moodustavad intermetallilise ühendi, mis sisaldab 81% Pb. Leida ühendi valem ning arvutada ühendi hulk 0,5 kg sulamis, mis saadi võrdsete Mg ja Pb koguste kokkusulatamisel.

890. A ja B moodustavad ühendi A_nB_m, mis laguneb enne sulamistemperatuuri (joon. 4, *d*). Millised faasilised muundused esinevad vedela sulami jahutamisel, kui sulam sisaldab 60% komponenti A ja 40% komponenti B?

891. Ained A ja B lahustuvad teineteises nii vedelas kui ka tahkes olekus (joon. 4, *a*). Kuidas muutub süsteemi vabadusastmete arv, kui vedelat lahust jahutada temperatuurini, mille juures vedel lahus on tasakaalus tahke lahusega?

892. Ained A ja B lahustuvad teineteises täielikult vedelas olekus ja piiratult tahkes olekus (joon. 4, *b*). Kuidas muutub süsteemi vabadusastmete arv, kui vedel lahus jahutamisel läheb olekusse, kus on tasakaalus kaks tahket lahust?

XVII PEATÜKK

ELEKTROKEEMIA

a. Galvaanielemendid

Galvaanielement on seadis, milles kulgeb redoksreaktsioon, kusjuures reaktsioonil eralduv energia muundub elektrienergiaks. Galvaanielemendid koosnevad kahest poolelemendist ehk elektroodist. Negatiivsel elektroodil (anoodil) toimub elemendi töötamisel oksüdatsiooni- ja positiivsel elektroodil (katoodil) reduktsiooniprotsess.

Galvaanielementide tähistamiseks kasutatakse skeeme, milles märgitakse vastavalt kokkuleppele negatiivne elektrood vasakule ja positiivne paremale. Näiteks võib tsink- ja vaskelektroodist koosnevat elementi (Daniell'i-Jakobi elementi) esitada järgneva skeemiga:

$$- \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu} +$$

ehk

$$- \text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu} +$$

Elektroodide ühendamisel metalljuhtmega toimub negatiivsel elektroodil tsingi oksüdeerumine vastavalt võrrandile

$$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$$

Positiivsel elektroodil redutseeruvad Cu^{2+}-ioonid metalliliseks vaseks:

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$$

Mõlemad protsessid kulgevad samaaegselt, moodustades elemendis toimuva redoksreaktsiooni

$$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$$

Pöörduvalt töötava galvaanielemendi elektroodide potentsiaalide vahe ehk galvaanielemendi elektromotoorjõud (emj.) arvutatakse võrrandiga

$$E = \varphi_2 - \varphi_1, \qquad (131)$$

kus E — galvaanielemendi emj.,
φ_2 — positiivse elektroodi potentsiaal,
φ_1 — negatiivse „ „ .

Elektroodipotentsiaalide absoluutseid väärtusi pole õnnestunud mõõta. Nende asemel määratakse elektroodipotentsiaalide suhtelisi väärtusi. Võrdluselektroodina kasutatakse standard- ehk normaalvesinikelektroodi, mille potentsiaal loetakse tinglikult võrdseks nulliga. Standard- (normaal-) vesinikelektrood kujutab endast platineeritud plaatinaelektroodi, mis on asetatud väävelhappe lahusesse, kus vesinikioonide aktiivsus võrdub ühega. Elektroodi küllastamiseks vesinikuga juhitakse läbi lahuse vesinikku 1-atm (0,101 MN/m^2) rõhul.

Elektroodipotentsiaaliks loetakse antud elektroodist ja standardvesinikelektroodist koosneva galvaanielemendi emj. Potentsiaali märk võetakse võrdseks märgiga, mida elektrood omab vesinikelektroodi suhtes.

Elektroodipotentsiaal oleneb elektroodil kulgevast reaktsioonist, osavõtvate ainete loomusest, nende aktiivsusest ja temperatuurist. Kui elektroodil kulgeb reaktsioon

$$bB + \ldots ze^- = cC + \ldots$$

võib tema potentsiaali avaldada võrrandiga

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdots}{a_B^b \cdots}. \qquad (132)$$

Siin

φ — elektroodipotentsiaal,
φ° — elektroodi standardpotentsiaal (normaalpotentsiaal),
R — universaalne gaasikonstant,
z — reaktsioonist osavõtvate elektronide arv,
F — Faraday arv,
a — reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsused.

Ligikaudsel arvutamisel kasutatakse aktiivsuste asemel kontsentratsioone. Seejuures tehtav viga väheneb lahuste kontsentratsioonide vähenemisega.

Puhaste kristalliliste ainete ja puhaste vedelikkude aktiivsused loetakse võrdseks ühega. Gaasiliste ainete aktiivsused asendatakse rõhkudega (väljendatud atmosfäärides).

Juhul kui

$$a_B^b = a_C^c = 1,$$

siis

$$\varphi = \varphi^\circ.$$

Seega on elektroodi standardpotentsiaal võrdne elektroodi potentsiaaliga, kui reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsused on võrdsed ühega. Mitmesuguste elektroodide standardpotentsiaalid on antud tabelis 8.

25° C juures

$$\frac{RT}{F}\,2{,}303 = \frac{8{,}314 \cdot 298{,}2 \cdot 2{,}303}{96493} = 0{,}059$$

ning elektroodipotentsiaal sel temperatuuril

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{0{,}059}{z}\,\lg\frac{a_C^c \cdot \ldots}{a_B^b \cdot \ldots}. \qquad (133)$$

b. Elektroodide liigitus

Olenevalt elektroodidel kulgevate reaktsioonide iseloomust jagunevad elektroodid katioonide suhtes pöörduvateks, anioonide suhtes pöörduvateks ja redokselektroodideks.

1. *Katioonide suhtes pöörduv* on elektrood, mille potentsiaali määrab lahuses esinevate katioonide ja metalli vaheline tasakaal

$$Me^{z+} + ze^- \rightleftarrows Me.$$

Katioonide suhtes pöörduva elektroodi potentsiaal vastavalt võrrandile (132) avaldub järgmiselt:

$$\varphi_{Me} = \varphi^{\circ}_{Me} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Me}}{a_{Me^{z+}}}.$$

Kuna $a_{Me} = 1$, siis

$$\varphi_{Me} = \varphi^{\circ}_{Me} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a_{Me^{z+}}} = \varphi^{\circ}_{Me} + \frac{RT}{zF}\ln a_{Me^{z+}}. \qquad (134)$$

25° C juures

$$\varphi_{Me} = \varphi^{\circ}_{Me} + \frac{0{,}059}{z}\lg a_{Me^{z+}}. \qquad (134a)$$

Ligikaudsel arvutamisel kasutatakse võrrandit

$$\varphi_{Me} = \varphi^{\circ}_{Me} + \frac{0{,}059}{z}\lg c_{Me^{z+}}, \qquad (134b)$$

kus c — metalli ioonide kontsentratsioon lahuses.

Katioonide suhtes pöörduv on ka vesinikelektrood, milles valitseb tasakaal lahuses olevate vesinikioonide ja plaatinal adsorbeerunud vesiniku vahel.

$$H^+ + e^- \rightleftarrows \frac{1}{2} H_2$$

Vesinikelektroodi potentsiaal avaldub võrrandiga

$$\varphi_{H_2} = \varphi^o_{H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}_{H_2}}{a_{H^+}}.$$

Kuna $\varphi^o_{H_2} = 0$, siis

$$\varphi_{H_2} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}_{H_2}}{a_{H^+}}$$

ehk

$$\varphi_{H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}. \qquad (135)$$

Kui vesiniku rõhk on 1 atmosfäär ja temperatuur 25° C, siis

$$\varphi_{H_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+}. \qquad (135a)$$

2. *Anioonide suhtes pöörduvaks* loetakse elektroodi, mille potentsiaali määrab elektroodi ja lahuses esinevate anioonide vaheline tasakaal. Anioonide suhtes pöörduv on näiteks kloorelektrood $Cl^- \mid Cl_2$, Pt, millel kulgeb reaktsioon

$$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- \rightleftarrows Cl^-$$

Elektroodipotentsiaal vastavalt antud reaktsioonile võrrandi (132) alusel avaldub järgmiselt:

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi^o_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{p^{1/2}_{Cl_2}}. \qquad (136)$$

Kui kloori rõhk on 1 atm ja temperatuur 25° C, siis

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi^o_{Cl_2} - 0{,}059 \lg a_{Cl^-}.$$

Anioonide suhtes pöörduvana võib vaadelda ka elektroode, kus metall on asetatud sama metalli raskesti lahustuva soola lahusesse, milles on ühtlasi raskesti lahustuva soolaga sama aniooni omav kergesti lahustuv sool. Selliseid elektroode nimetatakse

teist liiki elektroodideks. Näitena vaatleme kalomelektroodi KCl, Hg_2Cl_2 | Hg, mida kasutatakse võrdluselektroodina.

Kalomelelektroodis kulgeb reaktsioon

$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- \rightleftarrows Hg + Cl^-$$

ning

$$\varphi_{kal} = \varphi^o_{kal} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-} \cdot a_{Hg}}{a^{1/2}_{Hg_2Cl_2}}.$$

Kuna $a_{Hg_2Cl_2} = a_{Hg} = 1$, siis

$$\varphi_{kal} = \varphi^o_{kal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

Kalomelektroodi võib vaadelda ka katioonide suhtes pöörduva elektroodina, milles kulgeb reaktsioon

$$\frac{1}{2}Hg_2^{2+} + e^- \rightleftarrows Hg$$

Elektroodipotentsiaal

$$\varphi_{kal} = \varphi^o_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}.$$

Kalomeli küllastunud lahuses, milles on ka kaaliumkloriidi, määrab elavhõbeioonide aktiivsuse kloriidioonide aktiivsus.

$$a^2_{Cl^-} \cdot a_{Hg_2^{2+}} = L_{Hg_2Cl_2},$$

kus $L_{Hg_2Cl_2}$ — kalomeli lahustuvuskorrutis.

$$\varphi_{kal} = \varphi^o_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{L_{Hg_2Cl_2}}{a^2_{Cl^-}} = \varphi^o_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln L_{Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} =$$

$$= \varphi^o_{kal} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

Siin

$$\varphi^o_{kal} = \varphi^o_{Hg} + \frac{RT}{2F} \ln L_{Hg_2Cl_2}.$$

3. Kuigi kõikidel galvaanielementide elektroodidel kulgevad kas reduktsiooni- või oksüdatsioonireaktsioonid, kasutatakse nimetust *redokselektroodid* kitsamas mõttes. Need on elektroodid, kus inertne metall on asetatud lahusesse, milles ioonid esinevad erinevas oksüdatsiooniastmes. Metall ei muutu elektroodiprotsessis. Ta

on ainult elektronide ülekandjaks ainetele, mis oksüdeeruvad või redutseeruvad elektroodi pinnal. Sellise elektroodi lihtsaks näiteks võib olla plaatinaplekk või -traat, mis on asetatud raud(II)kloriidi ja raud(III)kloriidi segu lahusesse F^{3+}, Fe^{2+} | Pt. Elektroodil kulgeb reaktsioon

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

Elektroodipotentsiaal vastavalt võrrandile (132) avaldub järgmiselt:

$$\varphi_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} = \overset{o}{\varphi}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} =$$

$$= \overset{o}{\varphi}_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}},$$

Üldjuhul avaldub redokselektroodi potentsiaal 25° C juures võrrandiga

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_{\text{oksüdeerija}}}{a_{\text{redutseerija}}}. \qquad (137)$$

c. Galvaanielemendi elektromotoorjõu arvutamine

Galvaanielemendi elektromotoorjõud on positiivse väärtusega. Emj. arvutamisel lahutatakse vastavalt võrrandile (131) positiivse elektroodi potentsiaalist negatiivse elektroodi potentsiaal. Kui arvutamise tulemusena saadakse negatiivne väärtus, siis sellest järeldub, et emj. leidmisel on lahutatud negatiivse elektroodi potentsiaalist positiivse elektroodi potentsiaal.

Mõlema elektroodi potentsiaali arvutamisel võetakse aluseks reduktsioonireaktsioon (kulgeb elektronide sidumisega), kuigi elemendi negatiivsel elektroodil toimub oksüdatsioon. Näiteks võtame elemendi

$$- \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{HCl} \mid \text{Cl}_2, \text{Pt} +$$

Elemendi töötamisel vasakpoolsel elektroodil tsink oksüdeerub:

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

Parempoolsel elektroodil kloor redutseerub:

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

Neid võrrandeid liites saame võrrandi elemendis kulgevale reaktsioonile:

$$Zn + Cl_2 = Zn^{2+} + 2Cl^-$$

Elektroodipotentsiaalide arvutamisel aga võtame aluseks reaktsioonivõrrandid

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Zn$$

ja

$$Cl_2 + 2e^- \rightleftarrows 2Cl^-$$

mille põhjal elektroodide potentsiaalid võrrandi (132) alusel on

$$\varphi_{Zn} = \varphi^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}}},$$

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi^{\circ}_{Cl_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Cl^-}}{p_{Cl_2}}.$$

Elemendi emj. leiame üksikelektroodide potentsiaalide vahest:

$$E = \varphi_{Cl_2} - \varphi_{Zn} = \varphi^{\circ}_{Cl_2} - \varphi^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Cl^-} \cdot a_{Zn^{2+}}}{p_{Cl_2} \cdot a_{Zn}}.$$

Juhul kui avaldame elektroodide potentsiaalide väärtused vastavalt tegelikult kulgevatele reaktsioonidele, on elemendi emj. võrdne üksikelektroodide potentsiaalide summaga.

$$E = \varphi_{Cl_2} + \varphi'_{Zn},$$

kus

$$\varphi'_{Zn} = -\varphi_{Zn}.$$

Need seosed on kehtivad ainult siis, kui erinevate lahuste kokkupuutepinnal puudub lisapotentsiaalide vahe, nn. difusioonipotentsiaal, mis tekib ioonide erinevast liikumiskiirusest. Difusioonipotentsiaali vähendamiseks asetatakse kahe lahuse vahele küllastunud kaaliumkloriidi või ammooniumnitraadi lahus, mida nimetatakse soolasillaks.

Näide 1. Leida emj. galvaanielemendile, mis koosneb vask-normaal- ja tsink-normaalelektroodist.

Tabelist 8 leiame elektroodide normaalpotentsiaalid:

$$\varphi^{\circ}_{Zn} = -0{,}763 \text{ V},$$

$$\varphi^{\circ}_{Cu} = 0{,}337 \text{ V}.$$

Võrrandi (131) põhjal

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{Cu} - \varphi^{\circ}_{Zn} = 0{,}337 - (-0{,}763) = 1{,}10 \text{ V}.$$

Normaalelektroodidest koosneva elemendi emj. (nn. normaal-emj.) tähistatakse E°-ga.

Näide 2. Leida emj. 25° C juures elemendile, mis koosneb $ZnSO_4$ 0,1 *m* lahusesse asetatud tsinkelektroodist ja $AgNO_3$ 0,05 *m* lahusesse asetatud hõbeelektroodist. Arvutamisel kasutada aktiivsuste asemel kontsentratsioone. Koostada elemendile vastav skeem. Milline reaktsioon kulgeb elemendi töötamisel?

Tabeli 8 andmeil

$$\varphi^{\circ}_{Zn} = -0{,}763 \text{ V},$$

$$\varphi^{\circ}_{Ag} = 0{,}799 \text{ V}.$$

Võrrandi (134b) alusel arvutame elektroodipotentsiaalid:

$$\varphi_{Zn} = -0{,}763 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}1 = -0{,}763 + 0{,}0295 \cdot (-1) = -0{,}792 \text{ V},$$

$$\varphi_{Ag} = 0{,}799 + 0{,}059 \lg 0{,}05 = 0{,}799 + 0{,}059 \cdot \bar{2}{,}699 = 0{,}722 \text{ V}.$$

Leiame emj.:

$$E = \varphi_{Ag} - \varphi_{Zn} = 0{,}722 - (-0{,}792) = 1{,}514 \text{ V}.$$

Skemaatilisel esitamisel märgime tsinkelektroodi kui negatiivse vasakule ja hõbeelektroodi kui positiivse paremale.

$$- \text{ Zn } | \text{ } ZnSO_4 \text{ } \| \text{ } AgNO_3 \text{ } | \text{ Ag } +$$

Elemendi töötamisel kulgeb negatiivsel elektroodil reaktsioon

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

Vabanevad elektronid liiguvad mööda juhet tsinkelektroodilt hõbeelektroodile, kus nad seotakse.

$$2Ag^+ + 2e^- = 2Ag$$

Liites elektronilised võrrandid, saame elemendis kulgeva summaarse reaktsiooni võrrandi.

$$Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag$$

Näide 3. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$- \text{ Cd } | \text{ } \underset{a_1 = 0{,}1}{CdSO_4} \text{ } \| \text{ } \underset{a_2 = 1}{CdSO_4} \text{ } | \text{ Cd } +$$

Millised reaktsioonid kulgevad elektroodidel elemendi töötamisel?

Antud näite puhul on meil tegemist nn. kontsentratsioonielementidega. Elektroodid on ühest ja samast metallist, kuid on asetatud erineva kontsentratsiooniga lahustesse.

Arvutame elektroodide potentsiaalid, tähistades vasakpoolse elektroodi potentsiaali φ_1 ja parempoolse φ_2-ga. Võrrandi (134a) põhjal

$$\varphi_1 = -0{,}403 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}1 = -0{,}432 \text{ V},$$

$$\varphi_2 = \varphi^\circ_{Cd} = -0{,}403 \text{ V}$$

ning emj.

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = -0{,}403 - (-0{,}432) = 0{,}029 \text{ V}.$$

Kuna kontsentratsioonielementide mõlema elektroodi normaalpotentsiaalid on samad, siis võime arvutamiseks kasutada ka võrrandit

$$E = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg a_2 - \left(\varphi^\circ + \frac{0{,}059}{z} \lg a_1\right) = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}.$$

Antud ülesande puhul

$$E = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{1}{0{,}1} = 0{,}029 \text{ V}.$$

Negatiivsel elektroodil läheb kaadmium lahusesse:

$$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$$

positiivsel redutseeruvad kaadmiumioonid metalliliseks kaadmiumiks:

$$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$$

Element töötab seni, kuni a_1 on muutunud võrdseks a_2-ga.

Näide 4. Arvutada emj. 25° C juures galvaanielemendile

$$Cd \mid \underset{m=0{,}1}{CdSO_4} \parallel \underset{m=0{,}01}{CuSO_4} \mid Cu$$

Kirjutada võrrand elemendis kulgevale reaktsioonile.

Tabelist 7 leiame aktiivsuskoefitsiendid 0,1-molaalsele $CdSO_4$-le ja 0,01-molaalsele $CuSO_4$-le (vastavalt 0,17 ja 0,41).

Arvutame ioonide aktiivsused:

$$a_{Cd^{2+}} = 0{,}17 \cdot 0{,}1 = 0{,}017,$$
$$a_{Cu^{2+}} = 0{,}41 \cdot 0{,}01 = 0{,}0041.$$

Tabeli 8 andmeil

$$\varphi^{\circ}_{Cd} = -0{,}402 \text{ V}, \quad \varphi^{\circ}_{Cu} = 0{,}337 \text{ V}.$$

Mõlemad elektroodid on katioonide suhtes pöörduvad ning nende potentsiaalide arvutamiseks kasutame võrrandit (134a).

$$\varphi_{Cd} = \varphi^{\circ}_{Cd} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cd^{2+}} = -0{,}402 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}017 = -0{,}454 \text{ V}.$$

$$\varphi_{Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} = 0{,}337 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}0041 = 0{,}266 \text{ V}.$$

Ahela emj. leidmiseks lahutame vaskelektroodi potentsiaalist kaadmiumelektroodi potentsiaali.

$$E = \varphi_{Cu} - \varphi_{Cd} = 0{,}266 - (-0{,}454) = 0{,}720 \text{ V}.$$

Juhul kui aktiivsuste asemel arvutaksime kontsentratsioonidega, saaksime elektroodide potentsiaalideks

$$\varphi_{Cd} = -0{,}402 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}1 = -0{,}432 \text{ V},$$

$$\varphi_{Cu} = 0{,}337 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}01 = 0{,}278 \text{ V}.$$

Elemendi emj.

$$E = 0{,}278 - (-0{,}432) = 0{,}710 \text{ V},$$

mis on 1,5% võrra väiksem tegelikust väärtusest.

Elemendi töötamisel läheb Cd lahusesse:

$$Cd = Cd^{2+} + 2e^-$$

Vaskelektroodil taanduvad Cu^{2+}-ioonid:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

Elektroniliste võrrandite liitmisel saame võrrandi ahelas toimuvale reaktsioonile.

$$Cd + Cu^{2+} = Cd^{2+} + Cu$$

Näide 5. Arvutada emj. 25° C juures galvaaniahelale

$$Sn \mid \underset{a=1}{Sn^{2+}} \parallel \underset{a=10^{-4}}{Pb^{2+}} \mid Pb$$

Milline reaktsioon kulgeb ahelas tema töötamisel? Kas ahel on kirjutatud õigesti (vastavalt kokkuleppele)?

Arvutame üksikelektroodide potentsiaalid niisamuti nagu eelmises ülesandes.

$$\varphi_{Pb}=\varphi^{\circ}_{Pb}+\frac{0{,}059}{2}\lg a_{Pb^{2+}}=-0{,}126+\frac{0{,}059}{2}\lg 0{,}0001=-0{,}244\ \text{V}.$$

$$\varphi_{Sn}=\varphi^{\circ}_{Sn}=-0{,}140\ \text{V}.$$

Tulemustest näeme, et tinaelektroodi potentsiaal on positiivsem kui pliielektroodi potentsiaal, kuigi standardpotentsiaalide juures on see vahekord vastupidine. Järelikult on antud ahela emj.

$$E=\varphi_{Sn}-\varphi_{Pb}=-0{,}140-(-0{,}244)=0{,}104\ \text{V}.$$

Kuna pliielektrood on elemendi negatiivne poolus, siis plii oksüdeerub.

$$Pb=Pb^{2+}+2e^{-}$$

Tinaelektroodil redutseeruvad Sn^{2+}-ioonid.

$$Sn^{2+}+2e^{-}=Sn$$

Elemendis kulgeva reaktsiooni võrrand on

$$Pb+Sn^{2+}=Pb^{2+}+Sn$$

Ülesande tekstis ei ole ahel kirjutatud õigesti. Pliielektrood tuleks kirjutada vasakule ja tinaelektrood paremale.

Näide 6. Arvutada normaalemj. 25° C juures elemendile

$$Ni\ |\ \underset{a=1}{Ni^{2+}}\ \|\ \underset{a=1}{H^{+}}\ |\ \underset{p=1\ \text{atm}}{H_2,\ Pt}.$$

Kas on mõeldav voolu suuna muutmine elemendis H^+- ja Ni^{2+}-ioonide kontsentratsioonide muutmise teel?

Arvutame normaalemj.:

$$E^{\circ}=\varphi^{\circ}_{H_2}-\varphi^{\circ}_{Ni}=-(-0{,}24)=0{,}24\ \text{V}.$$

Elemendi töötamisel kulgeb reaktsioon

$$Ni+2H^{+}=Ni^{2+}+H_2$$

Voolu suuna muutmine on võimalik siis, kui

$$\varphi_{Ni} > \varphi_{H_2}.$$

Arvutame H^+- ja Ni^{2+}-ioonide aktiivsuste suhte juhul, kui

$$\varphi_{Ni} = \varphi_{H_2}.$$

$$\varphi_{Ni} = \varphi^{o}_{Ni} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Ni^{2+}}.$$

Vesinikelektroodi potentsiaal vastavalt võrrandile (135a)

$$\varphi_{iH_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+}.$$

Kui

$$\varphi^{o}_{Ni} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Ni^{2+}} = 0{,}059 \lg a_{H^+},$$

siis

$$\frac{a^2_{H^+}}{a_{Ni^{2+}}} = 7{,}3 \cdot 10^{-9}.$$

Voolu suund muutub juhul, kui

$$\frac{a^2_{H^+}}{a_{Ni^{2+}}} < 7{,}3 \cdot 10^{-9}.$$

Näide 7. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\underset{p=1\text{ atm}}{Pt, H_2} \mid \underset{a=1}{H^+} \parallel \underset{a=0{,}08}{Cl^-} \mid \underset{p=1{,}2\text{ atm}}{Cl_2, Pt}.$$

Negatiivseks elektroodiks on standardvesinikelektrood, mille potentsiaal on võrdne nulliga. Kloorelektroodi potentsiaali leiame võrrandi (136) alusel.

$$\varphi_{Cl_2} = \varphi^{o}_{Cl_2} - 0{,}059 \lg \frac{a_{Cl^-}}{p^{1/2}_{Cl_2}} = 1{,}358 - 0{,}059 \lg \frac{0{,}08}{1{,}2^{1/2}} = 1{,}43 \text{ V}.$$

Ahela emj.

$$E = \varphi_{Cl_2} - \varphi^{o}_{H_2} = 1{,}43 - 0 = 1{,}43 \text{ V}.$$

Näide 8. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\underset{p=10^{-2}\text{ atm}}{Pt, H_2} \mid \underset{a=10^{-4}}{H^+} \parallel \underset{a=10^{-10}}{OH^-} \mid \underset{p=0{,}2\text{ atm}}{O_2, Pt}.$$

Vesinikelektroodi potentsiaal võrrandi (135) alusel

$$\varphi_{H_2}=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}=0{,}059\lg\frac{10^{-4}}{(10^{-2})^{1/2}}=-0{,}177\ \text{V}.$$

Hapnikelektroodil kulgeb reaktsioon

$$O_2+2H_2O+4e^- \rightleftarrows 4OH^-$$

Avaldame elektroodipotentsiaali võrrandi (132) alusel.

$$\varphi_{O_2}=\varphi^{o}_{O_2}-\frac{RT}{4F}\ln\frac{a^4_{OH^-}}{p_{O_2}\cdot a^2_{H_2O}}.$$

Kuna $a_{H_2O}=1$ ja $\varphi^{o}_{O_2}=0{,}401$ V, siis

$$\varphi_{O_2}=0{,}401-\frac{0{,}059}{4}\lg\frac{(10^{-10})^4}{0{,}2}=0{,}979\ \text{V}.$$

$$E=\varphi_{O_2}-\varphi_{H_2}=0{,}979-(-0{,}177)=1{,}156\ \text{V}.$$

Näide 9. Lahuse pH määramiseks koostati ahel

$$\underset{p=1\ \text{atm}}{Pt,\ H_2}\ |\ \underset{a=?}{H^+}\ \|\ \underset{\text{küllast.}}{KCl,\ Hg_2Cl_2}\ |\ Hg$$

Ahela emj. 25° C juures oli 0,527 V. Arvutada lahuse pH.

Ahela emj. on kalomelelektroodi ja vesinikelektroodi potentsiaalide vahe.

$$E=\varphi_{kal}-\varphi_{H_2}=\varphi_{kal}-0{,}059\lg a_{H^+}=\varphi_{kal}+0{,}059\ \text{pH}.$$

Tabelist leiame küllastunud kalomelelektroodi potentsiaali.

$$\varphi_{kal}=0{,}242\ \text{V}.$$

$$\text{pH}=\frac{E-\varphi_{kal}}{0{,}059}=\frac{0{,}527-0{,}242}{0{,}059}=4{,}83.$$

Näide 10. Arvutada lahustuvuskorrutis hõbekloriidile, kui galvaaniahela

$$\underset{\text{küllast.}}{Ag\ |\ AgCl,\ KCl}\ \|\ \underset{m=0{,}1}{AgNO_3}\ |\ Ag$$

emj. 25° C juures on 0,442 V.

Antud galvaanielement on kontsentratsioonielement, mille emj.

$$E=\frac{0{,}059}{z}\lg\frac{a_2}{a_1},$$

kus a_2 on Ag^+-ioonide aktiivsus parempoolses ja a_1 vasakpoolses elektroodis.

$AgNO_3$ ja KCl aktiivsuskoefitsiendid 0,1 *m* lahuses on vastavalt 0,72 ja 0,769 (tabel 7).

Järelikult

$$a_2=0{,}72\cdot 0{,}1=0{,}072,$$

$$a_1=\frac{L_{AgCl}}{a_{Cl^-}}=\frac{L_{AgCl}}{0{,}769\cdot 0{,}1},$$

$$E=0{,}059\lg\frac{0{,}072\cdot 0{,}769\cdot 0{,}1}{L_{AgCl}}.$$

Siit $\lg L_{AgCl}=\lg 0{,}072\cdot 0{,}0769-\frac{0{,}442}{0{,}059}=\overline{10},251.$

$$L_{AgCl}=1{,}8\cdot 10^{-10}.$$

Näide 11. Antud on järgmise koostisega galvaanielement:

$$\underset{}{Pt}\ |\ \underset{a=0{,}05}{Sn^{2+}},\ \underset{a=0{,}5}{Sn^{4+}}\ \|\ \underset{a=0{,}01}{Fe^{3+}},\ \underset{a=0{,}1}{Fe^{2+}}\ |\ \underset{}{Pt}$$

Leida elemendi emj. 25° C juures. Milline reaktsioon kulgeb elemendis tema töötamisel?

Elektroodide standardpotentsiaalid leiame tabelist 8.

$$\varphi^{\circ}_{Sn^{4+},Sn^{2+}}=0{,}15\ V,$$

$$\varphi^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}}=0{,}771\ V.$$

Samas on antud reaktsioonid, mille alusel arvutame elektroodipotentsiaale. Elektroodile $Sn^{4+}, Sn^{2+}\ |\ Pt$, milles kulgeb reaktsioon

$$Sn^{4+}+2e^-\rightleftarrows Sn^{2+}$$

on potentsiaal võrrandi (132) alusel

$$\varphi_{Sn^{4+},Sn^{2+}}=\varphi^{\circ}_{Sn^{4+},Sn^{2+}}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}}}=$$

$$=0{,}15-\frac{0{,}059}{2}\lg\frac{0{,}05}{0{,}5}=0{,}180\ V.$$

Elektroodile Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt, mille reaktsioon on

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$$

avaldub potentsiaal järgmiselt:

$$\varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = \varphi^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} =$$

$$= 0{,}771 - 0{,}059 \lg \frac{0{,}1}{0{,}01} = 0{,}712 \text{ V}.$$

Elemendi emj.

$$E = \varphi_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \varphi_{Sn^{4+},Sn^{2+}} = 0{,}712 - 0{,}180 = 0{,}532 \text{ V}.$$

Positiivsel elektroodil kulgeb elemendi töötamisel sama reaktsioon, mille võtsime aluseks elektroodi potentsiaali arvutamisel:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

Negatiivsel elektroodil, s. o. elektroodil, mille potentsiaali lahutasime teise elektroodi potentsiaalist, kulgeb aga vastassuunaline reaktsioon võrreldes potentsiaali arvutamisel aluseks võetud reaktsiooniga. Kahevalentne tina oksüdeerub siin neljavalentseks.

$$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-$$

Elemendis kulgeva reaktsiooni võrrandi leidmiseks liidame poolelementides toimuvate reaktsioonide võrrandid, kusjuures esimest korrutame eelnevalt kahega.

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Sellest tulemusest järgneb, et võetud tingimustel Sn^{2+}-ioonid oksüdeeruvad ja Fe^{3+}-ioonid redutseeruvad, mis leiab aset ka vastavate lahuste segamisel.

Ülesanded *

893. Arvutada normaalemj. elementidele

a)	Sn	Sn^{2+}	‖	Cu^{2+}		Cu
b)	Zn	Zn^{2+}	‖	Pb^{2+}		Pb
c)	Cu	Cu^{2+}	‖	Ag^{+}		Ag

* Ülesannete nr. 894—911 lahendamisel kasutada aktiivsuste asemel kontsentratsioone.

d) $Sn \mid Sn^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$
e) $Cd \mid Cd^{2+} \parallel H^{+} \mid H_2, Pt$

894. Kas järgmised elemendid on kirjutatud õigesti (vastavalt kokkuleppele)?

a) $Pt, H_2 \underset{p=1\ atm}{\mid} H^{+}_{c=1} \parallel Ni^{2+}_{c=1} \mid Ni$

b) $Cd \mid Cd^{2+}_{c=1} \parallel Zn^{2+}_{c=1} \mid Zn$

c) $Pb \mid Pb^{2+}_{c=1} \parallel Ag^{+}_{c=1} \mid Ag$

d) $Pt, H_2 \underset{p=1\ atm}{\mid} H^{+}_{c=1} \parallel Cu^{2+}_{c=1} \mid Cu$

e) $Pb \mid Pb^{2+}_{c=1} \parallel Hg^{2+}_{c=1} \mid Hg$

895. Kirjutada võrrandid reaktsioonidele, mis kulgevad eelmises ülesandes antud galvaanielementides. Millises suunas liiguvad elektronid mööda elektroode ühendavat juhet?

896. Tsinkplaat ja raudplaat on $CuSO_4$ lahuses. Millised protsessid toimuvad plaatidel, a) kui plaadid ei ole teineteisega ühendatud ja b) kui plaadid on ühendatud metalljuhtme abil?

897. Tsinkplaat ja raudplaat on väävelhappe lahuses. Millised protsessid toimuvad plaatidel, a) kui plaadid ei ole teineteisega ühendatud ja b) kui plaadid on ühendatud metalljuhtme abil?

898. Millises suunas liiguvad elektronid mööda juhet, mis ühendab elektroode, kui element koosneb a) vask- ja tsink-normaalelektroodidest, b) vask- ja hõbe-normaalelektroodidest? Millised reaktsioonid kulgevad elementides?

899. Nikkelplekk ja plaatinaplekk, mis on omavahel ühendatud juhtmega, paiknevad $CuSO_4$ lahuses. Esitada moodustuva galvaanielemendi skeem ja kirjutada elektronilised võrrandid elektroodidel kulgevatele reaktsioonidele.

900. Koostada skeem galvaanielemendile, milles toimub reaktsioon

$$Ni + 2AgNO_3 = Ni(NO_3)_2 + 2Ag$$

Kirjutada elektronilised võrrandid anoodil ja katoodil kulgevatele protsessidele.

901. Koostada skeem kahele galvaanielemendile, millest ühes on vask katoodiks ja teises anoodiks.

902. Arvutada emj. 25° C juures elementidele

a) $Zn \mid \underset{c=0{,}2}{ZnSO_4} \parallel \underset{c=0{,}3}{CdSO_4} \mid Cd$

b) $Cu \mid \underset{c=1}{CuSO_4} \parallel \underset{c=0{,}01}{AgNO_3} \mid Ag$

c) $Sn \mid \underset{c=0{,}01}{Sn^{2+}} \parallel \underset{c=1}{H^+} \mid \underset{p=1\ atm}{H_2,\ Pt}$

d) $Pb \mid \underset{c=0{,}05}{Pb^{2+}} \parallel \underset{c=1{,}5}{Cu^{2+}} \mid Cu$

e) $Fe \mid \underset{c=0{,}02}{Fe^{2+}} \parallel \underset{c=0{,}001}{Au^{3+}} \mid Au$

903. Arvutada emj. 25° C juures kontsentratsioonielemendile

$$Ag \mid \underset{c=0{,}0001}{AgNO_3} \parallel \underset{c=0{,}01}{AgNO_3} \mid Ag.$$

Millised protsessid kulgevad elektroodidel elemendi töötamisel?

904. Galvaanielement koosneb $CuSO_4$ 0,1 *m* lahusesse asetatud vaskelektroodist ja normaalvesinikelektroodist. Arvutada elemendi emj. 25° C juures. Milline reaktsioon kulgeb elemendis tema töötamisel?

905. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$Zn \mid \underset{c=0{,}01}{ZnSO_4} \parallel \underset{c=0{,}1}{ZnSO_4} \mid Zn.$$

Kas skeem on koostatud õigesti (vastavalt kokkuleppele)? Kumb elektrood on anood?

906. Galvaanielemendi üheks elektroodiks on normaalvesinikelektrood, teiseks vesinikelektrood, mille elektrolüüdilahuse pH = 7. Vesiniku rõhk on 1 atm. Arvutada elemendi emj. 25° C juures. Kumb elektrood on katood?

907. Millise plii-ioonide kontsentratsiooni juures elemendi

$$Sn \mid \underset{c=0{,}1}{Sn^{2+}} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$$

emj. 25° C juures on võrdne nulliga?

908. Milline reaktsioon kulgeb elemendis

$$Pb \mid \underset{c=1}{Pb^{2+}} \parallel \underset{c=1}{H^+} \mid \underset{p=1\ atm}{H_2,\ Pt}$$

tema töötamisel? Kas on mõeldav voolu suuna muutmine antud elemendis H^+- ja Pb^{2+}-ioonide kontsentratsioonide muutmise teel?

909. Arvutada normaalemj. 25° C juures elemendile

$$\mathrm{Zn} \mid \underset{c=1}{\mathrm{Zn^{2+}}} \parallel \underset{c=1}{\mathrm{Ag^+}} \mid \mathrm{Ag}.$$

Milline reaktsioon kulgeb elemendis tema töötamisel? Kas on mõeldav voolu suuna muutmine Zn^{2+}- ja Ag^+-ioonide kontsentratsioonide muutmise teel?

910. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\mathrm{Zn} \mid \underset{c=0{,}001}{\mathrm{Zn^{2+}}} \parallel \underset{c=10^{-8}}{\mathrm{OH^-}} \mid \underset{p=0{,}2\ \mathrm{atm}}{O_2,\ \mathrm{Pt}}.$$

911. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\underset{p=1\ \mathrm{atm}}{\mathrm{Pt},\ H_2} \mid \underset{c=10^{-7}}{\mathrm{H^+}} \parallel \underset{c=10^{-7}}{\mathrm{OH^-}} \mid \underset{p=0{,}2\ \mathrm{atm}}{O_2,\ \mathrm{Pt}}.$$

912. Arvutada emj. 25° C juures järgmistele elementidele:

a) $\mathrm{Fe} \mid \underset{a=1}{\mathrm{Fe^{2+}}} \parallel \underset{a=1}{\mathrm{Sn^{2+}}} \mid \mathrm{Sn}$

b) $\mathrm{Pb} \mid \underset{a=1}{\mathrm{Pb^{2+}}} \parallel \underset{a=1}{\mathrm{Sn^{2+}}} \mid \mathrm{Sn}$

c) $\mathrm{Cu} \mid \underset{a=1}{\mathrm{Cu^{2+}}} \parallel \underset{a=1}{\mathrm{Cl^-}} \mid \underset{p=1\ \mathrm{atm}}{Cl_2,\ \mathrm{Pt}}$

d) $\underset{p=1\ \mathrm{atm}}{\mathrm{Pt},\ Cl_2} \mid \underset{a=1}{\mathrm{Cl^-}} \parallel \underset{a=1}{\mathrm{Br^-}} \mid Br_2,\ \mathrm{Pt}$

e) $\mathrm{Pt},\ I_2 \mid \underset{a=1}{\mathrm{I^-}} \parallel \underset{a=1}{\mathrm{Cu^{2+}}},\ \underset{a=1}{\mathrm{Cu^+}} \mid \mathrm{Pt}$

Kirjutada elementides kulgevatele reaktsioonidele võrrandid. Kas elemendid on kirjutatud õigesti (vastavalt kokkuleppele)?

913. Arvutada elektroodide potentsiaalid ja emj. 25° C juures elemendile

$$\mathrm{Ni} \mid \underset{a=0{,}005}{NiSO_4} \parallel \underset{a=0{,}1}{AgNO_3} \mid \mathrm{Ag}.$$

914. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\mathrm{Zn} \mid \underset{m=0{,}2}{ZnSO_4} \parallel \underset{m=0{,}01}{AgNO_3} \mid \mathrm{Ag}.$$

Arvutada a) aktiivsustega ja b) kontsentratsioonidega.

915. Kirjutada elemendis kulgeva reaktsiooni võrrand ja arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\underset{}{Zn} \mid \underset{m=0{,}1}{ZnSO_4} \parallel \underset{m=0{,}1}{HCl} \mid \underset{p=1\ atm}{Cl_2,\ Pt.}$$

916. Arvutada emj. 25° C juures kontsentratsioonielemendile

$$\underset{}{Ag} \mid \underset{m=0{,}01}{AgNO_3} \parallel \underset{m=0{,}1}{AgNO_3} \mid \underset{}{Ag.}$$

917. Ahela

$$\underset{p=1\ atm}{Pt,\ H_2} \mid \underset{m=0{,}001}{HCl} \parallel \underset{}{H_2SO_4} \mid \underset{p=1\ atm}{H_2,\ Pt}$$

elektromotoorjõud 25° C juures on 0,078 V. Leida H^+-ioonide aktiivsus väävelhappe lahuses.

918. Ahela

$$Cd \mid CdSO_4 \parallel \underset{küllast.}{KCl,} \quad Hg_2Cl_2 \mid Hg$$

emj. 25° C juures on 0,710 V. Arvutada kaadmiumelektroodi potentsiaal ja Cd^{2+}-ioonide aktiivsus $CdSO_4$ lahuses.

919. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$\underset{p=0{,}1\ atm}{Pt,\ H_2} \mid \underset{a=10^{-5}}{H^+} \parallel \underset{a=10^{-9}}{OH^-} \mid \underset{p=0{,}2\ atm}{O_2,\ Pt.}$$

920. Lahuse pH määramiseks koostati ahel

$$\underset{p=1\ atm}{Pt,\ H_2} \mid H^+ \parallel \underset{küllast.}{KCl,\ Hg_2Cl_2} \mid Hg.$$

Ahela emj. 25° C juures oli 0,428 V. Kui suur on lahuse pH?

921. Lahuse pH määramiseks koostati ahel

$$Hg \mid \underset{küllast.}{Hg_2Cl_2,\ KCl} \parallel H^+,\ C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2 \mid Pt,$$

mille emj. 25° C juures on 0,050 V. Arvutada lahuse pH.

922. Koostada element, milles kulgeb reaktsioon

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

923. Arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$\underset{p=1\ atm}{Pt,\ H_2} \mid \underset{m=0{,}1}{NaOH} \parallel \underset{m=0{,}1}{H_2SO_4} \mid \underset{p=1\ atm}{H_2,\ Pt.}$$

Vee ioonkorrutis võtta tabelist 5.

924. Arvutada AgBr lahustuvuskorrutis, teades, et ahela

$$\mathrm{Ag} \mid \underset{\text{küllast.}}{\mathrm{AgBr}},\ \underset{c=0{,}1}{\mathrm{KBr}} \parallel \underset{\text{küllast.}}{\mathrm{KCl}},\ \mathrm{Hg_2Cl_2} \mid \mathrm{Hg}$$

emj. 25° C juures on 0,104 V.

925. Arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$\mathrm{Pt},\ \mathrm{Br_2} \mid \underset{m=1}{\mathrm{KBr}} \parallel \underset{m=1}{\mathrm{KCl}} \mid \underset{p=1\ \mathrm{atm}}{\mathrm{Cl_2}},\ \mathrm{Pt}.$$

926. Kirjutada elemendis kulgeva reaktsiooni võrrand ja arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$\mathrm{Pt} \mid \underset{a=1}{\mathrm{Cr^{2+}}},\ \underset{a=0{,}1}{\mathrm{Cr^{3+}}} \parallel \underset{a=0{,}01}{\mathrm{Fe^{3+}}},\ \underset{a=0{,}001}{\mathrm{Fe^{2+}}} \mid \mathrm{Pt}.$$

d. Galvaanielementide termodünaamika

Pöörduvalt töötavas galvaanielemendis muundub keemilise reaktsiooni vaba energia täielikult elektriliseks tööks, mis on võrdne ülekantud laengu ja elektromotoorjõu korrutisega. Kui rõhk ja temperatuur on konstantsed, siis

$$\Delta G = -zFE, \tag{138}$$

kus ΔG — vaba energia muutus,
z — reaktsioonist osavõtvate elektronide arv,
F — Faraday arv,
E — elemendi emj.

Asendades Gibbsi-Helmholtzi võrrandis

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p \tag{139}$$

vaba energia muutuse elektrilise tööga, saame:

$$-zFE = \Delta H - TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p .$$

Siit

$$E = -\frac{\Delta H}{zF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p . \tag{140}$$

$$\Delta H = -zFE + TzF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = zF\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p - E\right]. \tag{141}$$

Kuna

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S,$$

siis

$$\Delta S = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p . \qquad (142)$$

Galvaanielementide emj. kui ka emj. sõltuvust temperatuurist saab mõõta suure täpsusega ning nende alusel arvutada võrrandite (138), (141) ja (142) põhjal elemendis toimuva reaktsiooni termodünaamilisi suurusi ΔG, ΔH ja ΔS.

Näide 1. Galvaanielemendi

$$\mathrm{Ag,\ AgCl\ |\ HCl\ |\ Cl_2,\ Pt}$$

emj. 25° C juures on 1,132 V, temperatuurikoefitsient $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0{,}000477$ V/deg.

Arvutada ahelas kulgevale reaktsioonile ΔG, ΔS ja ΔH.

Elektroodidel toimuvad järgmised elektrokeemilised protsessid:

$$\mathrm{Ag} + \mathrm{Cl^-} \rightleftarrows \mathrm{AgCl} + e^-$$

$$\tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} + e^- \rightleftarrows \mathrm{Cl^-}$$

Liites elektronilised võrrandid, saame võrrandi ahelas toimuvale reaktsioonile.

$$\mathrm{Ag} + \tfrac{1}{2}\mathrm{Cl_2} \rightleftarrows \mathrm{AgCl}$$

Järelikult $z = 1$ ning

$$\Delta G = -1 \cdot 96500 \cdot 1{,}132 = -109{,}2 \text{ kJ.}$$
$$\Delta S = -1 \cdot 96500 \cdot 0{,}000477 = -46{,}0 \text{ J/deg.}$$
$$\Delta H = -109{,}2 - 298 \cdot 0{,}046 = -122{,}9 \text{ kJ.}$$

ÜLESANDED

927. Elemendi

$$\mathrm{Ag,\ AgCl\ |\ HCl\ \|\ Hg_2Cl_2,\ Hg}$$

emj. 25° C juures on 45,5 mV ja temperatuurikoefitsient $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0{,}338$ mV/deg.

Leida ΔG, ΔH ja ΔS antud ahelas kulgevale reaktsioonile.

928. Emj. galvaanielemendile, milles kulgeb reaktsioon

$$Pb+2AgCl=PbCl_2+2Ag$$

on 25° C juures 0,490 V ja temperatuurikoefitsient $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -0{,}000186$ V/deg.

Arvutada ΔG, ΔH ja ΔS antud reaktsioonile.

e. Reaktsiooni tasakaalukonstandi leidmine galvaanielemendi elektromotoorjõust

Vaba energia muutus reaktsioonile

$$bB+cC \rightleftarrows mM+nN$$

avaldub reaktsiooni isotermi võrrandiga

$$\Delta G=RT\left(\ln\frac{a_M^m\cdot a_N^n}{a_B^b\cdot a_C^c}-\ln K_a\right), \qquad (143)$$

kus K_a — reaktsiooni tasakaalukonstant.

Võrrandite (138) ja (143) alusel

$$E=\frac{RT}{zF}\left(\ln K_a-\ln\frac{a_M^m\cdot a_N^n}{a_B^b\cdot a_C^c}\right).$$

Kui

$$a_B=a_C=a_M=a_N=1,$$

siis

$$E^\circ=\frac{RT}{zF}\ln K_a. \qquad (144)$$

25° C juures

$$\lg K_a=\frac{zE^\circ}{0{,}059}. \qquad (144a)$$

Näide 1. Leida tasakaalukonstant 25° C juures reaktsioonile

$$2Fe^{3+}+Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+}+Sn^{4+}$$

Ülesandes antud reaktsioon võib kulgeda elemendis

$$Pt \mid Sn^{2+},\ Sn^{4+} \parallel Fe^{3+},\ Fe^{2+} \mid Pt$$

Elemendi standardemj. (normaalemj.)

$$E^\circ=\varphi^\circ_{Fe^{3+},\,Fe^{2+}}-\varphi^\circ_{Sn^{4+},\,Sn^{2+}}=0{,}771-0{,}150=0{,}621\ \text{V}.$$

Võrrandi (144a) põhjal

$$\lg K_a = \frac{2 \cdot 0{,}621}{0{,}059} = 21.$$

$$K_a = \frac{a_{Sn^{4+}} \cdot a^2_{Fe^{2+}}}{a^2_{Fe^{3+}} \cdot a_{Sn^{2+}}} = 10^{21}.$$

Selline suur tasakaalukonstandi väärtus näitab, et reaktsiooni tasakaal on praktiliselt täielikult nihutatud paremale.

ÜLESANDED

929. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada tasakaalukonstant reaktsioonile, mis kulgeb ahelas

$$Pt \mid Cu^+, Cu^{2+} \parallel MnO_4^-, MnO_4^{2-} \mid Pt.$$

930. Arvutada tasakaalukonstant 25° C juures reaktsioonile, mis kulgeb ahelas

$$Pt \mid Fe^{2+}, Fe^{3+} \parallel Ce^{4+}, Ce^{2+} \mid Pt.$$

f. Elektrolüüs

Elektrolüüsiks nimetatakse keemilist protsessi, mis toimub elektrivoolu juhtimisel läbi elektrolüüdilahuse või sulatatud elektrolüüdi. Elektrivoolu läbimisel elektrolüüdilahusest või sulatatud elektrolüüdist siirduvad positiivsed ioonid katoodile, seovad seal elektrone ja eralduvad neutraalsete aatomite või molekulidena. Negatiivsed ioonid siirduvad anoodile, annavad seal ära elektrone ja neutraliseeruvad samuti. Katoodil toimub reduktsioon, anoodil oksüdatsioon.

Elektrolüüsiprotsessid alluvad Faraday seadustele.

I Faraday seadus: **elektrolüüsil eraldunud aine mass on võrdeline lahust läbinud elektrihulgaga.**

II Faraday seadus: **võrdsed elektrihulgad eraldavad elektrolüüsil erinevatest keemilistest ühenditest ekvivalentseid ainehulki.** Igasugune aine ühe g-ekvivalendi eraldamiseks peab lahust läbima 96494,1 kulonit, ümardatult 96500 kulonit (26,8 ampertundi).

Nende seaduste matemaatiline avaldis on järgmine:

$$\frac{g}{E} = \frac{It}{F}. \qquad (145)$$

g — eraldunud aine mass (grammides), E — eralduva aine ekvivalentmass, $\frac{g}{E}$ — eraldunud aine vaalide arv, I — voolu tugevus (amprites), t — aeg (sekundites), It — elektrihulk (kulonites), F — Faraday arv (96500 kulonit).

Elektrolüüsi tegelikul läbiviimisel võivad elektroodidel toimuda mitmesugused sekundaarsed ja konkureerivad protsessid, mille tagajärjel elektroodidel eraldub sageli vähem ainet kui seda peaks eralduma Faraday seaduse põhjal. Sellepärast kasutatakse elektrolüüsiprotsessidel eralduva aine massi arvutamisel voolusaagise mõistet, mida tähistatakse η-ga.

$$\eta = \frac{g_{\text{tegelik}}}{g_{\text{teor.}}} \cdot 100\%. \qquad (146)$$

Näide 1. $CuSO_4$ lahusest juhiti läbi 5 ampertundi elektrivoolu. Seejuures eraldus katoodil 5,6 g vaske. Vase ekvivalentmass on 31,8 g. Arvutada voolusaagis.

96500 kulonile vastab $\frac{96500}{3600} = 26{,}8$ ampertundi. Teoreetiliselt peaks eralduma vaske

$$g = \frac{5{,}0}{26{,}8} \cdot 31{,}8 = 5{,}93 \text{ g}.$$

Voolusaagis $\eta = \frac{5{,}6}{5{,}93} \cdot 100 = 94{,}4\%$.

Vastus: $\eta = 94{,}4\%$.

Näide 2. Leida tina ekvivalentmass, kui 1,25-amprine vool eraldas 30 minuti vältel $SnCl_2$ lahusest 1,385 g tina.

$$E = \frac{gF}{It} = \frac{1{,}385 \cdot 96500}{1{,}25 \cdot 30 \cdot 60} = 59{,}49 \text{ g}.$$

Vastus: $E = 59{,}49$ g.

Iga elektrolüüdi lagundamiseks on tarvis kindlat, sellele elektrolüüdile vastavat minimaalset pinget, mida nimetatakse *lagunemispingeks*. Energia hulk, mida kasutatakse metalli ioonide neutraliseerimiseks katoodil, oleneb metalli asendist pingereas. Positiivsema elektroodipotentsiaaliga metall eraldub kergemini. Mida negatiivsem on metalli elektroodipotentsiaal, seda raskemini neutraliseeruvad tema ioonid elektrolüüsil.

Näide 3. Missugune metall eraldub $CuCl_2$ ja $ZnCl_2$ 1 *m* lahusest varem? Missugust pinget on tarvis rakendada a) vase eraldamiseks sellest lahusest, b) tsingi eraldamiseks sellest lahusest?

Kasutame standardpotentsiaalide tabelit 8. Elektrolüüs saab toimuda ainult siis, kui elektroodidele rakendatakse veidi suuremat potentsiaalide vahet kui on lagunemispinge.

$CuCl_2$ lagunemispinge

$$E_{lag.} = \varphi_{Cl_2} - \varphi_{Cu} = 1{,}36 - 0{,}34 = 1{,}02 \text{ volti.}$$

$CuCl_2$ elektrolüüs toimub pinge juures, mis on suurem kui 1,02 volti.

$ZnCl_2$ lagunemispinge samades tingimustes

$$E_{lag.} = 1{,}36 - (-0{,}763) = 2{,}123 \text{ volti.}$$

Vastus: kui rakendame elektrolüüsi algul pinget 1,1 volti, siis eraldub ainult vask ning me saame kasutada seda meetodit vase kvantitatiivseks määramiseks. Kui peale vase täielikku eraldamist tõstame pinget üle 2,2 voldi, siis saame eraldada ja kvantitatiivselt määrata ka lahuses olevat tsinki.

Elektrolüütide vesilahuste elektrolüüsil tuleb arvestada ka veest pärinevaid H^+- ja OH^--ioone. Siin võivad katoodil neutraliseeruda kas metalli- või vesinikioonid, anoodil aga kas elektrolüüdi anioon või hüdroksiidioon. Milline ioonidest elektroodil tegelikult neutraliseeritakse, see oleneb peamiselt nende suhtelisest asendist pingereas, kuid samuti ioonide kontsentratsioonidest lahuses ja elektroodi materjalist, millel toimub neutraliseerumine. Näiteks soolhappele arvutatud lagunemispinge $E_{lag} = \varphi_{Cl_2} - \varphi_{H_2} = 1{,}36 - 0 = 1{,}36$ volti, kuid tegelikult algab selle lahuse elektrolüüs suurema pinge juures, kusjuures lagunemispinge suurus oleneb elektroodide materjalist, millel vastavad gaasid eralduvad. Katoodi potentsiaal on nihkunud kindla väärtuse võrra negatiivsemale poolele (katoodne ülepinge) ja anoodi potentsiaal teatava väärtuse võrra positiivsemale poolele (anoodne ülepinge). Gaaside eraldamiseks vajalik ülepinge oleneb elektroodide materjalist ja pinna seisundist, eralduvate ainete iseloomust ja voolu tugevusest pinnaühiku kohta (voolutiheduse st). Eriti suur tähtsus elektrolüüsiprotsessides on vesiniku ülepingel, mis on plaatinal peaaegu null, tinal 0,53 V, pliil 0,64 V, tsingil 0,7 V jne.

Iga vesinikust positiivsema potentsiaaliga, s. t. pingereas vesinikust paremal asetseva metalli iooni on kergem neutraliseerida kui vesinikiooni. Sellepärast eralduvad vase, hõbeda, elavhõbeda jt. väheaktiivsete metallide soolade lahuste elektrolüüsil katoodil vastavad metallid, mitte aga vesinik. Pingereas vesinikust vasakul asetsevate metallide ioonid neutraliseeruvad vesinikioonidest seda raskemini, mida negatiivsem on nende potentsiaal. Sellepärast neutraliseeruvad akiivsemate metallide (pingereas kaaliumist kuni alumiiniumini) ühen-

dite vesilahuste elektrolüüsil peaaegu erandi-tult vesinikioonid ja katoodil eraldub vesinik. Vastavalt vesinikioonide neutraliseerimisele dissotsieeruvad järjest uued vee molekulid ja katoodi ümbruses kuhjuvad hüdroksiidioonid.

Vesinikust vasakul asetsevad vähem aktiivsed metallid (Zn, Sn, Ni jt.) eralduvad siiski katoodil, sest vesinikul on suur ülepinge neil metallidel eraldumisel. Samuti avaldab eraldamisele mõju nende metalliioonide palju suurem kontsentratsioon võrreldes vesinikioonidega vees. Kui metalliioonide kontsentratsioon on lahuses suur, siis eraldub metall kergemini, sest tema elektroodi-potentsiaal on positiivsem, nagu on näha võrrandist (134b):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{0{,}059}{z} \log c_{Me^{z+}}.$$

Metalli soolade segu elektrolüüsil võib eralduda mõni aktiivne metall ka inaktiivsemast varem, kui aktiivse metalli ioonide kontsentratsioon on palju suurem inaktiivse metalli ioonide kontsentratsioonist.

Vesinik võib olenevalt lahuse pH-st eralduda katoodil mitmesuguse mehhanismiga. Happelisest lahusest, kus vesinikioone on palju, seob vesinikioon otse elektrone:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

Vastavalt vesinikioonide neutraliseerimisele dissotsieeruvad uued vee molekulid ja katoodi ümbruses kuhjuvad hüdroksiid-ioonid. Leeliselises lahuses, kus vesinikioone on vähe, võib elektron katoodil liituda vee molekuliga, mis laguneb:

$$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$$

Soolade lahuses võib vesinik eralduda nii ühel kui ka teisel viisil. Kumb neist mehhanismidest on ülekaalus, see oleneb lahuse pH-st.

Kui anoodile siirduvad anioonid ei sisalda hapnikku, näiteks Cl^-, S^{2-} jne., siis nad neutraliseeruvad hüdroksiidioonidest kergemini ning anoodil eraldub vastavalt kloor või väävel. Kui negatiivsed ioonid sisaldavad aga hapnikku (NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} jne.), siis eraldub anoodil gaasiline hapnik. Neil juhtudel neutraliseeruvad vee hüdroksiidioonid kergemini. Hüdroksiidioonide neutraliseerumisel tekivad vee ja hapniku molekulid:

$$4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2$$

Vastavalt hüdroksiidioonide neutraliseerimisele dissotsieeruvad uued vee molekulid ja anoodi juures kuhjuvad vesinikioonid.

Happelistes lahustes, kus OH^--ioonide kontsentratsioon on väga väike, võib vesi kokkupuutel anoodiga laguneda ka otseselt.

$$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

Hapnikku sisaldavate hapete kontsentreeritud lahuste elektrolüüsil (suure voolutihedusega) võivad happe anioonid ka otseselt neutraliseeruda ja laguneda ning uuesti veega reageerida:

$$2SO_4^{2-} = 2SO_3 + O_2 + 4e^-$$

$$2SO_3 + 2H_2O = 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

Eelnevates anoodreaktsioonides olid elektroodid inertsest materjalist, näiteks plaatinast või söest. Kui anood on valmistatud mingist aktiivsest metallist, siis siirduvad metalliioonid sealt lahusesse.

Mitme metalli sulamist valmistatud anoodist lahustuvad esmalt kõige negatiivsema elektroodipotentsiaaliga metalliioonid, viimasena kõige positiivsema elektroodipotentsiaaliga metalliioonid.

Näide 4. Missugused ained eralduvad või lahustuvad elektroodidel 1 *n* $NiSO_4$ lahuse elektrolüüsil
a) plaatinast elektroodidel,
b) niklist elektroodidel?

a. Plaatinast elektroodide puhul toimub $NiSO_4$ elektrolüüs järgmise skeemi kohaselt.

Katood (Pt)	$NiSO_4$	Anood (Pt)	
$\longleftarrow$		$\longrightarrow$	
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	$Ni^{2+} SO_4^{2-}$	SO_4^{2-}	$2H_2O$
		$2H^+ +$	$2OH^- = $
			$2OH^- - 2e^- = H_2O + \frac{1}{2} O_2$

Katoodil eraldub nikkel, anoodil eraldub hapnik ja anoodruumi tekib H_2SO_4.

b. Niklist elektroodide puhul toimub elektrolüüs järgmise skeemi kohaselt.

Katood (Ni)	$\longleftarrow$	$NiSO_4$	$\longrightarrow$	Anood (Ni)
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$		$Ni^{2+} SO_4^{2-}$		$Ni - 2e^- = Ni^{2+}$

Anoodil nikkel lahustub ja katoodil sadestub. $NiSO_4$ kontsentratsioon lahuses jääb elektrolüüsi vältel konstantseks.

Näide 5. Missugused ained ja missuguses koguses eralduvad katoodil ja anoodil, kui juhtida 10-amprine vool 1 tunni kestel läbi

a) sulatatud NaCl,
b) NaCl vesilahusest?

a. Sulatatud naatriumkloriidis on ainult Na^+- ja Cl^--ioonid. Elektrolüüsi skeem:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Katood} & \longleftarrow & 2NaCl & \longrightarrow & \text{Anood} \\ 2Na^+ + 2e^- = 2Na & & 2Na^+Cl^- & & 2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \end{array}$$

Eraldunud naatriumi ja kloori massid arvutatakse Faraday seaduse abil.

Naatriumi eraldus

$$g = \frac{Elt}{F} = \frac{23 \cdot 10 \cdot 3600}{96500} = 8{,}58 \text{ g.}$$

Anoodil eraldunud gaasilise kloori g-ekvivalentide arv on

$$\frac{g}{E} = \frac{It}{F} = \frac{10 \cdot 3600}{96500} = 0{,}373.$$

Kloori g-ekvivalent on 35,5, seega eraldus $0{,}373 \cdot 35{,}5 = 13{,}27$ g kloori.

Kui tahame arvutada kloori ruumala, siis arvestame, et kloori vaali ruumala normaaltingimustel on 11,2 liitrit ning anoodil eraldus $0{,}373 \cdot 11{,}2 = 4{,}18$ liitrit kloori (normaaltingimustel).

b. Naatriumkloriidi vesilahuses esinevad peale Na^+- ja Cl^--ioonide ka H^+- ja OH^--ioonid. Naatrium kuulub aktiivsete metallide hulka, tema elektroodipotentsiaal on palju negatiivsem kui vesinikul. Sellepärast eraldub NaCl lahuse elektrolüüsil katoodil vesinik, katoodruumis aga tekib NaOH lahus (katood- ja anoodruum on eraldatud poorse vaheseinaga).

Elektrolüüsi skeem:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Katood} & \longleftarrow & 2Na^+Cl^- & \longrightarrow & \text{Anood} \\ & & & & 2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \\ 2H_2O \rightleftarrows & \boxed{\begin{array}{l} 2Na^+ \\ 2OH^- \end{array}} & +2H^+ & & \\ 2H^+ + 2e^- = H_2 & & & & \end{array}$$

Anoodil eraldub kloor, sest kloriidioonid neutraliseeruvad hüdroksiidioonidest kergemini.

Eraldunud gaaside massid või ruumalad arvutatakse samuti kui punktis a.

Vesinikku eraldub normaaltingimustel 4,18 liitrit, sest ka vesiniku vaali ruumala võrdub 11,2 liitriga. Eraldunud vesiniku mass on

$$0{,}373 \cdot 1 = 0{,}373 \text{ g.}$$

Vastus: a) katoodil eraldub 8,58 g naatriumi, anoodil 13,27 g kloori,

b) katoodil eraldub 4,18 liitrit H_2 ja anoodil 4,18 liitrit Cl_2 (mõlemad arvestatud normaaltingimustel).

ÜLESANDED

931. Missugused protsessid toimuvad elektroodidel, kui plaatinast elektroodide vahel elektrolüüsitakse a) $NiCl_2$, b) $NiSO_4$ lahust?

932. Missugused protsessid toimuvad elektroodidel $CuSO_4$ lahuse elektrolüüsil a) vaskanoodiga, b) süsianoodiga?

933. Kirjutada Na_3PO_4 lahuse elektrolüüsi skeem. Missugune aine ja missuguses koguses eraldub katoodil, kui läbi lahuse juhitakse 2-amprine vool 4 tunni ja 10 minuti kestel?

934. Lahus sisaldab 0,1 mooli $CuSO_4$ ja 0,1 mooli $NiSO_4$. Leida a) missuguses järjestuses eralduvad metallid katoodil, b) missugune kogus kummastki metallist eraldub katoodil, kui läbi lahuse juhiti 2-amprine vool 4 tunni ja 10 minuti vältel?

935. $MgCl_2$ lahusest juhiti läbi 3-amprine vool 2 tunni kestel. Missugused gaasid ja missuguses koguses eralduvad elektroodidel? Koostada elektrolüüsi skeem.

936. Missugune elektrihulk tuleb juhtida läbi $CuSO_4$ lahuse, et katoodil eralduks 12,8 g Cu? Koostada elektrolüüsi skeem süsielektroodide puhul.

937. Missuguses järjestuses eralduvad metallid $MgCl_2$, NaCl ja $PbCl_2$ sulatatud segust?

938. Lahusest, mis sisaldas raua ja nikli sooli, juhiti läbi 2,5-amprine vool 3 tunni vältel. Anood on niklist. Missugune metall ja missuguses koguses eraldub katoodil?

939. Miks ei ole võimalik saada metallilist kaltsiumi tema soolade vesilahuste elektrolüüsil? Koostada $Ca(NO_3)_2$ elektrolüüsi skeem.

940. Koostada K_2SO_4 vesilahuse elektrolüüsi skeem.

941. 6-voldisest patareist juhitakse 30 minuti vältel alalisvoolu läbi $AgNO_3$ lahuse. Selle aja jooksul eraldub 0,76 g hõbedat.

Hõbeda ekvivalentmass on 107,9. Arvutada a) mitu kulonit läbis lahust, b) missugune oli voolu tugevus?

942. 2-amprine vool läbib 4 tunni vältel $CuSO_4$ lahust. Kui palju vaske eraldub teoreetiliselt selle aja vältel, kui vase ekvivalentmass on 31,8?

943. Vool läbib 10 minuti vältel paukgaaskulonomeetrit ja eraldab sealjuures 90 cm^3 paukgaasi, mida mõõdetakse 15° C ja 748 torri juures. Missugune on voolu tugevus?

944. Vee elektrolüüsi abil on tarvis valmistada 0,3 liitrit paukgaasi 20° C ja 740 torri juures. Kui palju kulub selleks aega, kui voolu tugevus on 2 amprit?

945. Mitu grammi KOH tekib katoodil, kui läbi KCl lahuse juhtida 28950 kulonit?

946. Mitu kulonit peab läbima NaCl lahust, et tekiks 2 kg NaOH?

947. Element, mille anoodiks on tsink, andis kahe tunni vältel voolu, mille tugevus oli 0,8 A. Kui palju tsinki lahustus seejuures, kui tsingi ekvivalentmass on 32,64 g?

948. 5-amprine vool eraldab 10 minuti vältel plaatinasoola lahusest 1,517 g plaatinat. Leida plaatina ekvivalentmass.

949. Mitu kulonit tuleb juhtida läbi $AgNO_3$ lahuse 0,5 g hõbeda eraldamiseks? Hõbeda ekvivalentmass on 107,9.

950. Mingi metalli sulfaadi elektrolüüsil eraldus anoodil 88 ml hapnikku (mõõdetuna normaaltingimustel). Samaaegselt eraldus katoodil 0,5 g metalli. Metalli erisoojus on 0,095 $\frac{cal}{g \cdot deg}$. Leida metalli aatommass.

951. $SnCl_2$ ja $SnCl_4$ lahustest juhitakse läbi 0,5-amprine vool 1 tunni vältel. Mitu grammi tina eraldub kummastki lahusest?

952. $FeCl_2$ ja $FeCl_3$ lahustest juhitakse läbi 3-amprine vool 10 minuti vältel. Mitu grammi rauda eraldub kummastki lahusest?

953. Kui kaua tuleb juhtida 0,5-amprist voolu läbi hõbedasoola lahuse, et katta 300 cm^2 pinda 0,015 mm paksuse hõbedakihiga? Hõbeda tihedus on 10,6 ja ekvivalent 107,9.

954. Metalleset on tarvis katta nikliga 0,3 mm paksuselt. Eseme pinna suurus on 200 cm^2, nikli tihedus on 9,0. Kui palju aega kulub eseme katmiseks, kui voolu tugevus on 3 amprit ja voolusaagis 90%? Nikli ekvivalent on 29,35.

955. Metalleseme pinda (250 cm^2) soovitakse katta 0,02 mm paksuse niklikihiga. Nikli tihedus on 9,0. Kui kaua tuleb niklisoola lahusest läbi juhtida 2,5-amprist voolu, kui voolusaagis on 85%?

956. Vasksulfaadi lahust elektrolüüsitakse vaskelektroodide vahel 0,3-voldise pingega. Mitu kilovatt-tundi on tarvis 0,5 tonni puhta vase saamiseks, kui voolusaagis on 80%?

957. Naatriumhüdroksiidi saamisel NaCl lahuse elektrolüüsil saadi 1200 cm^3 1 *n* NaOH lahust. Samaaegselt eraldus järjestikku lülitatud vaskkulonomeetris 60,8 g vaske. Vase ekvivalentmass on 31,8. Arvutada voolusaagis.

g. Elektrolüüdilahuse elektrijuhtivus

Elektrijuhi võimet juhtida elektrivoolu iseloomustab juhi elektrijuhtivus või selle pöördväärtus — takistus. Juhi takistus (R) on võrdeline tema pikkusega (l) ja pöördvõrdeline ristlõikepinnaga (S).

$$R = \varrho \frac{l}{S}. \qquad (147)$$

Võrdelisuse koefitsienti ϱ nimetatakse eritakistuseks. Elektrolüüdilahuse eritakistuseks nimetatakse 1 cm³ lahuse takistust, kusjuures paralleelsed elektroodide pinnad (S) on võrdsed ja 1 cm² suuruse ristlõikepinnaga ning asuvad teineteisest 1 cm kaugusel.

Eritakistuse pöördväärtust, erijuhtivust, tähistatakse $\varkappa$-ga.

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho}. \qquad (148)$$

Tavaliselt mõõdetakse lahuste takistusi juhtivusnõudes, milles elektroodide kaugus ja pindala on erinevad vastavalt ühest sentimeetrist ja ühest ruutsentimeetrist. Suhet $\frac{l}{S}$ cm^{-1} nimetatakse antud juhtivusnõu konstandiks K ehk takistusmahtuvuseks ja selle suurust määratakse tuntud erijuhtivusega elektrolüüdilahuse abil. Juhtivusnõu konstandi määramiseks kasutatakse olenevalt nõu suurusest KCl 0,1, 0,01 või 0,001 m lahust.

Temperatuuri tõstmine 1° võrra suurendab lahuste erijuhtivuse väärtust 2 kuni 2,5% võrra, sest lahuse viskoossus ja ioonide hüdratatsioon vähenevad temperatuuri tõusuga.

Lahuse erijuhtivus oleneb elektrolüüdi kontsentratsioonist, kuid sellele kontsentratsiooniolenevusele ei ole leitud lihtsat seost. Sellepärast on sobivam kasutada ekvivalentjuhtivuse mõistet, mis tähendab sellise lahuse ruumala elektrijuhtivust, milles on lahustunud 1 g-ekvivalent elektrolüüti ning mis asetseb teineteisest 1 cm kaugusel olevate paralleelsete elektroodide vahel. Ekvivalentjuhtivust tähistatakse λ-ga.

$$\lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c} \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}. \qquad (149)$$

Seda ruumala liitrites, milles on lahustunud 1 g-ekvivalent elektrolüüti, nimetatakse lahjenduseks ja tähistatakse v-ga. Seega kehtib

$$\lambda = \varkappa v \cdot 1000 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}. \qquad (149a)$$

Lahjendus on kontsentratsiooni pöördväärtus.

$$v = \frac{1}{c}.$$

Lahuse lahjendamisel kasvab λ väärtus ja saavutab piirväärtuse λ_0 lõpmata suure lahjenduse juures, kus ioonid liiguvad üksteisest täiesti sõltumatult, ilma üksteist elektrostaatiliselt mõjustamata. Üksikute iooniliikide juhtivusi lõpmata suure lahjenduse juures nimetatakse joonelektrijuhtivuseks ehk ioonjuhtivuseks ja tähistatakse vastavalt λ_+ ja λ_-. Elektrolüüdilahuse ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures võrdub ioonjuhtivuste summaga.

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-. \qquad (150)$$

Ioonjuhtivused 25° C juures on antud tabelis avaldatuna oom^{-1} · cm^2 · g-ekv^{-1}. Ühikutele oom^{-1} · m^2 · g-ekv^{-1} üleviimiseks tuleb tabeli andmeid korrutada 10^{-4}-ga.

Tugevate elektrolüütide lahjendatud lahustele kehtib vahekord

$$\lambda_c = \lambda_0 - a\sqrt{c}, \qquad (151)$$

kus λ_c tähistab ekvivalentjuhtivust kontsentratsiooni c juures ja a on empiiriline konstant. Selle lineaarse olenevuse abil on võimalik leida graafilisel ekstrapolatsioonil tugevate elektrolüütide λ_0. Selleks koostatakse graafik teljestikus $\lambda - \sqrt{c}$, mis tugevate elektrolüütide puhul annab sirge, nõrkade elektrolüütide puhul aga kõvera.

Tugevate elektrolüütide juures, mis on täielikult dissotsieerunud ioonideks kõikide kontsentratsioonide juures, nimetatakse λ_c ja λ_0 suhet juhtivuskoefitsiendiks f_λ.

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = f_\lambda. \qquad (152)$$

Kui kontsentratsioon läheneb 0-le, siis f_λ läheneb 1-le. Koefitsient f_λ väljendab ioonide liikumiskiiruse olenevust elektrolüüdi kontsentratsioonist. Nõrkade elektrolüütide lahustes on ioonide kontsentratsioonid nii väikesed, et ioonid ei mõjuta üksteist oma liikumisel, ja siin võib lugeda f_λ võrdseks ühega. Nõrkade elektrolüütide erinevate kontsentratsioonide juures oleneb λ_c peamiselt ioonide arvust, mis tekivad vastava kontsentratsiooni juures dissotsiatsiooni tagajärjel. Seetõttu kasutatakse nõrkade elektrolüütide ekvivalentjuhtivuse mõõtmisi nende dissotsiatsiooniastme α leidmiseks teatava kontsentratsiooni c juures.

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{\alpha_c}{\alpha_0}.$$

Lõpmata suure lahjenduse juures on nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste võrdne ühega:

$$\alpha_0 = 1.$$

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \alpha_c. \qquad (153)$$

Sel viisil leitud dissotsiatsiooniastme abil saab arvutada nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstanti K.

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \text{ ehk } K = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_c)}.$$

Näide 1. KCl 0,01 *n* lahusele, mille erijuhtivus $\varkappa = 0{,}001413$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}, leiti 25° C juures takistus 389,3 oomi, samas juhtivusnõus samal temperatuuril $CaCl_2$ 0,005 *m* lahusele aga takistus 457,0 oomi. Arvutada $CaCl_2$ 0,005 *m* lahuse ekvivalentjuhtivus ja juhtivuskoefitsient, kui ioonjuhtivus $\frac{1}{2}$ Ca^{2+}-le on 59,5 ja Cl^--le 76,4.

Arvutame valemi (147) abil juhtivusnõu konstandi. $k = \varkappa \cdot R = 0{,}001413 \cdot 389{,}3 = 0{,}550$ cm^{-1}. Edasi arvutame $CaCl_2$ lahuse erijuhtivuse.

$$\varkappa = \frac{k}{R} = \frac{0{,}550}{457{,}0} = 0{,}001204 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Ekvivalentjuhtivuse arvutamiseks viime molaarse kontsentratsiooni üle ekvivalentkontsentratsiooniks.

$$\lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c} = \frac{0{,}001204 \cdot 1000}{0{,}01} = 120{,}4 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

$$\lambda_0 = 59{,}5 + 76{,}4 = 135{,}9 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

$$f_\lambda = \frac{120{,}4}{135{,}9} = 0{,}889.$$

Näide 2. 291° K juures mõõdeti KNO_3 lahuste takistusi ja saadi järgmised tulemused:

c $\frac{\text{g-ekv}}{l}$	0,1	0,05	0,01	0,005
R oomi	28,6	54,6	254	500

Juhtivusnõu konstant on 0,3 cm^{-1}. Leida graafilise ekstrapoleerimise teel KNO_3 vesilahuse λ_0 ja lahuste juhtivuskoefitsiendid f_λ.

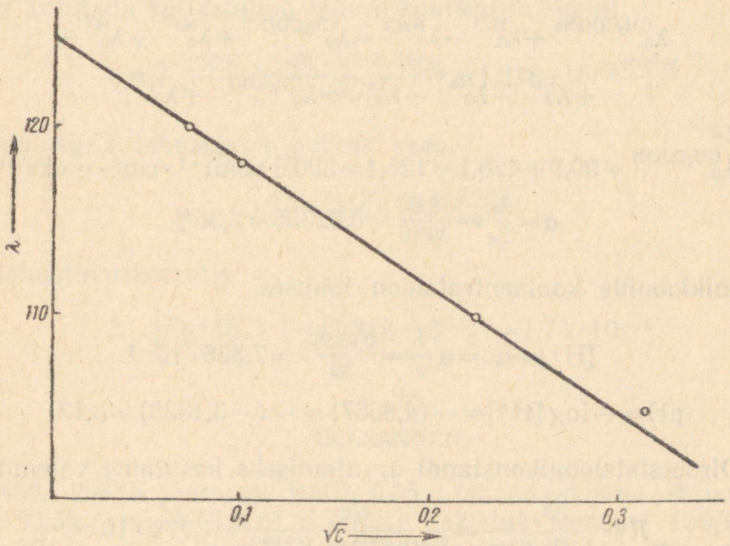
Arvutamisel leiame:

	$\sqrt{c}$
$\lambda_1 = \frac{0{,}3 \cdot 1000}{28{,}6 \cdot 0{,}1} = 105$	0,316
$\lambda_2 = \frac{0{,}3 \cdot 1000}{54{,}6 \cdot 0{,}05} = 110$	0,224
$\lambda_3 = \frac{0{,}3 \cdot 1000}{254 \cdot 0{,}01} = 118$	0,1
$\lambda_4 = \frac{0{,}3 \cdot 1000}{500 \cdot 0{,}005} = 120$	0,071

Ekstrapoleerides leiame: $\lambda_0 = 125$ oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Arvutame selle abil juhtivuskoefitsiendi seosest $f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_0}$.

$f_{\lambda_1} = 0{,}842$, $f_{\lambda_2} = 0{,}880$, $f_{\lambda_3} = 0{,}945$, $f_{\lambda_4} = 0{,}962$.

Näeme, et juhtivuskoefitsiendi väärtus läheneb ühele lahjenduse suurenedes.



Joonis 12. Ekvivalentjuhtivuse sõltuvus kontsentratsiooni ruut-juurest.

Näide 3. Etaanhappe lahusel, mille lahjendus on 32, on erijuhtivus 25° C juures $2{,}875 \cdot 10^{-4}$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. CH_3COONa, HCl ja NaCl ekvivalentjuhtivused lõpmata suure lahjenduse juures on vastavalt 90,9; 426,1

ja 126,4 oomi^{-1} · cm^2 · g-ekv^{-1}. Arvutada etaanhappe dissotsiatsiooniaste, lahuse pH ja etaanhappe dissotsiatsioonikonstant.

Arvutame etaanhappe lahuse ekvivalentjuhtivuse selle lahjenduse juures.

$$\lambda = \varkappa \cdot 1000 \cdot v = 2{,}875 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \cdot 32 = 9{,}2 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

Dissotsiatsiooniastme leidmiseks on tarvis teada etaanhappe ekvivalentjuhtivust lõpmata suure lahjenduse juures. Selle arvutamiseks kasutame antud tugevate elektrolüütide λ_0 väärtusi. Etaanhappe λ_0 võrdub etanaatiooni ja vesinikiooni ioonjuhtivuse summaga.

$$\lambda_0^{CH_3COOH} = \lambda_0^{CH_3COO^-} + \lambda_0^{H^+}.$$

Vajalike ioonjuhtivuste summa saame, kui liidame CH_3COONa ja HCl ekvivalentjuhtivused lõpmata suure lahjenduse juures ja lahutame sellest NaCl vastava väärtuse.

$$\lambda_0^{CH_3COONa} + \lambda_0^{HCl} - \lambda_0^{NaCl} = \lambda_0^{CH_3COO^-} + \lambda_0^{Na^+} + \lambda_0^{H^+} +$$

$$+ \lambda_0^{Cl^-} - \lambda_0^{Na^+} - \lambda_0^{Cl^-} = \lambda_0^{CH_3COO^-} + \lambda_0^{H^+}.$$

Seega

$$\lambda_0^{CH_3COOH} = 90{,}9 + 426{,}1 - 126{,}4 = 390{,}6 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_0} = \frac{9{,}2}{390{,}6} = 0{,}02355 \approx 2{,}36\%.$$

Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses

$$[H^+] = \alpha c = \alpha \frac{1}{v} = \frac{0{,}02355}{32} = 7{,}356 \cdot 10^{-4}.$$

$$pH = -\log [H^+] = -(\overline{4},8667) = -(-3{,}1333) = 3{,}13.$$

Dissotsiatsioonikonstandi arvutamiseks kasutame valemit

$$K = \frac{\lambda_c^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda_c)} = \frac{9{,}2^2}{390{,}6(390{,}6 - 9{,}2)32} = 1{,}776 \cdot 10^{-5}.$$

Näide 4. 298° K juures küllastunud AgCl lahus asub juhtivusnõus, mille konstant on 0,18 cm^{-1}. Lahuse takistus on 53500 oomi. Samades tingimustes on selles juhtivusnõus puhta vee takistus 112000 oomi. Ag^+- ja Cl^--ioonide ioonliikuvused on 61,9 ja 76,35 oomi^{-1} · cm^2 · · g-ekv^{-1}. Arvutada AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis 25° C juures.

Arvutame erijuhtivused puhtale veele ja AgCl küllastunud lahusele.

$$\varkappa_{H_2O} = \frac{0{,}18}{112000} = 1{,}607 \cdot 10^{-6},$$

$$\varkappa_{AgCl} = \frac{0{,}18}{52500} = 3{,}428 \cdot 10^{-6}.$$

AgCl erijuhtivus võrdub lahuse ja puhta vee erijuhtivuste vahega.

$$\varkappa_{AgCl} = 3{,}428 \cdot 10^{-6} - 1{,}607 \cdot 10^{-6} = 1{,}821 \cdot 10^{-6} \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$\lambda_0^{AgCl} = 61{,}9 + 76{,}35 = 138{,}25 \text{ oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

AgCl lahustuvus on väike, seetõttu võime lugeda selle lahuse lahjenduse praktiliselt võrdseks lõpmata suure lahjendusega ja saame kasutada seost

$$\lambda_c = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c}$$

ning arvutada küllastunud lahuse kontsentratsiooni.

$$c = \frac{\varkappa \cdot 1000}{\lambda_0} = \frac{1{,}821 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{133{,}25} = 1{,}318 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g-ekv}}{l}.$$

Seega AgCl lahustuvus puhtas vees

$$S = 1{,}318 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g-ekv}}{l}$$

ja lahustuvuskorrutis

$$L = [Ag^+][Cl^-] = (1{,}318 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}73 \cdot 10^{-10}.$$

ÜLESANDED

958. 298° K juures oli $BaCl_2$ 0,05 *n* lahuse takistus juhtivusnõus $R_1 = 98{,}51$ oomi, KCl 0,01 *n* lahuse takistus samadel tingimustel $R_2 = 394.3$ oomi. 0,01 *n* KCl erijuhtivus on 0,001413 $\text{cm}^{-1} \cdot \text{oomi}^{-1}$. Leida $BaCl_2$ 0,05 *n* lahuse ekvivalentjuhtivus ja juhtivuskoefitsient 298° K juures.

959. On määratud järgmiste tugevate elektrolüütide ekvivalentjuhtivused lõpmata suurel lahjendusel 298° K juures: HCOONa $\lambda_0 = 101{,}4$, HCl $\lambda_0 = 426{,}1$, NaCl $\lambda_0 = 126{,}4$ $\text{oomi}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}$. Arvutada HCOOH ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures.

960. Ekstrapoleerimise teel on määratud ekvivalentjuhtivused lõpmata suurel lahjendusel 298° K juures: NaCl $\lambda_0 = 126{,}4$, $KClO_4$ $\lambda_0 = 131{,}5$, KCl $\lambda_0 = 149{,}8$ oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Arvutada $NaClO_4$ ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures.

961. CH_3COOH 1%-lise lahuse erijuhtivus on 291° K juures $1{,}225 \cdot 10^{-3}$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}, 5%-lisel lahusel $5{,}48 \cdot 10^{-4}$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. 1%-lise CH_3COOH tihedus on $0{,}997 \frac{g}{cm^3}$ ja 5%-lisel $1{,}005 \frac{g}{cm^3}$. Sel temperatuuril on CH_3COOH $\lambda_0 = 353$ oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Arvutada nende lahuste dissotsiatsiooniastmed, pH väärtused ja etaanhappe dissotsiatsioonikonstant.

962. Ammoniaagilahuste erijuhtivused on 0,0109 *n* lahuses $\varkappa_1 = 1{,}22 \cdot 10^{-4}$ ja 0,0219 *n* lahuses $\varkappa_2 = 1{,}73 \cdot 10^{-4}$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. $NH_3 \cdot H_2O$ $\lambda_0 = 271$ oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Arvutada nende kontsentratsioonide juures dissotsiatsiooniastmed ja dissotsiatsioonikonstant.

963. Metaanhappe 4,94%-lise lahuse ekvivalentjuhtivus on 291° K juures 5,03 oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}, 20,34%-lisel aga 2,21 oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Teades, et metaanhappe $\lambda_0 = 365$ oomi$^{-1} \cdot$ $\cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1} sel temperatuuril ja lahuste tihedused on vastavalt $1{,}012 \frac{g}{cm^3}$ ja $1{,}049 \frac{g}{cm^3}$, arvutada nende lahuste dissotsiatsiooniastmed, pH väärtused ja metaanhappe dissotsiatsioonikonstant.

964. Arvutada juhtivuskoefitsient NaCl 20%-lisele lahusele, mille tihedus on 1,148 g/cm^3, kui lahuse erijuhtivus on 0,1957 oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1} ja $\lambda_0 = 109$ oomi $^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}.

965. Arvutada dissotsiatsiooniaste ja pH 298° K juures 1,094 *n* metaanhappele, mille erijuhtivus on 0,0055 oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. λ_0 arvutada tabeli 6 andmeist.

966. Propaanhappe 0,135 *n* lahuse erijuhtivus on 291° K juures $4{,}79 \cdot 10^{-4}$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1} ja $\lambda_0 = 349$ oomi$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Arvutada propaanhappe dissotsiatsioonikonstant.

967. $BaSO_4$ küllastunud lahuse eritakistus 18° C juures on $0{,}417 \cdot 10^6$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}, vee eritakistus $0{,}800 \cdot 10^6$ oomi$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. Arvutada $BaSO_4$ lahustuvuskorrutis.

XVIII PEATÜKK

KEEMILINE KINEETIKA

a. Reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon

Keemiliseks kineetikaks nimetatakse õpetust reaktsioonide kulgemise kiirusest ja mehhanismist, reaktsiooni kiiruse olenevusest reageerivate ainete kontsentratsioonist, temperatuurist, keskkonnast ning katalüsaatori koostisest ja kontsentratsioonist.

Reageerivate ainete kontsentratsioonid muutuvad reaktsiooni kulgemisel pidevalt, sellepärast avaldatakse reaktsiooni tõeline kiirus tuletisena kontsentratsioonist aja suhtes $\frac{dc}{dt}$.

Kui reaktsioon toimub võrrandi järgi

$$aA + bB \rightarrow lL + mM,$$

siis juhul, kui reaktsioon toimub praktiliselt ühesuunaliselt vasakult paremale, avaldatakse reaktsiooni kiirus v järgmiselt:

$$v = -\frac{dc_e}{dt} = \frac{dc_p}{dt} = k[A]^a[B]^b,$$

kus dc_e tähistab lähteaine kontsentratsiooni muutust ajavahemikul dt, dc_p aga reaktsiooniprodukti kontsentratsiooni muutust samal ajavahemikul. Lähteainete kontsentratsioonid vähenevad reaktsiooni käigus, sellepärast on $\frac{dc_e}{dt}$ ees miinusmärk. Edaspidi kasutame lähteainete kontsentratsioonide tähistamiseks c (ilma indeksita).

Reaktsiooni kiiruse järgi klassifitseeritakse keemilisi reaktsioone kas reaktsiooni molekulaarsuste või reaktsiooni järgu järgi. Reaktsiooni molekulaarsus oleneb sellest, mitu osakest võtab samaaegselt osa keemilise reaktsiooni elementaaraktist. Selle järgi tehakse vahet monomolekulaarsete, bimolekulaarsete ja trimolekulaarsete reaktsioonide vahel. Kolme molekuli kokkupõrke tõenäosus on väga

väike ja sellepärast esineb trimolekulaarseid reaktsioone üsna harva. Kõrgema molekulaarsusega kui trimolekulaarseid reaktsioone ei tunta.

Reaktsiooni järguks nimetatakse astendajate summat kiiruse võrrandis (35). Reaktsioonid jaotatakse selle järgi esimest järku, teist järku jne. reaktsioonideks. Esineb ka nulljärku reaktsioone, mille kiirus ei olene reageerivate ainete kontsentratsioonidest, vaid mõnest teisest tegurist, näiteks footonite arvust fotokeemilises reaktsioonis, ainete difusioonikiirusest kahe erineva faasi vahel toimuvates reaktsioonides. Samuti esineb murrulise järguga reaktsioone, mis näitab, et tegelikult ei toimu reaktsioon võrrandis esitatud lihtsal kujul, vaid kulgeb üle vahereaktsioonide. Kõige lihtsamal juhul on üks vahereaktsioonidest palju aeglasem teistest ja määrab kogu reaktsiooni kiiruse ja järgu (vt. lk. 306). Mõnel juhul esineb aga mitu võrreldava kiirusega vahereaktsiooni ning selle tagajärjel saadakse murruline reaktsioonijärk. Kui üks reageerivatest ainetest on võetud palju suurema kontsentratsiooniga kui teine, siis jääb tema kontsentratsioon reaktsiooni käigus praktiliselt konstantseks ning reaktsiooni järk sõltub ainult väiksemas kontsentratsioonis võetud ainest (vt. näide 8). See kehtib alates kontsentratsioonide suhtest umbes 10 : 1. Näiteks on roosuhkru inversioon tegelikult bimolekulaarne reaktsioon, kuid vee suure liia puhul on ta näiliselt esimest järku (pseudomonomolekulaarne).

b. Esimest järku reaktsioonid

Esimest järku reaktsioonide kiirus oleneb ainult ühe aine kontsentratsioonist ja avaldub võrrandiga

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \quad \text{ehk} \quad -\frac{dc}{c} = k\,dt, \tag{154}$$

mis integreeritult annab

$$\ln c = -kt + B. \tag{154a}$$

Integreerimiskonstandi B leiame algtingimustest, kus $t=0$ ja $c=c_o$.

Reaktsiooni algmomendil t_0 võrdub lähteaine kontsentratsioon algkontsentratsiooniga c_0.

Siit $B = \ln c_o$

ja saame võrrandi

$$kt = \ln \frac{c_o}{c} \quad (\text{või } c = c_o \cdot e^{-kt}). \tag{154b}$$

Kui tähistame x-ga lähteaine kontsentratsiooni vähenemist ajast t_o kuni t, siis

$$x = c_o - c$$

ning võime võrrandi (154b) ümber kirjutada, minnes ühtlasi üle kümnendlogaritmidele.

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{c_o}{c_o - x}. \qquad (155)$$

Integreerides võrrandit (154) radades t_1 kuni t_2, saame võrrandi

$$k = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \lg \frac{(c_o - x_1)}{(c_o - x_2)}. \qquad (155a)$$

Esimest järku reaktsiooni juures on kiiruskonstandi dimensiooniks aeg^{-1}, kusjuures ajaühiku valik oleneb reaktsiooni kiirusest. Kiirete reaktsioonide juures mõõdetakse aega sekundite ja minutitega, aeglasemate puhul aga tundidega.

Reaktsiooni poolestusajaks nimetatakse seda aega, mille vältel lähteaine algkontsentratsioon langeb pooleni oma esialgsest väärtusest. Poolestusaega tähistatakse τ-ga, mõnikord ka $t_{1/2}$-ga.

Esimest järku reaktsiooni poolestusaeg ei sõltu algkontsentratsioonist, vaid on antud reaktsioonile konstantne suurus.

$$\tau = \frac{2{,}303}{k} \lg 2 = \frac{0{,}6932}{k}. \qquad (155b)$$

c. Teist järku reaktsioonid

Teist järku reaktsioonidele kehtib võrrand

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1 c_2, \qquad (156)$$

mis juhul, kui $c_1 = c_2$, lihtsustub:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

Seda võrrandit integreerides saame:

$$\frac{1}{c} = kt + B. \qquad (156a)$$

Integreerimiskonstandi B leiame algtingimustest

$$t=0, \quad c=c_o \quad \text{ja} \quad B=\frac{1}{c_o}.$$

Asetades selle väärtuse B asemele võrrandisse, saame:

$$kt=\frac{1}{c}-\frac{1}{c_o}=\frac{c_o-c}{c\,c_o}. \tag{157}$$

Tähistades $c_o-c=x$, saame võrrandi viia kujusse

$$k=\frac{1}{t}\frac{x}{c_o(c_o-x)}. \tag{157a}$$

Kui integreerime piiride t_1 ja t_2 ning vastavalt c_1 ja c_2 vahel, saame k avaldiseks

$$k=\frac{1}{(t_2-t_1)}\left(\frac{c_1-c_2}{c_2c_1}\right).$$

Teist järku reaktsiooni kiiruskonstandi dimensiooniks on

$$\text{aeg}^{-1}\cdot\left[\frac{\text{mool}}{\text{liiter}}\right]^{-1}.$$

Kui lähteainete algkontsentratsioonid pole võrdsed ning on vastavalt c_{o_1} ja c_{o_2}, siis saame kiiruse võrrandit integreerida järgmiselt:

$$\text{asendame } c=c_o-x \quad \text{ja} \quad -\frac{dc}{dt}=\frac{dx}{dt}$$

$$k\,dt=\frac{dx}{(c_{o_1}-x)(c_{o_2}-x)}=\frac{1}{(c_{o_1}-c_{o_2})}\left(\frac{1}{c_{o_2}-x}-\frac{1}{c_{o_1}-x}\right)dx.$$

Seda avaldist integreerides saame k avaldiseks

$$k=\frac{2{,}303}{t(c_{o_1}-c_{o_2})}\lg\frac{(c_{o_1}-x)c_{o_2}}{(c_{o_2}-x)c_{o_1}}. \tag{158}$$

Teist järku reaktsiooni poolestusaja arvutame võrrandist

$$\tau=\frac{1}{kc_o}. \tag{159}$$

Teist järku reaktsiooni poolestusaeg on pöördvõrdeline algkontsentratsiooniga.

Võib näidata, et üldjuhul kehtib n-järku reaktsiooni puhul, kui

lähteained on võrdsete kontsentratsioonidega, kiiruskonstandile võrrand

$$k=\frac{1}{(n-1)t}\frac{1}{(c_o-x)^{n-1}}-\frac{1}{c_o^{n-1}}. \qquad (160)$$

d. Reaktsiooni järgu määramine

Reaktsiooni järgu määramiseks kasutatakse peamiselt järgmisi meetodeid.

1. Asendusmeetod. Katseandmed asetatakse vastavat järku reaktsioonide kineetilistesse võrranditesse ja vaadatakse, missugune neist võrrandeist annab kõikide katseandmetega konstantse k väärtuse.

2. Graafiline meetod. Katseandmete alusel joonistatakse graafikud mitmesugustele kontsentratsioonifunktsioonidele olenevalt ajast ja vaadatakse, missugusel juhul saadakse sirge. Esimest järku reaktsiooni juures on lg c sõltuvus ajast lineaarne funktsioon (võrrand 154a), teist järku reaktsiooni puhul $1/c$ sõltuvus ajast (võrrand 156a) ning kolmandat järku reaktsiooni puhul $1/c^2$ sõltuvus ajast lineaarne funktsioon.

3. Võrdse murdosa reageerimisaja meetod. Erinevate algkontsentratsioonidega reaktsioonisegude puhul määratakse ajad, mille vältel reaktsioon on toimunud võrdse murdosa r võrra, näiteks $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ jne., lähteainete algkontsentratsioonist.

Siis on

$$\frac{c_o'-x'}{c_o'}=\frac{c_o''-x''}{c_o''}=r,$$

kus c_o' ja c_o'' tähistavad sama aine erinevaid algkontsentratsioone ning x' ja x'' vastavaid reageerinud hulki.

$$c_o'-x'=c_o'r,$$

$$c_o''-x''=c_o''r.$$

Vastavalt võrrandile (160) võime kirjutada:

$$k=\frac{1}{(n-1)t'}\frac{1}{(c_o'-x')^{n-1}}-\frac{1}{(c_o')^{n-1}},$$

$$k=\frac{1}{(n-1)t''}\frac{2}{(c_o''-x'')^{n-1}}-\frac{1}{(c_o'')^{n-1}}.$$

Asendame vastavalt $c_o' - x' = c_o' r$ ja $c_o'' - x'' = c_o'' r$.

$$k = \frac{1}{(n-1)t'} \frac{1}{(c_o' r)^{n-1}} - \frac{1}{(c_o')^{n-1}} = \frac{1}{(n-1)t'} \frac{1-r^{n-1}}{(c_o' r)^{n-1}},$$

$$k = \frac{1}{(n-1)t''} \frac{1}{(c_o'' r)^{n-1}} - \frac{1}{(c_o'')^{n-1}} = \frac{1}{(n-1)t''} \frac{1-r^{n-1}}{(c_o'' r)^{n-1}}.$$

Et k on konstantne suurus, siis

$$\frac{t'}{t''} = \frac{(c_o'')^{n-1}}{(c_o')^{n-1}}$$

või logaritmitult

$$n = \frac{\lg \frac{t'}{t''}}{\lg \frac{c_o''}{c_o'}} + 1. \qquad (161)$$

4. Isolatsioonimeetod. Viiakse läbi rida mõõtmisi, mille juures määratakse korraga ainult ühe lähteaine kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele. Selleks kasutatakse teisi lähteaineid nii suure liiaga, et nende kontsentratsiooni võib lugeda katse vältel praktiliselt konstantseks. Niisuguste katseseeriate abil leitakse iga üksiku aine kontsentratsiooni astendaja kineetilises võrrandis. Kogu reaktsioonijärk võrdub nende üksikute astendajate summaga.

Näide 1. Arvutada aeg, mille vältel esimest järku ühesuunaline reaktsioon kulgeb lõpuni. Mitu korda on poolestusajast pikem aeg, mille vältel on 99,9% lähteainest reageerinud?

Leiame võrrandi (155) abil aja, mille vältel

$$c_o - x = 0; \quad t = \frac{2{,}303}{k} \lg \frac{c_o}{0} = \infty.$$

Seega lõpeb esimest järku reaktsioon teoreetiliselt lõpmata pika aja järel.

Praktiliselt loetakse reaktsioon täielikult lõppenuks siis, kui valitud analüüsimeetodiga ei saa enam kindlaks teha lähteaine olemasolu.

Oletame, et analüüsimeetod võimaldab reaktsiooni jälgimist 0,1% täpsusega. Reaktsioon on praktiliselt lõppenud siis, kui 99,9% lähteainest on reageerinud ja $c_o - x = 0{,}001\ c_o$.

Tähistame aja, mille vältel on reageerinud 99,9%, $t_{99,9}$-ga ja võrdleme seda poolestusajaga.

$$t_{99,9}=\frac{2{,}303}{k}\lg\frac{c_0}{0{,}001\,c_0}=\frac{2{,}303}{k}\lg 1000.$$

$$\tau=\frac{2{,}303}{k}\lg 2.$$

$$\frac{t_{99,9}}{\tau}=\frac{\lg 1000}{\lg 2}\approx 10.$$

Vastus: aeg, mis kulub esimest järku reaktsiooni praktiliselt täielikuks kulgemiseks, on umbes kümme korda pikem poolestusajast.

Näide 2. Lähteainest A reageeris esimese sekundi lõpuks pool. Leida, missugune osa A-st on säilinud teise sekundi lõpuks, kui
1) reaktsioon on esimest järku,
2) sama reaktsioon on teist järku ning algsegu on võetud stöhhiomeetrilises vahekorras.

Esimest järku reaktsiooni puhul

$$\tau=\frac{0{,}693}{k}=1 \text{ sek}, \quad k=0{,}693 \text{ sek}^{-1}.$$

$$k=\frac{2{,}3}{2}\lg\frac{c_0}{c_0-x}.$$

$$0{,}693=1{,}15\lg\frac{c_0}{c_0-x}.$$

$$\lg\frac{c_0}{c_0-x}=0{,}602.$$

$$\frac{c_0}{c_0-x}=4{,}0.$$

$1-\frac{x}{c_0}$ on see osa lähteainest, mis on teise sekundi lõpuks reageerimata.

$$1-\frac{x}{c_0}=\frac{c_0-x}{c_0}=\frac{1}{4}=0{,}25.$$

Teist järku reaktsiooni puhul leiame analoogiliselt

$$\tau=\frac{1}{kc_0}=1, \text{ seega } k=\frac{1}{c_0}.$$

$$k=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{c_0-x}-\frac{1}{c_0}\right).$$

$$\frac{2}{c_0}=\frac{1}{c_0-x}-\frac{1}{c_0}.$$

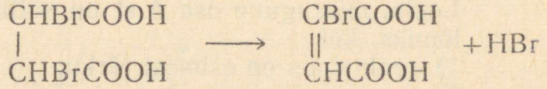
$$2=\frac{c_0}{c_0-x}-1.$$

Siit leiame selle osa moolist, mis oli teise sekundi lõpuks säilinud $\left(1-\frac{x}{c_o}\right)$.

$$\frac{c_o}{c_o-x}=3, \qquad \frac{c_o-x}{c_o}=1-\frac{x}{c_o}=\frac{1}{3}=0{,}333.$$

Vastus: esimest järku reaktsioon toimub kiiremini kui teist järku reaktsioon.

Näide 3. Dibromomerevaikhappe termiline lagunemine vesinikbromiidiks ja bromomaleiinhappeks on esimest järku reaktsioon.



Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant ja poolestusaeg, kui teatud ruumala tiitrimiseks reaktsiooni algmomendil kulus 5 ml 0,1 *n* NaOH lahust, 15 tunni järel aga 5,51 ml.

Et reaktsioon on esimest järku, siis ei sõltu reaktsiooni kiiruskonstandi arvuline väärtus kontsentratsiooniühikutest. Dibromomerevaikhappe algkontsentratsioon on ekvivalentne 5 ml 0,1 *n* NaOH lahusega, mida tähistame n_o-ga. Pärast reaktsiooni tiitritakse ajal t kõik kolm hapet koos, milleks kulub n_t ml NaOH, mis on suurem kui n_o. Reaktsiooni võrrandi järgi annavad 2 ekvivalenti dibromomerevaikhapet 2 ekvivalenti bromomaleiinhapet ja 1 ekvivalendi vesinikbromiidi. Seega kasvab segus happe ekvivalentide arv vesinikbromiidi arvel. Reageerinud dibromomerevaikhappele kulus NaOH lahust kaks korda rohkem kui vesinikbromiidile. Järelikult on ajamomendil t lagunemata jäänud dibromomerevaikhappe kontsentratsioon avaldatuna 0,1 *n* NaOH ml-tes järgmine:

$$c_t=(c_o-x)=n_o-2(n_t-n_o)=3n_o-2n_t.$$

Asetades selle avaldise esimest järku reaktsiooni võrrandisse, saame:

$$k=\frac{2{,}303}{15}\lg\frac{5}{15-11{,}02}=0{,}0153 \text{ tundi}^{-1}.$$

$$\tau=\frac{0{,}693}{k}=\frac{0.693}{0{,}0153}=45{,}3 \text{ tundi}.$$

Vastus: $k=0{,}0153$ tundi^{-1}, $\tau=45{,}3$ tundi.

Näide 4. Etüületanaadi hüdrolüüsil naatriumhüdroksiidiga on reaktsiooni kiiruskonstant 10° C juures 2,38 $\left[\frac{\text{mooli}}{l}\right]^{-1}$ min^{-1}. Arvutada, kui palju aega kulub 50% etüületanaadi hüdrolüüsiks, kui segada 10° C juures üks liiter 0,05 *n* etüületanaadi lahust

a) 1 liitri 0,05 *n* NaOH lahusega,

b) 1 liitri 0,1 *n* NaOH lahusega.

a) estri ja hüdroksiidi kontsentratsioonid on võrdsed ja seetõttu kasutame võrrandit (157a). Segu ruumala võrdub kahe liitriga ning algkontsentratsioon on seega 0,025 *n* ja *x* vastavalt 0,0125 *n*.

$$t = \frac{0{,}0125}{2{,}38 \cdot 0{,}025 \cdot 0{,}0125} = 16{,}8 \text{ minutit.}$$

b) kasutame võrrandit (158), sest lähteainete kontsentratsioonid on erinevad. Tähistame c_{01}-ga estri algkontsentratsiooni ja leiame

$$t = \frac{2{,}303}{2{,}38(0{,}025-0{,}05)} \lg \frac{(0{,}025-0{,}0125)0{,}05}{(0{,}05-0{,}0125)0{,}025} = 6{,}81 \text{ minutit.}$$

Vastus: a) $t = 16{,}8$ minutit, b) $t = 6{,}81$ minutit.

Näide 5. Butadieeni polümerisatsioonireaktsioon gaasi faasis on temperatuuril 326° C kuni 426° C homogeenne reaktsioon. Reaktsiooni tulemusena tekib ainult dimeer. Reaktsiooni käiku jälgitakse süsteemi üldrõhu muutuse abil. Ühes 326° C juures läbiviidud katseseerias saadi järgmised tulemused:

t minutit	*p* torri	*t* minutit	*p* torri
0	632,0	36,38	521,2
3,25	618,0	60,87	482,8
6,12	606,6	77,57	464,8
10,08	591,6	103,58	442,6
20,78	556,9	135,72	422,8

Näidata, et reaktsioon on teist järku, ja arvutada kiiruskonstant. Kui reaktsioon toimub võrrandi

$$2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$$

järgi, siis ajamomendil *t* on üldrõhk p_t võrdne butadieeni ja dimeeri osarõhkude summaga.

$$p_t = p_B + p_D.$$

Reaktsiooni võrrandist järgneb, et

$$p_B = p_o - 2p_D,$$

$$p_t = p_B + \frac{p_o - p_B}{2}, \text{ millest}$$

$$p_B = 2p_t - p_o.$$

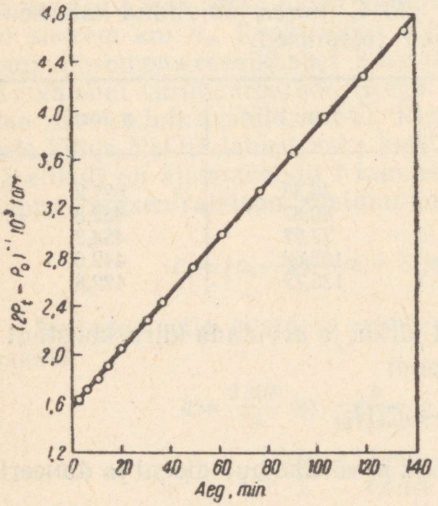
Asetame selle avaldise võrrandisse (157).

$$kt = \frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_o} = \frac{1}{2p_t - p_o} - \frac{1}{p_o}.$$

Sellest avaldisest on näha, et teist järku reaktsiooni puhul on graafik $\frac{1}{2p_t - p_o} = f(t)$ sirge.

Koostame tabeli:

t(min)	$2p_t$ (torri)	$2p_t - p_o$	$(2p_t - p_o)^{-1} \cdot 10^3$
3,25	1236,0	604,0	1,65
6,12	1213,2	581,2	1,72
10,08	1183,2	551,2	1,81
20,78	1113,8	481,8	2,08
36,38	1042,4	410,4	2,44
60,87	965,2	333,6	3,00
77,57	929,6	297,6	3,36
103,58	885,2	253,2	3,95
135,72	845,6	213,6	4,68



Joonis 13. $\frac{1}{2p_t - p_o}$ sõltuvus ajast.

Graafikul (joonis 13) asuvad punktid sirgel, mille tõusunurga tangens võrdub teist järku reaktsiooni kiiruskonstandi väärtusega

$$k = 2{,}30 \cdot 10^{-5} \text{torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Kiiruskonstandi arvutame ümber kontsentratsiooniühikutesse, kasutades vahekorda

$$RT = 22{,}41 \frac{599{,}2}{273{,}2} \cdot 760 \text{ torr} \cdot l \cdot \text{mool}^{-1}.$$

$$k = 2{,}30 \cdot 10^{-5} \cdot 22{,}41 \frac{599{,}2}{273{,}2} \cdot 760 = 0{,}86\, l \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Reaktsiooni kiiruskonstandi saame arvutada ka võrrandist

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{2p_t - p_0} - \frac{1}{p_c}\right).$$

Näiteks

$$k = \frac{1}{10{,}08}\left(\frac{1}{551{,}2} - \frac{1}{632{,}0}\right) = 2{,}30 \cdot 10^{-5} \text{ torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Vastus: $k = 0{,}86\, l \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Näide 6. Missugune peab olema vesiniku ja süsinikoksiidi moolide suhe, et metanooli tekkereaktsiooni kiirus oleks maksimaalne?

Reaktsioonile

$$2H_2 + CO \rightarrow CH_3OH$$

on reaktsiooni kiirus antud avaldisega

$$v = k \cdot [H_2]^2[CO].$$

Olgu H_2 moolmurd segus x, siis on CO moolmurd $1 - x$.

$$v = kx^2(1 - x) = kx^2 - kx^3.$$

Kiiruse maksimumi leidmiseks arvutame tingimused, mille juures $\frac{dv}{dx} = 0$.

$\frac{dv}{dx} = 2kx - 3kx^2 = 0$, mille lahendid on

$$x_1 = 0;\ x_2 = \frac{2}{3}.$$

Teeme kindlaks, kas x väärtusele $\frac{2}{3}$ vastab maksimum.

$$\frac{d^2v}{dx^2} = 2k - 6kx.$$

Asendades $x = \frac{2}{3}$, saame teisele tuletisele negatiivse väärtuse, mis ongi maksimumi tunnuseks.

Vastus: reaktsiooni kiirus on maksimaalne siis, kui reageerivate ainete moolide suhe vastab reaktsiooni võrrandi koefitsientide suhtele.

Näide 7. Koostada võrrand reaktsiooni kiiruskonstandi arvutamiseks propanooni jodeerimise reaktsioonile, mida kiirendavad vesinikioonid.

Protsess kulgeb kahes astmes:

1) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2$

2) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=CH_2+I_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2I+H^++I^-$

Esimene reaktsioon on aeglane, teine aga väga kiire.

Kogu protsessi kiirust määrab esimene, aeglaselt kulgev reaktsioon. Selle reaktsiooni kiirus on võrdeline propanooni ja vesinikioonide kontsentratsioonidega.

Tähistame propanooni algkontsentratsiooni C_{oA} ja vesinikioonide algkontsentratsiooni C_{oH^+}.

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(C_{oA}-x)\,(C_{oH^+}+x).$$

Vesinikioonide kontsentratsioon lahuses kasvab teise reaktsiooni järgi niisama palju, kui propanooni on reageerinud joodiga — x mooli võrra.

$$kdt = \frac{dx}{(C_{oA}-x)\,(C_{oH^+}+x)}, \text{ mis annab teisendamisel}$$

$$kdt = \frac{dx}{(C_{oA}+C_{oH^+})}\left(\frac{1}{C_{oA}-x}+\frac{1}{C_{oH^+}+x}\right).$$

Integreerimisel saame sellest

$$kt = \frac{1}{(C_{oA}+C_{oH^+})}\ln\frac{(C_{oH^+}+x)}{(C_{oA}-x)}+B.$$

Algtingimustest ($t=0$, $x=0$) leiame integreerimiskonstandi B.

$$B=\frac{1}{(C_{0A}+C_{0H^+})}\ln\frac{C_{0A}}{C_{0H^+}}.$$

Lõplikult saame avaldise

$$kt=\frac{2{,}303}{(C_{0A}+C_{0H^+})}\lg\frac{(C_{0H^+}+x)C_{0A}}{(C_{0A}-x)C_{0H^+}}.$$

Näide 8. Reaktsiooni

$$CO+Cl_2\rightarrow COCl_2$$

298° K juures rõhu muutusi jälgides saadi järgmised katseandmed:

1. $p^0_{Cl_2}=400$ torri, $p^0_{CO}=4$ torri

Aeg minuteis	0	34,5	69,0	138	∞
p_{COCl_2} torri	0	2,0	3,0	3,50	4,0

2. $p^0_{Cl_2}=1600$ torri, $p^0_{CO}=4$ torri

Aeg minuteis	0	34,5	69,0	∞
p_{COCl_2} torri	0	3,0	3,75	4,0

Selle reaktsiooni kiiruse võrrandil on kuju

$$\frac{dp_{COCl_2}}{dt}=k\,p^a_{CO}p^b_{Cl_2}.$$

a. Leida astendajad a ja b.

b. Arvutada kiiruskonstant.

a. Et kloori on suure liiaga, siis näitavad ühe seeria katseandmed kiiruse sõltuvust ainult süsinikoksiidi osarõhust. Esimesest katseseeriast ilmneb, et 50% CO hulgast on reageerinud esimese 34,5 minuti jooksul, 75% on reageerinud järgmise 34,5 minuti jooksul ning 87,5% jällegi pärast 34,5 minuti möödumist. Sellepärast on reaktsioon CO suhtes esimest järku. Esimeses katseseerias on poolestusaeg 34,5 minutit. Teises katseseerias on selle ajani reageerinud 75% ja poolestusaeg on 17,5 minutit. Reaktsiooni kiirus on kahekordistunud, kui p_{Cl_2} suurenes 4 korda, seega $b=\frac{1}{2}$, ja kiiruse võrrandil on kuju

$$\frac{dp_{COCl_2}}{dt}=k\,p_{CO}\,p^{1/2}_{Cl_2}.$$

b. Esimesest katsest $k_{\text{näiline}} = \frac{0{,}69}{34{,}5} = 0{,}02\ \text{min}^{-1}$.

Et $k_{\text{näiline}} = k\, p_{Cl_2}^{1/2}$, siis $k = \frac{0{,}02}{\sqrt{400}} = 1 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$.

Vastus: a) $\frac{dp_{COCl_2}}{dt} = k\, p_{CO}\, p_{Cl_2}^{1/2}$,

b) $k = 1 \cdot 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$.

e. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist

Temperatuuri tõusul kasvab keemilise reaktsiooni kiirus. Üldiselt kehtib Van't Hoffi reegel: temperatuuri tõusul 10° võrra kiireneb reaktsioon 2 kuni 4 korda.

Täpsema seose reaktsiooni kiiruskonstandi ja temperatuuri vahel andis Arrhenius lähtudes Van't Hoffi isohoorist, mida rakendati kujul

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}.$$

Integreeritult annab see

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B \quad \text{ehk} \quad k = B \cdot e^{-E/RT}. \tag{162}$$

See võrrand kannab Arrheniuse võrrandi nime. E ja B on antud reaktsioonile iseloomulikud konstandid, mille leidmiseks tuleb katseliselt määrata reaktsiooni kiiruskonstant vähemalt kahel erineval temperatuuril:

$$\ln k_1 = B - \frac{E}{RT_1},$$

$$\ln k_2 = B - \frac{E}{RT_2}.$$

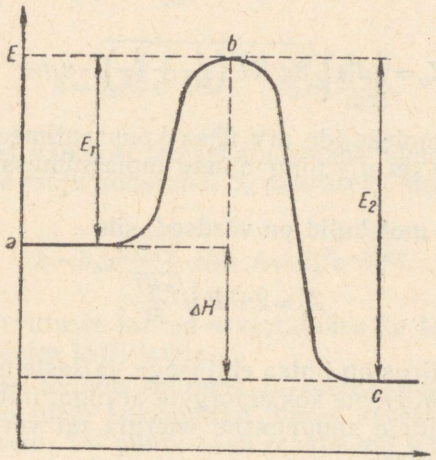
Selle võrrandisüsteemi lahendamisel saame:

$$E = \frac{4{,}575 \lg \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}. \tag{163}$$

Asetades leitud E väärtuse võrrandisse (162), arvutame B.

Suuruste E ja B füüsikalist sisu seletavad nii aktiivsete kokkupõrgete teooria kui ka aktiivse kompleksi teooria. Vaatleme lähemalt aktiivsete kokkupõrgete teooriat.

Reaktsioon kahe molekuli vahel saab toimuda ainult siis, kui nad põrkavad kokku. Kuid iga kokkupõrke tagajärjeks pole veel reaktsioon. Kokkupõrganud molekulid reageerivad ainult sel juhul, kui nende summaarne energia ületab teatava piirväärtuse, mida nimetatakse aktiveerimisenergiaks. Aktiveerimisenergiat on vaja esiteks selleks, et ületada teineteisele lähenevate molekulide vahelisi tõukejõude, ja teiseks, et nõrgendada või katkestada sidemeid lähteainete molekulides, nii et saaksid tekkida uued, reaktsioonisaaduste moodustamiseks vajalikud sidemed. Uute sidemete moodustamisel eraldub teatud hulk energiat, mis võib olla võrdne, suurem või väiksem sellest energiast, mis kulus sidemete katkestamiseks lähtemolekulides.



Joonis 14. Süsteemi energia sõltuvus olekust.

Joonisel 14 on kujutatud reageerivate molekulide energia muutust graafiliselt: abstsissteljele on kantud süsteemi olek, ordinaatteljele energia. Punkt a vastab lähteainete entalpiale enne reaktsiooni, E_1 on aktiveerimisenergia. Uute sidemete moodustamisel eraldub energia E_2. Kogu reaktsiooni tagajärjel muutub süsteemi entalpia ΔH võrra, eraldub soojushulk ΔH.

$$\Delta H = E_1 - E_2.$$

Kui reaktsioon toimub vastupidises suunas, siis on E_2 aktiveerimisenergia, E_1 eraldub uute ühendite tekkimisel ja reaktsioonil neeldub soojushulk ΔH.

Molekulide jaotust nende energia järgi iseloomustab Boltzmanni jaotusseadus

$$N_E = N_o e^{-E/RT},$$

kus N_E tähistab molekulide arvu, millel on suurem energia kui E, N_o on molekulide üldarv antud ruumalas.

Samuti kehtib kokkupõrgete jaotusel energia järgi avaldis

$$Z_E = Z_o \cdot e^{-E/RT}, \tag{164}$$

kus Z_E tähistab kokkupõrgete arvu, mille juures molekulide summaarne energia on suurem kui E, ning Z_o on kokkupõrgete üldarv.

Gaaside kineetilise teooria alusel on ühes kuupsentimeetris sisalduvate kaht liiki molekulide üldine kokkupõrgete arv sekundis Z_o avaldatav:

$$Z_o = \tfrac{1}{2} d_{12}^2 \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)} \cdot n_1 n_2, \tag{165}$$

kus n_1 ja n_2 on molekulide arv ühes kuupsentimeetris, molekulide raadiuste summa on d_{12} ning ainete molekulmassid vastavalt M_1 ja M_2.

Kui põrkuvad molekulid on võrdsed, siis

$$Z_o = 2n^2 d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}. \tag{166}$$

Reaktsiooni kiirus on lihtsa ehitusega väikeste molekulide puhul võrdne nende efektiivsete kokkupõrgete arvuga, mille juures kokkupõrkavate molekulide summaarne energia on võrdne või suurem aktivatsioonienergiast.

Reaktsiooni kiirus 1 cm³ gaasis on avaldatav järgmiselt:

$$-\frac{dn}{dt} = \tfrac{1}{2} d_{12}^2 \sqrt{8\pi RT\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)}\, n_1 n_2 e^{-E/RT}$$

ehk lühendatult

$$-\frac{dn}{dt} = b_1 \cdot T^{\frac{1}{2}}\, n_1 n_2 e^{-E/RT}, \tag{167}$$

kus konstant b_1 haarab kõiki võrrandis esinevaid konstantseid tegureid.

Bimolekulaarse teist järku reaktsiooni kiirus on antud võrrandiga

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

Avaldame gaasi kontsentratsiooni moolides liitri kohta 1 ml olevate molekulide arvu abil:

$$c = \frac{1000\,n}{N} \text{ ja } dc = \frac{1000}{N}\,dn.$$

Avaldame kiiruse võrrandi molekulide arvu n abil:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1000}{N}\,kn^2.$$

Rakendades siia võrrandit (167), saame reaktsiooni kiiruskonstandi avaldiseks

$$k = \frac{N}{1000}\,b_1 T^{\frac{1}{2}}\,e^{-E/RT} \qquad (168)$$

ehk

$$k = b_2 T^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT}, \qquad b_2 = \frac{b_1 \cdot N}{1000}.$$

Arvestades, et väikeses temperatuurivahemikus teguri $T^{\frac{1}{2}}$ muutus avaldab vähe mõju konstandi b_2 suurusele, siis võime kirjutada lihtsustatult:

$$k = b_3 e^{-E/RT} \text{ ehk } k = Z_o' e^{-E/RT}.$$

Täpsemate arvutuste juures arvestatakse ka tegurit $T^{\frac{1}{2}}$. Z_o' on põrgete arv moolides liitri kohta.

Kui reaktsioon toimub suurema ja keerukama ehitusega molekulide vahel, siis tuleb kokkupõrke juures arvestada ka ruumilisi (steerilisi) tegureid. Sel puhul saab reaktsioon toimuda ainult teatavate molekuliosade kokkupõrkel. Steerilisi takistusi reaktsioonide kulgemisel pole seni suudetud teoreetiliselt arvutada, neid võetakse arvesse kiiruskonstandi avaldisse tõenäosusteguri P sissetoomisega.

$$k = Z_o' P e^{-E/RT}. \qquad (169)$$

See avaldis annab logaritmitult

$$\ln k = \ln Z_o' P - \frac{E}{RT}.$$

Tõenäosusteguri P suurus võib kõikuda väga laiades piirides, 1-st kuni 10^{-8}-ni.

Võrreldes võrrandit (169) võrrandiga (162), näeme, et $B = \ln Z_o' P$ ja E on aktiveerimisenergia.

Näide 9. $CO(CH_2COOH)_2$ lagunemisreaktsioonile vesilahuses on kiiruskonstandi väärtus 283° K juures $k_1 = 1{,}080 \cdot 10^{-4}$ sek^{-1} ja 333° K juures $k_2 = 5{,}484 \cdot 10^{-2}$ sek^{-1}. Leida reaktsiooni aktiveerimisenergia ja reaktsiooni kiiruskonstandi väärtus 303° K juures.

E arvutamiseks kasutame võrrandit (163):

$$E = \frac{4{,}575 \cdot 2{,}7078 \cdot 94239}{50} = 19400 \text{ cal.}$$

Sama võrrandit kasutades arvutame kiiruskonstandi temperatuuril 303° K.

$$\lg k = \frac{19400 \cdot 20}{4{,}575 \cdot 283 \cdot 303} + \lg 1{,}080 \cdot 10^{-4} = 0{,}992 - 3{,}966 = -2{,}974.$$

$$k = 1{,}06 \cdot 10^{-3}.$$

Vastus: $E = 19400$ cal, $k = 1{,}06 \cdot 10^{-3}$ sek^{-1}.

Näide 10. Gaasilise vesinikjodiidi lagunemisreaktsioon on bimolekulaarne, tema aktiveerimisenergia $E = 44170$ cal/mool. Reaktsioon toimub 566° K juures, molekuli raadius on $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm, HI kontsentratsioon on 1 $\frac{\text{mool}}{l}$. Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant 566° K juures.

Kiiruskonstandi arvutamiseks kasutame avaldist

$$k = PZ_o' \cdot e^{-E/RT}.$$

Et molekul on lihtsa ehitusega, arvestame, et $P = 1$. Kokkupõrkavad molekulid on võrdsed, siis arvutame kokkupõrgete arvu 1 cm^3-s sekundi vältel.

$$Z_o = 2n^2d^2\sqrt{\frac{\pi RT}{M}} = 2 \cdot (3{,}5 \cdot 10^{-8})^2 \cdot \left(\frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{10^3}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{3{,}14 \cdot 8{,}32 \cdot 10^7 \cdot 566}{127{,}9}}.$$

Kokkupõrgete arvu üleviimiseks kontsentratsiooniühikutesse mool/l korrutame 10^3-ga ja jagame Avogadro arvuga.

$$Z_o' = 2 \cdot (3{,}5 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{20}\sqrt{\frac{3{,}14 \cdot 8{,}32 \cdot 10^7 \cdot 566}{127{,}9}} = 5{,}02 \cdot 10^{10}.$$

$$\frac{Z_{akt}}{Z_o} = e^{-E/RT} = e^{-\frac{44170}{1{,}987 \cdot 566}} = 9{,}02 \cdot 10^{-18}.$$

Et igal põrkel laguneb 2 molekuli, siis

$$k = 2 \cdot 5{,}02 \cdot 10^{10} \cdot 9{,}02 \cdot 10^{-18} = 9{,}04 \cdot 10^{-7}\ \text{sek}^{-1} \cdot \left(\frac{\text{mool}}{l}\right)^{-1}.$$

Vastus: $k = 9{,}04 \cdot 10^{-7}\ \text{sek}^{-1} \left(\frac{\text{mool}}{l}\right)^{-1}$.

ÜLESANDED

968. Tsiskloroeteeni ümberasendumisel transsühendiks saadi järgmised katseandmed:

Aeg tundides	0	1,0	2,0	3,0	4,0
% transsühendit	0	15	29	40	50

Leida graafiliselt reaktsiooni järk ja arvutada reaktsiooni kiiruskonstant.

969. AsH_3 lagunemisel tahkeks arseeniks ja vesinikuks ($AsH_3 \rightarrow As + \frac{3}{2}H_2$) oli rõhk reaktsiooni alguses 760 torri ja kolme tunni järel 855 torri. Arvutada selle esimest järku reaktsiooni kiiruskonstant.

970. Leida AsH_3 lagunemisreaktsiooni aeg, mille vältel pool AsH_3-st oli lagunenud, kui algrõhk oli 2 atm. Arvutada rõhk, mis valitseb reaktsiooninõus, kui pool AsH_3-st on reageerinud.

971. Kolb, mis sisaldas N_2O_5 lahust CCl_4-s, asetati termostaati 313° K juures. N_2O_5 hakkas lagunema esimest järku reaktsiooni võrrandi kohaselt, kusjuures tekkis NO_2, N_2O_4 ja O_2. NO_2 ja N_2O_4 jäid lahusesse, O_2 aga eraldus ning juhiti gaasibüretti 313° K juures. Gaasibüretis hoiti rõhk konstantsena. Mõõtmisi alustati ($t = 0$), kui gaasibüretis oli 10,75 ml O_2. 2400 sekundi järel oli gaasibüretis 29,65 ml O_2. Väga pika aja järel ($t = \infty$) leiti hapniku lõppruumala 45,50 ml.

Leida: a) kiiruskonstant, b) poolestusaeg,
c) kui suur oleks hapniku ruumala 4800 sekundi järel.

972. Lahus, mis sisaldas liitris 50 millimooli naatriumtelluraati ja 24,7 millimooli naatriumarsenitit, hoiti 4,0 tundi 362,8° K juures ja jahutati siis kiiresti. Leiti, et selle aja vältel oli muundunud 74,2% arsenitist arsenaadiks. Oletusel, et reaktsioon

$$TeO_4^{2-} + AsO_3^{3-} \rightarrow TeO_3^{2-} + AsO_4^{3-}$$

on teist järku, arvutada reaktsiooni kiiruskonstant.

973. Etüülpropanaadi seebistamisel ekvimolaarse NaOH-ga võrdub poolestusaeg 8,2 minutiga. Mitme minuti järel on veel 1% estrit seebistamata?

974. Arvutada metüületanaadi hüdrolüüsi reaktsiooni kiiruskonstant 283° K juures lahuses, mille algkontsentratsioon nii estri kui ka hüdroksiidioonide suhtes on 0,05 *n*. Kontsentratsioonid vähenesid ühe minuti 15 sekundi järel 20% võrra.

Missuguse ajavahemiku vältel on antud lahuses estri kontsentratsioon 50% ja 80% võrra vähenenud?

975. Ammooniumtsüanaadi NH_4OCN muundumisel karbamiidiks $[CO(NH_2)_2]$ leiti, et 308° K juures on vesilahuses NH_4OCN kontsentratsioon järgmine.

Aeg (tundides)	0	9,45	27,60	64,63
NH_4OCN konts. (mool/*l*)	0,200	0,100	0,050	0,025

Leida reaktsiooni järk ja arvutada reaktsiooni kiiruskonstant.

976. Katseliselt leiti, et 1 g raadiumi emiteerib sekundis $(3{,}70 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-10}$ α-osakest. Leida a) reaktsiooni kiiruskonstant ja b) poolestusaeg.

977. Gaasiline dimetüüleeter laguneb kõrgel temperatuuril esimest järku reaktsiooni järgi.

$$(CH_3)_2O \rightarrow CH_4 + H_2 + CO$$

777° K juures määrati rõhk teatavate ajavahemikkude järel.

t (sek)	390	777	1587	3155	∞
p (torr)	408	488	624	779	931

Leida graafiliselt

a) kiiruskonstant ja
b) poolestusaeg.

978. Missugune peab olema vesiniku ja lämmastiku moolivahekord, et ammoniaagi sünteesireaktsiooni kiirus oleks maksimaalne?

979. Missugune peab olema vääveldioksiidi ja hapniku moolivahekord, et vääveltrioksiidi sünteesireaktsiooni kiirus oleks maksimaalne?

980. Bromomerevaikhappe termilisel lagunemisel 333° K juures vesinikbromiidiks ja bromomaleiinhappeks võrdub reaktsiooni kiiruskonstant 0,000260 min^{-1}. Arvutada aeg, mille vältel on lagunenud $^1/_3$ bromomerevaikhappest.

981. Kui näidisülesandes 4 vähendada estri ja hüdroksiidi kontsentratsioone ühe kümnendikuni seal antud väärtustest, missuguseks muutuvad siis vastavad reaktsiooniajad?

982. Näidata järgmiste katseandmete alusel, et H_2O_2 lagunemine vesilahuses on esimest järku reaktsioon:

Aeg (minuteis)	0	10	20
cm^3 $KMnO_4$	22,8	13,8	8,25

983. Kaaliumperoksodisulfaat ja kaaliumjodiid reageerivad, eraldades vaba joodi:

$$K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2$$

25 cm^3 reaktsioonisegu, mis oli 0,033-normaalne nii peroksodisulfaadi kui ka jodiidi suhtes, tiitriti teatud aja pärast 0,01 *n* $Na_2S_2O_3$ lahusega. Näidata järgmiste andmete alusel, et reaktsioon on teist järku.

Aeg (minuteis)	9	16	32	50
0,01 *n* $Na_2S_2O_3$ ml	4,52	7,80	14,19	20,05

984. Üks liiter 0,05 *n* etüületanaati segatakse 283° K juures 1 liitri 0,04 *n* naatriumhüdroksiidiga.

Mitu minutit kulub poole estrikoguse seebistamiseks, kui reaktsiooni kiiruskonstant on 2,38 $min^{-1}\left(\frac{mool}{l}\right)^{-1}$?

985. Metanaal annab vesinikperoksiidiga reageerides metaanhappe:

$$HCHO + H_2O_2 \rightarrow HCOOH + H_2O$$

Reaktsioon on teist järku. Kui segada H_2O_2 ja HCHO ühemolaarsete lahuste võrdsed hulgad 333° K juures, siis on kahe tunni pärast metaanhappe kontsentratsioon lahuses 0,215-molaarne. Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant ja aeg, mille vältel on 90% lähteainetest reageerinud.

986. Kui palju aega kulub eelmises ülesandes antud reaktsiooni puhul 90% lähteainete reageerimiseks, kui lahjendada lähtelahuseid sada korda?

987. Nitrosüülkloriidi lagunemisreaktsioonile

$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$$

leiti katseliselt järgmised kiiruskonstandid:

423 °K	3,65	$\text{sek}^{-1}\left(\frac{\text{mool}}{l}\right)^{-1}$
473 °K	76,3	„
523 °K	1045	„

Arvutada selle reaktsiooni aktiveerimisenergia ja konstant B Arrheniuse võrrandis.

988. Vesinikjodiidi tekkimisreaktsiooni kohta elementidest kehtib reaktsiooni kiiruskonstandi jaoks võrrand

$$\lg k = 12{,}518 + 0{,}5 \lg T - \frac{8720}{T}.$$

Arvutada aktiveerimisenergia ja konstant B reaktsiooni jaoks 673° K juures. Tegur 0,5 lg T võtab arvesse kokkupõrgete arvu temperatuuriolenevust.

989. Arvutada eelmises ülesandes esitatud reaktsiooni jaoks samad suurused, kui kiiruskonstandi temperatuuriolenevuse kohta on antud võrrand

$$\lg k = 12{,}315 + 0{,}5 \lg T - \frac{9620}{T}.$$

990. Arvutada aktiveerimisenergia reaktsioonile

$$NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2} O_2$$

Kiiruskonstant 600° K juures on 83,9 ja 640 °K juures 407.

991. Etüületanaadi seebistamisel naatriumhüdroksiidiga on reaktsiooni kiiruskonstant 9,4° C juures 2,37, 14,4° C juures 3,204. Arvutada temperatuur, mille juures $k = 4{,}50$.

992. Gaasilise etanaali termiline lagunemine on bimolekulaarne reaktsioon. Aktiveerimisenergia on 45500 cal/mool, molekuli diameeter $5 \cdot 10^{-8}$ cm. Arvutada molekulide arv, mis reageerib ühes kuupsentimeetris ühe sekundi vältel 800° K ja 710 torri juures, ning võrrelda seda katseliselt leitud väärtusega $7{,}3 \cdot 10^{16}$.

Arvutada selle reaktsiooni poolestusaeg 800° K ja 1 atm rõhu juures.

XIX PEATÜKK

AATOMI EHITUS. KEEMILINE SIDE

a. Aatomi ehitus

1. *Kvantarvud ja Pauli printsiip*

Elektroni oleku aatomi elektronikihil määravad neli kvantarvu: n, l, m_l ja m_s.

Peakvantarv n iseloomustab elektroni üldist energiavaru ehk energeetilist taset. Mida kaugemal tuumast on elektron, seda nõrgemini on ta seotud tuumaga ja seda suurem on ta energia. Peakvantarvul n võivad aatomi normaalolekus olla kõik täisarvulised väärtused ühest seitsmeni (vastavalt perioodide numbritele Mendelejevi perioodilisuse süsteemis).

Energeetilisi tasemeid, mis vastavad peakvantarvule $n=1$, 2, 3, 4, 5, 6 ja 7, tähistatakse *K*-, *L*-, *M*-, *N*-, *O*-, *P*- ja *Q*-kihina (tasemena).

Kindla peakvantarvuga energeetilistel tasemetel olevate elektronide energia erineb vähesel määral üksteisest ning sellepärast rühmitatakse samal kihil olevad elektronid veel erinevatele alanivoodele. Antud alanivoo erinevat energiat iseloomustab orbitaalne kvantarv l, mida nimetatakse ka kõrvalkvantarvuks. Orbitaalne kvantarv iseloomustab elektronipilve kuju (liikumise teed).

Antud peakvantarvuga elektronide orbitaalsel kvantarvul võivad olla kõik täisarvulised väärtused alates nullist kuni $(n-1)$. Näiteks kui $n=4$, siis l võib olla 0, 1, 2 või 3. Alanivoode arv igal energeetilisel tasemel võrdub peakvantarvuga. Elektrone, mille l võrdub 0, 1, 2 ja 3, nimetatakse vastavalt *s*-, *p*-, *d*- ja *f*-elektronideks.

Magnetkvantarv m_l on seotud elektroni magnetmomendiga ja määrab elektronipilve suuna. Magnetkvantarvul võivad olla kõik täisarvulised väärtused $-l$-st kuni $+l$-ni, null kaasa arvatud. Kui $l=3$, siis m_l väärtused on -3, -2, -1, 0, $+1$, $+2$, $+3$, kokku $2l+1=7$ väärtust.

Spinnkvantarv m_s iseloomustab elektroni pöörlemist oma telje ümber ning tal võivad olla vastavalt pöörlemissuunale ainult kaks väärtust: $+\frac{1}{2}$ ja $-\frac{1}{2}$.

Elektronide energeetilisi olekuid, nende orbitaale, tähistatakse energeetiliste rakukestega, kus elektrone kujutavad noolekesed, mille suund näitab nende spinnisuunda. Kaht elektroni, millel on võrdsed kvantarvud n, l ja m_l, kuid erisuunalised spinnid, nimetatakse paaristunuiks ja tähistatakse $\boxed{\uparrow\downarrow}$. Küllastamatute spinnidega elektrone nimetatakse paaristumatuiks ja tähistatakse $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$. Nad asuvad erinevatel orbitaalidel.

Elektronide asetust aatomis määravad kolm põhitingimust: Pauli printsiip (keeld), minimaalse energia printsiip ja Hundi maksimaalse spinni reegel.

Pauli printsiip: ühes aatomis ei saa olla kaht elektroni, millel kõik neli kvantarvu on ühesugused (s. t. ühte energiaolekusse ei mahu rohkem kui üks elektron). Sellepärast saab igal energeetilisel tasemel maksimaalselt olla $2n^2$ elektroni. Igal alanivool võib olla maksimaalselt $2(2l+1)$ elektroni.

Tabelist lk. 319 selgub, et s-elektrone on maksimaalselt 2, p-elektrone 6, d-elektrone 10 ja f-elektrone 14.

Esimesel tasemel (K) ei saa olla rohkem kui 2, teisel (L) rohkem kui 8, kolmandal (M) mitte üle 18 ja neljandal (N) mitte üle 32 elektroni.

Pauli printsiibist järgneb, et ühel orbitaalil võrdse n, l ja m_l-ga võivad asuda ainult kaks elektroni, mille spinnid peavad olema vastassuunalised.

Minimaalse energia printsiibi alusel peab elektronidel aatomis olema minimaalne potentsiaalne energia. Elektron ei asu suurema energiaga alanivoole enne, kui väiksema energiaga alanivoo pole täidetud.

Elektroni energia alanivool määrab pea- ja kõrvalkvantarvu summa $(n+l)$ ning järjenumbri kasvades täituvad aatomis alanivood selle summa kasvu järjestuses. Näiteks asuvad elektronid enne alanivoole $4s$ kui $3d$, sest $4s$ puhul $(n+l)=4+0=4$, $3d$ puhul $(n+l)=3+2=5$. Kui kahel alanivool on summa $(n+l)$ võrdne, siis asuvad elektronid enne alanivoole, millel on väiksem n ja suurem l väärtus, ja alles siis alanivoole suurema n ja väiksema l väärtusega. Näiteks on $4p$ puhul $(n+1)=5$ samuti nagu alanivool $3d$. Siin täitub alanivoo $3d$ varem. Lähedaste energiaväärtustega alanivood on ns, $(n-1)d$ ja $(n-2)f$. Neil alanivoodel on alati väiksem energia kui np alanivool.

Energeetilised tasemed ja alanivood täituvad järjestuses:

$$1s^2—2s^2—2p^6—3s^2—3p^6—4s^2—3d^{10}—4p^6—5s^2—4d^{10}—5p^6—$$
$$—6s^2—5d^1—4f^{14}—5d^{2-10}—6p^6—7s^2—6d^2—5f^{14}—6d^{3-10}—7p^6.$$

Elektronide jaotus energeetilistel tasemetel ja alatasemetel

Energeetiline tase		Alanivoo		Magnetkvantarv m_l	Energeetiliste olekute arv alanivool $(2l+1)$	Elektronide maksimaalne arv alanivool $2(2l+1)$	Elektronide maksimaalne arv tasemel $2n^2$
Tähis	Peakvantarv	Tähis	Orbitaalne kvantarv l				
K	1	s	0	0	1	2	2
L	2	s	0	0	1	2	8
		p	1	$-1;\ 0;\ +1$	3	6	
M	3	s	0	0	1	2	18
		p	1	$-1;\ 0;\ +1$	3	6	
		d	2	$-2;\ -1;\ 0;\ +1;\ +2$	5	10	
N	4	s	0	0	1	2	32
		p	1	$-1;\ 0;\ +1$	3	6	
		d	2	$-2;\ -1;\ 0;\ +1;\ +2$	5	10	
		f	3	$-3;\ -2;\ -1;\ 0;\ +1;\ +2;\ +3$	7	14	

Hundi reegli kohaselt asuvad elektronid antud alanivool algul igaüks eraldi orbitaalile paaristumata elektronidena. Siis on antud l väärtuse juures summaarne spinn maksimaalne. Kui on tarvis paigutada 3 elektroni kolmele p-orbitaalile, siis asuvad nad igaüks eri orbitaalile: $\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$, mitte aga paaristunult $\boxed{\uparrow\downarrow}\boxed{\uparrow}\boxed{\ }$. Elektronide asetust tasemetel ja alanivoodel väljendatakse elektronilise valemina peakvantarvude ja alanivoode sümbolite abil. Alanivoo sümboli kohal paremal üleval olev arv näitab elektronide arvu sellel alanivool.

Näide 1. Koostada väävli, kaltsiumi, skandiumi ja tseeriumi aatomi elektronilised valemid.

Väävel $_{16}S$ asub perioodilisuse süsteemi kolmandas perioodis, tema elektronid asuvad kolmel energeetilisel tasemel. Väävli elektroniline valem on:

$$_{16}S \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$$

Kaltsium $_{20}Ca$ asub neljandas perioodis. Tema elektroniline valem on $_{20}Ca$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, sest vastavalt minimaalse energia printsiibile asub peale alanivoo $3p$ täitumist järgmine elektron alanivoole $4s$, mitte aga $3d$, millel on suurem energia.

Skandium $_{21}Sc$ asub samuti neljandas perioodis. Et peale $4s$ täitub $3d$ alanivoo, siis on skandiumi elektroniline valem

$$_{21}Sc \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$$

Tseerium $_{58}Ce$ asub kuuendas perioodis ja kuulub lantaniidide rühma, milles (välja arvatud luteetsium ja gadoliinium) peale alanivoode $5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$ täitumist asuvad järgmised elektronid alanivoole $4f$.

$$_{58}Ce \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^2$$

2. *s*-, *p*-, *d*- ja *f*-elemendid

Olenevalt sellest, missugusele alatasemele asub viimane elektron, jaotatakse elemendid *s*-, *p*-, *d*- ja *f*-elementideks (vastavateks «elektroonseteks perekondadeks»). Näites 1 on Ca *s*-element, S — *p*-element, Sc — *d*-element ja Ce — *f*-element.

s-elemendid moodustavad kaks sarnaste elementide, analoogide alarühma — leelismetallide ja leelismuldmetallide alarühma.

p-elemendid moodustavad 6 analoogide alarühma; need on perioodilisuse süsteemi III, IV, V, VI ja VII rühma pea-alarühmade elemendid ja VIIIa rühma elemendid.

d-elemendid moodustavad 10 analoogide alarühma: I, II, III, IV, V, VI ja VII rühma kõrvalalarühmad ja VIIIb rühma kolm alarühma. *d*-elementidel puudub harilikult negatiivne oksüdatsiooniaste.

f-elemendid on lantaniidid ja aktiniidid. Et *f*-elektrone saab olla 14, siis lantaniidide rühmas on 14 elementi.

Seega kuuluvad *s*- ja *p*-elemendid perioodilisuse süsteemi pea-alarühmadesse ja *d*-elemendid kõrvalalarühmadesse.

Näide 2. Missugusesse «elektronperekonda» kuuluvad elemendid järjenumbriga a) 19, b) 25, c) 64?

Koostame elementide elektronilised valemid lähtudes minimaalse energia printsiibist.

a) 19 elektroni on jaotatud alanivoodele järgmiselt:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$$

Antud element on *s*-element, sest viimane elektron paikneb *s*-alanivool. Element asub neljandas perioodis, sest tema elektronid on paigutatud neljale energeetilisele tasemele. *s*-elemendina kuulub ta pea-alarühma — $_{19}K$.

b) 25 elektroni on jaotatud järgmiselt:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$$

Selle elemendi elektronid asuvad neljal energeetilisel tasemel ja viimane neist *d*-alanivool. Sellepärast on ta *d*-element ja asub neljandas perioodis.

Element asub kõrvalalarühmas — $_{25}Mn$.

c) 64 elektroni on jaotatud järgmiselt:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1 4f^7$$

Element on *f*-element ning asub kuuendas perioodis, sest viimane elektron asub 4*f*-alanivool ja elektronid on jaotatud kuuele tasemele. Element on lantaniid — $_{64}Gd$.

b. Keemiline side

1. *Looniline side*

Elementide keemilisi omadusi määrab aatomi väliskihtidel asuvate elektronide arv ja nende sideme tugevus. Kõige stabiilsema elektronilise struktuuriga on väärisgaasid. Perioodide esimesed elemendid, millel on välisel tasemel kuni kolm elektroni, annavad

need kergesti ära ja muunduvad positiivseteks ioonideks, millel on väärisgaasiga identne elektroniline struktuur. Aatomid, mille väliskihis on 6—7 elektroni, liidavad elektrone kergesti ja muunduvad negatiivselt laetud ioonideks, millel on väärisgaasiga identne elektroniline struktuur.

Kaheksateistelektroniline kiht on peaaegu niisama püsiv kui kaheksaelektroniline. Seepärast muutuvad suurte perioodide elemendid, mille aatomi eelviimases kihis on kaheksateist elektroni, väliselektronide äraandmise tagajärjel samuti püsivateks positiivseteks ioonideks.

Erinimeliselt laetud ioonid tõmbuvad elektrostaatiliste jõudude toimel ja tekib ioonivõrega kristall, milles iga ioon on ümbritsetud vastaslaenguliste ioonidega. Ioonivõrega kristallidele ei ole rakendatav molekuli mõiste. Seda liiki sidet aatomite vahel nimetatakse heteropolaarseks, elektrovalentseks ehk iooniliseks sidemeks. Ioonilise sidemega ühendeis võrdub elemendi oksüdatsiooniaste elektronide arvuga, mida aatom loovutab või seob. Looniline side esineb paljude anorgaaniliste ühendite juures, mis moodustavad ioonkristalle.

Näide 3. Näidata võrrandite abil kaltsiumi aatomi muundumist Ca^{2+}-iooniks ja väävli aatomi muundumist S^{2-}-iooniks.

Et Ca^{2+}-ioonil on kaks positiivset laengut, siis on ta elektronkestas kaks elektroni vähem kui kaltsiumi aatomis. Sellele vastab võrrand

$$Ca - 2e^- = Ca^{2+}$$

S^{2-}-ioonid kannavad kaht negatiivset laengut. Sellepärast sisaldab nende elektronkest kaks elektroni rohkem kui väävli aatom. Sellele vastab võrrand

$$S + 2e^- = S^{2-}$$

Tekkinud ioonidest saame ühendi $Ca^{2+}S^{2-}$ ioonkristallid.

2. *Kovalentne side*

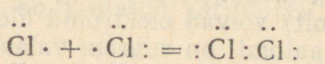
Paljude ühendite teket ei saa seletada ioonilise sidemega. Näiteks süsiniku, fosfori, väävli jt. ühendite ning ühe ja sama elemendi aatomitest moodustatud molekulide (H_2, N_2, P_4 jt.) teket seletab Lewisi kovalentse sideme teooria. Kuna väärisgaasidel on kõige püsivamad elektronkestad, siis molekuli moodustamisel püüavad aatomid täiendada oma välist elektronikihti samuti kaheksa elektronini. Sideme moodustamiseks annab kumbki aatom elektrone ühiste elektronipaaride moodustamiseks. Kahe aatomi ühiseid elekt-

rone tähistatakse punktidega kahe sümboli vahel. Iga elektronipaar vastab ühele oksüdatsiooniastmele. Ühise elektronipaariga moodustatud sidet nimetatakse kovalentseks, homöopolaarseks ehk atomaarseks sidemeks.

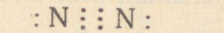
Näide 4. Koostada järgmiste molekulide skeemid:

$$Cl_2,\ N_2,\ CCl_4,\ CS_2,\ AsH_3.$$

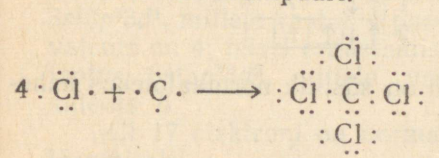
Kloori molekuli moodustavad kaks kloori aatomit, millel kummalgi on üks paaristumata elektron. Paaristumata elektronid moodustavad ühe elektronipaari, ühe sideme kahe aatomi vahel, mille tagajärjel kummagi kloori aatomi väliskihis on kaheksa elektroni.



Lämmastiku molekuli moodustamisel tekib kolm elektronipaari, sest lämmastiku aatomil on viis väliselektroni, millele stabiilse kihi moodustamiseks tuleb liita veel kolm elektroni.

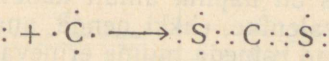


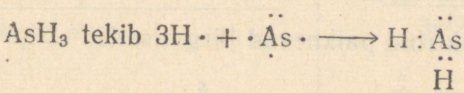
CCl_4 molekuli moodustamisest võtavad osa neli elektroni süsiniku aatomist ja üks elektron igast kloori aatomist. Tekib neli elektronipaari.



Süsiniku oksüdatsiooniaste on siin neli ja kloori oksüdatsiooniaste üks.

CS_2 molekulis võtavad sidemete moodustamisest osa neli elektroni süsiniku aatomist ja kaks elektroni kummastki väävli aatomist. Süsiniku ja väävli vahel moodustavad kaks elektronipaari kaksiksideme. Molekulis on iga aatomi valduses kaheksa elektroni.





AsH_3 molekulis on arseeni aatomil üks vaba elektronipaar.

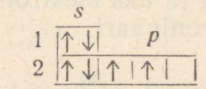
3. *Spinnvalents*

Kvantmehhaaniline arvutus näitab, et ühine elektronipaar saab tekkida ainult siis, kui mõlema aatomi välisel alanivool on vastassuunaliste spinnidega paaristumata elektronid. Elemendi valentsi kovalentse ühendi moodustamisel määrab tema aatomis olevate paaristumata elektronide arv. Paaristumata elektronid asuvad pea-alarühmade elementidel ainult välisel energeetilisel tasemel, kõrvalalarühmade elementidel aga ka väljastpoolt teise energeetilise taseme *d*-alanivool.

Valentsi, mis on seotud vabade paaristumata elektronide arvuga aatomi normaalolekus või ergastatud olekutes, nimetatakse spinnvalentsiks. Paaristumata vabade elektronide arv aatomis on määratud Hundi reegliga ning oleneb vabade orbitaalide arvust samal energeetilisel nivool. Aatomi ergastamisel (energia juurdesaamisel väljastpoolt) võivad elektronid üle minna neile vabadele orbitaalidele ning aatomil on suurem valents kui normaalses olekus. Aatomi ergastamiseks kuluv energia on harilikult väike ja selle kompenseerib ühendi tekkimisel eralduv energia. Paljude elementide maksimaalne valents esineb ainult ergastatud olekus. Ühe paaristunud elektroni ergastamine suurendab paaristumata elektronide arvu aatomis kahe võrra ja elemendi valentsi samuti kahe ühiku võrra. Enamikul elementidest on muutuv valents.

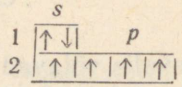
Näide 5. Missugune on elektronide jaotus kahevalentsel ja neljavalentsel süsinikul?

$_6C$ normaalolekus $1s^2 2s^2 2p^2$



Kahe paaristumata elektroni tõttu on süsinik normaalolekus kahevalentne.

$_6C$ ergastatud olekus $1s^2 2s^1 2p^3$

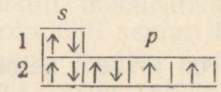


Ergastatud olekus on süsinik neljavalentne.

Näide 6. Miks on hapnik ainult kahevalentne ja fluor ainult ühevalentne, ehkki nende analoogid väävel ja kloor võivad esineda mitme erineva valentsiga?

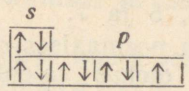
$_8O$ kaheksa elektroni paiknevad järgmiselt:

$1s^2 2s^2 2p^4$



$_9$F elektronid paiknevad järgmiselt:

$1s^2 2s^2 2p^5$



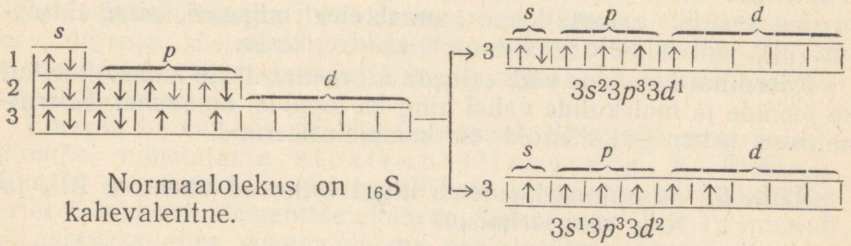
Vabade orbitaalide puudumise tõttu teisel tasemel ei ole võimalik ei hapniku ega ka fluori elektrone ergastada.

Väävel ja kloor asuvad kolmandas perioodis. Energeetilisel tasemel kvantarvuga 3 on ka *d*-alanivoo orbitaalse kvantarvuga 2, millele elektronid ergastamisel võivad üle minna.

Näide 7. Miks on väävlil paarisarvulised valentsid, klooril aga paarituarvulised?

$_{16}$S 16 elektroni on jaotatud järgmiselt:

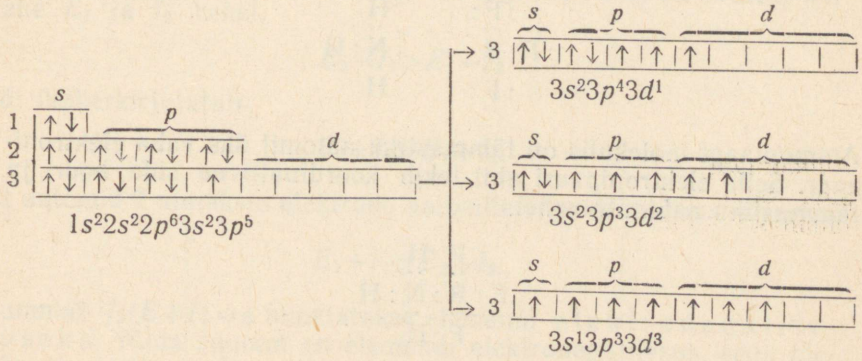
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$



Normaalolekus on $_{16}$S kahevalentne.

Esimesel ergastamisel on kolmandal tasemel elektronide jaotus $3s^2 3p^3 3d^1$, millele vastab 4 paaristumata elektroni, ja sellele vastav valents on 4; teisel ergastamisel on kolmandal tasemel elektronide jaotus $3s^1 3p^3 3d^2$, millele vastab 6 paaristumata elektroni ja valents 6.

$_{17}$Cl 17 elektroni on normaalses ja ergastatud olekus jaotatud järgmiselt:



Kloori puhul on normaalolekus 1 paaristumata elektron, ergastamisel tekib järjest 3, 5 ja 7 paaristumata elektroni. Seega on klooril valentsid 1, 3, 5 ja 7.

Kui aatomil on normaalses olekus paarisarvuline valents, siis on ka ergastatud olekus valents paarisarvuline. Paarituarvulise valentsi puhul normaalolekus on ka ergastatud olekutes paarituarvuline valents, sest spinnvalents muutub ergastamisel kahe ühiku võrra.

4. *Koordinatiivne side*

Iooniline side ja kovalentne side ei ammenda veel kõiki aatomitevaheliste sidemete võimalusi.

Kui sideme moodustamiseks vajaliku elektronipaari annab ainult üks aatomeist, siis nimetatakse seda liiki sidet koordinatiivseks sidemeks. See on kovalentse sideme eriliik. Koordinatiivset sidet nimetatakse ka doonor-aktseptorsidemeks, sest üks aatom, doonor, annab elektronipaari, teine, aktseptor, aga võtab selle vastu oma elektronkesta.

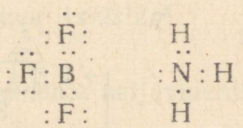
Koordinatiivne side võib esineda nii neutraalsete molekulide kui ka ioonide ja molekulide vahel ning ka ioonidel omavahel. Koordinatiivse sidemega ühendid on kompleksühendid.

Näide 7. Missugused sideme liigid esinevad ühendite BF_3 ja NH_3 reageerimisel?

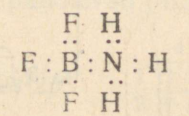
Ühend tekib järgmise reaktsiooni võrrandi kohaselt:

$$BF_3 + NH_3 \rightarrow NH_3BF_3$$

Boortrifluoriidi ja ammoniaagi molekulid on moodustatud kovalentse sidemega, nad on elektroneutraalsed ning neil pole ka paaristumata elektrone.



Ammoniaagi molekulis on lämmastiku aatomil üks vaba elektronipaar. Selle elektronipaari abil tekib koordinatiivne side boori ja lämmastiku aatomite vahel.



c. Ionisatsioonienergia. Elektronafiinsus ja sideme polaarsus

Energia hulka, mis kulub, et aatomit muuta positiivseks iooniks, nimetatakse ionisatsioonienergiaks *I*.

Elemendi iseloomustamiseks kasutatakse esimese väliselektroni eraldamiseks kuluvat energiat. Ionisatsioonienergia on aatomi järjenumbri perioodiline funktsioon. Igas perioodis on kõige väiksem ionisatsioonienergia leelismetallil ning see kasvab kuni perioodi viimase elemendini — väärisgaasini.

Vaatleme näitena teise perioodi elemente.

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Ionisatsiooni-energia kJ/g-aatom	519	896	800	1088	1406	1324	1695	2068

Ionisatsioonienergia on elemendi metallilisuse kriteeriumiks. Perioodilisuse süsteemi pea-alarühmades kasvavad metallilised omadused koos tuumalaengu kasvuga, samas suunas väheneb ka ionisatsioonienergia.

Energia hulka, mis eraldub elektroni liitumisel neutraalsele aatomile, nimetatakse elektronafiinsuseks *E*. Elektronafiinsus on elemendi mittemetalliliste omaduste mõõduks. Iga perioodi esimeste elementide elektronafiinsus on väike. Ta muutub märgatavaks alles viienda rühma pea-alarühma juures ning on maksimaalne seitsmenda rühma pea-alarühma elementide juures. Elektronafiinsus väheneb rühmades järjenumbri kasvuga. Ionisatsioonienergiat ja elektronafiinsust kasutatakse elemendi keemiliste omaduste kvantitatiivseks iseloomustamiseks. Kas ühendis elektronipilve tihedus on nihkunud rohkem ühe või teise aatomi poole, sõltub ionisatsioonienergia ja elektronafiinsuste suurustest. Elektron saab üle minna ühelt elemendilt teisele ainult siis, kui vahe elektronafiinsuse E_2 ja ionisatsioonienergia I_1 vahel on suurem kui vahe E_1 ja I_2 vahel.

$$E_2 - I_1 > E_1 - I_2$$

või ümberkirjutatult

$$E_2 + I_2 > E_1 + I_1.$$

Et aatomid 2 annaksid elektrone aatomile 1, peab kehtima võrratus

$$E_1 + I_1 > E_2 + I_2.$$

Summat $^1/_2(E+I) = \varepsilon$ nimetatakse elemendi elektronegatiivsuseks. Mida suurem on elemendi elektronegatiivsus, seda tõenäosem on elemendi muundumine negatiivseks iooniks ja seda vä-

hem metalliline ta on. Võrreldes elementide elektronegatiivsusi, võib otsustada, kumma elemendi aatomi poole on nihkunud side-elektronid. Võrreldakse elementide suhtelisi elektronegatiivsusi, mille aluseks on võetud liitiumi elektronegatiivsus.

Elementide suhtelised elektronegatiivsused

Li	1,0	Be	1,5	H	2,1	C	2,5	N	3	O	3,5	F	4
Na	0,9	Mg	1,2	B	2	Si	1,8	P	2,1	S	2,5	Cl	3
K	0,8	Ca	1,0	Al	1,5	Ge	1,7	As	2,0	Se	2,4	Br	2,8
Rb	0,8	Sr	1,0	Sc	1,8	Sn	1,7	Sb	1,8	Te	2,1	I	2,4
Cs	0,7	Ba	0,9	Y	1,3	Pb	1,6						

d-elementide suhtelised elektronegatiivsused on ∽ 1,6 ja *f*-elementidel ∽ 1,3.

Paljudel juhtudel on raske tõmmata piire kovalentse ja iooni-lise sideme vahele. Puhtal kujul iooniline side saab tekkida ainult siis, kui elementide elektronegatiivsused on väga erinevad. Tüüpiline kovalentne side tekib sama elemendi aatomite vahel või selliste elementide aatomite vahel, mille elektronegatiivsuste vahe on võrdne nulliga või siis arvuliselt väga väike. Sellist sidet nimetatakse apolaarseks kovalentseks sidemeks.

Kui kovalentne side esineb elementide vahel, millel on elektronegatiivsuste erinevus suur, siis on ühine elektronipaar nihutatud elektronegatiivsema aatomi poole. Sel juhul ei lange positiivsete ja negatiivsete laengute elektrilised tsentrid kokku. Süsteemi, milles kaks elektrilist poolust laengutega e^- ja e^+ on asetatud teatud kaugusele l üksteisest, nimetatakse dipooliks. Tuumade suhtes ebasümmeetriliselt asuva ühise elektronipaariga kovalentset sidet nimetatakse polaarseks kovalentseks sidemeks. Sideme polaarsust iseloomustab dipoolmoment.

$$\mu = e \cdot l \quad (\text{Debye}, 10^{-18} \text{ el. st. üh.} \cdot \text{cm}).$$

Mõõdetud dipoolmomendi järgi saab hinnata molekulide polaarsuse astet.

Kovalentne polaarne side on siirdevorm kovalentsest apolaarsest sidemest iooni-lisele sidemele.

Dipoolmomendid

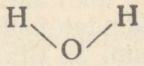
Aine	$\mu \cdot 10^{18} D$	Aine	$\mu \cdot 10^{18} D$
H_2	0	$HgCl_2$	0
HCl	1,03	H_2S	1,1
NO	0,13	H_2O	1,84
CO	0,12	NH_3	1,46
CO_2	0	HCN	2,1
CS_2	0	SO_2	0

Kaasaegne valentsiteooria vaatleb ka ioonilist sidet elektronipaari moodustumise tulemusena, siin on elektronipaar aga täielikult siirdunud ühe aatomi juurde.

Näide 8. Missugused järgmistest molekulidest on polaarse sidemega: O_2, H_2O, CO_2? Missugustes neist molekulidest esineb dipoolmoment?

Kui molekul tekib sama elemendi aatomitest, siis kovalentne side on apolaarne, sest aatomite elektronegatiivsused on võrdsed ning elektronipaar paikneb sümmeetriliselt kahe aatomi vahel. Sellepärast on molekul O_2 polaarne ja dipoolmoment võrdub nulliga.

Kovalentne side vesiniku ja hapniku aatomite vahel on polaarne, sest hapniku ja vesiniku elektronegatiivsused on erinevad, nende vahe on 3,5—2,1 = 1,4. Vee molekulis on ühised elektronipaarid nihutatud hapniku kui elektronegatiivsema aatomi poole. Kovalentsetel sidemetel on kindel suund üksteise suhtes. Vesiniku aatomi *s*-elektronide pilvel on kera sümmeetria. Hapniku aatomil on kaks paaristumata *p*-elektroni, mille elektronipilved on hantlikujulised ja asuvad teineteise suhtes täisnurga all. Vee molekulis tõukavad vesiniku aatomite elektronipilved teineteist eemale ja seetõttu on H—O sidemete vaheline nurk mitte 90°, vaid 105°.



Elektronipaarid on nihutatud hapniku aatomi poole, seetõttu on vee molekulil dipoolmoment.

CO_2 molekulis on side C=O polaarne, sest hapniku ja süsiniku elektronegatiivsuste vahe on 3,5—2,5 = 1,0. Molekulil on aga sümmeetriline ehitus O=C=O, mistõttu dipoolmomendid vastastikku kompenseeruvad ja molekuli dipoolmoment võrdub nulliga.

ÜLESANDED

993. Missugused väärtused võivad olla orbitaalkvantarvul peakvantarvu 5 ja 6 puhul?

994. Missugused väärtused võivad olla magnetkvantarvul peakvantarvu 4 ja 5 puhul?

995. Missugused on rubiidiumi aatomi väliskihi elektroni n, l, ja m_l väärtused normaalolekus?

996. Missugused on alumiiniumi aatomi väliskihi elektronide n, l ja m_l väärtused normaalolekus?

997. Missugused on kvantarvude n, l ja m_l väärtused väävli aatomi väliskihi elektronidel normaalolekus?

998. Missugused on kvantarvude n, l, ja m_l väärtused kloori aatomi väliskihi elektronidel normaalolekus?

999. Missugune alanivoo täitub aatomites varem, kas $4d$ või $5s$, $4d$ või $5p$?

1000. Missugune alanivoo täitub aatomites varem, kas $5p$ või $6s$, $4f$ või $5p$?

1001. Kuidas seletada, et neljandas perioodis on kümme elementi, millega algavad kõrvalalarühmad?

1002. Elementide välise elektronikihi ehitus on $3d^{10}4s^24p^4$ ja $4d^55s^1$. Leida elementide järjenumbrid ja nimetused.

1003. Elementide välise elektronikihi ehitus on $3d^24s^2$ ja $4d^{10}5s^1$. Leida elementide järjenumbrid ja nimetused.

1004. Elementide välise elektronikihi ehitus on $3s^23p^6$ ja $3d^{10}4s^24p^2$. Leida elementide järjenumbrid ja nimetused.

1005. Elementide välise elektronikihi ehitus on $3d^34s^2$ ja $4d^{10}5s^25p^4$. Leida elementide järjenumbrid ja nimetused. Missugustesse «elektronperekondadesse» nad kuuluvad?

1006. Elemendi järjenumber on 25. Määrata tema kõrgeim oksüdatsiooniaste.

1007. Elemendi järjenumber on 34. Määrata tema kõrgeim oksüdatsiooniaste.

1008. Koostada elektronilised valemid $_{14}Si$ ja $_{30}Zn$ jaoks. Missugusesse «elektronperekonda» nad kuuluvad?

1009. Koostada broomi ja nikli aatomite elektronilised valemid. Missugusesse «elektronperekonda» nad kuuluvad?

1010. Koostada kaadmiumi ja titaani aatomite elektronilised valemid. Missugusesse «elektronperekonda» nad kuuluvad?

1011. Miks on ühend CO polaarne, CO_2 aga apolaarne?

1012. Järjestada järgmised ühendid dipoolmomentide suuruse järgi: HF, HCl, ICl, HI. Motiveerida vastust, lähtudes vastavate elementide elektronegatiivsustest.

1013. Koostada skeemid, mis iseloomustavad sideme tüüpe järgmistes ühendites: N_2, H_2S, CO_2, NH_3, $CaCl_2$. Arvutada elektronegatiivsuste vahed.

1014. Missugused sidemetüübid on järgmistes ühendites: F_2, CH_4, $BaCl_2$, CO_2, HCl? Arvutada elektronegatiivsuste vahed.

1015. Kuidas seletada spinnteooria alusel, et broomil on muutuv valents, fluoril aga mitte?

1016. Kuidas seletada spinnteooria alusel, et seleenil on muutuv valents, hapnikul aga mitte?

1017. Koostada W ja Te elektronilised valemid ning näidata, missugustel alanivoodel asuvad valentselektronid.

1018. Koostada Mn ja I elektronilised valemid ja näidata, missugustel alanivoodel asuvad nende valentselektronid.

1019. Koostada Zr ja Sn elektronilised valemid ja näidata, missugustel alanivoodel asuvad nende valentselektronid.

1020. Koostada Ga ja Ge elektronilised valemid. Kumb neist elementidest on metallilisemate omadustega?

1021. Koostada Na ja Rb elektronilised valemid. Kumb neist elementidest on aktiivsem metall?

1022. Koostada järgmiste ühendite ehituse elektronilised skeemid: BCl_3, Br_2, $SiCl_4$. Missugustes neist ühendeist on side polaarne? Arvutada elektronegatiivsuste vahed.

1023. Kuidas seletada NaCl kristallivõre erinevust teemandi kristallivõrest?

1024. Koostada järgmiste ühendite molekuli ehituse elektronilised skeemid: PCl_3, HBr, H_2. Näidata elektronegatiivsuste vahe abil, missugustes neist molekulidest on side polaarne.

1025. Missugustest ioonidest koosnevad järgmised ained: CsCl, FeS, Al_2O_3? Kirjutada võrrandid nende ioonide ülemineku kohta neutraalseks aatomiks.

1026. Järjestada järgmised molekulid sideme polaarsuse järgi: NH_3, PH_3, AsH_3. Motiveerida vastust elementide elektronegatiivsuste alusel.

1027. Järjestada polaarsuse suurenemise järgi molekulid PH_3, H_2S, HCl. Motiveerida vastust elementide elektronegatiivsuste alusel.

1028. Missugused oksüdatsiooniastmed võivad esineda telluuril?

1029. Missugused oksüdatsiooniastmed võivad esineda arseenil?

1030. Missugused sidemetüübid esinevad ühendis NH_4Cl?

XX PEATÜKK

RADIOAKTIIVSUS

Radioaktiivsuseks nimetatakse elemendi aatomituumade iseeneslikku lagunemist, millega kaasneb energia (kiirguse) eraldumine.

Aatomituumad jaotatakse püsivateks ja radioaktiivseteks. Elemendid, millel pole teada püsivaid isotoope, on tehneetsium (järjenumber 43), promeetium (järjenumber 61) ja elemendid järjenumbriga 84 kuni 104. Paarisarvulise järjenumbriga radioaktiivsete elementide iga on tavaliselt pikem paarituarvulise järjenumbriga elementidest. Paarituarvulise järjenumbriga elementi võib esineda suuremas koguses juhul, kui teda tekib pidevalt juurde pikema eaga elemendi lagunemisel. Pikema eaga radioaktiivsed elemendid on toorium ja uraan.

Ka väiksema järjenumbriga elementidel on radioaktiivseid isotoope, näit. $^{40}_{19}K$, $^{87}_{37}Rb$ * jt., kuid nende sisaldus elemendis ja lagunemiskiirus on väike. Näiteks $^{40}_{19}K$ sisaldus kaaliumis on 0,012% ja poolestusaeg $1{,}2 \cdot 10^9$ aastat.

Aatomituuma radioaktiivsel lagunemisel eralduvad:

α-osakesed (^4_2He) — heeliumi aatomi tuumad. Kahe positiivse laenguga osakesed massiarvuga neli.

β^--osakesed (e^-) — elektronid. Ühe negatiivse laenguga osakesed massiarvuga $^1/_{1840}$ prootoni massist.

γ-kiirgus — väikese lainepikkusega (<1 nanomeeter) footonid.

Väga harva esineb juhus, kus radioaktiivsel lagunemisel eralduvad korraga α- ja β^--osakesed ning γ-kiirgus.

---

* Elemendi järjenumber asub elemendi sümboli juures vasakul all ja massiarv vasakul ülal.

α-lagunemine esineb enamasti radioaktiivsetel elementidel järjearvuga üle 83.

Näiteks: $^{253}_{100}Fm \rightarrow {}^{249}_{98}Cf + {}^{4}_{2}He$

β⁻-lagunemine esineb enamasti juhul, kui radioaktiivse elemendi aatomi tuumas neutronite arv ületab prootonite arvu.

Näiteks: $^{253}_{98}Cf \rightarrow {}^{253}_{99}Es + e^-$

$^{24}_{11}Na \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + e^-$

γ-kiirgus võib esineda nii α- kui ka β⁻-lagunemisel, kus mõned aatomituumad ergastuvad ja eraldavad energialiia γ-kiirgusena.

Mõjutades püsivaid aatomituumi suure energiaga osakestega (α-osakestega, prootonitega, neutronitega jt.), saadakse kunstlikult radioaktiivseid aatomituumi. Pole ühtki elementi, millel puuduks radioaktiivne isotoop.

Kunstliku radioaktiivsusega aatomi tuuma lagunemisel esineb veel teisi tuuma lagunemise nähteid: positroniline lagunemine, E-haare jt. Positronilise lagunemise puhul eraldub aatomist positron (tähis β^+ või e^+). Positron on ühe positiivse laenguga osake, mille mass on võrdne elektroni massiga. Positroniline lagunemine ja E-haare esineb juhul, kui aatomituumas prootonite arv ületab neutronite arvu.

Elektronilise ja positronilise lagunemise ning E-haarde selgitamiseks kasutame tähiseid prooton (p), neutron (n), elektron (e^-), positron (e^+), neutriino (ν), antineutriino ($\tilde{\nu}$)*.

a. Elektroniline lagunemine: $n \rightarrow p + e^- + \tilde{\nu}$

Näiteks: $^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + e^- + \tilde{\nu}$

b. Positroniline lagunemine: $p \rightarrow n + e^+ + \nu$

Näiteks: $^{11}_{6}C \rightarrow {}^{11}_{5}Be + e^+ + \nu$

c. E-haare (elektroni haare): $p + e^- \rightarrow n + \nu$

Näiteks: $^{7}_{4}Be + e^- \rightarrow {}^{7}_{3}Li + \nu$

Elektroni haarde puhul pärineb elektron aatomituuma ümbritsevast elektronipilvest. Enamasti haaratakse elektron tuumale kõige ligemast kihist K (K-haare), harvemini L ja M kihist (vastavalt L- ja M-haare).

---

* Neutriino on kaduvväikese massiga neutraalne osake, mille spinn on tema liikumise suhtes vastusuunaline. Antineutriino sarnaneb neutriinoga, kuid spinn on tema liikumise suhtes pärisuunaline.

a. Radioaktiivse lagunemise seadusi

Radioaktiivse lagunemise seaduse järgi on ajaühikus lagunevate aatomite arv võrdeline antud momendil lagunemata aatomite arvuga. Radioaktiivse lagunemise seadus on matemaatiliselt väljendatav võrrandina

$$\frac{dN}{dt} = -kN,$$

kus N on lagunemata aatomite arv ja dN on aja dt kestel lagunenud aatomite arv. Siin eeldatakse, et ajavahemikus dt N praktiliselt ei muutu ($dN \ll N$). k on radioaktiivse aine lagunemiskonstant. Radioaktiivse aine lagunemiskonstant (pöördväärtus ajast) on lagunenud aatomite arvu suhe lagunemata aatomite arvusse ajaühikus.

Eespool toodud võrrandit teisendades saame:

$$k\,dt = -\frac{dN}{N}.$$

Olgu ajamomendil t_0 radioaktiivse aine lagunemata aatomite arv N_0 ja ajamomendil t lagunemata aatomite arv N, siis integreerides võrrandit piirides t_0 kuni t ja N_0 kuni N, saame:

$$k(t-t_0) = -\ln \frac{N}{N_0}.$$

Kuna N_0 on suurem kui N, siis avaldame võrrandis suhte $\frac{N_0}{N}$ ja võttes kasutusele kümnendlogaritmi, saame:

$$k(t-t_0) = 2{,}303 \log \frac{N_0}{N}. \qquad (170)$$

Aega, mille kestel laguneb pool algmomendil olemasolevatest aatomite arvust, nimetatakse poolestusajaks (τ).

$$\frac{N_0}{N} = 2 \text{ ja } t - t_0 = \tau, \text{ siit}$$

$$\tau = \frac{2{,}303 \cdot \log 2}{k} = \frac{0{,}6932}{k}.$$

Võrrandist järeldub, et poolestusaeg ei sõltu radioaktiivse aine massist (aatomite arvust), vaid on igale radioaktiivsele elemendile (või tema isotoobile) konstantseks suuruseks. Radioaktiivsete ainete poolestusajad on erinevate suurustega, mõnel elemendil miljardeid aastaid, mõnel aga sekundi murdosa.

Radioaktiivse aine aktiivsust iseloomustatakse ajaühikus lagunenud aatomite arvu järgi. Aktiivsuse mõõtühikuks on k ü r i i (*c*), kus ühes sekundis laguneb $3{,}700 \cdot 10^{10}$ aatomit.

Radioaktiivsel lagunemisel tekkivate elementide järjenumbri, massiarvu ja asukoha perioodilisuse tabelis määrab **nihkereegel** (F a j a n s - S o d d y).

1. α-lagunemisel väheneb järjenumber kahe ühiku ja massiarv nelja ühiku võrra. Uus element nihkub perioodilisuse tabelis lähteelemendist kahe rühma võrra ettepoole.

2. Elektronilisel lagunemisel suureneb järjenumber ühe ühiku võrra. Massiarv ei muutu. Uus element nihkub perioodilisuse tabelis lähteelemendist ühe rühma võrra tahapoole.

3. Positronilisel lagunemisel ja E-haarde puhul väheneb järjenumber ühe ühiku võrra. Massiarv ei muutu. Uus element paikneb perioodilisuse tabelis ühe rühma võrra lähteelemendist ettepoole.

Näide 1. Raadiumi lagunemiskonstant on $4{,}386 \cdot 10^{-4}$ aastat^{-1}. Mitme aastaga laguneb raadiumist 90%? Arvutada raadiumi poolestusaeg.

Võrrandi 170 järgi

$$t = \frac{2{,}303 \cdot \log(100 : 10)}{4{,}386 \cdot 10^{-4}} = 5248 \text{ aastat.}$$

$$\text{Poolestusaeg } \tau = \frac{0{,}6932}{4{,}386 \cdot 10^{-4}} = 1580 \text{ aastat.}$$

V a s t u s: 5248 aastaga laguneb raadiumist 90%. Raadiumi poolestusaeg on 1580 aastat.

Näide 2. Milline element tekib, kui $^{235}_{92}U$ tuumast eraldub seitse α-osakest ja neli β^--osakest?

Seitsme α-osakese eraldumisel väheneb järjenumber 14 ühiku võrra ja nelja β^--osakese eraldumisel suureneb järjenumber 4 ühiku võrra. Uue elemendi järjenumber on:

$$92 - 14 + 4 = 82.$$

Järjenumbriga 82 on element plii.

Seitsme α-osakese eraldumisel väheneb massiarv $7 \cdot 4 = 28$ ühiku võrra. Tekkinud plii isotoobi massiarv on:

$$235 - 28 = 207.$$

V a s t u s: tekib plii isotoop massiarvuga 207 ($^{207}_{82}Pb$).

b. Tuumareaktsioonide võrrandid

Tuumareaktsioonide võrrandites peab järjenumbrite ja massiarvude summa võrrandi mõlemal poolel olema võrdne.

Näiteks: $^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He = {}^{17}_{8}O + {}^{1}_{1}H$

Siin järjenumbrite summa (7+2=9) võrrandi vasakul poolel on võrdne järjenumbrite summaga (8+1=9) võrrandi paremal poolel. Ka massiarvude summa võrrandi mõlemal poolel on võrdne (14+4=17+1).

Tihti tuumareaktsiooni võrrandit lühendatakse. Lühendamisel märgitakse esimesena lähteelement ja tema massiarv, seejärel sulgudesse esimesena aatomituuma mõjutav osake ja koma järele reaktsioonil eralduv osake. Sulgude järele märgitakse saadud element ja tema massiarv. Järjenumbrit lühendatud avaldises ei märgita. Kui mõjutav osake puudub, siis märgitakse tema asemele kriips.

Lühendatud kirjutusviisi puhul märgitakse: p — prooton ($^{1}_{1}H$), d — deutron ($^{2}_{1}H$), α — α-osake ($^{4}_{2}He$), n — neutron ($^{1}_{0}n$), β^- (või e^-) — elektron ($^{0}_{-1}e$), β^+ (või e^+) — positron ($^{0}_{1}e$), γ — γ-footon.

Eespool olevat reaktsiooni märgime lühendatult:

$$^{14}N(\alpha, p)^{17}O$$

Näide 3. $^{14}_{7}N$ mõjutamisel neutronitega tekkis $^{14}_{6}C$. Millised osakesed eralduvad tuumareaktsioonil?

Kirjutame võrrandi:

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n = {}^{14}_{6}C + X$$

Massiarvude võrdsustamisel saame osakese massiarvuks 1 ja järjenumbrite võrdsustamisel järjenumbriks samuti 1. Osake massiarvu ja järjenumbriga 1 on prooton.

Vastus: tuumareaktsioonil eralduvad prootonid.

Näide 4. Kirjutada lühendatult alljärgnev võrrand:

$$^{238}_{92}U + {}^{16}_{8}O = {}^{250}_{100}Fm + 4\,{}^{1}_{0}n$$

$$^{238}U(^{16}O, 4n)^{250}Fm$$

1031. Arvutada triitiumi lagunemiskonstant, kui tema poolestusaeg on 12,5 aastat.

1032. Arvutada vismuti isotoobi poolestusaeg päevades, kui tema radioaktiivne lagunemiskonstant on $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ sek^{-1}.

1033. Arvutada aeg, mille kestel $^{90}_{38}$Sr-st (poolestusaeg 19,9 aastat) on lagunenud 99,9%.

1034. $^{40}_{19}$K poolestusaeg on $1{,}2 \cdot 10^{9}$ aastat. Mitu protsenti temast laguneb 10^{9} aastaga?

1035. $^{56}_{27}$Co poolestusaeg on 80 päeva. Arvutada aeg, mille möödumisel 1,0 g radioaktiivsest koobaltist on järel 0,8 g.

1036. $^{65}_{30}$Zn poolestusaeg on 250 päeva. Mitme tunni möödumisel on 0,5000 g radioaktiivsest tsingist lagunenud üks milligramm?

1037. Radioaktiivses elemendis laguneb sekundis $3{,}5 \cdot 10^{10}$ aatomit. Arvutada elemendi radioaktiivsus küriides.

1038. $^{87}_{37}$Rb poolestusaeg on $6 \cdot 10^{6}$ aastat. Mitu aatomit laguneb 74 mg radioaktiivses rubiidiumis ühe sekundi kestel? Arvutada tema radioaktiivsus küriides.

1039. Arvutada $^{109}_{48}$Cd radioaktiivne lagunemiskonstant ja poolestusaeg, kui 770 päeva möödumisel on radioaktiivsest kaadmiumist järel 20%.

1040. $^{117}_{49}$In poolestusaeg on 1,9 tundi. Mitu grammi radioaktiivset indiumi oli algul, kui ühe päeva möödumisel oli järel 0,1 grammi indiumi?

1041. Radioaktiivse elemendi aatomi tuumast eraldus 2 α-osakest ja 2 β^--osakest. Kuidas muutus elemendi massiarv ja järjenumber? Mitu liitrit heeliumi (nt.) tekkis ühe g-aatomi radioaktiivse elemendi lagunemisel?

1042. $^{232}_{90}$Th aatomi tuumast eraldus 5 α-osakest ja 3 β^--osakest. Milline element tekkis? Mitu liitrit heeliumi tekkis 5,8 g tooriumi lagunemisel?

1043. $^{238}_{92}$U aatomi tuumas neeldus neutron ja seejärel eraldus üks β^--osake ja veel kord üks β^--osake. Millised elemendid tekkisid?

1044. $^{235}_{92}$U aatomi tuumast eraldus 6 α-osakest ja 2 β^--osakest. Arvutada tekkinud elemendi järjenumber ja massiarv.

1045. $^{241}_{95}$Am aatomi tuumast eraldus 7 α-osakest ja 2 β^--osakest. Arvutada tekkinud elemendi järjenumber ja massiarv.

1046. Arvutada $^{126}_{53}$I poolestusaeg, kui 39 päeva möödumisel oli 120 mg radioaktiivsest joodist lagunenud 105 mg.

1047. $^{7}_{4}$Be poolestusaeg on 54,5 päeva. Arvutada 0,5 g radioaktiivse berülliumi massikahanemine kahe nädala kestel.

1048. $^{20}_{11}Na$ poolestusaeg on 23 sekundit. Arvutada 0,1 g $^{20}_{11}Na$ radioaktiivsus küriides.

1049. $^{54}_{25}Mn$ poolestusaeg on 310 päeva. Arvutada 0,2 g $^{54}_{25}Mn$ radioaktiivsus küriides.

1050. Puidust arheoloogilises leius sisalduva $^{14}_{6}C$ radioaktiivsus on 31% kaasaegses puidus oleva $^{14}_{6}C$ radioaktiivsusest. Arvutada arheoloogilise leiu vanus, kui $^{14}_{6}C$ poolestusaeg on 5568 aastat.

1051. Milliste osakeste toimel $^{14}_{7}N$ aatomitest tekib $^{14}_{6}C$, kui tuumareaktsioonil eralduvad prootonid? Kirjutada tuumareaktsiooni lühendatud võrrand.

1052. $^{31}_{15}P$ aatomitest tekib deutronite toimel $^{32}_{15}P$. Millised osakesed eralduvad tuumareaktsioonil? Kirjutada tuumareaktsiooni lühendatud võrrand.

1053. $^{239}_{94}Pu$ aatomite mõjutamisel α-osakestega eraldusid tuumareaktsioonil neutronid. Milline element tekkis? Kirjutada tuumareaktsiooni lühendatud võrrand.

1054. Millisest elemendist tekib neutronite toimel triitium ($^{3}_{1}H$), kui tuumareaktsioonil eralduvad α-osakesed? Kirjutada tuumareaktsiooni lühendatud võrrand.

1055. Radioaktiivse kaaliumi ($^{40}_{19}K$) lagunemisel eralduvad elektronid. Milline element tekib? Kirjutada tuumareaktsiooni lühendatud võrrand.

1056. Uraani sisaldava maagi analüüsil leiti, et $^{206}_{82}Pb$ ja $^{238}_{92}U$ massisuhe on 34,7 : 100. Arvutada maagi vanus eeldades, et maagis algul pliid ei olnud ja ta on tekkinud ainult uraani lagunemisel. $^{238}_{92}U$ poolestusaeg on $4{,}5 \cdot 10^{9}$ aastat. Mitu α- ja β^{-}-osakest eraldub tuumareaktsioonil?

1057. Kui suure $^{90}_{38}Sr$ koguse radioaktiivsus on üks kürii? $^{90}_{38}Sr$ poolestusaeg on 19,9 aastat.

1058. $^{108}_{49}In$ poolestusaeg on 50 minutit. Mitu protsenti $^{108}_{49}In$ laguneb nelja tunniga?

1059. 5,25 g $^{105}_{47}Ag$ radioaktiivsus on $1{,}63 \cdot 10^{5}$ küriid. Arvutada $^{105}_{47}Ag$ poolestusaeg päevades.

1060. 1,1 g $^{55}_{26}Fe$ radioaktiivsus on $2{,}43 \cdot 10^{3}$ küriid. Arvutada $^{55}_{26}Fe$ poolestusaeg aastates.

ÜLESANNETE VASTUSED

II PEATÜKK

1. 200 kg.
2. 23,3% tuhka ja 2,3% väävlit.
3. 9,33 kg vett.
4. 1,67 megagrammi 30% hapet ja 3,33 megagrammi 18% hapet.
5. 77,2% ^{35}Cl ja 22,8% ^{37}Cl.
6. 3,94 kg.
7. 8,8 g.
8. 294,5 kg.
9. 277 g.
10. 36 g.
11. a. 14,7%.
    b. 44,7%.
    c. 51,1%.
    d. 62,9%.
    e. 29,1%.
12. a. 90,7% Pb ja 9,3% *O*.
    b. 36,8% N, 5,2% H, 42,2% S ja 15,8% C.
    c. 42,5% K, 15,1% Fe, 19,6% C ja 22,8% N.
    d. 12,1% Na, 11,3% B, 71,4% *O* ja 5,2% H.
    e. 16,1% Co, 13,2% S, 65,8% *O* ja 4,9% H.
13. 3,9 g-aatomit.
14. 0,6 g-aatomit.
15. $\frac{50 \cdot 0{,}64 \cdot 3}{63} + \frac{50 \cdot 0{,}36}{18} = 2{,}5$ g-aatomit.
16. 55,6 mooli.
17. 0,7 mooli.
18. 0,12 mooli.
19. 1,28 mooli.
20. 0,73 vaali.
21. 1,96 vaali.
22. $\frac{150 \cdot 1{,}06 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 2}{100 \cdot 106} + \frac{150 \cdot 1{,}06 \cdot 94 \cdot 2}{100 \cdot 18} = 17{,}1$ vaali.
23. 32,7.
24. Metalli ekvivalentmass on 6,9 ja metalloksiidi ekvivalentmass on 14,9.
25. 20.
26. Metalli ekvivalentmass on 9 ja metalloksiidi ekvivalentmass on 17.
27. Metalli ekvivalentmass on 32 ja metalloksiidi ekvivalentmass on 40.
28. Metalli ekvivalentmass on 107,9 ja metalloksiidi ekvivalentmass on 115,9
29. Metalli ekvivalentmass on 29,7 ja metalloksiidi ekvivalentmass on 37,7.
30. Metalli ekvivalentmass on 20 ja halogeeni ekvivalentmass on 79,9.
31. 56,2.
32. 50.
33. $6{,}02 \cdot 10^{18}$ molekuli.
34. 4,04 g.

35. $3 \cdot 10^{23}$ aatomit.
36. 1,0 kg.
37. 1,2 kg.
38. 305 g.
39. 0,2 kg.
40. 42,0 g.
41. 73,7 g.
42. 51 kg.
43. 20,6 g.
44. 16600.
45. 55,4 megagrammi soodat, 52,2 megagrammi kriiti ja 188,3 megagrammi liiva.
46. 3,6 mahuosa soolhapet ühe mahuosa lämmastikhappe kohta.
47. 1055 megagrammi.
48. Naatriumkarbonaati 21,2 g, vett 3,6 g ja süsinikdioksiidi 8,8 g.
49. 0,3 megagrammi.
50. 30,6 megagrammi.
51. 1 megagramm.
52. 84,2 megagrammi.
53. 51,5%.
54. 4%.
55. 5,1%.
56. 91,4%.
57. 96,5%.
58. 10,1%.
59. 33,8%.
60. 23%.
61. 96,8%.
62. 78,1%.
63. 86%.
64. 94,3%.
65. 92,8%.
66. 92,0%.
67. 15,7%.
68. 34,2% magneesiumkarbonaati ja 65,8% magneesiumoksiidi.
69. 27,3% kaltsiumkarbonaati ja 72,7% kaltsiumoksiidi.
70. 38,7% magneesiumkarbonaati ja 61,3% kaltsiumkarbonaati.
71. 37,9% magneesiumkarbonaati ja 62,1% kaltsiumkarbonaati.
72. 47% naatriumkloriidi ja 41% kaaliumkloriidi.
73. 37,6 g.
74. 126,9 g.
75. 6,7 kg.
76. 1444 megagrammi.
77. 94,5% kaltsiumoksiidi. Paekivi kaevandada 116 megagrammi.
78. 747,4 megagrammi.
79. 3,1 megagrammi.
80. 38,7 megagrammi.
81. 2,9 megagrammi.
82. 1468 megagrammi.
83. 12,6 g.
84. 356 g.
85. 237 g.
86. 115,3 g.
87. 72,4 g.

III PEATÜKK

88. a. H_2SO_5
b. $KClO_4$
c. H_2SiF_6
d. Na_3AlF_6
e. $Mg_2P_2O_7$
f. K_3CrO_8
g. $H_2V_4O_{11}$
h. $Na_5P_3O_{10}$
i. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
j. $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$

89. a. 6.
b. 7.
c. 18.
d. 9.
e. 16.

90. $TiCl_4$
91. Al_2O_3
92. $C_{10}H_8$
93. $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ või $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

94. CH_4
95. Si_2H_6
96. Si_3H_8
97. C_2H_6S
98. C_2H_6O
99. $C_4H_{10}SO_4$
100. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
101. $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
102. $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
103. $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
104. $3(Mg, Ca, Mn, Fe)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$

IV PEATÜKK

105. $4HClO_3 + 3H_2S = 4HCl + 3H_2SO_4$
106. $HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$
107. $2HNO_2 + H_2S = S + 2NO + 2H_2O$
108. $8HNO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$
109. $10HNO_3 + 3I_2 = 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$
110. $2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + 2HCl + I_2$
111. $As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$
112. $3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$
113. $3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$
114. $S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$
115. $3Zn + KNO_2 + 2KOH + 5H_2O = 3K[Zn(OH)_3] + NH_3$
116. $8Al + 3KNO_3 + 5KOH + 18H_2O = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3$
117. $8Al + 3KClO_4 + 12H_2SO_4 = 3KCl + 4Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O$
118. $2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5HNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$
119. $5KI + KIO_3 + 6HCl = 3I_2 + 6KCl + 3H_2O$
120. $2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2[Sn(OH)_4] + 6NaOH = 2Bi + 3Na_2[Sn(OH)_6] + 6NaNO_3$
121. $2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$
122. $Mn(NO_3)_2 + Br_2 + 4NaOH = MnO(OH)_2 + 2NaBr + 2NaNO_3 + H_2O$
123. $2NaI + PbO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + PbSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$
124. $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$
125. $2KMnO_4 + 5K_2S + 8H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$
126. $3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$
127. $MnSO_4 + 2K_2CO_3 + 2KNO_3 = K_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2CO_2 + K_2SO_4$
128. $2NH_4Cl + 3Cl_2 = N_2 + 8HCl$
129. $2NH_3 + 3Br_2 + 6NaOH = N_2 + 6NaBr + 6H_2O$
130. $3Sb + 5HNO_3 + 18HCl = 3HSbCl_6 + 5NO + 10H_2O$
131. $3CoS + 2HNO_3 + 6HCl = 3CoCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$
132. $3NiS + KClO_3 + 6HCl = 3NiCl_2 + KCl + 3S + 3H_2O$
133. $3U_3O_8 + 2HNO_3 + 18HCl = 9UO_2Cl_2 + 2NO + 10H_2O$
134. $2As + 5KNO_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 5KNO_2 + 3CO_2$
135. $Fe_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2FeO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$
136. $As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$
137. $5Sb_2(SO_4)_3 + 4KMnO_4 + 24H_2O = 10H_3SbO_4 + 2K_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 4MnSO_4$
138. $6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$
139. $6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$
140. $MoS_3 + 6HNO_3 = H_2MoO_4 + 3S + 6NO_2 + 2H_2O$
141. $3Sn + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2SnCl_6 + 4NO + 8H_2O$
142. $3Si + 4HNO_3 + 18HF = 3H_2SiF_6 + 4NO + 8H_2O$
143. $Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$
144. $2KMnO_4 + 10KCl + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Cl_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$
145. $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = 2KCr(SO_4)_2 + H_2O$
146. $K_2Cr_2O_7 + 3H_2SnCl_4 + 14HCl = 3H_2SnCl_6 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$
147. $K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = 3S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$
148. $K_2Cr_2O_7 + 3KNO_2 + 8HNO_3 = 5KNO_3 + 2Cr(NO_3)_3 + 4H_2O$
149. $MnO_2 + Br_2 + 4KOH = K_2MnO_4 + 2KBr + 2H_2O$

150. $2NaCrO_2+3Cl_2+8NaOH=2Na_2CrO_4+6NaCl+4H_2O$
151. $Bi_2O_3+2Br_2+6KOH=2KBiO_3+4KBr+3H_2O$
152. $2KI+2KNO_2+2H_2SO_4=I_2+2NO+2K_2SO_4+2H_2O$
153. $Cr_2(SO_4)_3+6K_3Fe(CN)_6+16KOH=$
$=2K_2CrO_4+6K_4Fe(CN)_6+3K_2SO_4+8H_2O$
154. $SnS+5NaNO_3+2Na_2CO_3=Na_2SnO_3+5NaNO_2+2CO_2+Na_2SO_4$
155. $As_2S_3+14NaNO_3+6Na_2CO_3=2Na_3AsO_4+14NaNO_2+6CO_2+3Na_2SO_4$
156. $3SnS_2+4HNO_3+H_2O=3H_2SnO_3+4NO+6S$
157. $3As_2S_5+10HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+10NO+15S$
158. $3As_2S_5+40HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+40NO+15H_2SO_4$
159. $6AgSCN+16HNO_3+4H_2O=3Ag_2SO_4+3(NH_4)_2SO_4+6CO_2+16NO$
160. $SO_2+I_2+2H_2O=H_2SO_4+2HI$
161. $S+3Br_2+4H_2O=H_2SO_4+6HBr$
162. $3P+5HNO_3+2H_2O=3H_3PO_4+5NO$
163. $HClO_4+4SO_2+4H_2O=HCl+4H_2SO_4$
164. $As_2O_3+2HNO_3+2H_2O=2H_3AsO_4+N_2O_3$
165. $As_2O_3+2I_2+5H_2O=2H_3AsO_4+4HI$
166. $I_2+5Cl_2+6H_2O=2HIO_3+10HCl$
167. $3SO_2+2HNO_3+2H_2O=3H_2SO_4+2NO$
168. $2P+5Br_2+8H_2O=2H_3PO_4+10HBr$
169. $2KMnO_4+5SO_2+2H_2O=2MnSO_4+2H_2SO_4+K_2SO_4$
170. $2KMnO_4+3MnSO_4+7H_2O=5H_2MnO_3+K_2SO_4+2H_2SO_4$
171. $2CrCl_3+3Cl_2+4H_2O=2CrO_2Cl_2+8HCl$
172. $VOCl_2+FeCl_3+H_2O=VO_2Cl+FeCl_2+2HCl$
173. $6VOSO_4+2HNO_3+2H_2O=3(VO_2)_2SO_4+2NO+3H_2SO_4$
174. $10VOSO_4+2KMnO_4+22H_2O=10H_3VO_4+2MnSO_4+K_2SO_4+7H_2SO_4$
175. $6VOSO_4+K_2Cr_2O_7+11H_2O=6H_3VO_4+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+2H_2SO_4$
176. $5U(SO_4)_2+2KMnO_4+2H_2O=5UO_2SO_4+2MnSO_4+H_2SO_4+2KHSO_4$
177. $Cr_2(SO_4)_3+2KMnO_4+5H_2O=H_2Cr_2O_7+K_2SO_4+2H_2MnO_3+2H_2SO_4$
178. $Fe+4HNO_3=Fe(NO_3)_3+NO+2H_2O$
179. $U+4HNO_3=UO_2(NO_3)_2+2NO+2H_2O$
180. $3Ag+4HNO_3=3AgNO_3+NO+2H_2O$
181. $Cr_4C_3+20HNO_3=4Cr(NO_3)_3+8NO+3CO_2+10H_2O$
182. $3Fe_3P+41HNO_3=9Fe(NO_3)_3+3H_3PO_4+14NO+16H_2O$
183. $4Zn+10HNO_3=4Zn(NO_3)_2+N_2O+5H_2O$
184. $3Cu_2O+14HNO_3=6Cu(NO_3)_2+2NO+7H_2O$
185. $2CrO_3+12HCl=2CrCl_3+3Cl_2+6H_2O$
186. $2KMnO_4+16HCl=2KCl+2MnCl_2+5Cl_2+8H_2O$
187. $Cu+2H_2SO_4=CuSO_4+SO_2+2H_2O$
188. $2Al+6H_2SO_4=Al_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$
189. $4Zn+5H_2SO_4=4ZnSO_4+H_2S+4H_2O$
190. $4Be+10HNO_3=4Be(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$
191. $8Al+30HNO_3=8Al(NO_3)_3+3NH_4NO_3+9H_2O$
192. $3Fe(NO_3)_2+4HNO_3=3Fe(NO_3)_3+NO+2H_2O$
193. $3PbS+8HNO_3=3Pb(NO_3)_2+3S+2NO+4H_2O$
194. $3Ag_2S+8HNO_3=6AgNO_3+3S+2NO+4H_2O$
195. $3Cu_2S+16HNO_3=6Cu(NO_3)_2+3S+4NO+8H_2O$
196. $3UO_2+8HNO_3=3UO_2(NO_3)_2+2NO+4H_2O$
197. $3U_3O_8+20HNO_3=9UO_2(NO_3)_2+2NO+10H_2O$
198. $Bi_2O_5+10HCl=2BiCl_3+2Cl_2+5H_2O$
199. $2NaVO_3+8HCl=2VOCl_2+Cl_2+2NaCl+4H_2O$
200. $2CuI_2=2CuI+I_2$
201. $6HClO_3=Cl_2O+4HClO_4+H_2O$
202. $Sb_2S_5+12HCl=2H_3SbCl_6+2S+3H_2S$
203. $2SnO_2+2Na_2CO_3+9S=2Na_2SnS_3+3SO_2+2CO_2$
204. $4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O=4Fe(OH)_3$
205. $PbS+4H_2O_2=PbSO_4+4H_2O$
206. $2NaCrO_2+3H_2O_2+2NaOH=2Na_2CrO_4+4H_2O$

207. $2NaVO_3+2H_2O_2+H_2SO_4=2HVO_4+Na_2SO_4+2H_2O$
208. $(VO)_2(SO_4)_3+2H_2O_2=(VO_2)_2(SO_4)_3+2H_2O$
209. $(NH_4)_2Cr_2O_7+5H_2O_2+H_2SO_4=H_2Cr_2O_{12}+(NH_4)_2SO_4+5H_2O$
210. $3SnS+3H_2O_2+6NaOH=Na_2SnS_3+2Na_2Sn(OH)_6$
211. $As_2S_3+12NH_4OH+14H_2O_2=2(NH_4)_3AsO_4+3(NH_4)_2SO_4+20H_2O$
212. $PbO_2+2HNO_3+H_2O_2=Pb(NO_3)_2+O_2+2H_2O$
213. $2B+3Na_2O_2=2NaBO_2+2Na_2O$
214. $Bi_2O_3+2Na_2O_2=2NaBiO_3+Na_2O$
215. $H_2MnO_3+H_2O_2+2HNO_3=Mn(NO_3)_2+O_2+3H_2O$
216. $2Cr(OH)_3+3NaOCl+2Na_2CO_3=2Na_2CrO_4+2CO_2+3NaCl+3H_2O$
217. $2Ni(OH)_2+NaOCl+H_2O=2Ni(OH)_3+NaCl$
218. $Br_2+5HOCl+H_2O=2HBrO_3+5HCl$
219. $Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+7H_2O=(NH_4)_2Cr_2O_7+2(NH_4)_2SO_4+7H_2SO_4$
220. $2H_2MnO_3+3K_2S_2O_8+2H_2O=2HMnO_4+3K_2SO_4+2H_2SO_4$
221. $K_2Cr_2O_7+3CH_3CH_2OH+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3CH_3CHO+K_2SO_4+7H_2O$
222. $2KMnO_4+5H_2C_2O_4+3H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+10CO_2+8H_2O$
223. $2K_3Co(NO_2)_6+14KI+24HCl=20KCl+2CoCl_2+12NO+7I_2+12H_2O$
224. $5K_3Co(NO_2)_6+11KMnO_4+16H_2SO_4=$
$=5CoSO_4+26KNO_3+4HNO_3+11MnSO_4+14H_2O$
225. $3FeS+12HNO_3=Fe(NO_3)_3+Fe_2(SO_4)_3+9NO+6H_2O$
226. $5U(SO_4)_2+2KMnO_4+2H_2O=2KHSO_4+2MnSO_4+H_2SO_4+5UO_2SO_4$
227. $5Mo_2O_3+6KMnO_4+9H_2SO_4+H_2O=10H_2MoO_4+3K_2SO_4+6MnSO_4$
228. $Mo_{24}O_{37}+14KMnO_4+21H_2SO_4+3H_2O=24H_2MoO_4+7K_2SO_4+14MnSO_4$
229. $2Mn(NO_3)_2+5NaBiO_3+16HNO_3=$
$=5NaNO_3+5Bi(NO_3)_3+2HMnO_4+7H_2O$
230. $2Mn(NO_3)_2+5(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=$
$=2HMnO_4+5(NH_4)_2SO_4+4HNO_3+5H_2SO_4$
231. $Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2+5C=2P+3CaSiO_3+5CO$
232. $49Zn+124HNO_3=49Zn(NO_3)_2+10N_2O+6NO+62H_2O$

Lahendusvõte a. Koostame kaks võrrandit. Esimeses võrrandis tekib peale tsinknitraadi N_2O ja teises võrrandis NO. Nüüd muudame võrrandi koefitsiente selliselt, et N_2O moolid suhtuksid NO moolidesse nagu 5 : 3.

$$\begin{array}{rl} 4Zn+\ 10HNO_3=\ 4Zn(NO_3)_2+\ N_2O+\ 5H_2O & \mid \cdot 10 \\ 3Zn+\ 8HNO_3=\ 3Zn(NO_3)_2+\ 2NO\ +\ 4H_2O & \mid \cdot\ 3 \\ 40Zn+100HNO_3=40Zn(NO_3)_2+10N_2O+50H_2O & \\ 9Zn+\ 24HNO_3=\ 9Zn(NO_3)_2+\ 6NO\ +12H_2O & \\ \hline 49Zn+124HNO_3=49Zn(NO_3)_2+10N_2O+6NO+62H_2O & \end{array}$$

Lahendusvõte b. Kirjutame reaktsioonil tekkinud lämmastikoksiidid N_2O ja NO samas moolivahekorras, nagu on antud ülesandes.

$$Zn+HNO_3=Zn(NO_3)_2+5N_2O\cdot 3NO$$

$$\begin{array}{lll} \overset{0}{Zn} - 2e^- & = \overset{+2}{Zn} & \mid\ 49 \\ \overset{+5}{13N}+49e^- & = \overset{+1}{5N_2O}\cdot\overset{+2}{3NO} & \mid\ 2 \end{array}$$

Elektronide arvust näeme, et reaktsiooni peab astuma 49 g-aatomit tsinki ja 26 mooli lämmastikhapet redoksprotsessi seisukohast. Peale selle kulub lämmastikhapet veel tsinkioonide sidumiseks $49\cdot 2=98$ mooli. Kokku kulub lämmastikhapet $26+98=124$ mooli. Seega reaktsiooni võrrand lõplikul kujul on:

$$49Zn+124HNO_3=49Zn(NO_3)_2+10N_2O+6NO+62H_2O$$

233. $17Sn+44HNO_3=17H_2SnO_3+12NO+32NO_2+5H_2O$

Lahendusvõte a. Koostame kaks võrrandit selliselt, et esimeses võrrandis tekib peale metatinahappe NO ja teises NO_2. Järgnevalt muudame võrrandi koefitsiente nii, et NO ja NO_2 suhtuksid teineteisesse mahulises suhtes (võrdub moolsuhtega) 3 : 8.

$$\begin{array}{rl} 3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO & \mid \cdot 3 \\ Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O & \mid \cdot 8 \\ 9Sn + 12HNO_3 + 3H_2O = 9H_2SnO_3 + 12NO & \\ 8Sn + 32HNO_3 = 8H_2SnO_3 + 32NO_2 + 8H_2O & \end{array}$$

$$17Sn + 44HNO_3 = 17H_2SnO_3 + 12NO + 32NO_2 + 5H_2O$$

Lahendusvõte b. Kirjutame reaktsioonil tekkinud NO ja NO_2 samas mooli-vahekorras, nagu on antud ülesandes:

$$Sn + HNO_3 = H_2SnO_3 + 3NO \cdot 8NO_2$$

$$\begin{array}{rl} \overset{0}{Sn} - 4e^- = \overset{+4}{Sn} & \mid 17 \\ \overset{+5}{11N} + 17e^- = \overset{+2}{3NO} \cdot \overset{+4}{8NO_2} & \mid 4 \end{array}$$

Elektronide arvutusest näeme, et reaktsiooni peab astuma 17 g-aatomit tina ja 44 mooli lämmastikhapet. Seega reaktsiooni võrrand lõplikul kujul on:

$$17Sn + 44HNO_3 = 17H_2SnO_3 + 12NO + 32NO_2 + 5H_2O$$

234. $S^{2-} + I_2 = S + 2I^-$
235. $3Ti^{4+} + Al = 3Ti^{3+} + Al^{3+}$
236. $SbCl_6^- + 2I^- = Sb^{3+} + I_2 + 6Cl^-$
237. $2Sb^{5+} + 5Fe = 2Sb + 5Fe^{2+}$
238. $2Fe(CN)_6^{4-} + I_2 = 2Fe(CN)_6^{3-} + 2I^-$
239. $Au^{3+} + 3Fe^{2+} = Au + 3Fe^{3+}$
240. $ClO_3^- + 3SO_3^{2-} = Cl^- + 3SO_4^{2-}$
241. $ClO_3^- + 3NO_2^- = Cl^- + 3NO_3^-$
242. $2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ = I_2 + 2NO + 2H_2O$
243. $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$
244. $2Cr^{3+} + 3BiO_3^- + 4H^+ = Cr_2O_7^{2-} + 3Bi^{3+} + 2H_2O$
245. $Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$
246. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$
247. $Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O$
248. $2VO_2^+ + HS^- + 3H^+ = 2VO^{2+} + S + 2H_2O$
249. $2VO_3^- + SO_2 + 4H^+ = 2VO^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$
250. $2Fe^{2+} + PbO_2 + 4H^+ = 2Fe^{3+} + Pb^{2+} + 2H_2O$
251. $3Sb^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ = 3SbO_2^+ + 2Cr^{3+} + H_2O$
252. $3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
253. $ClO_3^- + 3Zn + 6H^+ = Cl^- + 3Zn^{2+} + 3H_2O$
254. $AsO_4^{3-} + S^{2-} + 2H^+ = AsO_3^{3-} + S + H_2O$
255. $AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$

256. $AsO_4^{3-} + 4Zn + 11H^+ = AsH_3 + 4Zn^{2+} + 4H_2O$

257. $SO_4^{2-} + 4Zn + 8H^+ = S^{2-} + 4Zn^{2+} + 4H_2O$

258. $3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$

259. $H_2Sb_2O_7^{2-} + 4I^- + 12H^+ = 2Sb^{3+} + 2I_2 + 7H_2O$

260. $2MnO_4^- + 5Sb^{3+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Sb^{5+} + 8H_2O$

261. $3Sb^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Sb^{5+} + Br^- + 3H_2O$

262. $2VO_3^- + 2I^- + 12H^+ = 2V^{4+} + I_2 + 6H_2O$

263. $3Zn + 2MoO_4^{2-} + 16H^+ = 3Zn^{2+} + 2Mo^{3+} + 8H_2O$

264. $5Fe(CN)_6^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+} + 4H_2O$

265. $3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$

266. $2S^{2-} + SO_3^{2-} + 6H^+ = 3S + 3H_2O$

267. $3U_3O_8 + 2NO_3^- + 20H^+ = 9UO_2^{2+} + 2NO + 10H_2O$

268. $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

269. $Pb_3O_4 + 2Cl^- + 8H^+ = 3Pb^{2+} + Cl_2 + 4H_2O$

270. $2TiO_3^{2-} + Zn + 12H^+ = 2Ti^{3+} + Zn^{2+} + 6H_2O$

271. $2Mn^{2+} + 5BiO_3^- + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O$

272. $2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$

273. $FeS_2 + 5NO_3^- + 4H^+ = Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 5NO + 2H_2O$

274. $3FeCuS_2 + 17NO_3^- + 20H^+ = 3Fe^{3+} + 3Cu^{2+} + 6SO_4^{2-} + 17NO + 10H_2O$

275. $As_2S_3 + 28NO_3^- + 16H^+ = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 28NO_2 + 8H_2O$

276. $As_2S_5 + 40NO_3^- + 24H^+ = 2AsO_4^{3-} + 5SO_4^{2-} + 40NO_2 + 12H_2O$

277. $3SCN^- + 13NO_3^- + 10H^+ = 3CO_2 + 3SO_4^{2-} + 16NO + 5H_2O$

278. $3Cu_2S + 10NO_3^- + 16H^+ = 6Cu^{2+} + 3SO_4^{2-} + 10NO + 8H_2O$

279. $FeAsS + 14NO_3^- + 12H^+ = Fe^{3+} + AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + 14NO_2 + 6H_2O$

280. $6Cu^+ + BrO_3^- + 6H^+ = 6Cu^{2+} + Br^- + 3H_2O$

281. $3UO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3UO_2^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

282. $2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$

283. $2MnO_4^- + 5U^{4+} + 4OH^- = 2Mn^{2+} + 5UO_2^{2+} + 2H_2O$

284. $2Cr^{3+} + 3Br_2 + 16OH^- = 2CrO_4^{2-} + Br^- + 8H_2O$

285. $2Bi^{3+} + 3SnO_2^{2-} + 6OH^- = 2Bi + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$

286. $4Zn + NO_3^- + 7OH^- = NH_3 + 4ZnO_2^{2-} + 2H_2O$

287. $8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O = 3NH_3 + 8AlO_2^-$

288. $I_2 + 2OH^- = I^- + IO^- + H_2O$

289. $5Mn^{2+} + 2ClO_3^- + 9H_2O = 5H_2MnO_3 + Cl_2 + 8H^+$

290. $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O = 5H_2MnO_3 + 4H^+$

291. $I_2 + HSO_3^- + H_2O = 2I^- + SO_4^{2-} + 3H^+$

292. $S^{2-} + 4Cl_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8Cl^- + 8H^+$

293. $2MnO^{2+} + 3IO_4^- + 3H_2O = 2MnO_4^- + 3IO_3^- + 6H^+$

294. $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- = H_2MnO_3 + H_2O$

295. $2Cr^{3+}+3H_2O_2+10OH^-=2CrO_4^{2-}+8H_2O$
296. $PbO_2+H_2O_2+2H^+=Pb^{2+}+O_2+2H_2O$
297. $2Au^{3+}+3H_2O_2+6OH^-=2Au+3O_2+6H_2O$
298. $Cr_2O_7^{2-}+3H_2O_2+8H^+=2Cr^{3+}+3O_2+7H_2O$
299. $2MnO_4^-+5H_2O_2+6H^+=2Mn^{2+}+5O_2+8H_2O$
300. $2Fe(CN)_6^{3-}+H_2O_2+2OH^-=2Fe(CN)_6^{4-}+O_2+2H_2O$
301. $2Cr^{3+}+3S_2O_8^{2-}+7H_2O=Cr_2O_7^{2-}+6SO_4^{2-}+14H^+$
302. $2MnO_4^-+HCHO+3OH^-=2MnO_4^{2-}+HCOO^-+2H_2O$
303. $UO_2^{2+}+C_2H_5OH+2H^+=U^{4+}+CH_3CHO+2H_2O$
304. $2MnO_4^-+5C_2O_4^{2-}+16H^+=2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$
305. $2S_2O_3^{2-}+I_2=S_4O_6^{2-}+2I^-$
306. $S_3O_6^{2-}+4Cl_2+12OH^-=3SO_4^{2-}+8Cl^-+6H_2O$
307. $S_4O_6^{2-}+7Cl_2+20OH^-=4SO_4^{2-}+14Cl^-+10H_2O$
308. $S_5O_6^{2-}+10Cl_2+28OH^-=5SO_4^{2-}+20Cl^-+14H_2O$
309. $S_6O_6^{2-}+13Cl_2+36OH^-=6SO_4^{2-}+26Cl^-+18H_2O$
310. $S_2O_3^{2-}+4Cl_2+10OH^-=2SO_4^{2-}+8Cl^-+5H_2O$
311. $S_2O_6^{2-}+Br_2+4OH^-=2SO_4^{2-}+2Br^-+2H_2O$
312. $5S_3O_6^{2-}+8MnO_4^-+4H^+=8Mn^{2+}+15SO_4^{2-}+2H_2O$
313. $3S_4O_6^{2-}+14MnO_4^-+4OH^-+12H_2O=14H_2MnO_3+12SO_4^{2-}$
314. $3S_6O_6^{2-}+26MnO_4^-+4OH^-+24H_2O=26H_2MnO_3+18SO_4^{2-}$

V PEATÜKK

315. 0,34 mooli.
316. 71,6.
317. 0,42 mooli.
318. 21,2 g vaske ja 0,17 mooli hapnikku.
319. 0,8 g-aatomit.
320. 19,3 g.
321. 12,2 kg.
322. 1,41 megagrammi.
323. 2,6 megagrammi magneesiumoksiidi ja 6,2 megagrammi magneesiumkloriidi.
324. 56,5 kg vask(II)sulfaat-5-vett ja 24,0 kg soodat.
325. 30,4 g.
326. 18,2 megagrammi.
327. 31,3 megagrammi.
328. 126,2 kg soodat, 21,4 kg vett ja 81,8 kg süsinikdioksiidi.
329. 83,6 g naatriumkloriidi ja 116,8 g väävelhapet.
330. 15,6 g vaske ja 56,6 g väävelhapet.
331. 3,3 kg mangaandioksiidi ja 26,4 kg soolhapet.
332. 11,2 g magneesiumoksiidi, 72,2 g soolhapet ja 36,6 g vett.
333. 72,5 ml soolhapet, 50,1 g tina ja 65,3 g vett.
334. 62,7 ml.
335. 63,3 g fosforit ja 367 ml lämmastikhapet.
336. 6,3 ml.
337. 0,05 ml. ($3Fe^{2+}+NO_3^-+4H^+=3Fe^{3+}+NO+2H_2O$)

338. 15,4 ml.
339. 3,7 ml.
340. 1,39 kg naatriumhüdroksiidi ja 14,7 kg seepi.
341. 8,7 g kaaliumi ja 41,5 g vett.
342. 2,84 kg alumiiniumi ja 5,28 kg mangaandioksiidi.
343. 3,8 g raud(II)sulfiidi ja 7,2 ml soolhapet.
344. 13 kg.
345. 63,1%.
346. 76,8%.
347. 95,0% $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ja 53 ml soolhapet.
348. 92,6%.
349. 86,6%.
350. 88,3%.
351. 86,0%.
352. 88,4%.
353. 88,4%.
354. 88,1%.
355. Tsinkkloriidi tekib 33,4 g. Lahuses on tsinkkloriidi 51,4%.
356. 77,4 g.
357. 70,2 g. Lahus on leeliselise reaktsiooniga.
358. 53,1 g.
359. 26,1 g.
360. 64%.
361. 1,5%.
362. $2MeO \cdot MeO_2$.
Olgu segaoksiidi valem $xMeO \cdot yMeO_2$. Massikahanemine redutseerimisel on tingitud $(x+2y)$ g-aatomi hapniku eraldumisest ühendist. Käsitlemisel lämmastikhappega tekib x moolist MeO-st x mooli $Me(NO_3)_2$. Massi-iiveks on x mooli N_2O_5.
Kuna mõlemad katsed viidi läbi sama hulga algainega, siis võime koostada võrrandi

$$\frac{0{,}927}{(x+2y)O} = \frac{3{,}130}{xN_2O_5},$$ millest $y : x = 1 : 2$.

363. 3,65%.
364. 5,2 massiosa soolhapet ja 1 massiosa lämmastikhapet. 43,3 g kuningvett.

VI PEATÜKK

365. 309° C.
366. 1727 torri.
367. 1,85 *l*.
368. 1,76 kilomooli.
369. $5 \cdot 10^{12}$ molekuli.
370. Maht 4,21 liitrit ja mass 15,8 grammi.
371. 214 g.
372. Ühe liitri hapniku mass on 1,43 g. Ühe liitri neooni mass on 0,90 g. Neoon (nagu teisedki väärisgaasid) on üheaatomiline.
373. Lämmastiku maht on 60,3 *l* ja mass 98.
374. 24,8 g.
375. 64,0.
376. Molekulmass on 78 ja valem $(CH)_6$.
377. 17.
378. 39,4.
379. $M = \frac{d \cdot 0{,}082(273+c) \cdot 1000}{a \cdot b}$ või

$$M = \frac{d \cdot 1000(273+c) \cdot 22{,}4}{a \cdot 273 \cdot b}.$$

380. 1,85 *l*.

381. 0,039 g.
382. Üldrõhk on 617 torri. Vesiniku osarõhk on 206 torri.
383. 0,74 g.
384. Hapniku osarõhk on 21260 $\frac{N}{m^2}$ ja lämmastiku osarõhk on 79050 $\frac{N}{m^2}$.
385. 19,2 mg.
386. 2590 m^3.
387. 31 tundi.
388. 51600 $\frac{N}{m^2}$.
389. Õhus on massiprotsentides 23,2% hapnikku, 75,4% lämmastikku ja 1,4% argooni.
390. 2,45 korda.
391. a. Hapnik on lämmastikust 1,2 korda raskem.
b. Õhk ja süsinikoksiid on üheraskused.
c. Kloor on süsinikdioksiidist 1,6 korda raskem.
392. Gaasi A suhteline tihedus gaasi C suhtes on $G_1 \cdot G_2$.
393. 154.
394. a. 6 aatomit.
b. 2 aatomit.
395. 0,33.
396. 0,1 atm.
397. I_2 ja I osarõhk on 0,5 atm.
398. 0,5.
399. 800° C juures 5%.
1000° C „ 18%.
1200° C „ 47%.
1600° C „ 94%.
400. 0,48.
401. Ammooniumkarbamaat on peaaegu täielikult dissotsieerunud.
402. 0,0076.
403. 0,16.
404. 0,035.

VII PEATÜKK

405. 0,64 g.
406. 182 kg.
407. 213 g.
408. 24,1 *l*.
409. 51,2% tina ja 48,8% tsinki.
410. 33,6 *l*.
411. 0,74 *l*.
412. 16,1 *l*.
413. 70,4 *l*.
414. 3,54 *l*.
415. 0,79 *l*.
416. 2,18 *l*.
417. 4786 cm^3.
418. 15,9 *l*.
419. 5,7 *l*.
420. 0,88 *l*.
421. 441 g.
422. 101 m^3.
423. 5,37 *l*.
424. 1,83 m^3.
425. 1,51 *l*.
426. Üldmaht on 34,7 *l*, milles on mahuprotsentides 92,3% vesiniksulfiidi ja 7,7% vesinikku ning massiprotsentides 99,5% vesiniksulfiidi ja 0,5% vesinikku.
427. 120 *l*.
428. 89,1 kg.
429. 524 *l*.
430. 27,4 *l*.
431. 8,1 *l*.
432. 5,96 m^3.
433. 24,6 *l*.
434. 0,67 *l*.
435. Maht 120 cm^3 ja mass 0,24 g.
436. 10,6 g.
437. 130 g.

438. 71,4 g.
439. Väävelhapet saab 178 g ja vett tuleb lisada 112,6 g.
440. 95,5%.
441. 0,25%.
442. 95,4%.
443. 94,3%.
444. 93,8%.
445. Kaltsiumkarbonaati on 97,6% ja magneesiumkarbonaati 2,4%.
446. Väävelhappe mass on $\frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot 98,1}{293 \cdot 760 \cdot 22,4} = 8,21$ g.

Lahuse mass on $50 + \frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot 80,1}{293 \cdot 760 \cdot 22,4} = 56,71$ g.

Väävelhape on 14,5%-line.

447. 0,4 atm.
448. 95,8%.
449. 52,7% alumiiniumi ja 47,3% magneesiumi.
450. 2,5 *l* etüüni ja 31,25 *l* õhku.
451. a. 45 *l*.
b. 63 *l*.
452. 3,08 m³.
453. Süsinikdioksiidi 15,6%,
vääveldioksiidi 0,5%,
hapnikku 4,4%,
lämmastikku 79,5%.

454. a. $\left[\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + e\left(n + \frac{m}{4}\right) + f \cdot \frac{3}{2} - h\right] \frac{k \cdot 100}{100 \cdot i}$ m³.

b. $(b+c+e \cdot n+f+g+d) \frac{k}{100} + \left[\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + e\left(n + \frac{m}{4}\right) + f \cdot \frac{3}{2} - h\right] \frac{k(100-i)}{100 \cdot i}$ m³.

455. a. 1593 m³.
b. Suitsugaasi maht 400° C juures on 4111 m³ ja sisaldab mahuliselt
süsinikdioksiidi 15,8%,
veeauru 7,5%,
vääveldioksiidi 0,1%,
lämmastikku 76,6%.
456. Süsinikdioksiidi tekib 1064 m³ ja veeauru 1222 m³.
457. Suitsugaasi maht on 34,3 m³ ja sisaldab mahuliselt
süsinikdioksiidi 9,36%,
vääveldioksiidi 0,02%,
lämmastikku 81,57%,
hapnikku 9,05%.
458. 1,48.
459. a. $\left(\frac{a}{C} + \frac{b}{H_2 \cdot 2} + \frac{c}{S} - \frac{e}{O_2}\right) \frac{k \cdot 22,4 \cdot 100}{100 \cdot i}$ m³.

b. $\left[\left(\frac{a}{C} + \frac{b}{H_2} + \frac{c}{S} + \frac{d}{N_2} + \frac{f}{H_2O}\right) \frac{k \cdot 22,4}{100} + \left(\frac{a}{C} + \frac{b}{H_2 \cdot 2} + \frac{c}{S} - \frac{e}{O_2}\right) \frac{k \cdot 22,4 \cdot 100(100-i)}{100 \cdot i \cdot 100}\right] \frac{(273+t)}{273}$ m³.

460. 0,83 m³.
461. Suitsugaas sisaldab mahuprotsentides 15,8% süsinikdioksiidi ja 84,2% lämmastikku ning massiprotsentides 22,8% süsinikdioksiidi ja 77,2% lämmastikku.

462. $C_aH_bO_cN_dS_e + \left(a + \frac{b}{4} + e - \frac{c}{2}\right) O_2 = aCO_2 - \frac{b}{2} H_2O + \frac{d}{2} N_2 + eSO_2$

a. $\frac{k\left(a + \frac{b}{4} + e - \frac{c}{2}\right) \cdot 22{,}4 \cdot 100}{C_aH_bO_cN_dS_e \cdot i}$ m³.

b. $\left[\frac{k\left(a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2} + e\right) \cdot 22{,}4}{C_aH_bO_cN_dS_e} + \frac{k\left(a + \frac{b}{4} + e - \frac{c}{2}\right) \cdot 22{,}4(100 - i)}{C_aH_bO_cN_dS_e \cdot i}\right] \cdot$

$\cdot \frac{(273 + t)}{273}$ m³.

463. 2,71 g.
464. 12,3 m³.
465. 3,46 g.
466. 94,6%.
467. 73,4%.
468. 13,3%.
469. 941 torri.
470. Mahuprotsentides: lämmastikku 7,8%,
vesinikku 23,3%,
ammoniaaki 68,9%.
Massiprotsentides: lämmastikku 15,2%,
vesinikku 3,2%,
ammoniaaki 81,6%.
471. Osooni on mahuprotsentides 2,9% ja massiprotsentides 4,3%.
472. Vesinikku on mahuprotsentides 21,3% ja massiprotsentides 1,7%.
473. 5,26% etüüni, 18,95% hapnikku ja 75,79% lämmastikku.
474. 737,5 torri.
475. 828 torri; suhteline tihedus vesiniku suhtes on 20,8.
476. $C_4S_4N_4Cl_2$.
477. C_6H_6.
478. 2.
479. 11.

VIII PEATÜKK

480. 28.
481. 9.
482. 20,4.
483. 79,9.
484. 12,17.
485. 200,5.
486. 127,6.
487. 32.
488. 79.
489. 14.
490. 209.
491. 200,6.
492. 65,4.

493. Ekvivalentmass on 31,8 ja aatommass 63,6.
494. Metalli ekvivalentmassid on 59,4 ja 29,7; valentsid 2 ja 4 ning aatommass 118,8.
495. Empiiriline valem on $MF_3 \cdot H_2O$ ja metalli aatommass 27.
496. 207,2.
497. Valem on $SiCl_4$ ja räni aatommass 27,9.
498. 52.
499. 11.

500. 1,96 massiprotsenti; molaarsus ja molaalsus on 0,548, moolmurd on 0,0098 ja mooliprotsent on 0,98.

501. Massiprotsent $\frac{a \cdot 100}{a+b}$,

molaarsus $\frac{a \cdot 1000}{M\left(\frac{a+b}{d}\right)}$,

molaalsus $\frac{a \cdot 1000}{M \cdot b}$,

mooliprotsent $\frac{\frac{a}{M} \cdot 100}{\frac{a}{M} + \frac{b}{H_2O}}$.

502. 11,8 massiprotsenti; 1,3-molaarne; 1,36-molaalne; 2,6-normaalne; moolmurd on 0,024; mooliprotsent 2,4.

503. 2,44 massiprotsenti; 1,47-molaarne; moolmurd on 0,026.

504. 27,0 massiprotsenti; 32,8 mahuprotsenti; 5,63-molaarne; 8,08-molaalne; moolmurd on 0,13.

505. 19,5 g.

506. 81,7 kg.

507. 1,24 m^3.

508. 31,6%.

509. $\frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot H_2SO_4 \cdot 100}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4\left(75+\frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot SO_3}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4}\right)} = 10\%$.

510. Väävelhapet 6,01 g, vääveltrioksiidi 4,90 g ja väävlit 1,96 g.

511. 0,03%.

512. 4,9%; 1,48 g-iooni/*l*.

513. 19,1 *l*.

514. 27 g.

515. 15,9%.

516. 33,4%.

517. 0,026.

518. 19,1%.

519. 1,3-molaalne.

520. 58,5 g.

521. 3 g.

522. 51,1 ml.

523. 0,125 *n*.

524. 0,98 *l*.

525. 11,36 g.

526. 1,94 *l*-ni.

527. 0,60 *l*-ni.

528. 3,33 *l*-ni.

529. 1,06 *l*.

530. 2,77 *n*.

531. 2,18 *n*.

532. 9,1%.

533. 9,5%.

534. 8,5 g.

535. 950 g.

536. 20%-list lämmastikhapet 2,6 kg ja 63%-list lämmastikhapet 1,4 kg.

537. 100 g.

538. 1,77 kg.

539. 31%.

540. 0,5 *n* lahust tuleb võtta 0,5 *l* ja 0,1 *n* lahust 1,5 *l*.

541. 15 ml.

542. Naatriumhüdroksiidi lahust 12,3 ml ja vett 487,7 g.

543. 217 ml.

544. 327 g.

545. 55 ml.

546. 352 ml.

547. 856 g.

548. $\frac{x \cdot 5{,}0 \cdot 1/2H_2SO_4}{1000} + \frac{20 \cdot 0{,}8}{100} = \frac{(x \cdot 1{,}15 + 20) \cdot 2{,}8 \cdot 1/2H_2SO_4}{1{,}085 \cdot 1000}$

x — 5,0 *n* väävelhappelahuse milliliitrite arv.

x = 24 ml.

549. $\frac{x \cdot 1{,}81 \cdot 1/2Na_2CO_3}{1000} + \frac{(300 \cdot 1{,}06 - x \cdot 1{,}09) \cdot 2{,}1}{100} = 0{,}3 \cdot 1{,}19 \cdot 1/2Na_2CO_3.$

x — 1,81 *n* soodalahuse milliliitrite arv.

x = 168 ml.

2,1%-list soodalahust tuleb võtta $\frac{300 \cdot 1{,}06 - 168 \cdot 1{,}09}{1{,}02} = 133$ ml.

550. 3,3 g; 1,8 *l*.
551. 2,42 g.
552. 6,72 *l*.
553. 1,12 *l*.
554. 0,364 *n*.
555. 17,55 g.
556. 50%-list oleumi tuleb võtta 1410 g ja vett 90 g.
557. 35,5 g.
558. 952 g.
559. 60%-list oleumi tuleb võtta 465 g ja vett 35 g.
560. 36%.
561. 50%-list oleumi 4,7 kg ja 18%-list väävelhapet 0,3 kg.
562. 45%-list oleumi 0,73 kg ja 12%-list oleumi 2,27 kg.
563. 22%.
564. 39%.

X PEATÜKK

565. a. 6,18 *n*.
b. 36,8 *n*.
c. 1,64 *n*.
d. 1,273 *n*.
e. 0,124 *n*.

566. 0,122 *n*.
567. 0,028 *n*.
568. 0,029 *n*.
569. 0,021 *n*.
570. 0,15 *n*.

571. 0,123 *n*. Lahust tuleb lahjendada 492 ml-ni.
572. 0,193 *n*.
573. 0,202 *n*.
574. 0,056 *n*.
575. $K_2Cr_2O_7 + 2Ba(OH)_2 = 2BaCrO_4 + 2KOH + H_2O$

$$\frac{(25 \cdot 0{,}05 - 35{,}5 \cdot 0{,}02)2}{25} = 0{,}043 \text{ } n.$$

$0{,}043 \cdot {}^1/_2K_2Cr_2O_7 = 6{,}32$ g/*l*.

576. Hõbenitraati tuleb võtta 5,1 g. Lahus sisaldab hõbedat 3,24 g.
577. 47,04 g.
578. 1,522 g.
579. 7,42 g.
580. $\frac{7{,}5 \cdot 1{,}18 \cdot 36 \cdot {}^1/_2Na_2CO_3 \cdot 1000 \cdot 50 \cdot 4}{100 \cdot HCl \cdot 850 \cdot 1000} = 1{,}088$ g.
581. 457 ml-ni.
582. 11,2 ml.
583. 9,5 ml.
584. 152 *l*.
585. 46.
586. 150.
587. 1,6 *l*.
588. 0,34 g.
589. 89,6 cm^3.
590. 8,1%.
591. 15,0%.
592. 97,0%.

593. 80,8%.
594. 62,6%.
595. 63,4%.
596. 41,9%.
597. 87,4%.
598. 4,6%.
599. 93,8%; 0,36 *l*.

600. 48,2% naatriumkloriidi ja 51,8% kaaliumkloriidi.
601. 39.
602. Ammooniumnitraati 43,1% ja ammooniumsulfaati 44,6%.
603. $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH = NaNH_4HPO_4 + 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 11H_2O$

$$E = \frac{1}{23} P$$

$$\frac{(50 \cdot 0{,}11 - 28{,}8 \cdot 0{,}0971) \cdot \frac{1}{23} P \cdot 100}{1000 \cdot 1{,}2421} = 0{,}29\%.$$

604. 8,4 ml.
605. 80%.
606. 2,93 g.
607. 1,61 g.
608. 2,43 g.
609. 2,89 g.
610. 7,83 g.
611. 0,139 *n*.
612. 8,3 *l*.
613. 0,07%.

614. $O_3 + 2KI + 2HCl = I_2 + O_2 + 2KCl + H_2O$

$$\frac{47{,}3 \cdot 0{,}2330 \cdot 11{,}2 \cdot 100}{1000 \cdot 5} = 2{,}5\%.$$

615. 0,037%.
616. 94%.
617. 3,5%.
618. 5,5%.
619. 32.

620. Lahus sisaldab 135 g naatriumhüdroksiidi, 37,7 g naatriumkarbonaati ja 26,3 g naatriumsulfiidi.
621. Plii(II)oksiidi 14,0%, plii(IV)oksiidi 15,0%, plii(II, IV)oksiidi 14,3%.
622. 56,8%.

Loistmise reaktsioon:

$Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$

Joodi eraldumise reaktsioonid:

a. $2Na_2CrO_4 + 6KI + 16HCl = 2CrCl_3 + 4NaCl + 6KCl + 3I_2 + 8H_2O$

b. $3NaNO_2 + 3KI + 6HCl = 3NO + 3NaCl + 3KCl + \frac{3}{2} I_2 + 3H_2O$

Loistmise reaktsioonist järeldub, et ühest moolist kroom(III)oksiidist tekib kaks mooli naatriumkromaati ja kolm mooli naatriumnitritit. Kahe mooli naatriumkromaadi toimel eraldub kaaliumjodiidist kuus ekvivalenti joodi ja kolme mooli naatriumnitriti toimel kolm ekvivalenti joodi, seega kokku üheksa ekvivalenti. $E = \frac{1}{9} Cr_2O_3$.

$$\frac{21{,}35 \cdot 0{,}1025 \cdot \frac{1}{9} Cr_2O_3 \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}3251} = 56{,}8\%.$$

623. $KH(IO_3)_2 + 10KI + 11HCl = 6I_2 + 11KCl + 6H_2O$

$$E = \frac{1}{12} KH(IO_3)_2$$

$$\frac{32{,}46 \cdot 0{,}1 \cdot \frac{1}{12} KH(IO_3)_2 \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}1243} = 84{,}9\%.$$

624. $2K_3Co(NO_2)_6 + 14KI + 24HCl = 7I_2 + 2CoCl_2 + 12NO + 20KCl + 12H_2O$

$$E = \frac{3}{14} K_2O$$

$$\frac{12{,}6 \cdot 0{,}1020 \cdot \frac{3}{14} K_2O \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}4580} = 5{,}7\%.$$

625. $3As^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3As^{5+} + Br^- + 3H_2O$

$$\frac{18{,}6 \cdot 1{,}2601 \cdot 1000 \cdot {}^1/_2As \cdot 100}{1000 \cdot {}^1/_6KBrO_3 \cdot 500 \cdot 8{,}3010} = 0{,}76\%.$$

626. 24,8%.

627. $$\frac{(50 \cdot 0{,}05 - 12{,}0 \cdot 0{,}025) \frac{5}{6} KI}{1000} = 0{,}30 \text{ g}.$$

628. 94,4%.

629. a. $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI$

$NaHSO_3 + I_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HI$

b. $Na_2SO_3 + H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2O$

$2NaHSO_3 + 2H_2O_2 = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$

$$NaHSO_3 = \frac{42{,}0 \cdot 0{,}1 \cdot NaHSO_3 \cdot 10 \cdot 100}{1000 \cdot 7{,}3} = 59{,}9\%$$

$$Na_2SO_3 = \left[\frac{(100 \cdot 0{,}1012 - 33{,}2 \cdot 0{,}1) \cdot 500}{1000 \cdot 40} - \frac{42{,}0 \cdot 0{,}1 \cdot 10}{1000}\right] \cdot$$

$$\cdot \frac{{}^1/_2Na_2SO_3 \cdot 100}{7{,}3} = 37{,}1\%.$$

630. 3,12 millivaali/*l*; 0,0874 mg/*l*.
631. 2,6%.
632. 6%.
633. 74%.
634. 0,67% raud(III)oksiidi ja 0,42% alumiiniumoksiidi.
635. 48%.
636. 0,56 mahuprotsenti; 0,012 g.
637. 3,1%.
638. 87,2%.
639. 14,7%.
640. 2,5% vanaadiumi ja 10,4% kroomi.
641. 4.
642. 1,4%.
643. 56% rauda ja 44% raud(III)oksiidi.
644. 0,095 g.
645. 4,4%. $Cu^{2+} + 2I^- = CuI + {}^1/_2I_2$.

XI PEATÜKK

646. $v_1 = k_1[CO]^2[O_2]$; $v_2 = k_2[CO_2]^2$.

647. Pärisuunalise reaktsiooni kiirus kasvab 16 korda; vastassuunalise reaktsiooni kiirus kasvab 4 korda; tasakaal nihkub paremale.

648. Pärisuunalise reaktsiooni kiirus väheneb 27 korda; vastassuunalise reaktsiooni kiirus väheneb 9 korda; tasakaal nihkub vasakule.

649. Kiireneb 729 korda.

650. Aeglustub 32 korda.
651. Kiireneb 64 korda.
652. Aeglustub 6,25 korda.
653. $K_c = 0{,}52$; $[NO] = 0{,}09$ mooli/l; $[O_2] = 0{,}035$ mooli/l.
654. $[CO] = [H_2O] = 0{,}00266$ mooli/l; $[CO_2] = 0{,}00534$ mooli/l; $[H_2] = 0{,}00134$ mooli/l.
655. $K_c = 1000$; $[CO] = [Cl_2] = 0{,}002$ mooli/l.
656. $[CO] = [CO_2] = 0{,}3$ mooli/l.
657. a) vasakule; b) vasakule.
658. a) paremale; b) vasakule; c) vasakule.
659. Temperatuuri tõstmisel; rõhu alandamisel.
660. a) paremale; b) paremale.
661. $K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$; $K_c = \frac{1}{[CO_2]}$.
a) temperatuuri tõstmine; rõhk ei avalda mõju tasakaalule.
b) temperatuuri alandamine; rõhu tõstmine.
662. $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$; $K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$.
a) rõhu tõstmisega ja temperatuuri alandamisega.
b) temperatuuri alandamisega; rõhk tasakaalu ei nihuta.
663. Alandada CO kontsentratsiooni ja tõsta CO_2 kontsentratsiooni.

$$K_c = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}.$$

664. Rõhku tõsta; temperatuuri alandada.
665. CH_3COOH ja C_2H_5OH kontsentratsioonide suurendamisega; $CH_3COOC_2H_5$ ja H_2O kontsentratsioonide vähendamisega. Rõhu muutus tasakaalu ei nihuta, sest kõik ained on vedelikud.

XII PEATÜKK

666. $1{,}75 \cdot 10^{-5}$.
667. $7{,}5 \cdot 10^{-4}$.
668. $1{,}83 \cdot 10^{-5}$; $1{,}84 \cdot 10^{-5}$; $1{,}86 \cdot 10^{-5}$.
669. $3 \cdot 10^{-8}$.
670. $1{,}84 \cdot 10^{-4}$.
671. a. $8{,}4 \cdot 10^{-3}$.
b. $3{,}8 \cdot 10^{-3}$.
c. $2{,}6 \cdot 10^{-3}$.
d. $1{,}9 \cdot 10^{-2}$.
e. $4{,}9 \cdot 10^{-2}$; $\approx 2\%$.

Lihtsustatud võrrandit $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}$ kasutades saame α väärtuseks $5{,}0 \cdot 10^{-2}$.

Kasutades võrrandit $\alpha = -\frac{K}{2C} \pm \sqrt{\left(\frac{K}{2C}\right)^2 + \frac{K}{C}}$, saame α väärtuseks $4{,}9 \cdot 10^{-2}$.

Lihtsustamisest tingitud viga on $\approx 2\%$.

672. $\sqrt{10} \approx 3{,}2$ korda.
673. 400 ml.
674. 0,27. Lihtsustamisest tingitud viga on $\approx 17\%$.
675. $1{,}8 \cdot 10^{-9}$.
676. 0,18. Lihtsustamisest tingitud viga on $\approx 11\%$.
677. 1,94 n.
678. 0,015-molaarne; $\approx 0{,}07\%$-line.

679. $9{,}1 \cdot 10^{-4}$-molaarne.

680. 1654 ml.

681. 0,28 *n*.

682. a. $5{,}0 \cdot 10^{-12}$ g-iooni/*l*.
b. $7{,}2 \cdot 10^{-13}$ „
c. $5{,}9 \cdot 10^{-3}$ „
d. $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ „
e. $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ „

Kuna vesiniksulfiidi teine dissotsiatsiooniaste

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

on väga väike võrreldes esimese dissotsiatsiooniastmega (umbes 8000 korda), siis arvutame üksnes esimese dissotsiatsioonikonstandi järgi.

$$[H^+] = \sqrt{6 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}1} = 7{,}7 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

683. a. $\mu = 0{,}02$; $f_{Ca^{2+}} = 0{,}63$; $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}60$.

b. $\mu = 0{,}06$; $f_{K^+} = 0{,}80$; $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}43$.

c. $\mu = 0{,}06$; $f_{Al^{3+}} = 0{,}23$; $f_{Cl^-} = 0{,}79$.

d. $\mu = 0{,}03$; $f_{Fe^{3+}} = 0{,}34$; $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}55$.

e. $\mu = 0{,}025$; $f_{K^+} = 0{,}86$; $f_{Cr_2O_7^{2-}} = 0{,}58$; $f_{Cl^-} = 0{,}86$; $f_{NH_4^+} = 0{,}86$.

Kuna lahuste ioontugevus on suurem kui 0,005, siis kasutame tabelit 2, kus ioonide aktiivsuskoefitsiendid on arvutatavad intrapoleerimise teel.

684. a. $8{,}0 \cdot 10^{-9}$.
b. $3{,}9 \cdot 10^{-11}$.
c. $1{,}8 \cdot 10^{-18}$.
d. $2{,}9 \cdot 10^{-27}$.
e. $2{,}6 \cdot 10^{-5}$.

685. a. $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ g/*l*.
b. $8{,}4 \cdot 10^{-3}$ g/*l*.
c. $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ „
d. $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ „
e. 18,8 „

686. $2 \cdot 10^{-10}$.

687. Sadet ei teki.

$$[Sr^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{0{,}001}{2 \cdot 2} = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Nende ioonide kontsentratsioonide korrutis on $(2{,}5 \cdot 10^{-4})^2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$, s. t. väiksem kui strontsiumsulfaadi lahustuvuskorrutis $2{,}8 \cdot 10^{-7}$.

688. 10,3 *l*.

689. a. 0,1416 g; b. 0,0018 g; c. 98,7%.

Hõbekloriidi sadet tekiks stöhhiomeetrilise arvutuse järgi:

$$\frac{0{,}1 \cdot 10 \cdot AgCl}{1000} = \frac{0{,}1 \cdot 10 \cdot 143{,}4}{1000} = 0{,}1434 \text{ g}.$$

Kuna $[Ag^+] = [Cl^-]$, siis lahuses on hõbekloriidi

$$\sqrt{1{,}56 \cdot 10^{-10}} \cdot AgCl = \sqrt{1{,}56 \cdot 10^{-10}} \cdot 143{,}4 = 0{,}0018 \text{ g}.$$

Hõbekloriidi sadet tekkis

$$0{,}1434 - 0{,}0018 = 0{,}1416 \text{ g}.$$

Sademes on hõbedat

$$\frac{0{,}1416 \cdot 100}{0{,}1434} = 98{,}7\%.$$

690. ≈200 korda.

691. $3{,}1 \cdot 10^{-7}$ g-iooni/*l*.

692. $1{,}5 \cdot 10^{-3}$.

$$[Pb^{2+}] = \frac{2{,}75 \cdot 43{,}3 \cdot 100}{100 \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot 50} = 7{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

Arvestamata ioonide aktiivsusi on:

$L_{PbCl_2} = 7{,}2 \cdot 10^{-2} \cdot (2 \cdot 7{,}2 \cdot 10^{-2})^2 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$.

693. 0,43 g/*l*.

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \frac{2{,}04}{CaSO_4} = 0{,}015 \text{ g-iooni/}l.$$

$$\mu = {}^1/_2(0{,}015 \cdot 2^2 + 0{,}015 \cdot 2^2) = 0{,}06.$$

Tabeli 2 järgi $f_{Ca^{2+}} = 0{,}46$ ja $f_{SO_4^{2-}} = 0{,}40$, siit keskmine aktiivsuskoefitsient $f = \sqrt{0{,}46 \cdot 0{,}40} = 0{,}43$.

Võrrandi (51) järgi

$L_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] \cdot f^2 = 0{,}015^2 \cdot 0{,}43^2 = 4{,}14 \cdot 10^{-5}$.

Sulfaatioonide kontsentratsioon lahuses võrdub naatriumsulfaadi dissotsiatsioonil tekkinud sulfaatioonide ja kaltsiumsulfaadist tekkinud sulfaatioonide summaga.

$$[Ca^{2+}] \cdot ([SO_4^{2-}]_{CaSO_4} + [SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4}) = 4{,}14 \cdot 10^{-5}.$$

0,01-molaarses naatriumsulfaadilahuses täieliku dissotsiatsiooni puhul $[SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4} = 0{,}01$. Kuna $[SO_4^{2-}]_{CaSO_4} = [Ca^{2+}]$, siis

$$[Ca^{2+}] \cdot ([Ca^{2+}] + 0{,}01) = 4{,}14 \cdot 10^{-5}.$$

$$[Ca^{2+}] = 3{,}15 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumsulfaadi lahustuvus on:

$$3{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot CaSO_4 = 3{,}15 \cdot 10^{-3} \cdot 136 = 0{,}43 \text{ g/}l.$$

694. ≈2 ml ühele liitrile lahusele.

695. a. 0,24 mg baariumsulfaati.
b. $5 \cdot 10^{-4}$ mg baariumsulfaati.

696. a. $6 \cdot 10^{-23}$; b. $4{,}3 \cdot 10^{-21}$ g-iooni/*l*;
c. $[Hg^{2+}] = 1{,}9 \cdot 10^{-30}$ g/*l*, $[Fe^{2+}] = 4{,}8 \cdot 10^{3}$ g/*l*,
$[Cu^{2+}] = 5{,}1 \cdot 10^{-20}$ g/*l*, $[Mn^{2+}] = 1{,}8 \cdot 10^{7}$ g/*l*.

a. $\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 6 \cdot 10^{-8}$ ja $\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 10^{-14}$, siit

$$[H^+]^2[S^{2-}] = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} \cdot [H_2S] = 6 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-14} \cdot 0{,}1 = 6 \cdot 10^{-23}.$$

b. $$[H^+] = \frac{1{,}18 \cdot 36{,}5 \cdot 1000}{100 \cdot HCl \cdot 100} = 0{,}118 \text{ g-iooni/}l.$$

$$[S^{2-}] = \frac{6 \cdot 10^{-23}}{[H^+]^2} = \frac{6 \cdot 10^{-23}}{0{,}118^2} = 4{,}3 \cdot 10^{-21} \text{ g-iooni/}l.$$

c. Punktis b. arvutatud happelisusega (0,118 *n*) küllastunud vesiniksulfiidilahuses olevate metallioonide kontsentratsiooni arvutamiseks jagame metallsulfiidi lahustuvuskorrutise punktis b. arvutatud sulfiidioonide kontsentratsiooniga.

$$[Hg^{2+}] = \frac{4 \cdot 10^{-53}}{4{,}3 \cdot 10^{-21}} = 9{,}3 \cdot 10^{-33} \text{ g-iooni/}l \cdot 200{,}6 = 1{,}9 \cdot 10^{-30} \text{ g/}l.$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{3{,}5 \cdot 10^{-42}}{4{,}3 \cdot 10^{-21}} = 8{,}1 \cdot 10^{-22} \text{ „} \cdot 63{,}5 = 5{,}1 \cdot 10^{-20} \text{ „}$$

$$[Fe^{2+}]=\frac{3{,}7\cdot 10^{-19}}{4{,}3\cdot 10^{-21}}=86 \quad \text{g-iooni/}l \cdot 55{,}8=4{,}8\cdot 10^{3} \quad \text{g/}l.$$

$$[Mn^{2+}]=\frac{1{,}4\cdot 10^{-15}}{4{,}3\cdot 10^{-21}}=3{,}3\cdot 10^{5} \quad \text{„} \cdot 54{,}9=1{,}8\cdot 10^{7} \quad \text{„}$$

Arvutusest järeldub, et esimesel kahel juhul (Hg^{2+} ja Cu^{2+}) on lahusesse jääv metallioonide kontsentratsioon niivõrd väike, et nende ioonide sadestumist tuleb lugeda täielikuks. Viimasel kahel juhul (Fe^{2+} ja Mn^{2+}) on ioonide sadestamiseks vaja ületada eespool arvutatud ioonide kontsentratsioon, mis aga praktiliselt pole võimalik.

697. 0,115-molaarne; 1,9 ml 20%-list soolhapet.

$$[Zn^{2+}]=\frac{10^{-3}}{Zn}=1{,}53\cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$[S^{2-}]=\frac{L_{ZnS}}{[Zn^{2+}]}=\frac{6{,}9\cdot 10^{-26}}{1{,}53\cdot 10^{-5}}=4{,}5\cdot 10^{-21} \text{ g-iooni/}l.$$

Vesiniksulfiidi küllastunud vesilahuses (ülesanne 696) $[H^+]^2[S^{2-}]=6\cdot 10^{-23}$.

$$[H^+]=\sqrt{\frac{6\cdot 10^{-23}}{4{,}5\cdot 10^{-21}}}=0{,}115 \text{ g-iooni/}l.$$

Maksimaalne kontsentratsioon on 0,115-molaarne. 20%-lise soolhappe maht on:

$$\frac{0{,}115\cdot HCl}{0{,}2\cdot 1{,}1\cdot 10}=\frac{0{,}115\cdot 36{,}5}{0{,}2\cdot 1{,}1\cdot 10}=1{,}9 \text{ ml}.$$

698. Tsinksulfiidi sade tekib.

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+}+4NH_3$$

$$\frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}=3{,}46\cdot 10^{-10}. \text{ Kuna } [NH_3]=4[Zn^{2+}], \text{ siis}$$

$$\frac{[Zn^{2+}](4[Zn^{2+}])^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}=3{,}46\cdot 10^{-10}.$$

Tsinkioonide kontsentratsioon kompleksioonis on:

$$[Zn^{2+}]=\sqrt[5]{\frac{3{,}46\cdot 10^{-10}[Zn(NH_3)_4]^{2+}}{4^4}}=\sqrt[5]{\frac{3{,}46\cdot 10^{-10}\cdot 0{,}1}{256}}=2{,}7\cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

Ioonide kontsentratsioonide korrutis oleks:

$[Zn^{2+}][S^{2-}]=2{,}7\cdot 10^{-3}\cdot 10^{-10}=2{,}7\cdot 10^{-13}$, mis on suurem kui tsinksulfiidi lahustuvuskorrutis ($6{,}9\cdot 10^{-26}$).

Et ioonide kontsentratsioonide korrutis saaks võrdseks tsinksulfiidi lahustuvuskorrutisega, peab tsinkioonide kontsentratsioon lahuses vähenema kontsentratsioonini $6{,}9\cdot 10^{-16}$. Väheneda saab ta sel teel, et kompleksioon laguneb ja tekib tsinksulfiidi sade.

699. Hõbekloriidi lahustuvus on 5,9 g/*l*,
hõbebromiidi „ „ 0,39 „
hõbejodiidi „ „ $9{,}4\cdot 10^{-3}$ g/*l*.

Valemist $[Ag(NH_3)_2]^+$ järeldub, et ühest hõbeioonist tekib üks hõbekompleksioon. Hõbeioonide ja hõbekompleksioonide kontsentratsioonide summa lahuses peab võrduma halogeniidioonide kontsentratsiooniga.

$$[Ag^+]+[Ag(NH_3)_2]^+=[Cl^-]$$

$$[Ag^+][Cl^-]=1{,}56\cdot 10^{-10}, \text{ siit } [Ag^+]=\frac{1{,}56\cdot 10^{-10}}{[Cl^-]} \text{ g-iooni/}l.$$

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 9{,}3 \cdot 10^{-8}, \text{ siit}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = \frac{[Ag^+] \cdot 1^2}{9{,}3 \cdot 10^{-8}} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-] \cdot 9{,}3 \cdot 10^{-8}} \text{ g-iooni/}l.$$

Asetades $[Ag^+]$ ja $[Ag(NH_3)_2]^+$ avaldised esimesse võrrandisse, saame:

$$\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]} + \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-] \cdot 9{,}3 \cdot 10^{-8}} = [Cl^-], \text{ siit}$$

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}(1 + 9{,}3 \cdot 10^{-8})}{9{,}3 \cdot 10^{-8}}} = 4{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

Hõbekloriidi lahustuvus on:

$$4{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot AgCl = 4{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot 143{,}3 = 5{,}9 \text{ g/}l.$$

Analoogiliselt arvutame hõbebromiidi ja hõbejodiidi lahustuvused.

700. $[OH^-] > 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/l.

701. a. 2,35.
b. 5,08.
c. 4,16.
d. 0.
e. −0,18.

702. a. 10^{-5} g-iooni/l.
b. $5 \cdot 10^{-14}$ „
c. $3{,}2 \cdot 10^{-11}$ „
d. $7{,}9 \cdot 10^{-1}$ „
e. $9{,}4 \cdot 10^{-1}$ „

703. a. 1,03.
b. 3,53.
c. 11,88.
d. 12,39
e. 4,12. Võrdle ülesande 682 punkt e.

704. $1{,}84 \cdot 10^{-4}$.
Võrrandi (60) järgi $[H^+] = 10^{-pH} = 4{,}36 \cdot 10^{-2}$ g-iooni/l.

$$K = \frac{(4{,}36 \cdot 10^{-2})^2}{0{,}1079 - 0{,}0044} = 1{,}84 \cdot 10^{-4}.$$

705. 0,03.
706. 0,03.
707. 131 ml.

$$[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

$$K = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}, \text{ siit } C = \frac{[H^+]^2}{K} + [H^+] = \frac{(2{,}5 \cdot 10^{-4})^2}{1{,}75 \cdot 10^{-5}} + 2{,}5 \cdot 10^{-4} = 3{,}82 \cdot 10^{-3} \; n.$$

Lahuse maht on:

$$\frac{5 \cdot 10^{-1}}{3{,}82 \cdot 10^{-3}} = 131 \text{ ml}.$$

708. pH on 5,5.

Kuna süsihappe teine dissotsiatsiooniaste on väike võrreldes esimese dissotsiatsiooniastmega, siis ülesande lahendamisel kasutame vaid esimest dissotsiatsioonikonstanti.

709. 3,74.
710. 4,23.
711. 2,26.
712. 0,14 n.

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-2{,}8} = 1{,}58 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

$[NH_4^+] = [OH^-]$, siis

$$[NH_3] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_a} = \frac{(1{,}58 \cdot 10^{-3})^2}{1{,}79 \cdot 10^{-5}} = 0{,}14 \text{ mooli/}l = 0{,}14 \; n.$$

713. 2%.

Jättes arvestamata vee dissotsiatsioonist tingitud vesinikioonide kontsentratsiooni, on absoluutne viga 10^{-3} g-iooni/*l*. Arvestades, et võrdsete kontsentratsioonidega soolhappe ja naatriumhüdroksiidi neutraliseerimisel maht suureneb kaks korda, siis on absoluutne viga $2 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*.

$$\text{Suhteline viga} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0{,}1} = 2\%.$$

714. $2{,}4 \cdot 10^{-4}$.

715. $K_h = 6{,}1 \cdot 10^{-10}$; $\alpha = 3{,}95 \cdot 10^{-2}$.

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{2{,}53 \cdot 10^{-11}} = 3{,}95 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Võrrandi (65) järgi hüdrolüüsiaste on:

$$\alpha = \frac{3{,}95 \cdot 10^{-4}}{0{,}01} = 3{,}95 \cdot 10^{-2}.$$

Dissotsiatsioonikonstant võrrandi (70) järgi on:

$$K_h = \frac{K_v}{\alpha^2 \cdot C_s} = \frac{10^{-14}}{(3{,}95 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0{,}01} = 6{,}4 \cdot 10^{-10}.$$

Vesiniktsüaniidi dissotsiatsioonikonstandi $K_h = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$ täpsem arvutus on alljärgnev.

Hüdrolüüsi võrrandist $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$ järeldub, et $[OH^-] = [HCN]$ ning $[CN^-] = 10^{-2} - 3{,}95 \cdot 10^{-4} = 9{,}6 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*, siit

$$K_h = \frac{2{,}53 \cdot 10^{-11} \cdot 9{,}6 \cdot 10^{-3}}{3{,}95 \cdot 10^{-4}} = 6{,}1 \cdot 10^{-10}.$$

716. $K_{hüdr.} = 5{,}6 \cdot 10^{-10}$; $\alpha = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$; pH = 5.

717. $K_{hüdr.} = 2 \cdot 10^{-7}$; $\alpha = 10^{-3}$; pH = 10,3.

718. $3{,}2 \cdot 10^{-3}$.

719. a. 8,9.
b. 5,1.
c. 11,5.
d. 8,3.
e. 8,5.

720. 0,06%.

$$[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ g-iooni/}l.$$

Võrrandist (72) tuletub $[H^+]^2 = \frac{K_v \cdot C_s}{K_a}$;

$$C_s = \frac{[H^+]^2 \cdot K_a}{K_v} = \frac{(2{,}5 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-5}}{10^{-14}} =$$

$$= 1{,}12 \cdot 10^{-2} \; n = 1{,}12 \cdot 10^{-2} \cdot 53{,}5 = 0{,}6 \text{ g/}l.$$

Eeldades, et lahuse tihedus on 1 Mg/m³, saame ammooniumkloriidi protsentuaalseks sisalduseks lahuses 0,06%.

721. ≈0,12%-line.

722. 8,3.

723. 11,1 ml.

Olgu lisatava soolhappe maht x ml, siis (eeldades, et kontraktsiooni ei esine) on lahuse maht (250+x) ml.

$$[CH_3COOH]=\frac{x}{250+x}$$

$$[CH_3COONa]=\frac{0{,}2\cdot 250}{250+x}-\frac{x}{250+x}$$

Arvestamata ioonide aktiivsusi, saame võrrandi (87) järgi:

$$5\cdot 10^{-6}=\frac{1{,}75\cdot 10^{-5}\left(\frac{x}{250+x}\right)}{\frac{0{,}2\cdot 250}{250+x}-\frac{x}{250+x}},$$ millest x=11,1 ml.

724. $1{,}78\cdot 10^{-5}$.
725. a. 5,3.
b. 8,6.
c. 5,4.
d. 8,4.
e. 7,8.
726. 4,9.
727. 9,7.
728. Muutub 5,10-st 5,03-ni.
729. 4,63; 125 ml.

$$[HA]=\frac{50\cdot 1{,}02\cdot 15{,}4\cdot 10}{60\cdot 100}=1{,}309 \text{ mooli/}l.$$

$$[A^-]=\frac{8\cdot 10}{82}=0{,}976 \text{ mooli/}l.$$

Võrrandist (88), arvestamata aktiivsusi, saame:

$$pH=5{,}00-0{,}24-0{,}12-1{,}00+0{,}99=4{,}63.$$

Tähistame lisatava 0,1 *n* soolhappe mahu liitrites x-ga.
Lisatava $[H^+]=x\cdot 0{,}1\cdot 10=x$ g-iooni/*l*.
$[HA]=1{,}309+x$ ja $[A^-]=0{,}976-x$.
pH 4,53 puhul $[H^+]=2{,}95\cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*.
Arvestamata aktiivsusi ja kasutades võrrandit (87), saame:

$$2{,}95\cdot 10^{-5}=\frac{1{,}75\cdot 10^{-5}(1{,}309+x)}{0{,}976-x}.$$

$x=0{,}125\,l=125$ ml.

730. Maksimaalselt $2{,}3\cdot 10^{-3}$ g-iooni magneesiumi.
731. Rohkem kui 2,05 g.

$$[Mg^{2+}]=\frac{0{,}5}{MgSO_4\cdot 0{,}12}=3{,}46\cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{L_{Mg(OH)_2}}{3{,}46\cdot 10^{-2}}}=\sqrt{\frac{1{,}2\cdot 10^{-11}}{3{,}46\cdot 10^{-2}}}=1{,}86\cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$[NH_3]=\frac{0{,}040}{0{,}120}=0{,}333 \text{ mooli/}l.$$

Arvestamata ioonide aktiivsust:

$$[M^+]=\frac{K_a[MOH]}{[OH^-]}=\frac{1{,}79\cdot 10^{-5}\cdot 0{,}333}{1{,}86\cdot 10^{-5}}=0{,}32 \text{ mooli/}l.$$

Üks liiter lahust peab sisaldama $0{,}32 \cdot 53{,}5 = 17{,}1$ g ammooniumkloriidi. Antud lahusele tuleb lisada rohkem kui $17{,}1 \cdot 0{,}12 = 2{,}05$ g ammooniumkloriidi.

732. 8,9 g.

Võrrandi (41) järgi

$$[H^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}05} = 9{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$$

Arvestamata kaltsiumkarbonaadi lahustuvust vees, võime võtta $[Ca^{2+}] = [HCO_3^-]$.

Võrrandist $K_2 = \dfrac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ saame:

$$[H^+] = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_2[Ca^{2+}]}{[CO_3^{2-}]}.$$

$L = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$, millest $[CO_3^{2-}] = \dfrac{L}{[Ca^{2+}]}$.

Asetades saadud $[CO_3^{2-}]$ eelmisse võrrandisse, saame:

$$[H^+] = \frac{K_2[Ca^{2+}]^2}{L}, \text{ millest}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{[H^+] \cdot L}{K_2}} = \sqrt{\frac{9{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot 9{,}9 \cdot 10^{-9}}{4{,}7 \cdot 10^{-11}}} = 0{,}445 \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumkarbonaadi lahustuvus on:

$$0{,}445 \cdot CaCO_3 \cdot 0{,}2 = 0{,}445 \cdot 100 \cdot 0{,}2 = 8{,}9 \text{ g}.$$

733. 0,09 g/*l*.

Lahenduse käik on analoogiline ülesandega 732.

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{L[H^+]}{K_2}} = \sqrt{\frac{2{,}6 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-2}}{5{,}4 \cdot 10^{-5}}} = 6{,}9 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Kaltsiumoksalaadi lahustuvus on:

$$6{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot Ca(COO)_2 = 6{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot 128 = 8{,}8 \cdot 10^{-2} \text{ g/}l.$$

734. 5 ml.

$$[Ca^{2+}] = \frac{0{,}05 \cdot 1000}{40 \cdot 100} = 0{,}0125 \text{ g-iooni/}l.$$

Et kaltsiumioonid oleksid lahuses, peab oksalaatioonide kontsentratsioon olema väiksem kui

$$[(COO)_2^{2-}] = \frac{L}{[Ca^{2+}]} = \frac{2{,}6 \cdot 10^{-9}}{1{,}25 \cdot 10^{-2}} = 2{,}08 \cdot 10^{-7} \text{ g-iooni/}l.$$

Oblikhappe kontsentratsioon lahuses on:

$$[(COOH)_2] = \frac{25 \cdot 0{,}2}{2 \cdot 100} = 0{,}025 \text{ mooli/}l.$$

Võrrandi (45) järgi

$$\frac{[H^+]^2[(COO)_2^{2-}]}{[(COOH)_2]} = K_1 \cdot K_2 = 5{,}4 \cdot 10^{-2} \cdot 5{,}4 \cdot 10^{-5} = 2{,}9 \cdot 10^{-6}.$$

Eeldades, et soolhappe lisamisel lõpplahuses $[(COOH)_2]=0{,}025$ mooli/*l*, saame:

$$[H^+]=\sqrt{\frac{2{,}9\cdot 10^{-6}[(COOH)_2]}{[(COO)_2^{2-}]}}=\sqrt{\frac{2{,}9\cdot 10^{-6}\cdot 0{,}025}{2{,}08\cdot 10^{-7}}}=0{,}59 \text{ g-iooni/}l.$$

Lisatava soolhappe maht on:

$$\frac{0{,}59\cdot HCl}{0{,}365\cdot 1{,}19\cdot 10}=5 \text{ ml}.$$

XIII PEATÜKK.

735. 0,17 kuni 0,34 g.
736. 0,9 kuni 1,4 g.
737. 0,10 kuni 0,13 g.
738. 0,2587.
739. ≈0,25 g.
740. ≈10 ml.

741. Karbonaatne karedus 3,27 millivaali/*l*; 9,2°.
Jääkkaredus 0,48 „ 1,3°.
Üldkaredus 3,75 „ 10,5°.

742. Karbonaatne karedus 2,28 millivaali/*l*.
Jääkkaredus 4,37 „
Üldkaredus 6,65 „

743. Karbonaatne karedus 3,3 millivaali/*l*.
Jääkkaredus 0,7 „
Üldkaredus 4,0 „

744. Karbonaatne karedus 2,8 millivaali/*l*.
Jääkkaredus 0,2 „
Üldkaredus 3,0 „

745. Karbonaatne karedus 0,62 millivaali/*l*.
Jääkkaredus 6,09 „
Üldkaredus 6,71 „

746. Üldkaredus 3,8 millivaali/*l*.
747. 59% kaltsiumkarbonaati ja 41% magneesiumkarbonaati.
748. 44% baariumkarbonaati ja 56% strontsiumkarbonaati.
749. 46% naatriumkloriidi ja 54% kaaliumkloriidi.
750. 64% kaaliumkloriidi ja 36% kaaliumbromiidi.
751. 34% naatriumkloriidi ja 66% kaaliumbromiidi.
752. 59% hõbekloriidi ja 41% hõbebromiidi.
753. $K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 6H_2O$.
754. 68% kaaliumkloriidi ja 32% kaaliumbromiidi.
755. 22,9% magneesiumoksiidi ja 27,4% kaltsiumoksiidi.
756. 0,8 mg/*l*.
757. 0,04%.
758. 0,008%.
759. 18 cm^3.
760. 35,7% vesinikku ja 64,3% metaani.
761. 72 cm^3.
762. Mahuprotsentides: metaani 19,2%,
vesinikku 26,3%,
süsinikoksiidi 54,5%.
Massiprotsentides: metaani 16,3%,
vesinikku 2,8%,
süsinikoksiidi 80,9%.
763. 36% metaani ja 64% etüüni.
764. 37,5%.

765. Gaas sisaldab: süsinikdioksiidi 0,4%,
eteeni 5,0%,
hapnikku 0,6%,
süsinikoksiidi 5,5%,
metaani 40,4%,
vesinikku 44,1%,
lämmastikku 4,0%.

766. C_2H_6.

767. ±0,3%; 0,057.

768. Katioone on 12,20 millivaali ja anioone 12,24 millivaali liitris lahuses. Analüüs on läbiviidud rahuldavalt.

769. Üldkokkuvõte on 100,06%. Katioone on 1,81 vaali ja anioone on 1,82 vaali 100 g aines. Analüüs on läbiviidud rahuldavalt.

XIV PEATÜKK

770. −1675 kJ/mool.
771. −890,3 kJ/mool.
772. −3158 kJ.
773. Etüüni puhul 4,5 korda.
774. −15,6 kJ.
775. −444,9 kJ/mool.
776. −890,3 kJ/mool.
777. −103,9 kJ/mool.
778. −20,2 kJ/mool.
779. −395,2 kJ/mool.
780. a) −65,3 kJ; b) −2599 kJ; c) 44,0 kJ; d) −14,3 kJ; e) −27,7 kJ.
781. −267,3 kJ.
782. 18,0 MJ.
783. 3,9 MJ.
784. 11,4 MJ.
785. 89,9 MJ.
786. a) 172 kJ; b) 131 kJ; c) 90 kJ.
787. 38,5 MJ.
788. −978 kJ.
789. 18,49 kJ/mool.

$BaCl_2 + \infty H_2O = BaCl_2 \cdot \infty H_2O$ $\quad \Delta H = -\ 8{,}66$ kJ,
$BaCl_2 \cdot 2H_2O = BaCl_2 + 2H_2O$ $\quad \Delta H = \ 27{,}15$ kJ,

$BaCl_2 \cdot 2H_2O + \infty H_2O = BaCl_2 \cdot \infty H_2O$ $\quad \Delta H = 27{,}15 - 8{,}66 = 18{,}49$ kJ.

790. a) −29,29 kJ; b) −101,05 kJ; c) −71,76 kJ.
791. a) −3,72 kJ; b) 0; c) −5,60 kJ; d) 11,64 kJ.
792. −72,37 kJ.
793. $\Delta H_T = -679{,}2 \cdot 10^3 + 10{,}84T$ J; $\Delta H_{500} = -673{,}8$ kJ.
794. 88,47 kJ.
795. $\Delta H_T = -390820 - 4{,}67T + 0{,}65 \cdot 10^{-3}T^2 - 4{,}1 \cdot 10^5 T^{-1}$ J.
796. $\Delta H_{1000} = -395{,}18$ kJ.

XV PEATÜKK

797. 17,4 torri (2319 N/m²).
798. 92.
799. 0,37 torri (49 N/m²).
800. 23 g.
801. 125.
802. 233,3 torri.

803. 10%.
804. 0,56 *m*.
805. −2,13 °C.
806. 6,5%.
807. Metanoolilahus.
808. Glükoosilahusel 3 korda.
809. 247 g.
810. 1 : 2.
811. Ca −10 °C.
812. 5,07.
813. 128.
814. −0,381 °C.
815. 94.
816. 120.
817. 8.
818. 61,94°.
819. 100,26 °C.
820. NaCl lahusel ca 2 korda.
821. 0,1 *m* $AlCl_3$ lahus.
822. 0,1 *m* C_2H_5OH, 0,1 *m* $CO(NH_2)_2$ ja 0,1 *m* $C_6H_{12}O_6$.
823. $i=1{,}087$; $\alpha=0{,}087$.
824. 0,07.
825. $i=1{,}78$; $f_o=0{,}89$.
826. $i=2{,}16$; $f_o=0{,}72$.
827. $i=1{,}9$; $f_o=0{,}95$.
828. 716 torri.
829. 1,01 atm ($1{,}02\cdot10^5$ N/m²).
830. 0,31 atm.
831. 2,33 atm.
832. 5%-lisel glükoosilahusel.
833. 342.
834. 3,5 atm.
835. 0,08 kmooli/m³.
836. NaCl lahusel ca 2 korda.
837. 10,8 g liitris.
838. $i=3{,}77$; $\alpha=0{,}69$; $f_o=0{,}75$.
839. 9,2 g.
840. −0,186 °C.

XVI PEATÜKK

841. 4,52.
842. 0,226 mooli.
843. 0,721 mooli/*l*, 0,910 mooli/*l*.
844. 31%.
845. 44%.
846. $0{,}294\cdot10^{-3}$ kg.
847. $K_c=50{,}25$; 825 g.
848. $K_p=1{,}445$ atm, $K_c=0{,}0215$ mooli/*l*.
849. $K_p=79{,}27$ atm^{-1}.
850. $K=10^{71}$.
851. [HI]=5,24 mooli.
852. 105,7 atm.
853. 69%.
854. $\alpha=0{,}443$.
855. $\alpha=0{,}92$, $K_c=0{,}81$; tekib N_2O_4.
856. $\alpha=0{,}90$, $K_c=0{,}081$; 20,4 g CO.
857. 4, $\frac{1}{3}$, 0,945.
858. $K_p=1{,}05\cdot10^{21}$.
859. $K_p=7\cdot10^{12}$.
860. Vasakule.
861. 807 °K.
862. $\Delta H=-20{,}04$ kcal.
863. 19,4%.
864. 375,0 torri, 749,9 torri.
865. $K_p=255$.
866. 76,6%, 0,8%.
867. $K_p=1{,}37$.
868. $\Delta H=10{,}06$ kcal.
869. $\Delta H=-14{,}81$ kcal.
870. 332 °K.
871. $\Delta H=17{,}27$ kcal.
872. $\lg K_p=3{,}787$.
873. $\lg K_p=10{,}10$.
874. $\lg K_{p_3}=\log K_{p_1}+\log K_{p_2}=\frac{3953}{T}-8{,}55\lg T+1{,}79\cdot10^{-3}T-1{,}4\cdot10^{-9}T^2+$ $+15{,}3$.
875. 212,5 g Pb.
876. a) Sb, 585 °C; b) Sb ja Pb samaaegselt, 245 °C; c) Pb, 305 °C.
877. Tahke faas koosneb Pb kristallidest, vedelas faasis on 80% Pb ja 20% Sb; praktiliselt on kogu sulam (10 kg) vedelas olekus; tahket faasi on lõpmata vähe.
878. a) Al, 620 °C; b) Al ja Si, 575 °C; c) Si, 1270 °C.

879. 575 °C; 1310 °C.

880. 10% Si, 90% Al; tahke faas koosneb Si-st, vedelas faasis on 45% Si ja 55% Al; tahket faasi 1,2 kg, vedelat 2,8 kg.

881. Tahke faas koosneb Sb-st, vedelas faasis on 80% Pb ja 20% Sb; tahket faasi 3,8 kg, vedelat 1,2 kg.

882. a) vedel lahus; b) vedel lahus ja tahke lahus; c) vedel lahus ja lõpmata vähe tahket lahust; d) tahke lahus.

883. Vedelas faasis 35% Pt ja 65% Au, tahkes 75% Pt ja 25% Au; tahket faasi 10 g, vedelat 90 g.

884. Vedel lahus eutektilise koostisega (59% B, 41% A), tahke lahus α (20% B, 80% A) ja tahke lahus β (80% B, 20% A).

885. 1 : 1.

886. Al; 46,2 g.

887. 72% Ag, 28% Cu.

888. $MgCu_2$, Mg_2Cu.

889. Mg_2Pb; 308,6 g.

890. Esimesena kristalliseerub komponent A. Kui vedela lahuse temperatuur langeb ühendi A_nB_m lagunemistemperatuurini, siis on süsteemis 15% tahket ja 85% vedelat faasi. Sellel temperatuuril kaovad aine A ja moodustuvad ühendi A_nB_m kristallid. Isotermilise protsessi lõppemisel sisaldab süsteem 50% tahket (ühend A_nB_m) ja 50% vedelat faasi. Edasisel temperatuuri langemisel jätkub ühendi A_nB_m väljakristalliseerumine ning lahuse koostis muutub rikkamaks komponendi B suhtes. Eutektilisel temperatuuril kristalliseeruvad samaaegselt ühend A_nB_m ja komponent B.

891. Süsteemides, mis koosnevad tahketest ja vedelatest faasidest, on rõhu mõju süsteemi omadustele väheoluline. Selliste süsteemide oleku muutusi uuritakse peamiselt konstantsel rõhul, mistõttu väheneb sõltumatute muutujate arv ühe võrra ning faaside reegel omandab kuju

$$v = k - f + 1.$$

Alas, kus eksisteerib vedel lahus, on vabadusastmete arv $v = 2 - 1 + 1 = 2$.

Võime muuta teatud piirides nii temperatuuri kui ka kontsentratsiooni, ilma et seejuures muutuks faaside arv.

Alas, kus eksisteerivad vedel ja tahke fahus, on vabadusastmete arv

$$v = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Igale temperatuurile vastab kindel vedela ja tahke faasi koostis, mis on määratud liikviduse- ja soolidusejoonega. Temperatuuri ja kontsentratsiooni (faaside koostist) ei ole võimalik muuta samaaegselt, ilma et seejuures jääks muutumata faaside arv.

892. Kui $f = 1$, siis $v = 2$; kui $f = 2$, siis $v = 1$. Eutektilisel temperatuuril on tasakaalus 3 faasi. Järelikult $v = 0$. Ei ole võimalik muuta eutektilist temperatuuri ega faaside koostist, kui rõhk on konstantne.

XVII PEATÜKK

893. a) 0,477 V; b) 0,637 V; c) 0,462 V; d) 0,014 V; e) 0,402 V.

894. Vastavalt kokkuleppele ei ole kirjutatud a) ja b).

895. a) $Ni + 2H^+ = Ni^{2+} + H_2$
b) $Zn + Cd^{2+} = Zn^{2+} + Cd$
c) $Pb + 2Ag^+ = Pb^{2+} + 2Ag$
d) $H_2 + Cu^{2+} = 2H^+ + Cu$
e) $Pb + Hg^{2+} = Pb^{2+} + Hg$

Elektronid liiguvad a) niklilt plaatinale; b) tsingilt kaadmiumile; c) pliilt hõbedale; d) plaatinalt vasele; e) pliilt elavhõbedale.

896. a) tsinkplaadil: $Zn+Cu^{2+}=Zn^{2+}+Cu$
raudplaadil: $Fe+Cu^{2+}=Fe^{2+}+Cu$
b) tsinkplaadil: $Zn=Zn^{2+}+2e^-$
raudplaadil: $Cu^{2+}+2e^-=Cu$

897. a) tsinkplaadil: $Zn+2H^+=Zn^{2+}+H_2$
raudplaadil: $Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2$
b) tsinkplaadil: $Zn=Zn^{2+}+2e^-$
raudplaadil: $2H^++2e^-=H_2$

898. a) tsingilt vasele; b) vaselt hõbedale;
$Zn+Cu^{2+}=Zn^{2+}+Cu$; $Cu+2Ag^+=Cu^{2+}+2Ag$

899. $Ni \mid CuSO_4 \mid Cu, Pt$
$Ni=Ni^{2+}+2e$; $Cu^{2+}+2e=Cu$

900. $Ni \mid Ni(NO_3)_2 \parallel AgNO_3 \mid Ag$
Anoodil: $Ni=Ni^{2+}+2e^-$, katoodil: $Ag^++e^-=Ag$.

901. $Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$ (Cu katoodiks),
$Cu \mid CuSO_4 \parallel AgNO_3 \mid Ag$ (Cu anoodiks).

902. a) 0,367 V; b) 0,344 V; c) 0,199 V; d) 0,506 V; e) 1,85 V.

903. 0,118 V. Vasakpoolsel elektroodil: $Ag=Ag^++e^-$, parempoolsel: $Ag^++e^-=Ag$.

904. 0,308 V. $H_2+Cu^{2+}=2H^++Cu$

905. 0,030 V. Skeem on koostatud õigesti. 0,01 *m* lahusesse asetatud tsinkelektrood on anood.

906. 0,413 V. Normaalelektrood on katood.

907. $3{,}3\cdot10^{-2}$ g-iooni/*l*.

908. Voolu suund muutub, kui $\frac{c^2_{H^+}}{c_{Pb^{2+}}}<5{,}36\cdot10^{-5}$.

909. 1,562 V; $Zn+2Ag^+=Zn^{2+}+2Ag$. Voolu suuna muutmine ei ole praktiliselt võimalik. Sel juhul peaks $\frac{c^2_{Ag^+}}{c_{Zn^{2+}}}<1\cdot10^{-53}$.

910. 1,715 V.

911. 1,217 V.

912. a) $E^\circ=-0{,}140-(-0{,}440)=0{,}300$ V.
$Fe+Sn^{2+}=Fe^{2+}+Sn$
b) $E^\circ=-0{,}126-(-0{,}140)=0{,}014$ V.
$Sn+Pb^{2+}=Sn^{2+}+Pb$
c) $E^\circ=1{,}385-0{,}337=1{,}021$ V.
$Cu+Cl_2=Cu^{2+}+2Cl^-$
d) $E^\circ=1{,}358-1{,}066=0{,}292$ V.
$Cl_2+2Br^-=2Cl^-+Br_2$
e) $E^\circ=0{,}536-0{,}153=0{,}383$.
$I_2+2Cu^+=2I^-+2Cu^{2+}$

Ahelad b), d) ja e) ei ole ülesande tekstis kirjutatud õigesti vastavalt kokkuleppele. Õige oleks:
b) $Sn \mid Sn^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb$
d) $Pt, Br_2 \mid Br^- \parallel Cl^- \mid Cl_2, Pt$
e) $Pt \mid Cu^{2+}, Cu^+ \parallel I^- \mid I_2, Pt$

913. $\varphi_{Ni}=-0{,}308$ V; $\varphi_{Ag}=0{,}740$ V; $E=1{,}048$ V.

914. a) $E=1{,}490$ V; b) $E=1{,}465$ V.

915. $E=2{,}240$ V; $Zn+Cl_2=Zn^{2+}+2Cl^-$

916. $E=0{,}053$ V.

917. $a_{H^+}=0{,}0203$.

918. $\varphi_{Cd}=-0{,}468$ V; $a_{Cd^{2+}}=0{,}0058$.

919. 1,188 V.

920. pH=3,15.

921. pH=6,9. Kinhüdroon $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ laguneb vesilahuses vastavalt võrrandile

$$C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$
kinoon hüdrokinoon

Kinoon võib redutseeruda hüdrokinooniks ja hüdrokinoon oksüdeeruda kinooniks:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftarrows C_6H_4(OH)_2$$

Kinhüdrooni sisaldavat elektroodi nimetatakse kinhüdroonelektroodiks ning teda kasutatakse lahuse pH määramiseks. Kinhüdroonelektroodi potentsiaal

$$\varphi_{kh} = \overset{\circ}{\varphi}_{kh} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{hk}}{a_k \cdot a_{H^+}^2}.$$

Kuna $a_k = a_{hk}$, siis 25° C juures

$$\varphi_{kh} = \overset{\circ}{\varphi}_{kh} + 0{,}059 \lg a_{H^+} = \overset{\circ}{\varphi}_{kh} - 0{,}059 \lg pH.$$

$$pH = \frac{\overset{\circ}{\varphi}_{kh} - \varphi_{kh}}{0{,}059}.$$

Ahela emj.

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

$$pH = \frac{\overset{\circ}{\varphi}_{kh} - \varphi_{kal} - E}{0{,}059}.$$

922. Pt, H_2 | HCl | Cl_2, Pt
923. $E = 0{,}679$ V.
924. $4{,}9 \cdot 10^{-13}$.
925. $E = 0{,}293$ V.
926. $E = 1{,}299$ V; $Cr^{2+} + Fe^{3+} = Cr^{3+} + Fe^{2+}$
927. Kui $z = 1$, siis $\Delta G = -4{,}39$ kJ; $\Delta S = 32{,}6$ J/deg; $\Delta H = 5{,}33$ kJ.
928. $\Delta G = -94{,}57$ kJ; $\Delta S = -35{,}9$ J/deg; $\Delta H = -105{,}27$ kJ.
929. $MnO_4^- + Cu^+ \rightleftarrows MnO_4^{2-} + Cu^{2+}$
$K_a = 3{,}6 \cdot 10^6$.
930. Reaktsioonile
$2Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows 2Fe^{3+} + Ce^{2+}$
$K_a = 2{,}5 \cdot 10^{26}$.
931. a) katoodil: $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$; anoodil: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$
b) katoodil: $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$; anoodil: $2OH^- - 2e^- = H_2O + \frac{1}{2} O_2$
932. a) $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$; $Cu - 2e^- = Cu^{2+}$
b) $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$; $2OH^- - 2e^- = H_2O + \frac{1}{2} O_2$
933. 3,48 l H_2.
934. a) Cu, Ni, b) 6,35 g Cu, 3,25 g Ni.
935. 2,5 l H_2, 2,5 l Cl_2.
936. 38600 kulonit.
937. Pb, Mg, Na.
938. 8,2 g Ni.
939. $\overset{\circ}{\varphi}_{Ca} = -2{,}87$ volti, eraldub H_2.
940. $2H^+ + 2e^- = H_2$;
$2OH^- - 2e^- = H_2O + \frac{1}{2} O_2$.
941. 680 kul., 0,388 amp.
942. 9,38 g.
943. 0,804 amp.
944. 13 min.
945. 16,8 g.
946. 4 825 000 kul.
947. 1,94 g.
948. 48,81 g.
949. 447 kul.
950. 63,6.
951. 1,11 g; 0,59 g.
952. 0,521 g; 0,347 g.
953. 2,26 tundi.
954. 18 t. 16 min. 12 sek.

955. 1 t. 56 min.
956. 158 kWh.
957. 62,8%.
958. 113; 0,808.
959. 401,1.
960. 108,1.
961. $\alpha_1 = 0{,}021$, $\alpha_2 = 0{,}002$.
962. $\alpha_1 = 0{,}0413$, $\alpha_2 = 0{,}0291$.
963. $\alpha_1 = 0{,}0138$, $\alpha_2 = 0{,}0058$.
964. 0,457.
965. $\alpha = 0{,}0139$, pH = 1,82.
966. $1{,}41 \cdot 10^{-5}$.
967. $6{,}38 \cdot 10^{-11}$.

XVIII PEATÜKK

968. 1. järk, $k = 0{,}17$ tundi^{-1}.
969. $k = 0{,}097$ tundi^{-1}.
970. 7,15 t., 2,5 atm.
971. a) $3{,}27 \cdot 10^{-4}$ sek^{-1}; b) 2,20 sek; c) 38,27 cm^3.
972. $k = 8{,}88$ tundi^{-1} (mooli/l)$^{-1}$.
973. 13 t. 32 min.
974. $k = 4$ min^{-1} (mooli/l)$^{-1}$, $\tau = 5$ min, $t_{80\%} = 20$ min.
975. 2. järk, $k = 0{,}54$ tundi^{-1} (mooli/l)$^{-1}$.
976. $4{,}38 \cdot 10^{-4}$ aastat^{-1}, 1580± 10 aastat.
977. $4{,}48 \cdot 10^{-4}$ sek^{-1}, $\tau = 1550$ sek.
978. 1 : 3.
979. 2 : 1.
980. 1559 min.
981. Pikenevad kümnekordselt.
982. Asetada katseandmed 1. järku reaktsiooni võrrandisse.
983. Asetada katseandmed 2. järku reaktsiooni võrrandisse.
984. 24,2 min.
985. $k = 0{,}7544$ tundi^{-1} (mooli/l)$^{-1}$, 238,5 tundi.
986. 23850 tundi.
987. $E = 24{,}9$ kcal, $B = 14{,}2$.
988. $E = 39{,}9$ kcal, $B = 13{,}93$.
989. $E = 44{,}0$ kcal, $B = 13{,}73$.
990. $E = 30{,}8$ kcal.
991. 293 °K.
992. $Z_{akt} = 184 \cdot 10^{16}$, $\tau = 0{,}00104$ min.

XIX PEATÜKK

993. 0, 1, 2, 3 ja 4; 0, 1, 2, 3, 4 ja 5.
994. −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3; −4, −3, −2, −1, 0, +1, +2, +3, +4.
995. 5, 0, 0.
996. Väliselektronid $3s^2 3p^1$; $3s^2 : n=3$, $l=0$, $m_l=0$, $3p^1 : n=3$, $l=1$, $m_l=0$.
997. Väliselektronid $3s^2 3p^4$; $3s^2 : n=3$, $l=0$, $m_l=0$, $3p^4 : n=3$, $l=1$, m_l on −1, 0 ja +1.
998. Väliselektronid $3s^2 3p^5$; $3s^2 : n=3$, $l=0$, $m_l=0$, $3p^5 : n=3$, $l=0$, m_l on −1, 0 ja +1.
999. 5s; 4d.
1000. 6s; 5p.
1001. Alanivoo 3d täitub alates Sc-st kümne elektroniga, seepärast algavad nende 10 d-elemendiga 10 uut alarühma.
1002. $_{34}$Se, $_{42}$Mo.
1003. $_{22}$Ti, $_{47}$Ag.
1004. $_{18}$Ar, $_{32}$Ge.
1005. $_{23}$V, $_{52}$Te.
1006. Mn, 7.

1007. Se, 6.

1008. $_{14}Si$: $1s^22s^22p^63s^23p^2$, *p*-perekond.
$_{30}Zn$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^2$, *d*-perekond.

1009. $_{35}Br$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^5$, *p*-perekond.
$_{28}Ni$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$, *d*-perekond.

1010. $_{48}Cd$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^2$, *d*-perekond.
$_{22}Ti$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$, *d*-perekond.

1011. O ja C elektronegatiivsuste vahe on 1,0. Side C=O on polaarne. CO_2 molekul on sümmeetrilise ehitusega ning dipoolmomendid kompenseeruvad.

1012. Elektronegatiivsuste vahed vähenevad järjestuses HF 1,9; HCl 0,9; ICl 0,6; HI 0,3. Selles järjestuses vähenevad ka molekulide dipoolmomendid.

1013. $CaCl_2$ — iooniline side (2), N_2 — kovalentne apolaarne side (0), H_2S, CO_2, NH_3 — kovalentne polaarne side (0,4; 1,0; 0,9).

1014. $BaCl_2$ — iooniline side (2,1), F_2 — kovalentne apolaarne side (0), CO_2, HCl — kovalentne polaarne side (1,0; 0,9).

1015. Broomi valentselektronid asuvad 4*s*- ja 4*p*-alanivoodel, ergastamisel saavad nad üle minna 4*d*-alanivoo vabadele orbitaalidele, mille tagajärjel tekivad uued paaristumata elektronid. Fluori ainus valentselektron asub 2*p*-alatasemel. Teisel tasemel pole *d*-alanivood. Seepärast ei saa fluoril esineda rohkem paaristumata elektrone kui üks.

1016. Seleeni valentselektronid asuvad 4*s*- ja 4*p*-alanivoodel. Ergastamisel lähevad elektronid üle 4*d*-alanivoo vabadele orbitaalidele, mille tagajärjel tekivad uued paaristumata elektronid. Fluori ainus valentselektroni asuvad 2*p*-alanivool. Teisel tasemel pole *d*-alanivood ja hapnikul ei saa olla rohkem paaristumata elektrone kui kaks.

1017. $_{74}W$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^46s^2$
Valentselektronid on $5d^46s^2$, *d*-perekond.
$_{52}Te$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^4$
Valentselektronid $5s^25p^4$, *p*-perekond.

1018. $_{25}Mn$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$, valentselektronid $3d^54s^2$.
$_{53}I$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$
Valentselektronid $5s^25p^5$.

1019. $_{40}Zr$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^25s^2$, valentselektronid $4d^25s^2$, *d*-perekond.
$_{50}Sn$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^2$
Valentselektronid $5s^25p^2$, *p*-perekond.

1020. $_{31}Ga$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^1$
$_{32}Ge$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^2$
Galliumil on väliskihis vähem elektrone.

1021. $_{11}Na$: $1s^22s^22p^63s^1$
$_{37}Rb$: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^65s^1$
Rubiidiumil on rohkem elektronikihte, aktiivsem.

1022. BCl_3 ja $SiCl_4$ sidemed on polaarsed, elektronegatiivsuste vahed vastavalt 1 ja 1,2.

1023. NaCl moodustab ioonivõrega kristalle, teemant aga aatomivõrega kristalle, sest elektronegatiivsuste vahed on vastavalt 2,1 ja 0.

1024. PCl_3, HBr ja H_2 juures on elektronegatiivsuste vahed vastavalt 0,9; 0,7 ja 0.

1025. $Cs^+ + e^- = Cs$, $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$, $Al^{3+} + 3e^- = Al$
$Cl^- - e^- = Cl$, $S^{2-} - 2e^- = S$, $O^{2-} - 2e^- = O$

1026. NH_3, AsH_3, PH_3 (0,9; 0,1; 0)

1027. HCl, H_2S, PH_3 (0,9; 0,4; 0)

1028. −2, 2, 4, 6.

1029. −3, 3, 5.

1030. Kovalentne, koordinatiivne ja iooniline.

1031. $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ aastat^{-1}.
1032. 5 päeva.
1033. 198 aastat.
1034. 44%.
1035. 25,8 päeva.
1036. 17,9 tundi.
1037. 0,946 küriid.
1038. $1{,}88 \cdot 10^6$ aatomit/sek; 50,7 mikroküriid.

$$\frac{dN}{dt} = kN \qquad k = \frac{0{,}6932}{6 \cdot 10^6 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} \text{ sek}^{-1}.$$

$$N = \frac{0{,}074 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{87} \text{ aatomit.}$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{0{,}6932 \cdot 0{,}074 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}}{6 \cdot 10^6 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \cdot 87} = 1{,}875 \cdot 10^6 \text{ aatomit/sek.}$$

Radioaktiivsus on:

$$\frac{1{,}875 \cdot 10^6}{3{,}700 \cdot 10^{10}} = 5{,}07 \cdot 10^{-5} \text{ küriid} = 50{,}7 \text{ mikroküriid.}$$

1039. $k = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$ päeva^{-1}; $\tau = 330$ päeva.
1040. 630 g.
1041. Massiarv väheneb 8 ühiku võrra ja järjenumber 2 ühiku võrra. Tekkis 44,8 *l* heeliumi.
1042. $^{212}_{83}\text{Bi}$; 2,8 *l*.
1043. $^{239}_{93}\text{Np}$; $^{239}_{94}\text{Pu}$.
1044. $^{211}_{82}\text{Pb}$.
1045. $^{213}_{83}\text{Bi}$.
1046. 13 päeva.
1047. 0,08 g.
1048. $2{,}45 \cdot 10^9$ küriid = 2,45 gigaküriid.
1049. $1{,}56 \cdot 10^3$ küriid = 1,56 kiloküriid.
1050. 9400 aastat.
1051. Neutroniite toimel. $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$
1052. Eralduvad prootonid. $^{31}\text{P}(d, p)^{32}\text{P}$
1053. Tekkis $^{242}_{96}\text{Cm}$. $^{239}\text{Pu}(\alpha, n)^{242}\text{Cm}$
1054. Tekib $^{6}_{3}\text{Li}$-st. $^{6}\text{Li}(n, \alpha)^{3}\text{H}$
1055. Tekib $^{40}_{20}\text{Ca}$. $^{40}\text{K}(-, e-)^{40}\text{Ca}$
1056. $2{,}2 \cdot 10^9$ aastat; eraldub 8 α-osakest ja 6 β$^-$-osakest. $^{238}_{92}\text{U}$ mass oli algul

$$100 + \frac{34{,}7 \cdot 238}{206} = 140 \text{ osa.}$$

$$t = \frac{2{,}303 \cdot \log \frac{140}{100} \cdot 4{,}5 \cdot 10^9}{0{,}6932} = 2{,}18 \cdot 10^9 \text{ aastat.}$$

$^{238}_{92}U$ lagunemisel väheneb massiarv 32 ühiku ja järjenumber 10 ühiku võrra. Massiarvu vähenemiseks 32 ühiku võrra peab eralduma 8 α-osakest. 8 α-osakese eraldumisel väheneb järjenumber 16 ühiku võrra. Järelikult peab eralduma 6 β^--osakest, et järjenumber väheneks 10 ühiku võrra.

1057. 5 mg.

$$k = \frac{0{,}6932}{19{,}9 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 1{,}104 \cdot 10^{-9}\ \text{sek}^{-1}.$$

$$m = \frac{3{,}7 \cdot 10^{10} \cdot 90}{1{,}104 \cdot 10^{-9} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23}} = 0{,}005\ \text{g}.$$

1058. $\tau = 40$ päeva.

1059. Lagunes 96,4%.

1060. 2,94 aastat.

Tabel 1

Mõningate hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstandid

Nimetus	Valem	Dissotsiatsiooni järk	Temp. °C	Dissotsiatsioonikonstant	
				Kontsentratsiooni järgi	Aktiivsuse järgi
Alumiiniumhape	$HAlO_2$		18	$4 \cdot 10^{-13}$	
			25	$6 \cdot 10^{-13}$	
Antimonishape	$HSbO_2$		18	$1 \cdot 10^{-11}$	
Arseenhape	H_3AsO_4	I	25		$5{,}98 \cdot 10^{-3}$
	$H_2ASO_4^-$	II	25		$1{,}05 \cdot 10^{-7}$
	$HAsO_4^{2-}$	III	18	$3{,}89 \cdot 10^{-12}$	
Boorhape	H_3BO_3	I	25		$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
	$H_2BO_3^-$	II	20		$1{,}8 \cdot 10^{-13}$
	HBO_3^{2-}	III	20		$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
Fosforhape	H_3PO_4	I	25		$7{,}52 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^-$	II	25		$6{,}31 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	III	25		$1{,}26 \cdot 10^{-12}$
Hüpokloorishape	HClO		25		$5{,}01 \cdot 10^{-8}$
Kroomhape	H_2CrO_4	I	25		$1 \cdot 10$
	$HCrO_4^-$	II	25		$3{,}16 \cdot 10^{-7}$
Lämmastikhape	HNO_3		25		$4{,}36 \cdot 10$
Lämmastikushape	HNO_2		18	$4 \cdot 10^{-4}$	
Räni(hape	H_2SiO_3	I	18	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	
	$HSiO_3^-$	II	18	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	
Süsihape	H_2CO_3	I	25		$4{,}45 \cdot 10^{-7}$
	HCO_3^-	II	25		$4{,}69 \cdot 10^{-11}$
Tinahape	H_2SnO_3		25	$4 \cdot 10^{-10}$	
Vesi	H_2O		22	$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	
Vesinikperoksiid	H_2O_2	I	30	$2{,}63 \cdot 10^{-12}$	
	HO_2^-	II	18	$1 \cdot 10^{-25}$	
Vesiniksulfiid	H_2S	I	25		$6 \cdot 10^{-8}$
	HS^-	II	25		$1 \cdot 10^{-14}$
Vesiniktsüaniid	HCN		25		$7{,}9 \cdot 10^{-10}$
Väävelhape	H_2SO_4	I	25		$1 \cdot 10^{3}$
	HSO_4^-	II	25		$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Väävlishape	H_2SO_3	I	25		$1{,}58 \cdot 10^{-2}$
	HSO_3^-	II	25		$6{,}31 \cdot 10^{-8}$
Benseenkarboksüülhape	C_6H_5COOH		25	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	
Fenool	C_6H_5OH		25		$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
Etaandihape	$(COOH)_2$	I	25		$5{,}4 \cdot 10^{-2}$
		II	25		$5{,}4 \cdot 10^{-5}$
Sidrunhape	$C_6H_8O_7$	I	25		$7{,}45 \cdot 10^{-4}$
		II	25		$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
		III	25		$4{,}0 \cdot 10^{-7}$
Metaanhape	HCOOH		25		$1{,}77 \cdot 10^{-4}$
Viinhape	$C_4H_6O_6$	I	25		$1{,}04 \cdot 10^{-3}$
		II	25		$4{,}55 \cdot 10^{-5}$

Nimetus	Valem	Dissotsiatsiooni järk	Temp. °C	Dissotsiatsioonikonstant	
				Kontsentratsiooni järgi	Aktiivsuse järgi
Etaanhape	CH_3COOH		25		$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
Ammoniaak	$NH_3 \cdot nH_2O$		25		$1{,}79 \cdot 10^{-5}$
Raud(III)-hüdroksiid	$Fe(OH)_3$	II	25	$1{,}82 \cdot 10^{-11}$	
		III	25	$1{,}35 \cdot 10^{-12}$	
Kaltsium-hüdroksiid	$Ca(OH)_2$	II	25		$4{,}3 \cdot 10^{-2}$
Pliihüdroksiid	$Pb(OH)_2$	I	25		$9{,}6 \cdot 10^{-4}$
Tsinkhüdroksiid	$Zn(OH)_2$	II	25	$4 \cdot 10^{-5}$	
Fenüülamiin	$C_6H_5NH_2$		25	$3{,}8 \cdot 10^{-10}$	
4,4′-bifenüüldiamiin	$C_{12}H_{12}N_2$	I	20	$5{,}0 \cdot 10^{-10}$	
		II	20	$4{,}3 \cdot 10^{-11}$	
Metüülamiin	CH_3NH_2		25	$4{,}17 \cdot 10^{-4}$	
Karbamiid	$CO(NH_2)_2$		25	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	

Tabel 2

Ioonide aktiivsuskoefitsientide sõltuvus lahuse ioontugevusest

Ioon	Ioontugevus			
	0,005	0,01	0,05	0,1
H^+	0,933	0,914	0,86	0,83
Li^+	0,929	0,907	0,835	0,80
Na^+, IO_3^-, HSO_3^-	0,927	0,901	0,815	0,77
K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, CH_3COO^-, NO_2^-, NO_3^-	0,925	0,899	0,805	0,755
NH_4^+, Ag^+	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg^{2+}	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}	0,749	0,675	0,485	0,405
Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}	0,744	0,67	0,465	0,38
Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}	0,740	0,660	0,445	0,355
Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}	0,54	0,445	0,245	0,18
PO_4^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,505	0,395	0,16	0,095
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	0,31	0,20	0,048	0,021

Tabel 3

Mõningate vähelahustuvate ainete lahustuvuskorrutised

Valem	°C	Lahustuvus-korrutis
Ag_3AsO_3	25	$4{,}5 \cdot 10^{-19}$
Ag_3AsO_4	20	$1{,}08 \cdot 10^{-22}$
$AgBO_2$	25	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
AgBr	18	$4{,}0 \cdot 10^{-13}$
$AgBrO_3$	20	$3{,}97 \cdot 10^{-5}$
$AgCH_3COO$	25	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$
AgCN	25	$7 \cdot 10^{-15}$
Ag_2CO_3	25	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$
$Ag_2C_2O_4$	25	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$
AgCl	25	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$ — $1{,}99 \cdot 10^{-10}$
	100	$2{,}15 \cdot 10^{-6}$
Ag_2CrO_4	18	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$
$Ag_2Cr_2O_7$	25	$2 \cdot 10^{-7}$
$Ag_3Fe(CN)_6$	25	$9{,}8 \cdot 10^{-26}$
$Ag_4Fe(CN)_6$	25	$1{,}5 \cdot 10^{-41}$
AgI	25	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$
$AgIO_3$	25	$3{,}49 \cdot 10^{-8}$ — $4{,}67 \cdot 10^{-8}$
$AgNO_2$	25	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$
AgOH	20	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$
Ag_3PO_4	20	$1{,}46 \cdot 10^{-21}$
Ag_2S	20	$5{,}7 \cdot 10^{-51}$
AgSCN	25	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$ — $1{,}57 \cdot 10^{-12}$
Ag_2SO_4	25	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$
$Al(OH)_3$	18	$5{,}1 \cdot 10^{-33}$
As_2S_3	18	$4 \cdot 10^{-29}$
$BaCO_3$	25	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$
$BaCrO_4$	25	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$
BaF_2	18	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$
$BaSO_4$	25	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$
$Bi(OH)_3$	18	$4{,}3 \cdot 10^{-31}$
Bi_2S_3	18	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$
$CaCO_3$	15	$9{,}9 \cdot 10^{-9}$
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	25	$2{,}57 \cdot 10^{-9}$
CaF_2	18	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$
$Ca(OH)_2$	18	$5{,}47 \cdot 10^{-6}$
$CaSO_4$	10	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
$CdCO_3$	25	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$
$Cd(OH)_2$	25	$2{,}3 \cdot 10^{-14}$
CdS	18	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$
	25	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$
CoS	18	$3{,}0 \cdot 10^{-26}$
$Cr(OH)_3$	17	$5{,}4 \cdot 10^{-31}$
CuI	20	$5{,}06 \cdot 10^{-12}$
$Cu(OH)_2$	20	$2{,}2 \cdot 10^{-20}$
CuS	10	$3{,}5 \cdot 10^{-42}$
CuSCN	18	$1{,}6 \cdot 10^{-11}$
$Fe(OH)_2$	25	$1{,}65 \cdot 10^{-15}$
$Fe(OH)_3$	18	$1{,}1 \cdot 10^{-36}$
FeS	18	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$
Hg_2CO_3	25	$9 \cdot 10^{-17}$
Hg_2Cl_2	25	$3{,}5 \cdot 10^{-18}$
HgS	18	$4 \cdot 10^{-53}$
$KClO_4$	18	$1 \cdot 10^{-2}$
$MgCO_3$	20	$2 \cdot 10^{-4}$
MgC_2O_4	18	$8{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Mg(OH)_2$	20	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	20	$6{,}5 \cdot 10^{-13}$
$MnCO_3$	18	$8{,}8 \cdot 10^{-10}$
$Mn(OH)_2$	18	$4 \cdot 10^{-14}$
MnS	18	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$
$NiCO_3$	25	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
$Ni(OH)_2$	17	$8{,}7 \cdot 10^{-19}$ — $6{,}2 \cdot 10^{-16}$
NiS	18	$1{,}4 \cdot 10^{-24}$
$PbCO_3$	18	$3{,}3 \cdot 10^{-14}$
$PbCl_2$	25	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$ — $2{,}4 \cdot 10^{-4}$
$PbCrO_4$	20	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
PbI_2	20	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$
$Pb(OH)_2$	25	$1{,}0 \cdot 10^{-15}$
$Pb_3(PO_4)_2$	25	$1{,}5 \cdot 10^{-32}$
PbS	18	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$ — $3{,}4 \cdot 10^{-28}$
$PbSO_4$	15	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$
Sb_2S_3	25	$2{,}9 \cdot 10^{-59}$ — $3 \cdot 10^{-27}$
SnS		$1 \cdot 10^{-27}$
$SrCO_3$	25	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
$SrSO_4$	17	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$
$ZnCO_3$	25	$6 \cdot 10^{-11}$ — $2{,}7 \cdot 10^{-8}$
$Zn(OH)_2$	25	$1{,}3 \cdot 10^{-17}$
ZnS	20	$6{,}9 \cdot 10^{-26}$

Tabel 4

Mõningate kompleksioonide ebapüsivuskonstandid

Kompleksiooni valem	Ebapüsivuskonstant	Konstandi väärtus
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$K=\frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$	$9{,}31\cdot10^{-8}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$K=\frac{[Cd^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4]^{2+}}$	$7{,}56\cdot10^{-8}$
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$K=\frac{[Co^{2+}]\cdot[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{2+}}$	$7{,}75\cdot10^{-6}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$K=\frac{[Co^{3+}]\cdot[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{3+}}$	$3{,}1\cdot10^{-33}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$K=\frac{[Cu^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$	$2{,}14\cdot10^{-13}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$K=\frac{[Ni^{2+}]\cdot[NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}$	$1{,}86\cdot10^{-9}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$K=\frac{[Zn^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$	$3{,}46\cdot10^{-10}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$K=\frac{[Ag^+]\cdot[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-}$	$8\cdot10^{-22}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$K=\frac{[Cd^{2+}]\cdot[CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}}$	$1{,}41\cdot10^{-19}$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$K=\frac{[Cu^+]\cdot[CN^-]^4}{[Cu(CN)_4]^{3-}}$	$5\cdot10^{-31}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$K=\frac{[Fe^{2+}]\cdot[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$	$1\cdot10^{-24}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$K=\frac{[Fe^{3+}]\cdot[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}}$	$1\cdot10^{-31}$
$[FeSCN]^{2+}$	$K=\frac{[Fe^{3+}]\cdot[SCN^-]}{[FeSCN]^{2+}}$	$1{,}12\cdot10^{-3}$
$[FeF]^{2+}$	$K=\frac{[Fe^{3+}]\cdot[F^-]}{[FeF]^{2+}}$	$5{,}2\cdot10^{-6}$
$[HgI_4]^{2-}$	$K=\frac{[Hg^{2+}]\cdot[I^-]^4}{[HgI_4]^{2-}}$	$1{,}48\cdot10^{-30}$

Tabel 5

Vee ioonkorrutised temperatuuridel 0°—60° C

°C	K_v	°C	K_v	°C	K_v
0	$0{,}13\cdot10^{-14}$	19	$0{,}79\cdot10^{-14}$	32	$2{,}19\cdot10^{-14}$
5	$0{,}21\cdot10^{-14}$	20	$0{,}86\cdot10^{-14}$	34	$2{,}51\cdot10^{-14}$
10	$0{,}36\cdot10^{-14}$	22	$1{,}00\cdot10^{-14}$	36	$2{,}92\cdot10^{-14}$
15	$0{,}58\cdot10^{-14}$	24	$1{,}19\cdot10^{-14}$	38	$3{,}35\cdot10^{-14}$
16	$0{,}63\cdot10^{-14}$	26	$1{,}38\cdot10^{-14}$	40	$3{,}80\cdot10^{-14}$
17	$0{,}68\cdot10^{-14}$	28	$1{,}62\cdot10^{-14}$	50	$5{,}6\cdot10^{-14}$
18	$0{,}74\cdot10^{-14}$	30	$1{,}89\cdot10^{-14}$	60	$12{,}6\cdot10^{-14}$

Tabel 6

Ioonjuhtivuste piirväärtused 25° C juures

Ekvivalentjuhtivused on antud oom^{-1} · cm^2 · g-ekv^{-1}. Ümberarvutamiseks oom^{-1} · m^2 · g-ekv^{-1} ühikuteks tuleb tabeliandmeid korrutada 10^{-4}-ga.

Katioon	λ_+	Anioon	λ_-
Ag^+	61,9	Br^-	78,14
$\frac{1}{3}Al^{3+}$	63,0	Cl^-	76,35
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63,6	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	69,3
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59,5	F^-	55,4
$\frac{1}{2}Cu^{2+}$	55	$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	111
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	68	I^-	76,85
H^+	349,8	NO_3^-	71,4
K^+	73,5	OH^-	197,6
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53,0	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80,0
NH_4^+	73,7	$HCOO^-$	54,6
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9
$\frac{1}{2}Ni^{2+}$	54	CH_2ClCOO^-	39,8
		$C_6H_5COO^-$	32,3

Tabel 7

Tugevate elektrolüütide aktiivsuskoefitsiendid $f_\pm$ vesilahuses 25° C juures

Elektrolüüt	Kontsentratsioon moolides 1000 g vees							
	0,001	0,01	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
$AgNO_3$	—	0,90	0,72	0,64	0,51	0,40	0,28	—
$CdSO_4$	0,73	0,40	0,17	0,11	0,067	0,045	0,035	0,036
$CuSO_4$	0,74	0,41	0,16	0,11	0,068	0,047	—	—
$FeCl_2$	0,89	0,75	0,58	0,55	0,59	0,67	—	—
HCl	0,966	0,904	0,796	0,767	0,758	0,809	1,01	1,32
HNO_3	0,965	0,902	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876
H_2SO_4	0,830	0,544	0,265	0,209	0,154	0,130	0,124	0,141
KBr	0,965	0,903	0,777	0,728	0,665	0,625	0,602	0,603
KCl	0,965	0,901	0,769	0,719	0,651	0,606	0,576	0,571
KI	0,965	0,905	0,80	0,76	0,71	0,68	0,69	0,72
KOH	—	0,90	0,80	—	0,73	0,76	0,89	1,08
NH_4Cl	0,961	0,88	0,74	0,69	0,62	0,57	—	—

Elektrolüüt	Kontsentratsioon moolides 1000 g vees							
	0,001	0,01	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0	3,0
NaBr	0,966	0,914	0,800	0,740	0,695	0,686	0,734	0,826
NaCl	0,966	0,904	0,780	0,730	0,68	0,66	0,67	0,71
NaI	0,97	0,91	0,83	0,81	0,78	0,80	0,95	—
NaOH	—	0,90	0,77	0,73	0,69	0,68	0,70	0,77
$Pb(NO_3)_2$	0,88	0,69	0,37	0,27	0,17	0,11	—	—
$ZnCl_2$	0,88	0,71	0,50	0,45	0,38	0,33	—	—
$ZnSO_4$	0,70	0,39	0,15	0,11	0,065	0,045	0,036	0,04

Tabel 8

Elektroodide normaalpotentsiaalid (standardpotentsiaalid) 25° C juures

Elektrood	Reaktsioon	φ° volti
1	2	3
1. Katioonide suhtes pöörduvad elektroodid		
$K^+ \mid K$	$K^+ + e^- = K$	−2,925
$Ca^{2+} \mid Ca$	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	−2,87
$Na^+ \mid Na$	$Na^+ + e^- = Na$	−2,713
$Mg^{2+} \mid Mg$	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,38
$Al^{3+} \mid Al$	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,66
$Zn^{2+} \mid Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,763
$Fe^{2+} \mid Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,440
$Cd^{2+} \mid Cd$	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,402
$Co^{2+} \mid Co$	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	−0,27
$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,24
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,140
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
$H^+ \mid H_2$, Pt	$H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$	0,000
$Cu^{2+} \mid Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Ag^+ \mid Ag$	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
$Hg^{2+} \mid Hg$	$Hg^{2+} + 2e^- = Hg$	+0,854
$Au^{3+} \mid Au$	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,42
2. Anioonide suhtes pöörduvad elektroodid		
$OH^- \mid O_2$, Pt	$H_2O + \frac{1}{2} O_2 + 2e^- = 2OH^-$	+0,401
$I^- \mid I_2$, Pt	$\frac{1}{2} I_2 + e^- = I^-$	+0,536
$Br^- \mid Br_2$, Pt	$\frac{1}{2} Br_2 + e^- = Br^-$	+1,066
$Cl^- \mid Cl_2$, Pt	$\frac{1}{2} Cl_2 + e^- = Cl^-$	+1,358

Tabel 8 (järg)

1	2	3
	3. Redokselektroodid	
Cr^{3+}, Cr^{2+} | Pt	$Cr^{3+}+e^-=Cr^{2+}$	−0,41
Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt	$Sn^{4+}+2e^-=Sn^{2+}$	+0,15
Cu^{2+}, Cu^{+} | Pt	$Cu^{2+}+e^-=Cu^{+}$	+0,153
MnO_4^-, MnO_4^{2-} | Pt	$MnO_4^-+e^-=MnO_4^{2-}$	+0,54
H^+, kinoon, hüdrokinoon | Pt	$C_6H_4O_2+2H^++2e^-=C_6H_4(OH)_2$	+0,699
Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt	$Fe^{3+}+e^-=Fe^{2+}$	+0,771
H^+, IO_3^-, I_2 | Pt	$IO_3^-+6H^++5e^-=\frac{1}{2}I_2+3H_2O$	+1,195
Ce^{4+}, Ce^{3+} | Pt	$Ce^{4+}+e^-=Ce^{3+}$	+1,55
	4. Kalomelelektrood	
KCl, Hg_2Cl_2 | Hg küllast.	$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2+e^-=Hg+Cl^-$	+0,2420
KCl, Hg_2Cl_2 | Hg 1*n*	„	+0,2810
KCl, Hg_2Cl_2 | Hg 0,1*n*	„	+0,3335

Tabel 9

Ainete tekkesoojusi standardsetel tingimustel (T — 298° K, p = 1 atm)

Aine	Tekkesoojus	
	kJ/mool	kcal/mool
	1. Anorgaanilised ained	
Al_2O_3 (korund)	−1675	−400,3
$Al_2(SO_4)_3$ (kr)	−3434	−821,0
CO (g)	−110,5	−26,41
CO_2 (g)	−393,51	−94,05
CaC_2-α	−62,7	−15,0
CaO (kr)	−635,1	−151,8
$Ca(OH)_2$ (kr)	−986,2	−235,7
FeO (kr)	−263,68	−63,20
Fe_2O_3 (kr)	−821,32	−196,3
Fe_3O_4 (kr)	−1117,71	−266,90
H_2O (g)	−241,84	−57,80
H_2O (v)	−285,84	−68,32
SO_2 (g)	−296,9	−70,96
SO_3 (g)	−395,2	−94,45
ZnO (kr)	−349,0	−83,4
ZnS (kr)	−201	−48,0
	2. Orgaanilised ained	
CH_4 (g) metaan	−74,85	−17,889
C_2H_2 (g) etüün	226,75	54,194
C_2H_4 (g) eteen	52,28	12,492
C_2H_6 (g) etaan	−84,67	−20,236
C_3H_8 (g) propaan	−103,9	−24,820
CH_3OH (g) metanool	−201,2	−48,09
CH_3OH (v) metanool	−238,7	−57,05

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
·04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
·08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
·11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
·12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
·13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
·14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
·15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
·16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
·17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
·18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
·19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
·20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
·21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
·22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
·23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
·24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
·25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
·26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
·27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
·28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
·29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
·30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
·31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
·32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
·33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
·34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
·35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
·36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
·37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
·38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
·39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
·40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
·41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
·42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
·43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
·44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
·45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
·46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
·47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
·48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
·49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

Antilogaritmid

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
·51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
·52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
·53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
·54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
·55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
·56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
·57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
·58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
·59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
·60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
·61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
·66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
·67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
·68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
·69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
·70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
·71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
·72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
·73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
·74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
·75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
·76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
·77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
·78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
·79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
·80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
·81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
·82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
·83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
·84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
·85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
·86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
·87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
·88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
·89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
·90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
·91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
·92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
·93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
·94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
·95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
·96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
·97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
·98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
·99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

AINEREGISTER

A

Aatomi ehitus 317
Aatomite arv 11, 14
Aatommass 10
Aatommasside arvutamine 88
Aatomsoojus 89
Absoluutne entroopia 232
— nullpunkt 58
— temperatuur 58
Aktiivsuskoefitsient 138, **143**
— keskmine 144
Aktiveerimisenergia 309
Aktseptor 326
Amfoteersed elektrolüüdid 142
Analüüs, gaasi- 178
— kaudne 176
— maht- 106
— mass- 172
— termiline 245
Anood 258
Antineutriino 333
Apolaarne kovalentne side 328
Arv, aatomite 11, 14
— Avogadro 11
— Faraday 259, **281**
— g-aatomite 10, 14
— kõrvalkvant- 317
— magnetkvant- 317
— moolide 10, 14, 58, 94
— orbitaalne kvant- 317
— peakvant- 317
— spinnkvant- 318
— vaalide 10
Arrheniuse võrrand 308
Astmeline dissotsiatsioon 140
Atomaarne side 323
Avogadro arv 11
— seadus 58
α-osake 332

B

Beeri seadus 177
Boltzmanni jaotusseadus 310
Boyle-Mariotte'i seadus 57
Boyle-Mariotte'i-Gay-Lussaci ühendatud seadus 58
β-osake 332

C

Clapeyron-Mendelejevi võrrand 58, 63

D

Daltoni seadus 59
Daniell'i-Jakobi element 258
Debye-Hückeli võrrand 144
d-element 320
Dissotsiatsioon, astmeline 140
— elektrolüütiline 138
— termiline 61
— vee 151
Dissotsiatsiooniaste **62**, 139, 203, 289
Dissotsiatsioonikonstant **139**, 290
Dipool 328
Dipoolmoment 328
Doonor 326
Doonor-aktseptorside 326
Dulong-Petit' seadus 89

E

Ebapüsivuskonstant 147
Ebullioskoopiline konstant 203
E-haare 333
Ekvivalentide seadus **9**, 86
Ekvivalentjuhtivus 288
Ekvivalentmass **10**, 86, 281
Ekvivalentmasside arvutamine **86**, 108
Ekvivalentpunkt 106
Elektrijuhtivus 288
Elektrokeemia 258
Elektrolüüdi eritakistus 288
Elektrolüüs 280
Elektrolüütiline dissotsiatsioon 138
Elektromotoorjõud 258, 263
Elektron 332

Elektronafiinsus 327
Elektronegatiivsus 327
Elektronipaar 322
Elektrood 258, 281
— kalomel- 262
— negatiivne 258
— positiivne 258
— pöörduv 260
— redoks- 262
— vesinik- 259, 261
Elektroodi normaalpotentsiaal 259
— potentsiaal 259
Elektroodide liigitus 260
Elektrovalentne side 322
Elemendid, *d*- 320
— *f*- 320
— *p*- 320
— *s*- 320
Entalpia 188, 223
Entroopia 223
Erijuhtivus 288
Eritakistus 288
Eutektiline koostis 246
— temperatuur 246

F

Faas 242
Fajans-Soddy nihkereegel 335
Faraday arv 259, 281
— seadused 280
f-element 320
Faaside arv 242
— reegel 242

G

Gaas 57
— ideaal- 57
— reaal- 57
— suitsu- 76
Gaasianalüüs 178
Gaasi suhteline tihedus 60
Gaaside põhiseadusi 57
— segud 59
Galvaanielement 258
Gay-Lussaci seadus 57
Gibbsi-Helmholtzi võrrand 232
Gibbsi vaba energia 223
Guldberg-Waage seadus 127
Grammaatom 10
Grammaatomite arv 10, 14
Grammekvivalent 10
Grammekvivalentide arv 10
Gramm-molekul 10
γ-kiirgus 332

H

Helmholtzi vaba energia 228
Hessi seadus 188
Heteropolaarne side 322
Homöopolaarne side 323
Hundi reegel 320
Hüdrolüüs 154
Hüdrolüüsiaste 157
Hüdrolüüsikonstant 156

I

Indikaator 106
Ionisatsiooni energia 327
Ioonelektrijuhtivus 289
Iooniline side 321
Ioontugevus 144
Ioonvõrrand 41
Isobaar 227
Isobaariline potentsiaal 223
Isohoor 227
Isohooriline potentsiaal 223
Isoterm 223
Isotooniline koefitsient 202

J

Jahtumiskõver 245
Juhtivus, eri- 288
— ekvivalent- 288
— ioonelektri- 289
Juhtivuskoefitsient 289
Jääkkaredus 174

K

Kalomelektrood 262
Kangi reegel 249
Karbonaatne karedus 174
Kaudne analüüs 176
Katood 258
Keemiline kineetika 295
— side 321
Kelvini astmik 58
Keskmine aktiivsuskoefitsient 144
Kiiruskonstant 128
Kirchhoffi võrrand 195
Koefitsient, aktiivsus- 138, 144
— juhtivus- 289
— isotooniline 202
— kristallvee 26
— osmootne 203
— redoks- 33
Kolorimeetria 177
Kompleksioon 147
Kompleksühend 147
Konood 249
Konstant, dissotsiatsiooni- 139
— ebapüsivus- 147
— ebullioskoopiline 203
— hüdrolüüsi- 156
— krüoskoopiline 202
— radioaktiivse lagunemis- 334

Konstant reaktsiooni kiirus- 128
— universaalne gaasi- 58
Kontraktsioon 100, 179
Kontsentratsioon 94
— mahuprotsendiline 94
— massiprotsendiline 94
— molaalne 94
— molaarne 94
— moolmurruline 94
— mooliprotsendiline 95
— normaalne 94
Kontsentratsioonielement 266
Koordinatiivne side 326
Koostise jäävuse seadus 9
Kordsete suhete seadus 9
Kovalentne side 322
Kristallvee koefitsient 26
Krüoskoopiline konstant 202
Kvantarv, kõrval- 317
— magnet- 317
— orbitaalne 317
— pea- 317
— spinn- 318
Kõrvalkvantarv 317
Kürii 335

L

Lagunemiskonstant 334
Lagunemispinge 281
Lagunemissoojus 188
Lahus 94
Lahusti 94
Lahustuvuskorrutis 145
Le Chatelier' printsiip 133
Liigõhutegur 72
Liikvidusejoon 247

M

Mahtanalüüs 106
Mahuprotsent 60, 94
Massi jäävuse seadus 9
Massiprotsent 94
Massitoimeseadus 127
Magnetkvantarv 317
Molaalsus 94, 202
Molaarsus 94
Molarisatsioon 138
Molekulide arv 11, 14
Molekulmass 10, 61
Mool 10
Moolide arv 10, 14, 58
Mooliprotsent 60, 95
Moolmurd 94, 199
Moolsoojus 195
Mõõtelahus 106

N

Neutriino 333
Neutron 333
Nihkereegel 335
Normaalsus 94
Normaalvesinikelektrood 259
Nõrgad elektrolüüdid 138

O

Oksüdatsiooniaste 31
Oksüdeerija 30
Oleku diagramm 245
Oleum 101
Orbitaalne kvantarv 317
Osarõhk 59, 63
Osmootne koefitsient 203
— rõhk 206
Ostwaldi lahjendusseadus 139

P

Paaristumata elektron 318
Paaristunud elektronid 318
Pauli printsiip 318
Peakvantarv 317
p-element 320
pH 153, 159, 164
pOH 153
Polaarne kovalentne side 328
Poolestusaeg 297, 334
Positron 333
Potentsiaal, isobaariline 223
— isohooriline 223
Printsiip, Le Chatelier' 133
— Pauli 318
Prooton 333
Protsent, mahu- 94
— mooli- 60, 95
— massi- 94
Puhverlahus 163
Põlemine 72
Põlemissoojus 188
Pöörduv reaktsioon 130
— elektrood 260

R

Radioaktiivse lagunemise seadusi 334
Radioaktiivsus 332
Raoult'i seadus 199
Reaktsioon, esimest järku 296
— pöörduv 130
— redoks- 30
— teist järku 297
Reaktsiooni entalpia 188, 223
— isobaar 227
— isohoor 227
— isoterm 223

— järk 296
— kiirus 127
— kiiruskonstant 128
— saagis 45
— soojusefekt 188
— tasakaal 130
Redokselektrood 262
Redoksreaktsioon 30, 258
Redutseerija 30
Reegel, faaside 242
— Hundi 320
— kangi 249
— nihke- 335
— segamis- 95
— van't Hoffi 129, 308
Relatiivne viga 181
Rõhk, osa- 59, 63
— osmootne 206
— üld- 59

S

Saagis 45
— voolu 281
Seadus, Avogadro 58
— Beeri 177
— Boyle-Mariotte'i 57
— Boyle-Mariotte'i-Gay-Lussaci 58
— Boltzmanni jaotus- 310
— Daltoni 59
— Dulong-Petit' 89
— ekvivalentide 9
— Gay-Lussaci 57
— Guldberg-Waage 127
— Hessi 188
— koostise jäävuse 9
— kordsete suhete 9
— massi jäävuse 9
— massitoime- 127
— Ostwaldi lahjendus- 139
— Raoult'i 199
— van't Hoffi 133
Seadused, Faraday 280
— gaaside 57
Segamisreegel 95
s-element 320
Side, atomaarne 323
— apolaarne kovalentne 328
— doonor-aktseptor- 326
— elektrovalentne 322
— heteropolaarne 322
— homöopolaarne 323
— iooniline 321
— koordinatiivne 326
— kovalentne 322
— polaarne kovalentne 328
Siseenergia 189
Soolidusejoon 247
Soojus, lagunemis- 188
— mool- 188
— põlemis- 188
— tekke- 188
Spinnkvantarv 318
Spinnvalents 324
Suhteline gaasi tihedus 60
Suitsugaas 76
Sulamisdiagramm 245

T

Tagasitiitrimine 113
Täkistusmahtuvus 288
Tasakaal 130, 139, 212, 227
— dissotsiatsiooni 139
— hüdrolüüsi 155
Tasakaalukonstant 131, 212, 279
Tegur, liigõhu- 72
— temperatuuri- 129
— tõenäosus- 311
— ümberarvutus- 172
Temperatuuritegur 129
Tekkeentalpia 232
Tekkesoojus 188
Termiline analüüs 245
Termiline dissotsiatsioon 61
Termokeemia 188
Tjomkini-Schwartzmanni võrrand 233
Tiitrimine 106
Tõenäosustegur 311

U

Universaalne gaasikonstant 58, 259

V

Vaal 10
Vaalide arv 10
Vabadusastmete arv 242
van't Hoffi reegel 129, 308
— seadus 133
— võrrand 206
Vee dissotsiatsioon 151
— ioonkorrutis 152
— karedus 174
Vesinikelektrood 259
Voolusaagis 281
Võrrand, Arrheniuse 308
— Clapeyron-Mendelejevi 58
— Debye-Hückeli 144
— Gibbsi-Helmholtzi 232
— Kirchhoffi 195
— Tjomkini-Schwarzmanni 233
— van't Hoffi 206

Ü

Üldkaredus 174
Üldrõhk 59
Ümberarvutustegur 172

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Баталин Г. И. Сборник примеров и задач по физической химии, Издательство Киевского университета, 1960.
2. Blok, N. I. Qualitative Analyse, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1958.
3. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии, Издательство «Химия», Москва, 1966.
4. Guggenheim, E. A., Prue, J. E. Physico-Chemical Calculations, North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1956.
5. Handbook of Chemistry and Physics, Thirty-Seventh Edition, Published by Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1955—1956.
6. Киреев В. А. Курс физической химии, Госхимиздат, Москва, 1955.
7. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник задач и примеров по физической химии, Изд. «Высшая школа», Москва, 1965.
8. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.
9. Краткий справочник физико-химических величин, Издательство «Химия», Москва, 1965.
10. Курс физической химии, под ред. Герасимова Я. И. Том I ГНТИ хим. литературы, Москва, 1963. Том II Изд. «Химия», Москва, 1966.
11. Курс общей химии под ред. Путилова И. Н., Изд. «Высшая школа», 1964.
12. Лайтинен Г. А. Химический анализ, Издательство «Химия», Москва, 1966.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, Госхимиздат, Москва, 1962.
14. Müller, G.-O. Grundlagen der Stöchiometrie, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1955.
15. Мусакин А. П., Храпковский А. И., Шайкинд С. П., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, Москва, 1953.
16. Näser, K. H. Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, Leipzig, 1958.
17. Nylen, P. und Wigren, N. Einführung in die Stöchiometrie, Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1943.
18. Okač, A. Qualitative analytische Chemie, Akademische Verlaggesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
19. Плетенев С., Скляренко С. Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимтехиздат, 1933.
20. Remy, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie, I u. II Band, Akademische Verlaggesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960; 1959.
21. Sillén, L. G., Lange, P. W., Gabrielson, C. O. Problems of Physical Chemistry, Prentice-Hall INC Engelwood Cliffs. N. J. 1958.
22. Справочник химика I, II, III (1963—1965).

23. Стругацкий М. К. и др. Химия, общетеоретическая часть. Программа, краткие методические указания и первое контрольное задание для студентов заочников нехимических специальностей высших учебных заведений, Изд. «Высшая школа», Москва, 1966.
24. Шиманович И. Л. Неорганическая химия. Программа, краткие методические указания и контрольные задания, Изд. «Высшая школа», Москва, 1965.
25. Тананаев Н. А. Объемный анализ, Государственное объединенное научно-техническое издательство, Свердловск—Москва, 1939.
26. Васильев А. М. Сборник задач по аналитической химии, Госхимиздат, 1951.

SISUKORD

Eessõna 3
Aatommasside tabel 5
Lühendeid 6

I Sissejuhatus 7
a. Matemaatika põhivõrrandeid 7
b. Keemia põhiseadusi 9
c. Mõningaid definitsioone 10

II Keemilise valemi kvantitatiivsus 11

III Keemilise ühendi valemi leidmine 23

IV Keemilise reaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmine 30
Ioonvõrrandid 41

V Keemilisest reaktsioonist osavõtvate ainete masside arvutamine . . . 45

VI Gaasid 57
a. Gaaside põhiseadusi 57
b. Gaasisegud 59
c. Termiline dissotsiatsioon 61

VII Keemilisest reaktsioonist osavõtvate gaaside arvutamine 72

VIII Elementide ekvivalent- ja aatommasside arvutamine 86
a. Ekvivalentmass 86
b. Aatommass 88

IX Lahuste kontsentratsioonide arvutamine 94

X Mahtanalüüs 106

XI Keemilise reaktsiooni kiirus ja tasakaal 127
a. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus reageerivate ainete kontsentratsioonist. Massitoimeseadus 127
b. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist 129
c. Keemilise reaktsiooni tasakaal 130
d. Le Chatelier' printsiip 133

XII Massitoimeseaduse rakendusi analüütilises keemias 138
a. Nõrgad elektrolüüdid. Dissotsiatsioonikonstant 138
b. Hapete ja aluste tugevus. Astmeline dissotsiatsioon 140
c. Aktiivsuskoefitsient. Ioontugevus 143
d. Lahustuvuskorrutis 145
e. Vee dissotsiatsioon ja pH 151

f. Hüdrolüüs. Hüdrolüüsikonstant. Hüdrolüüsiaste. Soola lahuse pH arvutamine 154
g. Puhverlahused 163

XIII Arvutusi analüütilises keemias 172
a. Analüüsiks võetava aine mass. Ümberarvutustegur 172
b. Aine määramiseks võetava reaktiivi hulga arvutamine 174
c. Vee kareduse arvutamine 174
d. Kaudne analüüs 176
e. Kolorimeetria 177
f. Gaasianalüüs 178
g. Keemilisel analüüsil esinevaid vigu 180
h. Analüüsi andmete kontroll 182

XIV Termokeemia 188
a. Keemilise reaktsiooni soojusefekt 188
b. Reaktsiooni soojusefekti sõltuvus temperatuurist 195

XV Lahused 199
a. Raoult'i seadus 199
b. Lahuse külmumine ja keemine 202
c. Lahuse osmootne rõhk 206

XVI Tasakaal 212
a. Tasakaalukonstandi arvutamine katseandmetest ja tasakaalusegu koostise arvutamine 212
b. Reaktsiooni isoterm 223
c. Tasakaalukonstandi sõltuvus temperatuurist 227
d. Tasakaalukonstandi arvutamine termodünaamilistest tabeliandmetest . 232
1. Tasakaalukonstandi arvutamine ainete tekkeentalpia ja absoluutse entroopia abil 232
2. Tasakaalukonstandi arvutamine spektroskoopiliste ja kalorimeetriliste andmete alusel 234
e. Faaside reegel 242
f. Termiline analüüs. Oleku diagramm 245

XVII Elektrokeemia 258
a. Galvaanielemendid 258
b. Elektroodide liigitus 260
c. Galvaanielemendi elektromotoorjõu arvutamine 263
d. Galvaanielementide termodünaamika 277
e. Reaktsiooni tasakaalukonstandi leidmine galvaanielemendi elektromotoorjõust 279
f. Elektrolüüs 280
g. Elektrolüüdilahuse elektrijuhtivus 288

XVIII Keemiline kineetika 295
a. Reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon 295
b. Esimest järku reaktsioonid 296
c. Teist järku reaktsioonid 297
d. Reaktsiooni järgu määramine 299
e. Reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist 308

XIX Aatomi ehitus. Keemiline side 317
a. Aatomi ehitus 317
1. Kvantarvud ja Pauli printsiip 317
2. *s*-, *p*-, *d*- ja *f*-elemendid 320
b. Keemiline side 321
1. Looniline side 321
2. Kovalentne side 322

3. Spinnvalents 324
4. Koordinatiivne side 326
c. Ionisatsiooni energia. Elektronafiinsus ja sideme polaarsus 327

XX Radioaktiivsus 332
a. Radioaktiivse lagunemise seadusi 334
b. Tuumareaktsioonide võrrandid 336
Ülesannete vastused 339
Tabelid 373
Aineregister 384
Kasutatud kirjandus 388

Роман Отт, Айна Пиксарв, Эрика Талтс. СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ХИМИИ. 2-ое, исправленное и дополненное издание. На эстонском языке. Художественное оформление Ю. Аррак. Издательство «Валгус». Таллин, Пярнуское шоссе, 10.

Toimetaja V. Karik. Kunstiline toimetaja H. Keigo. Tehniline toimetaja S. Kohu. Korrektorid T. Nahkur ja S. Vettik. Laduda antud 21. VIII 1968. Trükkida antud 14. III 1969. Kohila Paberivabriku trükipaber nr. 2, 60×90/16. Trükipoognaid 24,5. Arvestuspoognaid 22,53. Trükiarv 7000. MB-02740. Tellimuse nr. 4899. H. Heidemanni nim. Trükikoda. Tartu, Ülikooli 17/19. I.

Hind 73 kop.

Perioodid	Elementide															
	1A	2A	3B	Perekonnad												
I	1 **H** 13,6															
II	3 **Li** 5,39	4 **Be** 9,32														
III	11 **Na** 5,14	12 **Mg** 7,64														
IV	19 **K** 4,34	20 **Ca** 6,11	21 **Sc** 6,54													
V	37 **Rb** 4,18	38 **Sr** 5,69	39 **Y** 6,38													
VI	55 **Cs** 3,89	56 **Ba** 5,21	57 **La** 5,61	58 **Ce** 5,54	59 **Pr** 5,76	60 **Nd** 6,31	61 **Pm** –	62 **Sm** 5,40	63 **Eu** 5,67	64 **Gd** 6,16	65 **Tb** 6,74	66 **Dy** 7,06	67 **Ho** –	68 **Er** –	69 **Tm** –	70 **Yb** 6,25
VII	87 **Fr** –	88 **Ra** 5,28	89 **Ac** 6,90	90 **Th** –	91 **Pa** –	92 **U** –	93 **Np** –	94 **Pu** –	95 **Am** –	96 **Cm** –	97 **Bk** –	98 **Cf** –	99 **Es** –	100 **Fm** –	101 **Md** –	102 **No** –
*	s^1	s^2	d^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^7d^1	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}
**	s	d		f												

a l a r ü h m a d

	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
													2 He 24,58
								5 B 8,30	6 C 11,26	7 N 14,53	8 O 13,61	9 F 17,42	10 Ne 21,56
								13 Al 5,98	14 Si 8,15	15 P 10,48	16 S 10,36	17 Cl 13,01	18 Ar 15,76
	22 Ti 6,82	23 V 6,74	24 Cr 6,76	25 Mn 7,43	26 Fe 7,87	27 Co 7,86	28 Ni 7,63	29 Cu 7,72	30 Zn 9,39	31 Ga 6,00	32 Ge 7,88	33 As 9,81	34 Se 9,75	35 Br 11,84	36 Kr 14,00
	40 Zr 6,84	41 Nb 6,88	42 Mo 7,10	43 Tc 7,28	44 Ru 7,36	45 Rh 7,46	46 Pd 8,33	47 Ag 7,57	48 Cd 8,99	49 In 5,78	50 Sn 7,34	51 Sb 8,64	52 Te 9,01	53 I 10,45	54 Xe 12,13
71 Lu –	72 Hf –	73 Ta 7,88	74 W 7,98	75 Re 7,97	76 Os 8,7	77 Ir 8,8	78 Pt 9,0	79 Au 9,22	80 Hg 10,83	81 Tl 6,11	82 Pb 7,41	83 Bi 7,29	84 Po 8,43	85 At –	86 Rn 10,75
103 Lr –	104 Ku														
$f^{14}d^1$	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	p^1	p^2	p^3	p^4	p^5	p^6
		d								p					

73 kop.

A
29852
...598466

TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00259846 6