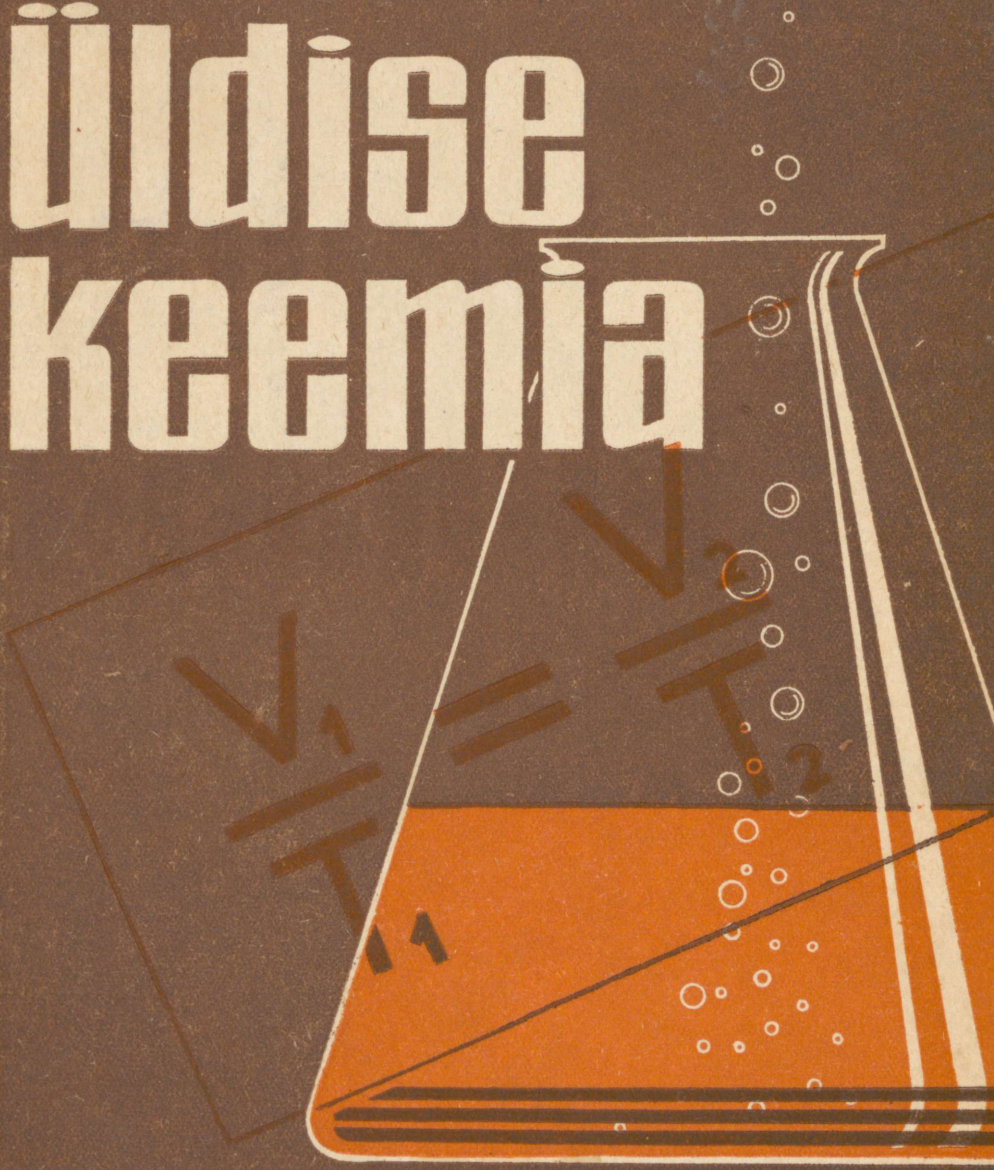
R. OTT · A. PIKSARV · E. TALTS

Üldise keemia



ÜLESANNETE KOGU

54
T 10
A-24210 IV

R. OTT, A. PIKSARV, E. TALTS

ÜLDISE KEEMIA ÜLESANNETE KOGU

7845
Tammistu
kõlaraamatukogu

EESTI RIIKLIK KIRJASTUS
TALLINN 1961

54
T10

Kaane kujundanud
L. Kruusmaa

ARHIIVKOGU
2
TARTU ÜLIKOOL
RAAMATUKOGU
192896

EESSÕNA

Üldise keemia ülesannete kogu on mõeldud kasutamiseks kõrgemate koolide üliõpilastele ja osaliselt tehnikumide õpilastele. Samuti peaks ülesannete kogu abi osutama tööstustes ja laboratooriumides töötavatele spetsialistidele.

Vajadus ülesannete kogu järele on eriti teravalt esile kerkinud ühenduses kaugõppe osatähtsuse suurenemisega. Üliõpilaste iseseisev töö keemia omandamisel pole mõeldav ilma vajaliku harjutusmaterjalita.

Ülesannete kogus olevad peatükid on mõtteliselt jaotatud kolme ossa. Esimeses osas antakse läbivõetava materjali lühike, kokkuvõtlik, teoreetiline seletus, millele järgnevad näidisülesanded ühes vastava lahenduskäiguga. Viimase osa peatükist moodustavad ülesanded, mis on mõeldud iseseisvaks lahendamiseks ja millede lahendeid saab kontrollida raamatu lõpus antud vastuste järgi. Konkreetsete tingimuste iseloomustamiseks sisaldavad mõned ülesanded ka selliseid andmeid, mis otseselt pole arvutamiseks vajalikud.

Autorid tänavad dots. keem. tead. kand. L. Schmidti ja dots. tehn. tead. kand. H. Vilbokki ülesannete kogu läbivaatamise ja heade näpunäidete eest.

Ülesannete kogu peatükid I—XII koostas R. Ott, XIII, XV, XVI c ja d A. Piksarv ning XIV, XVI a, b ja XVII E. Talts.

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

Autorid

AATOMKAALUDE TABEL

Elementide aatomkaalud on ümardatud kümnendikkohani

Element	Sümbol	Aatom-kaal	Element	Sümbol	Aatom-kaal
Alumiinium	Al	27,0	Magneesium	Mg	24,3
Antimon	Sb	121,8	Mangaan	Mn	54,9
Arseen	As	74,9	Molübdeen	Mo	96,0
Baarium	Ba	137,4	Naatrium	Na	23,0
Berüllium	Be	9,0	Nikkel	Ni	58,7
Boor	B	10,8	Pallaadium	Pd	106,7
Broom	Br	79,9	Plaatina	Pt	195,2
Elavhõbe	Hg	200,6	Plii	Pb	207,2
Fluor	F	19,0	Raadium	Ra	226,0
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	J	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	238,1
Kloor	Cl	35,5	Vanaadium	V	51,0
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	183,9
Lämmastik	N	14,0	Väävel	S	32,1

LÜHENDUSI

a — aktiivsus.
amp. — amper.
atm — füüsikaline atmosfäär.
C; c — kontsentratsioon.
D — gaasi suhteline tihedus.
e⁻ — elektron.
emj. — elektromotoorne jõud.
E — ekvivalentkaal; elektromotoorne jõud (ptk. XVI); elektroodi potentsiaal (ptk. XVI); aktivatsiooni energia (ptk. XVII).
f — aktiivsuskoefitsient.
f_o — osmootne koefitsient.
f_λ — juhtivuskoefitsient.
F — Faraday arv.
g — gramm; aine kaal; gaas (ptk. XIII ja tabel nr. 6.).
i — isotooniline koefitsient.
I — voolutugevus.
k — reaktsiooni kiiruskonstant.
kr. — kristalliline.
kul. — kulon.
kWh — kilovatt-tund.
K — konstant (dissotsiatsiooni-; tasakaalu- jne.).
°K — Kelvini kraad.
l — liiter.
L — lahustuvuskorrutis.
m — molaalsus.
mg — milligramm (0,001 g).
ml — milliliiter (0,001 *l*).
mool — gramm-molekul.
M — molekulkaal.
n — normaalsus (vaali/*l*); moolide arv.
n.t. — normaaltingimustel, s. o. gaasi maht 0° C ja 760 torri juures.
p — gaasi osarõhk; tõenäosusfaktor (ptk. XVII).
P — gaasi üldrõhk.
pH — vesinik-ioonide aktiivsuse või kontsentratsiooni negatiivne logaritm ($-\log a_{H^+}$ või $-\log [H^+]$).
Q — reaktsiooni soojusefekt.
R — universaalne gaasikonstant.
t — temperatuur °C; aeg (ptk. XVI).
T — absoluutne temperatuur (t+ 273)° K.
v — reaktsiooni kiirus; vedel (ptk. XIII ja tabel nr. 6).
vaal — grammekvivalent.
V — gaasi või lahuse maht.
z — iooni laeng; reaktsioonist osavõtvate elektronide arv (ptk. XVI).
Z_o — molekulide kokkupõrgete üldarv.
α — dissotsiatsiooniaste; liigõhutegur (ptk. VII); hüdrolüüsiaste (ptk. XI).
γ — reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsient.
η — voolusaagis.
$\varkappa$ — erijuhtivus.
λ — ekvivalentjuhtivus.
λ_o — ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures.
μ — ioontugevus.
ν — ioonide arv, mis tekib ühest elektrolüüdi molekulist.
π — osmootne rõhk.
ϱ — eritakistus.
Σ — summa.
τ — reaktsiooni poolestusaeg.
$\longleftrightarrow$ — ekvivalentne vahekord; sõnades «on ekvivalentne».
[ ] — molaarne kontsentratsioon. Näit. [A] — aine A molaarne 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 jne. 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:

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

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

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

Astendamine:

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

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

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

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

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

$$a^0=1$$

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

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

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

$$ax^2 + bx + c = 0;\ x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x^2 + ax + b = 0;\ x = -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 - b}$$

Juurimine:

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

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

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

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

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

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

Logaritmimine:

$$a^m = c;\ \log_a c = m$$

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

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

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

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

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

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

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

Diferentsiaalarvutus:

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

$$(x)' = 1$$

$$(f+g)' = f' + g'$$

$$(f-g)' = f'-g'$$
$$(f \cdot g)' = f'g+g'f$$
$$\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g-g'f}{g^2}$$
$$(f^n)' = nf^{n-1}$$
$$(\ln f)' = \frac{1}{f}$$
$$(\log f)' = \frac{\log e}{f} = \frac{0{,}4343}{f}$$

Integraalarvutus:

$$\int f(x)dx = F(x)+C$$
$$\int (u \pm v)dx = \int udx \pm \int vdx$$
$$\int aydx = a\int ydx$$
$$\int dx = x+C$$
$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1}x^{n+1}+C \quad (n \neq -1)$$
$$\int \frac{dx}{x} = \ln x+C$$
$$\int a^x dx = \frac{1}{\ln a}a^x+C$$
$$\int e^x dx = e^x+C$$
$$\int_a^b ydx = -\int_b^a ydx$$

b. Keemia põhiseadusi.

Massi (kaalu) **jäävuse seadus:**
keemilisel reaktsioonil aine mass praktiliselt ei muutu; *reageerivate ainete kogukaal võrdub reaktsioonil tekkinud ainete kogukaaluga.*

Koostise püsivuse seadus:
keemilised elemendid ühinevad üksteisega kindlates kaalulistes vahekordades; *vaatamata sellele, missugusel viisil aine saadakse, jääb tema koostis ikka üheks ja samaks.*

Kordsete suhete seadus:
kui kaks elementi moodustavad teineteisega mitu ühendit, siis ühe elemendi kindla kaalulise hulgaga ühinevad teise elemendi kaalulised hulgad suhtuvad omavahel kui lihtsad täisarvud.

Ekvivalentide seadus:
keemilised elemendid ühinevad üksteisega alati oma ekvivalentkaaludele vastavates kaalulistes hulkades.

c. Mõningaid definitsioone

Aatomkaal: elemendi aatomkaal on arv, mis näitab, mitu korda on elemendi aatom raskem $^1/_{16}$-st hapniku aatomist.

Elementide aatomite tõelised kaalud on väga väikesed (suurusjärk 10^{-24} kuni 10^{-22} g), mistõttu nendega arvutamine raskendaks stöhhiomeetrilisi arvutusi. Arvutamiste lihtsustamiseks on kasutusele võetud suhtelised aatomkaalud, mille aluseks on võetud hapnik aatomkaaluga 16,0000.

Molekulkaal: keemilise ühendi molekulkaal on arv, mis näitab, mitu korda on ühendi molekul raskem $^1/_{16}$-st hapniku aatomist; ühendi molekulkaal võrdub ühendit moodustavate elementide aatomkaalude summaga.

Näide 1. Leida vee molekulkaal.

$$M_{H_2O} = 2 \cdot 1{,}008 + 16{,}000 = 18{,}016.$$

Näide 2. Leida kaltsiumkloriidheksahüdraadi molekulkaal.

$$M_{CaCl_2 \cdot 6H_2O} = 40{,}1 + 2 \cdot 35{,}5 + 6 \cdot 18{,}0 = 219{,}1.$$

Ekvivalentkaal: ekvivalentkaaluks nimetatakse elemendi või ühendi kaalulist hulka, mis ühineb 1,008 kaaluosa vesinikuga või 8 kaaluosa hapnikuga või asendab neid ühendites.

Grammaatom (g-aatom): grammaatom on elemendi kaal grammides, mis võrdub tema aatomkaaluga.

Gramm-molekul (mool): gramm-molekul on elemendi või ühendi kaal grammides, mis võrdub tema molekulkaaluga.

Grammekvivalent (vaal): grammekvivalent on elemendi või ühendi kaal grammides, mis võrdub tema ekvivalentkaaluga.

Teiste kaaluühikute (mg, kg, tonn jne.) puhul on vastavad nimetused milliaatom, millimool, millivaal, kiloaatom, tonnmool jne.

Grammaatomite, moolide ja vaalide arvu leidmine toimub alljärgnevate võrrandite abil:

$$\text{g-aatomite arv} = \frac{\text{elemendi kaal grammides}}{\text{elemendi aatomkaal}} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

$$\text{moolide arv} = \frac{\text{ühendi (elemendi) kaal grammides}}{\text{ühendi (elemendi) molekulkaal}} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

$$\text{vaalide arv} = \frac{\text{ühendi (elemendi) kaal grammides}}{\text{ühendi (elemendi) ekvivalentkaal}} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Näide 3. Mitu g-aatomit süsinikku on 2,4 g süsinikus?

Võrrandi (1) järgi on süsiniku g-aatomite arv:

$$\frac{2{,}4}{C} = \frac{2{,}4}{12} = 0{,}2.$$

Näide 4. Mitu grammi naatriumkloriidi on kahes moolis naatriumkloriidis?

Võrrandi (2) järgi on naatriumkloriidi kaal:

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

II PEATÜKK

KEEMILISE VALEMI KVANTITATIIVSUS

Keemilise ühendi valem väljendab antud ühendi kvalitatiivset ja kvantitatiivset koosseisu.

Näiteks valem Na_2SO_4 näitab:

1) aine on naatriumsulfaat,

2) üks naatriumsulfaadi molekul koosneb kahest naatriumi aatomist, ühest väävli aatomist ja neljast hapniku aatomist,

3) üks mool naatriumsulfaati (142,1 g) sisaldab kaks g-aatomit naatriumi (46 g), üks g-aatom väävlit (32,1 g) ja neli g-aatomit hapnikku (64 g).

Eeltoodud kvantitatiivsete suhete alusel saame teostada mitmesuguseid arvutusi.

Näide 1. Mitu protsenti vett sisaldab vask(II)-sulfaatpentahüdraat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)?

Kuna protsent on osa sajast, siis ülesande lahendamiseks tuleb leida vee kaal 100 g vask(II)-sulfaatpentahüdraadis.

100 g vask(II)-sulfaatpentahüdraadi moolide arv võrrandi (2) järgi on:

$$\frac{100}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}.$$

Vask(II)-sulfaatpentahüdraadi valemist näeme, et vee moolide arv on vask(II)-sulfaatpentahüdraadi moolide arvust viis korda suurem, seega vee moolide arv on:

$$\frac{100 \cdot 5}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}.$$

Vee kaal 100 g vask(II)-sulfaatpentahüdraadis, mis on ühtlasi ka vee protsendiks, kasutades võrrandit (2), on:

$$\frac{100 \cdot 5 \cdot H_2O}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}.$$

Arvulise väärtuse saamiseks asendame molekulvalemid vastavate molekulkaaludega:

$$\frac{100 \cdot 5 \cdot 18{,}0}{249{,}6} = 36{,}0\%.$$

Vask(II)-sulfaatpentahüdraat sisaldab 36,0% kristallvett.

Näide 2. Leida elementide protsentuaalne sisaldus vask(II)-sulfaatpentahüdraadis.

Vask(II)-sulfaatpentahüdraat sisaldab vaske, väävlit, hapnikku ja vesinikku. Üks molekul vask(II)-sulfaatpentahüdraati sisaldab ühe vase aatomi, ühe väävli aatomi, üheksa hapniku aatomit ja kümme vesiniku aatomit. Analoogiliselt eelmise ülesande lahendile leiame vask(II)-sulfaatpentahüdraadi moolide arvu 100 g ühendis:

$$\frac{100}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}.$$

Leitud moolide arv võrdub nii vase kui ka väävli g-aatomite arvuga. Hapniku g-aatomite arv on sellest üheksa ja vesiniku g-aatomite arv kümme korda suurem.

$$\text{Vase ja väävli g-aatomite arv} = \frac{100}{CuSO_4 \cdot 5H_2O},$$

$$\text{hapniku g-aatomite arv} = \frac{100 \cdot 9}{CuSO_4 \cdot 5H_2O},$$

$$\text{vesiniku g-aatomite arv} = \frac{100 \cdot 10}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}.$$

Saadud g-aatomite arvude korrutamisel vastavate elementide aatomkaaludega (võrrand 1), saame nende elementide kaalud.

$$\text{Vase kaal} = \frac{100 \cdot \mathbf{Cu}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}\ \text{g},$$

$$\text{väävli kaal} = \frac{100 \cdot \mathbf{S}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}\ \text{g},$$

$$\text{hapniku kaal} = \frac{100 \cdot 9 \cdot \mathbf{O}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}\ \text{g ja}$$

$$\text{vesiniku kaal} = \frac{100 \cdot 10 \cdot \mathbf{H}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}\ \text{g}.$$

Kuna lähtuti 100 g ühendist, siis leitud kaalud võrduvad nende elementide protsentuaalse sisaldusega. Asendades vastavad aatom- ja molekulkaalud, leiame, et vask(II)-sulfaatpentahüdraat sisaldab 25,44% vaske, 12,86% väävlit, 57,69% hapnikku ja 4,01% vesinikku.

Näide 3. Mitu grammi vaske võib saada 250 g 15%-lise vask(II)-sulfaadi lahuse elektrolüüsil?

Vask(II)-sulfaadi kaal:

$$\mathbf{250 \cdot 0{,}15}\ \text{g}.$$

Vask(II)-sulfaadi moolide arv:

$$\frac{250 \cdot 0{,}15}{CuSO_4}.$$

Vask(II)-sulfaadi valemist näeme, et tema moolide arv võrdub vase g-aatomite arvuga. Selle korrutamisel vase aatomkaaluga saame vase kaalu:

$$\frac{250 \cdot 0{,}15 \cdot Cu}{CuSO_4} = \frac{250 \cdot 0{,}15 \cdot 63{,}5}{159{,}6} = 14{,}9 \text{ g}.$$

Antud lahuse elektrolüüsil saadakse 14,9 g vaske.

Näide 4. Mitu grammi vask(II)-sulfaatpentahüdraati võib saada 150 g mineraalist, mis sisaldab 90% vask(II)-sulfiidi?

Vask(II)-sulfiidi kaal on:

$$150 \cdot 0{,}90 \text{ g}.$$

Vask(II)-sulfiidi moolide arv on:

$$\frac{150 \cdot 0{,}90}{CuS}.$$

Kuna valemitest CuS ja $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ näeme, et ühest moolist vask(II)-sulfiidist saame ühe mooli vask(II)-sulfaatpentahüdraati, siis selle kaal on:

$$\frac{150 \cdot 0{,}90 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O}{CuS} = \frac{150 \cdot 0{,}90 \cdot 249{,}6}{95{,}6} = 352{,}5 \text{ g}.$$

Antud mineraali kogusest võib saada 352,5 g vask(II)-sulfaatpentahüdraati.

Näide 5. Mineraal sisaldab 95% vask(II)-oksüüdi. Kui palju tuleb võtta mineraali, et saada 5 kg vask(II)-sulfaati?

Vask(II)-sulfaadi kaalu abil leiame tema kg-moolide arvu, mis võrdub vask(II)-oksüüdi kg-moolide arvuga. Vask(II)-oksüüdi moolide arvu abil leiame tema kaalu ja, arvestades mineraalis oleva vask(II)-oksüüdi protsendiga, mineraali kaalu.

Vask(II)-sulfaadi kg-moolide arv, mis võrdub vask(II)-oksüüdi kg-moolide arvuga, on:

$$\frac{5}{CuSO_4}.$$

Vask(II)-oksüüdi kaal on:

$$\frac{5 \cdot CuO}{CuSO_4} \text{ kg}.$$

Mineraali kaal on:

$$\frac{5 \cdot CuO \cdot 100}{CuSO_4 \cdot 95} = \frac{5 \cdot 79{,}5 \cdot 100}{159{,}6 \cdot 95} = 2{,}62 \text{ kg}.$$

5 kg vask(II)-sulfaadi saamiseks tuleb võtta 2,62 kg mineraali.

Näide 6. 2,6543 g kuiva (tehnilise) vask(II)-sulfaatpentahüdraadi kuumutamisel eraldus 0,9324 g kristallvett. Leida vask(II)-sulfaatpentahüdraadi protsent tehnilises produktis.

Vee moolide arv on:

$$\frac{0{,}9324}{H_2O}.$$

Vask(II)-sulfaatpentahüdraadi moolide arv on vee moolide arvust viis korda väiksem, seega:

$$\frac{0{,}9324}{H_2O \cdot 5}.$$

Vask(II)-sulfaatpentahüdraadi kaal on:

$$\frac{0{,}9324 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O}{H_2O \cdot 5}\ \text{g}.$$

Vask(II)-sulfaatpentahüdraadi protsent tehnilises produktis on:

$$\frac{0{,}9324 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O \cdot 100}{H_2O \cdot 5 \cdot 2{,}6543} = \frac{0{,}9324 \cdot 249{,}6 \cdot 100}{18 \cdot 5 \cdot 2{,}6543} = 97{,}4\,\%.$$

Tehniline produkt sisaldab 97,4% vask(II)-sulfaatpentahüdraati.

Näide 7. Tsink tõrjub vask(II)-sulfaadi lahusest välja vase. Mitu grammi vaske eraldub, kui 100 ml vask(II)-sulfaadi lahusele, mis sisaldab ühes milliliitris lahuses 0,075 g vaske, lisati 8,10 g tsinki?

Reaktsioon: $CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$

Reaktsioonist näeme, et ühe g-aatomi tsingi poolt tõrjutakse lahusest välja üks g-aatom vaske. Seega tsingi g-aatomite arv, mis võrdub vase g-aatomite arvuga, on:

$$\frac{8{,}10}{Zn}.$$

Tsingi poolt lahusest väljatõrjutava vase kaal on:

$$\frac{8{,}10 \cdot Cu}{Zn} = \frac{8{,}10 \cdot 63{,}5}{65{,}4} = 7{,}86\ \text{g}.$$

Kui kogu tsink reageeriks, siis eralduks 7,86 g vaske. Kuna 100 ml lahuses sisaldub 7,5 g vaske, siis selline ongi väljatõrjutud vase kaal. Osa tsinki jääb reageerimata.

Näide 8. 4,86 g magneesiumi põlemisel tekkis 8,06 g magneesiumoksüüdi. Leida magneesiumi ekvivalentkaal.

Ekvivalentide seaduse järgi magneesiumi vaalide arv võrdub temaga ühinenud hapniku vaalide arvuga.

Leiame hapniku kaalu:

$$8{,}06 - 4{,}86 = 3{,}20\ \text{g}.$$

Hapniku vaalide arv, mis võrdub magneesiumi vaalide arvuga võrrandi (3) järgi, on:

$$\frac{3{,}20}{8}.$$

Magneesiumi ekvivalentkaal võrrandi (3) järgi on:

$$\frac{4{,}86 \cdot 8}{3{,}20} = 12{,}15.$$

ÜLESANDED

1. 506 kg 18%-lise naatriumkloriidi lahuse aurutamisel eraldus 154 kg vett. Leida naatriumkloriidi protsent järelejäänud lahuses.

2. Turba analüüsil leiti, et see sisaldab 27,0% niiskust, 17,0% tuhka ja 1,3% väävlit. Leida tuha ja väävli protsendid kuivas turbas.

3. Kahe lubjapõletamisahju päevane tarvidus on 46 tonni paekivi, millest saadakse kustutamata lupja 51%. Leida kustutamata lubja päevane toodang, kui kasutusele võeti veel üks samasuguse toodanguvõimsusega ahi.

4. Leida kloori isotoopide ^{35}Cl ja ^{37}Cl protsentuaalne sisaldus klooris, kui kloori keskmine aatomkaal on 35,457?

5. Kui palju kaltsiumkloriidheksahüdraati on vaja võtta kahe kilogrammi kaltsiumkloriidi saamiseks, kui kaltsiumkloriidheksahüdraat sisaldab 49,3% vett?

6. Fosfori reageerimisel lämmastikhappega tekib ortofosforhape. Ühe grammi fosforiga reageerib teoreetiliselt 3,387 g lämmastikhapet. Kui palju 63%-list lämmastikhapet 30%-lise liiaga tuleb võtta 1,26 g fosfori kohta?

7. Keedusoola saadakse mereveest vee väljaaurutamisel. Ühes merelahes olev vesi sisaldas 23% sooli, millest keedusool moodustas 80%. Mitu kilogrammi keedusoola võib saada 1 m^3 sellisest veest erikaaluga 1,1, kui kaod kristallisatsioonil on 35%?

8. Sublimeeritud joodi saadakse tehnilise joodi kuumutamisel eralduvate joodi aurude jahutamisel. Kui palju tehnilist joodi (sisaldab 0,5% niiskust ja 1,5% mittelenduvaid lisandeid) on vaja võtta 200 g sublimeeritud joodi saamiseks, kui sublimatsioonil kaod on 3%?

9. Kaltsiumkarbiidist (CaC_2) vee toimel eraldub atsetüleen (C_2H_2). Atsetüleen reageerib katalüsaatorite manulusel veega atseetaldehüüdiks (CH_3CHO), mille hüdrogeniseerimisel tekib etüülalkohol (C_2H_5OH). Teoreetiliselt saadakse 90 g kaltsiumkarbiidist 36,5 g atsetüleeni, sellest 61,9 g atseetaldehüüdi ja sellest 64,5 g etüülalkoholi.

Laboratoorses katses esines atsetüleeni saamisel 8%-line, atseetaldehüüdi saamisel 36%-line ja etüülalkoholi saamisel 23%-line kadu. Kui palju etüülalkoholi saadi, kui laboratoorseks katseks võeti 126 g tehnilist kaltsiumkarbiidi, milles lisandeid on 12%?

10. Mitu protsenti kristallvett sisaldavad:

a. baariumkloriiddihüdraat $BaCl_2 \cdot 2H_2O$,
b. alumiiniumkloriidheksahüdraat $AlCl_3 \cdot 6H_2O$,
c. magneesiumsulfaatheptahüdraat $MgSO_4 \cdot 7H_2O$,
d. naatriumkarbonaatdekahüdraat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$,
e. alumiiniumtsüaanoferraat(II)-17-hüdraat $Al_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 17H_2O$ ja
f. tribaariumdivesinikdodekavolframaat-27-hüdraat $Ba_3(H_2W_{12}O_{40}) \cdot 27H_2O$.

11. Leida ühendi protsentuaalne koosseis elementide suhtes:

a. ammooniumrodaniid NH_4SCN,
b. kaaliumtsüaanoferraat(II) $K_4Fe(CN)_6$ ja
c. naatriumtetraboraatdekahüdraat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

12. Leida naatriumi g-aatomite arv 25 g dinaatriumvesinikfosfaadis (Na_2HPO_4).

13. Leida hapniku g-aatomite arv 50 g 63%-lises lämmastikhappes.

14. Leida hapniku vaalide arv 15 g kaaliumkloraadis ($KClO_3$).

15. 27 g vaske lahustati väävelhappes. Mitu mooli kulub selleks väävelhapet, kui üks g-aatom vaske reageerib kahe mooli väävelhappega?

16. 25,00 g alumiiniumi põlemisel tekkis 47,24 g alumiiniumoksüüdi. Leida alumiiniumi ekvivalentkaal.

17. Metalloksüüd sisaldab 80,34% metalli. Leida metalli ekvivalentkaal.

18. Võrdne hulk metalli ühineb 0,2400 g hapnikuga ja 1,0650 g halogeeniga. Leida halogeeni ekvivalentkaal.

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

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

21. Mitu grammi raud(III)-kloriidi võib saada 150 g raud(III)-oksüüdist?

22. Mitu kilogrammi plii(II, IV)-oksüüdi (Pb_3O_4) võib saada 200 g plii(IV)-oksüüdist?

Tammistu
külgraamatukogu

23. Mitu grammi vett ja süsinikdioksüüdi eraldub 1,68 g naatriumvesinikkarbonaadi kuumutamisel, kui ainest jääb reageerimata 20%?

24. Leida kaltsiumoksüüdi protsentuaalne sisaldus 92%-lises kaltsiumkarbonaadis.

25. Leida kloriid-ioonide protsentuaalne sisaldus 36%-lises soolhappes.

26. Leida lämmastiku protsentuaalne sisaldus 21%-lises magneesiumnitraadi lahuses.

27. Leida vesiniku protsentuaalne sisaldus 63%-lises lämmastikhappes.

28. Leida kristallvee protsentuaalne sisaldus 28 g kaltsiumsulfaatdihüdraadis ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

29. 100 g vees lahustati 5 g naatriumkloriidi ja 2 g kaaliumkloriidi. Leida kloriid-ioonide protsentuaalne sisaldus lahuses.

30. 35 g kriidi käsitlemisel 36%-lise soolhappega eraldus 0,32 mooli süsinikdioksüüdi. Leida kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus kriidis.

31. 8 tonnist paekivist saadi 4,4 tonni 96%-lise kaltsiumoksüüdi sisaldavusega lupja. Leida kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus paekivis.

32. 30,0 g raua oksüdeerimisel tekkis 6,5 g raud(II, III)-oksüüdi (Fe_3O_4). Mitu protsenti rauast oksüdeerus?

33. 84 g magneesiumoksüüdi ja magneesiumkarbonaadi segu kaotas kuumutamisel oma kaalust 15 g. Leida magneesiumkarbonaadi ja magneesiumoksüüdi protsentuaalne sisaldus segus.

34. Kaltsiumoksüüdi ja kaltsiumkarbonaadi segu kaotas kuumutamisel oma kaalust 12%. Leida kaltsiumoksüüdi ja kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

35. 0,5643 g magneesium- ja kaltsiumkarbonaadi segu kuumutusjääk kaalus 0,2981 g. Leida magneesiumkarbonaadi ja kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

36. Tehases põletatakse iga päev 250 tonni 1,6%-lise väävli sisaldusega kivisütt. Mitu tonni 60%-list väävelhapet võib sellest saada päevas?

37. Lubjatehase toodang on planeeritud toodangule 60 tonni 95%-lise kaltsiumoksüüdi sisaldusega lupja päevas. Mitu tonni paekivi, mis peale kaltsiumkarbonaadi sisaldab 3% savi ja 0,5% niiskust, on vaja kaevandada iga päev, kui transpordil esinev kadu on 9%?

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

39. Kroomi toodetakse kroomrauamaagist, mis sisaldab raud(II)-kroom(III)-oksüüdi $Fe(CrO_2)_2$. Ühest tonnist maagist saadi

IV PEATÜKK

KEEMILISE REAKTSIOONI VÕRRANDI KOEFITSIENTIDE LEIDMINE

Keemilise reaktsiooni võrrand on keemiliste muutuste lühike, täpne ja ülevaatlik väljend. Keemilise reaktsiooni võrrand koosneb lähtematerjalidest ja saadavatest reaktsiooniproduktidest. Reaktsiooni võrrandi koostamisel tuleb jälgida, et reaktsioonist osavõtvaid elemente oleks ühel ja teisel pool võrdusmärki ühepalju. Võrdsustamiseks asetatakse nii lähteainete kui ka reaktsiooniproduktide ette vastavad koefitsiendid.

Keemilisi reaktsioone võib jaotada kahte liiki:

a) reaktsioonid, mis toimuvad reageerivate elementide valentsi muutuseta ja

b) reaktsioonid, mis toimuvad reageerivate elementide valentsi muutusega.

Esimesse liiki kuuluvad mitmesugused vahetusreaktsioonid jt., millede võrrandid on tavaliselt lihtsad. Nende võrrandite koefitsiente leiame algebralise meetodi abil.

Teise liiki kuuluvad hapendus-taandusreaktsioonid ehk lühendatult redoks-reaktsioonid, milliseid vaatlemegi lähemalt. **Oksüdeerijaks** nimetatakse ainet, mis seob redutseerija manulusel endaga elektrone. **Redutseerijaks** nimetatakse ainet, mis annab ära oksüdeerija manulusel elektrone.

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

Tuntumad redutseerijad on vesinik, süsinik, süsinikoksüüd, väävelvesinik, mitteväärismetallid (magneesium, alumiinium, raud jne.), kahevalentse tina ühendid, joodvesinik jne.

Kuna redoks-reaktsioonid toimuvad elementide valentsi muutusega, siis on vaja määrata keemilistes ühendites elementide valentsi. Valentsi leidmiseks on alljärgnevalt antud mõningad juhised:

a) kõik molekulid ja vabade elementide aatomid on elektriliselt neutraalsed, s. t. nullvalentsed.

b) molekuli koosseisus olev vesinik on positiivselt ühevalentne. Erandiks on hüdriidides NaH, CaH_2 jne. olev vesinik,

c) molekuli koosseisus olev hapnik on alati negatiivselt kahevalentne,

d) leelismetallid naatrium, kaalium, liitium jne. on ühendites positiivselt ühevalentsed.

e) leelismuldmetallid kaltsium, strontsium, baarium, samuti ka magneesium, kaadmium ja tsink on ühendites positiivselt kahevalentsed,

f) alumiinium on ühendites positiivselt kolmevalentne.

Kuna eespool toodud elemendid omavad püsivat valentsi, siis on nende abil võimalik leida teiste elementide valentsi.

Näide 1. Leida lämmastiku valents lämmastikhappes. Vesiniku ja hapniku valentsi järgi võime koostada võrrandi

$$\begin{array}{ccc} +1 & x & -2 \\ H & N & O_3 \end{array}$$

$$1+x-2\cdot 3=0,$$

$$\text{siit } x=+5.$$

Lämmastiku valents lämmastikhappes on +5.

Näide 2. Leida kroomi valents kaaliumdikromaadis.

$$\begin{array}{ccc} +1 & x & -2 \\ K_2 & Cr_2 & O_7 \end{array}$$

$$2+x\cdot 2-2\cdot 7=0, \text{ siit } x=+6.$$

Kroomi valents kaaliumdikromaadis on +6.

Näide 3. Leida raua ja väävli valents raud(II)-sulfaadis.

Raud(II)-sulfaat on väävelhappe (H_2SO_4) sool, milles sulfaatioon (SO_4^{2-}) on negatiivselt kahevalentne. Järelikult on raud raud(II)-sulfaadis positiivselt kahevalentne.

$$\begin{array}{ccc} +2 & x & -2 \\ Fe & S & O_4 \end{array}$$

$$2+x-2\cdot 4=0, \text{ siit } x=+6.$$

Väävel on selles ühendis positiivselt kuuevalentne.

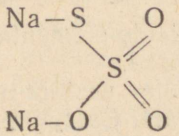
Mõnedes ühendites (peroksüüdid, tiosulfaadid jne.) on elementide valentsi leidmiseks vaja teada nende struktuurvalemit.

Näiteks vesinikperoksüüdi valem on H_2O_2 ja struktuurvalem:

$$H-O-O-H$$

Ainult struktuurvalemist näeme, et selles ühendis on vesinik +1 ja hapnik −2 valentne.

Naatriumtiosulfaadi $Na_2S_2O_3$ struktuurvalem on:



Võrreldes seda valemit naatriumsulfaadi Na_2SO_4 valemiga näeme, et üks väävli aatom on asendanud ühe hapniku aatomi, seega on ta negatiivselt kahevalentne. Teine väävli aatom on positiivselt kuuevalentne. Koefitsientide leidmisel võime lähtuda ka keskmisest valentsist. Näiteks on $Na_2S_2O_3$-s väävli keskmine valents +2.

Näide 4. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

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

Võrrandi koefitsientide leidmine toimub kindla süsteemi järgi. Esiteks määrame reaktsiooni kestel oma valentsi muutnud elementide valentsid.

$$\overset{+2}{Fe}SO_4 + K\overset{+5}{Cl}O_3 + H_2SO_4 = \overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K\overset{-1}{Cl} \qquad (1)$$

Võrrandist (1) näeme, et raua valents muutus +2 kuni +3-ni. Seega raud(II)-sulfaat on redutseerija. Kloori valents muutus +5 kuni −1-ni. Seega kaaliumkloraat on oksüdeerija.

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

Kuna reaktsiooni astuvate ja reaktsioonil tekkivate ainete molekulid on elektroneutraalsed, siis peab reaktsioonil redutseerija poolt ära antud elektronide arv võrduma oksüdeerija poolt liidetavate elektronide arvuga. Selle tingimuse täitmiseks peab ühe molekuli kaaliumkloraadiga reageerima kuus molekuli raud(II)-sulfaati. Arvud üks ja kuus ongi selle reaktsiooni põhilisteks koefitsientideks, seega:

$$6FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl \qquad (2)$$

Järgnevalt võrdsustame iga elemendi aatomite arvu võrrandi kummalgi poolel ja asetame algebralise meetodi abil vastavad koefitsiendid. Peale raua, väävli ja kloori aatomite võrdsustamist saame:

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

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

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

Kontrollides lõpuks hapniku aatomite arvu võrrandi mõlemal poolel näeme, et reaktsiooni võrrand on koostatud õigesti.

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

Näide 5. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

$$As_2S_3 + HNO_3 = H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

Analoogiliselt eelnevale näitele määrame elementide valentsid enne ja pärast reaktsiooni.

$$\overset{+3\ -2}{As_2S_3} + \overset{+5}{HNO_3} = \overset{+5}{H_3AsO_4} + \overset{+6}{H_2SO_4} + \overset{+2}{NO}$$

As_2S_3 on väävelvesinikhappe H_2S sool, mistõttu temas olev väävli aatom on negatiivselt kahevalentne.

Järgnevalt arvutame elementide poolt üleminevate elektronide hulgad:

$$\overset{+3}{As} - 2e^- = \overset{+5}{As} \qquad 2As = 2 \cdot - \ 2e^- = -4e^-$$

$$\overset{-2}{S} - 8e^- = \overset{+6}{S} \qquad 3S = 3 \cdot - 8e^- = -24e^-$$

$$As_2S_3 = \quad = -28e^- \ | \cdot 3$$

$$\overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N} \qquad HNO_3 = \quad = +\ 3e^- \ | \cdot 28$$

Ülaltoodust järeldub, et As_2S_3 molekul annab ära 28 elektroni ja HNO_3 molekul seob endaga 3 elektroni. Seega reaktsiooni põhilised koefitsiendid on 3 ja 28.

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 = H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO.$$

Nüüd võrdsustame leitud põhiliste koefitsientide järgi võrrandi mõlemaid pooli.

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

Järgnevalt leiame vesiniku aatomite arvu järgi reaktsioonist osavõtvate vee molekulide hulga.

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

Kontrollides lõpuks hapniku aatomite arvu näeme, et võrrand on koostatud õigesti.

Keemilise reaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmisel võivad esineda mõningad erijuhtumid.

a. Kui põhilised koefitsiendid omavad ühise suurima jagaja, siis põhiliste koefitsientide leidmisel jagatakse mõlemad sellega.

Näide 6. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

$$S + HNO_3 = H_2SO_4 + NO$$

$$\overset{0}{S} - 6e^- = \overset{+6}{S} \ | \cdot 3$$

$$\overset{+5}{N} + 3e^- = \overset{+2}{N} \ | \cdot 6$$

Selle näite puhul põhilised koefitsiendid 3 ja 6 omavad ühise suurima jagaja 3, mistõttu võetakse põhilisteks koefitsientideks 1 ja 2, seega

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

b. Kui reaktsiooni astuvate ainete molekulides on paaritu arv aatomeid ja reaktsioonil tekkinud ühendis paaris arv aatomeid, siis tuleb põhilised koefitsiendid kahestada.

Näide 7. Leida koefitsiendid alljärgnevale 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 põhilised koefitsiendid 1 ja 5. Täisarvuliste koefitsientide saamiseks peab kaaliumi, samuti ka raua aatomite arv olema paarisarv, seetõttu võetakse põhilisteks koefitsientideks 2 ja 10. Seega:

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

Lihtsamate või täisarvuliste koefitsientide saamine ei avalda mõju ülesannete arvutamisele, sest ülesannete lahendamisel on tähtis vaid reageerivate molekulide omavaheline suhe.

c. Kui oksüdeerijat või redutseerijat tarvitatakse ka reaktsiooniproduktide sidumiseks, siis sidumiseks tarvitatud molekulide arv liidetakse oksüdeerimiseks või redutseerimiseks tarvitatud molekulide arvule.

Näide 8. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

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

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

Võrdsustades elektronide arvu näeme, et kolme aatomi vase oksüdeerimiseks kulub kaks molekuli lämmastikhapet. Peale selle kulub veel kaks molekuli lämmastikhapet ühe molekuli vask(II)-nitraadi tekkimiseks. Kolmest vase aatomist tekib kolm molekuli vask(II)-nitraati, mille tekkimiseks kulub kuus molekuli lämmastikhapet.

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

Kuna reaktsioonil tekib veel vesi, siis võrrandi lõppkuju on:

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

d. Kui mõlemad elemendid või üks ja sama element on samas molekulis, mis elektrone kaotab kui ka liidab, siis põhiliste koefitsientide leidmiseks vaadeldakse neid reaktsioone kulgevana paremalt vasakule.

Näide 9. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

$$HNO_2 = HNO_3 + NO$$

Elektronide arvutamisel vaatleme reaktsiooni kulgevana paremalt vasakule.

$$\begin{array}{rl} \overset{+2}{N} - e^- = \overset{+3}{N} & \mid \cdot 2 \\ \overset{+5}{N} + 2e^- = \overset{+3}{N} & \mid \cdot 1 \end{array}$$

Reaktsiooni võrrand lõplikul kujul on:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

e. Kui oksüdeerijaks on peroksüüdiline ühend, siis need ühendid käituvad kui vesinikperoksüüdi derivaadid.

Vesinikperoksüüd oksüdeerijana vabastab ühe aatomi hapnikku:

$$H_2O_2 = H_2O + (O)$$

Oksüdeerijana liidab eraldunud hapnik kaks elektroni:

$$(O) + 2e^- = O^{2-}$$

Vesinikperoksüüdi reageerimisel redutseerijana eraldub alati vaba hapnik:

$$O^{2-} - 2e^- = O$$

Seega vesinikperoksüüd nii oksüdeerijana kui ka redutseerijana on ekvivalentne kahele elektronile.

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

Näide 10. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

$$KJ + H_2O_2 + HCl = J_2 + KCl + H_2O$$

$$\begin{array}{rl} H_2O_2 \longleftrightarrow + 2e^- & \mid \cdot 1 \\ J^- - e^- = J & \mid \cdot 2 \end{array}$$

$$2KJ + H_2O_2 + 2HCl = J_2 + 2KCl + 2H_2O$$

Näide 11. Leida koefitsiendid alljärgnevale võrrandile:

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

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

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

66. $HClO_3 + H_2S = HCl + H_2SO_4$
67. $HClO_3 + HCl = Cl_2$
68. $HNO_2 + H_2S = S + NO$
69. $HNO_3 + H_2S = H_2SO_4 + NO$
70. $HNO_3 + J_2 = HJO_3 + NO$
71. $FeCl_3 + HJ = FeCl_2 + HCl + J_2$
72. $As + HNO_3 = H_3AsO_4 + NO_2$
73. $Sb + HNO_3 = HSbO_3 + NO$
74. $C + HNO_3 = CO_2 + NO$
75. $S + H_2SO_4 = SO_2$
76. $Zn + KNO_2 + KOH = K_2ZnO_2 + NH_3$
77. $Al + KNO_3 + KOH = K_3AlO_3 + NH_3$
78. $Hg + HNO_3 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4 + NO$
79. $Al + KClO_4 + H_2SO_4 = KCl + Al_2(SO_4)_3$
80. $KMnO_4 + HNO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + HNO_3 + K_2SO_4$
81. $KJ + KJO_3 + HCl = J_2 + KCl$
82. $Bi(NO_3)_3 + Na_2SnO_2 + NaOH = Bi + Na_2SnO_3 + NaNO_3$
83. $Mn(NO_3)_2 + PbO_2 + HNO_3 = HMnO_4 + Pb(NO_3)_2$
84. $NaJ + PbO_2 + H_2SO_4 = J_2 + PbSO_4 + Na_2SO_4$
85. $FeCl_3 + H_2S = FeCl_2 + S + HCl$
86. $KMnO_4 + K_2S + H_2SO_4 = S + MnSO_4 + K_2SO_4$
87. $MnO_2 + KClO_3 + KOH = K_2MnO_4 + KCl$
88. $MnSO_4 + K_2CO_3 + KNO_3 = K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2 + K_2SO_4$
89. $NH_4Cl + Cl_2 = N_2 + HCl$
90. $NH_3 + Br_2 + NaOH = N_2 + NaBr$
91. $Sb + HNO_3 + HCl = SbCl_5 + NO$
92. $CoS + HNO_3 + HCl = CoCl_2 + NO + S$
93. $NiS + KClO_3 + HCl = NiCl_2 + KCl + S$
94. $U_3O_8 + HNO_3 + HCl = UO_2Cl_2 + NO$
95. $As + KNO_3 + Na_2CO_3 = Na_3AsO_4 + KNO_2 + CO_2$
96. $Fe_2O_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2FeO_4 + NaNO_2 + CO_2$
97. $As_2O_3 + Zn + H_2SO_4 = AsH_3 + ZnSO_4$
98. $Sb_2(SO_4)_3 + KMnO_4 = H_3SbO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4$
99. $FeSO_4 + HNO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NO$
100. $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + KCl$
101. $MoS_3 + HNO_3 = MoO_3 + S + NO_2$
102. $Sn + HNO_3 + HCl = H_2SnCl_6 + NO$
103. $SnS + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SnO_3 + NaNO_2 + CO_2 + Na_2SO_4$
104. $Cr_2(SO_4)_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2CrO_4 + NaNO_2 + CO_2 + Na_2SO_4$
105. $Cr_2O_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2CrO_4 + NaNO_2 + CO_2$
106. $Si + HNO_3 + HF = H_2SiF_6 + NO$
107. $SO_2 + SnCl_2 + HCl = SnS_2 + H_2SnCl_6$
108. $KMnO_4 + KCl + H_2SO_4 = MnSO_4 + Cl_2 + K_2SO_4$

109. $K_2Cr_2O_7 + SO_2 + H_2SO_4 = KCr(SO_4)_2$
110. $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl = SnCl_4 + CrCl_3 + KCl$
111. $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 = S + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$
112. $K_2Cr_2O_7 + KNO_2 + HNO_3 = KNO_3 + Cr(NO_3)_3$
113. $MnO_2 + Br_2 + KOH = K_2MnO_4 + KBr$
114. $NaCrO_2 + Cl_2 + NaOH = Na_2CrO_4 + NaCl$
115. $Bi_2O_3 + Br_2 + KOH = KBiO_3 + KBr$
116. $KJ + KNO_2 + H_2SO_4 = J_2 + NO + K_2SO_4$
117. $Cr_2(SO_4)_3 + K_3Fe(CN)_6 + KOH = K_2CrO_4 + K_4Fe(CN)_6 + K_2SO_4$
118. $SnO_2 + Na_2CO_3 + S = Na_2SnS_3 + SO_2 + CO_2$
119. $As_2S_3 + NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_3AsO_4 + NaNO_2 + CO_2 + Na_2SO_4$
120. $SO_2 + J_2 = H_2SO_4 + HJ$
121. $S + Br_2 = H_2SO_4 + HBr$
122. $P + HNO_3 = H_3PO_4 + NO$
123. $HClO_4 + SO_2 = HCl + H_2SO_4$
124. $As_2O_3 + HNO_3 = H_3AsO_4 + N_2O_3$
125. $As_2O_3 + J_2 = H_3AsO_4 + HJ$
126. $KJ + Br_2 = HJO_3 + KBr + HBr$
127. $J_2 + Cl_2 = HJO_3 + HCl$
128. $SO_2 + HNO_3 = H_2SO_4 + NO$
129. $P + Br_2 = H_3PO_4 + HBr$
130. $KMnO_4 + SO_2 = MnSO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4$
131. $KMnO_4 + MnSO_4 = MnO_2 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
132. $CrCl_3 + Cl_2 = CrO_2Cl_2 + HCl$
133. $VOCl_2 + FeCl_3 = VO_2Cl + FeCl_2 + HCl$
134. $VOSO_4 + HNO_3 = (VO_2)_2SO_4 + NO + H_2SO_4$
135. $VOSO_4 + KMnO_4 = H_3VO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
136. $VOSO_4 + K_2Cr_2O_7 = H_3VO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
137. $U(SO_4)_2 + KMnO_4 = UO_2SO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4 + KHSO_4$
138. $Cr_2(SO_4)_3 + KMnO_4 = H_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2MnO_3 + H_2SO_4$
139. $SnS_2 + HNO_3 = H_2SnO_3 + NO + S$
140. $As_2S_5 + HNO_3 = H_3AsO_4 + NO + S$
141. $As_2S_5 + HNO_3 = H_3AsO_4 + NO + H_2SO_4$
142. $AgSCN + HNO_3 = Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO_2 + NO$
143. $Fe + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO$
144. $U + HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + NO$
145. $Ag + HNO_3 = AgNO_3 + NO$
146. $Hg + HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + NO$
147. $Cr_4C_3 + HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + NO + CO_2$
148. $Fe_3P + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + H_3PO_4 + NO$
149. $Zn + HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + N_2O$
150. $KJ + HNO_3 = J_2 + NO + KNO_3$

151. $Cu_2O + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO$
152. $CrO_3 + HCl = CrCl_3 + Cl_2$
153. $MnO_2 + HCl = MnCl_2 + Cl_2$
154. $KMnO_4 + HCl = KCl + MnCl_2 + Cl_2$
155. $Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2$
156. $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2S$
157. $Al + H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + SO_2$
158. $Be + HNO_3 = Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3$
159. $Al + HNO_3 = Al(NO_3)_3 + NH_4NO_3$
160. $Fe(NO_3)_2 + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO$
161. $Ag_2S + HNO_3 = AgNO_3 + S + NO$
162. $PbS + HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + S + NO$
163. $Cu_2S + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO + S$
164. $UO_2 + HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + NO$
165. $U_3O_8 + HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + NO$
166. $Bi_2O_5 + HCl = BiCl_3 + Cl_2$
167. $NaVO_3 + HCl = VOCl_2 + Cl_2 + NaCl$
168. $CuJ_2 = CuJ + J_2$
169. $HClO_3 = Cl_2O + HClO_4$
170. $Sb_2S_5 + HCl = SbCl_3 + S + H_2S$
171. $Fe(OH)_2 + O_2 = Fe(OH)_3$
172. $PbS + H_2O_2 = PbSO_4$
173. $NaCrO_2 + H_2O_2 + NaOH = Na_2CrO_4$
174. $NaVO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 = HVO_4 + Na_2SO_4$
175. $(VO)_2(SO_4)_3 + H_2O_2 = (VO_2)_2(SO_4)_3$
176. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 = H_2Cr_2O_{12} + (NH_4)_2SO_4$
177. $SnS + H_2O_2 + NaOH = Na_2SnS_3 + Na_2Sn(OH)_6$
178. $As_2S_3 + NH_4OH + H_2O_2 = (NH_4)_3AsO_4 + (NH_4)_2SO_4$
179. $H_2MnO_3 + H_2O_2 + HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + O_2$
180. $PbO_2 + HNO_3 + H_2O_2 = Pb(NO_3)_2 + O_2$
181. $B + Na_2O_2 = NaBO_2 + Na_2O$
182. $Bi_2O_3 + Na_2O_2 = NaBiO_3 + Na_2O$
183. $Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + NaJ$
184. $As + NaOCl = NaCl + H_3AsO_4$
185. $Cr(OH)_3 + NaOCl + Na_2CO_3 = Na_2CrO_4 + CO_2 + NaCl$
186. $Ni(OH)_2 + NaOCl = Ni(OH)_3 + NaCl$
187. $Br_2 + HOCl = HBrO_3 + HCl$
188. $Cr_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$
189. $H_2MnO_3 + K_2S_2O_8 = HMnO_4 + K_2SO_4 + H_2SO_4$
190. $KMnO_4 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + K_2SO_4 + CO_2$
191. $K_2Cr_2O_7 + CH_3CH_2OH + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + CH_3CHO + K_2SO_4$
192. $FeS + HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + NO$
193. $K_3Co(NO_2)_6 + KJ + HCl = KCl + CoCl_2 + NO + J_2$
194. $K_3Co(NO_2)_6 + KMnO_4 + H_2SO_4 = CoSO_4 + KNO_3 + HNO_3 + MnSO_4$

195. $U(SO_4)_2 + KMnO_4 = KHSO_4 + MnSO_4 + H_2SO_4 + UO_2SO_4$

196. $Mo_2O_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = MoO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4$

197. $Mo_{24}O_{37} + KMnO_4 + H_2SO_4 = MoO_3 + K_2SO_4 + MnSO_4$

198. $Mn(NO_3)_2 + NaBiO_3 + HNO_3 = NaNO_3 + Bi(NO_3)_3 + HMnO_4$

199. $MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + CO_2$

200. $Mn(NO_3)_2 + (NH_4)_2S_2O_8 = HMnO_4 + (NH_4)_2SO_4 + HNO_3 + H_2SO_4$

201. Fosforit saadakse trikaltsiumfosfaadi kuumutamisel ränidioksüüdi ja söega. Koostada reaktsioonivõrrand, kui kõrvalproduktidena tekivad kaltsiumsilikaat ja süsinikoksüüd.

202. Tsingi käsitlemisel teatud kontsentratsioonilise lämmastikhappega tekivad tsinknitraat, vesi ja gaasid dilämmastikoksüüd ja lämmastikoksüüd moolvahekorras 5:3. Koostada reaktsiooni brutovõrrand.

203. Tina käsitlemisel lämmastikhappega tekib metatinahape (H_2SnO_3), vesi ja gaasid lämmastikoksüüd ja lämmastikdioksüüd mahulises vahekorras 3:8. Koostada reaktsiooni brutovõrrand.

IOONVÕRRANDID

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

Näide 12. Leida koefitsiendid reaktsioonile, mis toimub kaaliumpermanganaadi ja kaaliumsulfiidi vahel väävelhappelises keskkonnas.

Selles reaktsioonis reageerivad permanganaat-ioonid sulfiidioonidega.

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

Selle võrrandi koefitsiente leiame analoogiliselt eelnevatele näidetele.

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

Siit näeme, et reaktsiooni põhikoefitsiendid on 2 ja 5.

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

Järgnevalt vaatleme võrrandit elektrilisest seisukohast. Näeme, et elektriliseks võrdsustamiseks on võrrandi vasakule poolele vaja liita 16 positiivset iooni, mida saame 16 vesinik-iooni lisamisega. Sellest selgub, et reaktsioon kulgeb hapus keskkonnas ja võrrand lõplikul kujul on:

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

Näide 13. Leida koefitsiendid alljärgnevale leelises keskkonnas kulgevale reaktsiooni võrrandile:

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

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

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

Vaadeldes reaktsiooni võrrandit elektrilisest seisukohast näeme, et võrrandi vasakule poolele on vaja liita 8 negatiivset iooni, mida saame 8 hüdroksüül-iooni lisamisega ja võrrand lõplikul kujul on:

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

Näide 14. Leida koefitsiendid alljärgnevale reaktsiooni võrrandile:

$$AsO_3^{3-} + J_2 = AsO_4^{3-} + J^-$$

$$\begin{array}{l} \overset{+3}{As} - 2e^- = \overset{+5}{As} \quad | \cdot 1 \\ \overset{0}{J_2} + 2e^- = 2\overset{-1}{J^-} \quad | \cdot 1 \end{array}$$

$$AsO_3^{3-} + J_2 = AsO_4^{3-} + 2J^-$$

Laengute tasakaalustamiseks tuleks kas võrrandi vasakule poolele liita 2 hüdroksüül-iooni või paremale poolele 2 vesinik-iooni. Hüdroksüül-ioone liita ei saa, sest hüdroksüül-ioonid reageerivad joodiga:

$$J_2 + 2OH^- = JO^- + J^- + H_2O$$

Seetõttu peab reaktsioonil tekkima 2 vesinik-iooni ja reaktsioonist võtab osa üks mool vett. Et reaktsioon kulgeks täielikult paremale, selleks on vaja kõrvaldada vesinik-ioonid. Seda saavutatakse naatriumvesinikkarbonaadi lisamisega.

$$AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2J^- + 2H^+$$

Näide 15. Leida koefitsiendid alljärgnevale hapus keskkonnas kulgevale reaktsiooni võrrandile.

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

Antud võrrandit saame lahendada väävli keskmise valentsi kaudu.

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

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

Võrdsustades laenguid, saame:

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

ÜLESANDED

204. $NO_2^- + J^- = J_2 + NO$
205. $S^{2-} + J_2 = S + J^-$
206. $Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$
207. $Ti^{4+} + Al = Ti^{3+} + Al^{3+}$
208. $(SbCl_6)^- + J^- = Sb^{3+} + J_2 + Cl^-$
209. $Br^- + S_2O_8^{2-} = Br_2 + SO_4^{2-}$
210. $Sn^{2+} + Hg^{2+} = Sn^{4+} + Hg^+$
211. $Cu^{2+} + J^- = Cu^+ + J_2$
212. $Sb^{5+} + Fe = Sb + Fe^{2+}$
213. $Fe(CN)_6^{4-} + J_2 = Fe(CN)_6^{3-} + J^-$
214. $Au^{3+} + Fe^{2+} = Au + Fe^{3+}$
215. $JO_3^- + J^- = J_2$
216. $Cr^{3+} + BiO_3^- = Cr_2O_7^{2-} + Bi^{3+}$
217. $Cr_2O_7^{2-} + Cl^- = Cr^{3+} + Cl_2$
218. $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} = Cr^{3+} + Fe^{3+}$
219. $Cr_2O_7^{2-} + S^{2-} = Cr^{3+} + S$
220. $VO_2^+ + HS^- = VO^{2+} + S$
221. $VO_3^- + SO_2 = VO^{2+} + SO_4^{2-}$
222. $Fe^{2+} + PbO_2 = Fe^{3+} + Pb^{2+}$
223. $Sb^{3+} + Cr_2O_7^{2-} = SbO_2^+ + Cr^{3+}$
224. $Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} = Sn^{4+} + Cr^{3+}$
225. $ClO_3^- + Zn = Cl^- + Zn^{2+}$
226. $AsO_4^{3-} + J^- = AsO_3^{3-} + J_2$
227. $AsO_4^{3-} + S^{2-} = AsO_3^{3-} + S$
228. $AsO_3^{3-} + Zn = AsH_3 + Zn^{2+}$
229. $SO_4^{2-} + Zn = S^{2-} + Zn^{2+}$
230. $Cu + NO_3^- = Cu^{2+} + NO$
231. $H_2Sb_2O_7^{2-} + J^- = Sb^{3+} + J_2$
232. $MnO_4^- + Sb^{3+} = Mn^{2+} + Sb^{5+}$

233. $VO_3^- + J^- = V^{4+} + J_2$
234. $Zn + MoO_4^{2-} = Zn^{2+} + Mo^{3+}$
235. $Fe(CN)_6^{4-} + MnO_4^- = Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+}$
236. $CuS + NO_3^- = Cu^{2+} + S + NO$
237. $HS^- + SO_3^{2-} = S$
238. $U_3O_8 + NO_3^- = UO_2^{2+} + NO$
239. $MnO_4^- + Cl^- = Mn^{2+} + Cl_2$
240. $Pb_3O_4 + Cl^- = Pb^{2+} + Cl_2$
241. $TiO_3^{2-} + Zn = Ti^{3+} + Zn^{2+}$
242. $MnO_4^- + Mn^{2+} = MnO_2$
243. $MnO_4^- + U^{4+} = Mn^{2+} + UO_2^{2+}$
244. $Mn^{2+} + H_2O_2 = H_2MnO_3$
245. $Cr^{3+} + H_2O_2 = CrO_4^{2-}$
246. $Cr^{3+} + Br_2 = CrO_4^{2-} + Br^-$
247. $MnO_4^- + HCHO = MnO_4^{2-} + HCOOH$
248. $S_3O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$
249. $S_4O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$
250. $S_5O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$
251. $S_6O_6^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$
252. $S_2O_3^{2-} + Cl_2 = SO_4^{2-} + Cl^-$
253. $S_2O_6^{2-} + Br_2 = SO_4^{2-} + Br^-$
254. $Bi^{3+} + SnO_2^{2-} = Bi + SnO_3^{2-}$
255. $Mn^{2+} + BiO_3^- = MnO_4^- + Bi^{3+}$
256. $PbO_2 + H_2O_2 = Pb^{2+} + O_2$
257. $Au^{3+} + H_2O_2 = Au + O_2$
258. $Cr_2O_7^{2-} + H_2O_2 = Cr^{3+} + O_2$
259. $MnO_4^- + H_2O_2 = Mn^{2+} + O_2$
260. $Fe(CN)_6^{3-} + H_2O_2 = Fe(CN)_6^{4-} + O_2$
261. $MnO_4^- + NO_2^- = Mn^{2+} + NO_3^-$
262. $UO_2^{2+} + C_2H_5OH = U^{4+} + CH_3CHO$
263. $Cr^{3+} + S_2O_8^{2-} + H_2O = Cr_2O_7^{2-} + SO_4^{2-}$
264. $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + H_2O = MnO_4^- + SO_4^{2-}$
265. $Mn^{2+} + ClO_3^- + H_2O = MnO_2 + Cl_2$
266. $J_2 + HSO_3^- + H_2O = J^- + SO_4^{2-}$
267. $S^{2-} + Cl_2 + H_2O = SO_4^{2-} + Cl^-$
268. $Zn + NO_3^- = NH_3 + ZnO_2^{2-}$
269. $Al + NO_3^- = NH_3 + AlO_2^-$

270. $ClO_3^- + SO_3^{2-} = Cl^- + SO_4^{2-}$

271. $ClO_3^- + NO_2^- = Cl^- + NO_3^-$

272. $NH_4^+ + NO_2^- = N_2$

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. $SCN^- + NO_3^- = CO_2 + SO_4^{2-} + NO$

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

281. $S_4O_6^{2-} + MnO_4^- = SO_4^{2-} + MnO_2$

282. $S_6O_6^{2-} + MnO_4^- = SO_4^{2-} + MnO_2$

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

284. $J_2 = J^- + JO^-$

285. $MnO^{2+} + JO_4^- + H_2O = MnO_4^- + JO_3^-$

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

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

288. $MnO_4^- + J^- = Mn^{2+} + J_2$

289. $H_2O_2 + J^- = J_2$

V PEATÜKK

KEEMILISEST REAKTSIOONIST OSAVÕTVATE AINETE KAALULISTE HULKADE ARVUTAMINE

Keemilisest reaktsioonist osavõtvate ainete kaaluliste hulkade arvutamise aluseks on keemilise reaktsiooni võrrand. Keemilise reaktsiooni võrrandis olevad koefitsiendid näitavad reageerivate ainete moolvahekordi.

Praktiliselt keemiliste protsesside läbiviimisel esinevad mitmesugused kaod, mistõttu saadava produkti hulk on väiksem teoreetiliselt arvutatud hulgast. Keemiliste protsesside kulgemise täielikkust iseloomustab protsessi s a a g i s, mille arvutamine toimub alljärgneva võrrandi järgi:

$$\text{Saagis } \%\text{-des} = \frac{\text{tegelikult saadud aine hulk} \cdot 100}{\text{teoreetiliselt võimalik hulk}} \qquad (4)$$

Keemilise reaktsiooni alusel aine hulga arvutamine on analoogiline ptk. II näidatud arvutamisele.

Näide 1. Mitu grammi alumiiniumi on vaja võtta, et soolhappe toimel alumiiniumisse saada 5 g vesinikku, kui protsessil esinev kadu on 10%?

Reaktsiooni võrrand:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2$$

Kuna tavalised gaasid on kaheaatomilised, siis kirjutatakse neid võrrandis H_2, N_2, O_2 jne.

Võrrandist näeme, et kolme mooli vesiniku saamiseks on vaja võtta kaks g-aatomit alumiiniumi, seega ühe mooli vesiniku saamiseks on vaja võtta $\frac{2}{3}$ g-aatomit alumiiniumi.

Vesiniku moolide arv:

$$\frac{5}{H_2}.$$

Alumiiniumi g-aatomite arv:

$$\frac{5 \cdot 2}{H_2 \cdot 3}.$$

Alumiiniumi kaal:

$$\frac{5 \cdot 2 \cdot Al}{H_2 \cdot 3}\ g.$$

Kuna protsessil esinev kadu on 10%, siis protsessi saagis on 90%. Seega nõutava hulga vesiniku saamiseks tuleb alumiiniumi rohkem võtta:

$$\frac{5 \cdot 2 \cdot Al \cdot 100}{H_2 \cdot 3 \cdot 90} = \frac{5 \cdot 2 \cdot 27 \cdot 100}{2 \cdot 3 \cdot 90} = 50\ g.$$

Alumiiniumi tuleb võtta 50 grammi.

Näide 2. Mitu grammi magneesiumkarbonaati ja mitu milliliitrit 18%-list soolhapet erikaaluga 1,088 tuleb võtta 20,33 g magneesiumkloriidheksahüdraadi saamiseks?

Reaktsiooni võrrand:

$$MgCO_3 + 2HCl + 5H_2O = MgCl_2 \cdot 6H_2O + CO_2$$

Võrrandist, samuti ka $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ valemist näeme, et ühe mooli magneesiumkloriidheksahüdraadi saamiseks on vaja võtta üks mool magneesiumkarbonaati ja kaks mooli kloorvesinikku.

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ moolide arv, mis võrdub vajaliku $MgCO_3$ moolide arvuga:

$$\frac{20{,}33}{MgCl_2 \cdot 6H_2O}.$$

$MgCO_3$ kaal:

$$\frac{20{,}33 \cdot MgCO_3}{MgCl_2 \cdot 6H_2O} = \frac{20{,}33 \cdot 84{,}3}{203{,}3} = 8{,}43\ g.$$

Vajaliku HCl moolide arv:

$$\frac{20{,}33 \cdot 2}{MgCl_2 \cdot 6H_2O}.$$

HCl kaal:

$$\frac{20{,}33 \cdot 2 \cdot HCl}{MgCl_2 \cdot 6H_2O}\ g.$$

18%-lise HCl kaal:

$$\frac{20{,}33 \cdot 2 \cdot HCl \cdot 100}{MgCl_2 \cdot 6H_2O \cdot 18}\ g.$$

18%-lise HCl maht:

$$\frac{20{,}33 \cdot 2 \cdot HCl \cdot 100}{MgCl_2 \cdot 6H_2O \cdot 18 \cdot 1{,}088} = \frac{20{,}33 \cdot 2 \cdot 36{,}5 \cdot 100}{203{,}3 \cdot 18 \cdot 1{,}088} = 37{,}3\ ml.$$

20,33 g magneesiumkloriidheksahüdraadi saamiseks tuleb võtta 8,43 g magneesiumkarbonaati ja 37,3 ml soolhapet.

Tegelikul lahendamisel me muidugi ei kirjuta ülaltoodud võrrandeid mitu korda välja, vaid kirjutame otseselt, loogilise mõtlemise tulemusena, lõppvõrrandi.

Näide 3. Mitu kilogrammi joodi võib saada 2 m^3 mineraalveest erikaaluga 1,005, mis sisaldab 0,3% naatriumjodiidi ja 0,01% kaaliumjodiidi, kui kaod protsessil on 30%?

NaJ kg-moolide arv:

$$\frac{2000 \cdot 1{,}005 \cdot 0{,}3}{NaJ \cdot 100}.$$

KJ kg-moolide arv:

$$\frac{2000 \cdot 1{,}005 \cdot 0{,}01}{KJ \cdot 100}.$$

NaJ ja KJ valemitest näeme, et nende kg-moolide arv võrdub joodi kg-aatomite arvuga, seega joodi kg-aatomite arv:

$$\left(\frac{0{,}3}{NaJ} + \frac{0{,}01}{KJ}\right) \cdot \frac{2000 \cdot 1{,}005}{100}.$$

Joodi kaal:

$$\left(\frac{0{,}3}{NaJ} + \frac{0{,}01}{KJ}\right) \cdot \frac{2000 \cdot 1{,}005 \cdot J}{100} \text{ kg}.$$

Kuna protsessil läheb ainest kaduma 30%, siis saagis on 70%, seega saadava joodi kaal:

$$\left(\frac{0{,}3}{NaJ} + \frac{0{,}01}{KJ}\right) \cdot \frac{2000 \cdot 1{,}005 \cdot J \cdot 70}{100 \cdot 100} \text{ kg}.$$

Asendades võrrandis olevad sümbolid vastavate aatom- ja molekulkaaludega, saame võrrandi lahendiks 3,68 kg.

Antud mineraalveest võib saada 3,68 kg joodi.

Näide 4. Väävelvesinikku saadakse raud(II)-sulfiidi ja soolhappe vastastikusel reageerimisel. Mitu grammi raud(II)-sulfiidi ja mitu milliliitrit 15%-list soolhapet erikaaluga 1,075 on vaja võtta, et tekkinud väävelvesinik sadestaks 250 g 12%-lisest antimon(III)-kloriidi lahusest välja kogu antimoni antimon(III)-sulfiidina? Raud(II)-sulfiid sisaldab lisandeid 15%, soolhapet tuleb võtta 40%-lise liiaga ja väävelvesinikust läheb kaduma 35%.

Reaktsioonide võrrandid:

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

Viimases reaktsioonis vajaliku kolme mooli väävelvesiniku saamiseks tuleb esimest võrrandit korrutada kolmega:

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

Viimastest võrranditest näeme, et ühe mooli $SbCl_3$-le on vaja 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.

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

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

$SbCl_3$ kaal:

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

$SbCl_3$ moolide arv:

$$\frac{250 \cdot 12}{SbCl_3 \cdot 100}.$$

FeS moolide arv:

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

FeS kaal:

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

Kuna võetud raud(II)-sulfiid sisaldab lisandeid 15%, siis raud(II)-sulfiidi sisaldab ta 85%, seega FeS kaal:

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

Et väävelvesiniku kadu on 35%, siis väävelvesiniku saagis on 65%. Seetõttu tuleb FeS võtta rohkem. FeS kaal:

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

HCl moolide arv:

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

HCl kaal:

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

Soolhapet tuleb võtta 40%-lise liiaga, s. t. 140%, seega HCl kaal:

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl \cdot \mathbf{140}}{SbCl_3 \cdot 100 \cdot \mathbf{100}}\ \text{g}.$$

15%-lise HCl kaal:

$$\frac{250 \cdot 12 \cdot 3 \cdot HCl \cdot 140 \cdot \mathbf{100}}{SbCl_3 \cdot 100 \cdot 100 \cdot \mathbf{15}}\ \text{g}.$$

HCl maht:

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

Arvestades väävelvesiniku kaoga tuleb soolhapet võtta rohkem. HCl maht:

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

Nõutava hulga väävelvesiniku saamiseks on vaja võtta 31,4 g raud(II)-sulfiidi ja 192 ml soolhapet.

Näide 5. Naatriumkarbonaadi ja kaltsiumhüdroksüüdi vastastikusel reageerimisel saadakse naatriumhüdroksüüdi. 150 kg 92%-lisest naatriumkarbonaadist saadi kaltsiumhüdroksüüdi toimel 120 kg 71%-list naatriumhüdroksüüdi. Leida protsessi saagis.

Reaktsiooni võrrand:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$$

Võrrandist näeme, et ühest moolist naatriumkarbonaadist saab 2 mooli naatriumhüdroksüüdi. Teoreetiliselt on võimalik naatriumhüdroksüüdi saada:

$$\frac{150 \cdot 92 \cdot 2 \cdot NaOH}{Na_2CO_3 \cdot 100}\ \text{kg}.$$

Saagis:

$$\frac{120 \cdot 71 \cdot Na_2CO_3 \cdot 100 \cdot 100}{150 \cdot 92 \cdot 2 \cdot NaOH \cdot 100} = \frac{120 \cdot 71 \cdot 106 \cdot 100 \cdot 100}{150 \cdot 92 \cdot 2 \cdot 40 \cdot 100} = 81{,}8\ \%.$$

ÜLESANDED

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

291. Vask(II)-oksüüdi redutseerimisel vesinikuga tekkis 1,5 mooli vett. Mitu grammi vaske tekkis sellel protsessil?

292. Mitu mooli vesinikku kulub 22,36 g raud(III)-oksüüdi redutseerimiseks rauaks?

293. Mitu grammi tsinki on vaja lisada 50 g 36%-lisele soolhappele tinutusvedeliku (tsinkkloriidi) saamiseks?

294. Mineraal sisaldab 72% elavhõbe(II)-sulfiidi. Mitu grammi mineraali tuleb võtta 150 g elavhõbeda saamiseks, kui saagis on 65%?

295. Fosfor(III)-kloriidi reageerimisel klooriga saadakse fosfor(V)-kloriid. Mitu grammi kloori reageerib 50 g fosfor(III)-kloriidiga selliel reaktsioonil?

296. Mitu kilogrammi ammooniumsulfaati on vaja võtta 3 kg 22%-lise ammoniaagi vesilahuse saamiseks?

297. Mitu tonni 92%-lise süsiniku sisaldusega koksi on vaja võtta 250 tonni 40%-lise raud(II,III)-oksüüdi sisaldusega rauamaagi redutseerimiseks rauaks, kui süsiniku kadu protsessil on 28%? Sellel protsessil toimib redutseerijana süsinikoksüüd.

298. Mitu grammi fosforit ja mitu milliliitrit 63%-list lämmastikhapet erikaaluga 1,39 on vaja võtta 200 g ortofosforhappe saamiseks, kui lämmastikhape redutseerub lämmastikoksüüdiks ja lämmastikhapet on vaja võtta 50%-lise liiaga?

299. Naatriumvesinikkarbonaati võib saada süsinikdioksüüdi juhtimisel niiskesse soodasse. Mitu kilogrammi soodat, vett ja süsinikdioksüüdi on vaja võtta 100 kg naatriumvesinikkarbonaadi saamiseks, kui süsinikdioksüüdi kadu protsessil on 36%?

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

301. Kui palju on vaja võtta 60 g vask(II)-sulfaatpentahüdraadi saamiseks vaske ja 85%-list väävelhapet, kui protsessi saagis on 98%? Reaktsioonil eraldub vääveldioksüüd.

302. Mitu kilogrammi 95%-list mangaandioksüüdi ja 20%-list soolhapet on vaja võtta 2 kg kloori saamiseks, kui reaktsioonil esinev kadu on 22%?

303. Kui palju magneesiumoksüüdi, 28%-list soolhapet ja vett (lisaks happes sisalduvale ja reaktsioonil tekkivale veele) on vaja võtta, et saada 120 g 22%-list magneesiumkloriidi lahust?

304. Kui palju 36%-list soolhapet, tina ja vett (lisaks happes olevale veele) on vaja võtta, et saada 200 g 40%-list tina(II)-kloriidi lahust?

305. 2,5 g naatriumi reageeris 25 g veega. Leida tekkinud naatriumhüdroksüüdi lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides.

306. Mitu grammi kaaliumi ja vett peame võtma, et saada 50 g 25%-list kaaliumhüdroksüüdi lahust?

307. Vask(II)-sulfiidi reageerimisel lämmastikhappega tekib vask(II)-nitraat, lämmastikoksüüd ja vaba väävel. Mitu grammi 63%-list lämmastikhapet (võetuna 25%-lise liiaga) reageerib 25 g vask(II)-sulfiidiga?

308. Rasvadest saadakse leeliste toimel seepe. Näiteks:

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

glütseriin seep

Kui palju naatriumhüdroksüüdi kulub 1 kg rasva seebistamiseks (naatriumhüdroksüüdi tuleb võtta $^1/_{30}$ osa rohkem teoreetiliselt vajalikust hulgast) ja kui palju saab 30%-lise vee sisaldusega seepi?

309. 10 g terase põletamisel hapnikus saadi 220 mg süsinikdioksüüdi. Leida süsiniku protsentuaalne sisaldus terases.

310. 152 g naatriumkarbonaadi ja naatriumvesinikkarbonaadi segu kuumutusjääk kaalus 139 g. Leida naatriumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus segus.

311. Mitu milliliitrit broomvett (100 ml lahust sisaldab 3,2 g broomi) on vaja võtta 0,5000 g raud(II)-kloriidtetrahüdraadi oksüdeerimiseks?

312. Mitu milliliitrit 63%-list lämmastikhapet erikaaluga 1,39 on vaja võtta 0,5000 g raud(II)-sulfaatpentahüdraadi oksüdeerimiseks, kui lämmastik redutseerub lämmastikoksüüdiks?

313. Mitu grammi 4%-list ammooniumoksalaadi lahust tuleb võtta, et 0,5265 g lubjast, mis sisaldab 42,7% kaltsiumoksüüdi, sadestada kaltsium-ioonid kaltsiumoksalaadina? Ammooniumoksalaati on vaja võtta 24%-lise liiaga.

314. Mitu milliliitrit 8,0%-list baariumkloriidi lahust erikaaluga 1,07 on vaja võtta, et 150 ml lahusest erikaaluga 1,01, mis sisaldab 0,3200 g alumiiniumsulfaat-18-hüdraati välja sadestada sulfaat-ioonid baariumsulfaadina. Baariumkloriidi on vaja võtta 5%-lise liiaga.

315. 100 kg naatriumkloriidist saadi 80 kg naatriumkarbonaati. Leida protsessi saagis.

316. 0,2 kg alumiiniumoksüüdist saadi 1,6 kg kaaliumalumiiniumsulfaatdodekahüdraati. Leida protsessi saagis.

317. 320 g püriidist, mis sisaldab 45% väävlit, saadi 397 g 98%-list väävelhapet. Leida protsessi saagis.

318. Mitme protsendiline on tehniline pliidioksüüd, kui 5,0481 g pliidioksüüdi käsitlemisel oksaalhappega tekkis 1,7204 g süsinikdioksüüdi? Pliidioksüüd redutseerub oksaalhappe toimel kahevalentseks.

319. Mitme protsendiline on tehniline mangaandioksüüd, kui 1,5042 g selle oksüüdi käsitlemisel 36%-lise soolhappega tekkis 1,0644 g kloori?

320. 250 g lahusest, sisaldades 0,5 g kaadmiumsulfaati, on vaja kaadmium-ioonid sadestada kaadmiumsulfiidina. Mitu grammi 80%-list raud(II)-sulfiidi ja 30%-list soolhapet on vaja võtta nõutava hulga väävelvesiniku saamiseks, kui väävelvesiniku kadu on 30%?

321. 0,25 g naatriumkarbonaadi täielikuks neutraliseerimiseks kulus 15,2 ml väävelhapet erikaaluga 1,008. Mitme protsendiline oli väävelhape?

322. Mitme protsendiline peab olema väävelhape, et tema toimel naatriumnitraadist saada 63%-line lämmastikhape, kui vett juurde ei lisata? Reaktsioonil tekkiv naatriumvesiniksulfaat seob ühe mooli vett.

323. Kui palju tsinkkloriidi võib saada 50 g 36%-lise soolhappe toimel 16 g tsinki? Mitme protsendiline tsinkkloriidi lahus tekib?

324. Kui palju alumiiniumkloriidheksahüdraati võib saada 120 g 36%-lise soolhappe toimel 25 g alumiiniumhüdroksüüdisse?

325. Mitu grammi alumiiniumipulbrit, 30%-lises ülehulgas, on vaja võtta, et aluminotermilisel reaktsioonil saada 50 g mangaandioksüüdist mangaani?

326. Mitu grammi naatriumkloriidi võib saada 50 g naatriumhüdroksüüdi käsitlemisel 120 g 36,5%-lise soolhappega?

327. 50 g naatriumkarbonaadile lisati 100 g 20%-list soolhapet ja saadud segu aurutati kuivaks. Leida kuivjäägi kaal.

VI PEATÜKK

GAASID

a. Gaaside põhiseadusi

Gaas on aine selline agregaatolek, milles gaasi molekulid täidavad ühtlaselt kogu nende kasutuses olevat ruumala. Gaasi molekulide vahelised tungid on väga väikesed, mistõttu gaasi molekulid on alatises kiires ja korrapäratus liikumises. Sellist gaasi, milles gaasi molekulide vahel ei valitse mingeid tunge ja mille molekulid ei võta enda alla mingit ruumala, nimetatakse ideaalgaasiks. Tegelikult esinevates gaasides, nn. reaalgaasides, on olemas tungid gaasi molekulide vahel, samuti omavad gaasi molekulid ruumala. Kui gaasi tingimused ei erine palju normaalsest, s. t. 0° C ja 760 torri, siis erinevus ideaalgaasi ja reaalgaasi vahel on väike. Erinevus on seda väiksem, mida madalam on gaasi rõhk ja mida kõrgem on temperatuur. Selles peatükis esinevad seadused on kehtivad ideaalgaasile.

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

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}. \qquad (5)$$

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

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

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}. \qquad (6)$$

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

Tõstes jääval rõhul gaasi temperatuuri 1°C võrra, paisub gaas $\frac{1}{273}$ võrra oma algruumalast.

$$V = V_0\left(1 + \frac{1}{273}t\right).$$

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

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}. \tag{7}$$

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

$$P = P_0\left(1 + \frac{1}{273}t\right).$$

Absoluutne temperatuur: temperatuuri —273° C (täpsemini —273,16±0,01° C) nimetatakse absoluutseks nullpunktiks.

Temperatuuri, mille algpunktiks on absoluutne null ja temperatuuri astmiku kraad võetakse võrdseks Celsiuse kraadiga, nimetatakse absoluutseks temperatuuriks.

Sellist astmikku nimetatakse Kelvini astmikuks (°K). Kui t° C tähistame Celsiuse kraade, siis absoluutne temperatuur $T = 273 + t(°K)$.

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

Avogadro arv: ühes moolis on $6{,}02 \cdot 10^{23}$ molekuli. **Ühe mooli gaasi maht normaaltingimustel on 22,4 liitrit.**

Kui muutuvad gaasi rõhk ja temperatuur, siis arvutuste teostamisel kasutame Boyle-Mariotte'i — Gay-Lussaci ühendatud seadust.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}. \tag{8}$$

Eelnevast võrrandist näeme, et suhe $\frac{PV}{T}$ on konstantne. Seda konstanti tähistatakse tähega R ja nimetatakse universaalseks gaasi konstandiks.

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

$$PV = RT. \tag{9}$$

Saadud võrrandit nimetatakse Clapeyroni võrrandiks.

R arvuline väärtus sõltub valitud ühikutest. R, väljendatud ühe mooli gaasi kohta normaaltingimustel, omab alljärgnevaid väärtusi:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{760 \cdot 22414}{273{,}16} = 62\,400\,\frac{\text{cm}^3 \text{ torri}}{°K}.$$

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \cdot 22{,}4}{273} = 0{,}082\,\frac{l \text{ atm.}}{°K}.$$

Vabalt võetud gaasi mahu puhul on võrrandi kuju alljärgnev:

$$PV = nRT. \quad (10)$$

(n — gaasi moolide arv).

Asendanud võrrandis moolide arvu gaasi kaalu ja molekulkaalu kaudu, saame:

$$PV = \frac{g}{M}RT. \quad (11)$$

(g — gaasi kaal grammides).

Kui gaas on antud mahulistes ühikutes, siis moolide arvu leiame võrrandi järgi:

$$\text{moolide arv} = \frac{\text{gaasi maht (liitrites, n. t.)}}{22{,}4}. \quad (12)$$

b. Gaaside segud

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

$$P = p_1 + p_2 + p_3 \ldots \quad (13)$$

Olgu gaaside segus n_1 mooli gaasi A_1 osarõhuga p_1, n_2 mooli gaasi A_2 osarõhuga p_2 jne., siis

$$\begin{aligned} p_1V &= n_1RT, \\ p_2V &= n_2RT, \\ p_3V &= n_3RT \text{ jne.} \end{aligned} \quad (13^a)$$

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

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3 \ldots)RT. \quad (14)$$

Võrrandist (13ª) järgneb, et

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

$$\frac{p_1}{P} = \frac{n_1}{\Sigma n}, \quad (15)$$

$$\frac{p_2}{P} = \frac{n_2}{\Sigma n}.$$

Suhteline gaasi tihedus. *Ühe gaasi kindla ruumala kaalu suhet teise gaasi sama ruumala kaaluga võrdsetel tingimustel nimetatakse esimese gaasi tiheduseks teise gaasi suhtes.*

$$D = \frac{\text{gaasi A kaal}}{\text{gaasi B kaal}}. \quad (16)$$

Gaasi kaal võrdub moolide arvu ja molekulkaalu (M_A, M_B) korrutisega.

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

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

$$D_{vesinik} = \frac{M}{2}, \quad \text{siit } M = 2D_{vesinik}.$$

$$D_{õhk} = \frac{M}{29}, \quad \text{siit } M = 29D_{õhk}.$$

Gaasi molekulkaalu saame leida ka võrrandite (2) ja (12) koos lahendamisel.

$$\text{Gaasi molekulkaal} = \frac{\text{gaasi kaal} \cdot 22{,}4}{\text{gaasi maht } (l, \text{n. t.})}. \qquad (17)$$

c. Termiline dissotsiatsioon

Mõningate gaaside molekulkaal sõltub gaasi rõhust ning temperatuurist.

Näiteks dilämmastiktetroksüüdi (N_2O_4) molekulkaalu sõltuvus temperatuurist (ühe atmosfääri rõhul), arvutatud suhtelise tiheduse kaudu, on alljärgnev.

temp. (°C)	tihedus (vesiniku suhtes)	molekulkaal
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

Dilämmastiktetroksüüdi molekulkaalu vähenemist temperatuuri tõusul seletatakse N_2O_4 molekulide lagunemisega NO_2 molekulideks.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Selliseid temperatuuri tõusuga kaasnevaid nähteid nimetatakse termiliseks dissotsiatsiooniks.

Näiteks:

$$J_2 \rightleftarrows 2J$$

$$PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$$

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$$

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$$

$$2HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

Kuna viimasel juhul termilisel dissotsiatsioonil molekulide arv ei muutu, siis jääb ka gaasi suhteline tihedus (vastavalt ka gaasi molekulkaal) temperatuuri ja rõhu muutumisel konstantseks.

Vaatleme termilist dissotsiatsiooni näite puhul.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Dissotsiatsiooni suurust väljendatakse dissotsiatsiooniastme (α) kaudu.

D i s s o t s i a t s i o o n i a s t m e k s nimetatakse dissotsieerunud molekulide arvu suhet molekulide üldarvuga.

$$\alpha = \frac{\text{dissotsieerunud molekulide arv}}{\text{molekulide üldarv}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Vahel korrutatakse dissotsiatsiooniastet 100-ga, millega väljendatakse 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 $n_0 - \alpha n_0 = n_0(1-\alpha)$,
dissotsiatsioonil tekkinud NO_2 moolide arv on $2\alpha n_0$.

Tähistame dissotsiatsiooni tasakaalus moolide üldarvu n-ga, siis:

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

Tähistame dissotsieerumata N_2O_4 molekulkaalu M-ga ja tasakaalse süsteemi molekulkaalu M*-ga. Kuna gaasi kaal termilisel dissotsiatsioonil ei muutu, siis enne dissotsiatsiooni:

$$g = n_0 M$$

ja pärast dissotsiatsiooni:

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

$$\frac{M}{M^*} = 1+\alpha \text{ ja}$$

$$\alpha = \frac{M}{M^*} - 1 = \frac{M-M^*}{M^*}. \quad (19)$$

Märkides dissotsieerumata N_2O_4 suhtelise tiheduse D-ga ja tasakaalse süsteemi suhtelise tiheduse D*-ga, saame võrrandi tiheduste kaudu:

$$\alpha = \frac{D}{D^*} - 1 = \frac{D-D^*}{D^*}. \quad (20)$$

Clapeyroni võrrand omandab termilisel dissotsiatsioonil, kui ühest molekulist tekib kaks molekuli, alljärgneva kuju:

$$PV = nRT = n_0(1+\alpha)RT. \quad (21)$$

TARTU ÜLIKOOLI RAAMATUKOGU

Termilisel dissotsiatsioonil tekkinud gaaside osarõhud

Kuna termilisel dissotsiatsioonil temperatuuri tõusul suureneb dissotsiatsiooniaste, seega ka molekulide üldarv, siis suureneb ka gaasi segu üldrõhk.

Olgu meil gaasi segu üldrõhk P, ning 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 $2\alpha n_0$ ja

moolide üldine arv on $n_0(1+\alpha)$, siis,

teades, et gaaside rõhud suhtuvad nagu nende gaaside moolide arvud (võrrand 15), saame:

$$N_2O_4 \text{ osarõhk } p_1 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P.$$

$$NO_2 \text{ osarõhk } p_2 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P. \qquad (22)$$

Eespool toodud termilise dissotsiatsiooni võrrandites eeldati, et üks gaasi molekul dissotsieerus kaheks molekuliks. Üldjuhul, kui ühest molekulist tekib termilisel dissotsiatsioonil x molekuli, siis tasakaalses süsteemis on moolide arv alljärgnev:

algaine moolide arv	$n_0(1-\alpha)$,
dissotsiatsiooni produktide moolide arv	$n_0 x\alpha$,
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.

Näide 1. Gaasi maht —5° C ja 738 torri juures on 500 cm³. Leida gaasi maht normaaltingimustel.

Antud ülesannet saab lahendada kahel viisil.

A. Kasutame võrrandit:

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}, \text{ siit}$$

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T} = \frac{738 \cdot 500 \cdot 273}{760 \cdot 268} = 495 \text{ cm}^3.$$

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

Gaas tuleb temperatuurilt —5° C üle viia temperatuurile 0° C. Temperatuuri tõusmisel gaas paisub. Lähtetingimustel oleva gaasi maht tuleb korrutada temperatuurifaktoriga, mis antud juhul on suurem kui üks ja mille annab absoluutsete temperatuuride jagatis:

$$\frac{273}{273-5} = \frac{273}{268}.$$

UUDKUJU UTRAT
UUDKUTAMAAR

Gaas tuleb rõhult 738 torri üle viia rõhule 760 torri. Rõhu suurenemisel peab gaasi maht vähenema. Lähtetingimustel oleva gaasi maht tuleb korrutada rõhufaktoriga, mis antud juhul on väiksem kui üks ja mille annab rõhkude jagatis:

$$\frac{738}{760}.$$

Seega lähtetingimustel oleva gaasi maht tuleb korrutada temperatuuri ja rõhu faktoritega ning saame gaasi mahu ülesandes antud tingimustel.

$$V = \frac{500 \cdot 273 \cdot 738}{268 \cdot 760} = 495 \text{ cm}^3.$$

Näide 2. Veega täidetud gasomeetrisse koguti 2 liitrit gaasi tingimustel 14° C ja 750 torri. Leida kuiva gaasi maht normaaltingimustel. Veeauru osarõhk 14° C juures on 12 torri.

Daltoni seaduse järgi on kuiva gaasi rõhk $750 - 12 = 738$ torri. Lahendades ülesannet eelmise ülesande lahendi B järgi, saame:

$$\frac{2 \cdot (750-12) \cdot 273}{760 \cdot 287} = 1{,}85 \text{ liitrit.}$$

Näide 3. Leida 5 g süsinikdioksüüdi maht 20° C ja 770 torri juures.

A. Ülesannet saab lahendada Clapeyroni võrrandi abil, avaldades sealt V.

$$V = \frac{gRT}{MP} = \frac{5 \cdot 62\,400 \cdot 293}{44 \cdot 770} = 2700 \text{ cm}^3 = 2{,}7 \text{ liitrit.}$$

B. Mõtteliselt võime seda ülesannet lahendada alljärgnevalt. Leiame süsinikdioksüüdi moolide arvu:

$$\frac{5}{CO_2},$$

mille maht normaaltingimustel on:

$$\frac{5 \cdot 22{,}4}{CO_2} \text{ liitrit}$$

ja maht antud tingimustel on:

$$\frac{5 \cdot 22{,}4 \cdot 293 \cdot 760}{CO_2 \cdot 273 \cdot 770} = \frac{5 \cdot 22{,}4 \cdot 293 \cdot 760}{44 \cdot 273 \cdot 770} = 2{,}7 \text{ liitrit.}$$

Näide 4. Õhk sisaldab mahuprotsentides keskmiselt 0,03% süsinikdioksüüdi. Leida süsinikdioksüüdi kaal 1 m³ õhus, mis on tingimustel 25° C ja 780 torri.

A. Ülesannet saab lahendada Clapeyroni võrrandi abil, avaldades sealt g.

$$g = \frac{PVM}{RT} = \frac{780 \cdot 1\,000\,000 \cdot 3 \cdot 44}{62\,400 \cdot 298 \cdot 100 \cdot 100} = 0{,}55 \text{ grammi.}$$

B. Mõtteliselt võime seda ülesannet lahendada alljärgnevalt. Süsinikdioksüüdi maht antud tingimustel on:

$$\frac{1000 \cdot 3}{100 \cdot 100}\ l,$$

maht normaaltingimustel on:

$$\frac{1000 \cdot 3 \cdot 273 \cdot 780}{100 \cdot 100 \cdot 298 \cdot 760}\ l \text{ ning}$$

mille moolide arv:

$$\frac{1000 \cdot 3 \cdot 273 \cdot 780}{100 \cdot 100 \cdot 298 \cdot 760 \cdot 22{,}4} \text{ ja}$$

kaal:

$$\frac{1000 \cdot 3 \cdot 273 \cdot 780 \cdot CO_2}{100 \cdot 100 \cdot 298 \cdot 760 \cdot 22{,}4} = 0{,}55 \text{ g.}$$

Näide 5. Gaaside (süsinikoksüüdi ja süsinikdioksüüdi) segus on süsinikdioksüüdi osarõhk 290 torri. Milline on segus süsinikoksüüdi kontsentratsioon kaaluprotsentides, kui üldrõhk on 840 torri?

Kuna gaaside osarõhud suhtuvad teineteisesse nagu nende gaaside moolide arvud, siis

$$\frac{n}{\Sigma n} = \frac{p}{P} = \frac{290}{840} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{CO}} = 0{,}345.$$

Eelnevast järeldub, et ühes moolis gaaside segus on 0,345 mooli süsinikdioksüüdi ja 0,655 mooli süsinikoksüüdi.

Süsinikoksüüdi kaal ühes moolis segus on:

$$0{,}655 \cdot CO \text{ g.}$$

Süsinikdioksüüdi kaal ühes moolis segus on:

$$0{,}345 \cdot CO_2 \text{ g ja}$$

ühe mooli segu kaal on:

$$0{,}655 \cdot CO + 0{,}345 \cdot CO_2 \text{ g.}$$

Süsinikoksüüdi protsent segus on:

$$\frac{0{,}655 \cdot CO \cdot 100}{0{,}655 \cdot CO + 0{,}345 \cdot CO_2} = \frac{0{,}655 \cdot 28 \cdot 100}{0{,}655 \cdot 28 + 0{,}345 \cdot 44} = 54{,}7\%.$$

Näide 6. Leida hapniku tihedus õhu suhtes.

Hapniku suhtelise tiheduse leidmiseks kasutame võrrandit (16).

$$D = \frac{M_{O_2}}{M_{õhk}} = \frac{32}{29} = 1{,}103.$$

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

a. leida dilämmastiktetroksüüdi ja lämmastikdioksüüdi osarõhud.

b. Leida 10 g gaaside segu maht.

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

a. Gaaside osarõhud leiame võrrandi (22) 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. Gaaside segu mahu leiame võrrandi (21) abil, avaldades sealt V.

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

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

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

NO_2 kontsentratsioon:

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

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 tasakaalses süsteemis on:

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

Seega N_2O_4 osarõhk on:

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

ja NO_2 osarõhk:

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

b. Lähteaine N_2O_4 moolide arv on:

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

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 tasakaalses 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:

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

Siit N_2O_4 kontsentratsioon on:

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

ja NO_2 kontsentratsioon:

$$\frac{175{,}6}{5748} = 0{,}0306 \text{ mooli}/l.$$

ÜLESANDED

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

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

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

331. Antud on 5 liitrit kloori normaaltingimustel. Leida kloori maht ja kaal —10° C ja 870 torri juures.

332. 20-liitrises balloonis on vesinik 12° C ja 125 atmosfääri juures. Leida balloonis asuva vesiniku kaal.

333. Leida ühe liitri hapniku ja neooni kaal normaaltingimustel.

334. Leida 7 g-aatomi lämmastiku maht ja kaal 21° C ja 1,4 atmosfääri juures.

335. Kui palju kaalub 20 liitrit õhku 15° C ja 770 torri juures, kui õhu erikaal normaaltingimustel on 0,001293?

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

337. 1,724 g gaasi maht 17° C ja 780 torri juures on 624 cm^3. Leida gaasi molekulkaal.

338. 0,739 g orgaanilist ühendit, empiirilise valemiga $(CH)_x$, omab 127° C ja 720 torri juures mahtu 328 cm^3. Leida ühendi molekulkaal ja valem.

339. 1,28 g metalli reageerimisel veega tekkis 380 cm^3 vesinikku 21° C ja 784 torri juures. Leida metalli ekvivalentkaal.

340. a cm^3 gaasi b atmosfääri ja c° C juures kaalub d grammi. Leida gaasi molekulkaal M.

341. 9-liitrine nõu sisaldab 0,2 g vesinikku ja 5,6 g lämmastikku 24° C juures. Leida gaasi üldrõhk ja vesiniku osarõhk.

342. 10-liitrine nõu sisaldab vesinikku ja heeliumi 15° C ja 780 torri juures. Leida heeliumi kaal, kui nõus on 0,5 g vesinikku.

343. Mitu liitrit gaasi normaalrõhul tekib 0,5 g ammooniumvesinikkarbonaadi kuumutamisel 200° C-ni?

344. Naatriumvesinikkarbonaati kuumutati 2-liitrises õhutühjas nõus 120° C-ni. Sel puhul tekkis nõus rõhk 800 torri. Mitu grammi naatriumkarbonaati sisaldas nõu pärast kuumutamist?

345. Elavhõbeda auru rõhk 20° C juures on 0,0012 torri. Mitu milligrammi elavhõbedat hingab inimene endasse ühe tunni kestel, arvestades inimese õhutarvidusega 3 liitrit minutis? Elavhõbeda aur on üheaatomiline.

346. Aurukatel tarvitab tunnis 10 m^3 vett (erikaal 1,0). Leida katla aurutoodang (m^3 tunnis), kui saadud aur on 170° C ja 7,8 atmosfääri juures.

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

348. Suhtelise tiheduse kaudu leiti joodi molekulkaaluks 190,5. Leida joodi dissotsiatsiooniaste katse temperatuuril.

349. Katsel leiti, et 1100° C ja 1 atm rõhul on joodi molekulidest dissotsieerunud 33,2%. Leida dissotsieerunud ja dissotsieerumata osakeste osarõhud.

350. Katsel leiti, et joodi suhteline tihedus õhu suhtes erinevatel temperatuuridel on alljärgnev:

800° C — 8,34
1000° C — 7,41
1200° C — 5,97
1600° C — 4,50

Leida dissotsieerunud joodi protsent eraldi iga temperatuuri juures.

351. Katsel leiti, et 1,2 g joodi rõhk 500 cm^3 nõus 1200° C juures on 1284 torri. Leida joodi dissotsiatsiooniaste.

352. Süsinikdioksüüd dissotsieerub kõrgemal temperatuuril süsinikoksüüdiks ja hapnikuks. Leida süsinikdioksüüdi dissotsiatsiooniaste 1 atm rõhul ja 2227° C juures, kui termilisel dissotsiatsioonil tekkinud hapniku osarõhk katse andmetel on 55,6 torri.

353. Kui suur on veeauru dissotsiatsiooniaste, kui 760 torri ja 2227° C juures leiti gaaside suhteliseks tiheduseks õhu suhtes 0,61?

VII PEATÜKK

KEEMILISEST REAKTSIOONIST OSAVÕTVATE GAASILISTE AINETE ARVUTAMINE

Põhimõtteliselt toimub ülesannete lahendamine analoogiliselt eelnevates peatükkides käsitletud moolarvutusega. Juurde tuleb arvutamine mooli mahuga, et leida gaasi mahtu, kus

$$\text{gaasi maht} = \frac{\text{gaasi kaal} \cdot \text{mooli maht}}{\text{gaasi molekulkaal}}.$$

ja gaasi kaalu, kus

$$\text{gaasi kaal} = \frac{\text{gaasi maht} \cdot \text{gaasi molekulkaal}}{\text{mooli maht}}$$

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 järele, moodustades tuha.

Süsiniku täielikul põlemisel tekib süsinikdioksüüd, vesiniku põlemisel vesi ja väävli põlemisel vääveldioksüüd. Lämmastik eraldub kütuste põlemisel vaba lämmastikuna.

Kütuste põletamisel kolletes kasutatakse õhku rohkem kui seda teoreetiliselt täielikuks põletamiseks vaja oleks. Liigõhu hulka väljendatakse liigõhuteguriga α.

$$\alpha = \frac{\text{tegelik õhu hulk}}{\text{teoreetiliselt vajalik õhu hulk}}. \qquad (23)$$

Näide 1. Mitu liitrit vesinikku 15° C ja 750 torri juures läheb vaja, et raud(II, III)-oksüüdi redutseerimisel vesinikuga saada 100 g rauda, kui 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:

$$\frac{100}{Fe},$$

vesiniku moolide arv on:

$$\frac{100 \cdot 4}{Fe \cdot 3},$$

vesiniku maht normaaltingimustel on:

$$\frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4}{Fe \cdot 3}\ l$$

ja vesiniku maht 15° C ja 750 torri juures on:

$$\frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4 \cdot 288 \cdot 760}{Fe \cdot 3 \cdot 273 \cdot 750}\ l.$$

Kuna vesinikku on vaja võtta 150%-lises ülehulgas, siis vesiniku maht on:

$$\frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4 \cdot 288 \cdot 760 \cdot 250}{Fe \cdot 3 \cdot 273 \cdot 750 \cdot 100} = \frac{100 \cdot 4 \cdot 22{,}4 \cdot 288 \cdot 760 \cdot 250}{55{,}8 \cdot 3 \cdot 273 \cdot 750 \cdot 100} = 143 \text{ liitrit.}$$

Näide 2. Kui palju 75%-lise puhtusega kaltsiumkarbiidi (CaC_2) tuleb võtta, et saada 150 liitrit atsetüleeni (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 atsetüleeni saamiseks tuleb võtta üks mool kaltsiumkarbiidi. Atsetüleeni moolide arvu leiame gaasi mahu jagamise teel mooli mahuga. Selleks tuleb atsetüleeni maht viia normaaltingimustele või mooli maht arvutada ülesandes antud tingimustele.

Atsetüleeni maht normaaltingimustel on:

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770}{293 \cdot 760}\ l$$

ja atsetüleeni moolide arv, mis võrdub kaltsiumkarbiidi moolide arvuga, on:

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4}.$$

Siit kaltsiumkarbiidi kaal on:

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770 \cdot \mathbf{CaC_2}}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4}\ \text{g}.$$

Kuna kaltsiumkarbiid on 75%-lise puhtusega, siis tuleb teda rohkem võtta, seega vajaliku kaltsiumkarbiidi kaal on:

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 770 \cdot CaC_2 \cdot \mathbf{100}}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot \mathbf{75}} = \frac{150 \cdot 273 \cdot 770 \cdot 64 \cdot 100}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 75} = 540\ \text{g}.$$

Näide 3. Mitu grammi 60%-list väävelhapet võib saada 50 liitri vääveldioksüüdi ja 20 liitri hapniku segust? Gaasi segu rõhk on 740 torri ja temperatuur 70° C. Reaktsioonil tekkinud vääveltrioksüüd 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 vääveldioksüüdiga reageerib pool mooli hapnikku. Kuna gaasidel võrdsetel tingimustel moolide mahud on võrdsed, siis ka ühe mahuühiku vääveldioksüüdiga reageerib pool mahuühikut hapnikku. Seega 50 liitri vääveldioksüüdiga reageeriks 25 liitrit hapnikku. Ülesandes antuna on hapniku maht 20 liitrit, seega vähem kui läheks vaja 50 liitri vääveldioksüüdiga reageerimiseks. Järelikult segus olev hapnik reageerib täielikult ja osa vääveldioksüüdi jääb reageerimata.

Nii kulgeb reaktsioon 40 liitri vääveldioksüüdi ja 20 liitri hapniku vahel ning saadakse 40 liitrit vääveltrioksüüdi.

Vääveltrioksüüdi maht normaaltingimustel on:

$$\frac{\mathbf{40} \cdot 273 \cdot \mathbf{740}}{\mathbf{343} \cdot \mathbf{760}}\ l$$

ja vääveltrioksüüdi moolide arv, mis võrdub väävelhappe moolide arvuga, on:

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740}{343 \cdot 760 \cdot \mathbf{22{,}4}}.$$

Väävelhappe kaal on:

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740 \cdot \mathbf{H_2SO_4}}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4}\ \text{g}$$

ja 60%-lise väävelhappe kaal on:

$$\frac{40 \cdot 273 \cdot 740 \cdot H_2SO_4 \cdot \mathbf{100}}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot \mathbf{60}} = \frac{40 \cdot 273 \cdot 740 \cdot 98{,}1 \cdot 100}{343 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot 60} = 226\ \text{g}.$$

Näide 4. Valgustusgaas sisaldab mahuprotsentides 48% vesinikku, 36% metaani, 2% etüleeni, 10% süsinikoksüüdi, 3% lämmastikku ja 1% süsinikdioksüüdi.

a. Leida 1 m³ valgustusgaasi täielikuks põletamiseks vajalik õhu hulk.

b. Leida kuivade suitsugaaside protsentuaalne koosseis.

c. Leida kuivade suitsugaaside protsentuaalne koosseis, kui põletati liigõhuteguriga 1,2. Õhus on mahuliselt 20% hapnikku.

a. Põlemine toimub reaktsioonide 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,
etüleeni	0,02 m³,
süsinikoksüüdi	0,10 m³,
lämmastikku	0,03 m³,
süsinikdioksüüdi	0,01 m³.

Reaktsiooni võrranditest näeme, et ühe mahuosa vesinikuga reageerib pool mahuosa hapnikku, ühe mahuosa metaaniga kaks mahuosa hapnikku, ühe mahuosa etüleeniga kolm mahuosa hapnikku ja ühe mahuosa süsinikoksüüdiga pool mahuosa hapnikku.

Seega 1 m³ valgustusgaasi põletamiseks vajalik 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 vajalik õhu hulk on:

$$\frac{1{,}07 \cdot 100}{20} = 5{,}35 \text{ m}^3.$$

b. Suitsugaasideks nimetatakse neid gaase, mis põlemisel eralduvad koldest. Käesoleval juhul on suitsugaasideks süsinikdioksüüd ja lämmastik.

Reaktsiooni võrranditest näeme, et ühe mahuosa metaani põlemisel tekib üks mahuosa süsinikdioksüüdi, ühe mahuosa etüleeni põlemisel tekib kaks mahuosa süsinikdioksüüdi ja ühe mahuosa süsinikoksüüdi põlemisel tekib üks mahuosa süsinikdioksüüdi.

Seega 1 m³ gaasi põlemisel suitsugaasides sisalduva süsinikdioksüüdi maht on:

$$0{,}36+0{,}02\cdot 2+0{,}10+0{,}01=0{,}51\ m^3.$$

Suitsugaasides sisalduva lämmastiku maht võrdub valgustusgaasis oleva lämmastiku mahu ja õhus sisalduva lämmastiku mahu summaga:

$$0{,}03+\frac{5{,}35\cdot 80}{100}=4{,}31\ m^3.$$

Seega sisaldab suitsugaas süsinikdioksüüdi:

$$\frac{0{,}51\cdot 100}{0{,}51+4{,}31}=10{,}6\%$$

ja lämmastikku:

$$\frac{4{,}31\cdot 100}{0{,}51+4{,}31}=89{,}4\%.$$

c. Liigõhus sisalduv hapnik ja lämmastik väljuvad koldest suitsugaaside koosseisus.

Liigõhuteguri 1,2 puhul on 1 m^3 valgustusgaasi põletamiseks kasutatud õhu hulk:

$$1{,}2\cdot 5{,}35=6{,}42\ m^3,$$

milles hapnikku on:

$$\frac{6{,}42\cdot 20}{100}=1{,}284\ m^3.$$

Tegelikuks põletamiseks kulus 1,07 m^3, seega suitsugaas sisaldab hapnikku:

$$1{,}284-1{,}070=0{,}214\ m^3.$$

Põletamiseks kasutatud õhus on lämmastikku:

$$\frac{6{,}42\cdot 80}{100}=5{,}136\ m^3,$$

millele lisandub valgustusgaasis olev lämmastik. Seega lämmastiku üldmaht on:

$$5{,}136+0{,}030=5{,}166\ m^3.$$

Liigõhuga põletamisel süsinikdioksüüdi maht jääb endiseks. Liigõhuga põletamisel kuivade suitsugaaside maht on:

$$0{,}214+5{,}166+0{,}510=5{,}89\ m^3.$$

Suitsugaas sisaldab: süsinikdioksüüdi 8,66%,
hapnikku 3,63% ja
lämmastikku 87,71%.

Näide 5. Eesti põlevkivi orgaaniline osa sisaldab kaaluprotsentides 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 sisaldagu 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.

Süsiniku kg-aatomite arv, mis võrdub hapniku kg-moolide arvuga, on:

$$\frac{0{,}5 \cdot 76{,}6}{100 \cdot C}.$$

Vesiniku kg-moolide arv on:

$$\frac{0{,}5 \cdot 9{,}2}{100 \cdot H_2}$$

ning vesiniku põletamiseks vajaliku hapniku kg-moolide arv on:

$$\frac{0{,}5 \cdot 9{,}2}{100 \cdot H_2 \cdot 2}.$$

Väävli kg-aatomite arv, mis võrdub hapniku kg-moolide arvuga, on:

$$\frac{0{,}5 \cdot 2}{100 \cdot S}.$$

Hapniku kg-moolide arv, mis kulus süsiniku, vesiniku ja väävli põletamiseks, on:

$$\left(\frac{76{,}6}{C} + \frac{9{,}2}{H_2 \cdot 2} + \frac{2}{S}\right) \frac{0{,}5}{100}.$$

Kütuses oleva hapniku arvel väheneb põletamiseks vajaliku hapniku hulk. Kütuses oleva hapniku kg-moolide arv on:

$$\frac{0{,}5 \cdot 11{,}8}{100 \cdot O_2}.$$

Seega kütuse põletamiseks vajalik hapniku kulu kg-moolides on:

$$\left(\frac{76{,}6}{C} + \frac{9{,}2}{H_2 \cdot 2} + \frac{2{,}0}{S} - \frac{11{,}8}{O_2}\right) \frac{0{,}5}{100}.$$

Arvestades kg-mooli mahuga 22,4 m³, liigõhuteguriga 1,6 ja õhus oleva hapniku protsendiga 21%, saame vastuse:

$$\left(\frac{76{,}6}{C} + \frac{9{,}2}{H_2 \cdot 2} + \frac{2{,}0}{S} - \frac{11{,}8}{O_2}\right) \frac{0{,}5 \cdot 22{,}4 \cdot 100 \cdot 1{,}6}{21} =$$

$$= \left(\frac{76,6}{12} + \frac{9,2}{2 \cdot 2} + \frac{2,0}{32,1} - \frac{11,8}{32}\right) \frac{0,5 \cdot 22,4 \cdot 100 \cdot 1,6}{21} = 7,15 \text{ m}^3.$$

1 kg põlevkivi täielikuks 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 20,5% hapnikku?

Reaktsiooni võrrand:

$$C_2H_5OC_2H_5 + 6O_2 = 4CO_2 + 5H_2O$$

Dietüüleetri kg-moolide arv:

$$\frac{0,5}{C_2H_5OC_2H_5},$$

mille põlemiseks vajaliku hapniku kg-moolide arv on:

$$\frac{0,5 \cdot 6}{C_2H_5OC_2H_5}.$$

Hapniku maht on:

$$\frac{0,5 \cdot 6 \cdot 22,4}{C_2H_5OC_2H_5} \text{ m}^3$$

ja õhu maht:

$$\frac{0,5 \cdot 6 \cdot 22,4 \cdot 100}{C_2H_5OC_2H_5 \cdot 20,5} = \frac{0,5 \cdot 6 \cdot 22,4 \cdot 100}{74 \cdot 20,5} = 4,43 \text{ m}^3.$$

Näide 7. Suletud nõus asuva süsinikoksüüdi ja hapniku segu süüdati elektrisädeme abil, mille puhul kogu süsinikoksüüd põles süsinikdioksüüdiks. Seejärel jahutati nõu algtemperatuurini. Sel puhul langes rõhk nõus 760 torrilt 608 torrini.

Leida süsinikoksüüdi mahuprotsent nõus enne põlemist.

Lahend a. Olgu enne põlemist gaasi moolide üldarv N ja süsinikoksüüdi moolide arv n.

Reaktsiooni võrrand:

$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

$$n \quad \frac{n}{2} \quad n$$

Põlemise tagajärjel kadus reaktsiooni nõust n mooli süsinikoksüüdi ja $\frac{n}{2}$ mooli hapnikku, samaaegselt tekkis n mooli süsinikdioksüüdi. Pärast põlemist on gaasi moolide arv:

$$N - n - \frac{n}{2} + n = N - \frac{n}{2}.$$

Konstantse mahu ja temperatuuri puhul on gaasi rõhk võrdeline gaasi moolide arvuga, seega:

$$\frac{N-\frac{n}{2}}{N}=\frac{608}{760}.$$

Kuna gaasidel mooliprotsent võrdub mahuprotsendiga, siis võrrandi lahend $\frac{n}{N}\cdot 100$ annab meile vastuse mahuprotsentides.

$$\frac{n}{N}\cdot 100=40 \text{ mahuprotsenti.}$$

Lahend b. Eelmise lahendi põlemisvõrrandist näeme, et rõhu langus 760—608=152 torri on tingitud $\frac{n}{2}$ mooli hapniku kadumisest reaktsiooni segust. Reaktsiooni võrrandist näeme, et n mooli (s. t. süsinikoksüüdi) gaasi osarõhk nõus peab olema kaks korda suurem kui rõhu langus, seega:

$$152\cdot 2=304 \text{ torri.}$$

Süsinikoksüüdi mahuprotsent nõus on:

$$\frac{304\cdot 100}{760}=40\%.$$

ÜLESANDED

354. Vee elektrolüütilisel lagundamisel tekib vesinik ja hapnik. Mitu grammi vett elektrolüüsub, kui eraldub 400 cm^3 hapnikku normaaltingimustel?

355. Veeauru maht 150° C ja 7 atm rõhul on 50 m^3. Mitu kilogrammi vett aurustati?

356. Mitu liitrit paukgaasi saab ühe mooli vee elektrolüütilisel lagundamisel?

357. Kaltsiumkloriid annab ammoniaagiga ühinedes ühendi kaltsiumkloriidoktaammoniaagi ($CaCl_2\cdot 8NH_3$). Millise ruumala ammoniaakgaasi seob endaga 10 g kaltsiumkloriidi?

358. Mitu grammi raud(II, III)-oksüüdi saab redutseerida rauaks 150 liitri vesinikuga, kui vesiniku kadu on 45%?

359. Mitu liitrit vesinikku 745 torri ja 20° C juures on vaja, et raud(II)-oksüüdist saada 100 g redutseeritud rauda, kui saagis on 62%?

360. Mitu liitrit vesinikku 25° C ja 770 torri juures on vaja võtta 5 g raud(III)-oksüüdi redutseerimiseks metalliliseks rauaks, kui vesiniku kadu reaktsioonil on 36%?

361. 120 g 3%-list naatriumkarbonaadi lahust käsitleti 20%-lise soolhappega. Leida eraldunud süsinikdioksüüdi maht 18° C ja 780 torri juures.

362. Mitu liitrit vesinikku 745 torri ja 20° C juures võib saada 15 liitrist arseenvesinikust (AsH_3), mis on 10° C ja 770 torri juures?

363. Mitu liitrit hapnikku 25° C ja 775 torri juures võib saada 10 g 95%-lise kaaliumkloraadi kuumutamisel, kui kaod protsessil on 5%?

364. Mitu kuupsentimeetrit vesinikku 780 torri ja 18° C juures tekib 5 g magneesiumi lahustamisel soolhappes?

365. Mitu liitrit vesinikku võib saada 15 g sulami (sisaldab 57% magneesiumi ja 43% alumiiniumi) käsitlemisel soolhappega?

366. 0,55 g tinast ja tsingist koosneva sulami lahustamisel soolhappes saadi 145 ml vesinikku. Leida sulami protsentuaalne koosseis.

367. Mitu liitrit kloori võib saada soolhappe toimel 50 g kaaliumkloraadisse?

368. Mitu grammi joodi tekib, kui lahusest, mis sisaldab 13,8 g kaaliumjodiidi, juhtida läbi 1 liiter kloori n. t.?

369. Mitu liitrit kloori on vaja 35 g fosfortrikloriidi üleviimiseks fosforpentakloriidiks?

370. Mitu liitrit kloori on vaja 10 g raud(II)-kloriidi üleviimiseks raud(III)-kloriidiks?

371. Mitu liitrit kloori 25° C ja 768 torri juures on vaja võtta, et joodist valmistada 20 g joodhapet (HJO_3), kui protsessi saagis on 85%?

372. Baariumperoksüüd laguneb kuumutamisel hapnikuks ja baariumoksüüdiks. Mitu grammi 82%-list baariumperoksüüdi on vaja võtta, et saada 25 liitrit hapnikku 12° C ja 759 torri juures?

373. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksüüdi tekib 500 kg 90%-lise kaltsiumkarbonaadi sisaldusega paekivi kuumutamisel?

374. Mitu liitrit atsetüleeni, tingimustel 20° C ja 765 torri, võib saada 20 g 90%-lisest kaltsiumkarbiidist, kui kaod protsessil on 20%?

375. Naatriumvesinikkarbonaati võib saada süsinikdioksüüdi juhtimisel niiskesse naatriumkarbonaati. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksüüdi 15° C ja 750 torri juures tuleb võtta, et saada 10 kg naatriumvesinikkarbonaati, kui kaod protsessii on 22%?

376. Nitroglütseriini valem on $C_3H_5O_9N_3$. Mitu kuupmeetrit gaasi tekib 1 kg nitroglütseriini plahvatamisel, kui plahvatustemperatuur on 2000° C, rõhk 760 torri ja plahvatusproduktideks on veeaur, süsinikdioksüüd, lämmastik ja hapnik?

377. Ammooniumkarbonaat laguneb kuumutamisel ammoniaagiks, süsinikdioksüüdiks ja veeks. Leida 1 g ammooniumkarbonaadi kuumutamisel saadavate gaaside maht 180° C ja 780 torri juures.

378. Tehniline raud(II)-sulfiid sisaldab lisandina 5% rauda. Leida 120 g tehnilisest raud(II)-sulfiidist soolhappe toimel eraldu-

nud gaaside maht 20° C ja 740 torri juures. Leida eraldunud gaaside mahu- ja kaaluprotsendid.

379. 35 g paekivi käsitlemisel soolhappega eraldus 8 liitrit süsinikdioksüüdi 15° C ja 750 torri juures. Leida kaltsiumkarbonaadi protsentuaalne sisaldus paekivis.

380. 5 g terase põletamisel hapniku voolus eraldus 25 cm^3 süsinikdioksüüdi 18° C ja 756 torri juures. Leida süsiniku protsentuaalne sisaldus terases.

381. 3 g kivisöe põletamisel saadi 5,6 liitrit süsinikdioksüüdi 15° C ja 765 torri juures. Leida süsiniku protsentuaalne sisaldus kivisöes.

382. 54 mg tehnilise alumiiniumi reageerimisel soolhappega eraldus 66 cm^3 vesinikku 15° C ja 770 torri juures. Leida alumiiniumi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

383. 1,0 g segu, koosnedes magneesiumsulfaadi ja naatriumsulfaatdekahüdraadi segust, kuumutamisel eraldus 60 cm^3 veeauru 115° C ja 770 torri juures. Mitu protsenti on segus magneesiumsulfaati?

384. 2 g kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumkarbonaadi segu kuumutamisel eraldus 450 cm^3 süsinikdioksüüdi. Leida segu protsentuaalne koosseis.

385. 50 g vette juhiti 2 liitrit vääveltrioksüüdi 20° C ja 765 torri juures. Mitme kaaluprotsendiline on tekkinud väävelhape?

386. Mitu liitrit vääveltrioksüüdi 18° C ja 770 torri juures on vaja, et saada 1 kg 50%-list väävelhapet?

387. Mitu grammi 36%-list soolhapet on võimalik valmistada 20 liitri kloori ja 18 liitri vesiniku segust (gaasid on 20° C ja 768 torri juures), kui saagis on 85%?

388. Mitu grammi 80%-list väävelhapet on võimalik valmistada 20 liitri vääveldioksüüdi ja 15 liitri hapniku segust (mõlemad gaasid on 30° C ja 785 torri juures), kui kaod protsessil on 30%?

389. Mitu grammi 45%-list väävelhapet saab valmistada 30 liitri vääveldioksüüdi segust 12 liitri hapnikuga (mõlemad gaasid on 15° C ja 763 torri juures), kui kaod protsessil vääveltrioksüüdina on 20%? Leida ülaltoodud kontsentratsiooniga happe saamiseks vajalik vee hulk.

390. Kui palju 30%-list lämmastikhapet võib saada 10 liitrist gaasilisest ammoniaagist katalüütilisel protsessil, kui protsessi saagis on 95%?

391. Orgaanilistes ühendites hüdroksüülrühma määramisel Grignardi meetodiga eraldub üks mool metaani ühe hüdroksüülrühma kohta. Katse andmetel 0,221 g orgaanilisest ainest (molekulvalemiga $C_5H_{11}O_4$) tekkis 78,8 cm^3 metaani 20° C ja 765 torri juures. Mitu hüdroksüülrühma sisaldab orgaanilise ühendi üks molekul?

392. Küllastamatuid orgaanilisi ühendeid võib plaatinakatalüsaatori manulusel hüdrogeniseerida vesinikuga, seejuures üks kaksikside seob ühe molekuli vesinikku. Katse andmetel 0,1345 g karotiini (molekulvalemiga $C_{40}H_{56}$) reageeris 66,72 cm^3 vesinikuga 20 °C ja 766 torri juures. Leida kaksiksidemete arv karotiini molekulis.

393. 2 g pliinitraadi kuumutamisel 120° C-ni õhutühjas, üheliitrises nõus tekkis rõhk 350 torri. Mitu protsenti pliinitraadist lagunes, kui lagunemisproduktid on plii(II)-oksüüd, lämmastikdioksüüd ja hapnik?

394. Kinnises, õhutühjas, 4-liitrises nõus lasti plahvatada 3 g tehnilisel aziidil (HN_3). 15° C juures oli gaaside (vesinik ja lämmastik) rõhk 460 torri. Mitu protsenti aziidi sisaldas tehniline produkt?

395. Kaheliitrisse kinnisesse nõusse asetati 20 g hõbenitraati. Rõhk nõus oli 765 torri ja temperatuur 20° C. Nõu kuumutati ja jahutati algtemperatuurini, seejuures rõhk nõus oli 980 torri. Mitu protsenti hõbenitraadist lagunes, kui lagunemisproduktideks on hõbe, lämmastikdioksüüd ja hapnik?

396. 140 cm^3 süsinikoksüüdi põletati 60 cm^3 hapnikuga. Leida tekkinud süsinikdioksüüdi maht ja kaal, kui gaasid on normaaltingimustel.

397. Atsetüleeni täielikul põlemisel saadi 5 l süsinikdioksüüdi. Mitu liitrit atsetüleeni ja õhku võttis põlemisest osa, kui õhk sisaldab 20% hapnikku?

398. Mitu liitrit kuiva suitsugaasi tekib a) 5 liitri, b) 5 grammi metaani täielikul põlemisel? Õhus on 20% hapnikku.

399. Kui palju õhku kulub 3 m^3 gaasi täielikuks põletamiseks, kui gaas sisaldab mahuprotsentides 10% vesinikku, 21% süsinikoksüüdi, 3% metaani, 45% lämmastikku, 7% süsinikdioksüüdi, 4% väävelvesinikku, 3% vääveldioksüüdi ja 7% hapnikku. Põlemiseks tarvitatav õhk sisaldab 21% hapnikku.

400. 5 m^3 gaasi, mis sisaldab mahuprotsentides 48% süsinikoksüüdi, 12% vesinikku, 10% metaani, 5% etüleeni, 18% lämmastikku, 2% väävelvesinikku ja 5% hapnikku, põletati täielikult. Leida kuiva suitsugaasi koosseis mahuprotsentides, kui liigõhutegur on 1,3 ja põlemisõhk sisaldab 20% hapnikku.

401. 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. Põlemiseks tarvitatav õhk sisaldab i% hapnikku.

a. Kui palju õhku kulub antud gaasi täielikuks põletamiseks?

b. Leida kuiva suitsugaasi maht.

402. Kivisüsi sisaldab 70,5% süsinikku, 5,3% vesinikku, 4,8% hapnikku, 1,8% väävlit, 1,5% lämmastikku, 2,5% niiskust ja 13,6% tuhka.

a. Kui palju õhku n. t. kulub 200 kg kivisöe täielikuks põletamiseks, kui õhk sisaldab 21% hapnikku?

b. Leida täielikul põlemisel saadavate suitsugaaside üldmaht ja protsentuaalne koosseis 400° C juures.

403. Mitu kuupmeetrit süsinikdioksüüdi ja veeauru 546° C ja 760 torri juures tekib 500 kg puidu täielikul põlemisel, kui puit sisaldab 25% niiskust, 38% süsinikku ja 4,5% vesinikku?

404. Põletati 2 kg kivisütt, mis koosnes 86% süsinikust, 6,5% vesinikust, 4,5% hapnikust, 0,5% väävlist ja 2% lämmastikust. Leida kuiva suitsugaasi üldmaht ja protsentuaalne koosseis, kui liigõhutegur oli 1,8 ja õhus oli 20% hapnikku.

405. Kivisüsi, koosseisuga 88% süsinikku, 5% vesinikku, 4% hapnikku, 0,8% väävlit ja 1,7% lämmastikku, põletati täielikult. Tekkinud kuiv suitsugaas sisaldas 12% süsinikdioksüüdi. Leida liigõhutegur, kui õhus oli 20% hapnikku.

406. k kg kütust, mis sisaldab kaaluprotsentides 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 õhu hulk.

b. Leida suitsugaaside üldmaht t° C juures.

407. Kui palju õhku kulub 200 g tselluloosi $(C_6H_{10}O_5)_n$ täielikuks põletamiseks, kui õhk sisaldab 21% hapnikku?

408. Leida 5 g atsetooni (CH_3COCH_3) täielikul põlemisel tekkinud kuiva suitsugaasi koosseis mahu- ja kaaluprotsentides. Õhk sisaldab 20% hapnikku.

409. 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 üldmaht t° C juures.

410. Bensooli (C_6H_6) põletamisel tekkis 5 liitrit süsinikdioksüüdi 750 torri ja 15° C juures. Mitu grammi bensooli põletati?

411. Toluooli ($C_6H_5CH_3$) täielikul põletamisel õhuga sisaldas kuiv suitsugaas 56 liitrit lämmastikku. Mitu grammi toluooli põletati, kui põlemisõhk sisaldas 20% hapnikku?

412. Kui palju õhku kulub 1 kg bensiini täielikuks põletamiseks, kui bensiin koosneb võrdsetest kaaluosadest heptaanist (C_7H_{16}) ja isooktaanist (C_8H_{18})? Õhus olgu 20% hapnikku.

413. Suletud hapnikuga n. t. täidetud nõu maht oli 5 liitrit. Nõus põletati täielikult 2,96 g orgaanilist ühendit valemiga $C_2N_2S_2$, mille puhul tekkisid gaasid — süsinikdioksüüd, vääveldioksüüd ja lämmastik. Leida rõhk nõus pärast põletamist ja gaaside suhteline tihedus vesiniku suhtes.

414. Kloori, lämmastikku, väävlit ja süsinikku sisaldava ühendi täielikul põlemisel saadi kloori, lämmastikku, vääveldioksüüdi ja süsinikdioksüüdi mahulises vahekorras 1:2:4:4. Leida ühendi valem, kui ühendi molekulkaal on 303,4.

415. Segu, mahulise koosseisuga 30% süsinikoksüüdi ja 70%

hapnikku, põletati kinnises nõus ja lasti jahtuda algtemperatuurini. Põlemisgaaside rõhk oli 800 torri. Milline oli algsegu rõhk?

416. Gaasilise ammoniaagi elektrilisel purgimisel kinnises nõus tõusis gaasi rõhk 760 torrilt 900 torrini. Leida lämmastiku, vesiniku ja ammoniaagi sisaldus nõus kaalu- ja mahuprotsentides pärast elektrilist purgimist, kui temperatuur jäi samaks.

417. Suletud nõus asuva hapniku purgimisel langes hapniku rõhk 763 torrilt 752 torrini. Kui palju osooni, mahu- ja kaaluprotsentides, sisaldas nõu pärast purgimist?

418. Suletud nõus asuva vesiniku ja hapniku segu süüdati elektrisädeme abil, kusjuures kogu vesinik põles veeks. Seejärel jahutati nõu algtemperatuurini (20° C). Sel puhul langes rõhk nõus 760 torrilt 517 torrini. Leida vesiniku mahu- ja kaaluprotsent nõus enne põlemist.

419. Kinnises, õhu ja atsetüleeniga täidetud nõus temperatuuril 120° C põletati atsetüleen täielikult. Rõhk nõus langes sel puhul 760 torrilt 740 torrini. Leida atsetüleeni, hapniku ja lämmastiku mahuprotsendid algsegus, kui temperatuur jäi samaks. Õhus on 20% hapnikku.

420. 5-liitrises hermeetiliselt suletud ja hapnikuga n. t. täidetud nõus põletati 0,32 g magneesiumi. Pärast põlemist jahutati nõu algtemperatuurini. Leida rõhk nõus pärast põlemist.

VIII PEATÜKK

ELEMENTIDE EKVIVALENT- JA AATOMKAALUDE ARVUTAMINE

a. Ekvivalentkaal

Elemendi ekvivalentkaal on elemendi kaal 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.

$$\text{ekvivalentkaal} = \frac{\text{aatomkaal}}{\text{valents}}. \qquad (24)$$

Kui elemendil on mitu erinevat valentsi, siis on tal ka mitu ekvivalentkaalu, mis on omavahel lihtsates täisarvulistes suhetes. Näiteks vase ekvivalentkaal vask(II)-oksüüdis on 31,8 ja vask(I)-oksüüdis 63,6.

Keemilised elemendid ühinevad või asendavad teineteist oma ekvivalentkaaludele vastavates kaalulistes hulkades.

Näide 1. 3,04 kaaluosa magneesiumi ühineb kahe kaaluosa hapnikuga. Leida magneesiumi ekvivalentkaal, kui hapniku ekvivalentkaal on 8.

Lahend a. Jagades hapniku kaalu tema ekvivalentkaaluga saame hapniku g-ekvivalentide arvu:

$$\frac{2}{8},$$

mis võrdub magneesiumi g-ekvivalentide arvuga 3 grammis, millest magneesiumi ekvivalentkaalu leiame magneesiumi kaalu jagamisega tema g-ekvivalentide arvuga:

$$3{,}04 : \frac{2}{8} = \frac{3{,}04 \cdot 8}{2} = 12{,}16.$$

Lahend b. Tuleb arvutada magneesiumi kaaluline hulk, mis ühineb ühe g-ekvivalendi, s. o. 8 g hapnikuga, mis ongi magneesiumi ekvivalentkaaluks.

Ühe grammi hapnikuga ühineb magneesiumi:

$$\frac{3{,}04}{2}\ \text{g}$$

ja 8 g hapnikuga ühineb:

$$\frac{3{,}04 \cdot 8}{2} = 12{,}16\ \text{g}.$$

Näide 2. Tsinkkloriidi lahuse elektrolüüsil eraldus katoodil 0,0542 g tsinki ja anoodil 19,89 cm³ kloori (18° C ja 756 torri juures). Leida tsingi ekvivalentkaal.

G-ekvivalendi kloori (kaheaatomilise gaasi) maht normaaltingimustel on 11,2 liitrit.

Kloori g-ekvivalentide arv on:

$$\frac{19{,}89 \cdot 273 \cdot 756}{1000 \cdot 291 \cdot 760 \cdot 11{,}2},$$

mis võrdub tsingi g-ekvivalentide arvuga. Tsingi ekvivalentkaal on:

$$0{,}0542 : \frac{19{,}89 \cdot 273 \cdot 756}{1000 \cdot 291 \cdot 760 \cdot 11{,}2} = \frac{0{,}0542 \cdot 1000 \cdot 291 \cdot 760 \cdot 11{,}2}{19{,}89 \cdot 273 \cdot 756} = 32{,}7.$$

Näide 3. Leida boori ekvivalentkaal, kui 1,5088 g boorist saadi 4,8748 g booroksüüdi.

Hapniku kaal:

$$4{,}8748 - 1{,}5088 = 3{,}3660\ \text{g}.$$

Boori ekvivalentkaal:

$$\frac{1{,}5088 \cdot 8}{3{,}3660} = 3{,}58.$$

Näide 4. Elemendi ekvivalentkaalu leidmiseks lahustati 0,5460 g selle elemendi kloriidi vees ja käsitleti hõbenitraadiga, seejuures tekkis 1,7608 g hõbekloriidi. Leida elemendi ekvivalentkaal, kui hõbeda ekvivalentkaal on 107,88 ja klooril 35,46.

Elemendi kaalu leidmiseks tuleb elemendi kloriidi kaalust lahutada kloori kaal. Elemendi kaal:

$$0{,}5460 - \frac{1{,}7608 \cdot \text{Cl}}{\text{AgCl}} = 0{,}5460 - \frac{1{,}7608 \cdot 35{,}46}{143{,}34} =$$

$$= 0{,}546 - 0{,}436 = 0{,}110\ \text{g}.$$

Elemendi ekvivalentkaal:

$$0{,}110 : \frac{0{,}436}{35{,}46} = \frac{0{,}11 \cdot 35{,}46}{0{,}436} = 8{,}95.$$

b. Aatomkaal

Alljärgnevalt on näidatud mõned meetodid aatomkaalude määramiseks.

I. Aatomkaalude määramine molekulkaalu järgi

Aatom on antud elemendi väikseim osake liht- või liitainete molekulides. Aatomkaal tähistab elemendi vähimat kaalulist hulka, mida sisaldab selle elemendi või ühendi üks molekul.

Elemendi aatomkaalu leidmiseks on tarvis määrata uuritava elemendi võimalikult paljude ühendite molekulkaalud ja nendes ühendites uuritava elemendi protsendiline sisaldus.

Molekulkaalu määramiseks võetakse uuritava elemendi gaasilised või lenduvad ühendid, sest nende molekulkaalud on hõlpsasti määratavad.

Määratud molekulkaalu ja protsendilise sisalduse kaudu arvutame uuritava elemendi kaalulise hulga ühes moolis ühendis. Vähim leitud kogus ühes moolis on uuritava elemendi aatomkaal.

Näitena leiame kloori aatomkaalu, kui teada on:

Ühend	Molekul-kaal	Cl%	Kloori kaal ühes moolis
kloorvesinik	36,5	97,5	35,5
kloroform	119,5	89,2	106,5
tetrakloorsüsinik	154,0	92,2	142,0
metüülkloriid	50,5	70,3	35,5
boortrikloriid	117,5	90,6	106,5
fosfortrikloriid	137,5	77,4	106,5

Vähim kaaluline kogus kloori ühes moolis on 35,5, mis ongi kloori aatomkaaluks.

Ühendites kloroform, boortrikloriid ja fosfortrikloriid on kolm kloori aatomit ühes molekulis ning tetrakloorsüsinikus neli.

II. Aatomkaalu määramine Dulong-Petit' seaduse alusel

Paljudel juhtudel on elementide aatomkaalu ja erisoojuse korrutis võrdne keskmise väärtusega 6,3. Seda arvu nimetatakse *aatomsoojuseks*.

$$\text{aatomkaal} = \frac{6{,}3}{\text{erisoojus}}. \qquad (25)$$

Kuna aatomsoojuse suurus 6,3 on ligikaudseks suuruseks, siis see seadus võimaldab ainult ligikaudsete aatomkaalude leidmist. Arvestades aga seost:

$$\text{aatomkaal} = \text{ekvivalentkaal} \cdot \text{valents},$$

saab Dulong-Petit' seaduse kaudu leitud ligikaudset aatomkaalu kasutada elemendi valentsi leidmiseks, mis peab olema täisarv. Ekvivalentkaal on katselisel teel määratav suure täpsusega ja määratud ekvivalentkaalu korrutis valentsiga annab täpse aatomkaalu.

Näide 5. Metalljodiid sisaldab 44,94% metalli ja 55,06% joodi. Metalli erisoojus on 0,0306. Leida metalli aatomkaal, kui joodi ekvivalentkaal on 126,92.

Metalli ligikaudne aatomkaal Dulong-Petit' seadusest arvutatuna on:

$$\frac{6{,}3}{0{,}0306} = 206.$$

Metalli ekvivalentkaal on:

$$\frac{44{,}94 \cdot 126{,}92}{55{,}06} = 103{,}6.$$

Valents:

$$\frac{206}{103{,}6} = 2.$$

Täpne aatomkaal:

$$2 \cdot 103{,}6 = 207{,}2.$$

Näide 6. Fosfori aatomkaalu määramisel käsitleti 0,5216 g fosforkloriidi veega, tekkisid fosforhape ja soolhape. Saadud lahusest sadestati kloriid-ioonid hõbekloriidina, mida saadi 1,6331 g. Leida fosforkloriidi valem ja fosfori aatomkaal, kui katsel leiti, et fosforkloriidi suhteline tihedus õhu suhtes on 4,73. Hõbeda aatomkaal on 107,88 ja kloori aatomkaal 35,46.

Fosforkloriidi valem olgu PCl_n.

$$PCl_n \longleftrightarrow n\,AgCl$$

$$\frac{0{,}5216 \cdot n \cdot AgCl}{PCl_n} = 1{,}6331.$$

Võttes õhu keskmiseks molekulkaalu väärtuseks 29, leiame suhtelise tiheduse kaudu PCl_n ligikaudse molekulkaalu:

$$4{,}73 \cdot 29 = 137.$$

Asendades PCl_n molekulkaalu eelmisse võrrandisse, leiame n väärtuse:

$$n = \frac{1{,}6331 \cdot PCl_n}{0{,}5216 \cdot AgCl} = \frac{1{,}6331 \cdot 137}{0{,}5216 \cdot 143{,}34} = 2{,}99.$$

Kuna valents on täisarv, siis n peab võrduma 3. Asendades võrrandis n, leiame PCl_n täpsema molekulkaalu:

$$PCl_n = \frac{0{,}5216 \cdot 3 \cdot AgCl}{1{,}6331} = \frac{0{,}5216 \cdot 3 \cdot 143{,}34}{1{,}6331} = 137{,}4.$$

Siit fosfori aatomkaal:

$$137{,}4 - 3 \cdot 35{,}46 = 137{,}4 - 106{,}4 = 31{,}0.$$

Näide 7. 0,6843 g kaadmiumsulfaadist saadi 0,6544 g kaadmiumdifosfaati ($Cd_2P_2O_7$). Leida kaadmiumi aatomkaal, kui fosfori aatomkaal on 31,0, väävli aatomkaal 32,1 ja hapniku aatomkaal 16,0.

$$2\,CdSO_4 \longleftrightarrow Cd_2P_2O_7$$

Märgime kaadmiumi aatomkaalu x-ga, siis:

$$\frac{0{,}6843 \cdot Cd_2P_2O_7}{2 \cdot CdSO_4} = \frac{0{,}6843\,(2x + 2 \cdot 31{,}0 + 7 \cdot 16{,}0)}{2\,(x + 32{,}1 + 4 \cdot 16{,}0)} = 0{,}6544,$$

siit kaadmiumi aatomkaal $x = 112$.

ÜLESANDED

421. Leida seleeni aatomkaal, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Molekulkaal	Se%
seleen	632	100,0
seleenbromiid	317,8	49,7
seleenfluoriid	155	51,0
seleenoksükloriid	165,9	47,6

422. Leida lämmastiku aatomkaal, kui on teada alljärgnevad andmed:

	Ühe liitri gaasi kaal	N%
lämmastik	1,256	100,0
ammoniaak	0,762	82,4
dilämmastikoksüüd	1,97	63,6
lämmastikoksüüd	1,34	46,7
lämmastikdioksüüd	2,05	30,4

423. Metall, mille erisoojus on 0,0294, moodustab oksüüdi, milles metalli on 89,7%. Leida metalli ekvivalentkaal, valents ja aatomkaal.

424. 2,5000 g elavhõbeoksüüdi kuumutamisel saadi 2,3153 grammi elavhõbedat. Leida elavhõbeda aatomkaal, kui tema erisoojus on 0,031.

425. 0,260 g metalli lahustamisel soolhappes tekkis 95,2 cm^3 vesinikku 15° C ja 750 torri juures. Leida metalli aatomkaal, kui tema erisoojus on 0,093.

426. Leida vase ekvivalentkaal ja aatomkaal, kui vask(II)-kloriidi lahuse elektrolüüsil eraldus katoodil 0,1206 g vaske ja anoodil 42,5 cm^3 kloori n.t.

427. Metall moodustab kaks kloriidi. Ühes kloriidis on 37,40% ja teises kloriidis 54,43% kloori. Leida metalli ekvivalentkaalud, valentsid ja aatomkaal, kui metalli erisoojus on 0,0542 ja kloori ekvivalentkaal on 35,46.

428. Metallfluoriid sisaldab 17,65% kristallvett ja 55,88% fluori. Leida metalli aatomkaal ja metallfluoriidi empiiriline valem, kui metalli erisoojus on 0,214 ja fluori ekvivalentkaal 19,0.

429. Teatud hulga metalloksüüdi redutseerimisel vesinikuga tekkis 0,3603 g vett. Saadud metall lahustati happes ja tekkinud lahusest juhiti läbi väävelvesinikku. Sel puhul sadestus 4,7860 g metallsulfiidi. Leida metalli aatomkaal, kui metalli erisoojus on 0,0306.

430. 0,3369 g räni ja kloori ühendit käsitleti veega. Sel puhul tekkinud ränihape filtriti ja lahusesse jäänud soolhappest sadestati kloriid-ioonid hõbekloriidina, mida saadi 1,1385 g. Leida räni-

kloriidi valem ja räni aatomkaal, kui räni kloriidi suhteline tihedus õhu suhtes on 5,94. Hõbeda aatomkaal on 107,88 ja kloori aatomkaal on 35,46.

431. 0,7052 g ammooniumdikromaadi $(NH_4)_2Cr_2O_7$ kuumutamisel tekkis 0,4253 g kroomoksüüdi Cr_2O_3. Leida kroomi aatomkaal, kui lämmastiku, vesiniku ja hapniku aatomkaalud 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 lahustatud aineteks. Sageli on meelevaldne vahe tegemine lahusti ja lahustunud aine vahel. Näiteks 63%-lise lämmastikhappe puhul võib öelda, et vesi on lahustunud lämmastikhappes, kuid ka selliselt, et lämmastikhape on lahustunud vees. Vesilahuste puhul kasutatakse tavaliselt viimast väljendit, sõltumatult sellest, kas vett on lahustunud ainest vähem või rohkem. Lahustunud aine hulka kindlas hulgas lahuses või ka lahustis nimetatakse lahuse kontsentratsiooniks. Lahuse kontsentratsioone väljendatakse mitmeti.

1. **Kaaluprotsentides:** lahustunud aine kaal 100 kaaluosas lahuses (mitte lahustis).

Väga lahjade lahuste puhul, näit. biokeemias, kasutatakse milligrammprotsente (mg%) ja gammaprotsente (γ%). Esimesel juhul on lahustunud aine kaal antud milligrammides (0,001 g), teisel juhul gammades (0,001 mg), 100 grammis lahuses.

2. **Mahuprotsentides:** lahustunud aine maht 100 mahuosas lahuses (mitte lahustis).

Kasutatakse peamiselt lahuste puhul, kus vedelik on lahustatud vedelikus.

3. **Molaarsusena:** lahustunud aine moolide arv ühes liitris lahuses.

molaarsus = mooli/liitris.

4. **Molaalsusena:** lahustunud aine moolide arv 1000 grammis lahustis.

5. **Normaalsusena:** lahustunud aine grammekvivalentide arv ühes liitris lahuses.

normaalsus (lüh. n) = g-ekvivalenti/liitris.

6. **Moolmurruna:** lahustunud aine moolide arvu suhe kogu lahuse või segu moolide arvuga.

Olgu lahustunud aine moolide arv n ja lahusti moolide arv N, siis

$$\text{moolmurd} = \frac{n}{n+N}.$$

7. Mooliprotsendina: lahustunud aine moolide arv 100 moolis lahuses.

$$\text{mooliprotsent} = \frac{n \cdot 100}{n+N}.$$

Lahuste lahjendamisel lahustiga ja kahe või enama erineva kontsentratsiooniga lahuse segamisel saadava lõpplahuse kontsentratsioon arvutatakse kahe meetodi abil.

a. Segamise võrrand

Olgu vaja segada a grammi lahust A (kontsentratsiooniga x%), b grammi lahusega B (kontsentratsiooniga y%) lõpplahuse (kontsentratsiooniga z%) saamiseks.

Lahus A sisaldab lahustatud 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 hulk võrdub segatavates lahustes lahustunud aine hulkade summaga, siis:

$$\frac{a \cdot x}{100} + \frac{b \cdot y}{100} = \frac{(a+b)z}{100} \text{ või}$$

$$a \cdot x + b \cdot y = (a+b)z. \qquad (26)$$

Kui on vaja segada üksteisega rohkem kui kaks erineva kontsentratsiooniga lahust, siis tuleb eeltoodud võrrandit laiendada. Veega segamisel (lahjendamisel) lihtsustub võrrand:

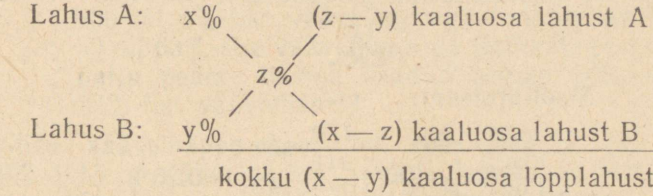
$$a \cdot x = (a+b)z.$$

b tähistab vee kaalu.

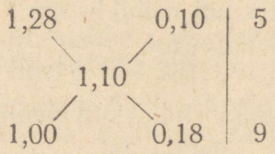
b. Segamise reegel (segamise rist)

Lähtume eeltoodud lahustest A ja B. Võtame 100 g kõrgema kontsentratsiooniga lahust A. Kuna selles on x% ainet, siis see lahus sisaldab x grammi ainet. Võrreldes lõpplahusega sisaldab ta (x — z) grammi ainet rohkem. Vastavalt on madalama kontsentratsiooniga lahuses (z — y) grammi ainet vähem. Et saada lahust kontsentratsiooniga z, on vaja võtta A lahust (z — y) grammi ja

B lahust (x — z) grammi ning lõpplahust saame (x — y) grammi. Seega on segatavate lahuste hulkade leidmiseks vaja arvutada kontsentratsioonide diferentsid.



Analoogiliselt saab ligikaudu lahendada ülesandeid ka sel juhul, kui on vaja segada erinevate erikaaludega, normaalsustega ja molaarsustega lahuseid. Näiteks tuleb lahusest erikaaluga 1,28 ja veest valmistada lahus erikaaluga 1,10.



Seega tuleb lahust erikaaluga 1,28 võtta 5 mahuosa ja vett 9 mahuosa.

Märkus. Eeltoodud lahuste segamise võrrandeid kasutades saame ligikaudseid väärtusi siis, kui lahuste kontsentratsioonid on seotud lahuste mahuga (mahuprotsent, molaarsus, normaalsus), kuna lahuste segamisel esineb kontraktsioon, s. t. lõpplahuse ruumala on väiksem kui segatavate lahuste ruumalade summa.

Näide 1. 50 ml kaltsiumkloriidi lahust erikaaluga 1,015 sisaldab 1,02 g kaltsiumkloriidi. Leida lahuse kontsentratsioon kaalu- ja mooliprotsentides, molaarsus, normaalsus ja molaalsus.

Kaaluprotsentides: lahuse kaal:

$$50 \cdot 1{,}015 \text{ g.}$$

Kaltsiumkloriidi kaal 1 g lahuses:

$$\frac{1{,}02}{50 \cdot 1{,}015} \text{ g.}$$

Kaltsiumkloriidi kaal 100 g lahuses:

$$\frac{1{,}02 \cdot 100}{50 \cdot 1{,}015} = 2{,}01 \text{ g} = 2{,}01\%.$$

Mooliprotsentides: vee kaal lahuses:

$$50 \cdot 1{,}015 - 1{,}02 = 49{,}73 \text{ g.}$$

Vee moolide arv:

$$\frac{49{,}73}{H_2O}.$$

Kaltsiumkloriidi moolide arv:

$$\frac{1{,}02}{CaCl_2}.$$

Mooliprotsent:

$$\frac{\frac{1{,}02}{CaCl_2}\cdot 100}{\frac{1{,}02}{CaCl_2}+\frac{49{,}73}{H_2O}}=\frac{\frac{1{,}02}{111}\cdot 100}{\frac{1{,}02}{111}+\frac{49{,}73}{18}}=0{,}25\%.$$

Molaarsus: kaltsiumkloriidi moolide arv 1 ml lahuses:

$$\frac{1{,}02}{CaCl_2\cdot 50}.$$

Kaltsiumkloriidi moolide arv 1 l lahuses:

$$\frac{1{,}02\cdot 1000}{CaCl_2\cdot 50}=\frac{1{,}02\cdot 1000}{111\cdot 50}=0{,}184 \text{ molaarne.}$$

Normaalsus: kaltsiumkloriidi ekvivalentkaal:

$$\frac{CaCl_2}{2}=\frac{111}{2}.$$

Normaalsus:

$$\frac{1{,}02\cdot 2\cdot 1000}{111\cdot 50}=0{,}368 \text{ normaalne.}$$

Molaalsus:

$$\frac{1{,}02\cdot 1000}{CaCl_2\cdot 49{,}73}=\frac{1{,}02\cdot 1000}{111\cdot 49{,}73}=0{,}185 \text{ molaalne.}$$

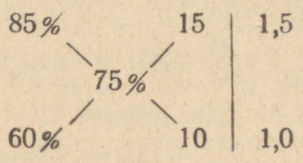
Näide 2. Mitu grammi 85%-list väävelhapet on vaja lisada 200 g 60%-lisele väävelhappele, et saada 75%-line väävelhape?

L a h e n d a. Võrrandi (26) alusel:

$$x\cdot 85+200\cdot 60=(200+x)\cdot 75,$$
$$x=300.$$

85%-list väävelhapet tuleb lisada 300 g.

L a h e n d b.



85%-list hapet peame võtma 1,5 korda rohkem kui 60%-list hapet, seega $1{,}5 \cdot 200 = 300$ g.

Näide 3. Segati 250 ml 15%-list väävelhapet (erikaaluga 1,102) 500 ml 4%-lise väävelhappega (erikaaluga 1,025) ja 50 ml 63%-lise väävelhappega (erikaaluga 1,531). Kui palju peame lisama saadud segule vett, et saada 12%-list väävelhapet?

15%-lise väävelhappe kaal on $250 \cdot 1{,}102$ g ja sisaldab $250 \cdot 1{,}102 \cdot 0{,}15$ g väävelhapet. Samuti leiame ka 4%-lises ja 63%-lises väävelhappes sisalduva väävelhappe koguse. Laiendades võrrandit (26), saame:

$$250 \cdot 1{,}102 \cdot 0{,}15 + 500 \cdot 1{,}025 \cdot 0{,}04 + 50 \cdot 1{,}531 \cdot 0{,}63 = (250 \cdot 1{,}102 + 500 \cdot 1{,}025 + 50 \cdot 1{,}531 + x) \cdot 0{,}12.$$

x on lisatava vee kaal.

Lahendades võrrandit, saame x väärtuseks 52,5. Seega eespool toodud segule on vaja lisada 52,5 g vett.

Näide 4. Mitu kilogrammi 65%-list väävelhapet on vaja lisada 25 kg oleumile, milles on lahustunud 26,5% vääveltrioksüüdi, et saada 20%-line «vaba» vääveltrioksüüdi sisaldusega oleum?

Oleumiks nimetatakse väävelhappe lahust, mis sisaldab lahustunud vääveltrioksüüdi.

Segamise võrrandi saame koostada üldise hulga vääveltrioksüüdi kaalu või moolide arvu võrdsustamisega. Üldise hulga vääveltrioksüüdi all tuleb mõista summat, mille moodustab väävelhappes lahustunud ja väävelhappe molekulis olev vääveltrioksüüd.

Tähistame 65%-lise väävelhappe kaalu x-ga, siis 65%-line väävelhape sisaldab kaaluliselt vääveltrioksüüdi:

$$\frac{x \cdot 65 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} \text{ kg.}$$

Oleum sisaldab kaaluliselt vääveltrioksüüdi:

$$\frac{25 \cdot 26{,}5}{100} + \frac{25 \cdot 73{,}5 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} \text{ kg.}$$

(lahustunult + seotult väävelhappes)

Saadava 20%-lise oleumi kaal on $(25+x)$ kg ja sisaldab kaaluliselt vääveltrioksüüdi:

$$\frac{(25+x) \cdot 20}{100} + \frac{(25+x) \cdot 80 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} \text{ kg.}$$

Et lõpplahuses vääveltrioksüüdi kaal võrdub segatavates lahustes vääveltrioksüüdi sisalduse summaga, siis:

$$\frac{x \cdot 65 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} + \frac{25 \cdot 26{,}5}{100} + \frac{25 \cdot 73{,}5 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4} = \frac{(25+x) \cdot 20}{100} + \frac{(25+x) \cdot 80 \cdot SO_3}{100 \cdot H_2SO_4}.$$

Asendades valemid vastavate molekulkaaludega ja lahendades võrrandit, saame x väärtuseks 0,945 kg.

Samale tulemusele jõuame ka siis, kui koostame võrrandi väävelтrioksüüdi kg-moolide arvu suhtes. Segades oleumi teise kontsentratsiooniga oleumiga, saame kasutada võrrandit (26). Samuti lihtsustub lahendamine, kui segame oleumiga vett.

Näide 5. Leida lahuse normaalsus 15%-lisel väävelhappel erikaaluga 1,102.

Ühe liitri väävelhappe lahuse kaal:

$$1000 \cdot 1{,}102 \text{ g.}$$

Väävelhappe kaal ühes liitris lahuses:

$$\frac{1000 \cdot 1{,}102 \cdot 15}{100} \text{ g.}$$

$$\text{Normaalsus} = \frac{1000 \cdot 1{,}102 \cdot 15}{\frac{1}{2} H_2SO_4 \cdot 100} = \frac{1000 \cdot 1{,}102 \cdot 15}{49 \cdot 100} = 3{,}37 \text{ n.}$$

Näide 6. Mitme protsendiline on 11,1 n soolhappe lahus erikaaluga 1,175?

Kloorvesiniku kaal ühes liitris lahuses:

$$11{,}1 \cdot HCl \text{ g.}$$

Ühe liitri lahuse kaal:

$$1000 \cdot 1{,}175 \text{ g.}$$

Kaaluprotsent:

$$\frac{11{,}1 \cdot HCl \cdot 100}{1000 \cdot 1{,}175} = \frac{11{,}1 \cdot 36{,}5 \cdot 100}{1000 \cdot 1{,}175} = 34{,}5\%.$$

Näide 7. Mitu grammi vett tuleb lisada 25 ml 20,7%-lisele naatriumhüdroksüüdi lahusele erikaaluga 1,23, et saada 1,56 n lahus erikaaluga 1,065?

Naatriumhüdroksüüdi vaalide arv:

$$\frac{25 \cdot 1{,}23 \cdot 20{,}7}{100 \cdot NaOH} = \frac{25 \cdot 1{,}23 \cdot 20{,}7}{100 \cdot 40} = 0{,}1591.$$

1,56 n lahuse maht:

$$\frac{0{,}1591 \cdot 1000}{1{,}56} \text{ ml.}$$

1,56 n lahuse kaal:

$$\frac{0{,}1591 \cdot 1000 \cdot 1{,}065}{1{,}56} \text{ g.}$$

Lisatava vee kaal:

$$\frac{0{,}1591 \cdot 1000 \cdot 1{,}065}{1{,}56} - 25 \cdot 1{,}23 = 77{,}9 \text{ g.}$$

ÜLESANDED

432. 3 g gaasilist kloorvesinikku juhiti 150 ml vette. Mitme kaaluprotsendiline, molaarne, molaalne ja normaalne on tekkinud hape, eeldades kloorvesiniku täielikku lahustumist ja ruumala mittesuurenemist?

433. Kui palju peame 250,0 g 5%-lise vask(II)-sulfaadi lahuse valmistamiseks võtma kristallilist vasksulfaati ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)?

434. Mitu kilogrammi 65%-list väävelhapet võib saada 20 kg väävlist, kui kaod protsessil on 13,2%?

435. Mitu kuupmeetrit gaasilist ammoniaaki n. t. on vaja juhtida vette, et saada 5 kg 18%-list ammoniaagi vesilahust? Ammoniaagi kadu protsessil on 4,5%.

436. Absoluutse alkoholi (100%) erikaal on 0,794 ja 40-mahuprotsendilise alkoholi erikaal on 0,952. Leida 40-mahuprotsendilise alkoholi kontsentratsioon kaaluprotsentides.

437. Mitme protsendiline fluorvesinikhape saadakse, kui 150 g 90%-lise kaltsiumfluoriidile toimiti väävelhappega ja eraldunud fluorvesinik lahustati 150 g vees?

438. 2 g vääveltrioksüüdi lahustati 400 g vees, saadi lahus erikaaluga 1,0025. Leida tekkinud väävelhappe lahuse normaalsus.

439. Mitu grammi naatriumkloriidi on vaja võtta 2 liitri 0,5 n lahuse saamiseks?

440. Mitu grammi 63%-list lämmastikhapet on vaja võtta 300 ml 0,1 n lämmastikhappe saamiseks?

441. Mitu liitrit gaasilist kloorvesinikku 30° C ja 720 torri juures läheb vaja 250 ml 0,15 n soolhappe valmistamiseks?

442. Mitu milliliitrit kontsentreeritud soolhapet (36% HCl, erikaal 1,19) on vaja võtta 2 liitri 0,3 n lahuse saamiseks?

443. Leida 10%-lise naatriumhüdroksüüdi lahuse (erikaal 1,109) normaalsus.

444. Leida 10%-lise väävelhappe lahuse (erikaal 1,066) normaalsus.

445. Leida 2,6 n soolhappe lahuse (erikaal 1,045) protsendiline kontsentratsioon.

446. Leida 1,97 n sooda lahuse (erikaal 1,10) protsendiline kontsentratsioon.

447. Mitu milliliitrit 20%-list naatriumhüdroksüüdi lahust (erikaal 1,22) ja vett on vaja võtta, et saada 0,5 liitrit 0,15 n lahust (erikaal 1,006)?

448. 400 ml veele lisati 500 ml 20%-list väävelhapet (erikaal 1,143). Leida lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides, molaarsuses, molaalsuses, normaalsuses, moolmurruna ja mooliprotsendina, eeldusel, et segamisel kontraktsiooni ei esine.

449. 20,9%-lise väävelhappe lahuse erikaal on 1,15. Mitu grammi väävelhapet, vääveltrioksüüdi ja väävlit sisaldub 25 ml selles lahuses?

450. 5 n ammooniumhüdroksüüdi lahuse erikaal on 0,964. Leida ammoniaagi kaal 100 ml lahuses.

451. 50 g vees lahustati 2,5 g naatriumkloriidi ja 2,5 g kaaliumkloriidi. Tekkinud lahuse erikaal on 1,07. Leida kloriid-ioonide kaaluprotsent lahuses. Leida kloriid-ioonide kontsentratsioon g-iooni/*l*.

452. a grammi ainet molekulkaaluga M lahustati b grammis vees. Leida lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides, molaarsuses, molaalsuses ja mooliprotsentides, kui lahuse erikaal on d.

453. Mitme protsendiline on väävelhape, kui baariumkloriidi lisamisel 200 g happele tekkis 0,15 g baariumsulfaati?

454. Mitu grammi tuleb võtta naatriumhüdroksüüdi, mis sisaldab 12% vett, et saada 500 ml 0,5 n lahust?

455. 2 liitrit vääveltrioksüüdi (rõhul 765 torri ja 20°C) juhiti 75 ml vette. Mitme kaaluprotsendiline on tekkinud väävelhape?

456. Millise mahuni on vaja lahjendada 200 ml 24%-list naatriumkloriidi lahust (erikaaluga 1,18), et saada 0,5 n lahus?

457. Leida 10%-lise kaaliumkloriidi lahuse kontsentratsioon moolmurruna.

458. Baariumkloriidi lahuse kontsentratsioon mooliprotsentides on 2. Leida baariumkloriidi lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides.

459. 0,5 n naatriumkloriidi lahus (erikaal 1,02) on vaja kontsentreerida 8%-liseks. Kui palju vett on vaja välja aurutada 500 ml alglahusest?

460. Kui palju vett tuleb lisada 50 g 60%-lisele äädikhappele, et saada 3%-line hape?

461. Kui palju tuleb võtta 20%-list ja 63%-list lämmastikhapet, et saada 4 kg 35%-list hapet?

462. Mitu liitrit 1,5%-list kaaliumhüdroksüüdi lahust (erikaal 1,012) saadakse 750 ml 30%-lise kaaliumhüdroksüüdi lahuse (erikaal 1,29) lahjendamisel veega?

463. 50%-lise kaaliumhüdroksüüdi lahuse valmistamisel tahkest kaaliumhüdroksüüdist, mis sisaldas 10% vett, lisati kogemata liialt palju vett, nii et tekkis 34,0%-line lahus erikaaluga 1,33. Kui palju tahket kaaliumhüdroksüüdi on vaja lisada 250 g sellele lahusele, et saada soovitud kontsentratsiooniga lahus?

464. Mitu kilogrammi vett on vaja lisada 2 liitrile 35%-lisele soolhappele (erikaal 1,18), et saada 20%-line hape erikaaluga 1,10?

465. Millise kontsentratsiooniga lahus tekib, kui 2,5 kg

60%-list lahust segatakse 5 kg 15%-lise lahusega ja 2 kg 35%-lise lahusega?

466. Millise mahuni tuleb lahjendada 30 g 36,5%-list soolhapet, erikaaluga 1,19, et saada 0,5 n lahus?

467. Millise mahuni tuleb lahjendada 50 g 98%-list väävelhapet, erikaaluga 1,84, et saada 0,3 n lahus?

468. Mitu milliliitrit 70%-list väävelhapet (erikaal 1,615) on vaja lisada 200 ml veele, et saada 5 n väävelhape erikaaluga 1,154?

469. Mitu milliliitrit 13%-list väävelhapet (erikaal 1,090) on vaja lisada 2 liitrile 0,9 n väävelhappele (erikaal 1,028), et saada 1,2 n väävelhape (erikaal 1,038)?

470. Mitu liitrit 0,5 n ja 0,1 n sooda lahust on vaja võtta 2 liitri 0,2 n sooda lahuse saamiseks, eeldusel, et kontraktsiooni ei esine?

471. Mitu liitrit 3 n väävelhapet võib teoreetiliselt saada 38 liitri vääveldioksüüdi ja 22 liitri hapniku segu (mõlemad gaasid on antud 25° C ja 780 torri juures) reageerimisel ja saadud väävel-trioksüüdi lahustamisel vees?

472. Segati üksteisega 200 g 10%-list, 76 g 5%-list, 15 g 42%-list ja 110 g 15%-list lämmastikhappe lahust. Mitu grammi lämmastikhapet sisaldab segu ja kui palju on vaja saadud segule lisada vett, et saada 0,6 n lämmastikhappe lahus (erikaal 1,02)?

473. 0,2 n joodi lahuse valmistamisel osutus, et tema kontsentratsioon on oodatust 1,5% võrra suurem. Mitu milliliitrit 0,1 n joodi lahust on vaja lisada 500 ml sellele lahusele, et saada 0,2 n lahus?

474. 65 ml sooda lahusele lisati ülehulgas kaltsiumkloriidi lahust. Tekkinud sade filtriti ja kuumutati konstantse kaaluni 1000° C juures. Leida sooda lahuse normaalsus, kui sade kaalus 0,1254 g.

475. 8,0 g marmorile, milles on 95% kaltsiumkarbonaati, lisati 25 ml 6 n soolhapet (erikaal 1,10). Kui palju kaaluliselt ja mahuliselt eraldub gaasi 15° C ja 750 torri juures?

476. 1,3 g naatriumkarbonaadile lisati 80 ml 0,35 n soolhappe lahust. Soolhappe toimel eraldunud gaas juhiti läbi 150 ml 0,18 n baariumhüdroksüüdi lahuse. Leida tekkinud sademe kaal.

477. Kui palju läheb tarvis vett 70 g 17%-lise oleumi lahjendamiseks 83%-liseks väävelhappeks?

478. Kui palju vett ja 50%-list oleumi on vaja võtta, et saada 1,5 kg 20%-list oleumi?

479. Kui palju 20%-list oleumi on vaja lisada 150 g veele, et saada 20%-line väävelhape?

480. Kui palju 60%-list oleumi on vaja lisada 100 g veele, et saada 12%-line oleum?

481. Kui palju on vaja võtta 60%-list oleumi ja vett, et saada 0,5 kg 25%-list oleumi?

482. 2 kg 60%-lisele oleumile lisati 100 g vett. Mitme protsendiline oleum saadi?

483. Kui palju 50%-list oleumi ja 18%-list väävelhapet läheb vaja, et saada 5 kg 25%-list oleumi?

484. Kui palju 45%-list ja 12%-list oleumi läheb vaja, et saada 3 kg 20%-list oleumi?

485. 50 g oleumile 1 kg vee lisamisel tekkis 5%-line väävelhape. Mitu protsenti «vaba» vääveltrioksüüdi sisaldas oleum?

X PEATÜKK

MAHTANALÜÜS (MÕÕTANALÜÜS)

Mahtanalüüsiks nimetatakse seda osa kvantitatiivsest analüüsist, mis kasutab tuntud kontsentratsiooniga lahuseid (nn. mõõtlahuseid) uuritava lahuse kontsentratsiooni kindlaksmääramiseks. Määramise tehingut nimetatakse tiitrimiseks.

Tiitrimist teostatakse selliselt, et mõõdetud hulga tundmata kontsentratsiooniga lahusele lisatakse teada oleva kontsentratsiooniga lahust seni, kuni on saavutatud reaktsiooni ekvivalentpunkt (nn. lõpptäpp), või ka vastupidi, kindlale hulgale mõõtlahusele lisatakse uuritavat lahust ekvivalentpunkti saavutamiseni. Lisatud lahuse hulka mõõdetakse büreti abil.

Tiitrimise ekvivalentpunkt määratakse kas lahuse enda või juurdelisatud indikaatori värvi muutusest, sademe tekkimisest või mõnest muust nähtusest.

Hapete ja aluste vastastikusel tiitrimisel määratakse ekvivalentpunkt lahusele juurdelisatud indikaatori värvi muutuse abil. Indikaatoriteks nimetatakse selliseid aineid, millised omavad erinevat värvust kas vesinik- või hüdroksüül-ioonide liia puhul.

Enamik kesendusanalüüsis kasutatavatest indikaatoritest on kas nõrgad orgaanilised happed või alused, millised dissotsieeruvad alljärgnevalt:

$$H\,Ind \rightleftarrows H^+ + Ind^-$$
$$Ind\,OH \rightleftarrows OH^- + Ind^+$$

Dissotsiatsioonil tekkinud indikaator-iooni (Ind^- või Ind^+) värvus erineb dissotsieerumata indikaatormolekuli värvusest. Indikaatori värvuse muutus ei toimu järsku. Seda pH piirkonda kesendusanalüüsis kasutatavate indikaatorite juures, kus toimub värvuse muutus, nimetatakse indikaatori *pöördealaks*. Heal indikaatoril peab pöördeala olema suhteliselt väike.

Järgnevas tabelis on antud andmed kesendusanalüüsis enamkasutatavate indikaatorite kohta.

Tugeva happe ja tugeva aluse vastastikusel tiitrimisel võib kasutada kõiki indikaatoreid, sest neutraliseerimisel tekkinud sool ei hüdrolüüsu ning ei avalda mõju tiitritavale lahusele. Kuna indi-

Indikaator	Happelises keskkonnas	Leelises 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

kaatorite pöördealad asuvad erinevate pH-de juures, siis on soovitav mõõtlahuse kontsentratsiooni määramisel kasutada sama indikaatorit, mida hiljem kasutatakse uuritava lahuse kontsentratsiooni määramiseks.

Nõrga happe ja tugeva aluse (näit. äädikhape ja naatriumhüdroksüüd) vastastikusel tiitrimisel tekib nõrga happe ja tugeva aluse sool (naatriumatsetaat), mille hüdrolüüsist tingituna tiitrimisel ekvivalentpunkt asub leelises piirkonnas.

$$CH_3COO^- + H_2O = CH_3COOH + OH^-$$

Nõrga happe ja tugeva aluse tiitrimisel on kasutatavad indikaatorid, mille pöördealad asuvad leelises piirkonnas, näit. fenoolftaleiin.

Tugeva happe ja nõrga aluse (näit. soolhape ja ammooniumhüdroksüüd) vastastikusel tiitrimisel tekkinud soola (ammooniumkloriidi) hüdrolüüsist tingituna asub tiitrimisel ekvivalentpunkt happelises piirkonnas.

$$NH_4^+ + H_2O = NH_4OH + H^+$$

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 on juba väga väikeste joodi hulkade puhul sinise värvusega. Kaaliumpermanganaadiga tiitrides 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 mõõtlahuse mahtu ja kontsentratsiooni ning uuritava lahuse mahtu, saame arvutada uuritava lahuse kontsentratsiooni. Arvutamise aluseks on ekvivalentide seadus.

Ühe aine vaalide arv reaktsiooni ekvivalentpunktis võrdub temaga reageerinud teise aine vaalide arvuga.

Vaalide arvu leidmiseks on sobiv reageerivate lahuste kontsentratsioone väljendada normaalsuses, mille korrutis reageerinud lahuse mahuga (liitrites) võrdub selle aine vaalide arvuga. Märki-

des mõõtlahuse mahtu V_m-ga ja uuritava lahuse mahtu V_x-ga ning mõõtlahuse kontsentratsiooni C_m-ga ja uuritava lahuse kontsentratsiooni C_x-ga saame, et ekvivalentpunktis:

$$C_x \cdot V_x = V_m \cdot C_m,$$

millest otsitav $C_x = \frac{C_m \cdot V_m}{V_x}$.

Seejuures võrrandis esinevad lahuste mahud peavad olema ühesugustes mahuühikutes (kas liitrites või milliliitrites).

Vaalide arvu kaudu saame arvutada aine kaalu, korrutades vaalide arvu selle aine ekvivalentkaaluga. Katsetulemuste arvutamisel langeb raskuspunkt õige ekvivalentkaalu leidmisele, sest aine ekvivalentkaal, vastandina aine molekulkaalule, pole alati konstantne, vaid sõltub reaktsioonist.

Mahtanalüüsi võib liigitada reaktsioonide iseloomu järgi kolme suurde liiki.

1. Kesendus- (neutraliseerimis-) meetodid.
2. Sadestus- ja kompleksmeetodid.
3. Hapendus-taandusmeetodid.

Kolmas liik jaguneb mitmeks alarühmaks, milledest tähtsamad on: a) joodmeetodid (jodomeetria) ja b) permanganaatmeetodid (permanganomeetria).

1. Kesendusmeetodid

Kesendusreaktsioonid põhinevad vesinik- ja hüdroksüül-ioonide ühinemisel vähedissotsieeruvaks ühendiks — veeks:

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Ühealuselised happed, nagu soolhape, lämmastikhape, äädikhape jne. sisaldavad ühe asendatava vesiniku aatomi, mistõttu nende ainete ekvivalentkaal võrdub molekulkaaluga. Nende hapete dissotsiatsioonil vees tekib üks vesinik-ioon. Näiteks:

$$HCl = H^+ + Cl^-$$
$$CH_3COOH = H^+ + CH_3COO^-$$

Kahe- või mitmealuselised happed, sõltuvalt asendatavate vesiniku aatomite arvust, võivad omada erinevaid ekvivalentkaalusid. Nii võib näiteks fosforhape reageerida tiitrimisel (kasutades indikaatoriks metüüloranži) nagu ühealuseline hape.

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$

Siin fosforhappe ekvivalentkaal võrdub tema molekulkaaluga.

$$E = M = H_3PO_4$$

Kasutades indikaatorina 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 ekvivalentkaal, millel on molekulis n hüdroksüülrühma, on n korda väiksem selle aluse molekulkaalust.

Näiteks baariumhüdroksüüdil

$$E = \frac{1}{2} M = \frac{1}{2} Ba(OH)_2$$

Neutraalsete soolade ekvivalentkaal võrdub soola molekulkaalu ja soola molekulis oleva metalli (katiooni) ekvivalentide arvu jagatisega. Näiteks:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad E = \frac{1}{2} CaCO_3$$

Happelise soola ekvivalentkaal sõltub soola molekulis asendatavate vesiniku aatomite arvust. Näiteks:

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O \qquad E = \frac{1}{2} Mg(HCO_3)_2$$

Oksüüdide ekvivalentkaal määratakse üldiselt vastava hüdraadi kaudu. Näiteks

$$SO_3 \longleftrightarrow H_2SO_4 \longleftrightarrow 2H \qquad E = \frac{1}{2} SO_3$$

$$CaO \longleftrightarrow Ca(OH)_2 \longleftrightarrow 2H \qquad E = \frac{1}{2} CaO$$

$$CO_2 \longleftrightarrow H_2CO_3 \longleftrightarrow 2H \qquad E = \frac{1}{2} CO_2$$

Süsinikdioksüüdi ekvivalentkaal võib olla võrdne ka molekulkaaluga. 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 ühelaengulised ioonid (Ag^+ ja Cl^-), siis ekvivalentkaal nii hõbenitraadil kui ka naatriumkloriidil võrdub molekulkaaluga.

b. $AgNO_3 + 2KCN = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$

Selle reaktsiooni puhul võib reageerivate lahuste normaalsuse arvestuse aluseks olla kas hõbe-ioon või tsüaniid-ioon. Esimesel

juhul sisaldab 1 n hõbenitraadi lahus ühes liitris ühe mooli hõbenitraati ja 1 n kaaliumtsüaniidi lahus kaks mooli kaaliumtsüaniidi. Teisel juhul sisaldab 1 n hõbenitraadi lahus ühes liitris pool mooli hõbenitraati ja 1 n kaaliumtsüaniidi lahus ühe mooli kaaliumtsüaniidi. Sellistel juhtudel peab ära tähendama, 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 võrranditest näeme, et kuus ekvivalenti tsinksulfaati reageerib kahe mooli kaaliumtsüaanoferraadiga (II), millest järeldub, et kaaliumtsüaanoferraadi(II) ekvivalentkaal on kolmandik tema molekulkaalust.

$$E = \frac{1}{3} K_4Fe(CN)_6 \text{ ja } E = \frac{1}{2} ZnSO_4$$

3. Hapendus-taandusmeetodid (redoks-meetodid)

Redoks-reaktsioonides leitakse reageeriva aine ekvivalentkaal tema poolt äraantavate või liidetavate elektronide arvu järgi. Tähistades ühe molekuli, aatomi või iooni poolt äraantavate või liidetavate elektronide arvu n-ga, siis selle aine ekvivalentkaal on n korda väiksem tema molekulkaalust või aatomkaalust. Näiteks:

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

või: $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O \quad E = \frac{1}{5} KMnO_4$

$Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+} \quad E = FeSO_4$

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7Zn(OH)_2 = 5ZnMnO_3 + K_2SO_4 + 2ZnSO_4 + 7H_2O$$

$$E = \frac{1}{3} KMnO_4 \qquad E = \frac{1}{2} MnSO_4$$

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$E = \frac{1}{6} K_2Cr_2O_7 \qquad E = \frac{1}{2} H_2S$$

kuid: $K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$

$$E = \frac{1}{2} K_2Cr_2O_7$$

$$2K_2CrO_4 + 6KJ + 16HCl = 2CrCl_3 + 3J_2 + 10KCl + 8H_2O$$

$$E = \frac{1}{3} K_2CrO_4 \qquad E = KJ$$

kuid: $K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$

$$E = \frac{1}{2} K_2CrO_4$$

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$

$$E = Na_2S_2O_3 \qquad E = \frac{1}{2} J_2$$

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 3J_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Viimase reaktsiooni ekvivalentpunkt määratakse reaktsioonil eraldunud joodi kaudu, mistõttu kaaliumjodaadi ja kaaliumjodiidi ekvivalentkaalu arvutamise aluseks tuleb võtta eraldunud joodi vaalide arv. Seega:

$$E = \frac{1}{6} KJO_3 \qquad E = \frac{5}{6} KJ$$

Sadestamisreaktsioonil:

$$KJO_3 + AgNO_3 = AgJO_3 + KNO_3$$

$$E = KJO_3$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$Cl_2 + 2KJ = J_2 + 2K($$

$$E = \frac{1}{2} MnO_2$$

Gaasiliste ainete vaalide arvu leidmiseks tuleb gaasi maht jagada selle gaasi ühe vaali mahuga samadel tingimustel.

Ühe vaali vesiniku maht n. t. on 11,2 liitrit.
„ „ väävelvesiniku maht n. t. on 11,2 „
„ „ ammoniaagi maht n. t. on 22,4 „

Näide 1. Leida normaalsus:

a) lahusel, mis sisaldab 28 ml lahuses 0,52 g vask(II)-sulfaatpentahüdraati,

b) lahusel, kui 50 g lahust erikaaluga 1,041 sisaldab 3 g kaaliumdikromaati (kasutamiseks redoksreaktsioonides hapus keskkonnas) ja

c) lahusel, mille 500 ml-is on lahustunud 150 l gaasilist ammoniaaki 17° C ja 750 torri juures.

a) Vask(II)-sulfaatpentahüdraadi vaalide arv:

$$\frac{0{,}52}{\frac{1}{2} CuSO_4 \cdot 5H_2O},$$

normaalsus:

$$\frac{0{,}52 \cdot 1000}{0{,}5 \cdot CuSO_4 \cdot 5H_2O \cdot 28} = \frac{0{,}52 \cdot 1000}{0{,}5 \cdot 249{,}7 \cdot 28} = 0{,}1488 \text{ n.}$$

b) Kaaliumdikromaadi vaalide arv:

$$\frac{3}{\frac{1}{6}\,K_2Cr_2O_7}.$$

Lahuse maht liitrites:

$$\frac{50}{1{,}041 \cdot 1000}.$$

Normaalsus:

$$\frac{3 \cdot 1{,}041 \cdot 1000}{\frac{1}{6}\,K_2Cr_2O_7 \cdot 50} = \frac{3 \cdot 1{,}041 \cdot 1000}{49 \cdot 50} = 1{,}27 \text{ n.}$$

c) Ammoniaagi vaalide arv:

$$\frac{\mathbf{150 \cdot 273 \cdot 750}}{\mathbf{290 \cdot 760 \cdot 22{,}4}}.$$

Normaalsus:

$$\frac{150 \cdot 273 \cdot 750 \cdot \mathbf{1000}}{290 \cdot 760 \cdot 22{,}4 \cdot \mathbf{500}} = 12{,}44 \text{ n.}$$

Näide 2. a) Mitu grammi naatriumkarbonaatdekahüdraati tuleb võtta 120 ml 0,15 n lahuse saamiseks?
b) Mitu grammi ja mitu liitrit väävelvesinikku eraldub n. t. 150 ml 0,1 n soolhappe toimel raud(II)-sulfiidist?

a) Naatriumkarbonaatdekahüdraadi vaalide arv:

$$\mathbf{0{,}12 \cdot 0{,}15.}$$

Naatriumkarbonaatdekahüdraadi kaal:

$$0{,}12 \cdot 0{,}15 \cdot \tfrac{1}{2}\,\mathbf{Na_2CO_3 \cdot 10H_2O} = 0{,}12 \cdot 0{,}15 \cdot 143 = 2{,}58 \text{ g.}$$

b) Väävelvesiniku vaalide arv:

$$\mathbf{0{,}15 \cdot 0{,}1.}$$

Väävelvesiniku kaal:

$$0{,}15 \cdot 0{,}1 \cdot \tfrac{1}{2}\,\mathbf{H_2S} = 0{,}15 \cdot 0{,}1 \cdot 17 = 0{,}26 \text{ g.}$$

Väävelvesiniku maht:

$$0{,}15 \cdot 0{,}1 \cdot \mathbf{11{,}2} = 0{,}17 \text{ liitrit.}$$

Näide 3. Lahus sisaldab 0,4500 g naatrium- ja kaaliumhüdroksüüdi segu. Lahuse tiitrimiseks kulus 42,2 ml 0,25 n soolhappe lahust. Mitu grammi naatriumhüdroksüüdi ja mitu grammi kaaliumhüdroksüüdi sisaldab lahus?

Tähistame naatriumhüdroksüüdi kaalu x-ga, siis kaaliumhüdroksüüdi kaal on (0,45−x) g. Võrdsustades leelise ja happe vaalide arvu, saame:

$$\frac{x}{NaOH}+\frac{0{,}45-x}{KOH}=0{,}25\cdot 0{,}042,\ \text{siit}\ x=0{,}352.$$

Lahus sisaldab 0,352 g naatriumhüdroksüüdi ja 0,098 g kaaliumhüdroksüüdi.

Näide 4. Süsinikdioksüüdi määramiseks õhus juhiti 15 liitrit õhku (750 torri ja 23° C juures) läbi 500 ml 0,0235 n baariumhüdroksüüdi lahuse. Pärast õhu läbijuhtimist pipeteeriti 100 ml selget baariumhüdroksüüdi lahust ning tiitriti seda 0,102 n soolhappe lahusega, mida kulus 22,10 ml. Leida süsinikdioksüüdi mahuprotsent õhus.

Süsinikdioksüüdi määramine põhineb sellel, et süsinikdioksüüd reageerib baariumhüdroksüüdiga:

$$Ba(OH)_2+CO_2=BaCO_3\downarrow+H_2O$$

Pärast baariumkarbonaadi sademe põhjalangemist või filtrimist võetakse osa lahusest ja määratakse selle kontsentratsioon. Kontsentratsioonide vahe kaudu, enne ja pärast õhu läbijuhtimist, saab määrata süsinikdioksüüdi hulka. Sellist analüüsi meetodit, nn. t a g a s i t i i t r i m i s t kasutatakse tihti mahtanalüüsis.

Võetud baariumhüdroksüüdi vaalide arv:

$$0{,}5\cdot 0{,}0235.$$

Reageerimata baariumhüdroksüüdi vaalide arv, mis võrdub viiekordse (lahusest tiitriti üks viiendik) soolhappe vaalide arvuga, on:

$$0{,}0221\cdot 0{,}102\cdot 5.$$

Reageerinud baariumhüdroksüüdi vaalide arv, mis võrdub süsinikdioksüüdi vaalide arvuga, on:

$$0{,}5\cdot 0{,}0235-0{,}0221\cdot 0{,}102\cdot 5.$$

Süsinikdioksüüdi mahuprotsent:

$$\frac{(0{,}5\cdot 0{,}0235-0{,}0221\cdot 0{,}102\cdot 5)\ 11{,}2\cdot 295\cdot 760\cdot 100}{273\cdot 750\cdot 15}=0{,}04\,\%.$$

Seega õhus on mahuliselt 0,04% süsinikdioksüüdi.

Näide 5. Jodomeetriliselt leiti, et kaaliumkromaadi lahuse normaalsus on 0,1560. Leida sama lahuse normaalsus reaktsioonile

$$K_2CrO_4+BaCl_2=BaCrO_4+2KCl$$

Kaaliumkromaadi kaal ühes liitris lahuses:

$$0{,}1560 \cdot \frac{1}{3} K_2CrO_4 \text{ g.}$$

Kaaliumkromaadi lahuse normaalsus nõutud reaktsioonile:

$$\frac{0{,}156 \cdot \frac{1}{3} K_2CrO_4}{\frac{1}{2} K_2CrO_4} = 0{,}156 \cdot \frac{2}{3} = 0{,}1040 \text{ n.}$$

Näide 6. 2,532 g liiva, mis sisaldas lisandina kahe- ja kolmevalentse raudoksüüdi segu, käsitleti õhu juurdepääsuta väävelhappega ja saadud lahust tiitriti 0,01 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 5,3 ml. Teine kaalutis (3,254 g) käsitleti väävelhappega, kolmevalentne raud redutseeriti tsinkamalgaami abil kahevalentseks ja tiitriti sama kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 9,7 ml. Leida raud(II)-oksüüdi ja raud(III)-oksüüdi protsent liivas.

Raud(II)-oksüüdi ekvivalentkaal võrdub molekulkaaluga, sest tiitrimisel $Fe^{2+} - e^- = Fe^{3+}$ $E = FeO$

Raud(III)-oksüüdi ekvivalentkaal võrdub poole molekulkaaluga, sest $Fe_2O_3 + 2e^- + 6H^+ = 2Fe^{2+} + 3H_2O$ $E = \frac{1}{2} Fe_2O_3$.

Raud(II)-oksüüdi protsent:

$$\frac{5{,}3 \cdot 0{,}01 \cdot FeO \cdot 100}{1000 \cdot 2{,}532} = 0{,}15.$$

Raud(III)-oksüüdi vaalide arvu leiame teise kaalutise kaudu, kui üldvaalide arvust lahutame raud(II)-oksüüdi vaalide arvu.

Raud(III)-oksüüdi vaalide arv:

$$\frac{9{,}7 \cdot 0{,}01}{1000} - \frac{3{,}254 \cdot 0{,}15}{100 \cdot FeO}.$$

Raud(III)-oksüüdi protsent:

$$\frac{\left(\frac{9{,}7 \cdot 0{,}01}{1000} - \frac{3{,}254 \cdot 0{,}15}{100 \cdot FeO}\right) \frac{1}{2} Fe_2O_3 \cdot 100}{3{,}254} = 0{,}07.$$

Seega sisaldas liiv 0,07% raud(III)-oksüüdi ja 0,15% raud(II)-oksüüdi.

ÜLESANDED

486. Leida normaalsus:

a) 20,2%-lisel naatriumhüdroksüüdi lahusel, mille erikaal on 1,224,

b) 98,0%-lisel väävelhappe lahusel, mille erikaal on 1,84 ja
c) 5%-lisel kaaliumpermanganaadi lahusel, erikaaluga 1,04, kasutamiseks happelises keskkonnas.

487. Mitu grammi hõbenitraati tuleb võtta 500 ml 0,06 n hõbenitraadi lahuse saamiseks? Mitu grammi hõbedat sisaldab lahus?

488. Leida soolhappe lahuse normaalsus, kui 0,2015 g naatriumkarbonaadi tiitrimiseks kulus 31,26 ml soolhapet. Indikaatoriks kasutati metüülpuna.

489. Leida 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 kontsentratsiooniks 0,1 n?

490. Millise normaalsuse peab omama hõbenitraadi lahus, et igale milliliitrile vastaks üks milligramm kloori?

491. 150,0 ml kaaliumhüdroksüüdi lahusele lisati 50,0 ml 0,1 n väävelhappe lahust. Lahus muutus happeliseks. Liigse happe tagasitiitrimiseks kulus 12,5 ml 0,051 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Leida analüüsitava kaaliumhüdroksüüdi lahuse normaalsus.

492. 25,00 ml naatriumkarbonaadi lahuse neutraliseerimiseks kulus 10,35 ml 0,05 n väävelhappe lahust. Leida naatriumkarbonaadi lahuse normaalsus. Indikaatoriks kasutati metüüloranži.

493. Koonilisse kolbi kaaluti 0,3300 g kaaliumdikromaati, lahustati vees, hapustati soolhappega ja lisati kaaliumjodiidi. Reaktsioonil eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 48,5 ml naatriumtiosulfaadi lahust. Leida naatriumtiosulfaadi lahuse normaalsus.

494. 25,0 ml kaltsiumkloriidi lahusest sadestati kaltsiumioonid naatriumkarbonaadiga. Tekkinud sade filtriti, pesti veega ja kuumutati 1000° juures konstantse kaaluni. Kuumutusjääk, kaltsiumoksüüd, kaalus 0,1352 g. Leida kaltsiumkloriidi lahuse normaalsus.

495. 50,0 ml magneesiumsulfaadi lahust lahjendati veega ja magneesium-ioonid sadestati diammooniumvesinikfosfaadiga. Tekkinud sade filtriti, kuumutati 1100° C juures konstantse kaaluni ja saadud magneesiumdifosfaadi kaaluks leiti 0,5621 g. Leida magneesiumsulfaadi lahuse normaalsus.

496. 0,1 n naatriumhüdroksüüdi lahuse valmistamisel osutus, et saadud lahuse kontsentratsioon on 1,5% võrra suurem. Millise mahuni peame lisama vett 450 ml lahusele, et saada soovitud kontsentratsiooniga lahus?

497. 50 cm^3 gaasilist ammoniaaki absorbeeriti täielikult vees. Mitu milliliitrit 0,2 n soolhapet kulub saadud lahuse neutraliseerimiseks?

498. Mitu milliliitrit 3 n väävelhapet kulub 1,2 g 95%-lise naatriumhüdroksüüdi neutraliseerimiseks?

499. 10 tonni mineraalõli sisaldab 0,3% väävelhapet. Mitu liit-

rit 14%-list naatriumhüdroksüüdi lahust erikaaluga 1,153 tuleb lisada õlis oleva happe neutraliseerimiseks?

500. 0,1151 g happe neutraliseerimiseks kulus 32,5 ml 0,077 n kaaliumhüdroksüüdi lahust. Leida happe ekvivalentkaal.

501. 0,155 g kahealuselise happe neutraliseerimiseks kulus 13,8 ml naatriumhüdroksüüdi lahust. 25,0 ml sama naatriumhüdroksüüdi lahuse neutraliseerimiseks kulus 34,0 ml 0,11 n väävelhappe lahust. Leida kahealuselise happe molekulkaal.

502. Vääveldioksüüdi määramiseks vees lisati 25,0 ml veele 100 ml 0,2 n joodi lahust. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 15,3 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust. Milline maht gaasilist vääveldioksüüdi on lahustunud ühes liitris vees?

503. Mitu liitrit 2 n väävelhapet võib saada 42 liitri vääveldioksüüdi ja 22 liitri hapniku segust. Mõlemad gaasid on 60° C ja 775 torri juures.

504. 48,0 ml 0,1 n väävelhappele lisati 95,6 ml 0,05 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Mitu grammi naatriumsulfaati tekkis?

505. Reaktsioonil eraldunud ammoniaak juhiti 100 ml 0,1 n soolhappe lahusesse. Happe liia tagasitiitrimiseks kulus 24,0 ml 0,25 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Mitu kuupsentimeetrit ammoniaaki eraldus reaktsioonil?

506. Kaltsiumoksüüdi määramiseks joogivees võeti 250 ml vett ja kaltsium-ioonid sadestati 4,5%-lise ammooniumoksalaadi lahuse abil. Tekkinud sade filtriti, pesti, lahustati 20%-lises väävelhappes ja tiitriti 0,05 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 15,6 ml. Leida kaltsiumoksüüdi sisaldus millivaalides ja grammides ühes liitris vees.

507. 25,00 ml naatriumhüdroksüüdi lahuse, mille erikaal on 1,090, neutraliseerimiseks kulus 36,72 ml 1,5 n väävelhappe lahust. Leida naatriumhüdroksüüdi kaaluprotsent lahuses.

508. 18,0 g analüüsitavale soolhappele lisati vett 750,0 ml-ni. 50,0 ml saadud lahuse neutraliseerimiseks kulus 49,4 ml 0,1 n kaaliumhüdroksüüdi lahust. Mitme kaaluprotsendiline on analüüsitav soolhape?

509. 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 naatriumhüdroksüüdi lahust. Mitu protsenti kaaliumkarbonaati sisaldas tehniline produkt?

510. 150,0 ml väävelhapet erikaaluga 1,74 lahjendati veega viie liitrini. 25,0 ml lahjendatud lahuse neutraliseerimiseks kulus 43,0 ml 0,5 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Mitme protsendiline oli väävelhape?

511. 8±0,5 ml 36%-list soolhapet erikaaluga 1,18 lahjendati veega 750±100 milliliitrini. Kui suur võib olla maksimaalne naatriumkarbonaadi kaalutis saadud soolhappe lahuse normaalsuse määramiseks, kui naatriumkarbonaat lahustatakse vees, vala-

takse 200 ml mõõtkolbi ning täidetakse veega kriipsuni? 50,0 ml naatriumkarbonaadi lahuse tiitrimisel ei tohi soolhappe kulu ületada 50 ml büreti mahtu.

512. 7,405 g kontsentreeritud lämmastikhapet lahjendati mõõtkolvis 500,0 ml-ni. Mitu protsenti lämmastikhapet sisaldab kontsentreeritud hape, kui 50,00 ml 0,116 n kaaliumhüdroksüüdi tiitrimiseks kulus 39,42 ml lämmastikhappe lahust?

513. 152 mg oleumi neutraliseerimiseks kulus 35,4 ml 0,1 n kaaliumhüdroksüüdi lahust. Leida oleumis lahustunud vääveltrioksüüdi protsent.

514. 3,40 g oleumi lahjendati 500,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud lahuse tiitrimiseks kulus 31,6 ml 0,12 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Mitu protsenti lahustunud vääveltrioksüüdi sisaldas oleum?

515. 2,0 ml vesinikperoksüüdi lahust erikaaluga 1,01 käsitleti väävelhappelise kaaliumpermanganaadi lahusega; sel puhul eraldus 37,4 cm^3 hapnikku (16° C ja 743 torri juures). Leida vesinikperoksüüdi protsent lahuses.

516. Oblikhappes vee määramiseks 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 kaaliumpermanganaadi lahust. Leida vee protsentuaalne sisaldus oblikhappes.

517. 0,2901 g raua sulamit lahustati väävelhappes õhu juurdepääsuta ja tiitriti 0,1025 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 37,5 ml. Leida raua protsent sulamis.

518. 0,5130 g liiva analüüsil leiti, et see sisaldab 5,6 mg raud(III)- ja alumiiniumoksüüdi segu. Saadud segu loistati kaaliumdisulfaadiga, lahustati lahjendatud väävelhappes, redutseeriti tsinkamalgaami abil raud kahevalentseks ja tiitriti 0,02 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 2,15 ml. Leida raud(III)- ja alumiiniumoksüüdi protsent liivas.

519. Rauamaagis raud(II, III)-oksüüdi sisalduse määramiseks lahustati 0,6302 g maaki happes, redutseeriti raud kahevalentseks ja tiitriti 0,098 n kaaliumpermanganaadi lahusega. Kogemata aga tiitriti üle. Seetõttu lisati lahusele 0,3201 g ammooniumraud(II)-sulfaatheksahüdraati $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ja tiitriti ekvivalentpunktini. Kokku kulus 48,3 ml kaaliumpermanganaadi lahust. Mitu protsenti raud(II, III)-oksüüdi sisaldas rauamaak?

520. 0,2460 g tehnilist salmiaaki keedeti 20%-lise naatriumhüdroksüüdi lahusega ja keetmisel eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,1042 n soolhappe lahusesse. Saadud lahus lahjendati 250,0 ml-ni ja pipeteeriti sealt 50,0 ml. Selle lahuse neutraliseerimiseks kulus 12,4 ml 0,1033 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Leida ammooniumkloriidi protsent tehnilises salmiaagis.

521. Lämmastiku sisalduse määramiseks keedeti 3,1902 g orgaanilist ainet väävelhappega, mille puhul lämmastik muutus ammooniumsulfaadiks. Saadud lahus leelistati naatriumhüdroksüü-

diga ja keetmisel eraldunud gaasiline ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,15 n soolhappe lahusesse. Happe liia tagasitiitrimiseks kulus 17,6 ml 0,25 n kaaliumhüdroksüüdi lahust. Mitu protsenti lämmastikku sisaldab orgaaniline aine?

522. 1,60 g paekivi lahustati 50,0 ml 0,80 n soolhappes. Happe liia tagasitiitrimiseks kulus 15,4 ml 0,65 n leelist. Leida kaltsiumkarbonaadi protsent paekivis ja eraldunud süsinikdioksüüdi maht 17° C ja 750 torri juures.

523. 150 liitrit väävelvesinikku sisaldavat õhku juhiti läbi 75,0 ml 0,1241 n joodi lahuse. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 5,3 ml 0,0894 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida väävelvesiniku mahuprotsent õhus.

524. 5 liitrit osooni sisaldavat õhku juhiti läbi happelise kaaliumjodiidi lahuse. Reaktsioonil eraldunud jood tiitriti 0,2330 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 47,3 ml. Leida osooni mahuprotsent õhus.

525. Kui suur on etüülalkoholi mahuprotsent alkoholi tarvitanu poolt väljahingatud õhus, kui ühe liitri sellise õhu läbipuhumine 5,0 ml 0,1 n happelisest kaaliumpermanganaadi lahusest muutis selle värvusetuks. Leida vastava hulga etüülalkoholi kaal. Etüülalkohol oksüdeerub atseetaldehüüdiks.

526. 4,6530 g terase põletamisel elektriahjus hapniku voolus eraldunud vääveldioksüüd juhiti 10,00 ml 0,022 n joodi lahusesse. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 4,52 ml 0,025 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida väävli protsent terases.

527. 0,1870 g naatrium- ja kaaliumkloriidi segu lahustati vees ja tiitriti 0,084 n hõbenitraadi lahusega, mida kulus 33,8 ml. Leida naatrium- ja kaaliumkloriidi protsent segus.

528. 0,1621 g pürolusiiti käsitleti 36,5%-lise soolhappe lahusega ja reaktsioonil vabanenud kloor juhiti 0,26 n kaaliumjodiidi lahusesse. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 28,2 ml 0,1243 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida mangaandioksüüdi protsent pürolusiidis.

529. 1,5 ml vesinikperoksüüdi lahuse tiitrimiseks kulus 26,4 ml 0,1058 n kaaliumpermanganaadi lahust. Leida vesinikperoksüüdi protsendiline kontsentratsioon, kui vesinikperoksüüdi lahuse erikaal on 1,01.

530. 3,60 g arseeni sisaldava mineraali analüüsil muudeti arseen ühendiks, milles ta on kolmevalentne. Saadud ühendi oksüdatsiooniks kulus 23,44 ml 0,1431 n joodi lahust. Leida arseeni protsent mineraalis.

531. 8,3010 g arseeni sisaldava mineraali lahustamisel jäi arseen kolmevalentseks. Saadud lahuse tiitrimiseks kulus 18.6 ml kaaliumbromaadi lahust, mis sisaldas 500 ml lahuses 1,2601 g kaaliumbromaati. Leida arseeni protsent mineraalis, kui tiitrimisel bromaat-ioonid redutseeruvad kvantitatiivselt bromiid-ioonideks.

532. Kloori sisalduse määramiseks broomis kaaluti 0,5312 g broomi ja käsitleti seda 50,0 ml 0,2200 n kaaliumjodiidi lahusega. Reaktsioonil eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 44,4 ml 0,1601 n naatriumtiosulfaadi lahust. Mitu protsenti kloori sisaldas broom?

533. Rasvade ja õlide küllastamatute ühendite hulga leppeliseks mõõduks on joodarv, s. o. joodi kaal grammides, mis ühineb 100 g ainega.

2,2630 g õli käsitleti teatud tingimustel 50,0 ml joodi lahusega. Joodi liia tagasitiitrimiseks kulus 13,8 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust. 15,0 ml sama joodilahuse tiitrimiseks kulus 21,3 ml 0,1 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida analüüsiks võetud õli joodarv.

534. Seebistusarv näitab, mitu milligrammi kaaliumhüdroksüüdi kulub 1 g rasva seebistamiseks.

1,5303 g taimeõli seebistati 25,0 ml 0,1430 n alkohoolse kaaliumhüdroksüüdi lahusega. Liigse leelise tagasitiitrimiseks kulus 28,3 ml 0,089 n soolhapet. Leida taimeõli seebistusarv.

535. Tsingi määramiseks lahustati 0,3461 g sulamit väävelhappes ja saadud lahus neutraliseeriti teatava happesuseni. Nüüd tiitriti lahus kaaliumtsüaanoferraadi(II) lahusega, mis sisaldas 250,0 ml lahuses 2,4663 g kaaliumtsüaanoferraati(II). Leida tsingi protsent sulamis, kui tiitrimiseks kulus 32,84 ml kaaliumtsüaanoferraati(II). Tsink-ioonide reageerimisel kaaliumtsüaanoferraadiga(II) tekib ühend dikaaliumtritsink-bisheksatsüaanoferraat(II) $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$.

536. Sulfaattselluloosi valmistamisel puidu sideaine lahustamiseks tarvitatavat leelise lahust nimetatakse nii «keedu» kui ka «valgeks» leeliseks. «Keedu» leeline sisaldab naatriumhüdroksüüdi, naatriumsulfiidi, naatriumkarbonaati ja naatriumsulfaati.

25,0 ml «keedu» leelise lahust lahjendati 200 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud leelise lahuse neutraliseerimiseks indikaatori, fenoolftaleiini manulusel kulus 14,7 ml 0,8663 n soolhappe lahust ja indikaatori, metüüloranži manulusel 17,2 ml sama soolhappe lahust.

25,0 ml lahjendatud leelise lahust neutraliseeriti äädikhappega ja tiitriti 0,1302 n joodi lahusega, mida kulus 16,2 ml. Leida naatriumhüdroksüüdi, naatriumsulfiidi ja naatriumkarbonaadi kaal ühes liitris «keedu» leelises.

537. 0,5436 g mangaandioksüüdi sisaldavat maaki käsitleti 50,0 ml oblikhappe lahusega väävelhappe manulusel. Oblikhappe liia tagasitiitrimiseks kulus 26,4 ml 0,18 n kaaliumpermanganaadi lahust. Leida mangaandioksüüdi protsent maagis, kui 25,0 ml oblikhappe tiitrimiseks kulus 43,5 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust.

538. 2,5463 g pliimaaki lahustati ja plii-ioonid sadestati kaaliumdikromaadi abil pliikromaadina. Tekkinud sade filtriti, pesti, lahustati soolhappes, lisati 3 g kaaliumjodiidi ja eraldunud jood tiitriti 0,1098 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 43,6 ml.

Leida plii(II)-, plii(IV)- ja plii(II, IV)-oksüüdina väljendatud plii protsentuaalne sisaldus maagis.

539. 5,1021 g segu, mis sisaldab ammooniumsulfaati ja ammooniumnitraati, lahustati vees ja lahus lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahust keedeti 20%-lise naatriumhüdroksüüdi lahusega ja eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,20 n soolhappesse. Liigse happe tagasitiitrimiseks kulus 47,5 ml 0,16 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Järgnevalt pipeteeriti uuesti 50,0 ml lahjendatud lahust ja nitraat-ioonid redutseeriti happelises lahuses tsingi abil ammoonium-ioonideks. Pärast redutseerimist keedeti saadud lahus 18%-lise naatriumhüdroksüüdi lahusega ja eraldunud ammoniaak juhiti 100,0 ml 0,20 n soolhappesse. Happe liia tagasitiitrimiseks kulus 13,1 ml 0,16 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Leida ammooniumsulfaadi ja ammooniumnitraadi protsent algsegus.

540. 0,3251 g tehnilist kroomoksüüdi loistati oksüdeeriva naatriumkarbonaadi ja naatriumnitraadi seguga. Loistamisjääk lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahusele lisati kaaliumjodiidi ja hapustati väävelhappega. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 21,35 ml 0,1025 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida kroom(III)-oksüüdi protsent tehnilises produktis.

541. 1,6342 g metalli lahustati happes ja saadud lahus oksüdeeriti ammooniumpersulfaadiga, kroom-ioonid oksüdeerusid dikromaat-ioonideks. 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 kaaliumpermanganaadi lahust. Mitu protsenti kroomi sisaldas metall, kui 25,0 ml raud(II)-sulfaadi tiitrimiseks kulus 39,8 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust.

542. Kiirlõiketerases kroomi ja vanaadiumi määramiseks lahustati 3,50 g terast oksüdeerivate hapete seguga, mille puhul kroom oksüdeerus dikromaat-ioonideks ja vanaadium vanadaat-ioonideks (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)-sulfaadi lahust. Sel puhul dikromaat-ioonid redutseerusid kroom(III)- ioonideks ja vanadaat-ioonid vanadüül-ioonideks (VO^{2+}). Raud(II)-sulfaadi liia tagasitiitrimiseks hapus lahuses kulus 18,30 ml 0,092 n kaaliumpermanganaadi lahust. Lahjemas happelises lahuses vanadüül-ioonid oksüdeeruvad permanganaat-ioonide toimel vanadaat-ioonideks, kuna kroom(III)-ioonid ei oksüdeeru. Vanadüül-ioonide oksüdeerimiseks lahjendati eespool saadud lahus 250,0 ml-ni, pipeteeriti 100,0 ml lahust ja peale happesuse vähendamist tiitriti sama kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 1,52 ml. Leida vanaadiumi ja kroomi protsent terases.

543. 1,4560 g kloorlupja lahustati vees ja lahjendati 250,0 ml-ni. 50,0 ml lahjendatud lahusele lisati 10 ml 15%-list kaalium-

jodiidi lahust ja 15 ml 4 n väävelhapet. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 26,32 ml 0,1020 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida aktiivse kloori protsent kloorlubjas.

544. 0,1243 g tehnilist kaaliumvesinikjodaati lahustati vees, lisati kaaliumjodiidi ja soolhapet. Eraldunud jood tiitriti 0,1130 n naatriumtiosulfaadi lahusega, mida kulus 32,46 ml. Leida kaaliumvesinikjodaadi protsentuaalne sisaldus tehnilises produktis.

545. Fosfori määramisel terases lahustati 1,2421 g terast happes ja fosfor oksüdeeriti fosfaat-ioonideks. Saadud lahusest sadestati fosfaat-ioonid ammooniumnitraati sisaldava ammooniummolübdaadi lahusega. Sel puhul tekkinud sade omab katse tingimustel koosseisu $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Filtritud ja pestud sade lahustati 50,0 ml 0,11 n naatriumhüdroksüüdi lahuses. Sademe lahustumisel naatriumhüdroksüüdis tekivad naatriumammooniumvesinikfosfaat, naatriummolübdaat, ammooniummolübdaat ja vesi. Leelise liia tiitrimiseks kulus 28,8 ml 0,0971 n soolhapet. Leida fosfori protsent terases.

546. Kaaliumi sisalduse määramiseks mineraalis sadestati kaalium-ioonid kaalium-heksanitrokoobaltaadina(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 naatriumtiosulfaadi lahust. Leida kaaliumoksüüdi protsent mineraalis, kui mineraali kaalutis oli 0,4580 g.

547. 50,0 ml kaaliumsulfaadi lahusele lisati 50,0 ml 0,124 n baariumkloriidi lahust. Pärast baariumsulfaadi sademe filtrimist lisati filtraadile 50,0 ml 0,154 n naatriumkarbonaadi lahust. 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. Leida kaaliumsulfaadi lahuse normaalsus.

548. 25.0 ml uuritavale kaaliumdikromaadi lahusele lisati 25,0 ml 0,05 n baariumhüdroksüüdi lahust. Tekkinud baariumkromaadi sade filtriti ja pesti veega. Saadud filtraadi tiitrimiseks kulus 35,5 ml 0,02 n soolhappe lahust. Leida uuritava lahuse normaalsus ja kaaliumdikromaadi kaal ühes liitris uuritavas lahuses.

549. 2,8463 g kristallilist mangaansulfaati lahustati vees ja lahjendati 500,0 ml-ni. 25,0 ml lahjendatud neutraalse lahuse tiitrimiseks tsinkhüdroksüüdi manulusel kulus 18,1 ml kaaliumpermanganaadi lahust. 25,0 ml 0,1120 n oblikhappe tiitrimiseks väävelhappelises lahuses kulus 23,8 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust. Leida mangaansulfaadi kristallvee koefitsient.

550. Naatriumsulfaadi sisalduse määramiseks tehnilises produktis kaaluti 0,1015 g ainet, lahustati vees ja lisati 25,0 ml 0,1010 n baariumkloriidi lahust. Sadestunud baariumsulfaat filtriti, pesti ja filtraadile lisati 50,0 ml kaaliumkromaadi lahust, mis sisaldas 250 ml lahuses 1,5401 g kaaliumkromaati. Sadestunud baariumkromaat filtriti, pesti ja hapustatud filtraadile lisati kaaliumjodiidi. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 25,8 ml 0,1120 n

naatriumtiosulfaadi lahust. Leida naatriumsulfaadi protsent tehnilises produktis.

551. Mitu milliliitrit 5,0 n lämmastikhapet on teoreetiliselt vaja võtta 0,5843 g raua lahustamiseks, kui lämmastikhape redutseerub lämmastikoksüüdiks?

552. Mangaani määramiseks lahustati 1,3426 g terast happes ja mangaan-ioonid oksüdeeriti vismutaat-meetodi abil permanganaat-ioonideks. Saadud lahusele lisati 50,00 ml 0,0435 n raud(II)-sulfaadi lahust ning tiitriti 0,0256 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 18,10 ml. Leida mangaani protsent terases.

553. Kaaliumjodiidi lahusele lisati ülehulgas kaaliumjodaati ja soolhapet. Eraldunud joodi tiitrimiseks kulus 36,60 ml 0,1012 n naatriumtiosulfaadi lahust. Leida kaaliumjodiidi kaal lahuses.

554. 0,3274 g raua ja raud(III)-oksüüdi segu lahustati happes, raud-ioonid redutseeriti kahevalentseteks ja tiitriti 0,1153 n kaaliumpermanganaadi lahusega, mida kulus 44,20 ml. Leida raua ja raud(III)-oksüüdi protsent segus.

555. 50,00 ml koobalt(II)-sulfaadi lahust hapustati äädikhappega ja lisati kaaliumnitritit. Tekkinud kaalium-heksanitrokoobaltaadi(III) sade filtriti, pesti ja lahustati 50,00 ml hapustatud 0,1342 n kaaliumpermanganaadi lahuse abil. Seejärel lisati 25,00 ml 0,0978 n ammooniumraud(II)-sulfaadi lahust, mille liia tagasitiitrimiseks kulus 18,45 ml sama kaaliumpermanganaadi lahust. Leida koobalt(II)-sulfaadi kaal alglahuses.

Kaalium-heksanitrokoobaltaadi(III) oksüdeerimisel kaaliumpermanganaadiga oksüdeerub lämmastik viievalentseks, kuna mangaan ja koobalt redutseeruvad kahevalentseteks.

XI PEATÜKK

MASSITOIME SEADUSE RAKENDUSI ANALÜÜTILISES KEEMIAS

a. Massitoime seadus. Tasakaalukonstant. Nõrgad elektrolüüdid. Dissotsiatsioonikonstant

Keemiliste reaktsioonide uurimisel selgus, et keemilised reaktsioonid kulgevad väga erinevate kiirustega. Mõnede reaktsioonide kiirust arvestatakse geoloogiliste ajastutega, kuna teisi sekundi murdosadega. Üldiselt mõõdetakse reaktsioonide kiirust reageerivate ainete kontsentratsioonide muutusega ajaühikus. Seejuures väljendatakse ainete kontsentratsioone tavaliselt molaarsuses.

Vahel väljendatakse kontsentratsioone ka molaalsuses, kuna gaasreaktsioonide puhul kasutatakse tavaliselt reageerivate gaaside osarõhkusid.

Et molekulid võivad teineteisega reageerida ainult vastamisi kokku põrgates, siis on arusaadav, et reaktsiooni kiirus sõltub reageerivate ainete kontsentratsioonist. Gaaside segudes ja lahjades lahustes toimuvate reaktsioonide kiiruste uurimistest püstitasid Guldberg ja Waage nn. **massitoime seaduse**, mille järgi

keemilise reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega.

Olgu meil antud pööratav reaktsioon, s. t. reaktsioon, mis toimub üheaegselt mõlemas suunas võrdse kiirusega.

$$A+B \rightleftarrows C+D$$

Rakendades massitoime seadust antud tasakaalsele süsteemile, saame avaldise:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = K.$$

Suurust K nimetatakse reaktsiooni tasakaalukonstandiks. Kokkuleppeliselt kirjutatakse tasakaalukonstandi avaldises murru lugejaks saadud ainete kontsentratsioonide korrutis ja murru nimetajaks võetud ainete kontsentratsioonide korrutis.

Tasakaalukonstandi arvuline suurus iseloomustab tasakaalu seisundit antud temperatuuril, mis ei muutu reageerivate ainete kontsentratsioonide muutumisega.

Üldjuhuks võtame alljärgneva reaktsiooni:

$$aA+bB+cC+\ldots\ldots \rightleftarrows mM+nN+pP+\ldots\ldots$$

Sel juhul on tasakaalukonstandi avaldis alljärgnev:

$$\frac{[M]^m[N]^n[P]^p}{[A]^a[B]^b[C]^c}=K. \qquad (27)$$

Temperatuuri muutumisega muutuvad tunduvalt ka reaktsioonide kiirused. Kuna reaktsioonide kiiruste muutumised (nii ühes suunas kui ka vastupidises suunas) tavaliselt pole võrdsed, siis sellest järeldub, et tasakaalukonstant sõltub temperatuurist. Samuti muutub tema arvuline suurus, kui kontsentratsioone ei väljendata, nagu tavaliselt, molaarsuses, vaid teistes kontsentratsiooni ühikutes.

Käesolevas peatükis käsitleme lähemalt massitoime seaduse rakendamise võimalusi ioonreaktsioonide juures.

Elektrolüütide molekulide lagunemist ioonideks lahustamisel lahustites nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks. Elektrolüütiline dissotsiatsioon kujutab endast pööratavat protsessi, mille puhul tekib tasakaal ioonide ja dissotsieerumata molekulide vahel ja mis allub massitoime seadusele. See tähendab, et tasakaalu puhul ajaühikus samapalju molekule dissotsieerub ioonideks (dissotsiatsioon), kuipalju ioone ühineb molekulideks (molarisatsioon).

Uurimused näitasid, et massitoime seadus on rakendatav vaid vähe dissotsieeruvate elektrolüütide lahjendatud lahuste puhul. Kontsentreeritud lahustes ja hästi dissotsieeruvate elektrolüütide lahustes on reageerivate osakeste (ioonide) liikumine takistatud ja seda rohkem, mida suurem on nende arv lahuses, s. t. mida suurem on lahustatud aine kontsentratsioon ja mida suurem on dissotsiatsiooniaste. Ioonide liikuvuse takistuse põhjuseks on elektrostaatilised tungid erilaenguliste ioonide, katioonide ja anioonide vahel. Seetõttu on sellistes lahustes nn. «mõjuv ioonide kontsentratsioon» väiksem kui analüütiliselt määratud kontsentratsioon. Eeltoodut arvestades tuleb tasakaalukonstandi avaldisesse asetada reageerivate ioonide või molekulide «mõjuvad kontsentratsioonid», nn. aktiivsused.

Massitoime seadus omab kaasaegses käsitluses alljärgneva definitsiooni:

keemilise reaktsiooni kiirus igal momendil on võrdeline reageerivate ainete mõjuvate kontsentratsioonide korrutisega, mille astmenäitajad võrduvad nende ainete stöhhiomeetriliste koefitsientidega.

Iooni aktiivsus (a) on seotud tema analüütiliselt määratud kontsentratsiooniga (C) alljärgnevalt:

$$a = f \cdot C \qquad (28)$$

f — aktiivsuskoefitsient.

Alljärgnevalt vaatleme nõrkade elektrolüütide alluvust massitoime seadusele eeldusel, et lahuses olevate ioonide aktiivsused on võrdsed analüütiliselt määratud kontsentratsioonidega. Seega $a = C$.

Võtame näitena nõrga elektrolüüdi HA, mis lahuses dissotsieerumisel annab ühevalentseid ioone H^+ ja A^-.

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Rakendades massitoime seadust dissotsiatsiooni tasakaalule, saame:

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K.$$

Tasakaalukonstanti K nimetatakse sel juhul dissotsiatsioonikonstandiks. Ioonide kontsentratsioone väljendatakse tavaliselt g-iooni/*l*. Dissotsiatsioonikonstandi arvuline suurus iseloomustab elektrolüüdi võimet dissotsieeruda ioonideks.

Märgime elektrolüüdi 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 massitoime seaduse põhjal:

$$\frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C = K \qquad (29)$$

See võrrand väljendab nn. Ostwaldi lahjendusseadust ja võimaldab arvutada dissotsiatsiooniastet mitmesugustel kontsentratsioonidel, kui on teada elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstant.

Ligikaudsete arvutuste ja väga nõrkade elektrolüütide puhul võime, võttes arvesse α väiksust mitte väga lahjendatud lahustes, ilma olulise veata arvestada, et $1 - \alpha \approx 1$. Lahjendusseadus omandab siis kuju:

$$K = \alpha^2 \cdot C. \qquad (30)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}. \qquad (31)$$

Näide. 1. Leida 0,03%-lise äädikhappe dissotsiatsiooniaste ja vesinik-ioonide kontsentratsioon, kui äädikhappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Eeldades, et 0,03%-lise äädikhappe erikaal on 1, leiame selle lahuse kontsentratsiooni molaarsuses.

$$\frac{0.3}{CH_3COOH} = \frac{0{,}3}{60} = 0{,}005 \text{ mooli/}l.$$

Kasutades lihtsustatud valemit (31), saame

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-5}}{0{,}005}} = 6 \cdot 10^{-2} = 0{,}06.$$

$$[H^+] = \alpha \cdot C = 0{,}06 \cdot 0{,}005 = 0{,}003 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Kasutades valemit (29), saame α väärtuseks 0,0582. Seega lihtsustamisest tingitud viga on umbes 3%.

b. Hapete ja aluste tugevus. Mitmeastmeline dissotsiatsioon

Dissotsiatsioonikonstandi arvuline suurus iseloomustab hapete ja aluste tugevust. Mõningate hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstandid on antud lisas (tabelis 1).

Hapete või aluste tugevust iseloomustab lahuses olevate H^+- või OH^--ioonide kontsentratsioon.

Nõrgas happes (HA) vesinik-ioonide kontsentratsiooni arvutamiseks tuletub valem alljärgnevalt.

Olgu nõrga ühealuselise happe dissotsiatsioonikonstant K_h. Elektrolüütilisel dissotsiatsioonil hape dissotsieerub:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Massitoime seaduse põhjal

$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_h.$$

Vesinik-ioonide kontsentratsioon $[H^+]$ võrdub dissotsieerumisel tekkinud aniooni kontsentratsiooniga $[A^-]$. Seega:

$$\frac{[H^+]^2}{[HA]} = K_h,$$

$$\text{siit } [H^+] = \sqrt{K_h \cdot [HA]}. \qquad (32)$$

Hüdroksüül-ioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga aluse MOH puhul, analoogiliselt eelnevaga, tuletub valem:

$$[OH^-] = \sqrt{K_a[MOH]}. \qquad (33)$$

K_a — nõrga aluse dissotsiatsioonikonstant.

Võrrandites (32) ja (33) dissotsieerumata nõrga happe HA ja nõrga aluse MOH kontsentratsioone võib võtta ligikaudsete arvutamiste teostamisel võrdseks happe või aluse algkontsentratsioonidega. Tõeliselt on tasakaalus oleva dissotsieerumata happe või aluse kontsentratsioonid väiksemad algkontsentratsioonidest.

Täpsem valem vesinik-ioonide arvutamiseks nõrga happe puhul tuletub alljärgnevalt.

Tähistades nõrga happe HA algkontsentratsiooni C_h-ga, siis dissotsieerumata happe kontsentratsioon on:

$$[HA]=C_h-[H^+]$$

ja asetades selle valemisse (32), saame:

$$[H^+]=\sqrt{K_h(C_h-[H^+])},$$

millest:

$$[H^+]=-\frac{1}{2}K_h+\frac{1}{2}\sqrt{K_h^2+4K_hC_h}\,. \qquad (34)$$

Analoogiliselt tuletub valem hüdroksüül-ioonide kontsentratsiooni arvutamiseks nõrga aluse puhul.

$$[OH^-]=-\frac{1}{2}K_a+\frac{1}{2}\sqrt{K_a^2+4K_aC_a}. \qquad (35)$$

Mitmealuseliste hapete puhul tehti kindlaks, et dissotsiatsioonikonstant sõltub teatud piires kontsentratsioonist. Nii leiti ühemolaarse oblikhappe dissotsiatsioonikonstandi väärtuseks $3\cdot10^{-2}$, kuna 10^{-4}-molaarsel oblikhappel 10^{-4}.

See olenevus seletub mitmealuseliste hapete mitmeastmelise dissotsiatsiooniga. Iga aste omab erinevat dissotsiatsioonikonstanti. Happe suurema kontsentratsiooni juures eraldub elektrolüütilisel dissotsiatsioonil ühest molekulist ainult üks vesinik-ioon ja järele jääb dissotsieerumata jääk-ioon. Näiteks:

$$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^-$$

ehk üldiselt:

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-, \quad \text{siit } K_{h_1}=\frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}.$$

Alles küllaldasel lahjendamisel dissotsieerub ka teine vesinik-ioon. Näiteks:

$$HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{2-}$$

Üldiselt:

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

$$K_{h_2}=\frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

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:

$$K_{H_2A} = K_{h_1} \cdot K_{h_2} = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}. \qquad (36)$$

$$K_{M(OH)_2} = K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{[M^{2+}][OH^-]^2}{[M(OH)_2]}.$$

Amfoteersed elektrolüüdid, nn. amfolüüdid, mis elektrolüütilisel dissotsiatsioonil annavad nii vesinik- kui ka hüdroksüül-ioone, näit. H_2O, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $As(OH)_3$ jne., omavad kahte dissotsiatsioonikonstanti, nii happelist kui ka aluselist dissotsiatsioonikonstanti. Näiteks:

$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons H^+ + HPbO_2^-, \text{ siit } K_h = \frac{[H^+][HPbO_2^-]}{[Pb(OH)_2]}.$$

$$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons OH^- + PbOH^+, \text{ siit } K_a = \frac{[PbOH^+][OH^-]}{[Pb(OH)_2]}.$$

$Pb(OH)_2$ puhul on $K_a = 1 \cdot 10^{-3}$ ja $K_h = 1 \cdot 10^{-11}$. Sellest järeldub, et $Pb(OH)_2$ on aluselises suunas rohkem dissotsieerunud kui happelises suunas.

Näide 2. Leida 0,2 n sipelghappes (HCOOH) vesinik-ioonide kontsentratsioon ja dissotsiatsiooniaste, kui sipelghappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}8 \cdot 10^{-4}$.

Valemi (32) järgi $[H^+] = \sqrt{K_h \cdot [HA]} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2} =$
$= \sqrt{0{,}36 \cdot 10^{-4}} = 0{,}600 \cdot 10^{-2}$ g-iooni/l.

Valemi (34) järgi $[H^+] = -\frac{1}{2} K_h + \frac{1}{2} \sqrt{K_h^2 + 4K_hC_h} =$

$= -0{,}9 \cdot 10^{-4} + \frac{1}{2} \sqrt{3{,}2 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}2} =$

$= 0{,}591 \cdot 10^{-2}$ g-iooni/l.

Valemi (31) järgi $\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{0{,}2}} = 3{,}00 \cdot 10^{-2} = 0{,}0300$.

Valemi (29) järgi $\alpha = -\frac{K}{2C} + \sqrt{\left(\frac{K}{2C}\right)^2 + \frac{K}{C}} = -\frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 0{,}2} +$
$+ \sqrt{20{,}2 \cdot 10^{-8} + 9 \cdot 10^{-4}} =$
$= -4{,}5 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-2} = 2{,}96 \cdot 10^{-2} = 0{,}0296$.

Ülesande lahendusest näeme, et lihtsustatud valemite kasutamisel on viga umbes 1,5%.

c. Aktiivsuskoefitsient. Ioontugevus

Nagu eespool märkisime, tuleb massitoime seaduse rakendamisel kasutada vastavate ioonide aktiivsust. Ioonide aktiivsus on valemi (28) järgi seotud iooni kontsentratsiooniga järgmiselt:

$a = f \cdot C$. Kuigi aktiivsuskoefitsienti f on võimalik üksikutele ioonidele määrata, kasutatakse tavaliselt keskmist aktiivsuskoefitsienti, mis binaarse elektrolüüdi puhul on alljärgnev:

$$f = \sqrt{f_1 \cdot f_2}. \tag{38}$$

f_1 ja f_2 on üksikute ioonide, katioonide ja anioonide aktiivsuskoefitsiendid.

Olgu meil antud elektrolüüt AB, siis

$$K = \frac{a_A^+ \cdot a_B^-}{a_{AB}} = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \cdot \frac{f_A^+ \cdot f_B^-}{f_{AB}}.$$

Kuna mittedissotsieerunud molekulid laengut ei oma, siis võib võtta $f_{AB} = 1$. Kasutades keskmist aktiivsuskoefitsienti (38), saame:

$$K = \frac{[A^+] \cdot [B^-]}{[AB]} \cdot f^2. \tag{39}$$

Aktiivsuskoefitsient sõltub lahustatud aine kontsentratsioonist, ioonide laengust, lahusti molekulide polaarsusest, ioonide raadiusest ja temperatuurist.

Aktiivsuskoefitsient mingile ioonile sõltub kõikidest lahuses asuvatest ioonidest. Nende ioonide koosmõju iseloomustamiseks on kasutusele võetud mõiste i o o n t u g e v u s, mis väljendub võrrandina:

$$\mu = \frac{1}{2}(c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \ldots\ldots c_n z_n^2) = \frac{1}{2}\sum_1^n cz^2 \tag{40}$$

μ — ioontugevus,
c — ioonide kontsentratsioon (g-iooni/liitris),
z — iooni laeng.

Näide 3. Leida ioontugevus 0,01 molaarses $CaCl_2$ lahuses.
Võrrandi (40) alusel:

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}01 \cdot 2 \cdot 1^2) = 0{,}03.$$

Näide 4. Leida ioontugevus 0,02 molaarses Na_2SO_4 lahuses, kui üks liiter seda lahust sisaldab 0,004 mooli $Al_2(SO_4)_3$.

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}02 \cdot 2 \cdot 1^2 + 0{,}02 \cdot 2^2 + 0{,}004 \cdot 2 \cdot 3^2 + 0{,}004 \cdot 3 \cdot 2^2) = 0{,}12.$$

Aktiivsuskoefitsiendi sõltuvus ioontugevusest on antud alljärgneva lihtsustatud võrrandiga, mida saame kasutada ioontugevuste puhul $< 0{,}005$.

$$\log f = -0{,}5 \cdot z^2 \sqrt{\mu}. \tag{41}$$

Suuremate ioontugevuste korral kasutame lisas toodud tabelit 5, kus on antud ioonide keskmiste aktiivsuskoefitsientide sõltuvus lahuse ioontugevusest.

Näide 5. Leida kaalium- ja kloriid-ioonide aktiivsuskoefitsient 0,004 n kaaliumkloriidi lahuses.

$$\mu = \frac{0.004 + 0.004}{2} = 0{,}004.$$

$$\log f_{K^+} = -0{,}5 \cdot 1^2\sqrt{0{,}004} = -0{,}5 \cdot 6{,}3 \cdot 10^{-2} = \bar{1}{,}9685.$$

$$f_{K^+} = 0{,}93.$$

Sama aktiivsuskoefitsiendi väärtus on ka kloriid-ioonil.

d. Lahustuvuskorrutis

Raskesti lahustuvate ühendite puhul on lahustes tegemist heterogeense tasakaaluga:

$$MA_{tahke} \rightleftarrows MA_{lahuses} \rightleftarrows M^+ + A^-$$

Rakendades sellele tasakaalsele süsteemile massitoime seadust, saame tasakaalukonstandi avaldiseks:

$$K = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}}.$$

Siin on tasakaalse süsteemi puhul tegemist küllastatud lahusega, ning aktiivsus a_{MA} on konstantne suurus. Ühendades kaks konstantset suurust, tasakaalukonstandi ja aktiivsuse a_{MA}, saame avaldise

$$K \cdot a_{MA} = a_{M^+} \cdot a_{A^-} = L_{MA}. \qquad (42)$$

Saadud konstanti L nimetatakse *lahustuvuskorrutiseks*.

Väljendades võrrandit ioonide keskmise aktiivsuskoefitsiendi ja kontsentratsioonide kaudu, saame:

$$L_{MA} = [M^+][A^-] \cdot f^2. \qquad (43)$$

Ligikaudsete arvutuste jaoks võime kasutada võrrandit:

$$L_{MA} = [M^+][A^-]. \qquad (44)$$

Seda ligikaudset võrrandit saab kasutada raskelt lahustuvate ühendite puhul (lahustuvus $< 1 \cdot 10^{-4}$ mooli/l), kui lahus teisi elektrolüüte ei sisalda.

Üldjuhu näitena võtame elektrolüüdi M_xA_y. Sel juhul:

$$L_{M_xA_y} = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y \cdot f_{M^{y+}} \cdot f_{A^{x-}} \qquad (45)$$

Lihtsustatud juhul, kui $f_{M^{y+}} = f_{A^{x-}} = 1$, siis:

$$L_{M_xA_y} = [M^{y+}]^x \cdot [A^{x-}]^y. \quad (46)$$

Kui lisada raskelt lahustuva ühendi küllastatud vesilahusele samu ioone (kas katioone või anioone) andvat elektrolüüti, siis lahustuvuskorrutise võrrandist järeldub, et M^+ ja A^- ioonide kontsentratsiooni korrutis läheb suuremaks kui L ja osa M^+ ja A^- ühineb ning sadestub; kui ioonide kontsentratsioonide korrutis muutub väiksemaks, näiteks lahuse lahjendamisel, siis lahustub osa sademest, kuni ioonide kontsentratsioonide korrutis saab võrdseks L-ga.

Tabelis 2 on antud mõningate raskesti lahustuvate ainete lahustuvuskorrutised.

Hõbekloriidi lahustuvuskorrutis 25°C juures on $1{,}56 \cdot 10^{-10}$. Seega:

$$[Ag^+][Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10} \text{ (g-iooni/}l\text{)}^2.$$

Kuna ekvivalentpunktis $[Ag^+] = [Cl^-]$, siis

$$[Ag^+] = \sqrt{1{,}56 \cdot 10^{-10}} = 1{,}25 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

Kui lisada sellele lahusele näit. naatriumkloriidi, siis suureneb kloriid-ioonide kontsentratsioon ja kuna ületatakse lahustuvuskorrutise suurus, siis sadestub osa hõbekloriidi. Seega väheneb hõbe-ioonide kontsentratsioon lahuses, kuni tema korrutis kloriid-ioonide kontsentratsiooniga saavutab lahustuvuskorrutise suuruse. Olgu kloriid-ioonide kontsentratsioon lahuses 0,01 n, siis:

$$[Ag^+] = \frac{L}{[Cl^-]} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{0{,}01} = 1{,}56 \cdot 10^{-8} \text{ g-iooni/}l.$$

Teostatud arvutusest järeldub, et kloriid-ioonide liia kasutamisel (0,01 n) väheneb hõbe-ioonide kontsentratsioon, seega ka hõbekloriidi lahustuvus umbes 1000 korda. Sadestaja iooni liiga kasutatakse analüütilises keemias määratavate ioonide täielikumaks sadestamiseks. Sadestaja 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 küllastatud lahuses vähendada. Näiteks hõbekloriidi lahustamiseks võib kasutada ammoniaagi vesilahust, milline moodustab hõbe-iooniga kompleksse katiooni $[Ag(NH_3)_2]^+$, mille dissotsiatsioonikonstant on $9 \cdot 10^{-8}$.

Kompleksioonide ebastabiilsuse konstandid (dissotsiatsioonikonstandid) on antud lisas (tabelis 4).

Näiteks leiame 0,5 n ammooniumhüdroksüüdi lahuses 0,01 molaarse $Ag(NH_3)_2Cl$ hõbe-ioonide kontsentratsiooni.

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 9 \cdot 10^{-8}. \qquad [NH_3] = 0{,}5 \text{ vaali/}l,$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ = 0{,}01 \text{ g-iooni/}l.$$

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 leidsime, et hõbekloriidi lahuses on kloriid-ioonide kontsentratsioon $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/l. Seega ammoniakaalses lahuses ioonide kontsentratsioonide korrutis oleks $3{,}6 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-5} = 4{,}5 \cdot 10^{-14}$, mis on väiksem kui hõbekloriidi lahustuvuskorrutis. Et lahustuvuskorrutis ammoniakaalses lahuses saaks võrdseks hõbekloriidi lahustuvuskorrutisega, peab kloriid-ioonide kontsentratsioon suurenema. Suureneda saab ta hõbekloriidi lahustuvuse arvel. Lahusesse läinud hõbe-ioonid seotakse komplekssesse katiooni $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Näide 6. $CaCO_3$ lahustuvuskorrutis 15°C juures on $1 \cdot 10^{-8}$. Leida tema lahustuvus g/l.

Lihtsustatud võrrandi (44) järgi:

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 10^{-8} \text{ (g-iooni/}l)^2.$$

Et $[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$, siis:

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

$CaCO_3$ lahustuvus:

$$10^{-4} \cdot CaCO_3 = 10^{-4} \cdot 100 = 0{,}010 \text{ g/}l.$$

Täpsema võrrandi (43) järgi:

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \cdot f^2 = 10^{-8}.$$

f leidmiseks arvutame lahuse ioontugevuse võrrandi (40) järgi, kasutades eelnevas lahenduses saadud ioonide kontsentratsioone, kus

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] = 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

$$\mu = \frac{1}{2}(10^{-4} \cdot 2^2 + 10^{-4} \cdot 2^2) = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Nüüd leiame f väärtuse võrrandi (41) järgi:

$$\log f = -0{,}5 \cdot 2^2 \sqrt{4 \cdot 10^{-4}} = -4 \cdot 10^{-2} = -0{,}04 = \bar{1}{,}96.$$

$$f = 0{,}91.$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{10^{-8}}{f^2}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{0{,}91^2}} = \sqrt{1{,}22 \cdot 10^{-8}} = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

$CaCO_3$ lahustuvus:

$$1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot CaCO_3 = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0{,}011 \text{ g/}l.$$

Lihtsustamisest tingitud viga on umbes 9%.

Näide 7. Kaltsiumfluoriidi lahustuvuskorrutis 18° C juures on $3{,}4 \cdot 10^{-11}$. Leida tema lahustuvus g/*l*.

$$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$$

Lihtsustatud võrrandi järgi:

$$[Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

Tähistades $[Ca^{2+}] = x$, siis $[F^-] = 2x$, siit

$$x \cdot (2x)^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

$$[Ca^{2+}] = x = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt[3]{8{,}5 \cdot 10^{-12}} = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Seega 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 (45) järgi:

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot f_{F^-}^2 = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

$$[Ca^{2+}][F^-]^2 = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{f_{Ca^{2+}} \cdot f_{F^-}^2}.$$

Tähistades $[Ca^{2+}] = x$ ja $[F^-] = 2x$, siis 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 võrrandi (40) järgi, 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*.

$$\mu = \frac{2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot 2^2 + 4{,}1 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2}{2} = 6{,}15 \cdot 10^{-4}.$$

Nüüd leiame f väärtused võrrandi (41) 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 $f_{F^-} = 0{,}97$.

$$[Ca^{2+}] = x = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{4 \cdot 0{,}89 \cdot 0{,}97^2}} = \sqrt[3]{10{,}2 \cdot 10^{-12}} = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \text{ g-iooni/}l.$$

Seega kaltsiumfluoriidi lahustuvus on:

$$2{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot CaF_2 = 2{,}16 \cdot 10^{-4} \cdot 78{,}1 = 0{,}017 \text{ g/}l.$$

Võrreldes saadud lahustuvust lihtsustatud valemi abil arvutatud lahustuvusega näeme, et viga on umbes 6%.

Näidetest 6 ja 7 järeldub, et kui on tegemist raskesti lahustuvate ühendite lahustega, siis võime kasutada lihtsustatud võrrandeid. Kui aga lahus samaaegselt sisaldab teisi ioone, või aine lahustuvus on suurem ($\geqslant 10^{-4}$ g-mooli/*l*), siis tuleb arvutustel kasutada täpsemaid võrrandeid.

Näide 8. Millise kontsentratsiooniga väävelhapet tuleb kasutada strontsiumsulfaadi ($L = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$) sademe pesemiseks, et 200 ml pesuvett ei lahustaks sademest rohkem strontsiumi välja, kui 0,01 mg, arvestatuna strontsiumoksüüdina? Kui palju strontsiumoksüüdi lahustub, kui pesemist teostada sama hulga destilleeritud veega?

$$[Sr^{2+}] = [SrO] = \frac{0{,}01 \cdot 1000}{1000 \cdot SrO \cdot 200} = \frac{0{,}01}{103{,}6 \cdot 200} = 4{,}83 \cdot 10^{-7} \text{ g-ooni/}l.$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{L}{[Sr^{2+}]} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{-7}}{4{,}83 \cdot 10^{-7}} = 0{,}58 \text{ g-ooni/}l.$$

$$[H_2SO_4] = 0{,}58 \cdot H_2SO_4 = 0{,}58 \cdot 98 = 57 \text{ g/}l.$$

Pesemiseks tuleb kasutada 0,58 molaarset väävelhapet (umbes 5,7%-list).

Pesemisel veega:

$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}] = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$, siit

$$[Sr^{2+}] = \sqrt{2{,}8 \cdot 10^{-7}} = 5{,}3 \cdot 10^{-4} \text{ g-ooni/}l.$$

200 ml veega pestes on SrO kadu:

$$\frac{5{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot SrO}{5} = \frac{5{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot 103{,}6}{5} = 11 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 11 \text{ mg}.$$

Arvutustest näeme, et veega pesemisel on strontsiumsulfaadi kadu sademe lahustuvuse tõttu umbes 1000 korda suurem kui lahjendatud väävelhappega pesemisel.

e. Vee dissotsiatsioon ja pH

Vee elektrijuhtivuse mõõtmistest selgus, et destilleeritud vesi, olgugi ülivähesel määral, juhib elektrit. Sellest järeldub, et vesi on vähesel määral dissotsieerunud ioonideks:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Elektrolüütilisel dissotsiatsioonil tekkinud vesinik-iooni, prootoni, väiksuse tõttu on ta ümber tugev elektriväli, mistõttu ta seob ühe molekuli vett, moodustades H_3O^+-iooni (oksoonium-iooni):

$$H^+ + H_2O = H_3O^+$$

Tegelikult vee dissotsiatsioon kulgeks alljärgneva võrrandi kohaselt:

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

Tuleb märkida, et H_3O^+-ioon võib ka edasi hüdratiseeruda. Lihtsustamise mõttes kasutatakse kõige lihtsamat dissotsiatsioonivõrrandit.

Rakendades massitoime seadust vee dissotsiatsiooni tasakaalule saame:

$$K_{H_2O} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}.$$

22° C juures on $K_{H_2O} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$.

Kuna tasakaalu puhul H^+- ja OH^--ioonide hulk võrreldes dissotsieerumata H_2O molekulide hulgaga on väga väike (10 miljoni liitri vee kohta 1 g vesinik-ioone ja 17 g hüdroksüül-ioone), 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 22° C juures kaalub 997,8 g, leiame vee molaarsuse.

$$a_{H_2O} = [H_2O] = \frac{997{,}8}{H_2O} = \frac{997{,}8}{18} = 55{,}4 \text{ mooli}/l.$$

Seega:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}4 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-iooni}/l)^2.$$

Seda suurust nimetatakse v e e i o o n k o r r u t i s e k s.

Kuna $a_{H^+} = f[H^+]$ ja $a_{OH^-} = f[OH^-]$, siis:

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = f^2[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-iooni}/l)^2. \quad (47)$$

Puhtas vees on ioontugevus niivõrd väike, et H^+- ja OH^--ioonide aktiivsuskoefitsiendid võib võtta võrdseks ühega ja vee ioonkorrutis väljendub võrrandina:

$$[H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (g-iooni/l)}^2. \quad (48)$$

Vee ioonkorrutisest järeldub, et mingi lahuse iseloomustamiseks tema happelisuse või aluselisuse suhtes on küllaldane, kui antakse ühe tema iooni, näiteks vesinik-iooni, kontsentratsioon. Puhtas vees on:

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ g-iooni}/l.$$

Happeliste lahuste puhul on $[H^+] > 10^{-7}$ g-iooni/l ja aluseliste lahuste puhul $[H^+] < 10^{-7}$ g-iooni/l.

Kuna vee elektrolüütiline dissotsiatsioon on endotermiline protsess, siis temperatuuri tõustes suureneb ka vee dissotsiat-

siooniaste. Seetõttu sõltub vee ioonkorrutis temperatuurist, mille kohta on antud andmed tabelis 3.

Lahuste happelisuse või leelisuse väljendamine vesinik- või hüdroksüül-ioonide aktiivsuste kaudu on praktiliselt ebamugav. Seetõttu ei iseloomustata vesilahuseid mitte H^+- ja OH^--ioonide aktiivsustega, vaid nende aktiivsuste negatiivsete logaritmide kaudu. Saadud suurust nimetatakse **vesinikeksponendiks** ehk pH-ks.

$$pH = -\log a_{H^+} \tag{49}$$

$$pOH = -\log a_{OH^-}$$

$$pH + pOH = 14. \tag{50}$$

Neutraalse lahuse $pH=7$, leelise lahuse $pH>7$ ja happelise lahuse $pH<7$.

Kui vesilahuse pH on piirides kolmest üheteistkümneni ja eeldusel, et lahuse ioontugevus on väike, siis võib aktiivsuskoefitsienti lugeda praktiliselt võrdseks ühega. Seega:

$$a_{H^+} = [H^+] \text{ ja } a_{OH^-} = [OH^-], \text{ siit}$$

$$pH = -\log [H^+] \text{ ja} \tag{51}$$

$$pOH = -\log [OH^-].$$

Vesinik-ioonide kontsentratsiooni leidmiseks kasutatakse võrrandit:

$$[H^+] = 10^{-pH} \tag{52}$$

Kui tahetakse saada täpsemaid andmeid või kui lahus ei vasta eespool toodud eeldustele, siis tuleb arvestada ioonide aktiivsustega.

Näide 9. Leida lahuse pH, kui $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*.

$$pH = -\log(2{,}5 \cdot 10^{-5}) = -\log 2{,}5 - \log 10^{-5} = -0{,}4 + 5 = 4{,}6.$$

Näide 10. Lahuse pH on 8,2. Leida $[H^+]$.

Lahend a. $-\log [H^+] = 8{,}2$.

$$\log [H^+] = -8{,}2 = \overline{9},8.$$

$$[H^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-9} \text{ g-iooni/}l.$$

Lahend b. $[H^+] = 10^{-8{,}2} = 10^{0{,}8} \cdot 10^{-9}$.

$10^{0{,}8} = x$; $\log x = 0{,}8$; $x = 6{,}3$,

seega $[H^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-9}$ g-iooni/*l*.

Näide 11. Leida 0,15%-lise soolhappe lahuse pH. Võttes soolhappe lahuse erikaaluks 1, leiame selle lahuse molaarsuse:

$$[HCl] = \frac{1000 \cdot 0{,}15}{100 \cdot HCl} = \frac{1{,}5}{36{,}5} = 4{,}1 \cdot 10^{-2} \text{ mooli/}l.$$

Leiame selle lahuse ioontugevuse võrrandi (40) järgi:

$$\mu = \frac{4{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2 + 4{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot 1^2}{2} = 4{,}1 \cdot 10^{-2}.$$

Selles lahuses on vesinik-ioonide aktiivsuskoefitsient tabeli 5 järgi 0,91. Seega:

$$pH = -\log a_{H^+} = -\log(f \cdot [H^+]) = -\log(0{,}91 \cdot 4{,}1 \cdot 10^{-2}) =$$
$$= -\log 3{,}7 + 2 = -0{,}57 + 2 = 1{,}43.$$

Tehes arvutuse vesinik-ioonide kontsentratsiooniga (mitte aktiivsusega) saaksime pH väärtuseks 1,39. Sel puhul tehtud vea suurus on umbes 3%.

Näide 12. Leida 0,01 n HCl lahuse pH, kui see lahus on Na_2SO_4 suhtes 0,01 molaarne.

Leiame selle lahuse ioontugevuse võrrandi (40) järgi:

$$\mu = \frac{0{,}01 + 0{,}01 + 0{,}01 \cdot 2 + 0{,}01 \cdot 2^2}{2} = 0{,}04.$$

Tabeli 5 järgi on sellise ioontugevusega lahuses vesinik-ioonide aktiivsuskoefitsient 0,91.

$$pH = -\log(0{,}91 \cdot 10^{-2}) = 2{,}04.$$

Jättes arvestamata ioontugevuse, oleks lahuse pH = 2,00, millega teeksime 2%-lise vea.

Näide 13. Leida 0,02 normaalse sipelghappe (HCOOH) lahuse pH, kui sipelghappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}76 \cdot 10^{-4}$.

$$[HCOOH] = 0{,}02 \text{ n.}$$

Võrrandi (32) alusel:

$$[H^+] = \sqrt{K_h[HA]} = \sqrt{1{,}76 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}02} = 1{,}88 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$
$$pH = 2{,}72.$$

Näide 14. Leida 0,03 molaarse ammoniaagi vesilahuse pH, kui ammooniumhüdroksüüdi dissotsiatsioonikonstant on $1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

$[NH_3] = [NH_4OH] = 0{,}03$ molaarne.

Võrrandi (33) alusel:

$$[OH^-] = \sqrt{K_a[MOH]} = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}03} = 0{,}74 \cdot 10^{-3} \text{ g-iooni/}l.$$

Järgnevalt võime arvutada kahte moodi:

a. $$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{0{,}74 \cdot 10^{-3}} = 1{,}35 \cdot 10^{-11} \text{ g-iooni/}l.$$

$$pH = 11 - \log 1{,}35 = 11 - 0{,}13 = 10{,}87.$$

b. $$pOH = -\log(0{,}74 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 0{,}74 = 3 - (-0{,}13) = 3{,}13.$$
$$pH = 14 - 3{,}13 = 10{,}87.$$

f. Hüdrolüüs. Hüdrolüüsikonstant. Hüdrolüüsiaste. Soola lahuse pH arvutamine. Puhverlahused

Soolade vesilahuses toimub reaktsioon soola ioonide ja vee ioonide vahel. Selle tagajärjel muutub vesinik- ja hüdroksüül-ioonide aktiivsus, ning soolade vesilahused enamal juhul omavad happelist või aluselist reaktsiooni. Sellist nähet nimetatakse hüdrolüüsiks.

Binaarse soola (MA) puhul võib hüdrolüüsi protsess kulgeda alljärgnevate reaktsioonide järgi:

$$M^+ + HOH \rightleftarrows MOH + H^+ \quad (a)$$
$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + OH^- \quad (b)$$
$$M^+ + A^- + HOH \rightleftarrows HA + MOH \quad (c)$$

Esimese võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud nõrgast alusest ja tugevast happest (näit. NH_4Cl). Sel puhul tekib nõrk alus ja sellele ekvivalentne hulk vesinik-ioone. Teise võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud tugevast alusest ja nõrgast happest (näit. CH_3COONa). Sel juhul tekib nõrk hape ja sellele ekvivalentne hulk hüdroksüül-ioone. Viimase võrrandi järgi reageerivad soolad, mis on moodustunud nõrgast alusest ja nõrgast happest. Sellise soola hüdrolüüs sõltub nõrga happe ja nõrga aluse dissotsiatsioonikonstantidest. Näiteks ammooniumoksalaadi vesilahuse reaktsioon on happeline ($K_{(COOH)_2} > K_{NH_4OH}$), ammooniumatsetaadi vesilahus on neutraalne ($K_{NH_4OH} = K_{CH_3COOH}$) ja ammooniumkarbonaadi vesilahus on aluseline ($K_{NH_4OH} > K_{H_2CO_3}$).

Tugeva happe ja tugeva aluse soola vesilahus on neutraalne, s. t. hüdrolüüsi ei toimu.

Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdrolüüs

Vaatleme näitena NH_4Cl hüdrolüüsi.

$$\begin{array}{c} NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^- \\ + \\ HOH \rightleftarrows OH^- + H^+ \\ \downarrow\uparrow \\ NH_4OH \end{array}$$

Lahuses olevad NH_4^+-ioonid seovad vee dissotsiatsiooni tasakaalust OH^--ioone, moodustades vähedissotsieerunud ühendi ammooniumhüdroksüüdi, mistõttu vee dissotsiatsiooni tasakaalu rikutakse. Tasakaalu saavutamiseks peab täiendavalt dissotsieeruma vee molekule. Lühendatud võrrandina võime seda protsessi kujutada alljärgnevalt:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+$$

Kuigi reaktsioon on tugevasti vasakule nihutatud, sisaldab lahus seotud OH^--ioonidega ekvivalentselt H^+-ioone, mistõttu lahus on happelise reaktsiooniga.

Rakendades hüdrolüüsi tasakaalu kohta massitoime seadust, võime kirjutada:

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{NH_4OH}}{a_{NH_4^+} \cdot a_{H_2O}} = K.$$

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

$$\frac{a_{H^+} \cdot a_{NH_4OH}}{a_{NH_4^+}} = a_{H_2O} \cdot K = K_{hüdr.}$$

Saadud konstanti nimetatakse hüdrolüüsikonstandiks. Avaldades vee ioonkorrutise avaldisest

$$a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_v$$

vesinik-ioonide aktiivsuse:

$$a_{H^+} = \frac{K_v}{a_{OH^-}}$$

ja asendades hüdrolüüsikonstandi avaldises vesinik-ioonide aktiivsuse, saame:

$$\frac{K_v \cdot a_{NH_4OH}}{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}} = K_{hüdr.}$$

Kuna $\frac{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{NH_4OH}} = K_{NH_4OH} = K_a$, siis võrrandist

$$\frac{a_{NH_4OH}}{a_{NH_4^+} \cdot a_{OH^-}} = \frac{1}{K_a}$$

saame hüdrolüüsikonstandi avaldiseks:

$$K_{hüdr.} = \frac{K_v}{K_a}. \qquad (53)$$

Võrrandist näeme, 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 $K_{hüdr.} = \frac{a_{HA} \cdot K_v}{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}$.

Kuna $\frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = K_{HA} = K_h$, siis võrrandist $\frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} = \frac{1}{K_h}$ saame hüdrolüüsikonstandi avaldiseks:

$$K_{hüdr.} = \frac{K_v}{K_h}. \tag{54}$$

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:

$$K_{hüdr.} = \frac{a_{MOH} \cdot a_{HA} \cdot a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{M^+} \cdot a_{A^-} \cdot a_{H^+} \cdot a_{OH^-}} = \frac{a_{MOH}}{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}} \cdot \frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} \cdot K_v.$$

Kuna $\frac{a_{MOH}}{a_{M^+} \cdot a_{OH^-}} = \frac{1}{K_a}$ ja $\frac{a_{HA}}{a_{H^+} \cdot a_{A^-}} = \frac{1}{K_h}$, siis saame hüdrolüüsikonstandi avaldiseks:

$$K_{hüdr.} = \frac{K_v}{K_h K_a}. \tag{55}$$

Hüdrolüüsiaste

Analoogiliselt nõrkade elektrolüütide dissotsiatsiooniastme mõistega kasutatakse mõistet hüdrolüüsiaste. Hüdrolüüsiaste näitab hüdrolüüsunud soola kontsentratsiooni suhet soola üldkontsentratsiooniga.

Tähistame hüdrolüüsiastme ühemolaarses soola lahuses α-ga, siis 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:

$$\alpha \cdot C_s = [MOH] = [H^+] \text{ ja} \tag{56}$$
$$\alpha \cdot C_s = [HA] = [OH]. \tag{57}$$

Siit järgneb, et
$[M^+]=C_s-[MOH]=C_s-C_s\cdot\alpha=C_s(1-\alpha)$ ja
$[A^-]=C_s-[HA]=C_s-C_s\cdot\alpha=C_s(1-\alpha)$.

$K_{hüdr.}$ võrdub nii nõrga aluse ja tugeva happe soola, kui ka tugeva aluse ja nõrga happe soola puhul alljärgnevalt:

$$K_{hüdr.}=\frac{[MOH][H^+]}{[M^+]}=\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}=\frac{C_s\alpha\cdot C_s\alpha}{C_s(1-\alpha)}=\frac{\alpha^2\cdot C_s}{1-\alpha}.$$

Siit $$\alpha=\sqrt{\frac{K_{hüdr.}}{C_s}}\,(1-\alpha). \qquad (58)$$

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:

$$K_{hüdr.}=\alpha^2\cdot C_s.$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_{hüdr.}}{C_s}}. \qquad (59)$$

Nõrga aluse ja nõrga happe soola puhul toimub hüdrolüüs võrrandi (c) kohaselt. Eeldades, et nõrga aluse ja nõrga happe dissotsiatsioon suurusjärgult teineteisest oluliselt ei erine, siis:

$$\alpha\cdot C_s=[HA]=[MOH] \text{ ja}$$
$$[M^+]=[A^-]=C_s(1-\alpha).$$

Asendades need hüdrolüüsikonstandi võrrandisse, saame:

$$K_{hüdr.}=\frac{\alpha^2\cdot C_s^2}{C_s^2(1-\alpha)^2}=\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2}, \qquad \text{siit}$$

$$\alpha=\sqrt{K_{hüdr.}}\,(1-\alpha). \qquad (60)$$

Viimasest võrrandist näeme, et nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsiaste ei sõltu soola kontsentratsioonist, vaid ainult hüdrolüüsikonstandist.

Asendades eespool leitud hüdrolüüsikonstantide avaldised (53), (54) ja (55) saadud võrranditesse (59) ja (60) saame:

1. Nõrga aluse ja tugeva happe soola hüdrolüüsiaste:

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_v}{K_a\cdot C_s}}. \qquad (61)$$

2. Tugeva aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsiaste:

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_v}{K_h\cdot C_s}}. \qquad (62)$$

3. Nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsiaste:

$$\alpha=\sqrt{\frac{K_v}{K_a\cdot K_h}}\,(1-\alpha). \qquad (63)$$

Soola lahuse pH arvutamine

1. *Nõrga aluse ja tugeva happe sool*

Hüdrolüüsi võrrandist $M^+ + H_2O \rightleftarrows MOH + H^+$ on näha, et

$$[MOH] = [H^+].$$

Väikese hüdrolüüsiastme puhul ($\alpha < 0{,}01$) 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 $K_{hüdr.}$ valemist (53) saame:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot C_s}{K_a}}. \qquad (64)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log C_s + \frac{1}{2} \log K_a. \qquad (65)$$

Arvestades aktiivsusi, saame:

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot f = \sqrt{\frac{K_v \cdot C_s}{K_a}} \cdot f.$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log C_s + \frac{1}{2} \log K_a - \log f. \qquad (66)$$

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 (54) ning $[OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$, saame:

$$K_{hüdr.} = \frac{K_v}{K_h} = \frac{K_v^2}{[H^+]^2 \cdot C_s}, \qquad \text{siit}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_h \cdot K_v}{C_s}}. \qquad (67)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_h + \frac{1}{2} \log C_s. \qquad (68)$$

Arvestades aktiivsusega:

$$a^2_{OH^-} = [OH^-]^2 \cdot f^2 = \frac{K_v \cdot C_s}{K_h} \cdot f^2.$$

Kuna $a_{H^+} = \frac{K_v}{a_{OH^-}}$, siis $a^2_{H^+} = \frac{K_v \cdot K_h}{C_s \cdot f^2}$ ja

$$a_{H^+} = \frac{1}{f} \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{C_s}}. \qquad (69)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_h + \frac{1}{2} \log C_s + \log f. \qquad (70)$$

3. *Nõrga aluse ja nõrga happe sool*

Hüdrolüüsi võrrandi $M^+ + A^- + H_2O \rightleftarrows MOH + HA$ järgi eeldusel, et nõrga aluse ja nõrga happe dissotsiatsiooni suurus oluliselt teineteisest ei erine, siis:

$[MOH] = [HA]$. Sel juhul ka $[M^+] = [A^-]$, kuna

$$K_h = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ ning } K_a = \frac{[M^+][OH^-]}{[MOH]}, \text{ siis } \frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_h}{K_a}.$$

Asendades $[OH^-] = \frac{K_v}{[H^+]}$, saame:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_h}{K_a}}. \qquad (71)$$

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_h + \frac{1}{2} \log K_a. \qquad (72)$$

Selle soola lahuse pH ei sõltu aktiivsusest.

pH arvutamiseks hüdrolüüsiastme kaudu kasutame võrrandeid (56) ja (57), mille puhul:

a. nõrga aluse ja tugeva happe soola vesilahuses:

$$pH = -\log(\alpha \cdot C_s). \qquad (73)$$

b. tugeva aluse ja nõrga happe soola vesilahuses:

$$pH = -\log K_v + \log(\alpha \cdot C_s). \qquad (74)$$

4. *Teisi juhtumeid*

a. Kahealuselise happe soola (näit. Na_2CO_3), mille hüdrolüüsil tekib happeline sool, vesilahuses:

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_v - \frac{1}{2} \log K_2 + \frac{1}{2} \log C_s. \qquad (75)$$

b. Happelise soola (näit. $NaHCO_3$, NaHS) vesilahuses:

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_1 - \frac{1}{2}\log K_2. \quad (76)$$

Sel juhul on K_1 kahealuselise happe esimene dissotsiatsioonikonstant ja K_2 tema teine dissotsiatsioonikonstant.

Arvestades aktiivsusega:

$$a_{H^+} = [H^+] \cdot f_2 = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2}{f_2}}. \quad (77)$$

f_2 on kahe negatiivse laenguga iooni aktiivsuskoefitsient.

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_1 - \frac{1}{2}\log K_2 + \frac{1}{2}\log f_2. \quad (78)$$

Näide 15. Leida 0,0618 n NH_4NO_3 lahuse hüdrolüüsiaste ja pH.

$K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ ja $K_v = 10^{-14}$.

Võrrandi (61) järgi $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}0618}} = 0{,}95 \cdot 10^{-4} = 0{,}01\%$.

Võrrandi (65) järgi $pH = 7 - \frac{1}{2}\log 0{,}0618 + \frac{1}{2}\log(1{,}8 \cdot 10^{-5}) =$

$= 7 + 0{,}6 - 2{,}37 = 5{,}23.$

pH leidmiseks aktiivsuse kaudu leiame lahuse ioontugevuse:

$$\mu = \frac{(0{,}0618 + 0{,}0618) \cdot 1^2}{2} = 0{,}0618.$$

Tabeli 5 alusel $f_{H^+} = 0{,}88$.

Valemist (66) tuletub, et $pH = 5{,}23 - \log f = 5{,}23 -$

$- \log 0{,}88 = 5{,}29.$

Näeme, et aktiivsuse mittearvutamine põhjustab 1%-lise vea. pH saame leida ka hüdrolüüsiastme kaudu. Võrrandi (73) alusel:

$$pH = -\log(0{,}95 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}0618) = 5 - 0{,}98 + 2 - 0{,}79 = 5{,}23.$$

Näide 16. Leida 0,1 molaarse naatriumvesiniksulfiidi lahuse pH, kui väävelvesiniku $K_1 = 10^{-7}$ ja $K_2 = 10^{-15}$. K_v olgu 10^{-14}.

Võrrandi (76) järgi:

$$pH = -\frac{1}{2}\log 10^{-7} - \frac{1}{2}\log 10^{-15} = 3{,}5 + 7{,}5 = 11{,}0.$$

pH leidmiseks aktiivsuse kaudu leiame lahuse ioontugevuse:

$$\mu = 0{,}1,\ \text{tabeli 5 alusel } f_2 = 0{,}33.$$

Võrrandist (78) tuletub, et

$$pH = 11{,}0 + \frac{1}{2}\log 0{,}33 = 11{,}0 - 0{,}24 = 10{,}76.$$

Aktiivsuse mittearvestamine põhjustab 2%-lise vea.

Näide 17. Leida 0,1 molaarse $(NH_4)_2CO_3$ lahuse hüdrolüüsiaste ja pH.
Süsihappe $K_2 = 5{,}6 \cdot 10^{-11}$ ja K_v olgu $1{,}3 \cdot 10^{-14}$.

$$NH_4^+ + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + HCO_3^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O + HCO_3^-$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-11}}}\,(1-\alpha) = 3{,}6(1-\alpha).$$

$\alpha = 0{,}78$ ehk 78%.

Sel alusel:

$$[HCO_3^-] = [NH_4OH] = \alpha \cdot C_s = 0{,}078 \text{ ja } [NH_4^+] = 0{,}2 - 0{,}078 = 0{,}122.$$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5},\ \text{siit } [OH^-] = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}078}{0{,}122} = 1{,}15 \cdot 10^{-5}.$$

$$pH = 13{,}89 - pOH = 13{,}89 - 4{,}94 = 8{,}95.$$

Näide 18. Leida 0,1 molaarse NH_4HCO_3 lahuse hüdrolüüsiaste ja pH.
Süsihappe $K_1 = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ ja K_v olgu $1{,}3 \cdot 10^{-14}$.

$$NH_4HCO_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H_2CO_3 \rightleftarrows NH_3 + H_2O + CO_2 + H_2O$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 4{,}3 \cdot 10^{-7}}}\,(1-\alpha) = 0{,}041(1-\alpha).$$

Siit $\alpha = 0{,}04$ ehk 4%.
Sel alusel $[NH_4OH] = 0{,}004$ ja $[NH_4^+] = 0{,}1 - 0{,}004 \approx 0{,}1$.

$$[OH^-] = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{0{,}1} = 7{,}2 \cdot 10^{-7},\ \text{siit}$$

$$pH = 13{,}89 - pOH = 13{,}89 - 6{,}14 = 7{,}75.$$

Paljude reaktsioonide läbiviimiseks on vajalik, et keskkonna pH ei muutuks. Selliseid lahuseid, mille vesinik-ioonide aktiivsus vähe muutub väikeste hulkade tugeva happe või tugeva aluse lisamisel, nimetatakse puhverlahusteks. Puhverlahuseid valmistatakse kas nõrga happe ja mõne selle happe soola lahustamisel, või nõrga aluse ja mõne sellest tekkinud soola lahustamisel vees. Lahuse puhverdusvõime on maksimaalne, kui lahus on valmistatud ekvivalentsetest happe ja tema soola hulkadest. Nõrkade aluste ja nende soolade lahuseid tarvitatakse harva, sest nende pH sõltub tunduval määral temperatuurist. Peamiselt kasutatakse puhverlahustena lahuseid nõrgast happest ja tema soolast. Puhverlahuste puhverdusvõime ei ole muidugi piiritu.

Puhverlahuse näitena võiks tuua lahuse, mis sisaldab äädikhapet ja naatriumatsetaati ($CH_3COOH + CH_3COONa$). Teise näitena lahuse, mis sisaldab ammooniumhüdroksüüdi ja ammooniumkloriidi ($NH_4OH + NH_4Cl$).

Vesinik-ioonide aktiivsus puhverlahuse puhul, mis koosneb nõrgast happest (HA) ja tema soolast (MA), on:

$$a_{H^+} = \frac{K_h \cdot [HA]}{f_{A^-} \cdot [A^-]}. \qquad (79)$$

$$pH = -\log K_h - \log [HA] + \log [A^-] + \log f_{A^-}.$$

Hüdroksüül-ioonide aktiivsus puhverlahuse puhul, mis koosneb nõrgast alusest (MOH) ja tema soolast (MA), on:

$$a_{OH^-} = \frac{K_a \cdot [MOH]}{f_{M^+} \cdot [M^+]}$$

ja sama lahuse vesinik-ioonide aktiivsus on:

$$a_{H^+} = \frac{K_v \cdot [M^+] \cdot f_{M^+}}{K_a \cdot [MOH]}. \qquad (80)$$

$$pH = -\log K_v - \log [M^+] + \log K_a + \log [MOH] - \log f_{M^+}.$$

Eeltoodud võrranditest näeme, et puhverlahuse vesinik-ioonide aktiivsus ei sõltu lahuse lahjendusest, vaid nõrga happe ja tema soola kontsentratsiooni suhtest või nõrga aluse ja tema soola kontsentratsiooni suhtest.

Puhverlahuseid saab valmistada ka mitmealuseliste hapete happelistest sooladest. 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 äädikhapet ja 0,2 n naatriumatsetaati. Leida selle lahuse pH, kui $K_{CH_3COOH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

Pärast segamist on kummagi komponendi kontsentratsioon 0,1 n. Selle lahuse ioontugevus on 0,1 ning $f_{CH_3COO^-}$ tabeli 5 andmetel on 0,76.

Võrrandi (79) alusel (eeldusel, et [HA]=0,1 ja [A⁻]=0,1):

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1}{0{,}76 \cdot 0{,}1} = 2{,}32 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$pH = 5 - \log 2{,}32 = 4{,}63.$$

a. Kuidas muutub selle lahuse pH, kui seda lahust lahjendada 10 korda?

Selle lahuse ioontugevus on 0,01. Tabeli 5 andmete järgi f=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-kordne lahjendamine muutis atsetaat-iooni aktiivsuse muutumise tõttu lahuse pH 0,08 ühiku võrra, s. o. 1,7%.

b. Kuidas muutub lahuse pH, kui ühele liitrile sellele lahusele lisada 10 ml 0,1 n HCl?

Soolhappe lisamisel toimub reaktsioon:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

Lahusele lisati 0,001 mooli HCl, seega tõuseb äädikhappe kontsentratsioon ja väheneb naatriumatsetaadi 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:

$$\mu = 0{,}099 + 0{,}001 = 0{,}1, \text{ siit } f = 0{,}76.$$

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}101}{0{,}76 \cdot 0{,}099} = 2{,}37 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$pH = 4{,}62.$$

Seega pH muutus vaid 0,01 ühiku võrra.

c. Kuidas muutub lahuse pH, kui ühele liitrile sellele lahusele lisada 100 ml 0,1 n NaOH lahust?

Lahusele lisati 0,01 mooli NaOH. Seega naatriumatsetaadi kontsentratsioon tõuseb ja äädikhappe kontsentratsioon väheneb 0,01 mooli võrra. Arvestamata lahjendusega:

$$[CH_3COOH] = 0{,}1 - 0{,}01 = 0{,}09 \text{ mooli}/l.$$

$$[CH_3COONa] = 0{,}1 + 0{,}01 = 0{,}11 \text{ mooli}/l.$$

$$\mu = 0{,}1 + 0{,}01 = 0{,}11, \text{ siit } f = 0{,}75.$$

$$a_{H^+} = \frac{1{,}76 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}09}{0{,}75 \cdot 0{,}11} = 1{,}92 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni}/l.$$

$$pH = 4{,}72.$$

pH muutus 0,09 ühikut, s. o. 2%.

ÜLESANDED

556. Leida 0,01 n ammoniaagi vesilahuse dissotsiatsioonikonstant, kui ammoniaagi vesilahus on dissotsieerunud 4,1%.

557. Leida sipelghappe dissotsiatsioonikonstant, kui 2,07%-line hape, erikaaluga 1,005, on dissotsieerunud 2,0%.

558. Leida $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ n alakloorishappe dissotsiatsioonikonstant, kui tema dissotsiatsiooniaste võrdub kontsentratsiooniga.

559. Valmistati kolm äädikhappe lahust, millised vastavalt 11,65 *l*, 182 *l* ja 1570 *l* lahuse kohta sisaldasid ühe mooli äädikhapet. Juhtivusmõõtmistel leiti, et äädikhape vastavates lahustes on dissotsieerunud 1,45%, 5,62% ja 15,71%. Leida äädikhappe dissotsiatsioonikonstant kõigil kolmel juhul.

560. Kuidas muutub alakloorishappe dissotsiatsiooniaste, kui tema lahust lahjendada 10 korda?

561. Kui palju vett on vaja lisada 50 ml 0,63 n ammoniaagi vesilahusele, et tema dissotsiatsiooniaste tõuseks 3 korda?

562. Leida alljärgnevate lahuste dissotsiatsiooniastmed:

a. 0,25 n äädikhape,
b. 1,2 n äädikhape,
c. 2,56 n ammooniumhüdroksüüd,
d. 0,16 n lämmastikushape.

Vastavate elektrolüütide dissotsiatsioonikonstandid on antud tabelis 1. Leida punkt d. puhul lihtsustamisest tingitud viga.

563. Leida äädikhappe lahuse normaalsus, kui äädikhape on dissotsieerunud 0,3%.

564. Millise kontsentratsiooni (molaarsuses ja kaaluprotsentides) omab lämmastikushape, kui ta on dissotsieerunud 15%?

565. Leida tsüaanvesinikhappe kontsentratsioon, mille puhul tema kontsentratsioon on võrdne dissotsiatsiooniastmega.

566. Leida vesinik-ioonide kontsentratsioon järgmistes lahustes 22° C juures:

a. 0,20 n ammooniumhüdroksüüdi lahuses, mis on dissotsieerunud 1%,

b. 0,015 n baariumhüdroksüüdi lahuses, mis on dissotsieerunud 93%,

c. 0,20 n sipelghappes,

d. 0,05 n ammooniumhüdroksüüdi lahuses,

e. 0,10 molaarses väävelvesiniku lahuses.

567. Milline maht 0,095 n ammooniumhüdroksüüdi, mis on dissotsieerunud 1,4%, sisaldab samapalju hüdroksüül-ioone, kui 500 ml 0,05 n naatriumhüdroksüüdi lahust, mis on dissotsieerunud 88%?

568. Leida bensoehappe kontsentratsioon, mille puhul tema vesinik-ioonide kontsentratsioon on võrdne 0,1 n sipelghappes oleva vesinik-ioonide kontsentratsiooniga.

569. Leida alljärgnevate lahuste ioontugevused:

a. 0,10 n NaBr,

b. 0,01 n $CaSO_4$,

c. 0,04 n K_2SO_4,

d. 0,03 n $AlCl_3$,

e. 0,002 molaarne $Fe_2(SO_4)_3$,

f. lahuses, mis koosneb võrdsetest mahuosadest 0,01 molaarsest kaaliumdikromaadist ja 0,02 molaarsest ammooniumkloriidist.

570. Leida järgmiste ainete lahustuvuskorrutised, kui nende küllastatud lahuste kontsentratsioonid kaaluprotsentides on:

a. AgBr	$1{,}65 \cdot 10^{-5}$%	d. Ag_3PO_4	$6{,}72 \cdot 10^{-4}$%
b. $BaCO_3$	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$%	e. Sb_2S_3	$6{,}58 \cdot 10^{-5}$%
c. CaF_2	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$%	f. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,1928%.

Kaltsiumsulfaadi puhul arvestada ioonide aktiivsustega.

571. Leida lahustuvuskorrutiste andmete alusel alljärgnevate ainete lahustuvused g/*l*:

a. AgCl,

b. $CaCO_3$,

c. $Al(OH)_3$,

d. As_2S_3,

e. $Pb_3(PO_4)_2$,

f. $KClO_4$.

Kaaliumperkloraadi puhul arvestada ioonide aktiivsustega.

572. Leida 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.

573. 18° C juures küllastatud lahus sisaldab kaltsiumsulfaati 2,04 g/*l*. Kui palju kaltsiumsulfaati võib samal temperatuuril sisaldada 1 *l* 0,01 molaarne naatriumsulfaadi lahus? Arvestada aktiivsustega ja eeldada naatriumsulfaadi täielikku dissotsiatsiooni.

574. Sulfaat-ioonide sadestamisel baariumsulfaadina on nõutud, et sadestamise lõpul sulfaat-ioonide kontsentratsioon lahuses ei tohi olla suurem kui 10^{-6} g-iooni/*l*. Leida 0,1 n baariumkloriidi lahuse hulk, mis tuleb lisada pärast sulfaat-ioonile ekvivalentse hulga baariumkloriidi lisamist, et täita eespool esitatud nõuet.

575. 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 pesulahus küllastub baariumsulfaadiga?

576. Kui palju vett kulub 1 g strontsiumsulfaadi lahustamiseks?

577. a. Leida väävelvesiniku dissotsiatsioonikonstantide kaudu väävelvesiniku ioonkorrutis $[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]$, kui väävelvesinikuga küllastatud vesilahus 18° C ja 1 at rõhul on 0,1 molaarne.

b. Leida punkt a. andmete alusel sulfiid-ioonide kontsentratsioon lahuses, mis sisaldab 100 ml lahuses 1 ml 36,5% soolhapet (erikaal 1,18).

c. Näidata punkt b. andmete alusel, et väävelvesiniku toimel saab happelises lahuses sadestada Hg^{2+}- ja Cu^{2+}-ioone (s. t. ioone, mis analüütilises keemias kuuluvad nn. väävelvesiniku 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 2.

578. Leida maksimaalne vesinik-ioonide molaarne kontsentratsioon ja 20%-lise soolhappe (erikaal 1,1) maht, mida võib sisaldada tsinksulfaadi lahus, nii et lahuse küllastamisel väävelvesinikuga tsink-ioone ei jääks lahusesse rohkem kui 0,1 mg 100 ml lahuse kohta.

579. 0,1 molaarsesse $Zn(NH_3)_4Cl_2$ lahusesse juhiti väävelvesinikku sulfiid-ioonide kontsentratsioonini 10^{-10} g-iooni/*l*. Kas sel juhul laguneb kompleks-ioon ja tekib tsinksulfiidi sade? Konstandid kompleks-ioonide ebastabiilsuse kohta on antud tabelis 4.

580. Leida hõbekloriidi, -bromiidi ja -jodiidi lahustuvused g/*l* 1 n ammoniaagi vesilahuses.

581. Leida lahuse pH, kui vesinik-ioonide aktiivsus lahuses on:
a. $a_{H^+} = 10^{-6}$ g-iooni/*l*,
b. $a_{H^+} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*,
c. $a_{H^+} = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$ g-iooni/*l*,
d. $a_{H^+} = 0{,}74 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/*l*,
e. $a_{H^+} = 1$ g-iooni/*l*,
f. $a_{H^+} = 1{,}5$ g-iooni/*l*.

582. Leida vesinik-ioonide aktiivsus, kui lahuse pH on:
a. pH = 5,0,
b. pH = 13,3,
c. pH = 0,028.

583. Leida alljärgnevate lahuste pH:
a. 0,1 n soolhape, mis on dissotsieerunud 93%,
b. 0,005 n äädikhape,
c. 2,3 n äädikhape,
d. 0,02 n bensoehape,
e. 0,5 n ammooniumhüdroksüüd, mis on dissotsieerunud 1,5%,
f. lahusel, mis 200 ml-is sisaldab 0,46 g baariumhüdroksüüdi ja mis on dissotsieerunud 92%,
g. 0,1 molaarsel väävelvesiniku vesilahusel.

584. 0,1079 n ühealuselise happe pH on 2,36. Leida selle happe dissotsiatsioonikonstant.

585. Sipelghappe lahuse pH on 2,24. Leida tema dissotsiatsiooniaste. Sipelghappe dissotsiatsioonikonstant on $1{,}76 \cdot 10^{-4}$.

586. Ühealuselise happe pH on 2,45. 20 ml sama happe neutraliseerimiseks kulus 14,8 ml 0,142 n naatriumhüdroksüüdi lahust. Leida selle happe dissotsiatsiooniaste.

587. Millise mahuni peab lahjendama 5 ml 0,1 n äädikhapet, et saada lahus, mille pH on 3,6?

588. Atmosfääri õhk sisaldab mahuliselt keskmiselt 0,03% süsinikdioksüüdi. Ühes mahuosas vees lahustub 0° C ja 760 torri juures 1,7 mahuosa süsinikdioksüüdi. Leida antud tingimustel vee pH, eeldusel, et vees olev süsihape on tasakaalus atmosfääris oleva CO_2-ga.

589. Vesi küllastati eelmises ülesandes antud tingimustel süsinikdioksüüdiga. Leida selle vesilahuse pH.

590. 10 liitrile veele lisati üks tilk (0,05 ml) 36%-list soolhapet (erikaaluga 1,18). Leida saadud lahuse pH.

591. Leida 0,001 n naatriumformiaadi (HCOONa) lahuse hüdrolüüsiaste.

592. Leida alljärgnevate lahuste pH-d 22° C juures:
a. 0,12 n naatriumatsetaat,
b. 0,0001 n naatriumatsetaat,
c. 0,11 n ammooniumkloriid,
d. 0,08 n naatriumkarbonaadi lahusel 18° C juures.

593. 0,01 n naatriumtsüaniidi lahuses on vesinik-ioonide aktiivsus $2{,}53 \cdot 10^{-11}$ g-iooni/*l*. Leida tsüaanvesinikhappe dissotsiatsioonikonstant ja naatriumtsüaniidi hüdrolüüsiaste 20° C juures.

594. Mitme protsendilise ammooniumkloriidi lahuse pH on 5,6?

595. 250 ml lahust sisaldab 2,06 g naatriumvesinikkarbonaati. Leida selle lahuse pH.

596. 500 ml 0,04 n äädikhappe lahusele lisati 3 g naatriumatsetaati. Leida selle lahuse pH, eeldades, et lahuse maht jääb muutmatuks.

597. 7,5 ml 22%-lisele ammoniaagi vesilahusele (erikaaluga 0,92) lisati 2,6 g ammooniumkloriidi ja saadud lahust lahjendati veega 100 ml-ni. Leida selle lahuse pH.

598. Mitu grammi naatriumatsetaati on vaja lisada 0,1046 n äädikhappele, et saada 100 ml lahust, mille pH on 4,2?

599. Lahus valmistati võrdsetest mahtudest 0,084 n äädikhappest ja 0,242 n naatriumatsetaadist. Kuidas muutub selle lahuse pH, kui 200 ml sellele lahusele lisada 1 ml 1 n soolhapet?

600. Mitu milliliitrit 1 n soolhapet peame lisama 250 ml 0,2 n naatriumatsetaadi lahusele, et saada lahus, mille pH on 5,3?

601. 25 ml 0,14 n äädikhappele lisati 15 ml 0,2 n naatriumhüdroksüüdi. Lahuse pH oli 5,42. Leida äädikhappe dissotsiatsioonikonstant.

602. Millise pH omab lahus tiitrimise ekvivalentpunktis, kui tiitriti:

a. 25 ml 0,1 n ammooniumhüdroksüüdi 0,5 n soolhappega,

b. 25 ml 0,1 n äädikhapet 0,05 n naatriumhüdroksüüdiga.

603. Leida magneesium-ioonide maksimaalne kontsentratsioon 100 ml lahuses, mis sisaldab 20 ml 18%-list ammooniumhüdroksüüdi (erikaaluga 0,93) ja 1,2 g ammooniumkloriidi.

604. 100 ml lahusele, mis sisaldab 0,5 g magneesiumsulfaati, lisati 20 ml 2 n ammooniumhüdroksüüdi. Mitu grammi ammooniumkloriidi peame lisama lahusele, et vältida magneesiumhüdroksüüdi sademe teket?

XII PEATÜKK

MÕNINGAID ARVUTUSI ANALÜÜTILISES KEEMIAS

a. Analüüsiks võetava aine kaalutise leidmine. Ümberarvutusfaktor

Kvantitatiivse keemilise analüüsi ülesanne seisneb analüüsitava aine üksikute komponentide kvantitatiivses määramises. Selleks eraldatakse sobivate meetodite abil analüüsitavast ainest üksikud komponendid kas elementaarselt või kindla keemilise koostisega ühendina, mille kaalust arvutatakse vastava elemendi sisaldus analüüsitavas aines.

Kvantitatiivse keemilise analüüsi teostamisel peame lähtuma mingist kindlast analüüsitava aine kaalutisest. Milline on analüüsitava aine optimaalne kaalutis? Siin ei saa anda mingit kindlat reeglit, kuna kaalutise suurus oleneb komponendi sisaldusest, analüüsi meetodist jne.

Analüütilised kaalud võimaldavad kaaluda ainet $\pm 0{,}0001$ g täpsusega. Seega 0,1 g aine kaalutise puhul on kaalumise suhteline viga $\pm 0{,}1\%$. Siit järeldub, et kaalumise suhtelise vea vähendamiseks on sobiv võtta suurem aine kaalutis, kuid suurema aine hulgaga kaasnevad analüüsi teostamisel mitmesugused raskused: saadavad sademed on suured, nende filtrimine aegaviitev, sademete pesemine ja kaalumiskuju konstantse kaalu saavutamine on raskendatud jne. Kaalanalüüsis optimaalse kaalutise suuruseks on analüüsitava aine kaalutis, mis annaks määratava komponendi kaalumiskuju kaalutise suuruseks 0,2 kuni 0,3 g.

Näide 1. Tehnilises keedusoolas naatriumkloriidi määramisel sadestatakse kloriid-ioonid hõbekloriidina. Leida tehnilise keedusoola sobiv kaalutis, lähtudes optimaalsest kaalumiskuju kaalutisest 0,2 kuni 0,3 g.

$$\frac{(0{,}2 \div 0{,}3)\,\mathrm{NaCl}}{\mathrm{AgCl}} = \frac{(0{,}2 \div 0{,}3)\,58{,}5}{143{,}3} = 0{,}08 \div 0{,}12 \text{ g}.$$

Näide 2. Kui suur kaalutis on sobiv võtta süsinikdioksüüdi määramiseks paekivis, kui määramine põhineb happe toimel eraldunud süsinikdioksüüdi kaalumisel.

$$\frac{(0{,}2 \div 0{,}3) \cdot CaCO_3}{CO_2} = \frac{(0{,}2 \div 0{,}3) \cdot 100}{44} = 0{,}46 \div 0{,}69 \text{ g}.$$

Seega on sobiv algaine kaalutiseks võtta 0,5 ÷ 0,7 g.

Kuna kaalumiskuju tihti ei vasta määratava komponendi olekule analüüsitavas aines, siis analüüsitavas aines olevate elementide või nende ühendite kaalutiste leidmiseks tuleb teha ümberarvutusi, lähtudes ekvivalentide seadusest.

Eespool toodud näitest (2) näeme, et CO_2 ümberarvutamisel $CaCO_3$-ks on suhe $CaCO_3 : CO_2$ alati konstantne ja võrdub arvuga $100 : 44 = 2{,}2743$. Seega $CaCO_3$ kaalu leidmiseks tuleb CO_2 kaal korrutada arvuga 2,2743.

Mõningatel juhtudel keemilisel analüüsil määramiskujuna saadud ühendite koosseis ei vasta täpselt mingile keemilisele valemile. Sel juhul kasutatakse katselisel teel määratud nn. empiirilisi ümberarvutusfaktoreid. Näiteks fosfori määramisel (kaalumiskujuna $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$) kasutatakse fosfori arvutamiseks katseliselt määratud empiirilist ümberarvutusfaktorit 0,01639. Stöhhiomeetriliselt arvutatud faktor on 0,01651.

Et analüüsi teostajal poleks vaja arvutada ümberarvutusfaktoreid, selleks on need antud analüütilise keemia käsiraamatutes ja tabelites.

Näide 3. Magneesium kaalutakse keemilisel analüüsil $Mg_2P_2O_7$-na. Leida selle ühendi ümberarvutusfaktor MgO-ks.

$$\frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 40{,}32}{222{,}6} = 0{,}3623.$$

Näide 4. Milline meetod on fosfori määramiseks sobivam, kas tema määramine ühendina $Mg_2P_2O_7$ või $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$?

Esimesel juhul ümberarvutusfaktor on:

$$\frac{2P}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 30{,}98}{222{,}6} = 0{,}2783.$$

Ammooniumfosformolübdaadi empiiriline ümberarvutusfaktor fosforiks on 0,01639.

Ümberarvutusfaktorite suurustest lähtudes on fosforit sobivam sadestada ammooniumfosformolübdaadina, kuna ümberarvutusfaktor on väiksem.

b. Aine määramiseks võetava reaktiivi hulga leidmine

Reaktiive kasutatakse analüütilises keemias (sadestamiseks, sademete lahustamiseks jne.) tavaliselt lahuse kujul. Kuna lahuse mahu mõõtmine on lihtsam kui lahuse kaalumine, siis arvutatakse reaktiivilahuse hulk mahuühikutes. Vajaliku reaktiivilahuse mahu leidmiseks arvutatakse algul vastava reaktsiooni võrrandi alusel tahke reaktiivi kaaluline hulk. Teades reaktiivilahuse kontsentratsiooni (kaaluprotsentide korral ka erikaalu), arvutatakse kaaluline hulk ümber mahuühikutele. Lahjemate lahuste puhul reaktiivi erikaal ümardatakse 1-ks.

Näide 5. Naatriumsulfaadi määramiseks tehnilises produktis kaaluti 0,1342 g ainet. Sulfaat-ioonide määramiseks lahustati sool vees ja hapustati nõrgalt soolhappega. Mitu milliliitrit 5%-list baariumkloriidi lahust erikaaluga 1,04 on vaja lisada sulfaat-ioonide täielikuks sadestamiseks, kui baariumkloriidi tuleb võtta 5%-lise liiaga?

$$\frac{0{,}1342 \cdot BaCl_2 \cdot 1{,}05}{Na_2SO_4 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}04} = \frac{0{,}1342 \cdot 208 \cdot 1{,}05}{142 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}04} = 4 \text{ ml.}$$

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 magneesium-ioonide milligramm-ekvivalentide (millivaalide) 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, kusjuures ühele kraadile (saksa kraad) vastab 10 mg CaO ühes liitris vees. Sel puhul arvutatakse soolade sisaldus ümber CaO-ks.

Tehakse vahet mööduva ja jääva kareduse vahel. Mööduvat karedust põhjustavad kaltsium- ja magneesiumvesinikkarbonaadid, $Ca(HCO_3)_2$ ja $Mg(HCO_3)_2$, millised kõrvalduvad vee keetmisel.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2 + 2CO_2$$

Kõikide teiste soolade poolt põhjustatud karedust nimetatakse jäävaks kareduseks. Mööduva ja jääva kareduse summa moodustab üldkareduse.

Näide 6. Vee analüüsil 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^{-}. Leida vee mööduv, jääv ja üldkaredus millivaalides/*l* ja kraadides.

$[Ca^{2+}] = \frac{41}{20} = 2{,}05$ m-vaali/*l* $[SO_4^{2-}] = \frac{100}{48} = 2{,}08$ m-vaali/*l*

$[Mg^{2+}] = \frac{13}{12{,}1} = 1{,}08$ „ $[Cl^{-}] = \frac{38}{35{,}5} = 1{,}07$ „

$[Na^{+}] = \frac{21}{23} = 0{,}91$ „ $[HCO_3^{-}] = \frac{63}{61} = 1{,}03$ „

$[K^{+}] = \frac{6}{39} = 0{,}15$ „

Mööduv karedus $[HCO_3^{-}] = 1{,}03$ m-vaali/*l*
Üldkaredus on $2{,}05 + 1{,}08 = 3{,}13$ „
Jääv karedus on $3{,}13 - 1{,}03 = 2{,}10$ „
Naatriumi- ja kaaliumisooli kareduse hulka ei arvestata.
1 m-vaal/*l* = 28 mg CaO/*l* = 2,8°, siit
mööduv karedus on $1{,}03 \cdot 2{,}8 = 2{,}9°$,
jääv karedus on $2{,}10 \cdot 2{,}8 = 5{,}9°$ ja
üldkaredus on $3{,}13 \cdot 2{,}8 = 8{,}8°$.

Näide 7. a. 100 ml vee tiitrimiseks kulus 3,5 ml 0,1 n HCl.
b. 100 ml veele, mis on soolhappega neutraliseeritud, lisati 25 ml leelise ($NaOH + Na_2CO_3$) lahust ja keedeti. Tekkinud sade filtriti. Filtraadi tiitrimiseks kulus 23,2 ml 0,1 n HCl.
25 ml leelise ($NaOH + Na_2CO_3$) lahuse tiitrimiseks kulus 28,5 ml 0,1 n HCl. Leida mööduv, jääv ja üldkaredus m-vaalides/*l* ja kraadides.

a. Soolhappega kõrvaldub mööduv karedus.

$$HCO_3^{-} + H^{+} = H_2O + CO_2$$

1 *l* vee tiitrimiseks kulub 35 ml 0,1 n soolhapet, seega mööduv karedus on 3,5 m-vaali/*l* = $3{,}5 \cdot 2{,}8 = 9{,}8°$.

b. Veele lisatud leelise ($NaOH + Na_2CO_3$) lahus reageerib alljärgnevate võrrandite kohaselt.

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$$

$$Mg^{2+} + 2OH^{-} = Mg(OH)_2$$

Seega leelise lahus kõrvaldab veest üldkareduse. 100 ml veele lisatud leelise m-vaalide arv on $28,5 \cdot 0,1 = 2,85$ ja liigse leelise tagasitiitrimiseks kulunud m-vaalide arv $23,2 \cdot 0,1 = 2,32$.

Seega 100 ml veega reageeris $2,85 - 2,32 = 0,53$ m-vaali leelist.

Siit üldkaredus on $5,3$ m-vaali/$l = 5,3 \cdot 2,8 = 14,8°$.

Jääv karedus on $5,3 - 3,5 = 1,8$ m-vaali/l.

„ „ on $14,8 - 9,8 = 5°$.

d. Kaudne analüüs

Kaudseks analüüsiks võib laiemas mõistes nimetada paljusid analüüse. Näiteks kaltsiumi määramist CO_2 kaalumise kaudu, milline eraldub $CaCO_3$ kuumutamisel jne.

Kitsamas mõistes kaudne analüüs põhineb sellel, et mitu määratavat komponenti muudetakse koos kvantitatiivselt uuteks ühenditeks, mis määratakse kas kaalanalüütiliselt või mahtanalüütiliselt. Lähteandmetest ja uuteks ühenditeks üleviimisel saadud andmetest koostatakse võrrandid, mille lahendamisel leitakse lähtesegu koostis. Kui on vaja määrata kaks komponenti, siis koostatakse kaks võrrandit analüüsiks võetud segu lähteandmetest ja uuteks ühenditeks üleviidud ainete segu andmetest. Kui on vaja määrata kolm komponenti, siis koostatakse kolm võrrandit. Kaudset analüüsi kasutatakse juhtudel, kui on vaja analüüsida aineid, mis oma keemilise iseloomu poolest on teineteisele lähedased (näit. Cd ja Zn). Kaudne analüüs pole eriti täpne, sest analüüsitavate ainete aatomkaalude vähese erinevuse tõttu võivad kaalumisvead avaldada märgatavat mõju. Samuti pole kaudse analüüsi meetod kasutatav siis, kui üht komponenti on vähe ja teist komponenti palju.

Näide 8. 0,5320 g analüüsitavat segu kaadmium- ja tsinksulfaadist lahustati vees. Saadud lahusest määrati nad koos difosfaatidena, mille kaal oli 0,5040 g. Leida kaadmiumsulfaadi ja tsinksulfaadi kaal algaines.

Olgu kaadmiumsulfaadi kaal x, siis sellest tekib kaadmiumdifosfaati:

$$\frac{x \cdot Cd_2P_2O_7}{CdSO_4 \cdot 2}\ \text{g}.$$

(0,5320 − x)g tsinksulfaadist tekib tsinkdifosfaati:

$$\frac{(0,5320 - x) \cdot Zn_2P_2O_7}{ZnSO_2 \cdot 2}\ \text{g}.$$

Kokku:

$$\frac{x \cdot Cd_2P_2O_7}{CdSO_4 \cdot 2} + \frac{(0,5320 - x) \cdot Zn_2P_2O_7}{ZnSO_4 \cdot 2} = 0,5040$$

Asendades molekulide valemid nende vastavate molekulkaaludega, saame x väärtuseks 0,1508.

Seega algaine sisaldab 0,1508 g kaadmiumsulfaati ja 0,3812 g tsinksulfaati.

Oletades, et difosfaatide kaalumise viga on ±0,1 mg, siis saame kaadmiumsulfaadi kaalutiseks 0,1587 g, seega erinevus on ±8 mg, s. o. ±5%.

Eeltoodud arvutusest järeldub, et kaudne analüüs ei saa olla täpne. Kaudset analüüsi kasutatakse kiire analüüsi meetodina, kui eriline täpsus pole nõutav.

e. Kolorimeetria

Kolorimeetrilist analüüsi kasutatakse väikeste analüüsitavate aine hulkade, mis moodustavad vastavate reaktiividega värvilisi ühendeid, kvantitatiivseks määramiseks. Selleks võrreldakse tundmatu kontsentratsiooniga lahuse värvust tuntud kontsentratsiooniga lahuse värvusega. Lahuste värvuste võrdlemist teostatakse kolorimeetris, milles on võimalik muuta võrreldavate lahuste kihi paksust.

Tähistades tuntud nn. standardlahuse kontsentratsiooni C-ga ja analüüsitava lahuse kontsentratsiooni C_x-ga ning kolorimeetris lahuste kihi paksusi, mida läbib võrdne valguse tugevus, vastavalt h ja h_x-ga, saame Beeri seadust kasutades

$$C_x \cdot h_x = C \cdot h, \text{ millest}$$

$$C_x = \frac{h}{h_x} \cdot C. \qquad (81)$$

Visuaalse kolorimeetri tüübi puhul võrreldakse lahuste värvusi silmaga. Fotokolorimeetrid töötavad põhimõttel, kus lahust läbinud valguse tugevust mõõdetakse fotoelemendi abil, milles tekkinud voolutugevust mõõdab galvanomeeter.

Tähistades lahuste nn. optilist tihedust α ja α_x-ga, mis on mõõdetavad fotoelemendi vastavate voolutugevuste kaudu, saame:

$$C_x = \frac{\alpha_x}{\alpha} \cdot C. \qquad (82)$$

$$\alpha = \log n_0 - \log n.$$

$$\alpha_x = \log n_0 - \log n_x.$$

n_0 — galvanomeetri lugem, kui valgus läbib näit. vee.
n — galvanomeetri lugem, kui valgus läbib standardlahuse.
n_x — galvanomeetri lugem, kui valgus läbib analüüsitava lahuse.

Näide 9. Võrdluslahus sisaldab 0,1032 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ühes liitris lahuses. 0,4634 g metalli analüüsil 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. Leida vase protsent 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 protsent metallis:

$$\frac{3{,}64 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 63{,}6 \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}4634} = 0{,}5\,\%.$$

f. Gaasanalüüs

Sünteetiliste gaasiliste kütuste (generaatorigaas, valgustusgaas, vesigaas jne.) tootmisel saadavate gaaside kui ka heitgaaside koosseisu määramisel on vaja teostada analüüse. Seda analüüsi haru nimetatakse gaasanalüüsiks.

Gaaside määramise meetodeid on palju. Tavalisemad gaasi analüüsi meetodid põhinevad absorptsioonil (ka adsorptsioonil) ja põletamismeetodil.

Gaaside absorptsiooni meetod seisneb selles, et mahuliselt mõõdetud gaaside segust eraldatakse üksikud gaasid vastava individuaalse absorbendi abil. Gaaside segu mahu vähenemise või absorbendi kaalu kasvu järgi arvutatakse selle gaasi hulka gaasi segus.

Pärast absorbeeritavate gaaside (CO_2, O_2, CO jne.) eraldamist koosneb gaasi jääk tavaliselt küllastatud süsivesinikest (metaanist), vesinikust ja lämmastikust. Metaan ja vesinik määratakse põletamise teel. Lämmastiku hulk leitakse sel teel, et gaaside üldhulgast lahutatakse teiste gaaside hulgad.

Põletamismeetodi põhimõte seisneb selles, et põletatav gaas (H_2, CH_4, CO jne.) segatakse küllaldase hulga õhuga või hapnikuga ja määratakse pärast põletamist seguruumala vähenemine — kontraktsioon. Selle kaudu on võimalik arvutada põleva gaasi komponentide hulka.

Kuna gaasi ruumala sõltub suurel määral gaasi temperatuurist ja rõhust, siis arvutatakse gaasi ruumala normaaltingimustele või hoitakse analüüsi vältel gaasi konstantsetel tingimustel.

Näide 10. 50 cm³ lämmastiku, metaani ja vesiniku segu segati küllaldase hapniku hulgaga ja süüdati. Pärast gaaside segu jahutamist algtemperatuurini mõõdeti kontraktsioon, milline oli 30 cm³. Järgne-

valt eraldati gaaside segust põlemisel tekkinud süsinikdioksüüd, mille puhul esinev kontraktsioon oli 12 cm³. Leida gaaside segu koosseis.

$$H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O \text{ (kondenseerub)}$$

$$CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O \text{ (kondenseerub)}$$

Põlemisvõrranditest näeme, et ainult metaani põlemisel tekib süsinikdioksüüdi, mille maht metaani põlemisvõrrandi alusel võrdub metaani mahuga. Seega on metaani gaasi segus 12 cm³.

Metaani põlemisel esinev kontraktsioon võrdub kahekordse metaani mahuga (reaktsiooni segust kaob üks mahuosa metaani ja kaks mahuosa hapnikku ning tekib üks mahuosa süsinikdioksüüdi), seega 24 cm³.

Vesiniku põlemisel tekkinud kontraktsioon on $30-24=6$ cm³. Reaktsiooni võrrandist järeldub, et vesinikku oli segus $\frac{6\cdot 2}{3}=4$ cm³.

Seega gaaside algsegu koosnes 4 cm³ vesinikust, 12 cm³ metaanist ja 34 cm³ lämmastikust.

Näide 11. 25 cm³ gaaside CO, CH_4 ja C_2H_6 segu segati küllaldase hulga hapnikuga ja süüdati. Põlemisel esines kontraktsioon 30 cm³. Seejärel eraldati põlemisel tekkinud süsinikdioksüüd, seejuures gaasi maht vähenes uuesti 30 cm³ võrra. Leida gaaside algsegu protsentuaalne koosseis.

Tähistame CO mahu x-ga, CH_4 mahu y-ga ja C_2H_6 mahu z-ga. Kuna meil on kolm tundmatut, siis ülesande lahendamiseks tuleb koostada kolm võrrandit.

$$x+y+z=25. \qquad (1)$$

Järgneva võrrandi koostame põlemisel esineva kontraktsiooni järgi. Selleks kirjutame välja 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

$$\frac{1}{2}x+2y+2\frac{1}{2}z=30. \quad (2)$$

Kolmanda võrrandi koostame tekkinud CO_2 järgi:

CO-st tekib x cm^3,
CH_4-st „ y cm^3,
C_2H_6-st „ 2z cm^3, siit

$$x+y+2z=30. \quad (3)$$

Lahendades koos võrrandeid (1), (2) ja (3) leiame, et $x=15$, $y=5$ ja $z=5$. Seega algsegu sisaldab 60% CO, 20% CH_4 ja 20% C_2H_6.

g. Analüüsi andmete kontroll

Kvantitatiivse analüüsi teostamine on alati suuremal või vähemal määral vigadega seotud. Juhuslike vigade vältimiseks teostatakse paralleelkatseid. Sobiv on paralleelkatseid teostada mõne teise analüüsi meetodi abil, millega kontrollime analüüsi meetodist tingitud vigu. Täisanalüüsi andmeid saame kontrollida sellega, et kõikide komponentide kogusumma peab olema 100%. Kõiki komponente määratakse analüüsitavas aines harva. Näiteks metallanalüüside (terase, alumiiniumi jne.) analüüsil jäetakse tavaliselt põhikomponent määramata. Nii määratakse terases süsiniku, väävli, fosfori, mangaani, nikli, kroomi jne. sisaldus, kuna raua sisaldust ei määrata. Samuti hapnikku sisaldavates mineraalides (silikaatmineraalid jne.) ei määrata hapnikku, vaid mineraalides esinevad elemendid väljendatakse oksüüdide kujul. Nii väljendatakse dolomiidi analüüsi andmed CaO-, MgO- ja CO_2-na. Analüüsi kontrolli teostatakse metalloksüüdide ja mittemetalloksüüdide vaalide arvu võrdsustamise teel. Õige analüüsi puhul on vaalide arvud võrdsed.

Näiteks leiti dolomiidi analüüsil, et see sisaldab 30,3% CaO, 21,8% MgO ja 47,7% CO_2. Vastavate oksüüdide vaalide arvud on: 1,08 vaali CaO, 1,08 vaali MgO ja 2,17 vaali CO_2. Kaltsiumoksüüdi ja magneesiumoksüüdi vaalide arvu summa 2,16 vaali võrdub süsinikdioksüüdi vaalide arvuga 2,17. Summeerides oksüüdide summat saame 99,8%. Puudujääk 0,2% võib olla tingitud teistest lisanditest või analüüsi vigadest analüüsi teostamisel.

Juhul kui mineraal sisaldab peale hapnikuühendite veel hapnikku mittesisaldavate mineraalhapete sooli, siis 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 järele (100%) tuleb arvutada kaltsiumi hulk, mis on seotud fluori ja klooriga, ning ülejäänud kaltsium arvestada oksüüdina.

Vesilahuste analüüsi andmeid 100% suhtes kontrollida ei saa. Vesilahuste analüüsi kontroll põhineb vesilahuses olevate katioonide ja anioonide vaalide arvu võrdsusel. Seejuures happeliste lahuste puhul peame arvestama vesinik-ioonidega ja aluseliste lahuste puhul hüdroksüül-ioonidega.

Näide 12. Vee analüüsil 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 on teostatud analüüs?

Leiame üksikute komponentide millivaalide arvud:

katioonid		anioonid	
$Ca^{2+} - \frac{64}{20}$	=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.	

Katioonide ja anioonide vaalide summa võrdlemisel näeme, et analüüs on teostatud rahuldavalt.

ÜLESANDED

605. Malahhiidi $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ analüüsil lahustati malahhiit väävelhappes ja vask määrati elektrolüütiliselt elementaarse vasena. Leida sobiv malahhiidi kaalutis, et katoodil eralduks 0,1 kuni 0,2 g vaske.

606. Silumiin sisaldab umbes 10% Si. Leida silumiini sobiv kaalutis, mis on vaja võtta räni määramiseks, kui räni kaalutakse ränidioksüüdina. Sobiv ränidioksüüdi kaalutis on 0,2 kuni 0,3 g.

607. Paekivi analüüsil sadestatakse kaltsium-ioonid ammooniumoksalaadiga. Pärast kaltsiumoksalaadi sademe filtrimist ja lahustamist väävelhappes tiitritakse oksalaat-ioonid kaaliumpermanganaadiga. Kui palju umbes 95%-lise $CaCO_3$ sisaldusega paekivi peame võtma, et 0,1 n kaaliumpermanganaadi kulu oleks umbes 25 ml?

608. Nikkel määratakse kaalanalüütiliselt nikkeldimetüülglüoksiimina $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$. Leida nikkeldimetüülglüoksiimi ümberarvutusfaktor NiO-ks.

609. Ammooniumkloriidi analüüsil käsitletakse ammooniumkloriidi naatriumhüdroksüüdiga ja keetmisel eraldunud ammoniaak juhitakse kindla hulga ja kontsentratsiooniga soolhappesse. Leida maksimaalne ammooniumkloriidi kaalutis, kui vastuvõtja sisaldab 100 ml 0,05 n soolhapet.

610. Mitu milliliitrit 5,5%-list ammooniumoksalaadi lahust (erikaaluga 1,02) on vaja võtta, et 150 ml lahusest, mis iga 100 ml kohta sisaldab 0,1 g Ca^{2+}, välja sadestada kaltsium-ioonid kaltsiumoksalaadina. Ammooniumoksalaati on vaja võtta 20%-lises ülihulgas.

611. Vee analüüsil 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^-. Leida vee mööduv, jääv ja üldkaredus millivaalides/*l* ning kraadides.

612. Vee analüüsil 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^-. Leida vee mööduv, jääv ja üldkaredus.

613. 100,0 ml vee tiitrimiseks kulus 3,3 ml 0,1 n soolhappe lahust. Saadud lahus keedeti 25,0 ml Na_2CO_3 ja NaOH lahusega, filtriti ja filtraat tiitriti 0,1 n soolhappe lahusega, mida kulus 25,2 ml. 20,0 ml sama Na_2CO_3 ja NaOH lahuse neutraliseerimiseks kulus 23,4 ml 0,1 n soolhappe lahust. Leida vee mööduv, jääv ja üldkaredus.

614. 100,0 ml vee tiitrimiseks kulus 2,8 ml 0,1 n soolhappe lahust. Saadud lahus 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, mille tiitrimiseks kulus 9,9 ml 0,1 n soolhapet. 25,0 ml sama Na_2CO_3 ja NaOH lahuse tiitrimiseks kulus 27,8 ml 0,1 n soolhappe lahust. Leida vee mööduv, jääv ja üldkaredus.

615. Ühe liitri vee, mis sisaldab Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Cl^- ja HCO_3^-, kaalanalüütilisel määramisel saadi alljärgnevad tulemused:

$CaCO_3$ – 0,1682 g, $Mg_2P_2O_7$ – 0,1863 g, $BaSO_4$ – 0,3540 g ja

AgCl – 0,4340 g.

Leida vee mööduv, jääv ja üldkaredus.

616. Mineraalvee analüüsil 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, 0,0044 g Br ja 0,0005 g J. Leida mineraalvee üldkaredus.

617. 0,5721 g kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumkarbonaadi segu kuumutamisel saadi 0,3012 g vastavate elementide oksüüde. Leida kaltsiumkarbonaadi ja magneesiumkarbonaadi protsent algaines.

618. 0,8273 g baariumkarbonaadi ja strontsiumkarbonaadi segu kuumutuskadu oli 0,2192 g. Leida baariumkarbonaadi ja strontsiumkarbonaadi protsent algaines.

619. 0,2494 g naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi segu käsitleti väävelhappega, mille puhul tekkis 0,2968 g vastavate elementide sulfaate. Leida naatriumkloriidi ja kaaliumkloriidi protsent algsegus.

620. 0,5732 g kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu käsitlemisel väävelhappega tekkis 0,5808 g kaaliumsulfaati. Leida kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi protsent algsegus.

621. 3,5720 g naatriumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu lahustati vees ning halogeen-ioonid sadestati hõbenitraadiga. Tekkis 6,7060 g hõbehalogeniidide sadet. Leida naatriumkloriidi ja kaaliumbromiidi protsent algsegus.

622. 0,2101 g hõbekloriidi ja hõbebromiidi segu redutseerimisel vesinikuga esines kaalukadu 0,0675 g. Leida algsegu protsentuaalne koosseis.

623. Mineraal koosneb kaaliumsulfaadist, magneesiumsulfaadist ja kristallveest. 0,6150 g mineraali kuumutamisel esines kuumutuskadu vee auramise arvel 0,1650 g. Kuumutusjääk lahustati vees ja baariumkloriidi lisamisel sadestus 0,7130 g baariumsulfaati. Leida mineraali lihtsaim valem.

624. 0,5652 g kaaliumkloriidi ja kaaliumbromiidi segu lahustati vees, valati 100,0 ml mõõtkolbi ja täideti kriipsuni. 25,0 ml lahuse tiitrimiseks kulus 16,7 ml 0,1 n hõbenitraadi lahust. Leida algsegu protsentuaalne koosseis.

625. Loodusliku karbonaatse mineraali analüüsil leiti, et ta sisaldab 0,2% niiskust, 1,2% SiO_2 ja 1,8% R_2O_3 ($Fe_2O_3+Al_2O_3$). Mineraali kuumutuskadu oli 46,7%. Leida MgO ja CaO protsent mineraalis.

626. 1,250 g kaaliumkloriidi, kaaliumbromiidi ja kaaliumjodiidi segu lahustati vees ja halogeen-ioonid sadestati hõbenitraadiga. Tekkinud sade, mis kaalus 2,190 g, asetati klaastorusse ja kuumutati vesiniku voolus, kusjuures hõbe eraldus. Hõbeda kaal oli 1,474 g. Leida algsegu protsentuaalne koosseis.

627. Ammoonium-ioonide sisalduse määramisel vees võrreldi vett võrdluslahusega, mis sisaldas 2,7 mg ammooniumkloriidi ühes liitris vees. Lisanud mõlemale lahusele võrdse hulga Nessleri reaktiivi, selgus kolorimeetri abil, et 26,0 cm kõrguse võrdluslahuse kihi värvus ühtis 31,2 cm kõrguse uuritava vee kihi värvusega. Leida ammoonium-ioonide sisaldus ühes liitris uuritavas vees.

628. Titaani määramiseks mineraalis kaaluti 3,6422 g mineraali ja vastava käsitluse järel saadi 200 ml titaani sisaldavat lahust. Sellest pipeteeriti 25,0 ml, lisati väävelhapet ja vesinikperoksüüdi ning lahjendati veega 100 ml-ni. Võrdluslahuse valmistamiseks kaaluti 0,0456 g titaandioksüüdi, käsitleti seda väävelhappega ja lahjendati veega ühe liitrini. Sellest pipeteeriti

10 ml, lisati väävelhapet ja vesinikperoksüüdi ning lahjendati veega 250 ml-ni.

Lahuste värvuste võrdlemisel leiti, et 17,5 cm kõrguse võrdluslahuse kihi värvus võrdub 15,7 cm kõrguse analüüsitava lahuse kihi värvusega. Leida titaandioksüüdi protsent mineraalis.

629. Raua määramiseks väävelhappes võeti 5,0 ml väävelhapet erikaaluga 1,84 ning lahjendati veega 500 ml-ni. Võrdluslahuse valmistamiseks võeti 25,0 ml 0,12 n raud(III)-kloriidi lahust ja lahjendati veega ühe liitrini. Saadud lahusest pipeteeriti 25,0 ml ning lahjendati uuesti ühe liitrini. Võrdluslahusele ja uuritavale lahusele lisati võrdsed hulgad kaaliumrodaniidi ning võrreldi neid fotokolorimeetris. Võrdluslahuse puhul näitas galvanomeeter 68 jaotust ning analüüsitava lahuse puhul 59 jaotust. Destilleeritud vee puhul näitas galvanomeeter 100 jaotust. Leida raua protsent väävelhappes.

630. Vesiniku põletamisel küllaldase hulga hapnikuga väheneb gaasi maht 27 cm^3 võrra. Leida põletamiseks võetud vesiniku maht, kui põlemisel tekkinud vesi kondenseerub.

631. 56 cm^3 vesiniku ja metaani segu põletamisel küllaldase hulga hapnikuga väheneb gaasi maht 102 cm^3 võrra. Leida vesiniku ja metaani protsent gaaside segus.

632. Leida kontraktsioon, mis tekib 36 cm^3 metaani põletamisel küllaldase hulga hapnikuga.

633. 38 cm^3 metaani, vesiniku ja süsinikoksüüdi põlemisel küllaldase hulga hapnikuga esines kontraktsioon 40 cm^3 ja tekkis 28 cm^3 süsihappegaasi. Leida metaani, vesiniku ja süsinikoksüüdi mahu- ja kaaluprotsent gaaside segus.

634. 50 cm^3 metaani ja atsetüleeni (C_2H_2) segu põletamisel küllaldase hulga hapnikuga tekkis 82 cm^3 süsinikdioksüüdi. Leida metaani ja atsetüleeni protsent gaaside segus.

635. 28,0 cm^3 metaani, süsinikoksüüdi ja propaani (C_3H_8) põletamisel küllaldase hapniku hulgaga tekkis 49,0 cm^3 süsinikdioksüüdi. Leida propaani mahuprotsent gaaside segus.

636. Gaas koosneb metaanist, etüleenist, süsinikoksüüdist, süsinikdioksüüdist, vesinikust, hapnikust ja lämmastikust.

100,0 cm^3 gaasi analüüsil leiti, et pärast süsinikdioksüüdi kõrvaldamist gaasi maht vähenes 99,6 cm^3-ni, pärast etüleeni kõrvaldamist 94,6 cm^3-ni, pärast hapniku eraldamist 94,0 cm^3-ni ja pärast süsinikoksüüdi eraldamist 88,5 cm^3-ni.

Järelejäänud gaasist võeti 25,0 cm^3, segati küllaldase hulga hapnikuga ja süüdati põlema. Põletamisel vähenes gaasi maht 41,5 cm^3 võrra ning pärast süsinikdioksüüdi eraldamist veel 11,4 cm^3 võrra. Leida analüüsitava gaasi koosseis mahuprotsentides.

637. 16,7 cm^3 gaasilisele süsivesinikule lisati 83,3 cm^3 hapnikku. Pärast põletamist oli gaasi maht 58,3 cm^3 ja pärast

süsinikdioksüüdi eraldamist 25,0 cm^3. Leida süsivesiniku lihtsaim valem.

638. Vee analüüsil 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 oli teostatud analüüs?

639. 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 oli teostatud analüüs? Kontrollida analüüsi andmeid nii üldkokkuvõtte kui ka anioonide ja katioonide vaalide arvu suhte järgi.

XIII PEATÜKK

TERMOKEEMIA

Termokeemiaks nimetatakse keemia eriharu, mille ülesandeks on keemilistel reaktsioonidel kaasnevate soojuslike muutuste kvantitatiivne uurimine. Kõik termokeemilised arvutused rajanevad H e s s i seadusel, mille kohaselt **reaktsiooni soojusefekt sõltub reaktsioonist osavõtvate ainete alg- ja lõppolekust, ei olene aga reaktsiooni läbiviimise teest.**

Keemilise reaktsiooni võrrandit, millesse on sisse viidud reaktsiooni soojusefekt, nimetatakse termokeemiliseks. Nii näiteks võib vee tekkimist vesinikust ja hapnikust väljendada järgmise termokeemilise võrrandiga:

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

Reaktsioonist osavõtvate ainete järele sulgudesse on märgitud vastavad agregaatolekud. Seega antud võrrand näitab, et ühe mooli vedela vee tekkimisel ühest moolist vesinikust ja poolest moolist hapnikust (mõlemad gaasilises olekus) eraldub soojust 68,317 kcal.

Keemilisi reaktsioone võib läbi viia kas konstantsel rõhul või konstantsel mahul. Juhul kui reaktsiooni vältel esineb muutus gaasiliste komponentide moolide arvus, siis soojusefekt konstantsel rõhul erineb oma suuruselt soojusefektist konstantsel mahul. Peale selle oleneb reaktsiooni soojusefekt ka reaktsiooni läbiviimise temperatuurist. Kõikides käesolevas peatükis esitatud näidetes ja ülesannetes on antud soojusefektid konstantsel rõhul 25° C juures.

Soojusefekti, mis esineb liitaine moodustumisel lihtainetest, nimetatakse liitaine tekkesoojuseks. Liitaine lagunemissoojus on võrdne liitaine tekkesoojusega, mis on võetud vastasmärgiga. Seega:

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

Reaktsiooni soojusefektide leidmisel termokeemiliste võrrandite abil võib termokeemiliste võrranditega teostada kõiki tehteid, mida rakendatakse tavaliste algebraliste võrrandite puhul.

Hessi seaduse rakendamine võimaldab arvutada soojusefekte ka sellistele reaktsioonidele, mille soojusefekte ei ole võimalik mõõta katseliselt. Nii näiteks ei saa määrata kalorimeetriliselt süsinikoksüüdi tekkesoojust, sest süsi muutub põlemisel süsihappegaasiks, mitte aga süsinikoksüüdiks. Süsinikoksüüdi tekkesoojust võib aga leida arvutuslikult, teades põlemissoojusi süsinikul (94,0 kcal/g-aatom) ja süsinikoksüüdil (67,6 kcal/mool).

Olgu meil lähteolekus 1 mool hapnikku ja 1 g-aatom süsinikku ja lõppolekus 1 mool süsihappegaasi. Lähteolekust lõppolekusse võib minna mõtteliselt kahel teel. Esiteks põletame süsiniku otsekohe süsihappegaasiks, millist reaktsiooni võime väljendada järgmise termokeemilise võrrandiga.

$$C+O_2=CO_2+94{,}0 \text{ kcal.}$$

Teiseks laseme 1 g-aatomil süsinikul reageerida vaid poole mooli hapnikuga ja seejärel põletame süsinikoksüüdi süsinikdioksüüdiks. Teise ülemineku vahestaadiumide termokeemilised võrrandid on järgmised:

$$C+\frac{1}{2}O_2=CO+Q$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2=CO_2+67{,}6 \text{ kcal.}$$

Siin on Q-ga tähistatud süsinikoksüüdi tekkesoojus.

Lähteolekust lõppolekusse ülemineku soojusefekt on järkjärgulistes reaktsiooni staadiumides eralduvate või neelduvate soojushulkade algebraline summa. Seega saame teise ülemineku jaoks kahte viimast võrrandit liites

$$C+O_2=CO_2+Q+67{,}6 \text{ kcal.}$$

Vastavalt Hessi seadusele on soojusefektid üleminekul lähteolekust lõppolekusse kahel erineval teel võrdsed. Seega

$$Q+67{,}6 \text{ kcal}=94{,}0 \text{ kcal.}$$

Siit

$$Q=26{,}4 \text{ kcal}$$

$$C+\frac{1}{2}O_2=CO+26{,}4 \text{ kcal.}$$

Hessi seadusest tulenevad kaks tähtsat järeldust, mis lihtsustavad märgatavalt termokeemiliste arvutuste teostamist.

1) *Keemilise reaktsiooni soojusefekt on võrdne reaktsiooniproduktide tekkesoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud lähteainete tekkesoojuste algebraline summa.*

2) *Keemilise reaktsiooni soojusefekt on võrdne lähteainete põlemissoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud tekkinud ainete põlemissoojuste algebraline summa.*

Näide. 1. Arvutada etüülalkoholi põlemissoojus, teades, et etüülalkoholi, vee ja süsihappegaasi tekkesoojused on vastavalt 66,575, 68,317 ja 94,052 kcal/mool.

Koostame etüülalkoholi põlemisreaktsiooni termokeemilise võrrandi, tähistades otsitavat soojusefekti Q-ga.

$$C_2H_5OH(v)+3O_2(g)=2CO_2(g)+3H_2O(v)+Q.$$

Edasi jaotame reaktsiooni staadiumideks. Kujutleme, et etüülalkohol laguneb algul lihtaineteks, s. o. süsinikuks, vesinikuks ja hapnikuks. Seejärel ühinevad süsinik ja vesinik hapnikuga, moodustades süsihappegaasi ja vee. Koostame vastavad termokeemilised võrrandid ning liidame need.

$$C_2H_5OH=2C+3H_2+\frac{1}{2}O_2-66{,}575 \text{ kcal}$$

$$2C+2O_2=2CO_2+2\cdot 94{,}052 \text{ kcal}$$

$$3H_2+\frac{3}{2}O_2=3H_2O+3\cdot 68{,}317 \text{ kcal}$$

$$C_2H_5OH+3O_2=2CO_2+3H_2O+326{,}480 \text{ kcal}.$$

Seega saame etüülalkoholi põlemisreaktsiooni võrrandi, kus

$$Q=326{,}480 \text{ kcal}.$$

Antud näite põhjal veendume, et reaktsiooni soojusefekt on võrdne lõppsaaduste tekkesoojuste algebralise summaga, millest on lahutatud lähteainete tekkesoojuste algebraline summa (hapniku kui lihtaine tekkesoojus on võrdne nulliga).

Näide 2. Leida dilämmastikoksüüdi tekkesoojus järgmiste termokeemiliste võrrandite põhjal:

$$C+2N_2O=CO_2+2N_2+133{,}038 \text{ kcal}$$

$$C+O_2=CO_2+94{,}052 \text{ kcal}.$$

Kuna süsiniku ja lämmastiku tekkesoojused võrduvad nulliga, siis reaktsiooni

$$C+2N_2O=CO_2+2N_2+133{,}032 \text{ kcal}$$

soojusefekt on ühe mooli süsihappegaasi tekkesoojuse ja kahe mooli dilämmastikoksüüdi tekkesoojuse vahe. Seega

$$133{,}032=94{,}052-2Q,$$

kus Q-ga on tähistatud N_2O tekkesoojus.

Siit

$$Q=-19{,}49 \text{ kcal/mool}.$$

Näide 3. Antud on järgmised termokeemilised võrrandid:

$$H_2O(g) = H_2O(v) + 10{,}519 \text{ kcal}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O(v) + 68{,}317 \text{ kcal}$$

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3 + 11{,}04 \text{ kcal}$$

$$NO = \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 + 21{,}477 \text{ kcal}.$$

Leida soojusefekt reaktsioonile

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 = NO + \frac{3}{2}H_2O(g) + Q.$$

Ammoniaagi oksüdatsioonreaktsiooni viime mõtteliselt läbi järgmiselt. Ammoniaagi lagundame lämmastikuks ja vesinikuks.

$$NH_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 - 11{,}04 \text{ kcal}.$$

Seejärel lämmastik reageerib hapnikuga, moodustades lämmastikoksüüdi.

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 = NO - 21{,}477 \text{ kcal}.$$

Vesinik ühineb hapnikuga veeks.

$$\frac{3}{2}H_2 + \frac{3}{4}O_2 = \frac{3}{2}H_2O(v) + \frac{3}{2} \cdot 68{,}317 \text{ kcal}.$$

Lõpuks viime vedela vee üle auruks.

$$\frac{3}{2}H_2O(v) = \frac{3}{2}H_2O(g) - \frac{3}{2} \cdot 10{,}519 \text{ kcal}.$$

Nende reaktsioonivõrrandite liitmisel saame:

$$NH_3 + \frac{5}{4}O_2 = NO + \frac{3}{2}H_2O(g) + 54{,}180 \text{ kcal}.$$

Antud võrrand on identne ammoniaagi põlemisreaktsiooni võrrandiga, mille soojusefekt on otsitav. Seega:

$$Q = 54{,}180 \text{ kcal}.$$

Reaktsiooni soojusefekti leidmiseks ei ole tingimata vajalik jagada reaktsiooni mõtteliselt vahestaadiumideks, nii nagu see oli näidatud eespool. Sama hästi võib ülesannet lahendada termokeemiliste võrrandite algebraliste tehetega. Termokeemilised võrrandid kirjutatakse üksteise alla kas antud või vastassuunas ja

selliste kordajatega, et termokeemiliste võrrandite liitmisel saadakse võrrand, mille soojusefekt on otsitav.

$$NH_3 = \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2 - 11{,}04 \text{ kcal}$$

$$\frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO - 21{,}477 \text{ kcal}$$

$$\frac{3}{2}\left[H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(v) + 68{,}317 \text{ kcal}\right]$$

$$\frac{3}{2}\left[H_2O(v) = H_2O(g) - 10{,}519 \text{ kcal}\right]$$

$$NH_3 + \frac{5}{4} O_2 = NO + \frac{3}{2} H_2O(g) + 54{,}180 \text{ kcal.}$$

Näide 4. Leida etaani tekkesoojus tahkest süsinikust ja molekulaarsest gaasilisest vesinikust. Põlemissoojused süsinikul, vesinikul ja etaanil on vastavalt 94,052 kcal/g-aatom, 68,317 kcal/mool ja 372,819 kcal/mool.

Kirjutame etaani tekkereaktsiooni termokeemilise võrrandi.

$$2C + 3H_2 = C_2H_6 + Q.$$

Antud reaktsiooni soojusefekti leidmiseks liidame lähteainete põlemissoojused ning nende summast lahutame tekkinud aine põlemissoojuse. Seega:

$$Q = 2 \cdot 94{,}052 + 3 \cdot 68{,}317 - 372{,}819 = 20{,}236 \text{ kcal/mool.}$$

Sellise arvutuse õigsuse kontrolliks viime läbi samad tehted vastavate termokeemiliste võrranditega.

$$2C + 2O_2 = 2CO_2 + 2 \cdot 94{,}052 \text{ kcal}$$

$$3H_2 + \frac{3}{2} O_2 = 3H_2O(v) + 3 \cdot 68{,}317 \text{ kcal}$$

$$2CO_2 + 3H_2O(v) = C_2H_6 + \frac{7}{2} O_2 - 372{,}819 \text{ kcal}$$

$$2C + 3H_2 = C_2H_6 + 20{,}236 \text{ kcal.}$$

Seega saame ka sel juhul etaani tekkereaktsiooni soojusefektiks 20,236 kcal/mool.

ÜLESANDED

640. 7,96 g alumiiniumi ühinemisel hapnikuga eraldub soojust 58,9 kcal. Arvutada alumiiniumoksüüdi tekkesoojus.

641. Tsinksulfiidi, tsinkoksüüdi ja vääveldioksüüdi tekkesoojused on vastavalt 48,5, 83,17 ja 70,96 kcal/mool. Leida soojusefekt reaktsioonile

$$ZnS + \frac{3}{2} O_2 = ZnO + SO_2.$$

642. Arvutada soojusefekt reaktsioonile

$$Fe_3O_4(t) + 4CO(g) = 3Fe(t) + 4CO_2(g).$$

Reaktsioonist osavõtvate ainete tekkesoojused on

Fe_3O_4	267,0	kcal/mool
CO	26,4	„
CO_2	94,05	„
Fe	0	„

643. Kaheliitrine anum on 25° C ja 760 torri juures täidetud paukgaasiga. Arvutada soojuse hulk, mis eraldub antud koguse paukgaasi plahvatamisel. Vee tekkesoojus on 68,317 kcal/mool.

644. Kui palju soojust eraldub 1 kg metafosforhappe HPO_3 saamisel fosforhappe anhüdriidist (P_2O_5) ja veest? Fosforhappe anhüdriidi, metafosforhappe ja vee tekkesoojused on vastavalt 365,8, 226,2 ja 68,3 kcal/mool.

645. Leida propaani C_3H_8 tekkesoojus. Süsiniku, vesiniku ja propaani põlemissoojused on vastavalt 94,052, 68,317 ja 530,604 kcal/mool.

646. Arvutada soojuse hulk, mis eraldub 1 m^3 metaani täielikul põlemisel 25° C ja 1 atm rõhu juures, kui põlemisel tekib $H_2O(v)$. Metaani, vee ja süsihappegaasi tekkesoojused on vastavalt 17,890, 68,317 ja 94,052 kcal/mool.

647. Leida väävelvesiniku tekkesoojus, lähtudes järgmisest termokeemilisest võrrandist:

$$H_2S + \frac{3}{2} O_2 = H_2O(g) + SO_2 + 123{,}943 \text{ kcal}.$$

Vääveldioksüüdi ja veeauru tekkesoojused on vastavalt 70,96 ja 57,798 kcal/mool.

648. Põletatakse võrdsetes tingimustes võrdsed ruumalad vesinikku ja atsetüleeni. Kummal juhul eraldub rohkem soojust ja mitu korda, kui reaktsioonil tekib $H_2O(v)$? Andmed võtta tabelist 6.

649. Leida tekkesoojus vääveltrioksüüdile, lähtudes järgmisest termokeemilisest võrrandist:

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3 + 138{,}54 \text{ kcal}.$$

Alumiiniumsulfaadi ja alumiiniumoksüüdi tekkesoojused on vastavalt 820,98 ja 399,09 kcal/mool.

650. Raud(III)-oksüüdi ja alumiiniumoksüüdi tekkesoojused on vastavalt 196,50 ja 399,09 kcal/mool. Leida soojuse hulk, mis eraldub 50 g raud(III)-oksüüdi taandamisel metallilise alumiiniumiga.

651. Tabeli 6 andmeil leida väävelsüsiniku $CS_2(v)$ põlemissoojus.

652. $MgSO_4$, $MgSO_4 \cdot H_2O$ ja $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ lahustumissoojused on vastavalt 20,280, 13,300 ja —3,800 kcal/mool.
Leida soojusefektid järgmistele reaktsioonidele:

$$MgSO_4 + H_2O = MgSO_4 \cdot H_2O + Q_1$$
$$MgSO_4 + 7H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O + Q_2$$
$$MgSO_4 \cdot H_2O + 6H_2O = MgSO_4 \cdot 7H_2O + Q_3.$$

653. Baariumkloriidi $BaCl_2$ lahustumissoojus on 2,070 kcal/mool ja sama soola hüdratatsiooni soojus üleminekul $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ks on 6,970 kcal/mool. Kui suur on $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ lahustumissoojus?

654. Leida soojusefektid reaktsioonidele:

$$C + CO_2 = 2CO + Q_1$$
$$C + H_2O(g) = CO + H_2 + Q_2$$
$$C + 2H_2O(g) = CO_2 + 2H_2 + Q_3.$$

Antud on järgmised termokeemilised võrrandid:

$$C + O_2 = CO_2 + 94{,}052 \text{ kcal}$$
$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + 67{,}636 \text{ kcal}$$
$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O(g) + 57{,}798 \text{ kcal}.$$

XIV PEATÜKK

GAASREAKTSIOONIDE TASAKAAL

Üldjuhul on reaktsiooni

$$aA+bB \rightleftarrows mM+lL$$

tasakaalukonstant avaldatav massitoime seaduse põhjal analoogiliselt valemiga (27) järgmiselt:

$$K_c = \frac{[M]^m [L]^l}{[A]^a [B]^b}.$$

Tasakaalukonstanti tähistatakse praegusel juhul K_c-ga, sest ta on avaldatud reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonide abil. Kui reageerivad ained on gaasid, siis saab tasakaalukonstanti avaldada kontsentratsiooni asemel osarõhkude abil. Ideaalgaasi võrrandile alluvate gaaside puhul on i-nda komponendi osarõhk p_i avaldatud järgmiselt:

$$p_i = \frac{n_i RT}{v} = c_i RT,$$

kus n_i on vastava gaasi moolide arv ruumalas v ja c_i kontsentratsioon moolides liitri kohta, mida sageli tähistatakse vastava aine sümboli asetamisega nurksulgudesse — [I].

Asendades reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonid nende osarõhkudega, saame tasakaalukonstandi K_p.

$$K_p = \frac{p_M{}^m p_L{}^l}{p_A{}^a p_B{}^b}. \qquad (83)$$

K_p on seotud K_c-ga järgmiselt:

$$K_p = \frac{[M]^m [L]^l}{[A]^a [B]^b} (RT)^{m+l-a-b}.$$

Kui tähistame moolide arvu muutust reaktsiooni tagajärjel Δ n-ga, siis $\Delta n = m+l-a-b$ ja saame lihtsustatult kirjutada

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \text{ või } K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}. \quad (84)$$

Siit on näha, et K_p ja K_c on arvuliselt võrdsed ainult siis, kui $\Delta n = 0$, s. t. reaktsioon toimub ilma moolide arvu muutuseta.

Gaasisegu *i*-nda komponendi osarõhk on üldiselt antud avaldisega

$$p_i = PN_i,$$

kus P tähistab gaasisegu üldrõhku ja N_i *i*-nda komponendi moolmurdu

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n},$$

siin Σ n on moolide üldarv gaasisegus, kaasa arvatud reaktsioonist mitte osavõtvad gaasid.

Tasakaalukonstanti võib avaldada moolmurdude abil.

$$K_N = \frac{N_M{}^m N_L{}^l}{N_A{}^a N_B{}^b}. \quad (85)$$

Seetõttu saab tasakaalukonstanti K_p avaldada moolmurdude ja gaasisegu üldrõhu abil:

$$K_p = \frac{N_M{}^m N_L{}^l}{N_A{}^a N_B{}^b} P^{\Delta n} = K_N P^{\Delta n}. \quad (86)$$

Samuti võib avaldada tasakaalukonstanti reaktsioonist osavõtvate ainete moolide arvu n_i abil järgmiselt:

$$K_p = \frac{n_M{}^m n_L{}^l}{n_A{}^a n_B{}^b} \left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta n} = K_n \left(\frac{P}{\Sigma n}\right)^{\Delta n}. \quad (87)$$

Tasakaalukonstandi väärtus ei sõltu tasakaalus olevate ainete kontsentratsioonidest ega osarõhkudest, mis võivad tasakaaluolekus omada mitmesuguseid väärtusi.

Kui muuta üht tingimustest, mille juures süsteem on keemilises tasakaalus, näiteks mõne reageeriva aine kontsentratsiooni, süsteemi temperatuuri või rõhku, siis nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mis püüab taastada eelnevat olukorda, s. t. muudetud kontsentratsiooni esialgset väärtust, süsteemi esialgset temperatuuri või rõhku (Le Chatelier' printsiip).

Näiteks võivad reaktsiooni

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22 \text{ kcal}$$

juures esineda järgmised tasakaalu nihked:

1) Kui suurendada tasakaalus olevas süsteemis N_2 või H_2 kontsentratsiooni, siis nihkub tasakaal paremale, s. t. tekib rohkem

NH_3, mis vähendab juurdelisatud N_2 või H_2 kontsentratsiooni. Samasugune muutus toimub ka siis, kui eemaldame reaktsioonisegust NH_3. Vastupidi, kui vähendame N_2 või H_2 kontsentratsiooni, siis nihkub tasakaal vasakule, s. t. NH_3 laguneb ja tekib N_2 ja H_2.

2) Süsteemi temperatuuri alandamisel nihkub tasakaal paremale, sest ammoniaagi tekkimisel eraldub soojust ning seejuures tõuseb süsteemis temperatuur. Kui aga tõstame temperatuuri, siis nihkub tasakaal vasakule, sest sellega on ühenduses soojuse neeldumine ja temperatuuri alanemine.

3) Kui surume reaktsioonisegu kokku, s. t. tõstame süsteemi üldrõhku, siis nihkub tasakaal paremale seepärast, et väheneb moolide arv ja järelikult ka rõhk. Rõhu vähendamine aga põhjustab tasakaalu nihkumist vasakule, sest üldine moolide arv kasvab.

Kui vaatleme mõnda süsteemi, milles gaasiliste ainete moolide arv reaktsiooni tagajärjel ei muutu, näiteks reaktsiooni

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$

siis sel juhul rõhu muutumine süsteemis ei põhjusta tasakaalu nihkumist.

Eespool toodud seaduspärasused kehtivad gaasiliste süsteemide juures.

Kui reaktsioonist võtab koos gaasidega osa ka aineid vedelas ja tahkes olekus, siis nende nn. kondenseeritud faaside kontsentratsioonid või osarõhud ei esine tasakaalukonstandi avaldises.

Kui vaadelda nende kondenseeritud faaside peal olevat gaasi faasi, mille kohta me võime avaldada tasakaalukonstandi, siis näeme, et gaasi faasis on ka kondenseeritud faaside aurud olemas. Käesoleval juhul on need aurud tasakaalus oma kondenseeritud faasidega ja seetõttu on nad küllastatud ning järelikult konstantsed antud temperatuuril. See asjaolu lubab kondenseeritud faaside auru osarõhkusid tasakaaluvalemist välja tuua ja neid ühendada tasakaalukonstandi väärtusega. Järelikult, kui on tegemist tasakaaludega, millest võtavad osa kondenseeritud faasid, siis nendega ei arvestata tasakaalukonstandi arvutamisel.

Näiteks reaktsioonile

$$CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$$

kirjutame tasakaalukonstandi

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}.$$

Näide 1. Segatakse 1,5 mooli H_2, 0,25 mooli J_2 ja 5 mooli HJ 444° C juures. Sel temperatuuril K_c võrdub 50-ga. Arvutada tasakaalusegu koosseis.

Reaktsioon toimub võrrandi järgi:

$$H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$$

Selles reaktsioonis on $\Delta n = 0$ ja $K_c = K_p$.

Tuletame K_c võrrandi üldkujul, lähtudes a moolist H_2, b moolist J_2 ja c moolist HJ. Tähistame tekkiva HJ moolide arvu x-ga. Reaktsiooni võrrandi järgi võrduvad siis reageerinud H_2 ja J_2 moolide arvud $\frac{x}{2}$. Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta reaktsiooni vältel.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
H_2	a	$a - \frac{x}{2}$
J_2	b	$b - \frac{x}{2}$
HJ	c	$c + x$

Moodustame K_d 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

$$50 = \frac{(5+x)^2}{\left(1{,}5 - \frac{x}{2}\right)\left(0{,}25 - \frac{x}{2}\right)}.$$

Lihtsustamisel saame ruutvõrrandi:

$$x^2 - 4{,}674x - 0{,}5436 = 0.$$

Võrrandi lahendid on vastavalt

$$x = 2{,}337 \pm 2{,}451.$$

$x_1 = +4{,}788$ mooli, $x_2 = -0{,}114$ mooli.

x_1 on antud juhul mõttetu, sest ei saa reageerida rohkem vesinikku kui esines lähtesegus.

Õige lahendus on $-0{,}114$ mooli, s. t. et laguneb 0,114 mooli joodvesinikku.

Arvutame moolide arvud tasakaalusegus:

$$n_{H_2} = 1{,}5 + 0{,}057 = 1{,}557 \text{ mooli}$$
$$n_{J_2} = 0{,}250 + 0{,}057 = 0{,}307 \text{ „}$$
$$n_{HJ} = 5{,}0 - 0{,}114 = 4{,}886 \text{ „}$$

Lahenduse õigsuse kontrollimiseks asetame leitud moolide arvud tasakaalukonstandi avaldisse ja arvutame selle arvulise väärtuse.

$$K_c = \frac{(4{,}886)^2}{1{,}557 \cdot 0{,}307} = 50.$$

Näide 2. NO_2 termilisel dissotsiatsioonil saavutati tasakaal.

$$2NO_2 \rightleftarrows O_2 + 2NO$$

a) Koostada võrrandid K_α ja K_p arvutamiseks, lähtudes K_c puhul dissotsieeruva gaasi esialgsest moolide arvust n, süsteemi ruumalast V ja termilisest 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, mida on vaja lisada antud reaktsioonisegule, et samal temperatuuril dissotsiatsiooniaste langeks 5 protsendini.

Koostame tabeli moolide arvu muutuse kohta reaktsiooni vältel. Kui igast moolist NO_2 dissotsieerub murdosa α, siis on n moolist NO_2-st tasakaalusegus järele jäänud $n(1-\alpha)$ mooli. Igast moolist NO_2-st tekib üks mool NO ja $n\alpha$ moolist dissotsieerunud NO_2-st $n\alpha$ mooli NO. Üks mool hapnikku tekib kahest moolist NO_2-st, dissotsieerunud NO_2 $n\alpha$ moolist $\frac{n}{2}\alpha$ mooli hapnikku.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
NO_2	n	$n(1-\alpha)$
NO	0	$n\alpha$
O_2	0	$\frac{n}{2}\alpha$

Tasakaalu kontsentratsioonid moolides liitri kohta avaldame järgmiselt:

$$[NO_2] = \frac{n(1-\alpha)}{V}; \quad [NO] = \frac{n\alpha}{V}; \quad [O_2] = \frac{n\alpha}{2V}.$$

$$K_c = \frac{[NO]^2[O_2]}{[NO_2]^2} = \frac{n\alpha^3}{2(1-\alpha)^2 V} \frac{\text{mooli}}{\text{liiter}}.$$

$$K_p = \frac{P_{NO}^2 P_{O_2}}{P_{NO_2}^2}.$$

Moolide üldarv tasakaalusegus võrdub:

$$\Sigma n_i = n(1-\alpha)+n\alpha+\frac{n\alpha}{2}=n\left(1+\frac{\alpha}{2}\right).$$

$$P_{NO_2}=\frac{1-\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}P;\quad P_{NO}=\frac{\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}P;\quad P_{O_2}=\frac{\alpha}{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}P.$$

$$K_p=\frac{P\alpha^3}{2(1-\alpha)^2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}.$$

α arvutamiseks antud tingimustel arvestame, et n moolist dissotsieerumata NO_2-st tekib $n\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)$ mooli gaasisegu. Ideaalgaasi võrrandi järgi:

$$PV=n\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)RT=nRT+\frac{n\alpha}{2}RT.$$

$$\alpha=2\left(\frac{pV}{nRT}-1\right)=2\left(\frac{1\cdot 1\cdot 46{,}01}{0{,}722\cdot 0{,}082\cdot 663{,}2}-1\right)=2(1{,}17-1)=0{,}34.$$

$$K_c=\frac{0{,}722\cdot(0{,}34)^3}{46{,}01\cdot 2(0{,}66)^2\cdot 1}=7{,}04\cdot 10^{-4}\ \frac{\text{mooli}}{\text{liiter}}.$$

$$K_p=\frac{1\cdot 0{,}34^3}{2(1-0{,}34)^2(1+0{,}17)}=3{,}82\cdot 10^{-3}\ \text{atm}.$$

K_p arvutamiseks võib kasutada ka seost:
$K_p=K_c(RT)^{\triangle n}=7{,}04\cdot 10^{-4}(0{,}082\cdot 663{,}2)=3{,}82\cdot 10^{-3}$ atm.

c) Koostame tabeli moolarvude muutuse kohta

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
NO_2	a	$a(1-\alpha)$
NO	b	$a\alpha+b$
O_2	0	$\frac{a\alpha}{2}$

$$K_c=\frac{a\alpha(a\alpha+b)^2V^2}{2V\cdot V^2\cdot a^2(1-\alpha)^2}=\frac{\alpha(a\alpha+b)^2}{2Va(1-\alpha)^2}.$$

$$a=\frac{0{,}722}{46{,}01}=0{,}0157.$$

$$7{,}04\cdot 10^{-4}=\frac{0{,}05(0{,}0157\cdot 0{,}05+b)^2}{2\cdot 1(1-0{,}05)^2\cdot 0{,}0157}$$

$$b^2+3{,}14\cdot 10^{-2}\,b-7{,}96\cdot 10^{-3}=0$$

$$b=7{,}48\cdot 10^{-2}\text{ mooli.}$$

Näide 3. Leida tasakaalukonstandi K_p väärtus vesigaasi reaktsioonile 1000° K juures

$$CO+H_2O \rightleftarrows H_2+CO_2$$

ja arvutada vesigaasi koosseis sel temperatuuril, kui lähtuda võrdsetest CO ja H_2O ruumaladest. Katseliselt on määratud järgmised suurused: 1000° K ja 0,1 atm rõhu juures on reaktsiooni

$$H_2O \rightleftarrows H_2+\frac{1}{2}O_2$$

järgi veeauru dissotsiatsiooniaste $\alpha_1=5{,}66\cdot 10^{-7}$ ja reaktsiooni

$$CO_2 \rightleftarrows CO+\frac{1}{2}\,O_2$$

järgi süsinikdioksüüdi dissotsiatsiooniaste $\alpha_2=5{,}31\cdot 10^{-7}$.

Vesigaasi reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldis on

$$K_p=\frac{P_{H_2}\cdot P_{CO_2}}{P_{CO}\cdot P_{H_2O}}.$$

Seda konstanti saab arvutada kaudselt, kasutades veeauru ja süsinikdioksüüdi dissotsiatsioonireaktsioonide tasakaalukonstante.

$$K_{p_{H_2O}}=\frac{P_{H_2}\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}};\quad K_{p_{CO_2}}=\frac{P_{CO}\cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{CO_2}}.$$

Vesigaasi moodustamisel esinevad nii CO_2 kui ka H_2O samas reaktsioonisegus ja kumbki neist dissotsieerub vastavalt antud võrrandile ning dissotsiatsiooni tasakaalukonstandi suurusele. Samas süsteemis saab hapniku osarõhul olla ainult üks väärtus ja seega on P_{O_2} mõlemas võrrandis võrdne.

Kui P_O on võrdne mõlemas K_p avaldises, siis

$$\frac{K_{p_{H_2O}}}{K_{p_{CO_2}}}=\frac{P_{H_2}\cdot P_{CO_2}}{P_{H_2O}\cdot P_{CO}}$$

ja

$$K_{p_{vesigaas}} = \frac{K_{p_{H_2O}}}{K_{p_{CO_2}}}.$$

Avaldame H_2O ja CO_2 dissotsiatsioonireaktsioonide tasakaalukonstandid dissotsiatsiooniastme ja üldrõhu abil.

Aine	Moolide arv enne reaktsiooni	Moolide arv tasakaalusegus
H_2O	1	$1-\alpha$
H_2	0	α
O_2	0	$\frac{\alpha}{2}$

Samasugused moolide arvud leiame ka CO_2 dissotsiatsiooni puhul

$$p_{H_2O} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}P; \quad p_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}P; \quad p_{O_2} = \frac{\alpha}{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}P.$$

$$K_{p_{H_2O}} = \frac{\alpha\sqrt{\alpha P}}{\sqrt{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}} \approx \sqrt{\frac{\alpha^3 P}{2}}.$$

Mitte arvestades summas $(2+\alpha)$ α väärtust, mis on suurusjärguga 10^{-7}, ei tee me nimetamisväärset viga. Samasugune võrrand kehtib ka CO_2 dissotsiatsiooni puhul.

Arvutame katseliselt määratud dissotsiatsiooniastmete α_1 ja α_2 abil $K_{p_{H_2O}}$ ja $K_{p_{CO_2}}$.

$$K_{p_{H_2O}} = \sqrt{\frac{(5{,}66 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 0{,}1}{2}} = 9{,}5 \cdot 10^{-11}.$$

$$K_{p_{CO_2}} = \sqrt{\frac{(5{,}31 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 0{,}1}{2}} = 8{,}65 \cdot 10^{-11}.$$

Nendest tasakaalukonstantidest arvutame vesigaasi reaktsiooni tasakaalukonstandi.

$$K_{p_{vesigaas}} = \frac{9{,}5 \cdot 10^{-11}}{8{,}65 \cdot 10^{-11}} = 1{,}105.$$

Vesigaasi koosseisu arvutamiseks kasutame leitud $K_{p_{vesigaas}}$ arvulist väärtust. Gaasisegude puhul kasutatakse kontsentratsiooniühikuna tavaliselt mooliprotsenti.

Aine	Kontsentratsioon enne reaktsiooni %	Kontsentratsioon tasakaalusegus %
CO	50	(50−x)
H_2O	50	(50−x)
H_2	0	x
CO_2	0	x

$$K_p = \frac{x^2}{(50-x)^2} = 1{,}105.$$

Võtame antud võrrandist ruutjuure, siis on

$$\frac{x}{50-x} = 1{,}05 \text{ ja } x = 25{,}6\%.$$

Vesigaasi tasakaalusegu 1000° K juures koosneb seega

25,6% H_2, 25,6% CO_2, 24,4% CO ja 24,4% H_2O.

Näide 4. Gaasisegu, mis koosneb SO_2, O_2 ja N_2-st moolide vahekorraga 2,62 : 1 : 3,75, juhiti 1000° K juures üle katalüsaatori ja analüüsiti. Tasakaalusegu koosseis oli 759 mm üldrõhu juures järgmine:
$n_{SO_2} : n_{SO_3} : n_{O_2} = 33{,}9 : 17{,}6 : 10{,}9$ mooli.
Leida reaktsioonile

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

tasakaalukonstant K_p 1000° K juures.

$$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}.$$

Reaktsioonist osavõtvate ainete osarõhkude leidmiseks peame enne arvutama segus leiduva lämmastiku moolide arvu. Reaktsioonivõrrandist on näha, et SO_2 ja SO_3 moolarvude summa tasakaalusegus võrdub võetud SO_2 moolide arvuga. Seega oli võetud SO_2

$$n_{SO_2} = 33{,}9 + 17{,}5 = 51{,}4 \text{ mooli.}$$

Lämmastiku moolide arv

$$n_{N_2} = 51{,}4 \cdot \frac{3{,}75}{2{,}62} = 73{,}67.$$

Tasakaalusegus olev moolide üldarv

$$\Sigma n = 33{,}9 + 17{,}5 + 10{,}9 + 73{,}67 = 135{,}9.$$

$$K_p = \frac{n_{SO_3}^2}{n_{SO_2}^2 \cdot n_{O_2}} \cdot \left(\frac{\Sigma n}{p}\right).$$

$$K_p = \frac{17{,}5^2}{33{,}9^2 \cdot 10{,}9} \cdot \frac{135{,}9 \cdot 760}{759} = 3{,}33 \text{ atm}^{-1}.$$

ÜLESANDED

655. Reaktsioonile $H_2 + J_2 \rightleftarrows 2HJ$ võrdub tasakaalukonstant 430° C juures 52,5. Arvutada tasakaalusegu koosseis sel temperatuuril, kui lähtesegus oli 4 mooli J_2 ja 3 mooli H_2.

656. Reaktsiooni $Br_2 \rightleftarrows 2Br$ tasakaalukonstant K_p võrdub 2000° K juures 4,27 atm. Arvutada, mitu protsenti Br_2 on dissotsieerunud sel temperatuuril 10 atm rõhu all.

657. Missugune peab olema üldrõhk selleks, et Br_2 dissotsieeruks atomaarseks broomiks 10% 2000° K juures? $K_p = 4{,}27$ atm.

658. Reaktsiooni $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$ tasakaalukonstant K_p võrdub 2000° K juures 3,60 atm. Arvutada, mitu protsenti Cl_2 on dissotsieerunud sel temperatuuril 1 atm rõhu all.

659. Missugune peab olema üldrõhk selleks, et Cl_2 dissotsieeruks atomaarseks klooriks 20%? 2000° K juures $K_p = 3{,}60$ atm.

660. Reaktsiooni $C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$ tasakaalukonstant 863° K juures võrdub 0,0245 atm. Leida gaasisegu koosseis sel temperatuuril 0,1 atm rõhu all.

661. 111° C juures ja 1 atm rõhu all täidavad 18,4 g N_2O_4 12,14 l. N_2O_4 dissotsieerub võrrandi järgi

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

Arvutada N_2O_4 dissotsiatsiooniaste, K_c, K_p ja määrata reaktsiooni suund segus, mis sisaldab liitris 0,01 mooli N_2O_4 ja 0,50 mooli NO_2.

662. Reaktsioonile $SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2$ 102° juures ja 1 atm rõhul dissotsiatsiooniaste on 83,6%. Arvutada sulfurüülkloriidi dissotsiatsiooniaste samal temperatuuril 10 atm rõhu all.

663. Liitrilises anumas on 0,99 g fosgeeni 600° C juures. Üldrõhk võrdub 1,36 atm. Fosgeen dissotsieerub võrrandi järgi

$$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$$

Leida tasakaalukonstant K_c ja arvutada, mitu grammi CO on tarvis lisada antud reaktsioonianumasse selleks, et alandada fosgeeni dissotsiatsiooniastet 10%-ni.

664. Kui suur peab olema tasakaalukonstant SO_3 tekkimisreaktsioonile

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3$$

juhul, kui reageerib 80% SO_2 lähtesegust, mis sisaldab 20 mahuprotsenti SO_2 ja 80 mahuprotsenti O_2? Üldrõhk on 1 atm.

665. Kui reageerivad 1 mool etüülalkoholi ja üks mool äädikhapet, siis on tasakaalu puhul 25° C juures tekkinud $\frac{2}{3}$ mooli estrit ja $\frac{2}{3}$ mooli vett.

a) Arvutada reaktsiooni tasakaalukonstant K_c.

b) Mitu mooli äädikhapet saadakse, kui sama temperatuuri juures 1 mool estrit reageerib 1 mooli veega?

c) Mitu mooli estrit on tasakaalusegus, kui lähtuda 5 moolist etüülalkoholist ja 1 moolist äädikhappest?

Reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevus

Reaktsiooni tasakaalukonstandi olenevust temperatuurist avaldavad van't Hoffi võrrandid.

$$\frac{d \ln K_c}{dt} = -\frac{Q_v}{RT^2} \quad \text{(isokoor)} \qquad (88)$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad \text{(isobaar)} \qquad (89)$$

Siin tähistab Q_v reaktsiooni soojusefekti konstantse ruumala juures ja Q_p reaktsiooni soojusefekti konstantse rõhu juures.

Väikeste temperatuuri muutuste korral võib jätta arvestamata reaktsiooni soojusefektide temperatuurolenevuse ja integreerida isokoori ja isobaari võrrandit oletusel, et Q_v ja Q_p on konstantsed suurused.

Võrrandite integreerimisel saame:

$$\lg K_c = \frac{Q_v}{2{,}3\,RT} + A. \qquad (90)$$

$$\lg K_p = \frac{Q_v}{2{,}3\,RT} + B. \qquad (91)$$

A ja B on integreerimiskonstandid. Integreerides piirides T_1-st T_2-ni, saame:

$$\lg K_{c_2} - \lg K_{c_1} = \frac{Q_v}{4{,}575}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right).$$

$$\lg K_{p_2} - \lg K_{p_1} = \frac{Q_p}{4{,}575}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right).$$

Täpsete arvutuste juures peab isokoori ja isobaari võrrandite integreerimisel arvestama reaktsioonisoojuste temperatuurolenevusi.

Näide 1. Kaltsiumkarbonaadi dissotsiatsioonil võrrandi järgi

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

leiti katseliselt järgmised CO_2 rõhud:

881° C — 603 mm

894° C — 716 mm

Arvutada $CaCO_3$ dissotsiatsioonisoojus ja temperatuur, mille juures dissotsiatsioonirõhk võrdub 760 mm.

Süsteemis on CO_2 ainuke gaasiline komponent, seega

$$K_p = p_{CO_2}.$$

Dissotsiatsioonisoojuse arvutamiseks kasutame van't Hoffi isobaari võrrandit integreeritud kujul

$$Q_p = \frac{4{,}575\, T_1 T_2 \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}}{T_1 - T_2} = \frac{4{,}575 \cdot 1154 \cdot 1167 \lg \frac{716}{803}}{13} = -35350 \text{ cal.}$$

$CaCO_3$ dissotsiatsioonitemperatuuri arvutamiseks kasutame arvutatud reaktsioonisoojust Q_p ja ühe temperatuuri juures määratud CO_2 rõhku.

$$\lg \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} = \frac{Q_p}{4{,}575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

$$T_2 = -\frac{Q_p}{4{,}575 \lg \frac{K_{p_1}}{K_{p_2}} - \frac{Q_p}{T_1}} = -\frac{35350}{4{,}575 \lg \frac{716}{760} - \frac{35350}{1167}} = 1171° \text{ K.}$$

Näide 2. Missugusel temperatuuril on 1 atm rõhu all 50% tsükloheksaanist muutunud bensooliks võrrandi järgi

$$C_6H_{12(tsükl.)} \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$$

kui selle reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevus on antud järgmise võrrandiga

$$\lg K_p = -\frac{51500}{4{,}575\, T} + 20{,}60.$$

Koostame tabeli mooliprotsentide muutuse kohta reaktsioonil.

Aine	Mooli % enne reaktsiooni	Mooli % tasakaalusegus
C_6H_{12}	100	$100-x$
C_6H_6	0	x
H_2	0	$3x$

$$p_{C_6H_6} = \frac{x}{(100+3x)} P; \quad p_{H_2} = \frac{3x}{(100+3x)} P;$$

$$p_{C_6H_{12}} = \frac{(100-x)}{(100+3x)} P.$$

$$K_p = \frac{p_{C_6H_6}\, p_{H_2}^3}{p_{C_6H_{12}}} = \frac{27x^4 p^3}{(100+3x)^3(100-x)}.$$

Juhul kui $x=50$, võrdub tasakaalukonstant

$$K_p = \frac{27 \cdot 50^4 \cdot 1}{250^3\, 50} = 0{,}216.$$

$$\lg K_p = \overline{1}{,}335 = -0{,}665.$$

Asetame saadud väärtuse tasakaalukonstandi temperatuurolenevuse võrrandisse ja avaldame sealt T.

$$-0{,}665 = -\frac{51500}{4{,}575\, T} + 20{,}69$$

$$21{,}355\, T = 11230$$

$$T = \frac{11230}{21{,}355} = 527^\circ \text{ K}.$$

50% tsükloheksaanist muutub bensooliks 254° C juures.

ÜLESANDED

666. $MgCO_3$ dissotsiatsioonil reaktsiooni järgi

$$MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2$$

leiti järgmised CO_2 rõhud

727° C — 316,5 mm

747° C — 602,5 mm.

Arvutada reaktsiooni soojusefekt selles temperatuurivahemikus.

667. Missugusel temperatuuril on SO_3 saagis 90% võrrandi järgi

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows SO_3,$$

kui lähtegaasis on 6% SO_2 ja 12% O_2, rõhk 1 atm?

Reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevus on antud järgmise võrrandiga

$$\lg K_p = \frac{4940}{T} - 4{,}677.$$

668. Missuguse temperatuuri juures on 10 atm rõhu all 80% tsükloheksaanist muutunud bensooliks?

$$\lg K_p = -\frac{51500}{4{,}575\,T} + 20{,}69.$$

669. Reaktsioonile $C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4$ määrati järgmised tasakaalukonstandi väärtused

$$700^\circ\,C\ K_p = 0{,}195$$

$$750^\circ\,C\ K_p = 0{,}1175.$$

Arvutada reaktsiooni soojusefekt selles temperatuurivahemikus.

670. Reaktsioonile $NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2}O_2$ määrati 390° C ja 1 atm rõhu juures dissotsiatsiooniaste $\alpha_1 = 0{,}35$ ja 490° C juures $\alpha_2 = 0{,}55$. Leida reaktsiooni soojusefekt Q_v.

671. Veeauru rõhk süsteemi kohal, mis koosneb $BaCl_2 \cdot H_2O$ ja $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ segust, võrdub 28,85° C juures 7,125 mm ja 31,65° C juures 8,495 mm. Leida $BaCl_2 \cdot H_2O$ hüdratatsioonisoojus $BaCl_2 \cdot 2H_2O$-ks.

672. Fosgeeni dissotsiatsiooniaste klooriks ja süsinikoksüüdiks on 1 atm rõhu all 300° C juures 3,9% ja 500° C juures 55%. Leida fosgeeni dissotsiatsiooniaste 400° C juures 1 atm rõhu all.

673. Reaktsioonile $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ on määratud järgmised K_p väärtused:

t°	0	18,3	44,9	73,6	99,8
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%.

674. 1 atm rõhu all on PCl_5 dissotsiatsiooniaste võrrandi järgi $PCl_5 \rightleftarrows PCl_3 + Cl_2$ võrdne 0,485 200° C juures ja 250° C juures 0,8. Leida reaktsiooni soojusefekt Q_p selles temperatuurivahemikus.

XV PEATÜKK

LAHUSED

a. Raoult'i seadus

Iga vedeliku küllastatud aururõhk on antud temperatuuril jääv suurus. Mingi mittelenduva aine lahustamisel vedelikus alaneb selle vedeliku aururõhk. Järelikult on mittelenduva aine lahuse küllastatud aururõhk alati madalam kui puhtal lahustil samal temperatuuril. Seejuures on aururõhu alanemine seda suurem, mida suurem on lahustatud aine kontsentratsioon.

Kui meil on tegemist ideaallahusega, s. o. lahusega, kus mõlema komponendi (lahusti ja lahustatud aine) molekulide vahel valitsevad sama suured jõud kui kummagi komponendi molekulide vahel, siis kehtib seos

$$p_A = N_A p_A^\circ, \tag{92}$$

kus p_A — komponendi A (lahusti) aururõhk lahuse kohal,
N_A — komponendi A moolmurd lahuses,
p_A° — puhta komponendi A aururõhk.

Kui lahustis on lahustatud 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 (92), saame

$$p_A = (1 - N_B) p_A^\circ$$

ning

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = N_B, \tag{93}$$

kus

$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ}$ — suhteline aururõhu alanemine.

Seega on lahusti suhteline aururõhu alanemine võrdne lahustatud aine moolmurruga lahuses.

Reaalsete lahuste puhul võib Raoult'i seadust, mis on matemaatiliselt avaldatud võrranditega (92) ja (93), rakendada seda suurema täpsusega, mida väiksem on lahustatud aine kontsentratsioon. Tugevasti lahjendatud lahused lähenevad oma omadustelt ideaallahustele ning seetõttu Raoult'i seaduse järgi arvutatud lahuste aururõhud ühtivad võrdlemisi hästi katseliselt saadud andmetega.

Näide 1. Arvutada küllastatud veeauru rõhk 25° C juures 0,1 molaalse sahharoosi lahuse kohal. Küllastatud veeauru rõhk puhta vee kohal 25° C juures on 23,756 torri.

0,1 molaalses sahharoosi lahuses on 0,1 mooli sahharoosi 1000 grammis, s. o. $\frac{1000}{18} = 55{,}6$ moolis vees. Sahharoosi moolmurd on seega $N_B = \frac{0{,}1}{55{,}6+0{,}1} = 0{,}0018$.

Veeauru rõhu leidmiseks lahuse kohal kasutame võrrandit (93).

$$\frac{23{,}756 - p_A}{23{,}756} = 0{,}0018, \text{ millest}$$

$$p_A = 23{,}713 \text{ torri.}$$

Näide 2. Puhta atsetooni aururõhk 20° C juures on 184,8 torri. Atsetooni aururõhk lahuse kohal, mis sisaldab 2,55 g kamprit 100 g atsetoonis, on samal temperatuuril 183,0 torri. Leida katseandmetest kampri molekulkaal.

Avaldades N_B võrrandist (93) lahusti ja lahustatud aine moolide arvu kaudu, saame:

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Lahjade 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 lahustatud aine kaalutised,

M_A, M_B — lahusti ja lahustatud aine molekulkaalud.

Seega lahustatud aine molekulkaal

$$M_B = \frac{g_B M_A p_A^\circ}{g_A (p_A^\circ - p_A)} = \frac{2{,}55 \cdot 58{,}1 \cdot 184{,}9}{100 \cdot 1{,}8} = 152.$$

Näide 3. Toluool ja bensool moodustavad peaaegu ideaallahuse. 30° C juures on bensooli aururõhk 118,2 torri ja toluoolil 36,7 torri. Milline on aurufaasi koosseis kaaluprotsentides antud temperatuuril, kui lahus sisaldab toluooli ja bensooli võrdses kaaluvahekorras?

Kui meil on tegemist peaaegu ideaallahusega, siis võime Raoult'i seadust rakendada ka kõrgemate kontsentratsioonide juures. Bensooli 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

$$N_A = \frac{M_A}{M_A + M_B} = \frac{92{,}1}{92{,}1 + 78{,}1} = 0{,}54.$$

Toluooli moolmurd lahuses

$$N_B = 1 - N_A = 0{,}46.$$

Bensooli aururõhk lahuse kohal

$$p_A = N_A p_A^\circ = 0{,}54 \cdot 118{,}2 = 63{,}8 \text{ torri}$$

ja toluoolil vastavalt

$$p_B = N_B p_B^\circ = 0{,}46 \cdot 36{,}7 = 16{,}9 \text{ torri}.$$

Eeldades, et bensooli ja toluooli aurud alluvad ideaalgaasi olekuvõrrandile, võime kirjutada:

$$p_A V = n_A' RT,$$
$$p_B V = n_B' RT,$$

kus n_A' ja n_B' on vastavalt bensooli ja toluooli moolide arvud aurufaasi ruumalas V. Üht 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 bensooli ja toluooli vastavad kaalulised hulgad aurufaasis.

Kui lähtuda 100 g aurust, siis $g_A' + g_B' = 100$
ning

$$g_A = \frac{p_A M_A (100 - g'_A)}{p_B M_B} = \frac{118{,}2 \cdot 78{,}1 (100 - g'_A)}{36{,}7 \cdot 92{,}1},$$

siit $g'_A = 76$ g.

Seega on aurufaasis 73% bensooli ja 27% toluooli.

b. Krüoskoopia ja ebullioskoopia

Kõik puhtad vedelikud külmuvad ja keevad konstantsete rõhkude juures kindlatel temperatuuridel. *Vedelikes lahustunud ained alandavad lahusti külmumistemperatuuri ja tõstavad ta keemistemperatuuri.*

Lahjade lahuste külmumistemperatuuri alanemine, võrreldes lahusti külmumistemperatuuriga, on võrdeline lahustatud aine molaalse kontsentratsiooniga, s. o.

$$\Delta t = K_k m, \tag{94}$$

kus Δt — lahuse külmumistemperatuuri alanemine võrreldes lahusti külmumistemperatuuriga;
K_k — lahusti krüoskoopiline konstant;
m — lahuse molaalne kontsentratsioon, s. o. lahustatud aine moolide arv 1000 g lahusti kohta.

Kui $m = 1$, siis $\Delta t = K_k$. *Seega on krüoskoopiline konstant ühemolaalse lahuse külmumistemperatuuri alanemine, võrreldes puhta lahusti külmumistemperatuuriga.*

Elektrolüüdid alandavad suuremal määral lahusti külmumistemperatuuri kui mitteelektrolüüdid sama kontsentratsiooni juures ning nende puhul kehtib võrrand:

$$\Delta t = K_k i m, \tag{95}$$

kus i — van't Hoffi isotooniline koefitsient lahuses.

Koefitsiendi i mõiste selgitamisel käsitleme eraldi nõrkade ja tugevate elektrolüütide lahuseid.

Kui lahustada n mooli nõrka elektrolüüti, siis dissotsiatsiooni tagajärjel osakeste üldine arv lahuses suureneb. Endise n mooli asemel on lahuses vastavalt $n(1-\alpha)$ mooli dissotsieerumata molekule ja $n\alpha\nu$ g-iooni dissotsiatsiooni tagajärjel tekkinud ioone. Siin α on dissotsiatsiooniaste ja ν ioonide arv, mis tekib ühest elektrolüüdi molekulist. Kokku on siis lahuses osakesi

$$n(1-\alpha) + n\alpha\nu = n[1 + \alpha(\nu - 1)] = ni,$$

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1). \tag{96}$$

Seega on i arv, mis näitab, mitu korda on suurenenud osakeste arv lahuses nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooni tagajärjel.

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 c, võib arvutada van't Hoffi isotoonilise koefitsiendi i ja dissotsiatsiooniastme α.

$$i = \frac{\Delta t}{K_k m},$$

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1}.$$

Tugevad elektrolüüdid on kõikidel kontsentratsioonidel lahustes dissotsieerunud täielikult, seega $\alpha = 1$ ning i peaks olema võrdne ν-ga. Tegelikult aga on i alati väiksem kui ν. Ioonid avaldavad lahuses üksteisele elektrostaatilist mõju ning seepärast nad ei käitu sõltumatult liikuvate osakestena. Mida suurem on lahuse kontsentratsioon, seda suurem on ioonide vaheline 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_0, mis on i tegeliku väärtuse suhe tema piirväärtusesse.

$$f_0 = \frac{i}{\nu}. \qquad (97)$$

Lahuste lahjendamisel f_0 väärtus läheneb ühele.

Lahjade lahuste keemistemperatuuri tõus, võrreldes lahusti keemistemperatuuriga, on samuti võrdeline lahustunud aine molaalse kontsentratsiooniga.

$$\Delta t = K_e m. \qquad (98)$$

Elektrolüütide lahuste puhul

$$\Delta t = K_e i m. \qquad (99)$$

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 molekulkaal on 180. Seega on 200 g vees lahustunud $\frac{10}{180}=0{,}0556$ mooli glükoosi, 1000 g vees aga 5 korda rohkem.

Seega

$$m=0{,}0556\cdot\frac{1000}{200}=0{,}278.$$

Kasutades võrrandit (94), leiame lahuse külmumistemperatuuri alanemise

$$\Delta t=1{,}86\cdot 0{,}278=0{,}517^\circ\,C.$$

Lahuse külmumistemperatuur on $-0{,}517^\circ$ C.

Näide 2. 1,38 g uuritava aine (mitteelektrolüüdi) lahustamisel 100 g vees alanes külmumistemperatuur 0,276° võrra. Arvutada antud aine molekulkaal.

Avaldame lahuse molaalse kontsentratsiooni

$$m=\frac{1{,}38\cdot 1000}{M\cdot 100}.$$

M — uuritava aine molekulkaal.

Teades, et vee krüoskoopiline konstant on 1,86°, saame võrrandi (94) põhjal

$$0{,}276=\frac{1{,}86\cdot 1{,}38\cdot 1000}{M\cdot 100}.$$

$$M=\frac{1{,}86\cdot 1{,}38\cdot 1000}{0{,}276\cdot 100}=93.$$

Näide 3. Arvutada isotooniline ja osmootne koefitsient KCl-le vesilahuses, mis sisaldab 0,2461 g KCl 21,02 g vees. Külmumistemperatuuri alanemine $\Delta t=0{,}536^\circ$ C.

Isotoonilise koefitsiendi arvutamiseks kasutame võrrandit (95).

$$i=\frac{\Delta t}{K_k\,m}=\frac{0{,}536\cdot 74{,}55\cdot 21{,}02}{1{,}86\cdot 0{,}2461\cdot 1000}=1{,}83.$$

Kuna KCl dissotsieerumisel tekib kaks iooni, siis osmootne koefitsient võrrandi (97) põhjal on

$$f_0=\frac{1{,}83}{2}=0{,}92.$$

Näide 4. Lahus, mis sisaldab 0,280 g antratseeni 26,15 g äädikhappes (jää-äädikas), keeb 0,187° C võrra kõrgemal temperatuuril kui puhas äädikhape. Arvutada antratseeni molekulkaal, teades, et äädikhappe ebullioskoopiline konstant on 3,07.

Antratseeni molekulkaalu arvutame võrrandi (98) põhjal

$$M = \frac{3{,}07 \cdot 0{,}280 \cdot 1000}{0{,}187 \cdot 26{,}15} = 175{,}8.$$

Antratseeni tegelik molekulkaal on 178,2.

Seega

absoluutne viga = 178,2 − 175,8 = 2,4 h.-ü.

ja

suhteline viga $= \frac{2{,}4 \cdot 100}{178{,}2} = 1{,}3\,\%$.

Näide 5. 0,5 mooli kaltsiumkloriidi $CaCl_2$ 1000 g vees alandab vee aururõhku 100° C juures 17,0 torri võrra. Arvutada isotooniline ja osmootne koefitsient $CaCl_2$-le 0,5 molaalses lahuses ja antud lahuse keemistemperatuur normaalrõhul. Vee ebullioskoopiline konstant on 0,512.

Elektrolüütide lahuste puhul Raoult'i seadus on järgmine:

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{in_B}{n_A + in_B}.$$

Tugevasti lahjendatud lahuste korral

$$\frac{p_A^\circ - p_A}{p_A^\circ} = \frac{in_B}{n_A},$$

siit

$$i = \frac{(p_A^\circ - p_A)n_A}{p_A^\circ n_B} = \frac{17{,}0 \cdot 1000}{760 \cdot 0{,}5 \cdot 18} = 2{,}48.$$

$CaCl_2$ molekuli dissotsieerumisel tekib kolm iooni, mistõttu $\nu = 3$ ning osmootne koefitsient

$$f_o = \frac{2{,}48}{3} = 0{,}83.$$

Lahuse keemistemperatuuri tõusu arvutame võrrandi (99) põhjal

$$\Delta t = 0{,}512 \cdot 2{,}48 \cdot 0{,}5 = 0{,}635°.$$

Seega lahuse keemistemperatuur normaalrõhul

$$t = 100 + 0{,}635 = 100{,}635°\ C.$$

c. Lahuste osmootne rõhk

Kõik lahused omavad teatud *osmootset rõhku, mille suurus lahjendatud lahustes on võrdeline lahustatud aine kontsentratsiooni ja absoluutse temperatuuriga.*

Osmootse rõhu suurust võib arvutada v a n't H o f f i võrrandiga, mis on analoogiline ideaalgaasi võrrandiga.

$$\pi v = RT. \qquad (100)$$

π — lahuse osmootne rõhk,
v — lahjendus, s. o. lahuse ruumala, milles on lahustatud 1 mool lahustatud ainet,
R — konstant, mis on arvuliselt võrdne universaalse gaasikonstandiga,
T — absoluutne temperatuur.

Kuna lahjendus on kontsentratsiooni pöördväärtus, võime võrrandit (100) kirjutada teisiti

$$\pi = cRT. \qquad (101)$$

c — lahuse molaarne kontsentratsioon.

Nagu järeldub võrrandist (101), omavad erinevate ainete (mitteelektrolüütide) ekvimolaarsed lahused samal temperatuuril sama suurt osmootset rõhku. Lahuseid, mille osmootsed rõhud on võrdsed, nimetatakse isotoonilisteks. Elektrolüütide lahuste puhul avaldub osmootne rõhk võrrandiga

$$\pi = icRT. \qquad (102)$$

Võrrandid (101) ja (102) on kehtivad väga lahjade lahuste puhul. Suurema kontsentratsiooniga lahuste korral nende võrrandite kasutamine annab ligikaudseid tulemusi.

Näide 1. Mitteelektrolüüdi lahuse osmootne rõhk 0° C juures on 1 atm. Kui suur on lahuse kontsentratsioon?

Kuna rõhk on avaldatud atmosfäärides ja kontsentratsiooni tahame avaldada moolides liitri kohta, siis avaldame R liiter-atmosfäärides. Võrrandi (101) põhjal

$$c = \frac{\pi}{RT} = \frac{1}{0{,}082 \cdot 273} = \frac{1}{22{,}4} = 0{,}0446 \text{ mool/}l.$$

Seega on antud lahuses 1 mool ainet 22,4 liitris lahuses ning lahus on 0,0446 molaarne.

Näide 2. Millist osmootset rõhku omab lahus, mis sisaldab 4 g kamprit $C_{10}H_{16}O$ 250 g bensoolis 15° C juures. Bensooli erikaal antud temperatuuril on 0,885 g/cm³.

Teades, et kampri molekulkaal on 152,2 ja lahuse ruumala $\frac{250+4}{0,885}$, arvutame lahuse molaarse kontsentratsiooni

$$c = \frac{4 \cdot 1000 \cdot 0,885}{152,2 \cdot (250+4)} = 0,0916 \text{ mool/}l.$$

Lahuse osmootne rõhk võrrandi (101) põhjal

$$\pi = 0,0916 \cdot 0,082 \cdot 288 = 2,16 \text{ atm.}$$

Näide 3. 0,1 molaarne kaaliumkloriidi lahus on isotooniline lahusega, mis sisaldab 33,48 g glükoosi $C_6H_{12}O_6$ ühes liitris lahuses. Arvutada isotooniline koefitsient kaaliumkloriidile.

Lahus, mis sisaldab 33,48 g glükoosi 1 liitris, on $\frac{33,48}{180} = 0,186$ molaarne (glükoosi molekulkaal on 180).

Võrrandite (101) ja (102) põhjal

$$i \cdot 0,1 = 0,186.$$

Seega

$$i = \frac{0,186}{0,1} = 1,86.$$

Näide 4. Kõrgmolekulaarse ühendi molekulkaalu 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 molekulkaal.

Võrrandi (101) 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

$$M = \frac{5,27 \cdot 1000}{0,00333 \cdot 100} = 15\,800.$$

Näide 5. Arvutada osmootne rõhk 0° C juures suhkru lahusele, mis sisaldab 0,95 g sahharoosi $C_{12}H_{22}O_{11}$ 25 ml lahuses. Millisel temperatuuril külmub antud lahus? Lahuse erikaal 0° C juures on 1,01 g/cm³. Vee krüoskoopiline konstant on 1,86°.

Sahharoosi molekulkaal on 342. Seega 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 vajalik teada lahuse molaalset kontsentratsiooni, s. o. lahustatud aine moolide arvu 1000 g lahustaja kohta. 25 ml antud lahuse kaal on $25 \cdot 1{,}01 = 25{,}25$ g. Vett on selles $25{,}25 - 0{,}95 = 24{,}3$ g. Seega lahuse molaalne kontsentratsioon

$$m = \frac{0{,}95 \cdot 1000}{342 \cdot 24{,}3} = 0{,}114 \text{ mooli 1000 g lahustis}$$

ning lahuse külmumistemperatuuri alanemine

$$\Delta t = 1{,}86 \cdot 0{,}114 = 0{,}212^\circ \text{C}$$

Lahus külmub $-0{,}21^\circ$ C juures.

ÜLESANDED

675. Arvutada aururõhk 70° C juures vesilahusele, mis sisaldab 3% suhkrut $C_{12}H_{22}O_{11}$. Veeauru rõhk sel temperatuuril on 233,7 torri.

676. Kui palju glütseriini $C_3H_5(OH)_3$ on vaja lisada 200 g veele selleks, et veeauru rõhk 20° C juures oleks 16,5 torri? Puhta vee aururõhk sel temperatuuril on 17,5 torri.

677. Etüüleetri $(C_2H_5)_2O$ aururõhk 20° C juures on 442 torri. Lahusel, mis sisaldab 3,05 g bensoehapet 50 g eetris, on aururõhk samal temperatuuril 426 torri. Leida neist andmetest bensoehappe molekulkaal eetris.

678. Karbamiidi $CO(NH_2)_2$ vesilahuse aururõhk 100° C juures on 734,4 torri. Arvutada lahuse kontsentratsioon kaaluprotsentides.

679. Millisel temperatuuril külmub 5%-line etüülalkoholi vesilahus? Vee krüoskoopiline konstant on 1,86°.

680. 2,0 g fenooli C_6H_5OH lahustamisel 100 g bensoolis alaneb bensooli külmumistemperatuur 1,078° võrra. Arvutada bensooli krüoskoopiline konstant.

681. Lahus, mis sisaldab 0,1 mooli kaaliumnitraati KNO_3 1000 g vees, külmub 0,331° võrra madalamal temperatuuril kui

vesi. Arvutada isotooniline ja osmootne koefitsient kaaliumnitraadile antud lahuses.

682. Millise kontsentratsiooniga metanooli CH_3OH vesilahus külmub —4,00° C juures? Kontsentratsioon avaldada kaaluprotsentides.

683. Kampri sulamistemperatuur on 178° C ja krüoskoopiline konstant 40°. Lahus, mis sisaldab 0,020 g orgaanilist ainet 0,585 g kampris, sulab 168,50° juures. Arvutada orgaanilise aine molekulkaal.

684. Lahus, mis sisaldab 0,210 g klooräädikhapet $CH_2ClCOOH$ 80 g vees, külmub 0,625° võrra madalamal temperatuuril kui puhas vesi. Leida klooräädikhappe dissotsiatsiooniaste antud lahuses.

685. 19,1 g etüülalkoholis lahustati 0,723 g salitsüülhapet. Lahus kees 0,337° võrra kõrgemal temperatuuril kui puhas etüülalkohol. Etüülalkoholi ebullioskoopiline konstant on 1,22°. Arvutada salitsüülhappe molekulkaal antud lahuses.

686. Millisel temperatuuril keeb normaalrõhu juures lahus, mis sisaldab 0,526 g naftaliini $C_{10}H_8$ 20,27 g kloroformis? Puhta kloroformi keemistemperatuur normaalrõhul on 61,20° C ja tema ebullioskoopiline konstant on 3,63°.

687. Lahus, mis sisaldab 11,07 g baariumnitraati $Ba(NO_3)_2$ 100 g vees, keeb normaalrõhul 100,466° C juures. Arvutada isotooniline ja osmootne koefitsient baariumnitraadile antud lahuses. Vee ebullioskoopiline konstant on 0,512°.

688. 4,95 g antratseeni $C_{14}H_{10}$ lahustamisel 100 g etüülalkoholis tõuseb etüülalkoholi keemistemperatuur 0,339° võrra. Arvutada etüülalkoholi ebullioskoopiline konstant.

689. Üks mool naatriumkloriidi NaCl 1000 g vees alandab veeauru rõhku 100° C juures 25,2 torri võrra. Arvutada isotooniline ja osmootne koefitsient naatriumkloriidile antud lahuses.

690. Kahemolaalne tsinkkloriidi $ZnCl_2$ lahus keeb normaalrõhul 101,730° C juures. Kui suur on veeauru rõhk antud lahuse kohal 100° C juures? $K_e = 0{,}512°$.

691. Kui suur on osmootne rõhk lahusel, mis sisaldab 35° C juures 0,04 mooli lahustatud ainet (mitteelektrolüüti) ühes liitris lahuses?

692. Sahharoosi $C_{12}H_{22}O_{11}$ lahuse osmootne rõhk 10° C juures oli 1,5 atm. Arvutada osmootne rõhk 20° C juures pärast lahuse lahjendamist viiekordse ruumalani.

693. Segatakse 1 osa glükoosi $C_6H_{12}O_6$ lahust 2 osa karbamiidi $CO(NH_2)_2$ lahusega. 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?

694. Osmootne rõhk lahusel, milles on 2 g suhkrut 200 ml lahuses, on 15° C juures 0,69 atm. Arvutada suhkru molekulkaal.

695. 0,1 m kaaliumtsüaanoferraadi(II) $K_4Fe(CN)_6$ lahus on iso-

tooniline lahusega, milles on 12,9 g sahharoosi 100 ml lahuses. Leida isotooniline ja osmootne koefitsient $K_4Fe(CN)_6$-le antud lahuses.

696. 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.

697. Vesilahuse osmootne rõhk 0° juures võrdub 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

ELEKTROKEEMIA

a. Faraday seadused

I Faraday seadus: **kui elektrolüüdilahust läbib elektrivool, siis eralduvad elektroodidel ainehulgad, mis on võrdelised läbiläinud elektri hulgaga.**

II Faraday seadus: **kui juhtida läbi erinevate elektrolüüdilahuste võrdne elektrihulk, siis eraldub seejuures iga aine võrdeliselt oma keemilise ekvivalendiga, kusjuures igasuguse aine ühe g-ekvivalendi eraldamiseks peab lahusest läbima 96 493,1 kulonit, ümardatult 96 500 kulonit.**

Neid seadusi saab avaldada matemaatiliselt järgmiselt:

$$\frac{g}{E} = \frac{It}{F}. \qquad (103)$$

g tähistab eraldunud aine hulka grammides, E — antud aine ekvivalentkaalu, $\frac{g}{E}$ on eraldunud aine g-ekvivalentide hulk, I — voolutugevust amprites, t — aega sekundites, I t on elektrihulk kulonites, F — Faraday arvu (96 493,1 kulonit).

Tegelikult elektrolüüsi läbiviimisel võivad elektroodidel toimuda mitmesugused sekundaarprotsessid, mille tõttu sageli eraldub elektroodidel vähem ainet kui seda peaks eralduma Faraday seaduse põhjal. Sellepärast kasutatakse elektrolüütiliste protsesside arvutamisel nn. voolusaagise mõistet, mida tähistatakse η-ga.

$$\eta = \frac{g_{tegelik}}{g_{teor.}} \cdot 100\,\%.$$

Näide 1. Vool, mis läbib gaaskulonomeetrit, eraldab 8 minuti vältel 100 cm^3 vesinikku, mida mõõdeti 17° C ja 750 mm juures. Arvutada läbinud voolu tugevus.

Arvutame eraldunud vesiniku moolide arvu ideaalgaasi seaduse abil.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{750 \cdot 0{,}1}{760 \cdot 0{,}082 \cdot 890} = 0{,}04151 \text{ mooli.}$$

Vesiniku ühele moolile vastab kaks g-ekvivalenti, seega eraldus elektrolüüsil 0,08302 g-ekvivalenti. Voolu tugevuse leiame Faraday seaduse abil

$$I = \frac{0{,}08302 \cdot 96\,500}{8 \cdot 60} = 1{,}67 \text{ A.}$$

Näide 2. $CuSO_4$ lahusest juhiti läbi 5 amper-tundi elektrivoolu. Seejuures eraldus katoodil 5,6 g vaske. Vase ekvivalentkaal võrdub 31,8 g. Arvutada voolusaagis.

96 500 kulonile vastab $\frac{96\,500}{3600} = 26{,}8$ amper-tundi.

Teoreetiliselt peaks eralduma vaske

$$g = \frac{5{,}0}{26{,}8} \cdot 31{,}8 = 5{,}93 \text{ g,}$$

millest arvutame voolusaagise

$$\eta = \frac{5{,}6}{5{,}93} \cdot 100 = 94{,}4\,\%.$$

Näide 3. Leida tina ekvivalentkaal, kui 1,25-amprine vool 30 minuti vältel eraldas $SnCl_2$ lahusest 1,385 g tina.

$$E = \frac{gF}{It} = \frac{1{,}385 \cdot 96\,500}{1{,}25 \cdot 30 \cdot 60} = 59{,}49.$$

ÜLESANDED

698. Praegu kehtivatel andmetel on elektroni laeng võrdne $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ kulonit. Arvutada Faraday arv F.

699. 6-voldisest patareist juhitakse 30 minuti vältel alalisvoolu läbi $AgNO_3$ lahuse. Selle aja jooksul eraldub 0,76 g hõbedat. Hõbeda ekvivalentkaal on 107,9. Arvutada: a) mitu kulonit läbis lahust, b) missugune oli voolutugevus?

700. 2-amprine vool läbib 4 tunni vältel $CuSO_4$ lahust. Kui palju vaske eraldub teoreetiliselt selle aja jooksul, kui vase ekvivalentkaal on 31,8?

701. Vool läbib 10 minuti vältel paukgaaskulonomeetrit ja eraldab sealjuures 90 cm^3 paukgaasi, mida mõõdetakse 15° C ja 748 mm juures. Missugune on voolutugevus?

702. Vee elektrolüüsi abil on tarvis valmistada 0,3 liitrit paukgaasi 20° C ja 740 mm juures. Kui palju kulub selleks aega, kui voolutugevus on 2 amprit?

703. Mitu grammi KOH tekib katoodil teoreetiliselt, kui juhtida läbi KCl lahuse 28 950 kulonit?

704. Mitu kulonit peab läbima NaCl lahust selleks, et teoreetiliselt tekiks 2 kg NaOH?

705. Element, mille anoodiks on tsink, andis kahe tunni vältel voolu, mille tugevus oli 0,8 amprit. Kui palju tsinki lahustus sealjuures, kui tsingi ekvivalentkaal on 32,64?

706. 5-amprine vool eraldab 10 minuti vältel plaatinasoola lahusest 1,517 g plaatinat. Leida plaatina ekvivalentkaal.

707. Mitu kulonit peab juhtima läbi $AgNO_3$ lahuse 0,5 g hõbeda eraldamiseks? Hõbeda ekvivalentkaal on 107,9.

708. Mingi metalli sulfaadi elektrolüüsil eraldus anoodil 88 ml hapnikku mõõdetuna normaaltingimustel. Samaaegselt eraldus katoodil 0,5 g metalli. Metalli erisoojus võrdub 0,095 cal/g. Leida metalli aatomkaal.

709. $SnCl_2$ ja $SnCl_4$ lahusest juhitakse läbi 0,5-amprine vool 1 tunni vältel. Mitu grammi tina eraldub kummastki lahusest?

710. $FeCl_2$ ja $FeCl_3$ lahustest juhitakse läbi 3-amprine vool 10 minuti vältel. Mitu grammi rauda eraldub kummastki lahusest?

711. Kui kaua peab juhtima 0,5-amprist voolu läbi hõbedasoola lahuse, et katta 300 cm^2 pinda 0,015 mm paksuse hõbedakihiga? Hõbeda erikaal võrdub 10,6 ja ekvivalentkaal 107,9.

712. Metalleset on vaja katta nikliga 0,3 mm paksuselt. Eseme pinna suurus on 200 cm^2, nikli erikaal 9,0. Kui palju aega kulub eseme katmiseks, kui voolutugevus on 3 amprit ja voolusaagis 90%? Nikli ekvivalentkaal on 29,35.

713. Metalleseme pinda (250 cm^2) soovitakse katta 0,02 mm paksuse nikli kihiga. Nikli tihedus on 9,0. Kui kaua peab niklisoola lahusest läbi juhtima 2,5-amprist voolu, kui voolusaagis on 85%?

714. Vasksulfaadi lahust elektrolüüsitakse 0,3-voldise pingega. Mitu kilovatt-tundi on tarvis 0,5 tonni puhta vase saamiseks, kui voolusaagis on 80%?

715. Naatriumhüdroksüüdi saamisel NaCl lahuse elektrolüüsil saadi 1200 ml 1 n NaOH lahust. Samaaegselt eraldus järjestikku lülitatud vaskkulonomeetris 60,8 g vaske. Vase ekvivalentkaal on 31,8. Arvutada voolusaagis.

b. Elektrolüüdilahuste elektrijuhtivus

Elektrijuhi võimet juhtida elektrit iseloomustab juhi elektrijuhtivus või selle pöördväärtus — takistus. Juhi takistus R on võrdeline tema pikkusega l ja pöördvõrdeline ristlõike pinnaga S.

$$R = \varrho \frac{l}{S}. \qquad (104)$$

Võrdelisuse koefitsienti ϱ nimetatakse eritakistuseks. *Elektrolüüdilahuse eritakistuseks nimetatakse 1 cm³ lahuse takistust, kusjuures paralleelsed elektroodide pinnad S on võrdsed 1 cm² ja asuvad teineteisest 1 cm kaugusel.* Eritakistuse pöördväärtust, erijuhtivust, tähistatakse $\varkappa$-ga.

$$\varkappa = \frac{1}{\varrho}. \qquad (105)$$

Tavaliselt mõõdetakse lahuste takistusi juhtivusnõudes, milles elektroodide kaugus ja pindala on erinevad ühest sentimeetrist ja ühest ruutsentimeetrist vastavalt. Suhet $\frac{l}{S}$ cm^{-1} nimetatakse antud juhtivusnõu konstandiks ehk takistusmahtuvuseks ja selle suurust määratakse tuntud erijuhtivusega elektrolüüdilahuse abil. Juhtivusnõu konstandi määramiseks kasutatakse KCl 0,1 või 0,01 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 kontsentratsioonolenevusele ei ole leitud lihtsat seost. Seetõttu on sobivam kasutada ekvivalentjuhtivuse mõistet, millega tähistatakse sellise lahuse ruumala elektrijuhtivust, milles on lahustatud 1 g-ekvivalent elektrolüüti ja mis asetseb teineteisest 1 cm kaugusel olevate paralleelsete elektroodide vahel. Ekvivalentjuhtivust tähistatakse λ-ga.

$$\lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c} \text{ oom}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}. \qquad (106)$$

Seda ruumala liitrites, milles on lahustatud 1 g-ekvivalent elektrolüüti, nimetatakse lahjenduseks ja tähistatakse v-ga. Seega kehtib

$$\lambda = \varkappa v \cdot 1000 \text{ oom}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

Lahjendus on kontsentratsiooni pöördväärtus

$$v = \frac{1}{c}.$$

Lahuse lahjendamisel kasvab λ väärtus ning saavutab piirväärtuse λ_0 lõpmata suure lahjenduse juures, kus ioonid liiguvad üksteisest täiesti sõltumatult, ilma üksteist elektrostaatiliselt mõjustamata. Üksikute iooni liikide juhtivusi lõpmata suure lahjenduse juures nimetatakse ioonjuhtivusteks ehk ioonliikuvusteks ja tähistatakse vastavalt λ_+ ja λ_-. Elektrolüüdilahuse ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures võrdub ioonjuhtivuste summaga

$$\lambda_o = \lambda_+ + \lambda_- \qquad (107)$$

Tugevate elektrolüütide lahjadele lahustele kehtib vahekord

$$\lambda_c = \lambda_o - a\sqrt{c}, \qquad (108)$$

kus λ_c tähistab ekvivalentjuhtivust kontsentratsiooni c juures ja a on empiiriline konstant. Selle lineaarse olenevuse abil on võimalik leida tugevate elektrolüütide λ_o graafilise ekstrapolatsiooni teel. Selleks koostatakse graafik teljestikus $\lambda - \sqrt{c}$, mis tugevate elektrolüütide juures annab sirge, nõrkade elektrolüütide puhul aga kõvera.

Tugevate elektrolüütide puhul, mis on täielikult dissotsieerunud ioonideks kõikide kontsentratsioonide juures, nimetatakse suhet λ_c ja λ_o vahel juhtivuskoefitsiendiks f_λ.

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_o} = f_\lambda. \qquad (109)$$

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.

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_o} = \frac{\alpha_c}{\alpha_o}.$$

Lõpmata suure lahjenduse juures on nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniaste võrdne ühega, $\alpha_o = 1$ ja

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_o} = \alpha_c. \qquad (110)$$

Sel viisil leitud dissotsiatsiooniastme abil saab arvutada nõrga elektrolüüdi dissotsiatsioonikonstanti K_d.

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}.$$

Näide 1. 0,01 n KCl lahusele, mille erijuhtivus $\varkappa = 0{,}001413$ oom^{-1} · cm^2 · g-ekv^{-1}, leiti 25° C juures

takistus 389,3 oomi, samas juhtivusnõus samal temperatuuril 0,005 m $CaCl_2$ lahusele aga takistus 457,0 oomi. Arvutada 0,005 m $CaCl_2$ lahuse ekvivalentjuhtivus ja juhtivuskoefitsient, kui ioonjuhtivus $\frac{1}{2}Ca^{2+}$ võrdub 59,5 ja Cl^- 76,4.

Arvutame valemi (104) abil juhtivusnõu konstandi

$$k = \varkappa \cdot R = 0{,}001413 \cdot 389{,}3 = 0{,}550 \text{ cm}^{-1}$$

ja edasi $CaCl_2$ lahuse erijuhtivuse

$$\varkappa = \frac{k}{R} = \frac{0{,}550}{457{,}0} = 0{,}001204 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{oom}^{-1}.$$

Ekvivalentjuhtivuse arvutamiseks viime molaarse kontsentratsiooni üle ekvivalentkontsentratsiooniks.

$$\lambda = \frac{\varkappa \cdot 1000}{c} = \frac{0{,}001204 \cdot 1000}{0{,}01} = 120{,}4 \text{ oom}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

$$\lambda_0 = 59{,}5 + 76{,}4 = 135{,}9.$$

$$f_\lambda = \frac{120{,}4}{135{,}4} = 0{,}889.$$

Näide 2. 18° C 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 võrdub 0,3 cm^{-1}. Leida graafilise ekstrapoleerimise teel KNO_3 λ_o 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 $\lambda_o = 125$ $\text{oom}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}$ ja arvutame selle abil juhtivuskoefitsiendid seosest $f_\lambda = \frac{\lambda_c}{\lambda_o}$.

$$f_{\lambda 1} = 0{,}842$$
$$f_{\lambda 2} = 0{,}880$$
$$f_{\lambda 3} = 0{,}945$$
$$f_{\lambda 4} = 0{,}962.$$

Näeme, et juhtivuskoefitsientide väärtus läheneb 1-le lahjenduse suurenedes.

Näide 3. Äädikhappe lahusel, mille lahjendus on 32, võrdub erijuhtivus 25° C juures $2{,}875 \cdot 10^{-4}$ oom$^{-1} \cdot$ cm^{-1}. CH_3COONa, HCl ja NaCl ekvivalentjuhtivused lõpmata suure lahjenduse juures on vastavalt võrdsed 90,9; 426,1 ja 126,4 oom$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}. Arvutada äädikhappe dissotsiatsiooniaste, lahuse pH ja äädikhappe dissotsiatsioonikonstant.

Arvutame äädikhappe lahuse ekvivalentjuhtivuse selle lahjenduse juures.

$$\lambda = \varkappa \cdot 1000 \cdot v = 2{,}875 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \cdot 32 = 9{,}2 \text{ oom}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{g-ekv}^{-1}.$$

Dissotsiatsiooniastme α leidmiseks on tarvis teada äädikhappe ekvivalentjuhtivust lõpmata suure lahjenduse juures. Selle arvutamiseks kasutame antud tugevate elektrolüütide λ_o väärtusi. Äädikhappe λ_o võrdub atsetaat-iooni ja vesinik-iooni ioonjuhtivuste summaga.

$$\lambda_o^{CH_3COOH} = \lambda_o^{CH_3COO^-} + \lambda_o^{H^+}.$$

Vajalike ioonjuhtivuste summa saame, kui liidame CH_3COONa ja HCl ekvivalentjuhtivused lõpmata suure lahjenduse juures ja lahutame sellest NaCl vastava väärtuse.

$$\lambda_o^{CH_3COONa} + \lambda_o^{HCl} - \lambda_o^{NaCl} = \lambda_o^{CH_3COO^-} + \lambda_o^{Na^+} + \lambda_o^{H^+} + \lambda_o^{Cl^-} - \lambda_o^{Na^+} -$$
$$- \lambda_o^{Cl^-} = \lambda_o^{CH_3COO^-} + \lambda_o^{H^+}.$$

Seega on $\lambda_o^{CH_3COOH} = 90{,}9 + 426{,}1 - 126{,}4 = 390{,}6$ oom$^{-1} \cdot$ cm$^2 \cdot$ g-ekv^{-1}.

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_o} = \frac{9{,}2}{390{,}6} = 0{,}02355, \text{ s. t. } 2{,}36\,\%.$$

Vesinik-ioonide kontsentratsioon lahuses võrdub

$$[H^+] = \alpha c = \alpha \frac{1}{v} = \frac{0{,}02355}{32} = 7{,}356 \cdot 10^{-4}.$$

$$pH = -\log[H^+] = -(\bar{4}{,}8667) = -(-3{,}1333) = 3{,}13.$$

Dissotsiatsioonikonstandi arvutamiseks kasutame valemit

$$K=\frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}=\frac{\lambda_c^2\cdot c}{\lambda_o(\lambda_o-\lambda_c)}=\frac{9{,}2^2}{390{,}6(390{,}6-9{,}2)32}=1{,}776\cdot 10^{-5}.$$

Näide 4. 25° C juures küllastatud AgCl lahus asub juhtivusnõus, mille konstant võrdub 0,18 cm^{-1}. Lahuse takistus võrdub 52 500 oomi. Samades tingimustes on selles juhtivusnõus puhta vee takistus 112 000 oomi. Ag^+ ja Cl^- ioonliikuvused võrduvad 61,9 ja 76,35 $oom^{-1}\cdot cm^2\cdot g\text{-}ekv^{-1}$. Arvutada AgCl lahustuvus ja lahustuvuskorrutis 25° C juures.

Arvutame erijuhtivused puhtale veele ja AgCl küllastatud lahusele.

$$\varkappa_{H_2O}=\frac{0{,}18}{112\,000}=1{,}607\cdot 10^{-6}.$$

$$\varkappa_{AgCl}=\frac{0{,}18}{52\,500}=3{,}428\cdot 10^{-6}.$$

AgCl erijuhtivus võrdub lahuse ja puhta vee erijuhtivuste vahega.

$\varkappa_{AgCl}=3{,}428\cdot 10^{-6}-1{,}607\cdot 10^{-6}=1{,}821\cdot 10^{-6} oom^{-1}\cdot cm^{-1}$.

$\lambda_o^{AgCl}=61{,}9+76{,}35=138{,}25\ oom^{-1}\cdot cm^2\cdot g\text{-}ekv^{-1}$.

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 küllastatud lahuse kontsentratsiooni.

$$c=\frac{\varkappa\cdot 1000}{\lambda_o}=\frac{1{,}821\cdot 10^{-6}\cdot 10^3}{138{,}25}=1{,}318\cdot 10^{-5}\,\frac{g\text{-}ekv}{l}.$$

Seega on AgCl lahustuvus puhtas vees

$$S=1{,}318\cdot 10^{-5}\,\frac{g\text{-}ekv}{l}$$

ja lahustuvuskorrutis

$$L=[Ag^+][Cl^-]=(1{,}318\cdot 10^{-5})^2=1{,}73\cdot 10^{-10}.$$

716. 25° C juures oli 0,05 n $BaCl_2$ lahuse takistus juhtivusnõus $R_1 = 98{,}51$ oomi, 0,01 n KCl lahuse takistus samadel tingimustel $R_2 = 394{,}3$ oomi. 0,01 n KCl lahuse erijuhtivus 25° C juures võrdub 0,001413 $cm^{-1} \cdot oom^{-1}$. Leida 0,05 n $BaCl_2$ lahuse ekvivalentjuhtivus ja juhtivuskoefitsient 25° C juures.

717. On määratud järgmiste tugevate elektrolüütide ekvivalentjuhtivused lõpmata suurel lahjendusel 25° C juures:

HCOONa $\lambda_o = 101{,}4$, HCl $\lambda_o = 426{,}1$, NaCl $\lambda_o = 126{,}4$.

Arvutada HCOOH ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures.

718. Ekstrapoleerimise teel on määratud ekvivalentjuhtivused lõpmata suurel lahjendusel 25° C juures.

NaCl $\lambda_o = 126{,}4$, $KClO_4$ $\lambda_o = 131{,}5$, KCl $\lambda_o = 149{,}8$.

Arvutada $NaClO_4$ ekvivalentjuhtivus lõpmata suure lahjenduse juures.

719. 18° C juures võrdub 1%-se CH_3COOH erijuhtivus $1{,}225 \cdot 10^{-3} oom^{-1} \cdot cm^{-1}$, 5%-sel $5{,}84 \cdot 10^{-4} oom^{-1} \cdot cm^{-1}$. 1%-se CH_3COOH erikaal võrdub 0,9997 $\frac{g}{cm^3}$ ja 5%-se lahuse erikaal 1,0055 $\frac{g}{cm^3}$. Sel temperatuuril on CH_3COOH $\lambda_o = 353$ $oom^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$. Arvutada nende lahuste dissotsiatsiooniastmed, pH väärtused ja äädikhappe dissotsiatsioonikonstant.

720. 4,94% sipelghappe ekvivalentjuhtivus võrdub 18° C juures 5,03 $oom^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$, 20,34%-sel aga 2,12 $oom^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$. Teades, et sipelghappe $\lambda_o = 365$ $oom^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$ 18° C juures, arvutada nendele lahustele dissotsiatsiooniastmed, pH väärtused ja sipelghappe dissotsiatsioonikonstant.

721. Arvutada juhtivuskoefitsient 20% NaCl lahusele, mille erikaal on 1,148 $\frac{g}{cm^3}$, kui lahuse erijuhtivus võrdub 0,1957 $oom^{-1} \cdot cm^{-1}$ ja $\lambda_o = 109$ $oom^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$.

722. Arvutada dissotsiatsiooniaste ja pH 1,094 n sipelghappele 25° C juures, mille erijuhtivus võrdub 0,0055 $oom^{-1} \cdot cm^{-1}$. λ_o arvutada tabeli andmeist (tabel 7).

723. 0,135 n proopionhappe erijuhtivus võrdub 18° C juures $4{,}79 \cdot 10^{-4}$ $oom^{-1} \cdot cm^{-1}$ ja $\lambda_o = 349$ $oom^{-1} \cdot cm^2 \cdot g\text{-}ekv^{-1}$. Arvutada proopionhappe dissotsiatsioonikonstant.

c. Elektromotoorne jõud

Galvaani element

Galvaani elemendiks nimetatakse seadet, mis võib anda elektrienergiat elemendis kulgeva keemilise reaktsiooni arvel.

Galvaani element koosneb kahest poolelemendist ehk elektroodist. Siin ei mõisteta elektroodi all ainult elektroodi metalli, vaid metalli koos teda ümbritseva lahuse ja teiste faasidega, mis on metalliga kontaktis ning võtavad osa elektroodi reaktsioonist.

Sageli kasutatakse galvaani elemendi kirjeldamiseks skeemi, millesse märgitakse elektroodides sisalduvate ainete keemilised valemid. Vastavalt kokkuleppele kirjutatakse galvaani elemendi negatiivne elektrood vasakule ja positiivne elektrood paremale. Näiteks võib tsink- ja vaskelektroodidest koosnevat elementi kujutada järgnevalt:

$$^{-}Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu^{+}$$

Püstjoonekestega on eraldatud erinevad faasid. Kahekordse püstjoonekesega märgitakse soolasilda, mida kasutatakse difusioonipotentsiaali vähendamiseks kahe lahuse kokkupuutepinnal.

Elektroodide ühendamisel metalljuhtmega toimub vasakpoolses elektroodis tsingi lahustumine vastavalt võrrandile

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^{-}$$

Vabanevad elektronid liiguvad metalljuhet mööda parempoolsesse elektroodi, kus nad neutraliseerivad vask-ioone.

$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu$$

Järelikult toimub galvaani elemendi töötamisel negatiivses elektroodis oksüdatsiooni- ja parempoolses reduktsiooniprotsess.

Elektroodide potentsiaalid

Tänapäeva teadus ei võimalda elektroodi potentsiaali absoluutset väärtust mõõta katseliselt ega ka arvutada teoreetiliselt. Praktiliseks otstarbeks on aga küllaldane, kui on teada elektroodi potentsiaalide võrdlevad väärtused mingi standardiks võetud elektroodi suhtes.

Käesoleval ajal kasutatakse standardelektroodina *normaalvesinikelektroodi,* mille potentsiaali väärtus loetakse tinglikult võrdseks nulliga. Vesinikelektrood kujutab endast platineeritud plaatinaplekki või -traati, mis on asetatud vesinik-ioone sisaldavasse lahusesse. Läbi lahuse juhitakse gaasilist vesinikku plaa-

tinaelektroodi küllastamiseks. Normaalvesinikelektroodis on vesinik-ioonide aktiivsus üks ja vesiniku rõhk üks atmosfäär.

Elektroodi potentsiaal on võrdne antud elektroodist ja normaalvesinikelektroodist koosneva elemendi elektromotoorse jõuga. Potentsiaali märk võetakse võrdseks märgiga, mida omab elektrood vesinikelektroodi suhtes.

Elektroodi potentsiaal oleneb elektroodis kulgevast reaktsioonist, osavõtvate ainete loomusest, nende aktiivsusest ja temperatuurist. Elektroodi potentsiaali, milles kulgeb reaktsioon

$$bB + \ldots ze^- = cC + \ldots,$$

võib avaldada järgmise võrrandiga

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdots}{a_B^b \cdots}. \qquad (111)$$

E — elektroodi potentsiaal,
E° — elektroodi normaalpotentsiaal,
R — universaalne gaasikonstant,
z — reaktsioonist osavõtvate elektronide arv,
F — Faraday arv,
a — reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsus.

Aktiivsuse arvutamiseks kasutatakse võrrandit

$$a = f \cdot m.$$

f — aktiivsuskoefitsient,
m — iooni kontsentratsioon g-ioonides 1000 g lahustis (lahjendatud lahuste puhul võib avaldada kontsentratsiooni ka g-ioonides/*l*).

Lahjendatud lahustes võib ligikaudsete arvutuste puhul kasutada aktiivsuste asemel kontsentratsioone.

Puhaste kristalliliste ainete ja puhaste vedelikkude aktiivsused loetakse võrdseks ühega. Gaasiliste ainete aktiivsused asendatakse rõhkudega.

Juhul kui

$$a_B^b = a_C^c = 1,$$

siis

$$E = E^\circ.$$

Seega on elektroodi normaalpotentsiaal võrdne elektroodi potentsiaaliga, kui reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsused on võrdsed ühega. Mitmesuguste elektroodide normaalpotentsiaalid on antud tabelis 9.

25° C juures

$$\frac{RT}{F}\,2{,}303 = \frac{8{,}314 \cdot 298{,}2 \cdot 2{,}303}{96\,493} = 0{,}059$$

ning elektroodi potentsiaal sel temperatuuril

$$E = E^\circ - \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_C^c}{a_B^b} \cdots \qquad (112)$$

Elektroodide liigitus

Olenevalt elektroodides kulgevate reaktsioonide iseloomust jagunevad elektroodid katioonide suhtes pööratavateks, anioonide suhtes pööratavateks ja redokselektroodideks.

1. *Katioonide suhtes pööratavaks* nimetatakse elektroodi, millest voolu läbimisel kas tekib või seotakse katioone. Selliseks elektroodiks on sama metalli soola lahusesse asetatud metall, millel kulgeb reaktsioon

$$Me^{z+} + ze^- = Me.$$

Katiooni suhtes pööratava elektroodi potentsiaal vastavalt võrrandile (111) avaldub järgnevalt:

$$E_{Me^{z+},\,Me} = E^o_{Me^{z+},\,Me} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me}}{a_{Me^{z+}}}.$$

Kuna $a_{Me} = 1$, siis

$$E_{Me^{z+},\,Me} = E^o_{Me^{z+},\,Me} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{Me^{z+}}} =$$

$$= E^o_{Me^{z+},Me} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}. \qquad (113)$$

25° juures

$$E_{Me^{z+},Me} = E^o_{Me^{z+},Me} + \frac{0{,}059}{z} \lg a_{Me^{z+}}. \qquad (114)$$

Katioonide suhtes pööratav on ka vesinikelektrood, milles kulgeb reaktsioon

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$$

Vesinikelektroodi potentsiaal avaldub võrrandiga

$$E_{H^+,H_2} = E^o_{H^+,H_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{p^{1/2}_{H_2}}{a_{H^+}}.$$

Kuna $E^{o}_{H^+,H_2}=0$, siis

$$E_{H^+,H_2}=-\frac{RT}{F}\ln\frac{p^{1/2}_{H_2}}{a_{H^+}}$$

ehk

$$E_{H^+,H_2}=\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}}. \qquad (115)$$

Kui vesiniku rõhk on üks atmosfäär ja temperatuur 25° C, siis

$$E_{H^+,H_2}=0{,}059\ \lg a_{H^+}. \qquad (115a)$$

2. *Anioonide suhtes pööratavaks* nimetatakse elektroodi, millest voolu läbimisel kas seotakse või tekivad anioonid. Anioonide suhtes pööratav on näiteks elektrood Cl^- | Cl_2, Pt, milles kulgeb reaktsioon

$$^1/_2Cl_2+e^-=Cl^-$$

Elektroodi potentsiaal vastavalt antud reaktsioonile võrrandi (111) alusel on avaldatav järgnevalt:

$$E_{Cl_2,Cl^-}=E^{o}_{Cl_2,Cl^-}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-}}{p^{1/2}_{Cl_2}}. \qquad (116)$$

Kui kloori rõhk on üks atmosfäär ja temperatuur 25° C, siis

$$E_{Cl_2,Cl^-}=E^{o}_{Cl_2,Cl^-}-0{,}059\ \lg a_{Cl^-}. \qquad (116a)$$

Anioonide suhtes pööratavana võib vaadelda ka elektroode, kus metall on asetatud oma raskesti lahustuva soola lahusesse, milles on ühtlasi raskesti lahustuva soolaga sama anjooni omav kergesti lahustuv sool. Selliseid elektroode nimetatakse teist liiki elektroodideks. Näitena vaatleme kalomelelektroodi KCl, Hg_2Cl_2 | Hg, mida kasutatakse võrdluselektroodina. Kalomelelektroodis kulgeb reaktsioon.

$$^1/_2Hg_2Cl_2+e^-=Hg+Cl^-$$

ning

$$E_{kal}=E^{o}_{Hg_2Cl_2,\,Cl^-,Hg}-\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{Cl^-}\cdot a_{Hg}}{a^{1/2}_{Hg_2Cl_2}}.$$

Kuna $a_{Hg_2Cl_2}=a_{Hg}=1$, siis

$$E_{kal}=E^{o}_{Hg_2Cl_2,Cl^-,Hg}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}.$$

Täpselt võttes on kalomelelektrood katioonide suhtes pööratav elektrood, milles toimub reaktsioon

$$^1/_2Hg_2^{2+} + e^- = Hg$$

Elektroodi potentsiaal

$$E_{kal} = E_{Hg_2^{2+},Hg} = E^o_{Hg_2^{2+},Hg} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}}.$$

Kalomeli Hg_2Cl_2 küllastatud lahuses, milles on ka kaaliumkloriidi, määrab elavhõbe-ioonide aktiivsuse kloriid-ioonide aktiivsus.

$$a^2_{Cl^-} \cdot a_{Hg_2^{2+}} = L_{Hg_2Cl_2},$$

kus $L_{Hg_2Cl_2}$ — kalomeli lahustuvuskorrutis.

Seega

$$E_{kal} = E^o_{Hg_2^{2+},Hg} + \frac{RT}{F} \ln \frac{L^{1/2}_{Hg_2Cl_2}}{a_{Cl^-}} =$$

$$= E^o_{Hg_2Cl_2Cl^-,Hg} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}.$$

Siin

$$E^o_{Hg_2Cl_2,Cl^-,Hg} = E^o_{Hg_2^{2+},Hg} + \frac{RT}{F} \ln L^{1/2}_{Hg_2Cl_2}.$$

3. *Redokselektroodiks* nimetatakse sellist elektroodi, kus inertse metalli ainsaks ülesandeks on elektronide viimine lahusesse või sealt ärajuhtimine, kusjuures lahus sisaldab ioone erinevas oksüdatsiooniastmes. Näiteks olgu elektrood $Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$, milles kulgeb reaktsioon

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

Antud elektroodi potentsiaal vastavalt võrrandile (111)

$$E_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = E^o_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}}.$$

Galvaani elemendi elektromotoorne jõud

Galvaani elemendi elektromotoorne jõud E on võrdne üksikelektroodide potentsiaalide vahega.

$$E = E_2 - E_1.$$

Siin E_2 on positiivsema ja E_1 negatiivsema elektroodi potentsiaal. Galvaani elemendi elektromotoorne jõud on positiivne suu-

rus. Kui arvutamise tulemusena saadakse negatiivne väärtus, siis sellest järeldub, et emj. leidmisel on lahutatud negatiivsema elektroodi potentsiaalist positiivsema elektroodi potentsiaal.

Mõlema elektroodi potentsiaali arvutamisel võetakse aluseks reaktsioon, mis kulgeb elektronide sidumisega, s. o. reduktsiooniga, kuigi elemendi negatiivses elektroodis toimub oksüdatsioon. Näiteks võtame tsink-kloorelemendi järgmise koosseisuga:

$$Zn \mid ZnSO_4 \parallel HCl \mid Cl_2, Pt.$$

Siin toimub elemendi töötamisel vasakpoolses elektroodis tsingi lahustumine

$$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$$

ja parempoolses kloori lahustumine

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$$

Neid võrrandeid liites saame võrrandi elemendis kulgevale reaktsioonile

$$Zn + Cl_2 = Zn^{2+} + 2Cl^-$$

Elektroodide potentsiaalide arvutamisel aga võtame aluseks võrrandid

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-,$$

mille põhjal elektroodide potentsiaalid võrrandi (111) alusel on

$$E_{Zn^{2+},Zn} = E^o_{Zn^{2+},Zn} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn}}{a_{Zn^{2+}}}$$

$$E_{Cl_2,Cl^-} = E^o_{Cl_2,Cl^-} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Cl^-}}{p_{Cl_2}}.$$

Elemendi elektromotoorse jõu leiame üksikelektroodide potentsiaalide vahest

$$E = E_{Cl_2,Cl^-} - E_{Zn^{2+},Zn} = E^o_{Cl_2,Cl^-} - E^o_{Zn^{2+},Zn} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Cl^-} a_{Zn^{2+}}}{p_{Cl_2} a_{Zn}}.$$

Juhul kui me arvutaksime elektroodide potentsiaalide väärtused vastavalt elektroodides tegelikult kulgevate reaktsioonide võrranditele, saaksime

$$E_{Zn,Zn^{2+}} = E^o_{Zn,Zn^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

ja

$$E_{Cl_2,Cl^-} = E^\circ_{Cl_2,Cl^-} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Cl^-}}{p_{Cl_2}}.$$

Sel juhul elemendi elektromotoorne jõud on võrdne üksikelektroodide potentsiaalide summaga, s. o.

$$E = E_{Cl_2,Cl^-} + E_{Zn,Zn^{2+}} = E^\circ_{Cl_2,Cl^-} + E_{Zn,Zn^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2_{Cl^-} a_{Zn^{2+}}}{p_{Cl_2} a_{Zn}}.$$

Seega

$$E = E_{Cl_2,Cl^-} - E_{Zn^{2+},Zn} = E_{Cl_2,Cl^-} + E_{Zn,Zn^{2+}}$$

$$E_{Zn^{2+},Zn} = -E_{Zn,Zn^{2+}}.$$

Need seosed on kehtivad ainult juhul, kui erinevate lahuste kokkupuutepinnal puudub lisapotentsiaalide vahe, nn. difusioonipotentsiaal, mis tekib ioonide erinevast liikumiskiirusest. Difusioonipotentsiaali praktiliseks kõrvaldamiseks asetatakse kahe lahuse vahele küllastatud kaaliumkloriidi või ammooniumnitraadi lahus, mida nimetatakse soolasillaks.

Näide 1. Arvutada elektromotoorne jõud 25° C juures järgmisele galvaani elemendile:

$$Cd \mid CdSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu.$$
$$m = 0{,}1 \quad m = 0{,}01$$

Kirjutada võrrand elemendis kulgevale reaktsioonile.

Tabelist 8 leiame aktiivsuskoefitsiendid 0,1 molaalsele $CdSO_4$-le ja 0,01 molaalsele $CuSO_4$-le vastavalt 0,17 ja 0,41.

Seega

$$a_{Cd^{2+}} = 0{,}17 \cdot 0{,}1 = 0{,}017 \text{ ja}$$
$$a_{Cu^{2+}} = 0{,}41 \cdot 0{,}01 = 0{,}0041.$$

Tabeli 9 andmeil

$$E^\circ_{Cd^{2+},Cd} = -0{,}402 \text{ V ja}$$
$$E^\circ_{Cu^{2+},Cu} = 0{,}337 \text{ V}.$$

Kuna mõlemad elektroodid on katioonide suhtes pööratavad, võime nende potentsiaalide arvutamiseks kasutada võrrandit (114), millele vastavalt

$$E_{Cd^{2+},Cd} = E^\circ_{Cd^{2+},Cd} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cd^{2+}} = -0{,}402 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}017 =$$
$$= -0{,}454 \text{ V}$$

ja

$$E_{Cu^{2+},Cu} = E^{o}_{Cu^{2+},Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} = 0{,}337 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}0041 =$$

$$= 0{,}267 \text{ V}.$$

Ahela elektromotoorse jõu leidmiseks lahutame vaskelektroodi kui positiivsema elektroodi potentsiaalist kaadmiumelektroodi potentsiaali

$$E = E_{Cu^{2+},Cu} - E_{Cd^{2+},Cd} = 0{,}267 - (-0{,}454) = 0{,}721 \text{ V}.$$

Juhul kui aktiivsuste asemel arvutaksime kontsentratsioonidega, saaksime elektroodide potentsiaalideks

$$E_{Cd^{2+},Cd} = -0{,}402 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}1 = -0{,}432 \text{ V}$$

ja

$$E_{Cu^{2+},Cu} = 0{,}337 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}01 = 0{,}278 \text{ V}.$$

Elemendi elektromotoorne jõud

$$E = 0{,}278 - (-0{,}432) = 0{,}710 \text{ V},$$

mis on 1,5% võrra väiksem tegelikust väärtusest.

Ahelas kulgeva reaktsiooni võrrandi leidmiseks teeme kõigepealt kindlaks elektroodides kulgevad reaktsioonid.

Positiivses elektroodis toimub elemendi töötamisel sama reaktsioon, mille võtsime aluseks elektroodi potentsiaali arvutamisel. Selles elektroodis vask-ioonid, minnes üle vase aatomiteks, seovad elektrone

$$Cu^{2+} + 2e^{-} = Cu.$$

Negatiivses elektroodis aga kulgeb reaktsioon elektronide eraldumisega. Siin

$$Cd = Cd^{2+} + 2e^{-}$$

Nende võrrandite liitmisel saame võrrandi ahelas toimuvale reaktsioonile

$$Cd + Cu^{2+} = Cd^{2+} + Cu.$$

Näide 2. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$Sn \mid Sn^{2+} \parallel Pb^{2+} \mid Pb.$$
$$a = 1 \quad a = 10^{-4}$$

Kas ahel on kirjutatud õigesti vastavalt kokkuleppele?

Arvutame üksikelektroodide potentsiaalid analoogiliselt eelmisele ülesandele.

$$E_{Pb^{2+},Pb} = E^{o}_{Pb^{2+},Pb} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Pb^{2+}} = -0{,}126 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}0001 =$$

$$= -0{,}244 \text{ V}.$$

$$E_{Sn^{2+},Sn} = E^{o}_{Sn^{2+}_{Sn}} + \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Sn^{2+}} = -0{,}140 + \frac{0{,}059}{2} \lg 1 =$$

$$= -0{,}140 \text{ V}.$$

Tulemustest näeme, et tinaelektroodi potentsiaal on positiivsem kui pliielektroodi potentsiaal, kuigi normaalpotentsiaalide juures on see vahekord vastupidine. Seega on antud ahela elektromotoorne jõud

$$E = E_{Sn^{2+},Sn} - E_{Pb^{2+},Pb} = -0{,}140 - (-0{,}244) = 0{,}104 \text{ V}.$$

Kuna pliielektrood on elemendi negatiivne poolus, siis toimub selles elektroodis elemendi töötamisel plii lahustumine.

$$Pb = Pb^{2+} + 2e^{-}$$

Tinaelektroodis toimub aga tina eraldumine.

$$Sn^{2+} + 2e^{-} = Sn$$

Elemendis kulgeva reaktsiooni võrrand on

$$Pb + Sn^{2+} = Pb^{2+} + Sn$$

Ülesande tekstis ei ole ahel kirjutatud õigesti vastavalt kokkuleppele. Pliielektrood tuleks kirjutada vasakule ja tinaelektrood paremale.

Näide 3. Arvutada elektromotoorne jõud 25° C juures elemendile

$$Pt, H_2 \mid H_2SO_4 \parallel HCl \mid Cl_2, Pt.$$
$$p = 1 \text{ atm} \quad m = 0{,}1 \quad m = 0{,}1 \quad p = 1{,}2 \text{ atm}$$

0,1 molaalse väävelhappe ja 0,1 molaalse soolhappe aktiivsuskoefitsiendid on vastavalt 0,265 ja 0,796 (tabel 8). Vesinik-ioonide aktiivsus 0,1 molaalses väävelhappes

$$a_{H^+} = 0{,}265 \cdot 2 \cdot 0{,}1 = 0{,}053.$$

Kloriid-ioonide aktiivsus 0,1 molaalses soolhappes

$$a_{Cl^-} = 0{,}796 \cdot 0{,}1 = 0{,}0796.$$

Normaalpotentsiaalide väärtused antud elektroodidele (tabel 9)

$$E^{o}_{H^+,H_2} = 0 \text{ V ja}$$

$$E^{o}_{Cl_2,Cl^-} = 1{,}358 \text{ V}.$$

Elektroodide potentsiaale arvutame võrrandite (115 a) ja (116 a) põhjal

$$E_{H^+,H_2} = 0{,}059 \lg a_{H^+} = 0{,}059 \lg 0{,}053 = -0{,}075 \text{ V}$$

$$E_{Cl_2,Cl^-} = E^0_{Cl_2,Cl} - 0{,}059 \lg \frac{a_{Cl^-}}{p^{1/2}_{Cl_2}} = 1{,}358 - 0{,}059 \lg \frac{0{,}0796}{1{,}2^{1/2}} =$$

$$= 1{,}425 \text{ V}.$$

Ahela elektromotoorne jõud

$$E = E_{Cl_2,Cl^-} - E_{H^+,H_2} = 1{,}425 - (-0{,}075) = 1{,}500 \text{ V}.$$

Näide 4. Lahuse pH määramiseks koostati ahel
Pt, H_2 | H^+ || KCl, Hg_2Cl_2 | Hg
p = 1 atm a = ? küllast., mille elektromotoorne jõud 25° C juures oli 0,527 V. Küllastatud kalomelelektroodi küllast. KCl, Hg_2Cl_2 || Hg
potentsiaal on 0,2420 V. Arvutada lahuse pH.

Ahela elektromotoorne jõud on kalomelelektroodi ja vesinikelektroodi potentsiaalide vahe.

$$E = E_{kal.} - E_{H^+,H_2} = E_{kal} - 0{,}059 \lg a_{H^+} = E_{kal} + 0{,}059 \text{ pH}.$$

Seega

$$\text{pH} = \frac{E - E_{kal}}{0{,}059} = \frac{0{,}527 - 0{,}242}{0{,}059} = 4{,}83.$$

Näide 5. Arvutada lahustuvuskorrutis hõbekloriidile, kui ahela

Ag | AgCl, Küllastatud lahus | KCl m = 0,1 || $AgNO_3$ m = 0,1 | Ag

elektromotoorne jõud 25° C juures on 0,442 V.

Antud element koosneb kahest hõbeelektroodist, kusjuures hõbeioonide aktiivsus kummaski elektroodis on erinev. Selliseid elemente nimetatakse kontsentratsioonelementideks ning nende emj. avaldub võrrandiga

$$E = E_2 - E_1 = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_2 - \left(E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_1\right) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}. \qquad (117)$$

Siin a_2 on ioonide aktiivsus parempoolses ja a_1 ioonide aktiivsus vasakpoolses elektroodis (katioonide suhtes pööratavate elektroodide puhul).

Antud elemendis on a_2 hõbe-ioonide aktiivsus 0,1 molaalses $AgNO_3$ lahuses. Tähistades seda A''_{Ag^+}-ga, saame tabeli 8 andmete põhjal

$$a_2 = a''_{Ag^+} = 0{,}72 \cdot 0{,}1 = 0{,}072.$$

Hõbe-ioonide aktiivsus küllastatud hõbekloriidi lahuses

$$a_1 = a''_{Ag^+} = \frac{L_{AgCl}}{a'_{Cl^-}} = \frac{L_{AgCl}}{0{,}769 \cdot 0{,}1}.$$

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''_{Ag^+} \cdot a'_{Cl^-}}{L_{AgCl}}$$

ning

$$\lg L = \lg a''_{Ag^+} \cdot a'_{Cl^-} - \frac{E}{0{,}059} = \lg 0{,}072 \cdot 0{,}0769 - \frac{0{,}442}{0{,}059} = \bar{1}0{,}251.$$

$$L_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}.$$

Näide 6. Antud on galvaani element järgmise koosseisuga

$$\begin{matrix} Pt \mid Sn^{2+}, & Sn^{4+} \parallel Fe^{3+}, & Fe^{2+} \mid Pt. \\ a=0{,}05 & a=0{,}5 \quad a=0{,}01 & a=0{,}1 \end{matrix}$$

Leida elemendi emj. 25° C juures ja võrrand elemendis kulgevale reaktsioonile.

Elektroodide normaalpotentsiaalid leiame tabelist 9.

$$E^{\circ}_{Sn^{4+},Sn^{2+}} = 0{,}15 \text{ V},$$

$$E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 0{,}771 \text{ V}.$$

Samas on antud reaktsioonid, mille alusel arvutame elektroodide potentsiaalid. Elektroodile $Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt$, milles kulgeb reaktsioon

$$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+},$$

on potentsiaal võrrandi (111) alusel

$$E_{Sn^{4+},Sn^{2+}} = E^{\circ}_{Sn^{4+},Sn^{2+}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Sn^{2+}}}{a_{Sn^{4+}}} = 0{,}15 - \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{0{,}05}{0{,}5} = 0{,}180 \text{ V}.$$

Elektroodile $Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$, milles kulgeb reaktsioon

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

on potentsiaal

$$E_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} = 0{,}771 - 0{,}059 \lg \frac{0{,}1}{0{,}01} = 0{,}712 \text{ V}.$$

Elemendi elektromotoorne jõud

$$E = E_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - E_{Sn^{4+},Sn^{2+}} = 0{,}712 - 0{,}180 = 0{,}532 \text{ V}.$$

Positiivsemas elektroodis kulgeb sama reaktsioon, mille võtsime aluseks elektroodi potentsiaali arvutamisel, s. o.

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$$

Negatiivsemas elektroodis, s. o. elektroodis, mille potentsiaali lahutasime teise elektroodi potentsiaalist, kulgeb aga vastassuunaline reaktsioon, võrreldes potentsiaali arvutamisel aluseks võetud reaktsiooniga. Siin kahevalentne tina, andes ära elektrone, läheb üle neljavalentseks.

$$Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2e^-.$$

Ahelas kulgeva reaktsiooni võrrandi leidmiseks liidame poolelementides toimuvate reaktsioonide võrrandid, kusjuures esimest korrutame eelnevalt kahega. Seega saame

$$Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Sellest tulemusest järgneb, et võetud tingimustel tina-ioonid oksüdeeruvad ja raud-ioonid redutseeruvad, mis leiab aset nende lahuste segamisel ka galvaani elemendita.

d. Reaktsiooni tasakaalukonstandi leidmine elektromotoorsetest jõududest

Tasakaalukonstandi ja galvaani elemendi emj. vahel on keemilise termodünaamika alusel tuletatud seos:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a. \qquad (118)$$

Siin E^0 on elemendi normaalelektromotoorne jõud (elektroodide normaalpotentsiaalide vahe).

K_a on tasakaalukonstant, mis on avaldatud reaktsioonist osa võtvate ainete aktiivsuste kaudu. Reaktsioonile

$$bB + dD \rightleftarrows gG + rR$$

on tasakaalukonstant

$$K_a = \frac{a_G^g \, a_R^r}{a_B^b \, a_D^d}.$$

25° C juures võrrand (118) saab kuju

$$E^0 = \frac{0{,}059}{z} \lg K_a,$$

siit

$$\lg K_a = \frac{zE^0}{0{,}059}. \qquad (119)$$

Näide 1. Leida tasakaalukonstant 25° C juures reaktsioonile

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftarrows 2Fe^{2+} + Sn^{4+}.$$

Ülesandes antud reaktsioon võib kulgeda elemendis

$$Pt \mid Sn^{2+}, Sn^{4+} \parallel Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt.$$

Elektroodide normaalpotentsiaalide väärtused leiame tabelist 9.

$$E^0_{Sn^{4+}, Sn^{2+}} = 0{,}15 \text{ V},$$

$$E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 0{,}711 \text{ V}.$$

Elemendi normaalelektromotoorne jõud

$$E^0 = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{4+}, Sn^{2+}} = 0{,}771 - 0{,}15 = 0{,}621 \text{ V}.$$

Võrrandi (119) põhjal

$$\lg K_a = \frac{2 \cdot 0{,}621}{0{,}059} = 21.$$

Siit

$$K_a = \frac{a^2_{Fe^{2+}} a_{Sn^{4+}}}{a^2_{Fe^{3+}} a_{Sn^{2+}}} = 10^{21}.$$

Selline suur tasakaalukonstandi väärtus tähendab seda, et reaktsiooni tasakaal on peaaegu täielikult nihutatud paremale.

ÜLESANDED

724. Arvutada emj. 25° C juures järgmistele galvaani elementidele

a) $Fe \mid \underset{a=1}{Fe^{2+}} \parallel \underset{a=1}{Sn^{2+}} \mid Sn,$

b) $Pb \mid \underset{a=1}{Pb^{2+}} \parallel \underset{a=1}{Sn^{2+}} \mid Sn,$

c) $Cu \mid \underset{a=1}{Cu^{2+}} \parallel \underset{a=1}{Cl^-} \mid \underset{p=1 \text{ atm}}{Cl_2}, Pt,$

d) $\underset{p=1 \text{ atm}}{Pt, Cl_2} \mid \underset{a=1}{Cl^-} \parallel \underset{a=1}{Br^-} \mid Br_2, Pt,$

e) $Pt, J_2 \mid \underset{a=1}{J^-} \parallel \underset{a=1}{Cu^{2+}}, \underset{a=1}{Cu^+} \mid Pt.$

Kirjutada elementides kulgevatele reaktsioonidele võrrandid. Kas elemendid on kirjutatud õigesti (vastavalt kokkuleppele)?

725. Arvutada elektroodide potentsiaalid ja emj. 25° C juures elemendile

$$Ni \mid \underset{a=0,005}{NiSO_4} \parallel \underset{a=0,1}{AgNO_3} \mid Ag.$$

726. Arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$Zn \mid \underset{m=0,2}{ZnSO_4} \parallel \underset{m=0,01}{AgNO_3} \mid Ag.$$

Arvutamist teostada a) aktiivsustega ja b) kontsentratsioonidega.

727. Kirjutada elemendis kulgeva reaktsiooni võrrand ja arvutada emj. 25° C juures elemendile

$$Zn \mid \underset{m=0,1}{ZnSO_4} \parallel \underset{m=0,1}{HCl} \mid \underset{p=1\ atm}{Cl_2},\ Pt.$$

728. Arvutada emj. 25° C juures kontsentratsioonelemendile

$$Ag \mid \underset{m=0,01}{AgNO_3} \parallel \underset{m=0,1}{AgNO_3} \mid Ag.$$

729. Ahela (elemendi)

$$Pt, H_2 \mid \underset{m=0,001}{HCl} \parallel H_2SO_4 \mid H_2,\ Pt$$

elektromotoorne jõud 25° C juures on 0,078 V. Leida vesinik-ioonide aktiivsus väävelhappe lahuses.

730. Ahela

$$Cd \mid CdSO_4 \parallel \underset{küllast.}{KCl,\ Hg_2Cl_2} \mid Hg$$

emj. 25° C juures on 0,710 V. Arvutada kaadmiumelektroodi potentsiaal ja kaadmium-ioonide aktiivsus $CdSO_4$ lahuses.

731. 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 oli lahuse pH?

732. Lahuse pH määramiseks koostati ahel

$$Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl \parallel H^+,\ C_6H_4O_2,\ C_6H_4(OH)_2 \mid Pt,$$
küllast.

mille emj. 25° C juures oli 0,050 V. Arvutada lahuse pH.

733. Koostada element, milles kulgeb reaktsioon

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

734. Arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$Pt,\ H_2 \mid NaOH \parallel H_2SO_4 \mid H_2,\ Pt.$$
$p=1$ atm $m=0{,}1$ $m=0{,}1$ $p=1$ atm

Vee ioonkorrutis võtta tabelist 3.

735. Arvutada AgBr lahustuvuskorrutis, teades, et ahela

$$Ag \mid AgBr,\ KBr \parallel KCl,\ Hg_2Cl_2 \mid Hg$$
küllast. $c=0{,}1$ küllast.

emj. 25° C juures on 0,104 V.

736. Arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$Pt,\ Br_2 \mid KBr \parallel KCl \mid Cl_2,\ Pt.$$
$m=1$ $m=1$ $p=1$ atm

737. Kirjutada elemendis kulgeva reaktsiooni võrrand ja arvutada emj. 25° C juures ahelale

$$Pt \mid Cr^{2+},\ Cr^{3+} \mid Fe^{3+},\ Fe^{2+} \mid Pt.$$
$a=1$ $a=0{,}1$ $a=0{,}01$ $a=0{,}001$

738. Kirjutada reaktsiooni võrrand ja arvutada tasakaalukonstant reaktsioonile, mis kulgeb ahelas

$$Pt \mid Cu^+,\ Cu^{2+} \mid MnO_4^-,\ MnO_4^{2-} \mid Pt.$$

massitoimeseadus

$$v = kC_A^a \cdot C_B^b$$

XVII PEATÜKK

REAKTSIOONI KIIRUS

a. Keemiline kineetika

Keemilise reaktsiooni kiiruseks nimetatakse reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsiooni muutust ajaühikus. Reaktsiooni kiirus oleneb kontsentratsioonidest, temperatuurist, keskkonnast, milles toimub reaktsioon, samuti katalüsaatorist ja selle kontsentratsioonist.

Vastavalt massitoime seadusele on reaktsiooni kiirus võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega, kusjuures kontsentratsioonid võetakse astmetes, mis võrduvad reaktsiooni võrrandis esinevate koefitsientidega.

Arvestades asjaolu, et reageerivate ainete kontsentratsiooni muutumisel reaktsiooni kulgemise vältel muutub pidevalt ka reaktsiooni kiirus, avaldatakse reaktsiooni kiirust tuletisena kontsentratsioonist aja suhtes.

Kui reaktsioon toimub võrrandi järgi

$$aA + bB \rightarrow cC + dD,$$

siis juhul, kui reaktsioon kulgeb praktiliselt ühesuunaliselt vasakult paremale, avaldub reaktsiooni kiirus v järgmiselt:

$$v = -\frac{dC_1}{dt} = \frac{dC_2}{dt} = kC_A^a C_B^b, \qquad (120)$$

kus dC_1 tähistab lähteainete kontsentratsiooni muutust ajavahemikul dt, dC_2 aga lõpp-produktide kontsentratsiooni muutust samal ajavahemikul. Et lähteainete kontsentratsioonid reaktsiooni kulgemisel vähenevad, siis on $\frac{dC_1}{dt}$ ees miinusmärk. Edaspidi kasutame lähteainete kontsentratsiooni tähistamiseks c (ilma indeksita). Võrdelisuse koefitsienti k nimetatakse reaktsiooni kiiruskonstandiks ning ta on arvuliselt võrdne reaktsiooni kiirusega juhul, kui kõikide lähteainete kontsentratsioonid võrduvad ühega.

Reaktsiooni kiiruse seisukohalt klassifitseeritakse keemilisi reaktsioone kas reaktsiooni molekulaarsuse või reaktsiooni järgu järgi. Reaktsiooni molekulaarsus oleneb sellest, mitu osakest võtab samaaegselt osa keemilise reaktsiooni elementaarsest aktist. Selle järgi tehakse vahet näiteks monomolekulaarsete, bimolekulaarsete ja trimolekulaarsete reaktsioonide vahel. Kuid kolme molekuli kokkupõrke tõenäolisus on juba väga väike ja seetõttu esineb trimolekulaarseid reaktsioone üsna harva. Kõrgema molekulaarsusega kui trimolekulaarseid reaktsioone ei tunta.

Reaktsiooni järguks nimetatakse astendajate summat võrrandis (120). Reaktsioone jagatakse selle järgi esimese järgu, teise järgu jne. reaktsioonideks. Esineb ka nulljärgu reaktsioone, mille kiirus ei olene reageerivate ainete kontsentratsioonist, vaid mõnest teisest tegurist (näiteks difusiooni kiirusest kahe faasi vahel). Samuti esineb reaktsioone murrulise järguga, mis näitab, et tegelikult ei toimu reaktsioon võrrandis esitatud lihtsal kujul, vaid kulgeb üle mitmesuguste vahereaktsioonide. Kõige lihtsamal juhul on üks vahereaktsioonidest palju aeglasem teistest ning määrab kogu reaktsiooni kiiruse ja järgu. Mõnel juhul esineb aga mitu võrreldava kiirusega vahereaktsiooni ning selle tagajärjel saadakse mittetäisarvuline reaktsioonijärk.

b. Esimese järgu reaktsioonid

Esimese järgu reaktsioonide kiirus oleneb ainult ühe aine kontsentratsioonist ja avaldub võrrandiga

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc \text{ ehk } -\frac{dc}{c} = kdt, \qquad (121)$$

mis integreeritult annab

$$\ln c = -kt + B. \qquad (121a)$$

Integreerimiskonstandi B leiame algtingimustest, kus

$$t = 0 \text{ ja } c = C_o,$$

s. t. et reaktsiooni algmomendil t_o lähteaine kontsentratsioon võrdub algkontsentratsiooniga C_o.

Siit $B = \ln C_o$

ja saame võrrandi $$kt = \ln \frac{C_o}{C} \qquad (122)$$

või

$$C = C_o \cdot e^{-kt}.$$

Kui tähistame x-ga lähteaine kontsentratsiooni vähenemist ajast t_o kuni t, siis

$$x = C_o - C$$

ning võime võrrandi (122) ümber kirjutada, ühtlasi minnes üle kümnendlogaritmidele.

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{C_o}{C_o - x}. \qquad (122a)$$

Integreerides võrrandit (121) piiride t_1 ja t_2 vahel, saame võrrandi

$$k = \frac{2{,}303}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_o - x_1}{C_o - x_2}.$$

Esimese järgu reaktsiooni juures on kiiruskonstandi dimensiooniks aeg^{-1}, kusjuures ajaühiku valik oleneb reaktsiooni kiirusest. Kiirete reaktsioonide juures mõõdetakse aega sekunditega ja minutitega, aeglasemate puhul tundidega.

Reaktsiooni poolestusajaks nimetatakse seda aega, mille vältel lähteaine algkontsentratsioon langeb pooleni oma esialgsest väärtusest. Poolestusaega tähistatakse τ-ga.

Esimese järgu reaktsiooni poolestusaega arvutame järgmiselt:

$$\tau = \frac{2{,}303}{k} \lg 2 = \frac{0{,}6932}{k}. \qquad (123)$$

Sellest võrrandist näeme, et esimese järgu reaktsiooni poolestusaeg ei sõltu algkontsentratsioonist, vaid on antud reaktsioonile konstantseks suuruseks.

c. Teise järgu reaktsioonid

Teise järgu reaktsioonidele kehtib võrrand

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2, \qquad (124)$$

mis juhul, kui $c_1 = c_2$, lihtsustub

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2.$$

Seda võrrandit integreerides saame

$$\frac{1}{c} = kt + B. \qquad (124a)$$

Integreerimiskonstandi B leiame algtingimustest

$$t = 0,\ c = c_o \text{ ja } B = \frac{1}{c_o}.$$

Asetades selle väärtuse B asemele võrrandisse, saame

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = \frac{c_0 - c}{c\,c_0}.$$

Tähistades $c_0 - c = x$, saame võrrandi viia kujusse

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{x}{c_0(c_0 - x)}. \qquad (124b)$$

Kui integreerime piiride t_1 ja t_2 ning vastavalt c_1 ja c_2 vahel, saame k avaldiseks

$$k = \frac{1}{(t_2 - t_1)}\left(\frac{c_1 - c_2}{c_2 c_1}\right).$$

Teise järgu reaktsiooni kiiruskonstandi dimensioon on $[\text{aeg}]^{-1} \cdot \left[\frac{\text{mool}}{\text{liiter}}\right]^{-1}$.

Kui lähteainete algkontsentratsioonid pole võrdsed ning on vastavalt c_{o1} ja c_{o2}, siis saame võrrandit integreerida järgmiselt:

$$\text{asendame } c = c_0 - x \text{ ja } -\frac{dc}{dt} = \frac{dx}{dt},$$

siis on

$$kdt = \frac{dx}{(c_{o1} - x)(c_{o2} - x)} = \frac{1}{(c_{o1} - c_{o2})}\left(\frac{1}{c_{o2} - x} - \frac{1}{c_{o1} - x}\right) dx.$$

Seda avaldist integreerides saame k avaldiseks

$$k = \frac{2{,}303}{t(c_{o1} - c_{o2})}\,\lg\frac{(c_{o1} - x)c_{o2}}{(c_{o2} - x)c_{o1}}. \qquad (125)$$

Teise järgu reaktsiooni poolestusaja arvutame võrrandist

$$\tau = \frac{1}{kc_0}. \qquad (126)$$

Teise järgu reaktsiooni poolestusaeg on pöördvõrdeline algkontsentratsiooniga.

Võib näidata, et üldjuhul kehtib n-järgu reaktsiooni puhul, kui lähteained on võetud võrdsete kontsentratsioonidega, kiiruskonstandile võrrand

$$k = \frac{1}{(n-1)t}\left[\frac{1}{(c_0 - x)^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}}\right]. \qquad (127)$$

d. Reaktsiooni järgu määramine

Reaktsiooni järgu määramiseks kasutatakse peamiselt järgmisi meetodeid.

1. Asendusmeetod. Katseandmed asetatakse vastavate reaktsioonijärkude integreeritud kineetilistesse võrranditesse ja vaadatakse, missugune võrrand annab kõikide katseandmetega konstantse k väärtuse.

2. Graafiline meetod. Joonistatakse graafikud mitmesugustele kontsentratsiooni funktsioonidele olenevalt ajast ja vaadeldakse, milline neist annab sirge. Esimese järgu reaktsiooni puhul on lineaarne funktsioon lg c olenevus ajast, teise järgu reaktsiooni puhul $\frac{1}{c}$ olenevus ajast ja kolmanda järgu reaktsiooni puhul $\frac{1}{c^2}$ olenevus ajast.

3. Poolestusaja määramise meetod. Määratakse erinevate algkontsentratsioonide puhul ajad, mille vältel reaktsioon on toimunud võrdse murdosa r võrra, näiteks on reageerinud $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ jne. lähteainetest.

Siis on

$$\frac{c_0' - x'}{c_0'} = \frac{c_0'' - x''}{c_0''} = r,$$

kui tähistame c_0' ja c_0''-ga erinevaid algkontsentratsioone ning x' ja x''-ga vastavaid reageerinud hulki

$$c_0' - x' = c_0' r$$
$$c_0'' - x'' = c_0'' r.$$

Vastavalt võrrandile (127) võime kirjutada

$$k = \frac{1}{(n-1)t'}\left[\frac{1}{(c_0' - x')^{n-1}} - \frac{1}{(c_0')^{n-1}}\right],$$

$$k = \frac{1}{(n-1)t''}\left[\frac{1}{(c_0'' - x'')^{n-1}} - \frac{1}{(c_0'')^{n-1}}\right].$$

Asendame vastavalt $c_0' - x' = c_0' r$ ja $c_0'' - x'' = c_0'' r$

$$k = \frac{1}{(n-1)t'}\left[\frac{1}{(c_0' r)^{n-1}} - \frac{1}{(c_0')^{n-1}}\right] = \frac{1}{(n-1)t'}\left[\frac{1-r^{n-1}}{(c_0' r)^{n-1}}\right],$$

$$k = \frac{1}{(n-1)t''}\left[\frac{1}{(c_0'' r)^{n-1}} - \frac{1}{(c_0'')^{n-1}}\right] = \frac{1}{(n-1)t''}\left[\frac{1-r^{n-1}}{(c_0'' r)^{n-1}}\right].$$

Kuna k on konstantne suurus, siis

$$\frac{t'}{t''} = \frac{(c_0'')^{n-1}}{(c_0')^{n-1}} \tag{128}$$

või logaritmitult

$$n = \frac{\lg \frac{t'}{t''}}{\lg \frac{c_0''}{c_0'}} + 1. \tag{128a}$$

4. Isolatsiooni meetod. Viiakse läbi rida mõõtmisi, mille juures määratakse korraga ainult ühe lähteaine kontsentratsiooni mõju reaktsiooni kiirusele. Seda saavutatakse teiste lähteainete nii suure liia kasutamisega, et nende kontsentratsioone võib lugeda katse vältel praktiliselt konstantseiks. Niisuguste katseseeriate abil leitakse iga üksiku aine kontsentratsiooni astendaja kineetilises võrrandis. Kogu reaktsiooni järk võrdub nende üksikute astendajate summaga.

Näide 1. Arvutada aeg, mille vältel esimese järgu ühesuunaline reaktsioon kulgeb lõpuni. Mitu korda pikem poolestusajast on aeg, mille vältel on reageerinud 99,9% lähteainest?

Leiame võrrandi (122a) abil aja, mille vältel $c_0 - c_x = 0$

$$t = \frac{2{,}303}{k} \lg \frac{c_0}{0} = \infty$$

Seega lõpeb esimese järgu 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. Siis on reaktsioon täielikult lõppenud, kui on reageerinud 99,9% lähteainest, $c_0 - c_x = 0{,}001 c_0$.

Tähistame aja, mille vältel on reageerinud 99,9%, $t_{99,9}$-ga ja võrdleme seda poolestusajaga τ.

$$t_{99,9} = \frac{2{,}303}{k} \lg \frac{c_0}{0{,}001 c_0} = \frac{2{,}303}{k} \lg 1000.$$

$$\tau = \frac{2{,}303}{k} \lg 2.$$

$$\frac{t_{99,9}}{\tau} = \frac{\lg 1000}{\lg 2} \approx 10.$$

Seega on aeg, mis kulub esimese järgu reaktsiooni praktiliselt täielikuks kulgemiseks, umbes kümme korda pikem poolestusajast.

Näide 2. Dibroommerivaikhappe termiline lagunemine broomvesinikhappeks ja broommaleiinhappeks on esimese järgu reaktsioon

$$\begin{array}{l} CHBrCOOH \\ | \\ CHBrCOOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CHCOOH \\ \| \\ CBrCOOH \end{array} + HBr$$

Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant ja poolestusaeg, kui teatud ruumala tiitrimiseks reaktsiooni algmomendil kulus 5 ml 0,1 n NaOH, 15 tunni järel aga 5,51 ml.

Et reaktsioon on esimest järku, siis ei olene reaktsiooni kiiruskonstandi arvuline väärtus kontsentratsiooni ühikust. Dibroommerivaikhappe algkontsentratsioon c_0 on ekvivalentne 5 ml NaOH-ga, mida tähistame n_0-ga. Pärast reaktsiooni toimumist tiitritakse ajal t kõik kolm hapet koos, kusjuures kulub 0,1 n NaOH n_t ml, mis on suurem kui n_0. Reaktsiooni võrrandi järgi annavad 2 g-ekvivalenti dibroommerivaikhapet, 2 g-ekvivalenti broommaleiinhapet ja 1 g-ekvivalendi broomvesinikhapet. Seega kasvab segus happe g-ekvivalentide arv HBr arvel. Reageerinud dibroommerivaikhappele kulus NaOH kaks korda rohkem kui tekkinud HBr-le. Järelikult on ajal t lagunemata jäänud dibroommerivaikhappe kontsentratsioon avaldatuna 0,1 n NaOH milliliitrites järgmine:

$$c_t = (c_0 - x) = n_0 - 2(n_t - n_0) = 3n_0 - 2n_t.$$

Asetades selle avaldise esimese järgu reaktsiooni võrrandisse, saame

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{n_0}{3n_0 - 2n_t},$$

$$k = \frac{2{,}303}{15} \lg \frac{5}{15 - 11{,}02} = 0{,}0153 \text{ tund}^{-1}.$$

$$\tau = \frac{0{,}693}{k} = \frac{0{,}693}{0{,}0153} = 45{,}3 \text{ tundi}.$$

Näide 3. Etüülatsetaadi seebistamisel naatriumhüdroksüüdiga on reaktsiooni kiiruskonstant 10° C juures 2,38 min^{-1} $\left(\frac{\text{mool}}{l}\right)^{-1}$. Arvutada, kui palju aega kulub 50% etüülatsetaadi seebistamiseks, kui segada 10° C juures 1 l 0,05 n etüülatsetaadi lahust a) 1 liitri 0,05 n NaOH lahusega, b) 1 liitri 0,1 n NaOH lahusega.

Esimesel juhul on estri ja hüdroksüüdi kontsentratsioonid võrdsed, seetõttu kasutame võrrandit (124b). Segu ruumala on kaks liitrit, seetõttu on algkontsentratsioon 0,025 n ja x vastavalt 0,0125 n.

$$t = \frac{0{,}0125}{2{,}38 \cdot 0{,}025 \cdot 0{,}0125} = 16{,}8 \text{ minutit.}$$

Teise küsimuse lahendamisel kasutame võrrandit (125), sest lähteainete kontsentratsioonid on erinevad. Tähistame c_{o1}-ga estri algkontsentratsiooni ja c_{o2}-ga hüdroksüüdi algkontsentratsiooni, seega

$$t = \frac{2{,}303}{2{,}38(0{,}025-0{,}05)} \lg \frac{(0{,}025-0{,}0125)0{,}05}{(0{,}05-0{,}0125)0{,}025} = 6{,}81 \text{ minutit.}$$

Näide 4. Butadieeni polümerisatsioonireaktsioon gaasi faasis on temperatuuripiirkonnas 326° C kuni 426° C homogeenne reaktsioon. Reaktsiooni tagajärjel tekib ainult dimeer. Reaktsiooni käiku jälgitakse süsteemi üldrõhu muutuse abil. Ühes 326° C juures läbiviidud katseseerias saadi järgmised andmed:

t_{min}	P_{torr}	t_{min}	P_{torr}
0	632,0	36,38	521,2
3,25	618,5	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 reaktsiooni kiiruskonstant.

Kui reaktsioon toimub võrrandi järgi

$$2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12},$$

siis mõnel ajamomendil t on üldrõhk p_t võrdne butadieeni ja dimeeri osarõhkude summaga

$$p_t = p_B + p_D.$$

Reaktsiooni võrrandist järgneb, et

$$p_B = p_o - 2p_D,$$

$$p_D = \frac{p_o - p_B}{2},$$

$$p_t = p_B + \frac{p_o - p_B}{2}, \text{ millest}$$

$$p_B = 2p_t - p_o.$$

Asetame selle väärtuse teise järgu reaktsiooni võrrandisse

$$kt = \frac{1}{p_B} - \frac{1}{p_o} = \frac{1}{2p_t - p_o} - \frac{1}{p_o}.$$

Siit näeme, et teist järku reaktsiooni puhul on graafik $\frac{1}{2p_t - p_o}$ t funktsioonina sirge.

Koostame tabeli

$t_{min.}$	$2p_{t(torr)}$	$2p_t - p_o$	$(2p_t - p_o)^{-1} \cdot 10^3$
3,25	1273,0	605,0	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	965,6	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

Graafikul asuvad punktid sirgel, mille tõusunurga tangens annab teise järgu reaktsiooni kiiruskonstandi.

$$k = 2{,}30 \cdot 10^{-5} \text{torr}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Selle väärtuse arvutame ümber kontsentratsiooniühikutesse, kasutades vahekorda

$$RT = 22{,}41 \cdot \frac{599{,}2}{273{,}2} \cdot 760 \text{ torr} \cdot \text{l} \cdot \text{mool}^{-1}$$

$$k = 2{,}30 \cdot 10^{-5} \cdot 22{,}41 \cdot \frac{599.2}{273.2} \cdot 760 \text{ l} \cdot \text{mool}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} =$$

$$= 0{,}86 \left(\frac{\text{mool}}{l}\right)^{-1} \cdot \text{min}^{-1}.$$

Reaktsiooni kiiruskonstanti saame arvutada ka võrrandist

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{2p_t - p_o} - \frac{1}{p_o}\right).$$

Näiteks

$$k=\frac{1}{10.08}\left(\frac{1}{551,2}-\frac{1}{632,0}\right)\text{torr}^{-1}\text{min}^{-1}=\frac{632,0-551,0}{10,08\cdot 551,2\cdot 632,0}=$$

$$=2,30\cdot 10^{-5}\text{torr}^{-1}\,\text{min}^{-1}.$$

Näide 5. Missuguse vesiniku ja süsinikoksüüdi moolide suhte puhul on metanooli sünteesi reaktsioonikiirus kõige suurem?

Reaktsioonile $2H_2+CO\rightarrow CH_3OH$ on reaktsioonikiirus antud avaldisega

$$v=kc_{H_2}^2c_{CO}.$$

Olgu H_2 moolmurd reaktsioonisegus x, CO moolmurd $1-x$.

$$v=kx^2(1-x)=kx^2-kx^3.$$

Kiiruse maksimumi leidmiseks arvutame tingimused, kus

$$\frac{dv}{dx}=0,\ \frac{dv}{dx}=2kx-3kx^2,$$

$$2kx-3kx^2=0,\quad x_1=0,\quad x_2=\frac{2}{3}.$$

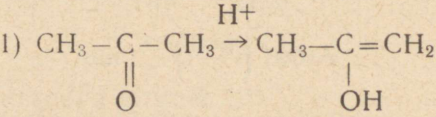
Teeme kindlaks, kas x väärtusele $\frac{2}{3}$ vastab maksimum

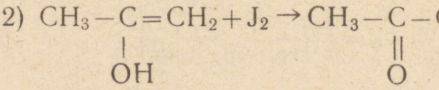
$$\frac{d^2v}{dx^2}=2k-6kx,\ \text{kui}\ x=\frac{2}{3},\ \text{saame}$$

teisele tuletisele negatiivse väärtuse, mis ongi maksimumi tunnuseks.

Antud reaktsiooni kiirus on maksimaalne siis, kui reageerivate ainete moolide suhe vastab reaktsiooni võrrandi koefitsientide suhtele.

Näide 6. Koostada võrrand reaktsiooni kiiruskonstandi arvutamiseks atsetooni jodeerimisreaktsioonile, mida kiirendavad vesinik-ioonid. Protsess kulgeb kahes astmes.





Esimene reaktsioon on aeglane, teine aga väga kiire. Kogu protsessi kiiruse määrab esimene, aeglaselt kulgev reaktsioon. Selle reaktsiooni kiirus on proportsionaalne atsetooni ja vesinik-ioonide kontsentratsiooniga. Tähistame atsetooni algkontsentratsiooni C_{oA} ja vesinik-ioonide algkontsentratsiooni C_{oH^+}-ga.

$$-\frac{dc}{dt}=\frac{dx}{dt}=k(C_{oA}-x)(C_{oH^+}+x).$$

Vesinik-ioonide kontsentratsioon lahuses kasvab reaktsiooni (2) järgi sama palju kui on atsetooni reageerinud joodiga (x mooli).

$$kdt=\frac{dx}{(C_{oA}-x)(C_{oH^+}+x)},$$ 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.

$$B=\frac{1}{(C_{oA}+C_{oH^+})}\ln\frac{C_{oH^+}}{C_{oA}}$$

ja lõplikult saame avaldise

$$kt=\frac{2{,}303}{(C_{oA}+C_{oH^+})}\lg\frac{(C_{oH^+}+x)C_{oA}}{(C_{oA}-x)C_{oH^+}}.$$

ÜLESANDED

739. Tsis-diklooretüleeni ümberasendumisel trans-ühendiks saadi järgmised katseandmed:

aeg tundides	0	1,0	2,0	3,0	4,0
% trans-ühendit	0	15	29	40	50

Leida graafiliselt reaktsiooni järk ja arvutada reaktsiooni kiiruskonstant.

740. AsH_3 lagunemisel tahkeks arseeniks ja vesinikuks oli rõhk reaktsiooni

$$AsH_3 \rightleftarrows As+\frac{3}{2}H_2$$

algul 760 mm ja kolme tunni pärast 855 mm. Arvutada selle esimese järgu reaktsiooni kiiruskonstant.

741. Leida AsH_3 lagunemisreaktsioonile aeg, mille vältel pool AsH_3 oli lagunenud, kui algrõhk oli 2 atm. Arvutada rõhk, mis valitseb reaktsioonianumas, kui pool AsH_3 on reageerinud.

742. Proopionhappeetüülestri seebistamisel ekvimolaarse NaOH-ga on poolestusaeg 8,2 minutit. Mitme minuti järel on veel 1% estrit seebistamata?

743. Arvutada metüülatsetaadi seebistamisreaktsiooni kiiruskonstant 15° C juures, kui lahuses, mille algkontsentratsioon nii estri- kui ka hüdroksüül-ioonide suhtes on 0,05 n, kontsentratsioonid on 1 minuti 15 sekundi järel vähenenud 20% võrra. Missuguse aja vältel on antud lahuses estri kontsentratsioon vähenenud 50% ja 80% võrra?

744. Ammooniumtsüanaadi NH_4CNO moondumisel karbamiidiks $CO(NH_2)_2$ leiti 35° C juures vesilahuses järgmised NH_4CNO kontsentratsioonid:

aeg tundides	0	9,45	27,60	64,63
NH_4CNO konts. mool/*l*	0,200	0,100	0,050	0,025

Leida reaktsiooni järk ja arvutada reaktsiooni kiiruskonstant.

745. Koostada võrrand kiiruskonstandi arvutamiseks metüülatsetaadi katalüütilisele hüdrolüüsile äädikhappe manulusel. Seejuures oletatakse, et reaktsioon toimub vee suure liiaga ja äädikhappe kontsentratsiooni muutus reaktsiooni vältel ei muuda märgatavalt tema dissotsiatsiooniastet.

746. Missugune peab olema vesiniku ja lämmastiku moolarvude suhe selleks, et ammoniaagi sünteesi reaktsiooni kiirus oleks maksimaalne?

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

747. Broommerivaikhappe termilisel lagunemisel 50° C juures broomvesinikhappeks ja broommaleiinhappeks võrdub reaktsiooni kiiruskonstant 0,000260 min^{-1}. Arvutada aeg, mille vältel on lagunenud $\frac{1}{3}$ broommerivaikhappest.

748. Kui näidisülesandes (3) vähendada estri ja hüdroksüüdi kontsentratsioone ühe kümnendikuni nende seal antud väärtusest, missugusteks muutuvad siis vastavad reaktsiooniajad?

749. Näidata järgmiste katseandmete abil, et H_2O_2 lagunemine vesilahuses on esimese järgu reaktsioon.

aeg minutites	0	10	20
ml $KMnO_4$	22,8	13,8	8,25

750. Kaaliumpersulfaat ja kaaliumjodiid reageerivad, eraldades vaba joodi.

$$K_2S_2O_8 + 2KJ \rightarrow 2K_2SO_4 + J_2$$

25 ml reaktsiooni segu, mis oli 0,033 n persulfaadi kui ka jodiidi suhtes, tiitriti teatud aja järel 0,01 n $Na_2S_2O_3$ lahusega. Näidata järgmiste andmete alusel, et reaktsioon on teist järku.

aeg minutites	9	16	32	50
0,01 n $Na_2S_2O_3$ ml	4,52	7,80	14,19	20,05

751. Üks liiter 0,05 n etüülatsetaati segatakse 10° C juures 1 liitri 0,04 n NaOH-ga. Mitu minutit kulub poole estri seebistamiseks, kui reaktsiooni kiiruskonstant võrdub $2{,}38\ \text{min}^{-1}\left(\frac{\text{mool}}{l}\right)^{-1}$

752. Formaldehüüd annab vesinikülihapendiga reageerides sipelghappe.

$$HCHO + H_2O_2 = HCOOH + H_2O$$

Reaktsioon on teist järku. Kui segada H_2O_2 ja HCHO ühemolaarsete lahuste võrdsed hulgad 60° C juures, siis on kahe tunni pärast sipelghappe kontsentratsioon lahuses 0,215 molaarne. Arvutada reaktsiooni kiiruskonstant ja aeg, mille vältel on reageerinud 90% lähteainetest.

753. Kui palju aega kulub eelmise ülesande reaktsiooni puhul 90% lähteainete reageerimiseks, kui lahjendada lähtelahuseid sada korda?

e. Reaktsiooni kiiruse temperatuurolenevus

Temperatuuri tõusul kasvab keemilise reaktsiooni kiirus tunduvalt. Arrhenius leidis katseliselt, et reaktsiooni kiiruskonstandi logaritm oleneb absoluuttemperatuuri pöördväärtusest lineaarselt.

$$\ln k = \frac{A}{T} + B, \qquad (129)$$

kus A ja B on antud reaktsioonile iseloomulikud konstandid.

Konstantide A ja B füüsikalise mõtte selgitamiseks lähtume aktiivsete kokkupõrgete teooriast. Kui reageerivate molekulide kokkupõrgete arv ühes liitris gaasis ühe sekundi vältel võrdub Z_o-ga, siis ainult osa neist kokkupõrkeist lõpeb reaktsiooniga. Kokkupõrganud molekulid reageerivad ainult sel juhul, kui nende summaarne energia ületab teatava piirväärtuse E. Molekulide jaotus energia järgi on antud Maxwell-Boltzmanni seadusega

$$N_E = N_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

kus N_E tähistab molekulide arvu, millel on suurem energia kui E, ja N_o molekulide üldarvu. Analoogiline vahekord kehtib ka energia jaotusele kokkupõrkamisel.

$$Z_E = Z_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

kus Z_E tähistab kokkupõrgete arvu, mille juures molekulide energia on suurem kui E ning Z_o kokkupõrgete üldarvu ühe sekundi vältel. Kui ühes liitris on 1 mool reageerivat gaasi, siis reaktsiooni kiirus võrdub reaktsiooni kiiruskonstandiga k, mis on seotud kokkupõrgete arvuga järgmiselt:

$$k = p \cdot Z_o \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

kus p on tõenäosusfaktor, mis arvestab kokkupõrke efektiivsust olenevalt molekulide ruumilisest asendist kokkupõrke momendil ja teisi tegureid.

Seda võrrandit võime ümber kirjutada järgmiselt:

$$\ln k = \ln p \cdot Z_o - \frac{E}{RT}. \qquad (130)$$

Siit näeme, et Arrheniuse võrrandi (129) konstant B võrdub $\ln pZ_o$-le ja $A = -\frac{E}{R}$.

Energiat E nimetatakse reaktsiooni aktivatsiooni energiaks, mis muutub temperatuuri muutusel vähe. Aktivatsiooni energia sõltub aga suurel määral katalüsaatorist ja lahuses toimuvate reaktsioonide puhul lahustist. Arrheniuse võrrandi konstantide A ja B leidmiseks ning aktivatsiooni energia E arvutamiseks on tarvis teada reaktsiooni kiiruskonstante vähemalt kahe erineva temperatuuri juures.

$$\ln k_1 = B - \frac{E}{RT_1}, \qquad (131)$$

$$\ln k_2 = B - \frac{E}{RT_2}.$$

Asendades R väärtusega 1,987 cal ja minnes üle kümnendlogaritmidele, saame sellest võrrandisüsteemist avaldise E arvutamiseks.

$$E = \frac{4{,}575 \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \qquad (132)$$

Asetades leitud E väärtuse võrrandisse (131), saame arvutada B arvulise väärtuse ja kasutada seda võrrandit reaktsiooni kiiruskonstandi arvutamiseks mis tahes temperatuuri juures.

Näide 1. $CO(CH_2COOH)_2$ lagunemisreaktsioonile vesilahuses on kiiruskonstandi väärtus 10° C juures $k_{10} = 1{,}080 \cdot 10^{-4} sek^{-1}$ ja 60° C juures $k_{60} = 5{,}484 \cdot 10^{-2}$. Leida reaktsiooni aktivatsiooni energia väärtus ja reaktsiooni kiiruskonstant 30° C juures.

Kasutame E arvutamiseks võrrandit:

$$E = \frac{4{,}575 \cdot 2{,}7078 \cdot 94239}{60} = 19\,400 \text{ cal.}$$

Sama võrrandit kasutades arvutame kiiruskonstandi temperatuurile 303° K.

$$\lg k_{303} = \frac{19400 \cdot 20}{4{,}575 \cdot 283 \cdot 303} + \lg 1{,}080 \cdot 10^{-4} = 0{,}992 - 3{,}966 = \bar{3}{,}026.$$

$$k_{303} = 1{,}06 \cdot 10^{-3}.$$

Ligikaudseteks arvutusteks saab kasutada ka reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsienti γ. Kui tähistame k_t-ga reaktsiooni kiiruskonstanti t° C juures ja k_{t+10}-ga sama reaktsiooni kiiruskonstanti temperatuuri (t + 10)° C juures, siis suhet

$$\frac{k(t+10)}{k_t} = \gamma$$

nimetatakse reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendiks. Kui $\gamma < 5$, võib väikestes temperatuurivahemikkudes γ lugeda konstantseks ja kasutada seda $k_{(t+n\cdot 10)}$ ligikaudseks arvutamiseks.

$$\frac{k_{(t+n\cdot 10)}}{k_t} = \gamma^n, \qquad (133)$$

$$k_{(t+n\cdot 10)} = k_t \cdot \gamma^n.$$

n võib olla nii täisarv kui ka murdarv. Enamiku reaktsioonide juures on γ väärtus 2 ja 4 vahel.

Näide 2. Kasutame eelmises näites toodud andmeid ja arvutame reaktsiooni kiiruse temperatuurikoefitsiendi γ ja kiiruskonstandi k_{30}.

Logaritmime võrrandi (133) n=5 puhul.

$$\lg(5{,}480 \cdot 10^{-2}) = 5 \lg \gamma + \lg(1{,}084 \cdot 10^{-4}),$$

$$\lg\gamma = \frac{\lg \frac{5{,}480 \cdot 10^{-2}}{1{,}084 \cdot 10^{-4}}}{5} = 0{,}5407,$$

$\gamma = 3{,}47.$

$\lg k_{30} = 2 \cdot 0{,}5407 + \bar{4}{,}0351 = \bar{3}{,}1165,$

$k_{30} = 1{,}31 \cdot 10^{-3}.$

Saadud väärtus erineb umbes 25% võrra Arrheniuse võrrandi abil saadud väärtusest.

Ülesanded

754. Nitrosüülkloriidi lagunemisreaktsioonile $2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$ leiti järgmised kiiruskonstandid:

150° C	3,65	$\left(\frac{mool}{l}\right)^{-1} \cdot sek^{-1}$
200° C	76,3	„ · „
250° C	1045	„ · „

Arvutada selle reaktsiooni aktivatsioonienergia ning Arrheniuse võrrandi konstandid.

755. Joodvesiniku tekkimisreaktsiooni puhul elementidest kehtib reaktsiooni kiiruskonstandile võrrand

$$\lg k = 12{,}518 + 0{,}5 \lg T - \frac{8720}{T}$$

Arvutada aktiveerimisenergia ja konstant B reaktsioonile 400° C juures. Korrutis 0,5 lg T võtab arvesse kokkupõrgete arvu Z temperatuurolenevust.

756. Arvutada samad suurused nagu eelmises ülesandes 400° C juures, kui kiiruskonstandi temperatuurolenevus avaldub võrrandiga

$$\lg k = 12{,}315 + 0{,}5 \lg T - \frac{9620}{T}$$

757. Arvutada aktivatsioonienergia reaktsioonile

$$NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2} O_2,$$

kui reaktsiooni kiiruskonstant 600° K juures on 83,9 ja 640° K juures 407.

758. Etüülatsetaadi seebistamisel naatriumhüdroksüüdiga võrdub reaktsiooni kiiruskonstant 9,4° C juures 2,37, 14,4° juures 3,204. Arvutada temperatuur, mille juures k=4,50.

ÜLESANNETE VASTUSED

II PEATÜKK

1. 25,9% keedusoola.
2. 23,3% tuhka ja 1,8% väävlit.
3. 35,2 tonni.
4. 77,15% ^{35}Cl ja 22,85% ^{37}Cl.
5. 3,94 kg.
6. 8,8 g.
7. 131,5 kg.
8. 210,4 g.
9. 36 g.
10. a. 14,7%.
    b. 44,7%.
    c. 51,1%.
    d. 62,9%.
    e. 29,2%.
    f. 13,0%.
11. a. 36,8% N, 5,2% H, 42,8% S ja 15,8% C.
    b. 42,5% K, 15,1% Fe, 19,6% C ja 22,8% N.
    c. 12,1% Na, 11,3% B, 71,4% O ja 5,2% H.
12. 0,35 g-aatomit.
13. $\frac{50 \cdot 0{,}63 \cdot 3}{63} + \frac{50 \cdot 0{,}37}{18} = 2{,}5$ g-aatomit.
14. 0,73 vaali.
15. 0,85 mooli.
16. 9,0.
17. 32,7.
18. 35,5.
19. 1 kg.
20. 42 g.
21. 305 g.
22. 0,19 kg.
23. 0,14 g vett ja 0,35 g süsinikdioksüüdi. $2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$.
24. 51,5%.
25. 35%.
26. 4%.
27. 5,1%.
28. 20,9%.
29. 3,7%.
30. 91,4%.
31. 94,3%.
32. 15,7%.
33. 34,2% magneesiumkarbonaati ja 65,8% magneesiumoksüüdi.
34. 27,3% kaltsiumkarbonaati ja 72,7% kaltsiumoksüüdi.
35. 38,7% magneesiumkarbonaati ja 61,3% kaltsiumkarbonaati.
36. 20,4 tonni.
37. 116 tonni.
38. 1468 tonni.
39. 33,6%.
40. 41,8%.
41. 96,7%.
42. 92,0%.
43. 20,6 g.
44. 1,54 tonni.
45. 5,2 kg.
46. 96,5%.
47. 10,1%.
48. 33,8%.
49. 23%.
50. 157,5 g.

III PEATÜKK

51. 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. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$
    h. $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$

52. a. 6.
b. 7.
c. 18.
53. C_6H_6O
54. $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
55. $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ või $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
56. C_2H_6S
57. C_2H_6O
58. $C_4H_{10}SO_4$
59. Si_2H_6
60. Si_3H_8
61. $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
62. $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
63. $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
64. $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
65. $3(Fe, Mn, Mg, Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$

IV PEATÜKK

66. $4HClO_3 + 3H_2S = 4HCl + 3H_2SO_4$
67. $HClO_3 + 5HCl = 3Cl_2 + 3H_2O$
68. $2HNO_2 + H_2S = S + 2NO + 2H_2O$
69. $8HNO_3 + 3H_2S = 3H_2SO_4 + 8NO + 4H_2O$
70. $10HNO_3 + 3J_2 = 6HJO_3 + 10NO + 2H_2O$
71. $2FeCl_3 + 2HJ = 2FeCl_2 + 2HCl + J_2$
72. $As + 5HNO_3 = H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$
73. $3Sb + 5HNO_3 = 3HSbO_3 + 5NO + H_2O$
74. $3C + 4HNO_3 = 3CO_2 + 4NO + 2H_2O$
75. $S + 2H_2SO_4 = 3SO_2 + 2H_2O$
76. $3Zn + KNO_2 + 5KOH = 3K_2ZnO_2 + NH_3 + H_2O$
77. $8Al + 3KNO_3 + 21KOH = 8K_3AlO_3 + 3NH_3 + 6H_2O$
78. $6Hg + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Hg_2SO_4 + 2NO + 4H_2O$
79. $8Al + 3KClO_4 + 12H_2SO_4 = 3KCl + 4Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O$
80. $2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5HNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$
81. $5KJ + KJO_3 + 6HCl = 3J_2 + 6KCl + 3H_2O$
82. $2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2SnO_2 + 6NaOH = 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 6NaNO_3 + 3H_2O$
83. $2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$
84. $2NaJ + PbO_2 + 2H_2SO_4 = J_2 + PbSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$
85. $2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$
86. $2KMnO_4 + 5K_2S + 8H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$
87. $3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$
88. $MnSO_4 + 2K_2CO_3 + 2KNO_3 = K_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2CO_2 + K_2SO_4$
89. $2NH_4Cl + 3Cl_2 = N_2 + 8HCl$
90. $2NH_3 + 3Br_2 + 6NaOH = N_2 + 6NaBr + 6H_2O$
91. $3Sb + 5HNO_3 + 15HCl = 3SbCl_5 + 5NO + 10H_2O$
92. $3CoS + 2HNO_3 + 6HCl = 3CoCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$
93. $3NiS + KClO_3 + 6HCl = 3NiCl_2 + KCl + 3S + 3H_2O$
94. $3U_3O_8 + 2HNO_3 + 18HCl = 9UO_2Cl_2 + 2NO + 10H_2O$
95. $2As + 5KNO_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AsO_4 + 5KNO_2 + 3CO_2$
96. $Fe_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2FeO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$
97. $As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$
98. $5Sb_2(SO_4)_3 + 4KMnO_4 + 24H_2O = 10H_3SbO_4 + 2K_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 4MnSO_4$
99. $6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$
100. $6FeSO_4 + KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + KCl + 3H_2O$
101. $MoS_3 + 6HNO_3 = MoO_3 + 3S + 6NO_2 + 3H_2O$
102. $3Sn + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2SnCl_6 + 4NO + 8H_2O$
103. $SnS + 5NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = Na_2SnO_3 + 5NaNO_2 + 2CO_2 + Na_2SO_4$

104. $Cr_2(SO_4)_3+3NaNO_3+5Na_2CO_3=2Na_2CrO_4+3NaNO_2+5CO_2+3Na_2SO_4$
105. $Cr_2O_3+3NaNO_3+2Na_2CO_3=2Na_2CrO_4+3NaNO_2+2CO_2$
106. $3Si+4HNO_3+18HF=3H_2SiF_6+4NO+8H_2O$
107. $2SO_2+6SnCl_2+18HCl=SnS_2+5H_2SnCl_6+4H_2O$
108. $2KMnO_4+10KCl+8H_2SO_4=2MnSO_4+5Cl_2+6K_2SO_4+8H_2O$
109. $K_2Cr_2O_7+3SO_2+H_2SO_4=2KCr(SO_4)_2+H_2O$
110. $K_2Cr_2O_7+3SnCl_2+14HCl=3SnCl_4+2CrCl_3+2KCl+7H_2O$
111. $K_2Cr_2O_7+3H_2S+4H_2SO_4=3S+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$
112. $K_2Cr_2O_7+3KNO_2+8HNO_3=5KNO_3+2Cr(NO_3)_3+4H_2O$
113. $MnO_2+Br_2+4KOH=K_2MnO_4+2KBr+2H_2O$
114. $2NaCrO_2+3Cl_2+8NaOH=2Na_2CrO_4+6NaCl+4H_2O$
115. $Bi_2O_3+2Br_2+6KOH=2KBiO_3+4KBr+3H_2O$
116. $2KJ+2KNO_2+2H_2SO_4=J_2+2NO+2K_2SO_4+2H_2O$
117. $Cr_2(SO_4)_3+6K_3Fe(CN)_6+16KOH=2K_2CrO_4+6K_4Fe(CN)_6+3K_2SO_4+8H_2O$
118. $2SnO_2+2Na_2CO_3+9S=2Na_2SnS_3+3SO_2+2CO_2$
119. $As_2S_3+14NaNO_3+6Na_2CO_3=2Na_3AsO_4+14NaNO_2+6CO_2+3Na_2SO_4$
120. $SO_2+J_2+2H_2O=H_2SO_4+2HJ$
121. $S+3Br_2+4H_2O=H_2SO_4+6HBr$
122. $3P+5HNO_3+2H_2O=3H_3PO_4+5NO$
123. $HClO_4+4SO_2+4H_2O=HCl+4H_2SO_4$
124. $As_2O_3+2HNO_3+2H_2O=2H_3AsO_4+N_2O_3$
125. $As_2O_3+2J_2+5H_2O=2H_3AsO_4+4HJ$
126. $KJ+3Br_2+3H_2O=HJO_3+KBr+5HBr$
127. $J_2+5Cl_2+6H_2O=2HJO_3+10HCl$
128. $3SO_2+2HNO_3+2H_2O=3H_2SO_4+2NO$
129. $2P+5Br_2+8H_2O=2H_3PO_4+10HBr$
130. $2KMnO_4+5SO_2+2H_2O=2MnSO_4+2H_2SO_4+K_2SO_4$
131. $2KMnO_4+3MnSO_4+2H_2O=5MnO_2+K_2SO_4+2H_2SO_4$
132. $2CrCl_3+3Cl_2+4H_2O=2CrO_2Cl_2+8HCl$
133. $VOCl_2+FeCl_3+H_2O=VO_2Cl+FeCl_2+2HCl$
134. $6VOSO_4+2HNO_3+2H_2O=3(VO_2)_2SO_4+2NO+3H_2SO_4$
135. $10VOSO_4+2KMnO_4+22H_2O=10H_3VO_4+2MnSO_4+K_2SO_4+7H_2SO_4$
136. $6VOSO_4+K_2Cr_2O_7+11H_2O=6H_3VO_4+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+2H_2SO_4$
137. $5U(SO_4)_2+2KMnO_4+2H_2O=5UO_2SO_4+2MnSO_4+H_2SO_4+2KHSO_4$
138. $Cr_2(SO_4)_3+2KMnO_4+5H_2O=H_2Cr_2O_7+K_2SO_4+2H_2MnO_3+2H_2SO_4$
139. $3SnS_2+4HNO_3+H_2O=3H_2SnO_3+4NO+6S$
140. $3As_2S_5+10HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+10NO+15S$
141. $3As_2S_5+40HNO_3+4H_2O=6H_3AsO_4+40NO+15H_2SO_4$
142. $6AgSCN+16HNO_3+4H_2O=3Ag_2SO_4+3(NH_4)_2SO_4+6CO_2+16NO$
143. $Fe+4HNO_3=Fe(NO_3)_3+NO+2H_2O$
144. $U+4HNO_3=UO_2(NO_3)_2+2NO+2H_2O$
145. $3Ag+4HNO_3=3AgNO_3+NO+2H_2O$
146. $3Hg+8HNO_3=3Hg(NO_3)_2+2NO+4H_2O$
147. $Cr_4C_3+20HNO_3=4Cr(NO_3)_3+8NO+3CO_2+10H_2O$
148. $3Fe_3P+41HNO_3=9Fe(NO_3)_3+3H_3PO_4+14NO+16H_2O$
149. $4Zn+10HNO_3=4Zn(NO_3)_2+N_2O+5H_2O$
150. $6KJ+8HNO_3=3J_2+2NO+6KNO_3+4H_2O$
151. $3Cu_2O+14HNO_3=6Cu(NO_3)_2+2NO+7H_2O$
152. $2CrO_3+12HCl=2CrCl_3+3Cl_2+6H_2O$
153. $MnO_2+4HCl=MnCl_2+Cl_2+2H_2O$
154. $2KMnO_4+16HCl=2KCl+2MnCl_2+5Cl_2+8H_2O$
155. $Cu+2H_2SO_4=CuSO_4+SO_2+2H_2O$
156. $4Zn+5H_2SO_4=4ZnSO_4+H_2S+4H_2O$
157. $2Al+6H_2SO_4=Al_2(SO_4)_3+3SO_2+6H_2O$
158. $4Be+10HNO_3=4Be(NO_3)_2+NH_4NO_3+3H_2O$
159. $8Al+30HNO_3=8Al(NO_3)_3+3NH_4NO_3+9H_2O$

160. $3Fe(NO_3)_2+4HNO_3=3Fe(NO_3)_3+NO+2H_2O$
161. $3Ag_2S+8HNO_3=6AgNO_3+3S+2NO+4H_2O$
162. $3PbS+8HNO_3=3Pb(NO_3)_2+3S+2NO+4H_2O$
163. $3Cu_2S+16HNO_3=6Cu(NO_3)_2+3S+4NO+8H_2O$
164. $3UO_2+8HNO_3=3UO_2(NO_3)_2+2NO+4H_2O$
165. $3U_3O_8+20HNO_3=9UO_2(NO_3)_2+2NO+10H_2O$
166. $Bi_2O_5+10HCl=2BiCl_3+2Cl_2+5H_2O$
167. $2NaVO_3+8HCl=2VOCl_2+Cl_2+2NaCl+4H_2O$
168. $2CuJ_2=2CuJ+J_2$
169. $6HClO_3=Cl_2O+4HClO_4+H_2O$
170. $Sb_2S_5+6HCl=2SbCl_3+2S+3H_2S$
171. $4Fe(OH)_2+O_2+2H_2O=4Fe(OH)_3$
172. $PbS+4H_2O_2=PbSO_4+4H_2O$
173. $2NaCrO_2+3H_2O_2+2NaOH=2Na_2CrO_4+4H_2O$
174. $2NaVO_3+2H_2O_2+H_2SO_4=2HVO_4+Na_2SO_4+2H_2O$
175. $(VO)_2(SO_4)_3+2H_2O_2=(VO_2)_2(SO_4)_3+2H_2O$
176. $(NH_4)_2Cr_2O_7+5H_2O_2+H_2SO_4=H_2Cr_2O_{12}+(NH_4)_2SO_4+5H_2O$
177. $3SnS+3H_2O_2+6NaOH=Na_2SnS_3+2Na_2Sn(OH)_6$
178. $As_2S_3+12NH_4OH+14H_2O_2=2(NH_4)_3AsO_4+3(NH_4)_2SO_4+20H_2O$
179. $H_2MnO_3+H_2O_2+2HNO_3=Mn(NO_3)_2+O_2+3H_2O$
180. $PbO_2+2HNO_3+H_2O_2=Pb(NO_3)_2+O_2+2H_2O$
181. $2B+3Na_2O_2=2NaBO_2+2Na_2O$
182. $Bi_2O_3+2Na_2O_2=2NaBiO_3+Na_2O$
183. $2Na_2S_2O_3+J_2=Na_2S_4O_6+2NaJ$
184. $2As+5NaOCl+3H_2O=5NaCl+2H_3AsO_4$
185. $2Cr(OH)_3+3NaOCl+2Na_2CO_3=2Na_2CrO_4+2CO_2+3NaCl+3H_2O$
186. $2Ni(OH)_2+NaOCl+H_2O=2Ni(OH)_3+NaCl$
187. $Br_2+5HOCl+H_2O=2HBrO_3+5HCl$
188. $Cr_2(SO_4)_3+3(NH_4)_2S_2O_8+7H_2O=(NH_4)_2Cr_2O_7+2(NH_4)_2SO_4+7H_2SO_4$
189. $2H_2MnO_3+3K_2S_2O_8+2H_2O=2HMnO_4+3K_2SO_4+3H_2SO_4$
190. $2KMnO_4+5H_2C_2O_4+3H_2SO_4=2MnSO_4+K_2SO_4+10CO_2+8H_2O$
191. $K_2Cr_2O_7+3CH_3CH_2OH+4H_2SO_4=Cr_2(SO_4)_3+3CH_3CHO+K_2SO_4+7H_2O$
192. $3FeS+12HNO_3=Fe(NO_3)_3+Fe_2(SO_4)_3+9NO+6H_2O$
193. $2K_3Co(NO_2)_6+14KJ+24HCl=20KCl+2CoCl_2+12NO+7J_2+12H_2O$
194. $5K_3Co(NO_2)_6+11KMnO_4+16H_2SO_4=5CoSO_4+26KNO_3+4HNO_3+11MnSO_4+14H_2O$
195. $5U(SO_4)_2+2KMnO_4+2H_2O=2KHSO_4+2MnSO_4+H_2SO_4+5UO_2SO_4$
196. $5Mo_2O_3+6KMnO_4+9H_2SO_4=10MoO_3+3K_2SO_4+6MnSO_4+9H_2O$
197. $Mo_{24}O_{37}+14KMnO_4+21H_2SO_4=24MoO_3+7K_2SO_4+14MnSO_4+21H_2O$
198. $2Mn(NO_3)_2+5NaBiO_3+16HNO_3=5NaNO_3+5Bi(NO_3)_3+2HMnO_4+7H_2O$
199. $MnO_2+H_2C_2O_4+H_2SO_4=MnSO_4+2CO_2+2H_2O$
200. $2Mn(NO_3)_2+5(NH_4)_2S_2O_8+8H_2O=2HMnO_4+5(NH_4)_2SO_4+4HNO_3+5H_2SO_4$
201. $Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2+5C=2P+3CaSiO_3+5CO$

202. *Lahend* a. Koostame kaks võrrandit. Esimeses võrrandis tekib peale tsinknitraadi N_2O ja teises võrrandis NO. Järgnevalt muudame võrrandi koefitsiente selliselt, et N_2O moolid suhtuksid NO moolidesse nagu 5 : 3.

$$\begin{array}{lll} 4Zn+10HNO_3=4Zn(NO_3)_2+N_2O+5H_2O & \mid \cdot 10 \\ 3Zn+8HNO_3=3Zn(NO_3)_2+2NO+4H_2O & \mid \cdot 3 \\ \hline 40Zn+100HNO_3=40Zn(NO_3)_2+10N_2O+50H_2O \\ 9Zn+24HNO_3=9Zn(NO_3)_2+6NO+12H_2O \\ \hline 49Zn+124HNO_3=49Zn(NO_3)_2+10N_2O+6NO+62H_2O \end{array}$$

Lahend b. Kirjutame reaktsioonil tekkinud lämmastikoksüüdid N_2O ja NO samas moolvahekorras nagu nad on ülesandes antud.

$$Zn + HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 5N_2O \cdot 3NO$$

$\overset{0}{Zn} - 2e^- = \overset{+2}{Zn}$	49
$\overset{+5}{13N} + 49e^- = \overset{+1}{5N_2O} \cdot \overset{+2}{3NO}$	2

Elektronide arvust näeme, et reaktsiooni peab astuma 49 g-aatomit tsinki ja 26 mooli lämmastikhapet redoksprotsessi seisukohast. Peale selle kulub lämmastikhapet veel tsink-ioonide sidumiseks $49 \cdot 2 = 98$ mooli. Kokku kulub lämmastikhapet $26 + 98 = 124$ mooli. Seega reaktsiooni võrrand lõplikul kujul on:

$$49Zn + 124HNO_3 = 49Zn(NO_3)_2 + 10N_2O + 6NO + 62H_2O$$

203. *Lahend* 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.

$$\begin{array}{rl} 3Sn + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO & \cdot 3 \\ Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 + 4NO_2 + H_2O & \cdot 8 \\ 9Sn + 12HNO_3 + 3H_2O = 9H_2SnO_3 + 12NO & \\ 8Sn + 32HNO_3 = 8H_2SnO_3 + 32NO_2 + 8H_2O & \end{array}$$

$$17Sn + 44HNO_3 = 17H_2SnO_3 + 12NO + 32NO_2 + 5H_2O$$

Lahend b. Kirjutame reaktsioonil tekkinud NO ja NO_2 samas mahu-(mool) vahekorras nagu ülesandes antud:

$$Sn + HNO_3 = H_2SnO_3 + 3NO \cdot 8NO_2$$

$\overset{0}{Sn} - 4e^- = \overset{+4}{Sn}$	17
$\overset{+5}{11N} + 17e^- = \overset{+2}{3NO} \cdot \overset{+4}{8NO_2}$	4

Elektronide arvutusest näeme, et reaktsiooni peab astuma 17 g-aatomit tina ja 44 mooli lämmastikhapet. Seega reaktsiooni võrrand lõplikul kujul on:

$$17Sn + 44HNO_3 = 17H_2SnO_3 + 12NO + 32NO_2 + 5H_2O$$

204. $2NO_2^- + 2J^- + 4H^+ = J_2 + 2NO + 2H_2O$

205. $S^{2-} + J_2 = S + 2J^-$

206. $Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$

207. $3Ti^{4+} + Al = 3Ti^{3+} + Al^{3+}$

208. $SbCl_6^- + 2J^- = Sb^{3+} + J_2 + 6Cl^-$

209. $2Br^- + S_2O_8^{2-} = Br_2 + 2SO_4^{2-}$

210. $Sn^{2+} + 2Hg^{2+} = Sn^{4+} + 2Hg^+$

211. $2Cu^{2+} + 2J^- = 2Cu^+ + J_2$

212. $2Sb^{5+} + 5Fe = 2Sb + 5Fe^{2+}$

213. $2Fe(CN)_6^{4-} + J_2 = 2Fe(CN)_6^{3-} + 2J^-$

214. $Au^{3+} + 3Fe^{2+} = Au + 3Fe^{3+}$

215. $JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O$

216. $2Cr^{3+} + 3BiO_3^- + 4H^+ = Cr_2O_7^{2-} + 3Bi^{3+} + 2H_2O$

217. $Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$

218. $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$

219. $Cr_2O_7^{2-} + 3S^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3S + 7H_2O$

220. $2VO_2^+ + HS^- + 3H^+ = 2VO^{2+} + S + 2H_2O$

221. $2VO_3^- + SO_2 + 4H^+ = 2VO^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$

222. $2Fe^{2+} + PbO_2 + 4H^+ = 2Fe^{3+} + Pb^{2+} + 2H_2O$

223. $3Sb^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ = 3SbO_2^+ + 2Cr^{3+} + H_2O$

224. $3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

225. $ClO_3^- + 3Zn + 6H^+ = Cl^- + 3Zn^{2+} + 3H_2O$

226. $AsO_4^{3-} + 2J^- + 2H^+ = AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O$

227. $AsO_4^{3-} + S^{2-} + 2H^+ = AsO_3^{3-} + S + H_2O$

228. $AsO_3^{3-} + 3Zn + 9H^+ = AsH_3 + 3Zn^{2+} + 3H_2O$

229. $SO_4^{2-} + 4Zn + 8H^+ = S^{2-} + 4Zn^{2+} + 4H_2O$

230. $3Cu + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 2NO + 4H_2O$

231. $H_2Sb_2O_7^{2-} + 4J^- + 12H^+ = 2Sb^{3+} + 2J_2 + 7H_2O$

232. $2MnO_4^- + 5Sb^{3+} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Sb^{5+} + 8H_2O$

233. $2VO_3^- + 2J^- + 12H^+ = 2V^{4+} + J_2 + 6H_2O$

234. $3Zn + 2MoO_4^{2-} + 16H^+ = 3Zn^{2+} + 2Mo^{3+} + 8H_2O$

235. $5Fe(CN)_6^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+} + 4H_2O$

236. $3CuS + 2NO_3^- + 8H^+ = 3Cu^{2+} + 3S + 2NO + 4H_2O$

237. $2HS^- + SO_3^{2-} + 4H^+ = 3S + 3H_2O$

238. $3U_3O_8 + 2NO_3^- + 20H^+ = 9UO_2^{2+} + 2NO + 10H_2O$

239. $2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$

240. $Pb_3O_4 + 2Cl^- + 8H^+ = 3Pb^{2+} + Cl_2 + 4H_2O$

241. $2TiO_3^{2-} + Zn + 12H^+ = 2Ti^{3+} + Zn^{2+} + 6H_2O$

242. $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- = 5MnO_2 + 2H_2O$

243. $2MnO_4^- + 5U^{4+} + 4OH^- = 2Mn^{2+} + 5UO_2^{2+} + 2H_2O$

244. $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- = H_2MnO_3 + H_2O$

245. $2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH^- = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$

246. $2Cr^{3+} + 3Br_2 + 16OH^- = 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 8H_2O$

247. $2MnO_4^- + HCHO + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + HCOOH + H_2O$

248. $S_3O_6^{2-} + 4Cl_2 + 12OH^- = 3SO_4^{2-} + 8Cl^- + 6H_2O$

249. $S_4O_6^{2-} + 7Cl_2 + 20OH^- = 4SO_4^{2-} + 14Cl^- + 10H_2O$

250. $S_5O_6^{2-} + 10Cl_2 + 28OH^- = 5SO_4^{2-} + 20Cl^- + 14H_2O$

251. $S_6O_6^{2-} + 13Cl_2 + 36OH^- = 6SO_4^{2-} + 26Cl^- + 18H_2O$

252. $S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 10OH^- = 2SO_4^{2-} + 8Cl^- + 5H_2O$

253. $S_2O_6^{2-} + Br_2 + 4OH^- = 2SO_4^{2-} + 2Br^- + 2H_2O$

254. $2Bi^{3+} + 3SnO_2^{2-} + 6OH^- = 2Bi + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$

255. $2Mn^{2+} + 5BiO_3^- + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 7H_2O$

256. $PbO_2 + H_2O_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + O_2 + 2H_2O$

257. $2Au^{3+} + 3H_2O_2 + 6OH^- = 2Au + 3O_2 + 6H_2O$

258. $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O_2 + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3O_2 + 7H_2O$

259. $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$

260. $2Fe(CN)_6^{3-} + H_2O_2 + 2OH^- = 2Fe(CN)_6^{4-} + O_2 + 2H_2O$

261. $2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$

262. $UO_2^{2+} + C_2H_5OH + 2H^+ = U^{4+} + CH_3CHO + 2H_2O$

263. $2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$

264. $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$

265. $5Mn^{2+} + 2ClO_3^- + 4H_2O = 5MnO_2 + Cl_2 + 8H^+$

266. $J_2 + HSO_3^- + H_2O = 2J^- + SO_4^{2-} + 3H^+$

267. $S^{2-} + 4Cl_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8Cl^- + 8H^+$

268. $4Zn + NO_3^- + 7OH^- = NH_3 + 4ZnO_2^{2-} + 2H_2O$

269. $8Al + 3NO_3^- + 5OH^- + 2H_2O = 3NH_3 + 8AlO_2^-$

270. $ClO_3^- + 3SO_3^{2-} = Cl^- + 3SO_4^{2-}$

271. $ClO_3^- + 3NO_2^- = Cl^- + 3NO_3^-$

272. $NH_4^+ + NO_2^- = N_2 + 2H_2O$

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. $As_2S_3 + 28NO_3^- + 16H^+ = 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 28NC_2 + 8H_2O$

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. $5S_3O_6^{2-} + 8MnO_4^- + 4H^+ = 8Mn^{2+} + 15SO_4^{2-} + 2H_2O$

281. $3S_4O_6^{2-} + 14MnO_4^- + 4OH^- = 12SO_4^{2-} + 14MnO_2 + 2H_2O$

282. $3S_6O_6^{2-} + 26MnO_4^- + 4OH^- = 18SO_4^{2-} + 26MnO_2 + 2H_2O$

283. $2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

284. $J_2 + 2OH^- = J^- + JO^- + H_2O$

285. $2MnO^{2+} + 3JO_4^- + 3H_2O = 2MnO_4^- + 3JO_3^- + 6H^+$

286. $BrO_3^- + 6Cu^+ + 6H^+ = Br^- + 6Cu^{2+} + 3H_2O$

287. $3UO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 3UO_2^{2+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

288. $2MnO_4^- + 10J^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5J_2 + 8H_2O$

289. $H_2O_2 + 2J^- + 2H^+ = J_2 + 2H_2O$

V PEATÜKK

290. 0,34 mooli.
291. 95,2 g.
292. 0,42 mooli.
293. 16,1 g.
294. 372 g.
295. 25,8 g.
296. 2,56 kg.
297. 31,3 tonni.
298. 63,3 g fosforit ja 367 ml lämmastikhapet.
299. 63,1 kg soodat, 10,7 kg vett ja 40,9 kg süsinikdioksüüdi.
300. 83,6 g naatriumkloriidi ja 116,8 g väävelhapet.

301. 15,6 g vaske ja 56,6 g väävelhapet.
302. 3,3 kg mangaandioksüüdi ja 26,4 kg soolhapet.
303. 11,2 g magneesiumoksüüdi, 72,2 g soolhapet ja 36,6 g vett.
304. 85,5 g soolhapet, 50,1 g tina ja 65,3 g vett.
305. 15,9%.
306. 8,7 g kaaliumi ja 41,5 g vett.
307. 87,2 g.
308. 139 g naatriumhüdroksüüdi ja 1,47 kg seepi.
309. 0,6%.
310. 76,8%.
311. 6,3 ml. $(2Fe^{2+} + Br_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Br^-)$
312. 0,04 ml. $(3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O)$
313. 15,4 g.
314. 3,7 ml.
315. 88,3%.
316. 86,0%.
317. 88,4%.
318. 92,6%.
319. 86,6%.
320. 0,38 g raud(II)sulfiidi ja 0,83 g soolhapet.
321. 1,5%.
322. 64%.
323. Tsinkkloriidi tekib 33,4 g. Lahuses on 51,4% tsinkkloriidi.
324. 77,4 g.
325. 26,9 g.
326. 70,2 g.
327. 53,1 g.

VI PEATÜKK

328. 309° C.
329. 1727 torri.
330. 1,85 *l*.
331. Maht 4,21 liitrit ja kaal 15,8 grammi.
332. 214 g.
333. Üks liiter hapnikku kaalub 1,429 g. Üks liiter neooni kaalub 0,901 g. Neoon nagu teisedki väärisgaasid on üheaatomiline.
334. Lämmastiku maht on 60,3 liitrit ja kaal 98 g.
335. 24,8 g.
336. 0,039 g.
337. 64,0.
338. Molekulkaal on 78 ja valem $(CH)_6$.
339. 39,4.
340. $M = \frac{d \cdot 0{,}082(273+c) \cdot 1000}{a \cdot b}$ või
$M = \frac{d \cdot 1000(273+c) \cdot 22{,}4}{a \cdot 273 \cdot b}$.
341. Üldrõhk on 617 torri. Vesiniku osarõhk on 206 torri.
342. 0,74 g.
343. 0,74 l.
344. 3,46 g.
345. 2,4 mg.
346. 2590 m^3.
347. 2,45 korda.
348. 0,33.
349. J_2 ja J osarõhk on 0,5 atm.
350. 800° C juures 5%,
1000° C „ 18%,
1200° C „ 47%,
1600° C „ 94%.
351. 0,48.
352. 0,16.
353. 0,035.

354. 0,64 g.
355. 182 kg.
356. 33,6 liitrit.
357. 16,1 liitrit.
358. 213 g.
359. 70,9 liitrit.
360. 3,54 liitrit.
361. 0,79 liitrit.
362. 24,1 liitrit.
363. 2,65 liitrit.
364. 4786 cm^3
365. 15,9 liitrit.
366. Tina 51,2% ja tsinki 48,8%.
367. 27 4 liitrit.
368. 10,55 g.
369. 5,7 liitrit.
370. 0 88 liitrit.
371. 8,09 liitrit.
372. 441 g.
373. 101 m^3.
374. 5 37 liitrit.
375. 1,83 m^3.
376. 5,96 m^3.
377. 1,51 liitrit.

378. Üldmaht on 34,7 liitrit, milles mahuliselt on 92,3% väävelvesinikku ja 7,7% vesinikku ning kaaluliselt 99,5% väävelvesinikku ja 0,5% vesinikku.

379. 95,5%.
380. 0,25%.
381. 95,4%.
382. 94,3%.
383. 93,8%.
384. Kaltsiumkarbonaati on 97,6% ja magneesiumkarbonaati 2,4%.
385. Väävelhappe kaal on $\frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot 98,1}{293 \cdot 760 \cdot 22,4} = 8,21$ g, lahuse kaal on $50 + \frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot 80,1}{293 \cdot 760 \cdot 22,4} = 56,71$ g. Tekkinud väävelhape on 14,5%-line.
386. 120 liitrit.
387. 130 g.
388. 71,4 g.
389. Väävelhapet saab 178 g ja vett on vaja lisada 112,6 g.
390. 89,1.
391. 2.
392. 11.
393. 94,6%.
394. 73,4%.
395. 13,3%.
396. Maht on 120 cm^3 ja kaal 0,24 g.
397. 2,5 l atsetüleeni ja 31,25 l õhku.
398. a. 45 liitrit.
b. 63 liitrit.
399. 2,93 m^3.
400. Süsinikdioksüüdi 15,6%,
vääveldioksüüdi 0,5%,
hapnikku 4,4%,
lämmastikku 79,5%.
401. a. $\left[\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + e\left(n + \frac{m}{4}\right) + f \cdot \frac{3}{2} - h\right] \frac{k \cdot 100}{100 \cdot i}$ m^3

b. $(b+c+e \cdot n+f+g+d)\ \frac{k}{100} + \left[\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + e\left(n + \frac{m}{4}\right) + f \cdot \frac{3}{2} - h\right] \frac{k(100-i)}{100 \cdot i}$ m^3.

402. a. 1517 m³ õhku.
b. Suitsugaasi üldmaht on 3923 m³ ja sisaldab mahuliselt:
süsinikdioksüüdi 16,5%,
veeauru 7,9%,
vääveldioksüüdi 0,2% ja
lämmastikku 75,4%.

403. Süsinikdioksüüdi saab 1064 m³ ja veeauru 1222 m³.

404. Suitsugaasi üldmaht on 34,3 m³ ja sisaldab mahuliselt:
süsinikdioksüüdi 9,36%,
vääveldioksüüdi 0,02%,
lämmastikku 81,57% ja
hapnikku 9,05%.

405. 1,48.

406. 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. $\left[\left(\frac{a}{C}+\frac{b}{H_2}+\frac{c}{S}+\frac{d}{N_2}+\frac{f}{H_2O}\right)\frac{k\cdot 22{,}4}{100}+\right.$

$\left.+\left(\frac{a}{C}+\frac{b}{H_2\cdot 2}+\frac{c}{S}-\frac{e}{O_2}\right)\frac{k\cdot 22{,}4\cdot 100(100-i)}{100\cdot i\cdot 100}\right]\frac{(273+t)}{273}$ m³.

407. 0,79 m³.

408. Suitsugaas sisaldab mahuliselt 15,8% süsinikdioksüüdi ja 84,2% lämmastikku ning kaaluliselt 22,8% süsinikdioksüüdi ja 77,2% lämmastikku.

409. $C_aH_bO_cN_dS_e+\left(a+\frac{b}{4}+e-\frac{c}{2}\right)O_2=aCO_2+\frac{b}{2}H_2O+\frac{d}{2}N_2+eSO_2$

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.

410. 2,71 g.
411. 6,39 g.
412. 12,3 m³.
413. 828 torri; suhteline tihedus vesiniku suhtes on 20,8.
414. $C_4S_4N_4Cl_2$.
415. 941 torri.
416. Mahuprotsentides on: lämmastikku 7,8%,
vesinikku 23,3%,
ammoniaaki 68.9%.
Kaaluprotsentides on: lämmastikku 15,2%,
vesinikku 3,2%,
ammoniaaki 81,6%.
417. Osooni on mahuliselt 2,9% ja kaaluliselt 4,3%.
418. Vesinikku on mahuliselt 21,3% ja kaaluliselt 1,66%.
419. Atsetüleeni 5,26%,
hapnikku 18,95% ja
lämmastikku 75,79%.
420. 737,5 torri.

421. 79.
422. 14.
423. Ekvivalentkaal on 69,68, valents 3 ja aatomkaal 209,0.
424. 200,6.
425. 65,4.
426. Ekvivalentkaal 31,78 ja aatomkaal 63,6.
427. Metalli ekvivalentkaalud on 59,4 ja 29,7; valentsid 2 ja 4 ning aatomkaal 118,8.
428. Empiiriline valem on $MF_3 \cdot H_2O$ ja metalli aatomkaal 27.
429. 207,2.
430. Räänikloriidi valem on $SiCl_4$ ja räni aatomkaal 27,9.
431. 52.

IX PEATÜKK

432. 1,96 kaaluprotsenti.
Molaarsus, molaalsus ja normaalsus on 0,548
433. 19,5 g.
434. 81,7 kg.
435. 1,24 m^3.
436. 33,4%.
437. 31,6%.
438. 0,125 n.
439. 58,5 g.
440. 3 g.
441. 0,98 liitrit.
442. 51,1 ml.
443. 2,77 n.
444. 2,18 n.
445. 9,1%.
446. 9,5%.
447. Naatriumhüdroksüüdi lahust 12,3 ml ja 487,7 ml vett.
448. 11,8 kaaluprotsenti; 1,29 molaarne; 1,36 molaalne; 2,59 normaalne; moolmurd on 0,024; mooliprotsent on 2,4.
449. Väävelhapet 6,01 g, vääveltrioksüüdi 4,90 g ja väävlit 1,96 g.
450. 8,5 g.
451. 4,9%; 1,48 g-iooni/*l*.
452. Kaaluprotsent $\frac{a \cdot 100}{a+b}$,

molaarsus $\frac{a \cdot 1000}{M\left(\frac{a+b}{d}\right)}$,

molaalsus $\frac{a \cdot 1000}{M \cdot b}$,

mooliprotsent $\frac{\frac{a}{M} \cdot 100}{\frac{a}{M} + \frac{b}{H_2O}}$.

453. 0,03%.
454. 11,36 g.
455. $\frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot H_2SO_4 \cdot 100}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4\left(75 + \frac{2 \cdot 273 \cdot 765 \cdot SO_3}{293 \cdot 760 \cdot 22{,}4}\right)} = 10\%$.
456. 1,94 liitrit.
457. 0,026.
458. 19,1%.
459. 327 g.
460. 950 g.
461. 20% lämmastikhapet 2,6 kg ja 63% lämmastikhapet 1,4 kg.

462. 19,1 liitrit.
463. 100 g.
464. 1,77 kg.
465. 31%.
466. 0,60 liitrini.
467. 3,33 liitrit.
468. 54 ml.
469. 352 ml.
470. 0,5 n lahust on vaja võtta 0,5 liitrit ja 0,1 n lahust 1,5 liitrit.
471. 1,06 liitrit.
472. Segu sisaldab 46,6 g lämmastikhapet. Vett tuleb lisada 856 g.
473. 15 ml.
474. 0,068 n.
475. 1,8 liitrit; 3,3 g.
476. 2,42 g.
477. 17,55 g.
478. 50%-list oleumi on vaja võtta 1,41 kg ja vett 0,09 kg.
479. 35,5 g.
480. 952 g.
481. 60%-list oleumi on vaja võtta 0,465 kg ja vett 0,035 kg.
482. 36%.
483. 50%-list oleumi 4,7 kg ja 18%-list väävelhapet 0,3 kg.
484. 45%-list oleumi 0,73 kg ja 12%-list oleumi 2,27 kg.
485. 22%.

X PEATÜKK

486. a. 6,18 n.
b. 36,8 n.
c. 1,64 n.
487. Hõbenitraati tuleb võtta 5,1 g. Lahus sisaldab hõbedat 3,24 g.
488. 0,122 n.
489. 0,123 n. Lahust tuleb lahjendada 492 ml-ni.
490. 0,028 n.
491. 0,029 n.
492. 0,021 n.
493. 0,139 n.
494. 0,193 n.
495. 0,202 n.
496. 457 ml-ni.
497. 11,2 ml.
498. 9,5 ml.
499. 152 *l*.
500. 46.
501. 150.
502. 8,3 liitrit.
503. 1,6 liitrit.
504. 0,34 g.
505. 89,6 cm^3.
506. 3,12 millivaali/*l*; 0,0874 mg/*l*.
507. 8,1%.
508. 15,0%.
509. 97,0%.
510. 80,8%.

511. $$\frac{7{,}5 \cdot 1{,}18 \cdot \mathbf{36} \cdot \frac{1}{2}\,Na_2CO_3 \cdot 1000 \cdot 50 \cdot 4}{100 \cdot HCl \cdot 850 \cdot 1000} = 1{,}088 \text{ g.}$$

512. 62,6%.
513. 63,4%.
514. 41,9%.
515. 2,6%.
516. 6%.
517. 74%.
518. Liiv sisaldab raud(III)-oksüüdi 0,67% ja alumiiniumoksüüdi 0,42%

519. 48%.
520. 87,4%.
521. 4,6%.
522. 93,8%; 0,36*l*.
523. 0,07%.
524. $O_3+2KJ+2HCl \rightarrow J_2+O_2+2KCl+H_2O$

$$\frac{47,3 \cdot 0,2330 \cdot 11,2 \cdot 100}{1000 \cdot 5} = 2,5\%.$$

525. Etüülalkoholi mahuprotsent on 0,56% ja kaal 0,012 g.
526. 0,037%.
527. 48,2% naatriumkloriidi ja 51,8% kaaliumkloriidi.
528. 94%.
529. 3,1%.
530. 3,5%.

531. $$\frac{18,6 \cdot 1,2601 \cdot 1000 \cdot \frac{1}{2}\,As \cdot 100}{1000 \cdot \frac{1}{6}\,KBrO_3 \cdot 500 \cdot 8,3010} = 0,76\%.$$

$(3As^{3+}+BrO_3^-+6H^+ \rightarrow 3As^{5+}+Br^-+3H_2O)$

532. 5,5%.
533. 32.
534. 39.
535. 24,8%.

536. Lahus sisaldab 135 g naatriumhüdroksüüdi, 37,7 g naatriumkarbonaati ja 26,3 g naatriumsulfiidi.
537. 87,2%.
538. Maak sisaldab pliid plii(II)-oksüüdina 14,0%, plii(IV)-oksüüdina 15,0% ja plii(II, IV)-oksüüdina 14,3%.
539. Aine sisaldab ammooniumnitraati 43,1% ja ammooniumsulfaati 44,6%.
540. Loistamise reaktsioon:

$Cr_2O_3+3NaNO_3+2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4+3NaNO_2+2CO_2$

Joodi eraldumise reaktsioonid:

a. $2Na_2CrO_4+6KJ+16HCl=2CrCl_3+4NaCl+6KCl+3J_2+8H_2O$

b. $3NaNO_2+3KJ+6HCl=3NO+3NaCl+3KCl+1\frac{1}{2}\,J_2+3H_2O$

Esimesest reaktsiooni võrrandist näeme, et ühest moolist kroom(III)-oksüüdist tekib kaks mooli naatriumkromaati ja kolm mooli naatriumnitritit. Kaaliumjodiidi toimel eraldub kahest moolist naatriumkromaadist kuus ekvivalenti joodi ja kolmest moolist naatriumnitritist kolm ekvivalenti joodi, seega kokku üheksa ekvivalenti.

Siit $E = \frac{1}{9}\,Cr_2O_3$.

$$\frac{21,35 \cdot 0,1025 \cdot \frac{1}{9}\,Cr_2O_3 \cdot 100}{1000 \cdot 0,3251} = 56,8\%.$$

541. 14,7%.
542. Kiirlõiketeras sisaldab 2,5% vanaadiumi ja 10,4% kroomi.
543. 32,7%.
544. $KH(JO_3)_2+10KJ+11HCl=6J_2+11KCl+6H_2O$

$E = \frac{1}{12}\,KH(JO_3)_2$

$$\frac{32,46 \cdot 0,1130 \cdot \frac{1}{12}\,KH(JO_3)_2 \cdot 100}{1000 \cdot 0,1243} = 95,9\%.$$

545. $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH = NaNH_4HPO_4 + 11Na_2MoO_4 + 2(NH_4)_2MoO_4 + 11H_2O$

$$E = \frac{1}{23} P.$$

$$\frac{(50{,}0 \cdot 0{,}11 - 28{,}8 \cdot 0{,}0971) : \frac{1}{23} P \cdot 100}{1000 \cdot 1{,}2421} = 0{,}29\%.$$

546. $2K_3Co(NO_2)_6 + 14KJ + 24HCl = 7J_2 + 2CoCl_2 + 12NO + 20KCl + 12H_2O$

$$E = \frac{3}{14} K_2O$$

$$\frac{12{,}6 \cdot 0{,}1020 \cdot \frac{3}{14} K_2O \cdot 100}{1000 \cdot 0{,}4580} = 5{,}7\%.$$

547. 0,056 n.

548. $K_2Cr_2O_7 + 2Ba(OH)_2 = 2BaCrO_4 + 2KOH + H_2O$

$$\frac{(25 \cdot 0{,}05 - 35{,}5 \cdot 0{,}02) \cdot 2}{25} = 0{,}043 \text{ n.}$$

$$0{,}043 \cdot \frac{1}{2} K_2Cr_2O_7 = 6{,}32 \text{ g/l}.$$

549. 4.

550. $$\left[\frac{25 \cdot 0{,}101 - \left(\frac{50 \cdot 1{,}5401 \cdot 1000}{\frac{1}{2} K_2CrO_4 \cdot 250} - \frac{25{,}8 \cdot 0{,}112 \cdot 2}{3} \right)}{1000} \right] \cdot \frac{\frac{1}{2} Na_2SO_4 \cdot 100}{0{,}1015} = 89{,}5\%.$$

551. 8,4 ml.

552. 1,4%.

553. $$\frac{36{,}6 \cdot 0{,}1012 \cdot \frac{5}{6} KJ}{1000} = 0{,}51 \text{ g.}$$

554. Rauda 56,3% ja raud(III)-oksüüdi 43,7%.

555. 0,095 g.

XI PEATÜKK

556. $1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

557. $1{,}84 \cdot 10^{-4}$.

558. $3 \cdot 10^{-8}$.

559. $1{,}83 \cdot 10^{-5}$; $1{,}84 \cdot 10^{-5}$; $1{,}86 \cdot 10^{-5}$.

560. $\sqrt{10} \approx 3{,}2$ korda.

561. 400 ml.

562. a. $8{,}4 \cdot 10^{-3}$.
b. $3{,}8 \cdot 10^{-3}$.
c. $2{,}6 \cdot 10^{-3}$.

d Lihtsustatud võrrandit $\alpha = \sqrt{\frac{k}{c}}$ kasutades on α väärtus $5{,}00 \cdot 10^{-2}$.

Kasutades võrrandit $K=\frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$, millest

$\alpha=-\frac{1}{2}K\pm\sqrt{\left(\frac{1}{2}K\right)^2+\frac{k}{c}}$, saame α väärtuseks $4{,}88\cdot10^{-2}$.

Lihtsustamisest tingitud viga on umbes 2,5%.

563 1,94 n.

564. $1{,}51\cdot10^{-2}$ molaarne; umbes 0,07%-line.

565. $9{,}1\cdot10^{-4}$ molaarne.

566. a. $5{,}0\cdot10^{-12}$ g-iooni/*l*.
b. $7{,}2\cdot10^{-13}$ „
c. $5{,}9\cdot10^{-3}$ „
d. $1{,}0\cdot10^{-11}$ „
e. Kuna väävelvesiniku teine dissotsiatsiooniaste $HS^-\rightleftarrows H^+ + S^{2-}$ on väga väike, võrreldes esimese dissotsiatsiooniastmega (umbes 7000 korda), siis arvutame üksnes esimese dissotsiatsioonikonstandi järgi.
$[H^+]=\sqrt{5{,}7\cdot10^{-8}\cdot0{,}1}=7{,}6\cdot10^{-5}$ g-iooni/*l*.

567. 1654 ml.
568. 0,28 n.
569. a. 0,10.
b. 0,02.
c. 0,06.
d. 0,06.
e. 0,03.
f. 0,025.

570. a. $7{,}7\cdot10^{-13}$.
b. $8{,}0\cdot10^{-9}$.
c. $3{,}9\cdot10^{-11}$.
d. $1{,}8\cdot10^{-16}$.
e. $2{,}9\cdot10^{-27}$.
f. $2{,}6\cdot10^{-5}$.

571. a. $1{,}8\cdot10^{-3}$ g/*l*
b. $6{,}9\cdot10^{-3}$ „
c. $8{,}4\cdot10^{-3}$ „
d. $2{,}0\cdot10^{-2}$ „
e. $1{,}4\cdot10^{-4}$ „
f. 18,8 „

572. $[Pb^{2+}]=\frac{2{,}75\cdot43{,}3\cdot100}{100\cdot Pb(NO_3)_2\cdot50}=7{,}2\cdot10^{-2}$ g-iooni/*l*.

Arvestamata ioonide aktiivsustega:
$L_{PbCl_2}=(7{,}2\cdot10^{-2})\,(14{,}4\cdot10^{-2})^2=1{,}5\cdot10^{-3}$.

573. $[Ca^{2+}]=[SO_4^{2-}]=\frac{2{,}04}{CaSO_4}=\frac{2{,}04}{136}=0{,}015$ g-iooni/*l*.

$\mu=\frac{1}{2}\,(0{,}015\cdot2^2+0{,}015\cdot2^2)=0{,}06$.

Tabeli 5 järgi $f=0{,}42$.
$L_{CaSO_4}=0{,}015^2\cdot0{,}42^2=3{,}96\cdot10^{-5}$.

Üldine sulfaat-ioonide kontsentratsioon lahuses võrdub naatriumsulfaadi dissotsiatsioonil tekkinud sulfaat-ioonide ja kaltsiumsulfaadist tekkinud sulfaat-ioonide summaga.
$[Ca^{2+}]([SO_4^{2-}]_{CaSO_4}+[SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4})=3{,}96\cdot10^{-5}$.

0,01 molaarses naatriumsulfaadi lahuses on $[SO_4^{2-}]_{Na_2SO_4}=0{,}01$.

$[SO_4^{2-}]_{CaSO_4}=[Ca^{2+}]$, siis:
$[Ca^{2+}]([Ca^{2+}]+0{,}01)=3{,}96\cdot10^{-5}$,
$[Ca^{2+}]^2+0{,}01[Ca^{2+}]-3{,}96\cdot10^{-5}=0$,
siit $[Ca^{2+}]=3{,}04\cdot10^{-3}$ g-iooni/*l*.
Kaltsiumsulfaadi lahustuvus on:
$3{,}04\cdot10^{-3}\cdot CaSO_4=3{,}04\cdot10^{-3}\cdot136=0{,}41$ g/*l*.

574. Umbes 2 ml ühele liitrile lahusele.
575. a. 100 ml vees 0,24 mg baariumsulfaati.
b. 100 ml 0,01 n väävelhappes $5\cdot10^{-4}$ mg baariumsulfaati.
576. 10,3 liitrit.

577. a. $\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}$ ja $\frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$, siit

$[H^+]^2[S^{2-}] = 5{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-15}[H_2S] =$
$= 5{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-15} \cdot 0{,}1 = 6{,}84 \cdot 10^{-24}$.

b. $[H^+] = \frac{1{,}18 \cdot 36{,}5 \cdot 1000}{100 \cdot 36{,}5 \cdot 100} = 0{,}118$ g-iooni/*l*.

$[S^{2-}] = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-24}}{[H^+]^2} = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-24}}{0{,}118^2} = 4{,}9 \cdot 10^{-22}$ g-iooni/*l*.

c. Eelnevas punktis antud happesusega (0,118 n) küllastatud väävelvesiniku lahuses olevate metall-ioonide kontsentratsiooni arvutame sel teel, et metall-sulfiidi lahustuvuskorrutise suuruse jagame eespool arvutatud sulfiid-ioonide kontsentratsiooniga.

$[Hg^{2+}] = \frac{4{,}0 \cdot 10^{-53}}{4{,}9 \cdot 10^{-22}} = 8{,}2 \cdot 10^{-32}$ g-iooni/*l* $\cdot 200{,}6 = 1{,}6 \cdot 10^{-29}$ g/*l*.

$[Cu^{2+}] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-45}}{4{,}9 \cdot 10^{-22}} = 1{,}7 \cdot 10^{-23}$ g-iooni/*l* $\cdot 63{,}5 = 1{,}1 \cdot 10^{-21}$ g/*l*.

$[Fe^{2+}] = \frac{3{,}7 \cdot 10^{-19}}{4{,}9 \cdot 10^{-22}} = 7{,}5 \cdot 10^{2}$ g-iooni/*l* $\cdot 55{,}8 = 4{,}2 \cdot 10^{4}$ g/*l*.

$[Mn^{2+}] = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-15}}{4{,}9 \cdot 10^{-22}} = 2{,}9 \cdot 10^{6}$ g-iooni/*l* $\cdot 54{,}9 = 1{,}6 \cdot 10^{8}$ g/*l*.

Arvutusest järeldub, et esimesel kahel juhul (Hg^{2+} ja Cu^{2+}) on lahusesse jääv metall-ioonide kontsentratsioon niivõrd väike, et nende ioonide sadestumist tuleb lugeda täielikuks. Viimasel kahel juhul (Fe^{2+} ja Mn^{2+}) on ioonide sadestumiseks vaja ületada eespool arvutatud ioonide kontsentratsioon, mis aga praktiliselt pole saavutatav.

578. $[Zn^{2+}] = \frac{10^{-3}}{Zn} = \frac{10^{-3}}{65{,}4} = 1{,}53 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*.

$[S^{2-}] = \frac{7{,}9 \cdot 10^{-26}}{1{,}53 \cdot 10^{-5}} = 5{,}2 \cdot 10^{-21}$ g-iooni/*l*.

$[H^+] = \sqrt{\frac{6{,}84 \cdot 10^{-24}}{5{,}2 \cdot 10^{-21}}} = 3{,}6 \cdot 10^{-2}$ g-iooni/*l*.

Maksimaalne kontsentratsioon on 0,036 molaarne. Lahus võib sisaldada 100 ml kohta 0,6 ml 20%-list soolhapet.

579. $[Zn(NH_3)_4]^{2+} = Zn^{2+} + 4NH_3$

$\frac{[Zn^{2+}][NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10}$, kuna $[NH_3] = 4[Zn^{2+}]$, siis

$\frac{[Zn^{2+}](4[Zn^{2+}])^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}} = 4 \cdot 10^{-10}$.

Tsink-ioonide kontsentratsioon kompleks-ioonis on:

$[Zn^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{4 \cdot 10^{-10} \cdot [Zn(NH_3)_4]^{2+}}{4^4}} = \sqrt[5]{\frac{4 \cdot 10^{-10} \cdot 0{,}1}{256}} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*.

Seega ioonide kontsentratsioonide korrutis lahuses oleks $[Zn^{2+}][S^{2-}] = 2.8 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-10} = 2{,}8 \cdot 10^{-13}$, mis on suurem kui tsinksulfiidi lahustuvuskorrutis ($7{,}9 \cdot 10^{-26}$).

Et ioonide kontsentratsioonide korrutis saaks võrdseks tsinksulfiidi lahustuvuskorrutisega, peab tsink-ioonide kontsentratsioon lahuses vähenema kontsentratsioonini $7{,}9 \cdot 10^{-16}$. Väheneda saab ta sel teel, et kompleks-ioon laguneb ja tekib tsinksulfiidi sade.

580. Valemist $[Ag(NH_3)_2]^+$ järeldub, et ühest hõbe-ioonist tekib üks hõbekompleks-ioon. Hõbe-ioonide ja hõbe-kompleks-ioonide kontsentratsioonide summa lahuses peab võrduma halogeen-ioonide kontsentratsiooniga:

$$[Ag^+]+[Ag(NH_3)_2]^+=[Cl^-]$$

$$[Ag^+][Cl^-]=1{,}56 \cdot 10^{-10}, \text{ siit } [Ag^+]=\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]} \ \frac{\text{g-iooni}}{l}.$$

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}=9 \cdot 10^{-8}, \text{ siit}$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+=\frac{[Ag^+]}{9 \cdot 10^{-8}}=\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-] \cdot 9 \cdot 10^{-8}} \text{ g-iooni/}l.$$

Asendades $[Ag^+]$ ja $[Ag(NH_3)_2]^+$ avaldised esimesse võrrandisse, saame:

$$\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]}+\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]9 \cdot 10^{-8}}=[Cl^-], \text{ siit}$$

$$[Cl^-]=\sqrt{\frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}(1+9 \cdot 10^{-8})}{9 \cdot 10^{-8}}}=4{,}18 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

Siit hõbekloriidi lahustuvus on:

$$4{,}18 \cdot 10^{-2} \cdot AgCl=4{,}18 \cdot 10^{-2} \cdot 143{,}3=6{,}0 \text{ g/}l.$$

Analoogiliselt eelnevale lahendile leiame hõbebromiidi ja hõbejodiidi lahustuvused. Hõbebromiidil on 1,73 g/*l* ja hõbejodiidil $9{,}6 \cdot 10^{-3}$ g/*l*.

581. a. 6.
b. 2,35.
c. 13,92.
d. 4,13.
e. 0.
f. −0,18.

582. a. 10^{-5} g-iooni/*l*.
b. $5 \cdot 10^{-14}$ g-iooni/*l*.
c. $9{,}4 \cdot 10^{-1}$ g-iooni/*l*.

583. a. 1,03.
b. 3,53.
c. 2,18.
d. 2,95.
e. 11,88.
f. 12,39.
g. 4,12. Võrdle ülesanne 566 punkt e.

584. $[H^+]=4{,}36 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*.

$$K=\frac{(4{,}36 \cdot 10^{-3})^2}{0{,}1079-0{,}0044}=1{,}84 \cdot 10^{-4}.$$

585. 0,03.

586. 0,03.

587. $[H^+]=2{,}5 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/*l*.

$$K=\frac{[H^+]^2}{C-[H^+]}, \text{ siit } C=\frac{[H^+]^2}{K}+[H^+]=\frac{6{,}25 \cdot 10^{-8}}{1{,}75 \cdot 10^{-5}}+2{,}5 \cdot 10^{-4}=3{,}82 \cdot 10^{-3}\text{n}$$

Lahuse maht on:

$$\frac{5 \cdot 10^{-1}}{3{,}82 \cdot 10^{-3}}=131 \text{ ml}.$$

588. Kuna süsihappe teine dissotsiatsiooniaste on väike võrreldes esimese dissotsiatsiooniastmega (umbes 100 korda), siis ülesande lahendamisel kasutame vaid esimest dissotsiatsioonikonstanti.
pH on 5,5.

589. 3,74.

590. 4,23.

591. $2{,}4 \cdot 10^{-4}$.

592. a. $\mu = 0{,}12$ ja sellele vastav f tabeli 5 alusel on 0,75. Kasutades võrrandit (70), saame pH väärtuseks 8,8.

b. 7,4.

c. 5,2.

d. $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

Vesinikkarbonaat-ioon hüdrolüüsub veel edasi:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

Naatriumkarbonaadi esimesel hüdrolüüsiastmel tekib niivõrd palju hüdroksüül-ioone, et teise hüdrolüüsiastme osatähtsus muutub väga väikeseks, mistõttu jätame sellega arvestamata.

Kasutades lihtsustatud võrrandit (75), saame pH väärtuseks 11,3.

593. $[OH^-] = \frac{0{,}86 \cdot 10^{-14}}{2{,}53 \cdot 10^{-11}} = 3{,}4 \cdot 10^{-4}$ g-iooni/*l*.

Võrrandist (57) arvutame hüdrolüüsiastme:

$$\alpha = \frac{3{,}4 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} = 3{,}4 \cdot 10^{-2}.$$

Dissotsiatsioonikonstandi arvutame võrrandi (62) alusel, millest:

$$K_h = \frac{k_v}{\alpha^2 \cdot C_s} = \frac{0{,}86 \cdot 10^{-14}}{(3{,}4 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 10^{-2}} = 7{,}4 \cdot 10^{-10}.$$

Tsüaanvesinikhappe dissotsiatsioonikonstandi

$K_h = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$ täpsem arvutus on alljärgnev:

Hüdrolüüsi võrrandist: $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$
järeldub, et $[OH^-] = [HCN]$ ning
$[CN^-] = 10^{-2} - 3{,}4 \cdot 10^{-4} = 9{,}66 \cdot 10^{-3}$ g-iooni/*l*, siit

$$K_h = \frac{2{,}53 \cdot 10^{-11} \cdot 9{,}66 \cdot 10^{-3}}{3{,}4 \cdot 10^{-4}} = 7{,}2 \cdot 10^{-10}.$$

594. $[H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ g-iooni/*l*.

Võrrandist (64) tuletub:

$$C_S = \frac{K_a[H^+]^2}{K_v} = \frac{1{,}79 \cdot 10^{-5}(2{,}5 \cdot 10^{-6})^2}{10^{-14}} = 1{,}12 \cdot 10^{-2} n.$$

Eeldades, et lahuse erikaal on 1, saame ammooniumkloriidi protsendiks 0,06.

595. Lihtsustatud võrrandi (76) järgi pH = 8,3.

Arvestades lahuses olevate ioonide aktiivsusega ja kasutades võrrandit (78), saame pH väärtuseks 8,1.

596. 4,9.

597. 9,7.

598. $a_{H^+} = 6{,}3 \cdot 10^{-5}$ g-iooni/*l*.

Võrrandist (79):

$$[A^-] \cdot f_{A^-} = \frac{K_h \cdot [HA]}{a_{H^+}} = \frac{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1046}{6{,}3 \cdot 10^{-5}} = 2{,}9 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

$\mu = 2{,}9 \cdot 10^{-2}$; tabeli 5 alusel $f = 0{,}85$, seega

$$[A^-] = \frac{2{,}9 \cdot 10^{-2}}{0{,}85} = 3{,}4 \cdot 10^{-2} \text{ g-iooni/}l.$$

Vajalik naatriumatsetaadi kaal 100 ml lahuses on:

$3{,}4 \cdot 10^{-2} \cdot CH_3COONa \cdot 0{,}1 = 3{,}4 \cdot 10^{-2} \cdot 82 \cdot 0{,}1 = 0{,}28$ g.

599. pH muutus 5,10-st 5,03-ni.

600. $a_{H^+} = 5 \cdot 10^{-6}$ g-iooni/*l*.

Tähistame lisatava soolhappe mahu (ml) x-ga, siis, eeldades, et kontraktsiooni ei esine, on lahuse maht (250+x) ml.

$$[CH_3COOH] = \frac{x}{250+x},$$

$$[CH_3COONa] = \frac{0{,}2 \cdot 250}{250+x} - \frac{x}{250+x}.$$

Lahuse ioontugevuse 0,2 puhul on aktiivsuskoefitsient 0,70

Võrrandist (79):

$$5 \cdot 10^{-6} = \frac{1{,}75 \cdot 10^{-5} \left(\frac{x}{250+x}\right)}{0{,}7 \left(\frac{0{,}2 \cdot 250}{250+x} - \frac{x}{250+x}\right)},$$

leiame x väärtuseks 8,3 ml.

601. $1{,}78 \cdot 10^{-5}$.

602. a. 5,3.

b. 8,6.

603. 100 ml lahuses on maksimaalselt $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ g-iooni magneesiumi.

604. $[Mg^{2+}] = \frac{0{,}5}{120{,}3 \cdot 0{,}12} = 3{,}46 \cdot 10^{-2}$ g-iooni/*l*.

$$L_{Mg(OH)_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-11}.$$

$$a_{OH^-} = \sqrt{\frac{1{,}2 \cdot 10^{-11}}{3{,}46 \cdot 10^{-2}}} = 1{,}86 \cdot 10^{-5} \text{ g-iooni/}l.$$

$$[NH_4OH] = \frac{0{,}040}{0{,}120} = 0{,}333 \text{ g-mooli/}l.$$

Võrrandist (80) tuletub:

$$f_M + [M^+] = \frac{K_a[MOH]}{a_{OH^-}} = \frac{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}333}{1{,}86 \cdot 10^{-5}} = 0{,}32 \text{ mooli/}l$$

$$\mu = \frac{3{,}46 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 3{,}46 \cdot 10^{-2} \cdot 2^2 + 0{,}32 + 0{,}32}{2} = 0{,}46.$$

Tabelist 5 f=0,63, seega:

$$[NH_4Cl] = \frac{0{,}32}{0{,}63} = 0{,}51 \text{ mooli/}l.$$

Üks liiter lahust peaks sisaldama $0{,}51 \cdot 53{,}5 = 27$ g ammooniumkloriidi.

Antud lahusele tuleb lisada mitte vähem kui $27 \cdot 0{,}12 = 3{,}25$ g ammooniumkloriidi.

XII PEATÜKK

605. 0,17 g kuni 0,34 g.

606. 0,9 g kuni 1,4 g.

607. ≈0,15 g.

608. 0,2587.

609. ≈0,25 g

610. ≈10 ml.

611. Mööduv karedus 3,27 millivaali/*l*; 9,2°.
Jääv „ 0,48 „ 1,3°.
Üldkaredus 3,75 „ 10,5°.

612. Mööduv karedus 2,28 millivaali/*l*.
Jääv „ 4,37 „
Üldkaredus 6,65 „

613. Mööduv karedus 3,3 millivaali/*l*.
Jääv „ 0,7 „
Üldkaredus 4,0 „

614. Mööduv karedus 2,8 millivaali/*l*.
Jääv -- 0,2 „
Üldkaredus 3,0 „

615. Mööduv karedus 0,62 millivaali/*l*.
Jääv „ 6,09 „
Üldkaredus 6,71 „

616. Üldkaredus 3,8 millivaali/*l*.

617. Kaltsiumkarbonaati 59% ja magneesiumkarbonaati 41%.

618. Baariumkarbonaati 44% ja strontsiumkarbonaati 56%.

619. Naatriumkloriidi 46% ja kaaliumkloriidi 54%.

620. Kaaliumkloriidi 64% ja kaaliumbromiidi 36%.

621. Naatriumkloriidi 34% ja kaaliumbromiidi 66%.

622. Hõbekloriidi 59% ja hõbebromiidi 41%.

623. $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$.

624. Kaaliumkloriidi 68% ja kaaliumbromiidi 32%.

625. Magneesiumoksüüdi 22,9% ja kaltsiumoksüüdi 27,4%.

626. Kaaliumkloriidi 60%, kaaliumbromiidi 20% ja kaaliumjodiidi 20%.

627. 0,8 mg/*l*.

628. 0,04%.

629. 0,008%.

630. 18 cm^3.

631. Vesinikku 35,7% ja metaani 64,3%.

632. 72 cm^3.

633. Mahuliselt: metaani 19,2%,
vesinikku 26,3%,
süsinikoksüüdi 54,5%.
Kaaluliselt: metaani 16,3%,
vesinikku 2,8%,
süsinikoksüüdi 80,9%.

634. Metaani 36% ja atsetüleeni 64%.

635. 37,5%.

636. Gaas sisaldab: süsinikoksüüdi 0,4%,
etüleeni 5,0%,
hapnikku 0,6%,
süsinikoksüüdi 5,5%,
metaani 40,4%,
vesinikku 44,1%,
lämmastikku 4,0%.

637. C_2H_6

638. Katioone on 12,20 millivaali ja anioone on 12,24 millivaali liitris. Analüüs on teostatud rahuldavalt.

639. Üldkokkuvõte on 100,06%. Katioone on 1,81 vaali ja anioone on 1,82 vaali 100 g aines. Analüüs on teostatud rahuldavalt.

XIII PEATÜKK

640. 399,1 kcal/mool.
641. 105,6 kcal.
642. 3,6 kcal.
643. 3,86 kcal.
644. 114,37 kcal.
645. 24,820 kcal/mool.
646. 8702,97 kcal.
647. 4,815 kcal/mool.
648. Atsetüleeni puhul 4,5 korda rohkem.
649. 94,45 kcal/mool.
650. 63,428 kcal.
651. 303,952 kcal/mool.
652. $Q_1 = 6{,}980$ kcal; $Q_2 = 24{,}080$ kcal; $Q_3 = 17{,}100$ kcal.
653. $-4{,}900$ kcal/mool.
654. $Q_1 = -41{,}22$ kcal; $Q_2 = -31{,}382$ kcal; $Q_3 = -21{,}544$ kcal.

XIV PEATÜKK

655. $x = 2{,}62$.
656. 31%.
657. 105,7 atm.
658. 69%.
659. 21,6 atm.
660. $\alpha = 0{,}443$.
661. $\alpha = 0{,}92$; $K_c = 0{,}81$, tekib N_2O_4.
662. $K_p = 2{,}36$; $\alpha = 0{,}44$.
663. $\alpha = 0{,}90$; $K_c = 0{,}081$; 20,4 g CO.
664. 4,52.
665. 4; $^1/_3$; 0,945.
666. $Q_p = -64{,}20$ kcal.
667. 534° C.
668. 368° C.
669. $Q_p = 20{,}04$ kcal.
670. $Q_v = -9{,}40$ kcal.
671. $-14{,}81$ kcal.
672. 19,4%.
673. 59° C.
674. $Q_p = -17{,}27$ kcal.

XV PEATÜKK

675. 233,3 torri.
676. 62 g.
677. 125.
678. 10%.
679. $-2{,}125$° C.
680. 5,07.
681. $i = 1{,}78$; $f_o = 0{,}89$.
682. 6,45%
683. 144.
684. 0,21.
685. 137.
686. 61,94° C.
687. $i = 2{,}15$; $f_o = 0{,}717$.
688. 1,22.
689. $i = 1{,}85$; $f_o = 0{,}93$.
690. 713,8 torri.
691. 1,01 atm = 767,6 torri.
692. 0,31 atm.
693. 2,33 atm.
694. 342.
695. $i = 3{,}77$; $f_o = 0{,}75$.
696. 9,2 g/l.
697. $-0{,}186$° C.

XVI PEATÜKK

699. 680 kul; 0,388 amp.
700. 9,38 g.
701. 0,804 amp.
702. 13 min.
703. 16,8 g.
704. 4 825 000 kul.
705. 1,94 g.
706. 48,81.
707. 447 kul.
708. 63,6

709. 1,18 g; 0,59 g.
710. 0,521 g; 0,347 g.
711. 2,26 tundi.
712. 18 t. 16 min. 12 sek.
713. 1 t. 56 min.
714. 158 kwh.
715. 62,8%.
716. 113; 0,808.
717. 401,1.
718. 108,1.
719. $\alpha_1 = 0{,}021$; $\alpha_2 = 0{,}002$.
720. $\alpha_1 = 0{,}0138$; pH = 1,82.
$\alpha_2 = 0{,}0058$; pH = 1,58.
721. 0,457.
722. $\alpha = 0{,}0139$; pH = 1,82.
723. $1{,}41 \cdot 10^{-5}$.

724. a) $E^0 = -0{,}140 - (-0{,}440) = 0{,}300$ 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) $E^\circ = 0{,}536 - 0{,}153 = 0{,}383$.
$J_2 + 2Cu^+ = 2J^- + 2Cu^{2+}$

(Elektroodis, mille potentsiaal on positiivsem, kulgeb reaktsioon tabelis antud suunas. Negatiivsema potentsiaaliga elektroodis aga vastassuunas.)

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) $Pt \mid Cu^{2+}, Cu^+ \parallel J^- \mid J_2, Pt$

725. $E_{Ni^{2+},\,Ni} = -0{,}298$ V; $E_{Ag^+,\,Ag} = 0{,}740$ V; $E = 1{,}038$ V.
726. a) $E = 1{,}490$ V; b) $E = 1{,}465$ V.
727. $E = 2{,}240$ V; $Zn + Cl_2 = Zn^{2+} + 2Cl^-$.
728. $E = 0{,}053$ V.
729. $a_{H^+} = 0{,}0203$.
730. $E_{Cd^{2+},\,Cd} = -0{,}468$ V; $a_{Cd^{2+}} = 0{,}0058$.
731. pH = 3,15.
732. Kinhüdroon $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ laguneb vesilahuses vastavalt võrrandile

$$\underset{\text{kinoon}}{C_6H_4O_2} \cdot \underset{\text{hüdrokinoon}}{C_6H_4(OH)_2} = C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$$

Kinoon võib redutseeruda hüdrokinooniks ja hüdrokinoon oksüdeeruda kinooniks vastavalt võrrandile

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_6H_4(OH)_2$$

Kinhüdrooni sisaldavat elektroodi nimetatakse kinhüdroonelektroodiks ning teda kasutatakse lahuse pH määramiseks. Kinhüdroonelektroodi potentsiaal

$$E_{k.h.} = E^\circ_{k.h.} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{k.}}{a_h \cdot a^2_{H^+}}.$$

Kuna $a_{k.} = a_{h.}$, siis 25° C juures

$$E_{k.h.} = E^\circ_{k.h.} + 0{,}059 \lg a_{H^+} = E^\circ_{k.h.} - 0{,}059\ \text{pH}.$$

Siit

$$\text{pH} = \frac{E^\circ_{k.h.} - E_{k.h.}}{0{,}059}.$$

Ahela emj.

$$E = E_{k.h.} - E_{kal.}$$

Seega

$$pH = \frac{E^{\circ}_{k.h.} - E_{kal.} - E}{0{,}059}.$$

Antud juhul pH=6,9.

733. Pt, H_2 | HCl | Cl_2, Pt

734. E=0,679 V.

735. $4{,}9 \cdot 10^{-13}$.

736. E=0,293 V.

737. E=1,299 V; $Cr^{2+} + Fe^{3+} = Cr^{3+} + Fe^{2+}$.

738. $MnO_4^- + Cu^+ = MnO_4^{2-} + Cu^{2+}$.
$K_a = 3{,}6 \cdot 10^6$.

XVII PEATÜKK

739. 1. järk; 0,17 $tund^{-1}$.

740. 0,097 $tund^{-1}$.

741. 7,15 tundi; 2,5 atm.

742. 13 tundi 32 min.

743. 4 $min^{-1} \cdot \left(\frac{mool}{l}\right)^{-1}$; 5 min; 20 min.

744. 2. järk, 0,54 $tund^{-1} \cdot \left(\frac{mool}{l}\right)^{-1}$.

745. $k = \frac{2{,}303}{t(c_{oE} + c_{oH^+})} \lg \frac{(c_{oH^+} + x)c_{oE}}{(c_{oE} - x)c_{oH^+}}$.

746. 3 : 1.

747. 1559 min.

751. 24,2 min.

752. 0,7544 $tund^{-1} \cdot \left(\frac{mool}{l}\right)^{-1}$; 238,5 tundi.

753. 23 850 tundi.

754. E=24,9 kcal; A=−5460; B=14,2.

755. E=39,9 kcal; B=13,932.

756. E=44,0 kcal; B=13,729.

757. 30,8 kcal.

758. 20° C.

Perioodid	Read	Elementide			
		I	II	III	IV
I	1	**1. H** Vesinik 1,0080			
II	2	**3. Li** Liitium 6,940	**4. Be** Berüllium 9,013	**5. B** Boor 10,82	**6. C** Süsinik 12,011
III	3	**11. Na** Naatrium 22,997	**12. Mg** Magneesium 24,32	**13. Al** Alumiinium 26,98	**14. Si** Räni 28,06
IV	4	**19. K** Kaalium 39,100	**20. Ca** Kaltsium 40,08	**21. Sc** Skandium 44,96	**22. Ti** Titaan 47,90
	5	**29. Cu** Vask 63,54	**30. Zn** Tsink 65,38	**31. Ga** Gallium 69,72	**32. Ge** Germaanium 72,60
V	6	**37. Rb** Rubiidium 85,48	**38. Sr** Strontsium 87,63	**39. Y** Ütrium 88,92	**40. Zr** Tsirkoonium 91,22
	7	**47. Ag** Hõbe 107,880	**48. Cd** Kaadmium 112,41	**49. In** Indium 114,76	**50. Sn** Tina 118,70
VI	8	**55. Cs** Tseesium 132,91	**56. Ba** Baarium 137,36	**57. La*** Lantaan 138,92	**72. Hf** Hafnium 178,6
	9	**79. Au** Kuld 197,0	**80. Hg** Elavhõbe 200,61	**81. Tl** Tallium 204,39	**82. Pb** Plii 207,21
VII	10	**87. Fr** Frantsium (223)	**88. Ra** Raadium 226,05	**89. Ac**** Aktiinium 227	

* Lanta

58. Ce Tseerium 140,13	**59. Pr** Praseodüüm 140,92	**60. Nd** Neodüüm 144,27	**61. Pm** Prometeium (145)	**62. Sm** Samaarium 150,43	**63. Eu** Euroopium 152,0	**64. Gd** Gadoliinium 156,9

** Akti

90. Th Toorium 232,05	**91. Pa** Proaktiinium (231)	**92. U** Uraan 238,07	**93. Np** Neptuunium (237)	**94. Pu** Plutoonium (244)	**95. Am** Ameriitsium (243)	**96. Cm** Küürium (250)

PERIOODILISUSE SÜSTEEM

rühmad						
V	VI	VII	VIII			0
						2. He Heelium 4,003
7. N Lämmastik 14,008	**8. *O*** Hapnik 16,00	**9. F** Fluor 19,00				**10. Ne** Neoon 20,183
15. P Fosfor 30,975	**16. S** Väävel 32,066	**17. Cl** Kloor 35,457				**18. Ar** Argoon 39,944
23. V Vanaadium 50,95	**24. Cr** Kroom 52,01	**25. Mn** Mangaan 54,94	**26. Fe** Raud 55,85	**27. Co** Koobalt 58,94	**28. Ni** Nikkel 58,69	
33. As Arseen 74,91	**34. Se** Seleen 78,96	**35. Br** Broom 79,916				**36. Kr** Krüptoon 83,8
41. Nb Nioobium 92,91	**42. Mo** Molübdeen 95,95	**43. Tc** Tehneetsium (99)	**44. Ru** Ruteenium 101,1	**45. Rh** Roodium 102,91	**46. Pd** Palladium 106,7	
51. Sb Antimon 121,76	**52. Te** Telluur 127,61	**53. J** Jood 126,91				**54. Xe** Ksenoon 131,3
73. Ta Tantaal 180,95	**74. W** Volfram 183,92	**75. Re** Reenium 186,31	**76. Os** Osmium 190,2	**77. Ir** Iriidium 192,2	**78. Pt** Plaatina 195,23	
83. Bi Vismut 209,00	**84. Po** Poloonium (209)	**85. At** Astatiin (210)				**86. Rn** Radoon (222)

niidid						
65. Tb Terbium 158,93	**66. Dy** Düsproosium 162,46	**67. Ho** Holmium 164,94	**68. Er** Erbium 167,2	**69. Tu** Tuulium 168,94	**70. Yb** Üterbium 173,04	**71. Lu** Luteetsium 174,99

niidid						
97. Bk Berkelium (247)	**98. Cf** Kalifornium (251)	**99. Es** Einsteinium (254)	**100. Fm** Fermium (253)	**101. Md** Mendelevium > 256	**102. No** Nobelium > 253	**103. Lw** Laurentsium ~ 257

Tabel 1

Mõningate hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstandid 25° C juures

Nimetus	Valem	Dissotsiatsiooni järk	Dissotsiatsioonikonstant	
			Kontsentratsiooni järgi	Aktiivsuse järgi
Anorgaanilised happed.				
Alakloorishape	$HClO$			$3{,}0 \cdot 10^{-8}$
Alumiiniumhape	$HAlO_2$		$6{,}3 \cdot 10^{-13}$	
Antimonishape	$HSbO_2$		$1 \cdot 10^{-11}$	
Arseenhape	H_3AsO_4	I	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	
	$H_2AsO_4^-$	II	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	
	$HAsO_4^{2-}$	III	$2{,}95 \cdot 10^{-12}$	
Boorhape	H_3BO_3	I		$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
	$H_2BO_3^-$	II	$1{,}8 \cdot 10^{-13}$	
	HBO_3^{2-}	III	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	
Fosforhape	H_3PO_4	I		$7{,}51 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^-$	II		$6{,}23 \cdot 10^{-8}$
	HPO_4^{2-}	III		$2{,}2 \cdot 10^{-13}$
Kroomhape	$HCrO_4^-$	II		$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Lämmastikushape	HNO_2		$4{,}0 \cdot 10^{-4}$	
Ränihape	H_2SiO_3	I	$\sim 1 \cdot 10^{-9}$	
	$HSiO_3^-$	II	$\sim 1 \cdot 10^{-13}$	
Tsüaanvesinikhape	HCN		$7{,}2 \cdot 10^{-10}$	
Süsihape	H_2CO_3	I		$4{,}3 \cdot 10^{-7}$
	HCO_3^-	II		$5{,}6 \cdot 10^{-11}$
Vesi	H_2O		$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	
Väävelhape	HSO_4^-	II		$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Väävlishape	H_2SO_3	I	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
	HSO_3^-	II	$5 \cdot 10^{-6}$	
Väävelvesinik	H_2S	I		$5{,}7 \cdot 10^{-8}$
	HS^-	II		$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
Orgaanilised happed.				
Bensoehape	C_6H_5COOH			$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Fenool	C_6H_5OH		$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	
Oblikhape	$(COOH)_2$	I		$5{,}9 \cdot 10^{-2}$
	$HC_2O_4^-$	II		$6{,}4 \cdot 10^{-5}$
Sidrunhape	$C_6H_8O_7$	I		$8{,}4 \cdot 10^{-4}$
		II		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
		III		$4 \cdot 10^{-6}$
Sipelghape	$HCOOH$			$1{,}76 \cdot 10^{-4}$
Viinhape	$C_4H_6O_6$	I		$1 \cdot 10^{-3}$
		II		$4{,}55 \cdot 10^{-5}$
Äädikhape	CH_3COOH		$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	

Nimetus	Valem	Dissotsiatsiooni järk	Dissotsiatsioonikonstant	
			Kontsentratsiooni järgi	Aktiivsuse järgi
Anorgaanilised alused.				
Ammoniaak	NH_4OH			$1{,}79 \cdot 10^{-5}$
Hüdraziin	$N_2H_4 \cdot H_2O$			$3{,}0 \cdot 10^{-6}$
Kaltsiumhüdroksüüd	$Ca(OH)_2$	I	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	
		II		$4 \cdot 10^{-2}$
Pliihüdroksüüd	$Pb(OH)_2$	I	$9{,}6 \cdot 10^{-4}$	
		II	$3{,}0 \cdot 10^{-8}$	
Tsinkhüdroksüüd	$Zn(OH)_2$	I	$4{,}4 \cdot 10^{-5}$	
		II	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	
Vesi	H_2O		$1{,}8 \cdot 10^{-16}$	
Orgaanilised alused.				
Aniliin	$C_6H_5NH_2$			$4{,}0 \cdot 10^{-10}$
Benzidiin	$C_{12}H_{12}N_2$	I	$9{,}3 \cdot 10^{-10}$	
		II	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	
Karbamiid	$CO(NH_2)_2$		$1{,}5 \cdot 10^{-14}$	

Tabel 2.

Mõningate vähelahustuvate ainete lahustuvuskorrutised

Nimetus	°C	Lahustuvuskorrutis	Nimetus	°C	Lahustuvuskorrutis
Ag_3AsO_3	25	$4{,}5 \cdot 10^{-19}$	$BaCO_3$	25	$8{,}1 \cdot 10^{-9}$
Ag_3AsO_4	25	$1{,}0 \cdot 10^{-19}$	$BaCrO_4$	28	$2{,}4 \cdot 10^{-10}$
$AgBO_2$	25	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	BaF_2	26	$1{,}73 \cdot 10^{-6}$
$AgBr$	25	$7{,}7 \cdot 10^{-13}$	$BaSO_4$	25	$1{,}08 \cdot 10^{-10}$
$AgBrO_3$	25	$5{,}77 \cdot 10^{-5}$			
$AgCH_3COO$	25	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$Bi(OH)_3$	18	$4{,}3 \cdot 10^{-31}$
$Ag_2(CN)_2$	25	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$	Bi_2S_3	18	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$
$AgSCN$	25	$1{,}16 \cdot 10^{-12}$	$CaCO_3$	25	$4{,}8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2CO_3	25	$6{,}15 \cdot 10^{-12}$	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	25	$2{,}57 \cdot 10^{-9}$
$Ag_2C_2O_4$	25	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	CaF_2	26	$3{,}95 \cdot 10^{-11}$
$AgCl$	25	$1{,}56 \cdot 10^{-10}$	$Ca(OH)_2$	25	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$
Ag_2CrO_4	25	$9 \cdot 10^{-12}$	$CaSO_4$	10	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$
$Ag_2Cr_2O_7$	25	$2 \cdot 10^{-7}$		25	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
$Ag_3Fe(CN)_6$	25	$9{,}8 \cdot 10^{-26}$	$CdCO_3$	25	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$
$Ag_4Fe(CN)_6$	25	$1{,}5 \cdot 10^{-41}$	$Cd(OH)_2$	18	$2{,}4 \cdot 10^{-13}$
AgJ	25	$1{,}5 \cdot 10^{-16}$	CdS	18	$3{,}6 \cdot 10^{-29}$
$AgJO_3$	25	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$	CoS	18	$3{,}0 \cdot 10^{-26}$
$AgNO_2$	25	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$			
$AgOH$	20	$1{,}52 \cdot 10^{-8}$	$Cr(OH)_3$	17	$5{,}4 \cdot 10^{-31}$
Ag_3PO_4	20	$1{,}8 \cdot 10^{-18}$	$Cu_2(SCN)_2$	25	$4 \cdot 10^{-14}$
Ag_2S	25	$1{,}6 \cdot 10^{-49}$	CuS	18	$8{,}5 \cdot 10^{-45}$
Ag_2SO_4	25	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	$Cu(OH)_2$	25	$5{,}6 \cdot 10^{-20}$
$Al(OH)_3$	25	$3{,}7 \cdot 10^{-15}$	$FeCO_3$	20	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$
As_2S_3	18	$4 \cdot 10^{-19}$	$Fe(OH)_2$	25	$1{,}64 \cdot 10^{-14}$

Valem	°C	Lahustuvus-korrutis
$Fe(OH)_3$	18	$1{,}1 \cdot 10^{-36}$
FeS	25	$3{,}7 \cdot 10^{-19}$
Hg_2CO_3	25	$9{,}0 \cdot 10^{-17}$
Hg_2Cl_2	25	$2{,}0 \cdot 10^{-18}$
HgS	18	$4{,}0 \cdot 10^{-53}$
$KClO_4$	25	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$
$MgCO_3$	25	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$
MgC_2O_4	18	$8{,}57 \cdot 10^{-5}$
MgF_2	27	$6{,}4 \cdot 10^{-9}$
$MgNH_4PO_4$	25	$2{,}5 \cdot 10^{-13}$
$Mg(OH)_2$	18	$1{,}2 \cdot 10^{-11}$
$Mn(OH)_2$	18	$4 \cdot 10^{-14}$
MnS	18	$1{,}4 \cdot 10^{-15}$
$Ni(OH)_2$	17	$8{,}7 \cdot 10^{-19}$
NiS	18	$1{,}4 \cdot 10^{-24}$
$PbBr_2$	25	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$
$PbCO_3$	25	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$
$PbCl_2$	25	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$
$PbCrO_4$	18	$1{,}77 \cdot 10^{-14}$
PbF_2	27	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$
PbJ_2	25	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$
$Pb(OH)_2$	18	$6{,}8 \cdot 10^{-13}$
$Pb_3(PO_4)_2$	25	$1{,}5 \cdot 10^{-32}$
PbS	25	$1{,}1 \cdot 10^{-29}$
$PbSO_4$	25	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$
Sb_2S_3	—	$3{,}0 \cdot 10^{-27}$
SnS	—	$1{,}0 \cdot 10^{-28}$
$SrCO_3$	25	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
SrF_2	27	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$
$SrSO_4$	25	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$
$ZnCO_3$	25	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$
ZnS	20	$7{,}9 \cdot 10^{-26}$

Tabel 3.

Vee ioonkorrutised temperatuuridel 0° ÷ 60° C

°C	K_v	°C	K_v	°C	K_v
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$	19	$0{,}79 \cdot 10^{-14}$	32	$2{,}19 \cdot 10^{-14}$
5	$0{,}21 \cdot 10^{-14}$	20	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	34	$2{,}51 \cdot 10^{-14}$
10	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	36	$2{,}92 \cdot 10^{-14}$
15	$0{,}58 \cdot 10^{-14}$	24	$1{,}19 \cdot 10^{-14}$	38	$3{,}35 \cdot 10^{-14}$
16	$0{,}63 \cdot 10^{-14}$	26	$1{,}38 \cdot 10^{-14}$	40	$3{,}80 \cdot 10^{-14}$
17	$0{,}68 \cdot 10^{-14}$	28	$1{,}62 \cdot 10^{-14}$	50	$5{,}6 \cdot 10^{-14}$
18	$0{,}74 \cdot 10^{-14}$	30	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$	60	$12{,}6 \cdot 10^{-14}$

Tabel 4.

Mõningate kompleks-ioonide ebastabiilsuse (dissotsiatsiooni) **konstandid**

Kompleks-iooni valem	Ebastabiilsuse konstant	Konstandi väärtus
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$	$9 \cdot 10^{-8}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$K = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4]^{2+}}$	$8 \cdot 10^{-8}$

Kompleks-iooni valem	Ebastabiilsuse konstant	Konstandi väärtus
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$K=\frac{[Co^{2+}]\cdot[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{2+}}$	$8\cdot10^{-6}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$K=\frac{[Co^{3+}]\cdot[NH_3]^6}{[Co(NH_3)_6]^{3+}}$	$6\cdot10^{-36}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$K=\frac{[Cu^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}$	$5\cdot10^{-14}$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$K=\frac{[Ni^{2+}]\cdot[NH_3]^6}{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}$	$2\cdot10^{-9}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$K=\frac{[Zn^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$	$4\cdot10^{-10}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$K=\frac{[Ag^+]\cdot[CN^-]^4}{[Ag(CN)_2]^-}$	$1\cdot10^{-21}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$K=\frac{[Cd^{2+}]\cdot[CN^-]^4}{[Cd(CN)_4]^{2-}}$	$1\cdot10^{-17}$
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	$K=\frac{[Cu^+]\cdot[CN^-]^4}{[Cu(CN)_4]^{3-}}$	$5\cdot10^{-28}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$K=\frac{[Fe^{2+}]\cdot[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4-}}$	$1\cdot10^{-37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$K=\frac{[Fe^{3+}]\cdot[CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}}$	$1\cdot10^{-44}$
$[FeSCN]^{2+}$	$K=\frac{[Fe^{3+}]\cdot[SCN^-]}{[FeSCN]^{2+}}$	$1\cdot10^{-3}$
$[HgJ_4]^{2-}$	$K=\frac{[Hg^{2+}]\cdot[J^-]^4}{[HgJ_4]^{2-}}$	$5\cdot10^{-31}$

Tabel 5.

Ioonide aktiivsuskoefitsientide sõltuvus lahuse ioontugevusest

Ioon-tugevus	Ioonide aktiivsuskoefitsiendid					
	Ühe-valentne ioon	Kahe-valentne ioon	Kolme-valentne ioon	Nelja-valentne ioon	* H^+	* NO_3^-
0	1	1	1	1	1	1
$1\cdot10^{-4}$	0,99	0,95	0,90	0,83		
$2\cdot10^{-4}$	0,98	0,94	0,87	0,77		
$5\cdot10^{-4}$	0,97	0,90	0,80	0,67		
$1\cdot10^{-3}$	0,96	0,87	0,73	0,56		
$2\cdot10^{-3}$	0,95	0,82	0,64	0,45		

* Vesinik- ja nitraat-ioonide aktiivsuskoefitsiendid erinevad veidi üldistest andmetest, seetõttu on nende aktiivsuskoefitsiendid antud eraldi.

loon-tugevus	Ioonide aktiivsuskoefitsiendid					
	Ühe-valentne ioon	Kahe-valentne ioon	Kolme-valentne ioon	Nelja-valentne ioon	* H^+	* NO_3^-
$5 \cdot 10^{-3}$	0,93	0,74	0,51	0,30	0,98	0,92
$1 \cdot 10^{-2}$	0,90	0,66	0,39	0,19	0,98	0,90
$2 \cdot 10^{-2}$	0,87	0,57	0,28	0,12	0,94	0,86
$5 \cdot 10^{-2}$	0,81	0,44	0,15	0,04	0,90	0,78
0,1	0,76	0,33	0,08	0,01	0,82	0,67
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003		
0,3	0,66					
0,5	0,62					

Tabel 6.

Tekkesoojusi standardsetel tingimustel (t=25°, p=1 atm)

Aine	Tekkesoojus [kcal/mool]	Aine	Tekkesoojus [kcal/mool]
	1. Anorgaanilised ained.		
Al (kr)	0	CaO (kr)	151,9
Al_2O_3 (korund)	399,09	$Ca(OH)_2$ (kr)	235,8
$Al_2(SO_4)_3$ (kr)	820,98	H_2O (g)	57,798
$BaCl_2$ (kr)	205,56	H_2O (v)	68,317
C (teemant)	−0,453	H_2S (g)	4,815
C (grafiit)	0	$MgCO_3$ (kr)	266,0
CO (g)	26,416	MgO (kr)	143,84
CO_2 (g)	94,052	$Mg(OH)_2$ (kr)	221,0
CS_2 (g)	−27,55	NH_3 (g)	11,04
CS_2 (v)	−21,0	NH_3 (v)	16,7
CaC_2 (kr)	15,0	SO_2 (g)	70,96
$CaCO_3$ (kaltsiit)	288,45	SO_3 (g)	94,45
$CaCl_2$ (kr)	190,0	ZnO (kr)	83,17
	2. Orgaanilised ained.		
CH_4 (g) metaan	17,890	CH_3OH (v)	57,02
C_2H_2 (g) atsetüleen	−54,194	CH_3OH (g)	48,08
C_2H_4 (g) etüleen	−12,496	CH_3COOH (v)	116,4
C_2H_6 (g) etaan	20,236	C_2H_5OH (v)	66,356
C_3H_4 (g) propadieen	−45,92	C_2H_5OH (g)	56,24
C_3H_6 (g) propüleen	−4,879	CH_3COCH_3 (v)	59,34
C_3H_8 (g) propaan	24,820	CH_3COCH_3 (g)	51,79

Tabel 7.

Ioonjuhtivused 25° C juures [oom^{-1} · cm^2 · g-ekv^{-1}]

Katioon	λ_+	Anioon	λ_-
H^+	349,82	OH^-	198
Tl^+	74,7	Br^-	78,4
K^+	73,52	J^-	76,8
NH_4^+	73,4	Cl^-	76,34
Ag^+	61,92	NO_3^-	71,44
Na^+	50,11	ClO_4^-	68,0
Li^+	38,69	HCO_3^-	44,48
$\frac{1}{2} Ba^{2+}$	63,64	CH_3COO^-	40,9
$\frac{1}{2} Ca^{2+}$	59,50	$\frac{1}{2} SO_4^{2-}$	79,8
$\frac{1}{2} Mg^{2+}$	53,06	$\frac{1}{4} Fe(CN)_6^{4-}$	110,5
		$C_6H_5COO^-$	32,4

Tabel 8.

Tugevate elektrolüütide aktiivsuskoefitsiendid vesilahuses

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
KJ	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	—	—
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
NaJ	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 9.

Elektroodide normaalpotentsiaalid 25° C juures

Elektrood	Reaktsioon	E° volti
	1. Katioonide suhtes pööratavad 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
$Ni^{2+} \mid Ni$	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,23
$Sn^{2+} \mid Sn$	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	−0,140
$Pb^{2+} \mid Pb$	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	−0,126
$H^+ \mid H_2, Pt$	$H^+ + e^- = {}^1/_2H_2$	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 pööratavad elektroodid	
$OH^- \mid O_2, Pt$	$H_2O + {}^1/_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$	+0,401
$J^- \mid J_2, Pt$	${}^1/_2J_2 + e^- = J^-$	+0,536
$Br^- \mid Br_2, Pt$	${}^1/_2Br_2 + e^- = Br^-$	+1,066
$Cl^- \mid Cl_2, Pt$	${}^1/_2Cl_2 + e^- = Cl^-$	+1,358
	3. Redokselektroodid	
$Cr^{3+}, Cr^{2+} \mid Pt$	$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	−0,41
$Sn^{4+}, Sn^{2+} \mid Pt$	$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,15
$Cu^{2+}, Cu^+ \mid Pt$	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,153
$MnO_4^-, MnO_4^{2-} \mid Pt$	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,54
H^+, kinoon, hüdro-kinoon $\mid Pt$	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- = C_6H_4(OH)_2$	+0,699
$Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$H^+, JO_3^-, J_2 \mid Pt$	$JO_3^- + 6H^+ + 5e^- = {}^1/_2J_2 + 3H_2O$	+1,195
	4. Kalomelelektrood	
$KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$ küllast.	${}^1/_2Hg_2Cl_2 + e^- = Hg + Cl^-$	+0,2420
$KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$ 1n	„	+0,2810
$KCl, Hg_2Cl_2 \mid Hg$ 0,1n	„	+0,3335

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

Aatomkaal 5, **10**, 74, 246
Aatomkaalude arvutamine 74—75
Aatomsoojus 75
Absoluutne nullpunkt 48
— temperatuur 48
Aktiivsus 107—**108**, 193, 196
— koefitsient 108, **111**, 193, 251, 253
Aktivatsiooni energia 220—221
Amfoteersus 111
Arrheniuse võrrand 219
Aururõhu alanemine 171
Avogadro arv 48
— seadus 48

B

Beeri seadus 141
Boyle-Mariotte'i seadus 47
Boyle-Mariotte'i-Gay-Lussaci ühendatud seadus 48

C

Clapeyroni võrrand 48

D

Daltoni seadus 49
Dissotsiatsioon, elektrolüütiline 107
— mitmeastmeline 109
— termiline 50
— vee 117
Dissotsiatsiooniaste **51**, 107, 175, 187, 189
Dissotsiatsioonikonstant **108**, 114, 187, 189, 248
Dissotsiatsiooni tasakaal 108
Dulong-Petit' seadus 75

E

Ebastabiilsuse konstant 114, 250
Ebullioskoopia 174
Ebullioskoopiline konstant 175
Ekvivalentjuhtivus 186
Ekvivalentkaal **10**, 72
Ekvivalentkaalude arvutamine 72—73, 91—94, 184
Ekvivalentpunkt 89
Ekvivalentide seadus **9**, 72, 90
Elektrokeemia 183
Elektrolüüt, amfoteerne 111
— nõrk 108, 174, 187
— tugev 175, 187, 253
Elektrolüütiline dissotsiatsioon 107
Elektromotoorne jõud 192—204
Elektron 25, 27, 192
Elektrood 192
— kalomel- 195
— redoks- 196
— vesinik- 192—194
Elektroodi potentsiaal 192—193
Elektroodi normaalpotentsiaal 193, 254
Elektroodide liigitus 194
Erijuhtivus 186
Eritakistus 186

F

Faraday arv **183**, 193
— seadused 183

G

Gaasanalüüs 142
Gaas 47
— ideaal- 47
— reaal- 47
— suitsu- 62
Gaasi suhteline tihedus **49**, 51
Gaaside põhiseadusi 47
— segud 49, 52, 158
Galvaani element 192
Gay-Lussaci seadus 47
Guldberg-Waage seadus 106
Grammaatom 10
Grammaatomite arv 10
Grammekvivalent 10
Grammekvivalentide arv **10**, 90, 94, 183
Gramm-molekul 10
Gramm-molekulide arv **10**, 49, 51, 65

H

Hapendus-taandusreaktsioon 25, 93
Hessi seadus 150
Hüdrolüüs 89, **121**
Hüdrolüüsiaste 123—128
Hüdrolüüsikonstant **122**—125

I

Indikaator 89
Ioonjuhtivus **186**, 253
Ioonkorrutis 114, 118, 250
Ioontugevus **112**, 251
Ioonvõrrand 34
Isobaar 167
Isokoor 167
Isomorfsus 22
Isotooniline koefitsient 174—175, 179

J

Juhtivuskoefitsient 187

K

Kaaluprotsent 79
Kalomelelektrood 195, 254
Kaudne analüüs 140
Keemiline kineetika 207
Kelvini astmik 48
Kiiruskonstant 207—216, 219—222
Koefitsient, aktiivsus- 108, **111**
— juhtivus- 187
— isotooniline 174—175
— kristallvee 22
— osmootne 175
Kolorimeetria 141
Kompleks-ioon 114
Konstant, dissotsiatsiooni- 108
— ebastabiilsuse 114
— ebullioskoopiline 175
— hüdrolüüsi- **122**—125
— krüoskoopiline 174
— reaktsiooni kiirus- 207—216, 219—222
— tasakaalu- **106**, 157, 203
— universaalne gaasi 48
Kontraktsioon 142—143
Kontsentratsioon 79
— kaaluprotsendiline 79
— mahuprotsendiline 79
— molaalne 79, 174
— molaarne 79
— moolmurruline 79
— mooliprotsendiline 80
— normaalne 79
Kontsentratsioonielement 201
Koostise püsivuse seadus 9
Kordsete suhete seadus 9
Kristallvee koefitsient 22
Krüoskoopia 174
Krüoskoopiline konstant 174

L

Lagunemissoojus 150
Lahus 79, 171
Lahusti 79, 171
Lahustuvuskorrutis **113**, 190, 201, 249
Le Chatelier' printsiip 158
Liigõhutegur 59

M

Mahuprotsent 66, **79**
Massi jäävuse seadus 9
Massitoime seadus 106—**107**, 157, 207
Maxwell-Boltzmanni seadus 220
Mitmeastmeline dissotsiatsioon 109
Molaalsus **79**, 174
Molaarsus 79
Molarisatsioon 107
Molekulkaal **10**, 74
Molekulkaalu arvutamine 10, 50, 172, 176, 179
Mool 10
Moolmurd **79**, 158, 171
Mooliprotsent 66, **80**
Moolide arv **10**, 49, 51, 65

N

Normaalsus 79
Normaalvesinikelektrood 192
Nõrgad elektrolüüdid 108, 174, 187

O

Oksüdeerija 25
Oleum 83
Osarõhk 49, 52, 157—158
Osmootne koefitsient 175
— rõhk 178
Ostwaldi lahjendusseadus 108

P

pH **119**—120, 125—131, 189
Poolestusaeg **209**, 211
Protsent, mahu- 79
— mooli- 80
— kaalu- 79
Puhverlahus 129
Põlemine 59, 62—66, 142
Põlemissoojus 151, 152
Pööratav reaktsioon 106

R

Raoult'i seadus 171—172
Reaktsioon
— esimese järgu 208
— ioon- 34
— pööratav 106
— redoks- 25
— teise järgu 209
— tasakaalu 106
Reaktsiooni järgu määramine 211
Reaktsiooni kiirus 207
— kiiruskonstant 207—216, 219—222
— koefitsient 25
— poolestusaeg **209**, 211
Redokselektrood 196
Redoksreaktsioon 25, 93
Redutseerija 25
Rõhk, osa- 49, 52, 157—158
— üld- 49, 158

S

Saagis 39
— voolu- 183
Seadus, Avogadro 48
— Beeri 141
— Boyle-Mariotte'i 47
— Boyle-Mariotte'i-Gay-Lussaci 48
— Daltoni 49
— Dulong-Petit' 75
— ekvivalentide 9
— Gay-Lussaci 47
— Guldberg-Waage 106
— Hessi 150
— koostise püsivuse 9
— kordsete suhete 9
— massi jäävuse 9
— massitoime 106, **107**, 157, 207
— Maxwell-Boltzmanni 220
— Ostwaldi lahjendus- 108
— Raoult'i 171
Seadused, Faraday 183
— gaaside 47
Segamise reegel (segamise rist) 80
— võrrand 80
Suhteline gaasi tihedus **49**, 51
Suitsugaas 62

T

Tagasitiitrimine 96
Takistusmahtuvus 186
Tasakaal 106, 157
— dissotsiatsiooni 108
— hüdrolüüsi 122
Tasakaalukonstant **106**, 157, 167, 203
Tekkesoojus **150**, 252
Termiline dissotsiatsioon 50
Termokeemia 150
Termokeemiline võrrand 150
Tiitrimine 89

U

Universaalne gaasi konstant **48**, 178, 193

V

Vaal 10
Vaalide arv **10**, 90, 94, 183
Valents 72
Valentsi arvutamine 25, 75—76
Van't Hoffi võrrand 167, 178
Vee dissotsiatsioon 117
— ioonkorrutis **118**, 250
— karedus 138
Vesinikelektrood 192—194
Vesinikeksponent 119
Voolusaagis 183
Võrrand, Arrheniuse 219
— Clapeyroni 48
— ioon- 34
— segamise 80
— termokeemiline 150
— van't Hoffi 167, 178

Ü

Üldrõhk 49, 158
Ümberarvutusfaktor 136

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Aleksejev, V. N. Analüütiline keemia, Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn, 1952.
2. Blok, N. J. Qualitative Analyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1958.
3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии, Госхимиздат, 1950.
4. Guggenheim, E. A., Prue, J. E. Physico-Chemical Calculations. North Holland Publ. Co., Amsterdam, 1956.
5. Glinka, N. L. Üldine keemia, Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn, 1959.
6. Handbook of Chemistry and Physics, Thirty-Seventh Edition, Published by Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1955—1956.
7. Кириеев, В. А. Курс физической химии, Госхимиздат, Москва, 1955.
8. Киселева, Е. В., Каретников, Г. С., Кудрятов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимиздат, Москва, 1960.
9. Кольтгоф, И. М., Сендел, Е. Б. Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.
10. Краткий справочник физико-химических величин, Госхимиздат, 1959.
11. Лурье, Ю. Ю. Расчётные и справочные таблицы для химиков, Госхимиздат, 1947.
12. Müller, G.-O. Grundlagen der Stöchiometrie, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1955.
13. Мусакин, А. П., Храпковский, А. И., Шайкинд, С. П., Эфрос, С. М. Задачник по количественному анализу, Госхимиздат, 1953.
14. Nekrassov, B. V. Üldine keemia I ja II, Teaduslik Kirjandus, Tartu, 1946.
15. Näser, K. H. Füsikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, Leipzig, 1958.
16. Nylén, P. und Wigren, N. Einführung in die Stöchiometrie, Dresden und Leipzig, Verlag von Theodor Steinkopff, 1943.
17. Okač, A. Qualitative analytische Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1960.
18. Paris, A. Keemilise analüüsi praktikum II. Kvantitatiivne analüüs, Teaduslik Kirjandus, Tartu, 1941.
19. Плетенев, С., Скляренко, С. Сборник примеров и задач по физической химии, Госхимтехиздат, 1933.
20. Remy, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie, I; II Band, Akademische Verlagsgesellschaft 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 (1951, 1952).
23. Тананаев, Н. А. Объёмный анализ, Государственное объединённое научно-техническое издательство, Свердловск—Москва, 1939.
24. Васильев, А. М. Сборник задач по аналитической химии, Госхимиздат, 1951.

SISUKORD

Eessõna 3
Aatomkaalude tabel 5
Lühendusi 6
I. **Sissejuhatus** 7
a. Matemaatika põhivõrrandeid 7
b. Keemia põhiseadusi 9
c. Mõningaid definitsioone 10
II. **Keemilise valemi kvantitatiivsus** 12
III. **Keemilise ühendi empiirilise valemi leidmine** 20
IV. **Keemilise reaktsiooni võrrandi koefitsientide leidmine** 25
Ioonvõrrandid 34
V. **Keemilisest reaktsioonist osavõtvate ainete kaaluliste hulkade arvutamine** 39
VI. **Gaasid** 47
a. Gaaside põhiseadusi 47
b. Gaaside segud 49
c. Termiline dissotsiatsioon 50
VII. **Keemilisest reaktsioonist osavõtvate gaasiliste ainete arvutamine** . 59
VIII. **Elementide ekvivalent- ja aatomkaalude arvutamine** 72
a. Ekvivalentkaal 72
b. Aatomkaal 74
IX. **Lahuste kontsentratsioonide arvutamine** 79
X. **Mahtanalüüs** (mõõtanalüüs) 89
XI. **Massitoime seaduse rakendusi analüütilises keemias** 106
a. Massitoime seadus. Tasakaalukonstant. Nõrgad elektrolüüdid. Dissotsiatsioonikonstant 106
b. Hapete ja aluste tugevus. Mitmeastmeline dissotsiatsioon . . 109
c. Aktiivsuskoefitsient. Ioontugevus 111
d. Lahustuvuskorrutis 113
e. Vee dissotsiatsioon ja pH 117
f. Hüdrolüüs. Hüdrolüüsikonstant. Hüdrolüüsiaste. Soola lahuse pH arvutamine. Puhverlahused 121
XII. **Mõningaid arvutusi analüütilises keemias** 136
a. Analüüsiks võetava aine kaalutise leidmine. Ümberarvutusfaktor 136
b. Aine määramiseks võetava reaktiivi hulga leidmine 138
c. Vee kareduse arvutamine 138
d. Kaudne analüüs 140
e. Kolorimeetria 141
f. Gaasanalüüs 142
g. Analüüsi andmete kontroll 144
XIII. **Termokeemia** 150
XIV. **Gaasreaktsioonide tasakaal** 157
Reaktsiooni tasakaalukonstandi temperatuurolenevus 167
XV. **Lahused** 171
a. Raoult'i seadus 171
b. Krüoskoopia ja ebullioskoopia 174
c. Lahuste osmootne rõhk 178

183
XVI. Elektrokeemia 183
a. Faraday seadused 185
b. Elektrolüüdilahuste elektrijuhtivus 192
c. Elektromotoorne jõud 192
Galvaani element 192
Elektroodide potentsiaalid 194
Elektroodide liigitus 196
Galvaani elemendi elektromotoorne jõud 203
d. Reaktsiooni tasakaalukonstandi leidmine elektromotoorsetest jõududest 207
XVII. Reaktsiooni kiirus 207
a. Keemiline kineetika 208
b. Esimese järgu reaktsioonid 209
c. Teise järgu reaktsioonid 211
d. Reaktsiooni järgu määramine 219
e. Reaktsiooni kiiruse temperatuurolenevus 223
Ülesannete vastused 246
Tabelid 259
Aineregister 262
Kasutatud kirjandus 262

Отт, Роман Эдуардович; Пиксарв, Айна Юхановна; Талтс, Эрика Адовна
СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ
Оформление Л. Круусмаа
Эстонское Государственное Издательство
Таллин, Пярнуское шоссе, 10

Toimetaja H. Karik
Kunstiline toimetaja R. Tungla
Tehniline toimetaja I. Vahtre
Korrektorid M. Sepp ja E. Multer

Ladumisele antud 9. VIII 1961. Trükkimisele antud 9. XI 1961. Paber 60×90, 1/16. Trükipoognaid 16,5. Arvutuspoognaid 14,79. Trükiarv 5000. MB-06379. Tellimise nr. 7156.

Hans Heidemanni nim. trükikoda, Tartu, Ülikooli 17/19. I

Hind 65 kop.

2—4

Trükivigu

Lk.	Rida	On trükitud	Peab olema
163	3 alt	P_O	P_{O_2}
174	2 ülalt	$g'_A = 76$ g.	$g_{A'_2} = 73$ g.
201	2 alt	A''_{Ag^+}	a''_{Ag^+}
202	3 ülalt	$a_1 = a''_{Ag^+}$	$a_1 = a_{A'g^+}$
204	9 ülalt	$E^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 0{,}711$ V.	$E^\circ_{Fe^{3+},Fe^{2+}} = 0{,}771$ V.

Tell. 7156.

65 kop.

A
24210

1928 9



TÜ RAAMATUKOGU
1 0300 00367476 1