



Keemia alused

Ettevalmistus loodusteaduste
olümpiaadiks

Jörgen
Metsik

Tartu Ülikool 2017

Käesolev õppematerjal on loodud TÜ teaduskooli kursusele "Keemia alused: ettevalmistus loodusteaduste olümpiaadiks", mille sihtrühmaks on nii loodusteaduste olümpiaadiks valmistuvad põhikooli õpilased kui ka keemiaolümpiaadiks valmistuvad 10. ja 11. klassi õpilased. Õppematerjali peatükid **1-4** kuuluvad kursuse põhiprogrammi, peatükid **5-9** on aga mõeldud rahvusvaheliseks loodusteaduste olümpiaadiks IJSO valmistumiseks, kuid kõik huvilised on siiski oodatud materjalidega tutvuma.

Autoriõigused Jõrgen Metsik ja Tartu Ülikool, 2017

Õpik sisaldab järgnevaid peatükke:

1. Keemia põhiliste arvutusülesannete lahendamine	2
2. Seaduspärasused perioodilisussüsteemis	29
3. Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt.....	42
4. Keemiline side ja molekulidevahelised jõud	49
5. Keemiliste protsesside kiirused	94
6. Tasakaalud keemias	115
7. Happed, alused ja pH	135
8. Redoksreaktsioonid ja elektrokeemia.....	162
9. Aatomorbitaalid ja keemiline side	189

1. Keemia põhiliste arvutusülesannete lahendamine

Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

Ühikanalüüsist.....	7
Näidisülesanne 1.....	8
Näidisülesanne 2.....	8
Tehted ligikaudsete arvudega	8
Ainehulk ja selle seos massiga	9
Näidisülesanne 3 (Rahvusvaheline loodusteaduste olümpiaad (IJSO) 2006).....	10
Ainete sisalduse väljendamine lahustes	11
Näidisülesanne 4.....	12
Näidisülesanne 5.....	13
Näidisülesanne 6 (Eesti keemiaolümpiaad 2006/2007, 10. klassi lõppvoor).....	14
Arvutused gaasidega	16
Näidisülesanne 7.....	17
Arvutused reaktsioonivõrrandi järgi	18
Näidisülesanne 8.....	19
Näidisülesanne 9 (IJSO 2009).....	20
Tiitrimine.....	21
Näidisülesanne 10.....	21
Näidisülesanne 11 (Eesti keemiaolümpiaad 2010/2011, 10. klassi piirkonnavor)	22
Ainete ja nende koostise määramise ülesanded	23
Näidisülesanne 12.....	23
Näidisülesanne 13 (IJSO 2010).....	24
Näidisülesanne 14 (IJSO 2005).....	24
Näidisülesanne 15 (IJSO 2007).....	25
Näidisülesanne 16 (IJSO 2009).....	26
Võrrandisüsteemide kasutamine keemiaalastes arvutustes	26
Näidisülesanne 17. Pärsia lahe vee keemiline analüüs (IJSO 2012, ülesande esimesed 2 alapunkti)	27

Sissejuhatus	29
Aatomiraadius.....	30
<i>Näidisülesanne 1 (IJSO 2009)</i>	31
Iooniraadius	32
<i>Näidisülesanne 2 (IJSO 2008)</i>	33
<i>Lisamaterjal: osakeste suuruste ja ainete struktuuride määramine</i>	34
Ionisatsioonienergia.....	36
Elektronafiinsus.....	37
Elektronegatiivsus	38
<i>Näidisülesanne 3</i>	40
Trendide põhjustest perioodilisussüsteemis	40
<i>Näidisülesanne 1</i>	43
<i>Näidisülesanne 2</i>	45
<i>Näidisülesanne 3 (IJSO 2010)</i>	47
<i>Näidisülesanne 4 (IJSO 2007)</i>	47
<i>Näidisülesanne 5 (Teaduskooli õppematerjalist „Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt“)</i>	48
Põhimõisted	50
<i>Lisamaterjal: aatomite potentsiaalikõverast molekulis</i>	52
Tahkised, vedelikud ja gaasid	53
<i>Näidisülesanne 1 (IJSO 2008)</i>	54
Keemilised sidemed	55
Kovalentne side: Lewise struktuurid.....	59
<i>Näidisülesanne 2</i>	62
<i>Näidisülesanne 3</i>	62
<i>Näidisülesanne 4 (IJSO 2012 ülesande „Pärsia lahe vee keemiline analüüs“ alapunktide 4 ja 5 põhjal)</i>	63
Kovalentne side: molekulide ruumiline kuju (valentskihi elektronpaaride tõukumise mudel)	64
<i>Näidisülesanne 5</i>	68
<i>Näidisülesanne 6</i>	69
Kovalentsete sidemete tugevusest.....	70
<i>Näidisülesanne 7 (IJSO 2006)</i>	71
Aatomvõrega tahkised	72

Metalliline side.....	73
Metallilised tahkised	74
Iooline side.....	76
Ioosid tahkised	76
Molekulidevahelised (intermolekulaarsed) jõud	77
Ioos-dipooltoime.....	77
Dipool-dipooltoime	78
Ioos-indutseeritud dipooltoime ja dipool-indutseeritud dipooltoime	78
Dispersioonijõud.....	79
Vesinikside	80
Molekulaarsed tahkised	81
Kokkuvõtte erinevatest vastasmõjudest.....	82
Näited molekulidevaheliste jõudude praktilisest olulisusest	83
Reaalgasid.....	83
<i>Lisamaterjal: van der Waalsi olekuvõrrand.....</i>	84
Lahustumine	84
<i>Lisamaterjal: entroopia ja keemilised protsessid</i>	86
Sorptsioon	88
<i>Näidisülesanne 8 (IJSO 2013).....</i>	88
Kromatograafia.....	89
Viskoossus ja pindpinevus	92
Reaktsioonikiiruse definitsioonid ja põhimõisted	94
<i>Näidisülesanne 1 (IJSO 2013).....</i>	96
Reaktsiooni elementaarakt	96
<i>Lisamaterjal: reaktsiooni energiadiagrammist</i>	98
Keemiliste reaktsioonide kiiruse sõltuvus erinevatest teguritest.....	100
Reaktsioonikiiruse võrrand.....	101
<i>Näidisülesanne 2.....</i>	102
<i>Lisamaterjal: integraalsed kiirusvõrrandid.....</i>	103
Keemilise reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist	104
<i>Näidisülesanne 3.....</i>	106

Näidisülesanne 4.....	107
Lisamaterjal: Arrheniuse võrrandi aktivatsioonienergia seos elementaarakti aktivatsioonienergiaga....	107
Katalüsaatori mõju reaktsioonikiirusele	108
Näidisülesanne 5.....	110
Katalüüsi rakendused tööstuses.....	111
Difusioon ja efusioon gaasides	112
Näidisülesanne 6 (IJSO 2009).....	112
Näidisülesanne 7 (IJSO 2013).....	113
Keemiline ja füüsikaline tasakaal	115
Keemiline tasakaal ja tasakaalukonstandi mõiste	116
Näidisülesanne 1.....	120
Näidisülesanne 2.....	120
Lisamaterjal: entroopia, Gibbsi vabaenergia ja tasakaalukonstant.....	121
Tehed tasakaalukonstantidega	123
Näidisülesanne 3.....	125
Keemilise tasakaalu nihutamine ja Le Chatelier' printsiip.....	126
Näidisülesanne 4.....	129
Arvutused tasakaalukonstandi avaldist kasutades.....	129
Näidisülesanne 5.....	129
Näidisülesanne 6 (IJSO 2013).....	131
Näidisülesanne 7.....	132
Happed ja alused.....	136
Hapete ja aluste teooriad.....	136
Näidisülesanne 1 (IJSO 2014).....	138
Tugevad ja nõrgad happed.....	139
pH, pOH ja dissotsiatsioonimäär	142
Hapetega seonduvad keskkonnaprobleemid.....	142
Lahuse happelisuse ja aluselisusega seotud kontsentratsioonide arvutamine.....	143
pH arvutused tugevate üheastmeliselt dissotsieeruvate hapete ja aluste puhul	145
Näidisülesanne 2.....	145

Näidisülesanne 3.....	146
pH arvutused nõrkade üheastmeliselt dissotsieeruvate hapete ja aluste puhul	147
Näidisülesanne 4.....	147
Mitmeprootoniliste hapete pH arvutamine.....	148
Näidisülesanne 5.....	148
Soolalahuste pH	149
Näidisülesanne 6.....	150
Puhverlahused	151
Näidisülesanne 7.....	152
Happe-aluse tiitrimised	153
Näidisülesanne 8 (IJSO 2008).....	158
Näidisülesanne 9 (IJSO 2010).....	160
Redoksreaktsioonide võrrandite kirjutamine ja tasakaalustamine	162
Näidisülesanne 1.....	163
Näidisülesanne 2.....	166
Galvaanielemendid ja redokspotentsiaal.....	168
Näidisülesanne 3 (IJSO 2010).....	176
Metallide pingerida	177
Lisamaterjal: elektrokeemia mõnedest termodünaamilistest aspektidest	179
Elektrolüüs	180
Näidisülesanne 4 (IJSO 2008).....	182
Näidisülesanne 5 (lühendatud ja muudetud kujul 2003/2004 keemialümpiaadi piirkonnavooru 10. klassi ülesanne)	183
Korrosioon ja korrosioonitõrje	184
Näidisülesanne 6 (IJSO 2013).....	185
Keemilised vooluallikad	186
Näidisülesanne 7 (IJSO 2009).....	186
Aatomite struktuurist.....	189
Näidisülesanne 1 (IJSO 2008).....	196
Näidisülesanne 2 (IJSO 2013).....	196
Lisamaterjal: Schrödingeri võrrandist ja selle lahendamisest	197

Hübridisatsioon.....	203
Isotoopide omaduste erinevustest.....	205
Näidisülesanne 3 (IJSO 2007).....	206

Ühikanalüüsist

Mõõtühik on füüsikalise suuruse kindel väärtus, millega võrreldakse mõõdetavaid suuruseid. Arvutusülesannete lahendamisel tuleb alati pöörata tähelepanu korrektsete ühikute kasutamisele. Lähteandmete ühikutest peab tulenema ka vastuse ühik, mistõttu võib ühikute abil kontrollida arvutuskäigu õigsust või tuletada lihtsamatel juhtudel ka vastuse saamiseks vajalik seos. Näiteks teades tiheduse ühikut, ei ole tarvis meeles pidada tiheduse definitsioonvalemit, sest selle saab ühikust tuletada. Koolikeemia tüüpiliste arvutusülesannete lahendamiseks ei ole vaja vameid pähe õppida, sest need saab tuletada vastuse ühikust.

Ainult samade ühikutega füüsikalisi suurusi on võimalik omavahel võrrelda, liita, lahutada või võrdsustada. Aga ka erinevate ühikutega suurustest on võimalik leida suhe ning neid korrutada ja jagada. See tähendab, et samad ühikud murrujoone lugejas ning nimetajas on võimalik arvutustes välja taandada.

Suuruste ja nende ühikute vahel saab leida vastavusi, mida võib kirjutada üleminekuteguritena ühelt suuruselt teisele. Üleminekutegur näitab, mitu ühe suuruse mõõtühikut vastab teise suuruse mõõtühikule. Näiteks 1 tonnile vastab 1000 kg ($\frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}}$ või $\frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ t}}$). Selle näite puhul kirjeldavad vastavuses toodud ühikud sama suurust (1 t = 1000 kg). Ent üleminekuteguri võib leida ka erinevate suuruste vahel, mida võrdsustada ei saa. Kui maasikad maksavad 3 eurot kilogrammi kohta, siis vastab 1 kg maasikatele 3 eurot ($\frac{1 \text{ kg}}{3 \text{ eurot}}$ või $\frac{3 \text{ eurot}}{1 \text{ kg}}$). Üleminekuteguri abil saaks näiteks 2 tonni kilogrammideks teisendada järgnevalt:

$$2 \text{ t} \cdot \frac{1000 \text{ kg}}{1 \text{ t}} = 2000 \text{ kg}$$

Kui on vaja teada, palju maasikaid saab 9 euro eest, siis võib kirjutada:

$$9 \text{ eurot} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{3 \text{ eurot}} = 3 \text{ kg}$$

Mõlemal juhul taandub soovimatu ühik (tonn või euro) arvutuses välja ning järgi jääb soovitud ühik.

Näidisülesanne 1

Kasuta ühikanalüüsi selleks, et teisendada g/cm^3 ühikutesse t/l .¹

Lahendus

Kirjutame välja üleminekutegurid ning korrutame need algse ühikuga nii, et ühikud taanduks lõppvastuses sobival viisil välja:

$$1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = \frac{1 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ t}}{1000 \text{ kg}}}{1 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3}} = 0,001 \text{ t/l}$$

Näidisülesanne 2

Küünla põlemise kiirus on 3 cm/h . Kui 10 küünalt põlevad samaaegselt 200 minutit, siis mitu cm väheneb kõigi küünalde kogupikkus? Vormista arvutus ühikanalüüsi kasutades.

Lahendus

$$V = 10 \text{ (küünal)} \cdot \frac{200 \text{ min}}{1 \text{ (küünal)}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} \cdot \frac{3 \text{ cm}}{1 \text{ h}} = 100 \text{ cm}$$

Pane tähele, et „(küünal)” ei ole tegelikult ühik, ent on arvutusesse kirjutatud selleks, et oleks lihtsam jälgida, millise päritoluga arv on. Pikemates arvutustes võib selline tähistusviis kasulikuks osutuda.

Tehted ligikaudsete arvudega

Mõõtmiste tulemustena saadud arvud on ligikaudsed. Täpsed on ainult arvud, mis on täpsetena defineeritud või otseselt loendamise tulemusena saadud. Näiteks on valguse kiirus täpselt $299\,792\,458 \text{ m/s}$, sest meetri pikkus on defineeritud valguse kiiruse kaudu. Samuti on ühes kilogrammis definitsiooni kohaselt täpselt 1000 grammi. Ligikaudsete arvudega arvutamisel tuleb arvestada, et lõppvastus ei tohiks olla täpsem kui lähteandmed. Arvude täpsust saab hinnata **tüvenumbrite** kaudu. Tüvenumbrid on kõik ligikaudses arvus esinevad numbrid, mida loetakse õigesti määratuks (st viga ei ületa selle numbriga tähistatud järgule eelnevat järku poole võrra).

Ligikaudsete arvude tüvenumbrid (tähistatud rasvasena) on **a)** täisarvu korral kõik numbrid, v.a viimased nullid, mis näitavad suurusjärku (nt **562**, **5620**), **b)** kümnendmurru korral kõik numbrid pärast nulli (nt **2,013**, **2,00**), **c)** standardkujulise arvu korral kõik numbrid, mis on suurusjärgu kordajaks (nt **7,2**· 10^{-3} , **9,100**· 10^4). Kui täisarvus on ka mõni lõpunullidest tüvenumber, siis tähistatakse viimane tüvenumber eraldi, harilikult kriipsuga (nt arvus 34 000 on neli tüvenumbrit ja kriipsu võib tõmmata ka tüvenumbri kohale).

¹ Siin tähistab l liitrit. Liitrit tähistatakse erinevates allikates nii suure L-ga kui ka väikese l-ga.

Tüvenumbrite kasutamise reeglid:

1) Ligikaudsete arvude korrutises ja jagatises säilivad nii mitu tüvenumbrit, kui neid on vähima tüvenumbrite arvuga ligikaudses arvus.

Nt $6,2 \cdot 8,94 \approx 55$ ja $5,800 : 2,22 \approx 2,61$

2) Ligikaudsete arvude liitmisel ja lahutamisel ümardatakse summa ja vahe madalaima ühise järguni.

Nt $108 + 10 \approx 120$ ja $123,45 - 10,0 \approx 113,5$

Kui ülesandes on vaja enne lõppvastust välja arvutada vahevastuseid, siis peab vahevastuste täpsus olema vähemalt ühe tüvenumbri võrra suurem kui lõppvastuses, et vältida ümardamisest tingitud viga lõppvastuses. Mitmete järjestikuste vahevastuste puhul võib isegi ühe tüvenumbri lisaks hoidmine olla ümardamisvea vältimiseks ebapiisav, mistõttu võiks vahevastused anda pigem kahe tüvenumbri võrra suuremana kui lõppvastus. Kõige parem on kasutada vahevastuseid minimaalselt ning sooritada arvutus võimalikult järjest, sest lisaks ümardamisvea tekkevõimalusele kulutab vahevastuste kirjutamine aega ning suurendab „näpuvigade” tegemise võimalust. Paljusid keemiaülesandeid saab hõlpsasti lahendada ühel murrujoonel (ühikanalüüs on sealjuures abiks), kuigi õppimise käigus on algajatele sageli mugavam kõik vahetehted eraldi välja kirjutada.

Ainehulk ja selle seos massiga

Keemilistes reaktsioonides paiknevad aatomid ümber, ent aatomite arv jääb samaks. Seetõttu on arvutustes vaja sageli kasutada **ainehulka**: osakeste arvu kaudu väljendatud aine kogust. Kuna makromaaailma ainekogused sisaldavad väga palju mikromaaailma osakesi, kaasneks osakeste arvu rakendamine arvutusi tülikate astmetega. Seetõttu loendatakse osakesi **mooli** kasutades. Üks mool sisaldab ligikaudu $6,02 \cdot 10^{23}$ osakest.

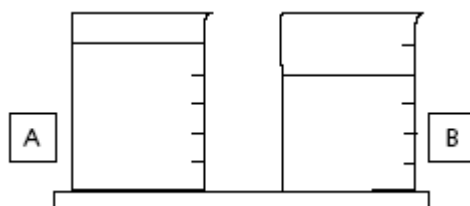
Molekulis sisalduvate aatomite masside summa annab molekuli massi. Aatomite massid on perioodilisussüsteemis väljendatud suhtelistes ühikutes, mis näitavad, mitu korda on aatomi mass suurem kui aatommassiühik (1 aatommassiühik $\approx 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg, mis on ligikaudu võrdne ühe prootoni või neutroni massiga²). Seetõttu esitatakse ka ühe molekuli massi ehk molekulmassi harilikult **suhtelise molekulmassina**: ühikuta suurusena, mis näitab, mitu korda on molekuli mass suurem kui aatommassiühik. Soolad või määramatu suurusega aatomite kogumitest (nt teemant või SiO_2) koosnevad ained on mittemolekulaarsed. Mittemolekulaarsete ainete puhul on õigem molekulmassi asemel rääkida pigem nn **valemassist** (aine valemis esitatud aatomite summaarne mass). Ent praktikas nimetatakse sageli „molekulmassiks” ka suurust, mida oleks täpsem kutsuda „valemassist”.

² Täpse definitsiooni järgi on aatommassiühik $1/12$ süsiniku isotoobi ^{12}C aatomi massist.

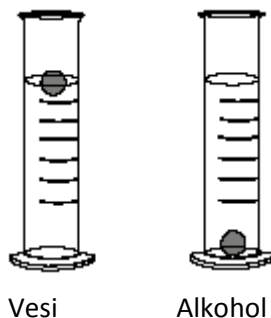
Ühe mooli osakeste massi nimetatakse vaadeldavate osakeste **molaarmassiks**. Harilikult kasutatakse molaarmassi mõõtühikuna g/mol, ehkki SI süsteemis on ühikuks kg/mol. Suhteline molekulmass (valemass) on arvuliselt võrdne molaarmassiga antuna ühikutes g/mol. Molaarmassi abil saab aine kogust teades välja arvutada ainehulga.

Näidisülesanne 3 (Rahvusvaheline loodusteaduste olümpiaad (IJSO) 2006)

Allpool on kujutatud kaks ühesugust keeduklaasi. Üks neist sisaldab 1 kg vett (H₂O) ja teine sama massi alkoholi (CH₃CH₂OH).



Kasutades sobiva tihedusega väikest palli, tehti järgmine eksperiment.



- Kummas keeduklaasis on vesi? Keeduklaasis A või B?
- Võttes arvesse, et keeduklaasides A ja B on võrdne mass (1 kg) kumbagi ainet, arvuta, mitu mooli kumbagi ainet on keeduklaasides A ja B!
- Jätkates punktis **b)** tehtud arvutusi, määra **aatomite** arvud vastavalt keeduklaasides A ja B.
 Avogadro arv = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 (C = 12 g mol⁻¹, H = 1 g mol⁻¹, O = 16 g mol⁻¹)³

Lahendus

- Pallieksperimendist selgub, et väiksema tihedusega on alkohol, seega peab sama massiga alkoholi ruumala olema suurem. Vesi on järelikult keeduklaasis B.
-

³ Pane tähele ühikute kirjutuskuju: murrujoone alla kirjutamise asemel kasutatakse negatiivset astendajat. Lihtsa matemaatika järgi on nt $\frac{1}{\text{K}^2} = \text{K}^{-2}$ või $\frac{1}{\text{cm}} = \text{cm}^{-1}$ ning kirjutuskuju valik on ainult kokkuleppe küsimus. Eestlastele on harjumuspärasem siiski murrujoonega kirjutuskuju, ent mujal maailmas kasutatakse sageli negatiivseid astendajaid.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ kg} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} = 55,55 \dots \text{ mol} \approx 60 \text{ mol}$$

$$n(\text{alkohol}) = 1 \text{ kg} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = 21,73 \dots \text{ mol} \approx 20 \text{ mol}$$

c) Siin on oluline tähele panna, et küsitud on aatomite, mitte molekulide arvu. Lisaks moolide arvu teisendamisele molekulide arvuks, tuleb seega tulemus läbi korrutada aatomite arvuga ühendis:

$$n(\text{aat. vees}) = 55,6 \text{ mol (H}_2\text{O)} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{3 \text{ (aatomit)}}{1 \text{ (H}_2\text{O)}} \approx 1 \cdot 10^{26} \text{ (aatomit)}$$

$$n(\text{aat. alkoholis}) = 21,7 \text{ mol (CH}_3\text{CH}_2\text{OH)} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{9 \text{ (aatomit)}}{1 \text{ (CH}_3\text{CH}_2\text{OH)}} \approx 1 \cdot 10^{26} \text{ (aatomit)}$$

Ainete sisalduse väljendamine lahustes

Aine sisaldust saab kirjeldada komponendi koguse suhtena terviku suhtes. **Massimurd** (1.1) näitab komponendi massi suhet terviku massi. **Moolimurd** (1.2) näitab komponendi moolide arvu suhet tervikus sisalduvasse samaliigilisesse moolide arvu. **Mahumurd** (1.3) näitab komponendi mahu suhet terviku mahtu.

$$w = \frac{m(\text{komponent})}{m(\text{tervik})} \quad (1.1)$$

$$x = \frac{n(\text{komponent})}{n(\text{tervik})} \quad (1.2)$$

$$\phi = \frac{V(\text{komponent})}{V(\text{tervik})} \quad (1.3)$$

Sageli väljendatakse massi-, mooli- ja mahumurd protsentidena: selleks tuleb korrutada vastavad murrud läbi sajaga. **Massiprotsent** näitab komponendi massiühikute arvu terviku 100 massiühikus. **Mooliprotsent** näitab komponendi moolide arvu terviku 100 moolis. **Mahuprotsent** näitab komponendi mahuühikute arvu terviku 100 mahuühikus. Mooliprotsendilise sisalduse tähistamiseks võidakse kasutada sümbolit %mol ning mahuprotsendilise sisalduse tähistamiseks sümbolit %vol. Kui ülesandes esitatakse lihtsalt protsendiline sisaldus (%) ilma täiendavate täpsustusteta, mõeldakse selle all massiprotsenti.

Mahuprotsent on kontsentratsiooni väljendusviis, mille arvutamisega on lihtne eksida. Nimelt ei ole vedelike segamisel saadava lahuse ruumala sageli võrdne komponentide ruumalade summaga. See on tingitud molekulidevaheliste jõudude erinevustest ainete vahel ja aine molekulide omavahelise „pakkimise” tõhususest (hernestega täidetud purki mahub herneste vahele ikka liiva). Vedelike ruumalade kahanemist segunemisel nimetatakse ka **kontraktsiooniks**. Seetõttu ei saa näiteks 40 mahuühiku puhta etanooli segamisel 60 mahuühiku veega 100 mahuühikut 40%vol viina. 100 ml 40%vol viina saamiseks on vaja segada 40 ml puhast etanooli veega, kuni viina

ruumala ulatub 100 ml-ni. Mahuprotsentide liitmine ei pruugi anda summaks 100%. Mahuprotsendi ülesannete puhul on oluline meelde jätta, et omavahel on liita/lahutada võimalik massi või moolide arvu, ent mitte ruumalasid. Kui on vaja arvutada kokku segatud vedelike mahuprotsenti, minnakse lõppruumala saamiseks tihedust kasutades üle ruumaladelt massidele ning pärast tehteid massidega uuesti massilt ruumalale.

Mõnikord kasutatakse ka **molaalseid** või **molaarseid** kontsentratsioone. Molaalne kontsentratsioon ehk **molaalsus** on aine moolide arv kilogrammi lahusti kohta. Molaalse kontsentratsiooni ühikuks on mol/kg, ent sageli tähistatakse seda ühikut sümboliga m. Näiteks on NaCl lahus molaalsusega 0,1 m = 0,1 mol/kg, mis tähendab, et lahuse valmistamisel võeti ühe kilogrammi vee kohta 0,1 mooli NaCl. Molaarne kontsentratsioon (tähis c) ehk **molaarsus** on aine moolide arv ühes kuupdetsimeetris. Molaarsust kasutatakse harilikult, ent mitte alati, lahuste kirjeldamiseks. Molaarse kontsentratsiooni ühikuks on mol/dm³, ent lühendatult tähistatakse seda ühikut sümboliga M. Pane tähele olulist vahet: molaarne kontsentratsioon on antud lahuse kohta, ent molaalne kontsentratsioon lahusti kohta. Molaarne kontsentratsioon on tüüpiliselt kasutusel tiitrimise arvutustes, sest on nende arvutuste jaoks kõige mugavam kontsentratsiooni väljendusviis.

Aine sisalduse võib anda ka **massikontsentratsioonina**, mis on aine mass kindlas ruumalaühikus (nt g/l). Väga väikeste kontsentratsioonide iseloomustamiseks on kasutusele võetud tähistused **ppm** (ingl *parts per million*) – 1 osa ainet miljonis osas proovis, **ppb** (ingl *parts per billion*) – 1 osa ainet miljardis osas proovis ning **ppt** (ingl *parts per trillion*) – 1 osa ainet triljonis osas proovis. Tavaliselt on ppm, ppb ja ppt arvutatud aine ning proovi masside järgi. Ainete lahustuvus antakse tihti lahustunud aine massina lahusti massi kohta (mitu grammi ainet lahustub täpselt 100 g lahustis ehk aine sisaldus g/100 g lahusti kohta).

Näidisülesanne 4

Küllastunud rubiidiumnitraadi lahus sisaldab 60 °C juures 67,2% soola. 20 °C juures on rubiidiumnitraadi lahustuvus väiksem ja küllastunud lahus sisaldab ainult 34,6% soola.

- a) Mitu grammi rubiidiumnitraati lahustub 60 °C ja 20 °C juures täpselt 100 g vees?
b) 315 g küllastunud rubiidiumnitraadi lahust jahutati maha temperatuurilt 60 °C temperatuurini 20 °C. Kui palju soola eraldus kristallidena lahusest?

Lahendus

- a) Kui 100 g vees lahustub 60 °C juures x g ainet ja 20 °C juures y g ainet, saab kirjutada võrrandid:

$$\frac{x}{x + 100} = 0,672$$

$$\frac{y}{y + 100} = 0,346$$

Võrrandite lahendamisel selgub, et 60 °C juures lahustub 100 g vees 204,878 g $\approx$ 205 g soola ja 20 °C juures lahustub 100 g vees 52,905 g $\approx$ 52,9 g soola.

b) 315 g rubiidiumnitraadi lahuses on 60 °C juures soola ja vett

$$m(\text{sool}, 60\text{ °C}) = 315\text{ g} \cdot 0,672 = 211,68\text{ g}$$

$$m(\text{vesi}) = 315\text{ g} - 211,68\text{ g} = 103,32\text{ g}$$

Välja kristallub ainult sool ja vee mass on küllastunud lahuses sama ka 20 °C juures, seega saab arvutada soola massi 20 °C juures vee massi järgi lahuses:

$$m(\text{sool}, 20\text{ °C}) = 103,32\text{ g (vesi)} \cdot \frac{52,905\text{ g (sool)}}{100\text{ g (vesi)}} \approx 54,661\text{ g}$$

Välja kristallub

$$m(\text{eralduv sool}) = 211,68\text{ g} - 54,661\text{ g} \approx 157\text{ g}$$

Näidisülesanne 5

100 g 30,0% väävelhappe vesilahust lahjendati 134 g veega. Puhta väävelhappe tihedus on 1,84 g/cm³ ning 30,0% väävelhappe lahuse lahjendamise tulemusena saadud lõpplahuse tihedus 1,09 g/cm³.

a) Arvuta saadud lahjendatud lõpplahuses väävelhappe massi- ja moolimurd ning massi-, mahu- ja mooliprotsendiline sisaldus.

b) Arvuta väävelhappe molaarne ja molaalne kontsentratsioon lõpplahuses.

Lahendus

a) Väävelhappe massi leidmine on lihtne arvutus massiprotsendi põhjal:

$$m = 100\text{ g} \cdot \frac{30,0}{100} = 30,0\text{ g}$$

Lahjendamisel saadud lahuse mass on lisatud vee ning 30,0% väävelhappe lahuse massi summa, seetõttu on väävelhappe massimurd w alljärgnev:

$$w = \frac{30,0\text{ g}}{100\text{ g} + 134\text{ g}} \approx 0,128$$

Väävelhappe massiprotsendiline sisaldus lahjendatud lahuses on seega 12,8%.

Väävelhappe moolimurru ning mooliprotsendilise sisalduse saamiseks arvutame kõigepealt väävelhappe moolide arvu, kasutades väävelhappe molaarmassi:

$$n_{\text{hape}} = 30,0\text{ g} \cdot \frac{1\text{ mol}}{98,08\text{ g}} \approx 0,30587\text{ mol}$$

Pane tähele, et kuna tegemist on vahevastusega, on seda hilisemate ümardamisvigade vältimiseks mõistlik anda suurema täpsusega kui lähteandmetes esinev minimaalne tüvenumbrite arv (kolm).

Analoogiliselt tuleb leida ka vee moolide arv. Vee hulga leidmiseks tuleb kõigepealt leida vee mass. Selleks tuleb algsest 30,0% happe lahusest pärineva vee massile liita lisatud vee mass:

$$m_{vesi} = 100 \text{ g} - 30,0 \text{ g} + 134 \text{ g} = 204 \text{ g}$$

Järelikult on lõpplahuses leiduva vee moolide arv alljärgnev:

$$n_{vesi} = 204 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18,02 \text{ g}} \approx 11,321 \text{ mol}$$

Väävelhappe moolimurd on seega

$$x_{hape} = \frac{0,30587 \text{ mol}}{0,30587 \text{ mol} + 11,321 \text{ mol}} \approx 0,0263$$

Väävelhappe mooliprotsent on vastavalt 2,63 %mol.

Väävelhappe mahuprotsendi leidmiseks tuleb leida lahuses sisalduva puhta väävelhappe ruumala ning lõpplahuse ruumala.

Puhta väävelhappe ruumala saame väävelhappe massist ja tihedusest

$$V_{hape} = 30,0 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,84 \text{ g}} \approx 16,304 \text{ cm}^3$$

Lõpplahuse ruumala arvutame lõpplahuse massist ja tihedusest

$$V_{lõpplahus} = (134 \text{ g} + 100 \text{ g}) \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,09 \text{ g}} \approx 214,68 \text{ cm}^3$$

Siinkohal on oluline rõhutada ka võimalikku vale lõpplahuse ruumala leidmise lahendusviisi. Kontraktsiooni tõttu oleks olnud ebaõige arvutada lõpplahuse ruumala nii, et liita vee massi ning tiheduse põhjal arvutatud vee ruumala puhta väävelhappe massi ja tiheduse põhjal arvutatud väävelhappe ruumalale.

Väävelhappe õigesti arvutatud mahuprotsent lõpplahuses on

$$\%vol = \frac{16,304 \text{ cm}^3}{214,68 \text{ cm}^3} \cdot 100 \approx 7,59$$

b) Väävelhappe molaalse kontsentratsiooni leidmiseks lõpplahuses jagame eelmises alapunktis leitud väävelhappe moolide arvu vee massiga kilogrammides

$$b = \frac{0,30587 \text{ mol}}{204 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}} \approx 1,50 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 1,50 \text{ m}$$

Väävelhappe molaarse kontsentratsiooni leidmiseks lõpplahuses jagame happe moolide arvu lõpplahuse ruumalaga kuupdetsimeetrites

$$c = \frac{0,30587 \text{ mol}}{214,68 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3}} \approx 1,42 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 1,42 \text{ M}$$

Näidisülesanne 6 (Eesti keemiaolümpiaad 2006/2007, 10. klassi lõppvoor)

Etanooli lahuse koostist väljendatakse ruumalaprotsentides (%vol). Täpselt 20 °C juures on lahuste valmistamiseks kasutatavad vedelike tihedused järgmised: H₂O – 0,99820 g/cm³, etanool – 0,78924 g/cm³ ja 40,0 %vol etanooli vesilahus – 0,94805 g/cm³.

a) Arvutage, mitmes liitris 96,2 %vol etanooli lahuses ($0,80608 \text{ g/cm}^3$) sisaldub täpselt 4000 dm^3 etanooli.

b) Arvutage, mitu liitrit vett on vaja 15000 dm^3 40,0 %vol etanooli lahuse valmistamiseks **i)** puhtast etanoolist, **ii)** 96,2 %vol etanoolist. **iii)** Arvutage, kui palju vett liitrites ja protsentides kulub 40,0 %vol etanooli lahuse valmistamiseks rohkem, kui kasutatakse 96,2 %vol etanooli asemel puhast etanooli.

Lahendus

a) Etanooli lahuse ruumala arvutame mahuprotsendi järgi:

$$V(96,2 \text{ \%vol etanooli lahus}) = \frac{4000 \text{ dm}^3}{\frac{96,2}{100}} \approx 4160 \text{ dm}^3$$

b) i) Kõigepealt tuleb leida valmistamiseks kulunud puhta etanooli ruumala, et arvutada tiheduse põhjal puhta etanooli mass. Ruumala anname kuupsentimeetrites, sest tihedus on antud kuupsentimeetri kohta.

$$V(\text{etanool}) = 15000 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{40,0}{100} = 6,00 \cdot 10^6 \text{ cm}^3$$

Ruumala põhjal saab leida etanooli massi:

$$m(\text{etanool}) = 6,00 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \cdot \frac{0,78924 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \approx 4,7354 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Vee ruumala saab leida tihedust kasutades vee massi kaudu. Vee massi leidmiseks on vaja leida 40,0 %vol etanoolilahuse kogumass ning lahutada sellest maha etanooli mass.

$$m(40 \text{ \%vol etanoolilahus}) = 15000 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{0,94805 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \approx 1,4221 \cdot 10^7 \text{ g}$$

$$V(\text{vesi}) = (14,221 - 4,7354) \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,99820 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3} = 9502,70 \dots \text{ l} \approx 9500 \text{ l}$$

Seega kulub 9500 liitrit vett.

ii) Lahenduskäik on üldjoontes sarnane: ka siin tuleb kontraktsiooni tõttu minna üle massidele, et massi jäävuse seadusest lähtuvalt saaks leida lisatava vee mass ning massi kaudu vee ruumala.

Kõigepealt kasutame eelnevalt leitud etanoolilahuse valmistamiseks vajaminevat etanooli ruumala, et leida 96,2 %vol etanoolilahuse koguruumala ning selle kaudu tiheduse abil ka selle lahuse kogumass:

$$m(96,2 \text{ \%vol etanooli lahus}) = \frac{6,00 \cdot 10^6 \text{ cm}^3}{\frac{96,2}{100}} \cdot \frac{0,80608 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \approx 5,0275 \cdot 10^6 \text{ g}$$

Lahusele lisatava vee ruumala arvutame analoogiliselt eelmisele alapunktile.

$$V(\text{vesi}) = (14,221 - 5,0275) \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{0,99820 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ cm}^3} = 9210,1 \dots \text{ l} \approx 9200 \text{ l}$$

iii) Vett kulub rohkem

$$\Delta V = 9502,71 - 9210,11 = 292,61 \approx 300 \text{ l}$$

$$\% = \frac{292,61}{9210,11} \cdot 100 \approx 3$$

Arvutused gaasidega

Sageli osalevad reaktsioonides gaasilised ained. Nende hulka saab määrata ruumala, temperatuuri ning rõhu järgi. Eeldusel, et gaas käitub **ideaalgaasina**, kehtib **ideaalgaasi olekuvõrrand** (1.4)

$$pV = nRT \quad (1.4)^4$$

milles p – gaasi rõhk, V – gaasi ruumala, n – gaasi moolide arv gaasi ruumalas, R – universaalne gaasikontant (SI ühikutes $R \approx 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, praktikas on keemiaarvutustes sageli hea kasutada väärtust $R \approx 0,08206 \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), T – absoluutne temperatuur (temperatuur Kevinites). Kõik ideaalgaasid (või gaaside segud) sisaldavad sama rõhu ja temperatuuri juures samas ruumalas sama arvu molekule. Ideaalgaasi mudeli kasutamisel eeldatakse, et molekulidevahelised jõud gaasis puuduvad ning molekulid on ruumalata punktmassid. Sellised eeldused kehtivad paremini suhteliselt kõrgete temperatuuride ning madalate rõhkude juures. Toatemperatuuril ja atmosfäärirõhul jääb ideaalgaasi olekuvõrrandi kasutamise viga erinevate gaaside puhul tavaliselt mõne protsendi piiresse, mistõttu on enamike arvutuste jaoks selle täpsus piisav. Samas, toatemperatuurist oluliselt madalamatel temperatuuridel ja sadu või kümneid kordi atmosfäärirõhku ületavate rõhkude juures ideaalgaasi olekuvõrrand enam rahuldavalt ei kehti. Sellisel puhul tuleb kasutada teisi keerukamaid olekuvõrrandeid (nt van der Waalsi olekuvõrrandit). Keemiaülesannete lahendamisel võib arvestada, et kui pole teisiti öeldud, eeldatakse, et gaasi rõhku, temperatuuri, ruumala ja ainehulka seob ideaalgaasi olekuvõrrand. Sageli kasutatakse ülesannetes ka **molaarruumala** (V_m), mis on ühe mooli aine ruumala. Praktikas kasutatakse molaarruumala peamiselt gaaside puhul, sest ideaalgaaside molaarruumalad on samade tingimuste juures võrdsed. Normaalingimustel (kui $t = 0 \text{ °C}$ ja $p = 1 \text{ atm}$) on ideaalgaasi olekuvõrrandi järgi arvutatud ruumala $V_m = 22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

Gaaside arvutustes on sageli kasulik Daltoni osarõhkude seadus (1.5), mis väidab, et ideaalgaaside segu puhul on gaaside segu rõhk (p_{kogu}) erinevate segus leiduvate gaaside **osarõhkude** summa:

⁴ Ideaalgaasi olekuvõrrandiga on hea illustreerida ühikanalüüsi kasulikkust. Kui ideaalgaasi olekuvõrrand on ülesannete lahendamisel meelet läinud, siis saab selle kergesti tuletada etteantud universaalse gaasikontandi ühiku järgi.

$$p_{kog} = \sum_{i=1}^n p_i = p_1 + p_2 + \dots + p_n \quad (1.5)^5$$

On oluline märgata, et ideaalgaasi olekuvõrrand kehtib ka iga ideaalgaasi segus oleva komponendi kohta eraldi: konkreetse gaasi kohta segus võib kasutada ideaalgaasi võrrandit, kui asendada kogurõhk ja gaaside koguhulk ideaalgaasi võrrandis konkreetse gaasi osarõhu ning hulgaga.

Ideaalgaasi puhul on gaasi osarõhk võrdeline gaasi molekulide arvuga. Seetõttu on komponentgaasi osarõhu suhe kogurõhku võrdne gaasi moolimurruga. See ülesannete lahendamisel vajalik seos kirjutatakse tavaliselt välja alljärgneva valemi (1.6) kujul, milles p_i tähistab mingi komponentgaasi osarõhku ja x_i sama komponendi moolimurdu:

$$p_i = p_{kog} \cdot x_i \quad (1.6)$$

Näidisülesanne 7

Kuiv õhk koosneb peamiselt lämmastikust (78,1 %vol), hapnikust (21,0 %vol) ja argoonist (0,9 %vol). Kui õhurõhk on 95,0 kPa ning temperatuur 15 °C, arvuta:

- a) N₂, O₂ ning Ar osarõhud õhus;
- b) N₂, O₂ ja Ar massiprotsendiline sisaldus õhus.

Ülejäänud õhu komponentide olemasolu ei ole tarvis arvestada.

Lahendus:

a) Kuna ei ole teisiti öeldud, eeldatakse ülesandes, et kuiv õhk käitub ideaalgaasina. Kehtib Daltoni seadus (1.5), mis antud olukorras avaldub kui:

$$p_{\text{õhk}} = p_{\text{läm}} + p_{\text{hap}} + p_{\text{arg}}$$

Ideaalgaasi olekuvõrrandist järeldub, et iga mool gaasi omab kindlates tingimustes sama ruumala. Seetõttu on gaaside ruumalade jagatis võrdne samade gaaside moolide arvu jagatisega. Seega on ideaalgaasi puhul mahuprotsent ning mooliprotsent võrdsed (see on väga oluline järeldus, mis on kasulik ka hilisemaks ülesannete lahendamiseks meelde jätta). Vastavalt valemile (1.6) on gaaside osarõhud seega järgnevad

$$p_{\text{läm}} = 95,0 \text{ kPa} \cdot 0,781 \approx 74,2 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{hap}} = 95,0 \text{ kPa} \cdot 0,210 \approx 20,0 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{arg}} = 95,0 \text{ kPa} \cdot 0,009 \approx 0,9 \text{ kPa}$$

b) Massiprotsendilise sisalduse leidmiseks võiks 1) arvutada ideaalgaasi olekuvõrrandist gaasi moolide arvu mingis suvaliselt valitud ruumalaga (arvutuse mugavuse huvides nt täpselt 1 m³) õhus; 2) arvutada igale gaasile vastava moolide arvu õhus, kasutades mooli- ning mahuprotsendi

⁵ On kasulik meelde jätta, et $\sum$ tähistab valemities erinevate liikmete kokkuliitmist (summeerimist). Sümboli $\sum$ juures juures leiduv tähistus näitab, et kõigi liidetavate saamiseks tuleb täisarvulisele parameetrile i anda järjest väärtused alates väärtusest 1 kuni väärtuseni n .

võrdsust ideaalgaaside jaoks; 3) kasutades molaarmassi, arvutada iga gaasi massi valitud ruumalas; 4) arvutada masside põhjal iga gaasi massiprotsendi valitud ruumalas.

1) Avaldame ideaalgaasi olekuvõrrandist ainehulga ning arvutame moolide arvu

$$n = \frac{pV}{RT}$$
$$n = \frac{95,0 \text{ kPa} \cdot \frac{1000 \text{ Pa}}{1 \text{ kPa}} \cdot 1 \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273,15 + 15) \text{ K}} \approx 39,655 \text{ mol}$$

Pane kindlasti tähele, et selles arvutuses teisendasime Celsiuse kraadid Kelvini kraadideks. Teisendamata jätmise korral annaks ideaalgaasi olekuvõrrand moolide arvuks miinuskraadide juures negatiivseid väärtusi! Kuna kasutatav gaasikontant R oli antud SI ühikutes, teisendasime ka rõhu väärtuse SI ühikutesse (Pa).

2) Kuna mooliprotsent võrdub ideaalgaasi puhul mahuprotsendiga, on gaaside hulgad

$$n_{\text{läm}} = 0,781 \cdot 39,655 \text{ mol} \approx 30,971 \text{ mol}$$

$$n_{\text{hap}} = 0,210 \cdot 39,655 \text{ mol} \approx 8,3276 \text{ mol}$$

$$n_{\text{arg}} = 0,009 \cdot 39,655 \text{ mol} \approx 0,357 \text{ mol}$$

3) Gaaside massid on 1 m^3 kuivas õhus järgnevad

$$m_{\text{läm}} = 30,971 \text{ mol} \cdot \frac{28,02 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \approx 867,81 \text{ g}$$

$$m_{\text{hap}} = 8,3276 \text{ mol} \cdot \frac{32,00 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \approx 266,48 \text{ g}$$

$$m_{\text{arg}} = 0,357 \text{ mol} \cdot \frac{39,95 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \approx 14,3 \text{ g}$$

4) Arvutame massiprotsendid.

$$\%(\text{läm}) = \frac{867,81 \text{ g}}{867,81 \text{ g} + 266,48 \text{ g} + 14,3 \text{ g}} \cdot 100 \approx 75,6$$

$$\%(\text{hap}) = \frac{266,48 \text{ g}}{867,81 \text{ g} + 266,48 \text{ g} + 14,3 \text{ g}} \cdot 100 \approx 23,2$$

$$\%(\text{arg}) = 100 - 75,6 - 23,2 = 1,2$$

Arvutused reaktsioonivõrrandi järgi

Harilikult on arvutustes reaktsioonivõrrandi järgi vaja leida mingis etteantud reaktsioonis osaleva aine kogus. Aeg-ajalt on sellistes ülesannetes tarvis arvutada välja ka teatav reaktsioonis osalenud aine kogusega seotud suurus (näiteks kindla koguse kütuse põlemisel eralduv energia, gaasilise aine tekke/ära reageerimise tõttu anumas muutnud rõhk vms). Enamikes arvutustes reaktsioonivõrrandi järgi on kasu allpooltoodud eeskirja järgmisest.

1) Kõigepealt tuleb veenduda, et kirjeldatud reaktsiooni kohta on olemas tasakaalustatud reaktsioonivõrrand. Sageli tuleb reaktsioonivõrrand ise koostada ja tasakaalustada ülesandes esitatud andmete põhjal.

2) Andmete hulgas võib leida vähemalt ühe saaduse või lähteaine koguse, mille põhjal tuleb arvutada mingi teise reaktsioonis osaleva aine kogus kas enne või pärast reaktsiooni. Etteantud ainekoguse peab kõigepealt teisendama ümber reageerivate aineosakeste arvu näitavaks suuruseks, et teiste ainete koguste arvutamiseks oleks võimalik kasutada reaktsioonivõrrandis leiduvaid kordajaid. Silmaga nähtavate ainekoguste puhul, mis koosnevad rohkem kui üksikutest molekulidest, on mõistlik viia arvutused läbi ühikuna mooli kasutades. Kuigi ainekogus võib sellistes ülesannetes olla esialgselt väljendatud väga erinevatel ning varjatud viisidel (massi või ruumala, lahuse massi ning sisalduva aine kontsentratsiooni kaudu vms), on kõigil neil juhtudel võimalik arvutada välja aine moolide arv. Lisaks tuleb arvestada, et mõnedes ülesannetes on võetud teatud lähteaine(d) **liias**: rohkem, kui reaktsiooni lõpuni kulgemiseks reaktsioonivõrrandi järgi on tarvis. Sellisel puhul on antud mitme lähteaine kogused. Edasistes arvutustes tuleb kasutada **limiteeriva reagenti** hulka: selle aine hulka, mis täielikult ära reageerib, ning mida ei ole liias võetud.

3) Kasutades reaktsioonis osalevate aineosakeste suhet (vastavate ainete kordajate suhe reaktsioonivõrrandis) ning teadaolevat ainehulka, tuleb leida ülesandes küsitud ainete hulgad.

4) Kui küsitud ainet on ülesandes nõutud massi/ruumala/moodustunud lahuse kontsentratsiooni vms kaudu, siis tuleb eelnevalt leitud ainehulk vastavaks suuruseks ümber arvutada.

Näidisülesanne 8

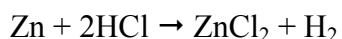
1,12 g tsinki pannakse reageerima 12% HCl lahusega.

a) Kui palju lahust on vaja võtta, et tsink reageeriks täielikult ära?

b) Kui suur ruumala vesinikku eraldub 18 °C ja rõhu 98 kPa juures?

Lahendus

a) 1) Tsink reageerib vesinikkloriidhappe kui mitteoksüdeeriva happega järgmise tasakaalustatud reaktsioonivõrrandi kohaselt:



2) Nüüd tuleb arvutada ainsa teadaoleva kogusega aine – tsingi – moolide arv:

$$n(\text{Zn}) = 1,12 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{65,38 \text{ g}} \approx 0,017131 \text{ mol}$$

3) Reaktsioonivõrrandi kordajatest lähtub, et 1 mooli tsingiga reageerib 2 mooli vesinikkloriidhapet. Seega on HCl moolide arv kaks korda suurem kui Zn moolide arv:

$$n(\text{HCl}) = 0,017131 \text{ mol (Zn)} \cdot \frac{2 \text{ (HCl)}}{1 \text{ (Zn)}} = 0,034262 \text{ mol}$$

4) Nüüd, kui teada on HCl moolide arv, on ülesande andmete põhjal võimalik välja arvutada HCl lahuse mass. HCl-i mass on alljärgnev:

$$m(\text{HCl}) = 0,034262 \text{ mol} \cdot \frac{36,46 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \approx 1,2492 \text{ g}$$

Teades vesinikkloriidhappe massi, on massiprotsendi abil võimalik välja arvutada lahuse mass:

$$m(\text{lahus}) = \frac{1,2492 \text{ g}}{\frac{12}{100}} \approx 10 \text{ g}$$

Seega peab võtma 10 g lahust, et Zn reageeriks täielikult soolhappega. Kogu eelnevat arvutust on lihtne vormistada ka järjest ühel murrujoonel, vahevastuseid kasutamata.

b) Reaktsioonivõrrandi põhjal näeme, et

$$n(\text{H}_2) = n(\text{Zn})$$

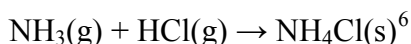
Võib eeldada, et esitatud tingimustes käitub vesinik ideaalgaasina (ülesandes pole teisiti öeldud), seega saab avaldada ideaalgaasi olekuvõrrandist ruumala:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$V = \frac{0,017131 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (18 + 273,15) \text{ K}}{98 \text{ kPa} \cdot \frac{1000 \text{ Pa}}{1 \text{ kPa}}} \approx 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \approx 0,42 \text{ l}$$

Näidisülesanne 9 (IJSO 2009)

Ammoniaak, $\text{NH}_3(\text{g})$ ja $\text{HCl}(\text{g})$ reageerivad ning tekib tahke ammooniumkloriid, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$.



Kaks silindrit, mille diameeter on 10 cm, kõrgusega 16 cm, on temperatuuril 25 °C ja on ühendatud ventiiliga. Ühes silindris on 4 g $\text{NH}_3(\text{g})$ ja teises 4 g $\text{HCl}(\text{g})$. Milline rõhk on süsteemis pärast ventiili avamist ja reaktsiooni lõpuni kulgemist? {Ventiili ja tekkinud tahke $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ruumala mitte arvestada. Silindri ruumala leida seosest $V = Sh$; ringi pindala arvutada $S = \pi r^2$; silindri kõrgus on h ; $pV = nRT$; aatommassid: N = 14, H = 1, Cl = 35,45; $R = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$ }

A. 1,22 atm

B. 2,38 atm

C. 3,382 atm

D. 6,8 atm

Lahendus

Siin on tegemist ülesandega, kus üks lähteaine on antud liias. Kõigepealt arvutame mõlema lähteaine hulga:

⁶ Toodud võrrandis tähendab (g), et aine on gaasiline (ingl *gaseous*) ning (s), et aine on tahke (ingl *solid*).

$$n(\text{NH}_3) = 4 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{17 \text{ g}} \approx 0,2353 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 4 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{36,45 \text{ g}} \approx 0,1097 \text{ mol}$$

Kuna vastust nõutakse suurema täpsusega kui lähteandmed võimaldavad (tüvenumbritest ei peeta alati kinni ka kõigil olümpiaadidel!), peaks ka arvutuse vahevastused pigem suurema hulga varutüvenumbritega andma. Vesinikkloriidhape ja ammoniaak reageerivad reaktsioonivõrrandi põhjal moolsuhtes 1:1, seetõttu on ammoniaaki liias: 0,1097 mol vesinikkloriidhapet reageerib 0,1097 mol ammoniaagiga ning ülejäänud ammoniaak jääb reageerimata.

Pärast gaasidevahelist reaktsiooni põhjustab rõhu silindrites reageerimata jäänud ammoniaak:

$$n(\text{NH}_3, \text{reageerimata}) = 0,2353 \text{ mol} - 0,1097 \text{ mol} = 0,1256 \text{ mol}$$

Silindrite koguruumala on alljärgnev:

$$V = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{10 \text{ cm}}{2}\right)^2 \cdot 16 \text{ cm} \approx 2513 \text{ cm}^3 = 2,513 \text{ L}$$

Nüüd võib kasutada ideaalgaasi olekuvõrrandit:

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$p = \frac{0,1256 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot (25 + 273) \text{ K}}{2,513 \text{ L}} \approx 1,22 \text{ atm}$$

Järelikult on õige vastus A.

Tiitrimine

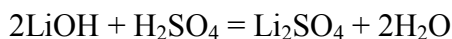
Tiitrimine on teadaoleva kontsentratsiooniga lahuse (**titrandi**) lisamine kindla kogusega uuritavat ainet sisaldavale lahusele kuni uuritava aine täieliku reageerimiseni, mis võimaldab määrata uuritava aine kontsentratsiooni. Vastavad arvutused uuritava aine leidmiseks on harilikult tüüpilised molaararvutused. Lisaks otsesele tiitrimisele, mille käigus uuritav aine (**analüüt**) määratakse reaktsioonil titrandiga, kasutatakse mõnedel juhtudel ka tagasi- ja asendustiitrimist. **Tagasitiitrimise** puhul pannakse uuritav aine kõigepealt reageerima ülehulgas antud teadaoleva koguse reagendiga, mille liig tiitritakse pärast titrandiga. Tagasitiitrimist võib kasutada näiteks siis, kui otsene reaktsioon uuritava ainega on tiitrimiseks liiga aeglane. **Asendustiitrimise** puhul pannakse analüüt reageerima mingi reagendiga, mis viib analüüdi sellise keemilise aine vormi, mida saab järgnevalt sobiliku titrandiga tiitrida.

Näidisülesanne 10

25,00 cm³ tundmatu kontsentratsiooniga LiOH lahust tiitriti 0,0892 M H₂SO₄ lahusega, kusjuures H₂SO₄ kulus 17,3 ml. Kui suur on LiOH molaarne kontsentratsioon tundmatus lahuses?

Lahendus

Liitiumhüdroksiid ja väävelhape reageerivad järgneva võrrandi kohaselt:



Arvutame liitiumhüdroksiidi täielikuks neutraliseerimiseks kulunud väävelhappe hulga:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,3 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,0892 \text{ mol}}{1 \text{ l}} \approx 1,5432 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Kulunud liitiumhüdroksiidi moolide arv on reaktsioonivõrrandi kordajaid arvestades

$$n(\text{LiOH}) = 1,5432 \cdot 10^{-3} \text{ mol (H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{2 (\text{LiOH})}{1 (\text{H}_2\text{SO}_4)} = 3,0864 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Kuna määratava lahuse ruumala oli $25,00 \text{ cm}^3$, pidi LiOH molaarne kontsentratsioon tundmatus lahuses olema järgmine:

$$c(\text{LiOH}) = \frac{3,0864 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{25,00 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}} \approx 0,123 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,123 \text{ M}$$

Ühele murrujoonele kokkuvõetuna oleks arvutus järgmine:

$$c(\text{LiOH}) = 17,3 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,0892 \text{ mol}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{2 (\text{LiOH})}{1 (\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{1}{25,0 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}}} \approx 0,123 \text{ mol/l}$$

Kuna nii titrandi kui ka uuritava lahuse ruumala on antud milliliitrites ning titrandi kontsentratsioon mol/l, on milliliitrite teisendamine liitriteks molaarse kontsentratsiooni arvutamisel üleliigne, sest milliliitrid taanduvad arvutuses nagunii välja ja teisendamine viib arvutustesse sisse ainult järjestikuse 1000-ga jagamise ning korrutamise. Seetõttu on mugavam kirjutuskuju alljärgnev:

$$c(\text{LiOH}) = 17,3 \text{ ml (H}_2\text{SO}_4) \cdot \frac{0,0892 \text{ mol}}{1 \text{ l}} \cdot \frac{2 (\text{LiOH})}{1 (\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot \frac{1}{25,0 \text{ ml}} \approx 0,123 \text{ mol/l}$$

Näidisülesanne 11 (Eesti keemiaolümpiaad 2010/2011, 10. klassi piirkonnavoor)

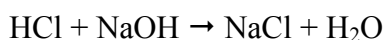
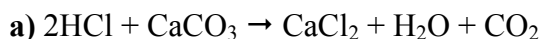
Keemiahuviline kanakasvataja Leida Muna pani $3,59 \text{ g}$ munakoort reageerima $25,00 \text{ cm}^3$ 10,0% soolhappega (tihedus $1,048 \text{ g/cm}^3$), et määrata kaltsiumkarbonaadi sisaldust munakoores. Peale reaktsiooni lõppu tiitris Leida reageerimata jäänud soolhappe $0,203 \text{ M}$ naatriumhüdroksiidi lahusega, mida kulus $18,70 \text{ cm}^3$.

a) Kirjutage toimunud reaktsioonide võrrandid.

b) Arvutage 10,0% soolhappe molaarne kontsentratsioon.

c) Arvutage tiitrimistulemuste põhjal kaltsiumkarbonaadi protsendiline sisaldus munakoores.

Lahendus



b) Kui võtame 1 dm^3 lahust, siis

$$c(\text{HCl}) = 1 \text{ dm}^3 \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \cdot \frac{1,048 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{10,0}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{36,46 \text{ g}} \cdot \frac{1}{1 \text{ dm}^3} = 2,87438 \dots \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \approx 2,87 \text{ M}$$

c) Tegemist on ülesandega tagasitiitrimisest. Enne munakoortega reageerimist oli hapet

$$n(\text{HCl enne}) = 25,00 \text{ cm}^3 \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{2,8744 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0,07186 \text{ mol}$$

Pärast munakoortega reageerimist oli lahuses hapet

$$n(\text{HCl pärast}) = 18,70 \text{ cm}^3 (\text{NaOH}) \cdot \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 (\text{HCl})}{1 (\text{NaOH})} \cdot \frac{0,203 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} \approx 0,003796 \text{ mol}$$

Seega reageeris ära

$$n(\text{HCl reag}) = 0,07186 \text{ mol} - 0,003796 \text{ mol} = 0,068064 \text{ mol}$$

Kaltsiumkarbonaadi massiprotsendiline sisaldus munakoortes on

$$\%(\text{CaCO}_3) = \frac{0,068064 \text{ mol (HCl)} \cdot \frac{1 (\text{CaCO}_3)}{2 (\text{HCl})} \cdot \frac{100,09 \text{ g}}{1 \text{ mol}}}{3,59 \text{ g}} \cdot 100 \approx 94,9$$

Ainete ja nende koostise määramise ülesanded

Olümpiaadidel kohtab sageli ülesandeid, mis keskenduvad ühendite identifitseerimisele arvutustega, ühendite koostise arvutamisele ja valemite leidmisele. **Empiiriline valem** on keemilise ühendi koostisesse kuuluvate elementide aatomite arvude suhe väikseimates täisarvudes. Ühendi **molekulivalem** näitab elementide aatomite tegelikku arvu molekulis. Näiteks vee (H_2O) puhul langeb empiiriline valem molekulivalemiga kokku, ent kui suhkur glükoosi molekulivalem on $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, siis glükoosi empiiriline valem on CH_2O . Empiirilise valemi leidmiseks piisab koostiselementide hulkade väljaarvutamisest massiühiku aine kohta ning seejärel elementide moolide (aatomite) suhte leidmisest. Molekulivalemi leidmiseks tuleb aga teada ka aine molaarmassi.

Näidisülesanne 12

Leelismetalli oksiid sisaldab 91,44% leelismetalli X. Leia, millise metalliga on tegemist.

Lahendus

Leelismetalli oksiidi valem on X_2O . Kui tähistada leelismetalli aatommass A_X -iga, peab kehtima järgmine võrrand:

$$\frac{2A_X}{2A_X + 16,00} = 0,9144$$

Võrrandi lahendamisel saame, et tundmatu metalli aatommass on 85,46, seega on metall rubiidium (Rb).

Näidisülesanne 13 (IJSO 2010)

Ainele, mis sisaldab 53,10% süsinikku, 15,95% vesinikku ja ülejäänud osa lämmastikku, määrati molekulmass, mis on 90 g/mol. (C = 12 g/mol; H = 1 g/mol; N = 14 g/mol). Aine molekulivalem on:



Lahendus

Võtame täpselt 90 g ainet (1 mol). 90 g aines sisaldub

$$n(C) = 90 \text{ g} \cdot \frac{53,10}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{12 \text{ g}} \approx 3,982 \text{ mol}$$

$$n(H) = 90 \text{ g} \cdot \frac{15,95}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ g}} \approx 14,36 \text{ mol}$$

$$n(N) = 90 \text{ g} \cdot \frac{100 - 53,10 - 15,95}{100} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g}} \approx 1,990 \text{ mol}$$

Kuna ühes moolis aines on ca 4 mol C, 14 mol H ja 2 mol N, on aine valem $C_4H_{14}N_2$ ning õige vastus on A.

Näidisülesanne 14 (IJSO 2005)

0,244 grammi ühealuselise⁷ happe lahuse täielikuks neutraliseerimiseks kulus 20,00 ml 0,100 mol/l NaOH lahust. Arvuta happe molaarmass (g/mol)

A. 61

B. 122

C. 244

D. 488

Lahendus

Kuna tegemist on üheprootonilise happega, siis:

$$n(\text{happe}) = n(\text{alus}) = 20,00 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,100 \text{ mol}}{1 \text{ l}} = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M = \frac{0,244 \text{ g}}{2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} = 122 \text{ g/mol}$$

⁷ „Ühealuseline hape” on „üheprootonilise happes” vananenud nimetus.

Näidisülesanne 15 (IJSO 2007)

Tundmatu aine tihedus gaasilises olekus on $1,62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 300 K ja 1 atm juures. Missugune alltoodud gaasidest võiks see aine olla? (suhtelised aatommassid C = 12, O = 16, Ne = 20, Ar = 40; $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- A. Ne
- B. Ar
- C. O₂
- D. CO₂

Lahendus

Etteantud lähteandmed (temperatuur, rõhk ning tiheduse ja molaarmassi abil leitav moolide arv ruumalaühiku kohta) vihjavad sellele, et kasutada tuleb ideaalgaasi olekuvõrrandit. Kirjutame ülesandes esitatud andmeid siduvad valemid välja:

$$pV = nRT$$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Ideaalgaasi olekuvõrrandis leiduva ruumala saab asendada massi ja tiheduse jagatisega ning massi omakorda molaarmassi ja moolide arvu korrutisega.

$$p \frac{m}{\rho} = nRT$$

$$p \frac{nM}{\rho} = nRT$$

Nii taandub ainehulk n välja ning kõik ülesandes esitatud lähteandmed on omavahel matemaatiliselt seotud. Pärast M avaldamist valemist on tulemus alljärgnev:

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

$$M = \frac{1,62 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \approx 40 \text{ g/mol}$$

Seega on gaas Ar ja õige vastus on B.

Näidisülesanne 16 (IJSO 2009)

34,4 g ainet $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ lahustati vees ning sulfaatioonid sadestati lahusest baariumsulfaadina BaSO_4 . Saadud puhta ja kuiva BaSO_4 mass on 46,668 g. Kui suur on n ? Aatommassid: Ba = 137, S = 32, O = 16, Ca = 40

- A. 0,5
- B. 1
- C. 2
- D. 5

Lahendus

Baariumsulfaadi massi järgi saab välja arvutada veevaba kaltsiumsulfaadi massi ning hulga. Kuna on teada ka kaltsiumsulfaadi kristallhüdraadi ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) mass, saab leida vee massi ning hulga kristallhüdraadis, mis on kristallhüdraadi valemi määramiseks piisav.

$$n(\text{CaSO}_4) = 46,668 \text{ g (BaSO}_4) \cdot \frac{1 \text{ mol}}{233 \text{ g}} \cdot \frac{1 (\text{CaSO}_4)}{1 (\text{BaSO}_4)} \approx 0,2003 \text{ mol}$$

$$m(\text{CaSO}_4) = 0,2003 \text{ mol} \cdot \frac{136 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \approx 27,24 \text{ g}$$

Vee mass kristallhüdraadis on lihtsalt kristallhüdraadi ja veevaba soola masside vahe

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 34,4 \text{ g} - 27,24 \text{ g} = 7,16 \text{ g}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 7,16 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \approx 0,398 \text{ mol}$$

Kuna $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{CaSO}_4) \approx 2:1$, on $n = 2$ ja õige vastus on C.

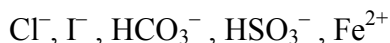
Võrrandisüsteemide kasutamine keemiaalastes arvutustes

Mõnikord on keemiaülesandes vajalik lähteandmete põhjal mitme tundmatuga võrrandisüsteemi koostamine. Levinud näited sellistest ülesannetest põhinevad lähteainete leidmisel ühis(t)e saadusaine(te) järgi, ent võrrandisüsteemide koostamine võib vajalik olla ka muudel juhtudel. Kui arvutusülesanne lihtsamal viisil ei lahendu, tasub alati mõelda sellele, kas antud andmed on võimalik viia otsitavate tundmatutega võrrandisüsteemi kujule.

Näidisülesanne 17. Pärsia lahe vee keemiline analüüs (IJSO 2012, ülesande esimesed 2 alapunkti)

Keemilist analüüsi kasutatakse paljudes valdkondades. Sellel on oluline roll ka muudes teadustes peale keemia. Näiteks, keemilise analüüsi abil iseloomustavad ja säilitavad bioloogid vee omadusi, mille kasvavad teatud taimed.

Pärsia lahe äärset mangroovipuu metsa uurinud bioloogide töörühm oli mures lahe vee keemilise koostise pärast. Selle vee proov viidi analüüsilaborisse määramaks seal sisalduvaid keemilisi osakesi ja nende kontsentratsioone. Teatud kvalitatiivsete analüüside tulemusel leiti, et proov sisaldab osakesi:

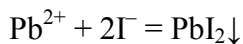
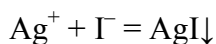


Kloriid- ja jodiidioonide määramiseks lisati 20,0 ml veeproovile liias AgNO_3 lahust ja saadi 2,93 g sadet. Teises eksperimendis lisati 30,0 ml proovile liias $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lahust ja selle tulemusel saadi 4,30 g sadet. Eelda, et mõlemad ioonid sadenesid täielikult mõlemal juhul.

1) Kirjuta kõikide sadenemisreaktsioonide tasakaalustatud keemilised võrrandid.

2) Arvuta Cl^- ja I^- kontsentratsioonid proovis.

Lahendus



2) Nende andmete põhjal on võimalik koostada võrrandisüsteem. Tähistame kloriidioonide hulga 20,0 ml proovis X -iga ning jodiidioonide hulga 20,0 ml proovis Y -ga. Kuna 1 mol Ag^+ reageerib 1 mol I^- ja 1 mol Cl^- -ga, avaldub sadeneva lahustumatute hõbehalogeniidide segu mass järgnevalt:

$$X \cdot \frac{1 (\text{AgCl})}{1 (\text{Cl}^-)} \cdot \frac{143,32 \text{ g}}{1 \text{ mol}} + Y \cdot \frac{1 (\text{AgI})}{1 (\text{I}^-)} \cdot \frac{234,77 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2,93 \text{ g}$$

30,0 ml-s sisalduvaid ionide hulki kasutades saab kirjutada analoogilise võrrandi, ainult tuleb arvesse võtta ka reaktsioonivõrrandi kordajaid (Pb^{2+} reageerib ionidega moolsuhtes 1:2!) ning ühtlasi korrutada X ja Y läbi teguriga 3/2 (nii mitu korda on teise lahuse kogus esimesest suurem):

$$\frac{3}{2} \cdot X \cdot \frac{1 (\text{PbCl}_2)}{2 (\text{Cl}^-)} \cdot \frac{278,10 \text{ g}}{1 \text{ mol}} + \frac{3}{2} \cdot Y \cdot \frac{1 (\text{PbI}_2)}{2 (\text{I}^-)} \cdot \frac{461,01 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 4,30 \text{ g}$$

Kahe võrrandi kombineerimisel on tulemuseks võrrandisüsteem, mille lahendamine on põhikooli matemaatikakursuse teema. Tasub meeles pidada, et selliste ülesannete lahendamisel on väga lihtne teha hooletusvigu, mistõttu on vaja tulemused algvõrranditesse asetamisega kindlasti üle kontrollida. Võrrandisüsteemi lahendiks on $X = 0,00606 \text{ mol}$ ja $Y = 0,00878 \text{ mol}$. Kontsentratsioonid on vastavalt:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{0,00606 \text{ mol}}{20,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ mL}}} = 0,303 \text{ M}$$

$$c(\text{I}^-) = \frac{0,00878 \text{ mol}}{20,0 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ mL}}} \approx 0,439 \text{ M}$$

2. Seaduspärasused perioodilisussüsteemis

Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

Sissejuhatus	29
Aatomiraadius.....	30
<i>Näidisülesanne 1 (IJSO 2009)</i>	31
Iooniraadius	32
<i>Näidisülesanne 2 (IJSO 2008)</i>	33
<i>Lisamaterjal: osakeste suuruste ja ainete struktuuride määramine</i>	34
Ionisatsioonienergia	36
Elektronafiinsus.....	37
Elektronegatiivsus	38
<i>Näidisülesanne 3</i>	40
Trendide põhjustest perioodilisussüsteemis	40

Sissejuhatus

Elementide omadused muutuvad perioodilisussüsteemis kindlate seaduspärasuste järgi. Need trendid avalduvad nii aatomite kui ka molekulide omadustes, kuigi käesolevas materjalis keskendume rohkem aatomite omadustele. Aatomite ja vastavate ionide omadustest muutuvad perioodiliselt väliskihtide elektronstruktuurid, aatomi- ja iooniraadiused, ionisatsioonienergiad, elektronafiinsused ning elektronegatiivsused. Ühtlasi võib perioodilisussüsteemist tuletada ka seaduspärasusi ühendite struktuuri ning paljude lihtainete ja ühendite makroskoopilisel tasandil avalduvate omaduste (näiteks tiheduse ja sulamistemperatuuri) kohta.

Perioodiliste trendide kasulikkus oli ilmne juba perioodilisussüsteemi avastamise ajal. Elementide omadustes leidsid teatava perioodilisuse mitmed 19. sajandi keemikud. Üks põhjus, miks vene keemikut D. Mendelejevit perioodilisussüsteemi peamiseks loojaks peetakse, oli Mendelejevi oskus ning julgus perioodilisussüsteemi seaduspärasuste abil seniavastamata elementide omadusi prognoosida. Mendelejev prognoosis mitmete elementide omadusi aastaid enne nende avastamist ja väitis, et näiteks galliumi avastaja P.-E. L. de Boisbaudrani poolt esitatud

galliumi tiheduse väärtus $4,7 \text{ g/cm}^3$ on vale ja peab olema tegelikult $6,0 \text{ g/cm}^3$. Selgus, et õigus oli Mendelejevil ja galliumi tõeline tihedus on $5,9 \text{ g/cm}^3$.

Aatomiraadius

Aatomitel ei ole selgeid piire, vaid aatomisse kuuluvate elektronide leidmise tõenäosus kahaneb sujuvalt alates teatavast kaugusest aatomituumast. Sellegipoolest on sageli kasulik aatomeid käsitleda kui jäiku kerakujulisi osakesi, millel on kindel raadius. **Aatomiraadius** on pool sama tüüpi naaberaatomite aatomituumade omavahelisest vahekaugusest. Aatomiraadiust on võimalik defineerida mitmetel eri viisidel, millest olulisemad on järgmised:

- 1) kovalentne raadius – pool mingi elemendi kovalentse keemilise sidemega seotud kahe aatomituumade vahekaugusest;
- 2) metalliline raadius – pool metallilise elemendi kristallvõres olevate aatomite tuumade vahekaugusest;
- 3) van der Waalsi raadius – pool elemendi keemiliselt seondumata aatomite tuumade vahekaugusest kristallvõres.

Harilikult kasutatakse aatomiraadiusena mittemetallide ja poolmetallide puhul kovalentset raadiust, metallide puhul metallilist raadiust ning väärisgaaside puhul van der Waalsi raadiust, sest nendele raadiustele vastavates olekutes esinevad need elemendid tahkete lihtainetena. Eri viisidel defineeritud aatomiraadiused on küll kõik aatomi suuruse mõõdud, ent eri viisidel mõõdetud raadiused ei ole üksteisega arvvaartustelt täiesti võrreldavad. Ka ühte tüüpi aatomiraadiuste võrdlemisel tuleb arvestada, et kovalentsete aatomiraadiuste puhul sõltub aatomiraadius keemilise sideme kordsusest (kas tegemist on üksik-, kaksik- või kolmiksidemega) ühendis ja metalliliste elementide puhul veidi kristallvõre tüübist (aatomite paigutusest kristallvõres). Van der Waalsi aatomiraadiusi võib lisaks harilikult kasutatavale otsesele aatomitevaheliste kauguste määramisele röntgendifraktsiooniga hinnata ka mitme kaudse meetodiga. Samuti on võimalik aatomiraadiusi hinnata arvutuslikult teoreetilise keemia mudelitest lähtuvalt.

Kui kovalentsete ja metalliliste aatomiraadiuste võrdlus harilikult suuri probleeme ei tekita, siis van der Waalsi raadiuste puhul tuleb arvestada, et need raadiused vastavad erinevalt kovalentsest ja metallilisest raadiusest keemiliselt seondumata aatomitele ja nende võrdlemine kovalentsete või metalliliste raadiustega on ebakorrektn. Van der Waalsi raadiused on suuremad kui kovalentsed või metallilised aatomiraadiused, sest keemiliste ühendite moodustumisel toimub aatomite väliste elektronkihtide kattumine. Väärisgaaside keemilise passiivsuse tõttu on võimalik mõõta just nende van der Waalsi raadiusi. Seetõttu tasub sageli keemiaalases kirjanduses esitatud väärisgaaside aatomiraadiuste võrdlemisesse teiste elementide aatomiraadiustega suhtuda

ettevaatusega ja käesolevas materjalis neid ei esitata. Tabelis 1 on toodud paljude ülejäänud elementide aatomiraadiused.

H																
38																
Li	Be											B	C	N	O	F
152	112											82	77	75	73	71
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
186	160											143	111	106	102	99
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
227	197	162	147	134	128	127	126	125	124	128	134	135	122	119	116	114
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
248	215	180	160	146	139	136	134	134	137	144	151	167	141	138	135	133
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
265	222	187	159	146	139	137	135	136	139	144	151	170	147	146		

Tabel 1. Mõnede keemiliste elementide aatomiraadiused pikomeetrites ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Eri värvidega on tähistatud metallilisi ja kovalentseid (üksikside) aatomiraadiusi.

Allikas: [http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements %28data page%29](http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_radii_of_the_elements_%28data_page%29)

Aatomiraadiuste väärtustes esinevad selged perioodilised trendid. Tabelist 1 on näha, et aatomiraadiused kahanevad peaalarühmade (A-rühmad) elementide puhul perioodis vasakult paremale ja kasvavad rühmas ülevalt alla. Kõrvalalarühmade (B-rühmade) puhul on trendid keerulisemad. Üldiselt on perioodi piires väiksema raadiusega perioodilisussüsteemi kõrvalalarühmade keskmised elemendid. Kõrvalalarühmade puhul on silmapaistvam fakt ilmselt aatomiraadiuse kasvu peatumine 5. perioodi rühmadest 6. perioodi rühmadesse minnes. See on 6. perioodi siirdemetallide väga kõrge tiheduse põhjustaja: 6. perioodi kuuluvad väikese aatomiraadiusega metallid (W, Re, Os, Ir, Pt, Au) omavad kõik suuremat tihedust kui 19 g/cm^3 .

Näidisülesanne 1 (IJSO 2009)

Milline on järgmiste aatomite Li, Sr, Ca, Na õige järjekord nende mõõtmete suurenemise suunas?

- A. $\text{Ca} < \text{Na} < \text{Sr} < \text{Li}$ B. $\text{Li} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Sr}$
C. $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Na} < \text{Li}$ D. $\text{Li} < \text{Ca} < \text{Na} < \text{Sr}$

Lahendus

Üldiste trendide põhjal peaarühmades on lihtne ka täpseid aatomiraadiusi meelde jätmata täheldada, et Na on suurem kui Li ja Sr suurem kui Ca. Seega on õige vastus kas B või D. Aatomiraadiuste tabelit silmitsedes oleks kasulik meelde jätta, et kui harilikult peaarühmade elementide seas diagonaalis allapoole liikudes aatomiraadiused kasvavad, siis IA ja IIA rühmas kehtib see seaduspära kuni elementideni Na ja Ca (need kaasaarvatud), ent mitte enam alumiste

elementide puhul. Õige on vastus B. Nagu sellest ülesandest näha, on mõnikord kasulik peast teada ka selliseid perioodilisi seaduspärasid, mille kohta lihtsaid üldisi reegleid anda ei saa, näiteks aatomiraadiuste muutust diagonaalis.

iooniraadius

Iooniraadius on iooni osa naaberioonide vahelisest kaugusest ioonilises tahkises. Iooniraadiuste määramise muudab problemaatiliseks sama põhjus, mis aatomiraadiuste määramisegi: ionidel puuduvad selged piirid. Kuid kui aatomiraadiuse puhul saab kergesti määrata, millise panuse aatomite vaheliste sidemete pikkusesse kummagi aatomi suurus annab, siis ionide puhul seda tänu kristallvõres olevate ionide erinevatele raadiustele lihtsasti teha ei saa. Kuigi kahe iooni vahel esinevat elektrontihedust, mille miinimum peaks vastama ionidevahelisele piirile, on võimalik määrata, on see elektrontiheduse miinimum lai ja madal ning selle täpne asukoht suure määramatusega. Tuntud iooniraaduste määramise süsteemid on välja töötatud meetoditega, mille puhul üksiku iooni raadiuse väärtus hinnatakse kaudselt ning selle põhjal arvutatakse välja ka teiste ionide raadius. Näiteks ühe meetodi järgi eeldatakse, et Li^+ on võrreldes Γ^- ioniga niivõrd väikene, et Γ^- ionide vahekauguse kristallvõres annab ainult kahe Γ^- iooni raadiuse summa ja väikene Li^+ ioon mahub Γ^- ionide vahele jodiidionide kaugust mõjutamata ära. Niimoodi on võimalik määrata Γ^- iooniraadius. Seejärel võib võtta mingi teise ühendi, nt RbI , ning kasutades eksperimentaalselt määratavat Rb^+ ja Γ^- vahekaugust, arvutada Rb^+ iooniraadiuse. Samal viisil saab selle süsteemi järgi määrata kõigi ionide raadiused. Toodud süsteem oli ainult üks näide iooniraadiuste määramise viisidest, mis annavad mõnevõrra erineva väärtusega tulemusi. Ühe iooniraadiuste määramise süsteemi piires leitud väärtused on üksteisega hästi võrreldavad ning järgivad selgeid trende, ent erinevaid süsteeme kasutades määratud iooniraadiuseid omavahel võrrelda ei tasu. Tabelis 2 on toodud levinud elementide ionide raadiused. Kasutatud süsteem on Shannoni „kristallilised” iooniraadiused, mis vastavad erinevad mõnevõrra arväärtustelt levinud üldise keemia õpikutes sageli esitatud Paulingi raadiustest.

Li ⁺	Be ²⁺											B ³⁺	C	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
90	59											41		132	126	119
Na ⁺	Mg ²⁺											Al ³⁺	Si	P	S ²⁻	Cl ⁻
116	86											68			170	167
K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ge	As	Se ²⁻	Br ⁻
152	114	89	100	93	76	72	69	79	83	87	88	76			184	182
Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr	Nb ³⁺	Mo ³⁺	Tc	Ru ³⁺	Rh ³⁺	Pd ²⁺	Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn	Sb	Te ²⁻	I ⁻
166	132	104		86	83		82	81	100	129	109	94			207	206
Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Hf	Ta ³⁺	W	Re	Os	Ir ³⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Po	At
181	149	117		86				82	94	99	116	103	133	117		

Tabel 2. Mõnede elementide ioonide Shannoni „kristallilised”iooniraadiused (pm). Iga elemendi kohta on valitud ainult üks ioon (katioon või anioon).⁸

Allikas: http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_radius

Tabelist 2 võib näha järgmisi olulisi trende:

- 1) Anioon on suurem kui neutraalne aatom ning katioon väiksem kui neutraalne aatom. Samanimelised laengud tõukuvad ja erinimelised tõmbuvad, mis mõjutab ka iooniraadiust. Katiooniks muutumine võib põhjustada suuruse kahanemist ka seetõttu, et väline elektronikiht eemaldatakse täielikult.
- 2) Samalaenguliste ioonide raadius kasvab peaarühmas ülevalt alla. See trend on seletatav algsete aatomiraadiuste kasvuga. Sama arvu elektronide eemaldamine või liitmine jätab aatomiraadiuste muutuse üldtrendi kehtima.
- 3) Perioodis paremale minekuga iooniraadiused kahanevad, ent üleminekuga positiivseid ioone moodustavatelt elementidelt negatiivseid ioone moodustavatele kaasneb suur raadiuse kasv. Perioodis vasakult paremale minnes aatomiraadius kahaneb ja samuti muutub väiksemaks elemendile iseloomulikus katioonis või anioonis esinev elektronide arv. Üleminekuga katioonidelt anioonidele toimub järsk raadiuse kasv seoses tõukuvate elektronide lisandumisega aatomile. Lisaks tabelist järeldatavatele tuleb lisada veel üks tähelepanek:
- 4) Mida suurem on kindla elemendi katiooni laeng, seda väiksem on katiooni raadius.

Näidisülesanne 2 (IJSO 2008)

Millisel järgmistest keemilistest osakestest on kõige suurem iooniraadius?

⁸ Esitamata on jäänud sealhulgas paljud kõrgelaengulised ioonid, mille ioonidena käsitlemine on tänu nende kõrgele polariseerivale toimele pigem tinglik.

A. Na^+ B. Ca^{2+} C. F^- D. O^{2-}

Lahendus

Kuna katioonidega samas perioodis või lähedastes perioodides paiknevad anioonid on üldiselt katioonidest suuremad, siis kuulub suurima iooniraadiusega osake anioonide hulka. Trendi 3 järgi on õige vastus D, sest samamärgilise laenguga ionide raadiused kahanevad peaalarühmade elementide puhul perioodis vasakult paremale liikudes.

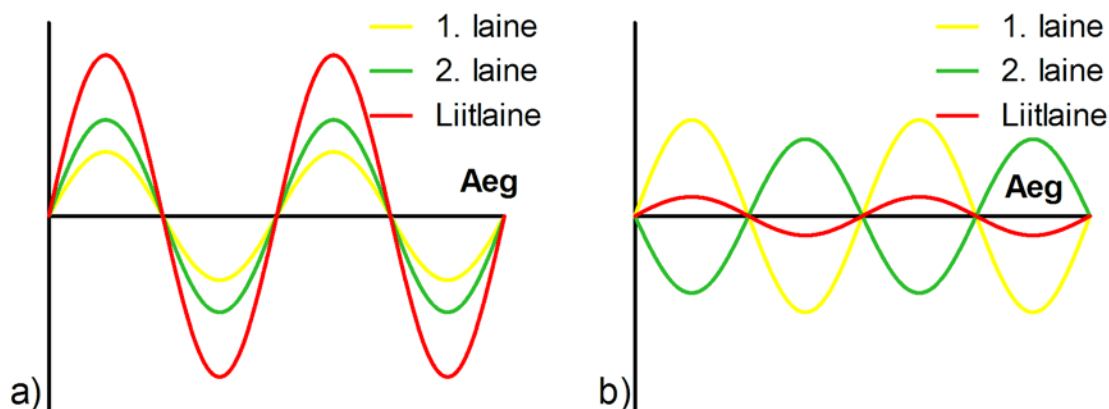
Lisamaterjal: osakeste suuruste ja ainete struktuuride määramine

Ligikaudse hinnangu aatomiraadiusele r saab anda lihtsalt, leides tahke ühendi molaarmassi M , tiheduse ρ ja Avogadro arvu N_A abil ühe osakese ruumala (eeldusel, et aatomid täidavad kogu ruumi) ning avaldades sellest kera ruumala valemi abil raadiuse:

$$r \approx \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi N_A \rho}}$$

Paraku sobib selline meetod ainult aatomiraadiuse suurusjärgu hindamiseks, sest kogu kristallis olevat ruumi ei saa kerakujulised osakesed täita. Kui reaalne arvutus eelneva valemi abil näiteks kullaga ($M = 197,0 \text{ g/mol}$, $\rho = 19,30 \text{ g/cm}^3$) läbi viia, on tulemuseks 159 pm, mis on õigest väärtusest (144 pm) oluliselt suurem. Kulla puhul on aatomitega täidetud ~74%⁹ kristallvõrest ja kuupjuure aluse avaldise korrutamisel 0,74-ga muutub tulemus tõepoolest korrektseks. Nõnda on osakeste suuruse täpseks määramiseks tahkises vaja teada ka kristallvõre tüüpi.

Kristallilise tahkise moodustavate aatomtasandite vahekaugused ja kristallvõre tüüp määratakse harilikult röntgendifraktsiooni abil, mis on lainete interferentsil põhinev aine uurimise meetod. Mitme laine sattumisel samasse ruumipunkti lained liituvad. Liitlaine amplituud ehk võnkumise suuruse maksimaalne/minimaalne väärtus võib kasvada või kahaneda. Püsiva interferentsipildi saamiseks peavad liituvate lainete lainepikkused olema võrdsed ja lainete faaside vahe konstantne. Kui lained on samas taktis ja kindlasse ruumipunkti jõuavad samaaegselt kas ainult lainete harjad või põhjad, esineb konstruktivne interferents ja liitlaine amplituud on liidetavate lainete amplituudide summa (joonis 1 a). Kui lained on vastastaktis ja kindlasse ruumipunkti jõuavad samaaegselt laine hari ja põhi, siis on liitlaine amplituud liidetavate lainete amplituudide vahe ning esineb destruktivne interferents (joonis 1 b).



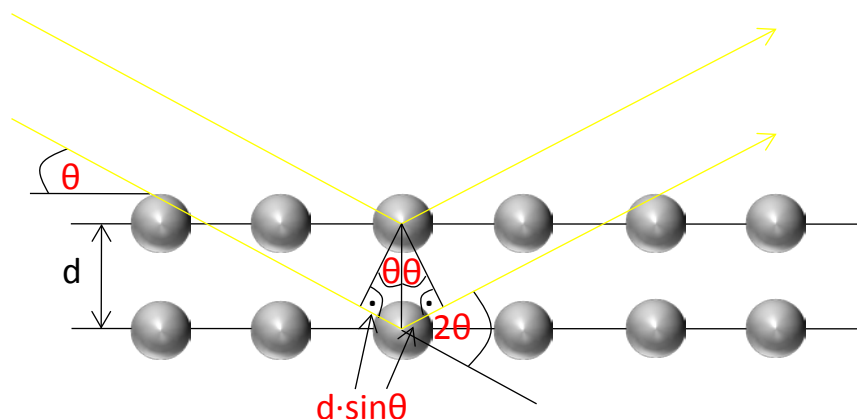
⁹ Kullas on aatomite paiknemine tihedaim võimalikest. Võrdse suurusega kerakujulised osakesed saavad täita maksimaalselt ~74% ruumist.

Joonis 1. Näide liitlaine amplituudi kasvust konstruktivse interferentsi korral (a) ja liitlaine amplituudi kahanemisest destruktivse interferentsi korral (b).

Difraktsiooni puhul põhjustab interferentsi laine tee järv objekt. Difraktsiooni on kerge jälgida, kui lainete lainepikkus on lähedane difraktsiooni põhjustavate objektide mõõtmetele. Aatomtasandite vahelistele kaugustele lähedase lainepikkusega on röntgenkiirgus (elektromagnetkiirguse alaliik lainepikkusega ~0,01–10 nm, millest röntgendifraktsioonis kasutatakse sageli 0,154 nm vaskanoodist pärinevat kiirgust). Langedes aatomile, hajub osa röntgenkiirgusest elastselt (energia muutuseta) aatomi elektronidelt sekundaarse sfäärilise laine kiirgumisega. Sisuliselt peegeldab iga aatomtasand osa röntgenkiirgusest ja paljudelt aatomtasanditelt pärinev kiirgus annab difraktsioonipildi. Järjestikuste aatomtasandite korral esineb konstruktivne interferents, kui

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Selles Braggi valemi nime all tuntud võrrandis on d tasandite omavaheline kaugus, θ on pealelangeva kiirguse nurk tasandi suhtes, λ on kiirguse lainepikkus ja n positiivne täisarv (joonis 2). Kaugus $2d \cdot \sin\theta$ on sisuliselt järjestikustelt aatomtasanditelt peegelduvate lainete poolt läbitud teepikkuste vahe: kui sellisesse vahesse mahub täisarv lainepikkusi, esinebki konstruktivne interferents. Kiirguse intensiivsuse mõõtmisel erinevate nurkade all saadakse intensiivsuse maksimum konstruktivse interferentsi ja Braggi tingimust rahuldavate nurkade korral ning nende nurkade põhjal arvutatakse d . Määrares erinevate tasandite kaugused kristallis, saab kindlaks teha kristalli ruumilise struktuuri.



Joonis 2. Braggi valemi selgitus. Kui pealelangev röntgenkiirguse laine langeb kristallile nurga θ all, siis kaldub see aatomite elektronidelt peegeldudes esialgselt levikusuunast kõrvale nurga 2θ võrra, kusjuures eri aatomtasanditelt peegeldunud lainete teepikkuse vahe on $2d \cdot \sin\theta$.

Alates röntgendifraktsiooni avastamisest 1912. aastal, on selle abil määratud sadade tuhandete molekulide kuju (aatomite ruumiline paigutus) molekulis. Röntgendifraktsiooni saab kasutada lisaks lihtsa struktuuriga tahkiste uurimisele ka üsna keeruliste molekulide puhul (molekulid molekulmassiga sadades tuhandetes aatommassiühikutes, näiteks valgud!). Röntgendifraktsiooni abil on määratud paljude bioloogiliselt oluliste molekulide ruumiline struktuur (nt DNA esinemine kaksikeheliksina). Kuigi tänapäeval on lihtsamate molekulide struktuuri uurimiseks ka alternatiivseid viise, on röntgendifraktsioon paljudes teadusharudes (materjaliteadus, biokeemia jt) ülioluline meetod. Üks röntgendifraktsioonanalüüsi puuduseid on vajadus struktuuri täpselt määramiseks saada aine kristallilisena. See ei valmista enamike lihtsamate molekulide puhul harilikult probleeme, ent paljude biomolekulide (eriti keerulisemate) kristallide kasvatamine võib olla äärmiselt tülikas. Kristallide kasv on väga paljudest tingimustest sõltuv protsess, mistõttu võib kristallide saamine nõuda suurt tööd paljude erinevate kasvutingimuste läbiproovimisega.

Kuigi röntgendifraktsioon on peamine tahkiste ruumilise struktuuri määramise meetod, kasutatakse muidki difraktsioonil põhinevaid meetodeid. Kuna kõik osakesed omavad vastavalt kvantmehaanikale laineloomust, saab aine uurimiseks kasutada ka teiste õige energiaga osakeste difraktsiooni aatomitelt. Neutronite difraktsiooni kasutamine on

tehniliselt tülikam, ent neutrondifraktsioon omab röntgendifraktsiooni ees ka mõningaid eeliseid. Näiteks ei suudeta röntgendifraktsiooniga määrata vesiniku aatomite asukohta, sest nende elektrontihedus on väga madal ja elektronid ei paikne peamiselt tuuma läheduses. Neutrondifraktsiooni puhul hajuvad neutronid tuumadelt ja vesiniku määramine osutub võimalikuks. Madala energiaga elektronid ei tungi aga nii sügavale ainesse nagu röntgenkiirgus, mistõttu võib elektrondifraktsiooni kasutada pinnakihtide uurimiseks.

Sageli kasutatakse molekulide struktuuri määramiseks peale difraktsiooni kaudseid spektroskoopilisi uurimismeetodeid, mis põhinevad elektromagnetilise kiirguse mitmesugustel vastasmõjudel ainega. Mõned sellistest meetoditest võimaldavad määrata ka täpselt molekulide kuju (aatomite paigutust ruumis). Enamjaolt kasutatakse neid meetodeid küll ainult molekuli keemilise struktuuri määramiseks (st millised aatomid on omavahel keemilise sidemega ühendatud), mis annab ainult ligikaudset informatsiooni molekuli tõelise kuju kohta.

Ka teatud mikroskoopia liikide abil on võimalik saada niivõrd täpseid pinnakujutisi, et neil saab visualiseerida aatomite paigutust aine pinnas, pinnal leiduvaid molekule ja üksikuid aatomeid. Muidugi ei saa selleks kasutada tavalist valgusmikroskoopiat, sest nähtava valguse lainepikkus on väikeste aatomite tuvastamiseks liiga suur. Küll aga sobivad selleks mõned skaneeriva teravikmikroskoopia vormid, mis põhinevad pinna uurimisel teravatipulise mehaanilise sondiga. Aatomjõumikroskoopia on üks lihtsaima võimaliku tööpõhimõttega teravikmikroskoopia meetod, mis võimaldab tuvastada üksikuid molekule ja määrata isegi aatomite paiknemist nendes. Aatomjõumikroskoobi jõusensor koosneb väga väikese tipuraadiusega teravikust, mida saab liigutada üle pinna ja panna selle kohal vibreerima. Pind mõjutab sellele lähendatud teraviku liikumist, mida on võimalik mõõta. Nõnda töötab aatomjõumikroskoop pinna kompimise põhimõttel. Aatomjõumikroskoopia kasutamine molekulide struktuuri uurimiseks on küll tülikas ja vähelevinud, ent siiski on õigetes tingimustes aatomjõumikroskoobiga kätte saadud häid kujutisi aatomite paiknemisest ja keemilistest sidemetest mitmetes molekulides.

Ionisatsioonenergia

Ionisatsioonenergia on gaasifaasis olevalt aatomilt elektroni eemaldamiseks vajaminev energia. Ionisatsioonenergia võib olla antud esimese elektroni eemaldamise kohta neutraalselt aatomilt (**esimene ionisatsioonenergia**), teise elektroni eemaldamise kohta ühelaengulisest katioonist (teine ionisatsioonenergia) jne. Kuna esimese elektroni eemaldamine on kõige lihtsam, siis on kindla elemendi esimene ionisatsioonenergia alati väiksem kui sama elemendi järgnevad ionisatsioonenergiad. Paljude elementide esimesed ionisatsioonenergiad on kujutatud *tabelis 3*.

H 1312																	He 2372
Li 520	Be 900											B 801	C 1087	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
Na 496	Mg 738											Al 578	Si 787	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521
K 419	Ca 590	Sc 633	Ti 659	V 651	Cr 653	Mn 717	Fe 763	Co 760	Ni 737	Cu 746	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	Y 600	Zr 640	Nb 652	Mo 684	Tc 702	Ru 710	Rh 720	Pd 804	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
Cs 376	Ba 503	La 538	Hf 659	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 715	Bi 703	Po 812	At 899	Rn 1037

Tabel 3. Mõnede elementide esimesed ionisatsiooniennergiad (kJ/mol). Kõrgemate ionisatsiooniennergiatega elementide ruudud on tumedamad.

Allikas: http://en.wikipedia.org/wiki/Ionization_energies_of_the_elements_%28data_page%29

Ionisatsiooniennergiate tabelist on näha, et:

- 1) Ionisatsiooniennergiad reeglina kahanevad peaalarühmas allapoole liikumisel.
- 2) Ionisatsiooniennergiad reeglina kasvavad peaalarühmade elementide puhul perioodis paremale liikumisel.

Kõige kergemini moodustavad katioone perioodilisussüsteemi vasakus alumises nurgas olevad elemendid ja kõige raskemini parema ülemise nurga elemendid. Madalad ionisatsiooniennergiad on iseloomulikud metallidele.

Elektronafiinsus

Elemendi **elektronafiinsus** on energia, mis vabaneb elektroni liitumisel gaasifaasis olevale elemendi aatomile. Elektroni liitmisel võib mõnede aatomite puhul tegelikult ka energiat neelduda, mistõttu omab nende aatomite elektronafiinsus vastupidist märki energia vabanemisega võrreldes. Iooni moodustumisel eralduva energia korral on elektronafiinsust kirjanduses tähistatud nii negatiivse kui ka positiivse. See ei ole sisuline vastuolu, vaid ainult ajaloolisel põhjusel ebaselgeks jäänud kokkuleppelise tähistamisviisi valiku küsimus. Selles materjalis tähistatakse positiivse elektronafiinsusega seda, et aatomile elektroni liitmisel eraldub vastav kogus energiat.

Tabelis 4 on esitatud mõnede elementide elektronafiinsuste väärtused. Perioodilised trendid on elektronafiinsuste puhul nõrgemad kui ionisatsiooniennergiate või aatomiraadiuste puhul. Kõige

Kõrge elektronafiinsus soodustab anioonide moodustamist.

Tabel 4. Mõnede elementide elektronafiinsused (kJ/mol). Kõrgemate elektronafiinsustega elementide ruudud on tumedamad.¹¹

Elektronegatiivsus

Ühendite omaduste seletamiseks on oluline teada, kas elementide aatomid pigem tõmbavad ühendite moodustamisel enda poole elektrone või annavad elektrone ära. Seetõttu on võetud kasutusele **elektronegatiivsuse** mõiste. Mida elektronegatiivsem on aatom, seda rohkem tõmbab aatom enda poole elektronpaari keemilises sidemes.

On välja töötatud mitu elektronegatiivsuse erinevatel definitsioonidel põhinevat skaalat. Kõik need skaalad annavad sarnaseid suhtelisi väärtusi (st kõrge elektronegatiivsusega elemendid ühes skaalas omavad kõrget elektronegatiivsust ka teises), ent sõltuvalt definitsioonist täpsed väärtused skaalades varieeruvad. Üks lihtsamaid on ilmselt ameerika füüsiku ja keemiku R. S. Mullikeni poolt välja töötatud elektronegatiivsuse skaala. Selle järgi on elektronegatiivsus χ ionisatsioonienergia I ja elektronafiinsuse E_a poolsumma:

Seega, mida kõrgem on ionisatsioonenergia (aatomilt raskem elektroni ära võtta) ja kõrgem elektronafiinsus (aatom liidab hõlpsasti elektrone), seda suurem on elektronegatiivsus. Madala

¹⁰ V.a väärisgaasid ja lämmastik.

¹¹ Kirjanduses esitatud elektronafiinsustes on sageli sama elemendi kohta 10–20 kJ/mol erinevused.

ionisatsioonienergia ja elektronaafiinsusega elemendid ei liida elektrone hõlpsasti, vaid pigem loovutavad neid keemilistes reaktsioonides. Nõnda on madala elektronegatiivsusega elemendid keemilistes reaktsioonides redutseerijad ning kõrge elektronegatiivsusega elemendid oksüdeerijad.

Kõige esimese ja enimkasutatava elektronegatiivsuste skaala mõtles välja ameerika keemik L. Pauling. Paulingi elektronegatiivsused arvutatakse lähtudes sidemeenergiate põhjal leitavast ioonilisest komponendist sidemes: mida ioonilisemaid ühendeid element annab, seda suurem on selle elektronegatiivsus. Ka edasises õppematerjalis kasutatakse Paulingi elektronegatiivsusi. Tabelis 5 on esitatud olulisemate elementide elektronegatiivsused.

H																
2,20																
Li	Be											B	C	N	O	F
0,98	1,57											2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,31											1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0,82	1,00	1,36	1,54	1,63	1,66	1,55	1,83	1,88	1,91	1,90	1,65	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0,82	0,95	1,22	1,33	1,6	2,16	1,9	2,2	2,28	2,20	1,93	1,69	1,78	1,96	2,05	2,1	2,66
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0,79	0,89	1,1	1,3	1,5	2,36	1,9	2,2	2,20	2,28	2,54	2,00	1,62	1,87	2,02	2,0	2,2

Tabel 5. Mõnede keemiliste elementide elektronegatiivsused Paulingi skaala järgi. Kõrgemate elektronegatiivsustega elementide ruudud on tumedamad.

Allikas: http://en.wikipedia.org/wiki/Electronegativity#Electronegativities_of_the_elements

Tabelist 5 saab teha mitmeid olulisi järeldusi:

- 1) Madalaimad elektronegatiivsused on omased kõige metallilisematele elementidele perioodilisustabeli vasakus alumises nurgas ning kõrgeimad elektronegatiivsused tüüpilistele reaktsioonivõimelistele mittemetallidele perioodilisussüsteemi paremas ülemises nurgas.
- 2) Elektronegatiivsused reeglina kasvavad peaalarühmade elementide puhul perioodis paremale minnes.
- 3) Elektronegatiivsused reeglina kahanevad peaalarühmades allapoole minnes.

Nii väga madalate kui ka väga kõrgete elektronegatiivsustega elementidest moodustuvad lihtained reageerivad energiliselt paljude teiste ainetega. Näiteks K, Rb ja Cs süttivad reaktsioonil veega põlema (koos eralduva vesinikuga) ning Rb ja Cs süütamiseks piisab vaid kokkupuutest õhuga. F₂ reageerib aktiivselt ka paljude keemiliselt üsna stabiilsete ainetega ja süütab näiteks asbesti, tellise ning isegi vee. Fluori kõrge reaktsioonivõime tekitas selle elemendi avastamisele 19.

sajandil ebameeldiva takistuse: raske oli valmistada ja eraldada lihtainena elementi, mis reageeris katseseadmetega!¹²

Näidisülesanne 3

Reasta järgnevad aatomid kasvava oksüdeerimisvõime järjekorras, alustades nõrgimast: Si, S, Cl.

A. Si, S, Cl

B. S, Cl, Si

C. Cl, Si, S

D. S, Si, Cl

Lahendus

Aatomite võime käituda oksüdeerija või redutseerijana määrab nende elektronegatiivsus. Kuna kõik need elemendid asuvad ühes perioodis ja peaalarühmades, on vastavalt elektronegatiivsuse kasvule perioodis vasakult paremale lihtne järeldada, et õige järjestus on A.

Trendide põhjustest perioodilisussüsteemis

Enamik varasemalt esitatud trendidest on seletatavad ainult paari üldise põhjuse abil. Aatomi- ja iooniraadiuste kasvu peaalarühmas allapoole minnes põhjustab elektronkihtide lisandumine aatomisse. Kuna peaalarühmades allapoole minnes mõjutab väliskihi ja tuuma vaheliste elektriliste jõudude suurust rohkem aatomiraadiuse kui tuumalaengu kasv, on allpool asetsevate elementide väliskihtide elektronid tuumaga nõrgemini seotud. Seetõttu kahanevad peaalarühmas allapoole minnes ka ionisatsioonienergiad.

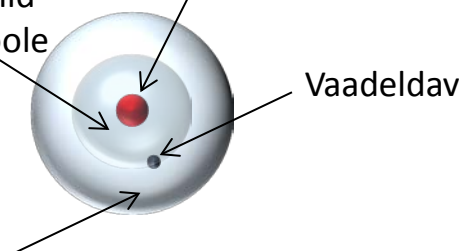
Perioodis vasakult paremale avalduvate trendide selgitamiseks tuleb kasutusele võtta **efektiivse laengu** mõiste. Elektronid tõukuvad teiste samamärgilise laenguga elektronidega ning tõmbuvad vastasmärgilise laenguga aatomituumaga. Seega on elektroni aatomis hoidev laeng (efektiivne laeng) elektronide omavahelise tõukumise tõttu väiksem kui tuumalaeng (st teised elektronid ekraaneerivad ehk varjestavad tuumalaengut). Tuleb arvestada, et mingile elektronile mõjuva tuumalaengu kahandamiseks peab teine elektron sattuma selle elektroni ja tuuma vahele (*joonis 3*). Kuna samale elektronihile lisanduvad elektronid asuvad üldiselt tuumast ligikaudu samal kaugusel, kahandavad need efektiivset laengut vähe ning perioodis toimub tänu tuumalaengu

¹² Kuigi keemikutele põhjustas peavalu, et fluor juba tekkimisel isegi vähereaktiivsete kuld- ja plaatinaelektroodidega ära reageeris, osutus lõpuks fluori eraldamiseks piisavalt inertseks plaatina ja iriidiumi sulamist elektrood.

kasvule vasakult paremale efektiivse laengu kasv. Seetõttu esineb peaarühma elementide puhul perioodis vasakult paremale liikudes ionisatsioonienergia kasv ning aatomiraadiuse kahanemine.¹³

Tuuma ja vaadeldava elektroni vahelisesse piirkonda sattuvad elektronid vähendavad selle tõmbumist tuuma poole

Positiivselt laetud tuum tõmbab elektroni enda poole



Elektronid, mis on väljaspool tuuma ja vaadeldava elektroni vahelist ala, tuumalaengu mõju ei ei vähenda

Joonis 3. Efektiivse laengu teke.

¹³ Kõrvalalarühmade metallide perioodilissüsteemi trendide seletamiseks tuleks süveneda elektronkihtide struktuuri, mistõttu jätame nende trendid praegusel tasemel seletamata.

3. Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt

Koostanud Jörgen Metsik

Keemiliste reaktsioonide toimumisel kas neeldub või vabaneb energiat. Harilikult on tegemist soojusenergiaga, kuigi mõnedes keemilistes protsessides võib energia neelduda või eralduda valgusena. Sageli nimetatakse keemilise reaktsiooni energeetilist efekti seetõttu **soojusefektiks**. Kõik ained omavad teatavat sisemist energiavaru ehk **siseenergiat** (aineosakeste kineetiline ja potentsiaalne energia). Kui reaktsioonisaaduste energiavaru erineb lähteainete energiavarust, siis kaasneb reaktsiooniga energeetiline efekt.

Termodünaamika esimene seadus väidab, et suletud süsteemis¹⁴ on siseenergia muut ΔU sõltuv ülekanduvast soojushulgast (q) ja tööst (w). Süsteemile antud soojushulk ja süsteemi vastu tehtav töö kasvatavad süsteemi siseenergiat.

$$\Delta U = q + w \quad (3.1)$$

Kui konstantse ruumalaga süsteemis tööd ei tehta ($w = 0$), siis on süsteemile antav või sealt võetav soojushulk võrdne siseenergia muuduga. Keemias tegeletakse aga reeglina süsteemidega, mis on konstantsel rõhul. Konstantsel rõhul on võimalik süsteemi vaba paisumine või kahanemine, mistõttu tuleb arvestada ka paisumistööd. Seda võimaldab arvesse võtta **entalpia** H , mis avaldub siseenergia U , rõhu p ja ruumala V kaudu järgnevalt:

$$H = U + pV \quad (3.2)$$

Ainult paisumistööd tegeva süsteemi puhul on konstantsel rõhul entalpiamuut $\Delta H = q$. Kui reaktsioonides ei osale gaasilised ained, on entalpiamuudu erinevus siseenergia muudust praktikas väga väike.

Lisamaterjal: miks annab entalpiamuut soojusefekti konstantsel rõhul?

Konstantsel rõhul saab valemi (3.2) põhjal leida mingi protsessiga kaasneva entalpiamuudu ΔH :

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (3.3)$$

Kasutades valemit (3.1), saame:

$$\Delta H = q + w + p\Delta V \quad (3.4)$$

Eeldame, et süsteem teeb ainult paisumistööd. Paisuva süsteemi heaks näiteks on gaas silindris, millel on hõõrdevabalt liikuv kolb. Paisumistöö konstantse välisrõhu p_{ex} vastu on kolvi poolt läbitud kõrguse d korrutis paisumisele vastu töötava jõuga (mida saab kirjutada välisrõhu ja kolvi pindala A korrutisena):

$$töö = p_{ex}Ad$$

Kuna pindala korrutis kõrgusega on võrdne ruumala muutusega ΔV ja süsteem kaotab tööd tehes energiat (st w on miinusmärgiga), siis:

¹⁴ Termodünaamikas jaotatakse maailm kaheks: uuritav süsteem ja seda ümbritsev keskkond. Süsteem võib olla avatud (toimub nii aine- kui ka energiavahetus ümbritseva keskkonnaga), suletud (toimub ainult energiavahetus keskkonnaga) või isoleeritud (ei toimu energia- ja ainevahetust keskkonnaga).

$$w = -p_{ex}\Delta V \quad (3.5)$$

Kuigi seda seost on kõige lihtsam tuletada paisuva gaasi jaoks kolvis, on (3.5) tegelikult universaalne valem konstantse välisrõhu vastu tehtava paisumistöö jaoks. Paigutades (3.5) leitud töö võrrandisse (3.4), saame:

$$\Delta H = q - p_{ex}\Delta V + p\Delta V$$

Kui rõhk süsteemis on võrdne välisrõhuga, siis $p = p_{ex}$ ning kaks viimast liiget koonduvad välja.

Reaktsiooniga kaasnevat entalpiamuutu nimetatakse harilikult **reaktsioonientalpiaks** (reaktsioonisoojuseks). Kui keemilise reaktsiooni käigus süsteemi entalpia kasvab, kirjutatakse reaktsioonientalpia kokkuleppeliselt plussmärgiga ($\Delta H > 0$), sest süsteem omandab energiat. Sellisel puhul neeldub reaktsiooni käigus keskkonnast energiat ja reaktsiooni nimetatakse **endotermiliseks**. Kui keemilise reaktsiooni käigus süsteemi entalpia kahaneb, kirjutatakse reaktsioonientalpia miinusmärgiga ($\Delta H < 0$), sest süsteem kaotab energiat. Sellisel puhul eraldub keskkonda energiat ja reaktsiooni nimetatakse **eksotermiliseks**. Eksotermiliste reaktsioonide tüüpilised näited on erinevad põlemisreaktsioonid, mille käigus eraldub soojust ja valgust.

Näidisülesanne 1

Vesiniku põlemisreaktsiooni $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ reaktsioonientalpia $\Delta H = -572 \text{ kJ}$. Kui suur soojushulk eraldus 125 g vesiniku põlemisel?

Lahendus

Tegemist on põhimõtteliselt molaararvutusega. 2 mol vesiniku põlemisel eraldub 572 kJ energiat, seega:

$$q = 125 \text{ g (H}_2\text{)} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{2,016 \text{ g}} \cdot \frac{572 \text{ kJ}}{2 \text{ mol (H}_2\text{)}} \approx 1,77 \cdot 10^4 \text{ kJ} = 17,7 \text{ MJ}$$

Seega on eralduv soojushulk 17,7 MJ. Kuna me täpsustame juba, et tegemist on eralduva soojushulgaga, pole tarvis miinusmärki kasutada.

Reaktsioonivõrrandit, milles on mainitud ka reaktsiooni soojusefekt (tavaliselt reaktsioonientalpiana), nimetatakse **termokeemiliseks võrrandiks** (termokeemia võrrandiks). Kuna reaktsioonientalpiad sõltuvad ka aine olekust, siis tähistatakse termokeemilistes võrrandites ainete agregaatolekud (ja kohati isegi allotroopsed vormid, sest entalpia sõltub ka osakeste paigutusest kristallvõres). Termokeemilise võrrandi näide on toodud allpool:

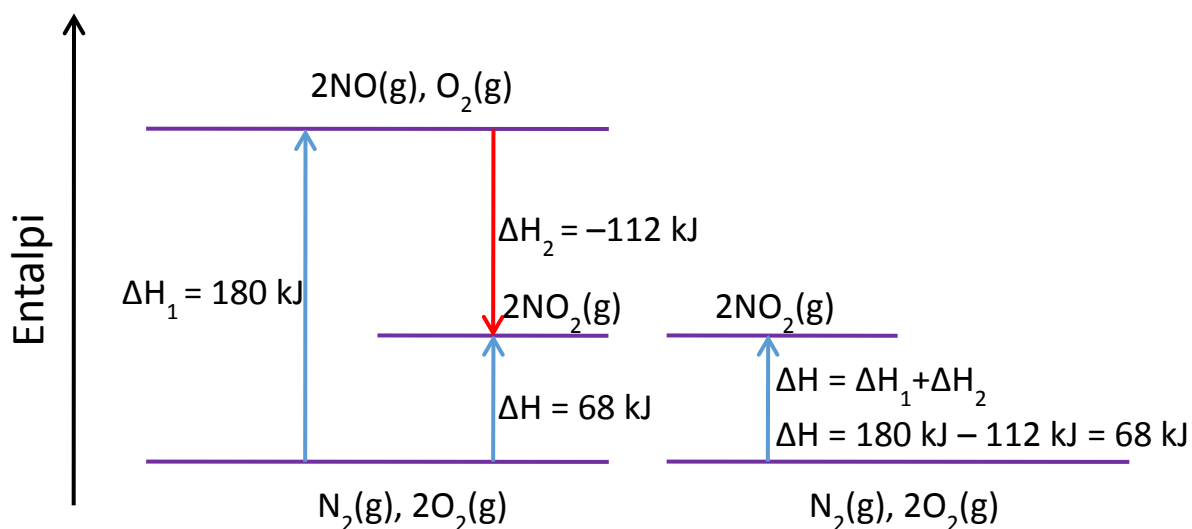


Toodud termokeemiline võrrand näitab, et 1 mol tahke (t) süsiniku¹⁵ reageerimisel 1 mol gaasilise (g) hapnikuga moodustub 1 mol gaasilist süsinikdioksiidi ja rõhul 1 bar (ülaindeks °) on reaktsioonientalpia 298 K juures $-393,5 \text{ kJ}$ (eraldub soojushulk 393,5 kJ). Vedeliku korral tähistatakse seda eesti keeles (v)-ga. Inglise keeles tähistatakse tahket ainet (s), vedelikku (l) ja

¹⁵ Täiesti täpne oleks märkida ka tahke süsiniku allotroopne vorm. Siinkohal on mõeldud grafiiti, mida võiks võrrandis tähistada ka kui C(gr).

gaasi (g).¹⁶ Mõnikord jäetakse ingliskeelsed lühendid eesti keelde tõlkimata. Temperatuuri ja rõhku ei ole alati termokeemiliste võrranditega ülesannetes antud: sellel puhul eeldatakse, et temperatuuri ja rõhku ei ole vaja arvutustes arvestada ning kõik etteantud andmed/arvutatavad suurused on juba arvutuse jaoks õigel temperatuuril ja rõhul. Reaktsioonientalpia sõltub temperatuurist, ent väiksemates temperatuurivahemikes üsna vähe, nõnda eeldatakse ülesannete lahendamisel sageli reaktsioonientalpia konstantsust. Rõhust sõltub reaktsioonientalpia olulisel määral ainult siis, kui reaktsiooniga kaasneb mingite gaasiliste ainete ruumala muutus.

Nii entalpia kui ka siseenergia on termodünaamika seisukohast **olekufunktsioonid**: nende väärtused sõltuvad ainult süsteemi olekust, mitte selle saavutamise viisist. Seega piisab reaktsiooni soojusefekti arvutamiseks alg- ning lõppoleku teadmistest: mingi uuritava keemilise reaktsiooni entalpiamuudu annab nende reaktsioonide entalpiamuutude summa, mis uuritava süsteemi algolekust lõppolekusse viivad. Seda reeglit tuntakse ajaloolistel põhjustel **Hessi seadusena**.¹⁷ Tegemist on järeldusega energia jäävuse seadusest ning olekufunktsioonide omadustest. Hessi seadust illustreerib *joonis 1*. 1 mol gaasilise lämmastiku ja 2 mol gaasilise hapniku omavahelisel reaktsioonil, mis annab saaduseks 2 mol gaasilist lämmastikdioksiidi, neeldub 68 kJ energiat. Kui panna reageerima 1 mol gaasilist lämmastikku ja 1 mol gaasilist hapnikku, moodustub 2 mol gaasilist lämmastikmonooksiidi ja neeldub 180 kJ energiat. Kui moodustunud 2 mol gaasilist lämmastikmonooksiidi reageerivad 1 mol gaasilise hapnikuga, siis tekib 2 mol gaasilist lämmastikdioksiidi ning eraldub 112 kJ energiat. Nende kahe järjestikuse reaktsiooni alg- ja lõppolek on samaväärne esimese reaktsiooni alg- ja lõppolekuga ning seega on ka nende summaarne entalpiamuut võrdne esimese reaktsiooni entalpiamuuduga.



Joonis 1. Reaktsioonientalpia sõltub süsteemi alg- ja lõppolekust, mitte reaktsiooni läbiviimise teest.

¹⁶ Ingl s – solid, l – liquid, g – gas

¹⁷ 19. sajandi I poolel selle avastanud ja muuhulgas ka Tartu Ülikoolis meditsiini õppinud G. H. Hessi järgi.

Nagu eelnevalt nägime, on keemilist reaktsiooni võimalik jagada erinevate reaktsioonide summaks (pole vahet, kas tegelike reaktsioonietappide või kujutletavate reaktsioonide, peamine, et alg- ja lõppolek oleksid samad). See osutub tundmatute reaktsioonientalpiate leidmisel väga kasulikuks teadmiseks. Termokeemiliste võrranditega on võimalik sooritada mõningaid tehteid (liitmine/lahutamine ja korrutamine/jagamine), kusjuures reaktsioonivõrranditega sooritatud tehted tuleb sooritada ka reaktsioonientalpiatega, mistõttu on võimalik arvutada lähtereaktsioonide termokeemiliste võrrandite põhjal tundmatute reaktsioonide reaktsioonientalpiaid.

Näidisülesanne 2

Arvuta reaktsiooni $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ entalpiamuut, kui on antud:



Lahendus

Selliste ülesannete puhul on vaja korrutada reaktsioonivõrrandid läbi selliste kordajatega, et reaktsioonivõrrandite liitmine annaks otsitava reaktsioonivõrrandi. Seejärel tuleb otsitava reaktsioonivõrrandi kohta käiva reaktsioonientalpia leidmiseks teha sama ka teadaolevate reaktsioonientalpiatega. On oluline tähele panna, et reaktsiooni suund on seotud reaktsioonientalpia märgiga: vastassuunas toimuv reaktsioon omab vastupidise märgiga reaktsioonientalpiat. Seega vastab reaktsiooni läbikorrutamine kordajaga -1 reaktsiooni suuna vahetamisele (neelduv soojus ja eralduv soojus lähevad vahetusse).

Otsitava entalpiaga reaktsioonis ei ole ammoniaaki, ammooniumkloriidi ja lämmastikku. Seetõttu on vaja need liikmed võrrandite liitmisel välja koondada. See on võimalik siis, kui esimene võrrand korrutada läbi -2 -ga;



teine võrrand -1 -ga;



ja kolmas võrrand jätta muutumatuks:



Kui võrrandite vasakud ning paremad pooled kokku liita ja omavahel võrduma panna, koonduvad üleliigsed liikmed välja ning lihtsustamise järel on tulemuseks reaktsioon $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$. Sellele vastava reaktsioonientalpia leidmiseks on samamoodi vaja kokku liita kordajatega läbi korrutatud eelnevate reaktsioonide entalpiamuudud:

$$\Delta H(\text{otsitav}) = -2 \cdot (-176 \text{ kJ}) + (-1) \cdot (-92 \text{ kJ}) + (-629 \text{ kJ}) = -185 \text{ kJ}$$

Eelpooltoodud lahenduskäigu abil reaktsioonientalpia leidmise oskus on väga oluline, ent suvaliste reaktsioonide entalpiamuutude kombineerimisel õige reaktsioonientalpia leidmine on praktikas mõnevõrra tülikas. Sellest oluliselt lihtsam oleks suuta tabeliandmete ja üldise valemi abil otsitava reaktsiooni entalpiamuut välja arvutada. Seetõttu on olemas tabelid standardsete tekkeentalpia ja standardsete põlemisentalpiatega. Mingi ühendi **standardne tekkeentalpia**¹⁸ ΔH_f° on entalpiamuut, mis esineb $p = 1 \text{ bar}$ ¹⁹ juures ühe mooli ühendi tekkimisel püsivas olekus puhastest lihtainetest. Harilikult on see entalpiamuut antud temperatuuril 25 °C ehk 298,15 K. Kuna tekkeentalpia on antud mooli saaduse kohta, siis kasutatakse selle ühikuna kJ/mol. Näiteks HCl standardne tekkeentalpia $\Delta H_f^\circ = -92,3 \text{ kJ/mol}$ tuleneb järgmisest termokeemilisest võrrandist:



Definitsioon (saadust peab tekkima 1 mol) nõuab eelmise võrrandi puhul murdarvuliste kordajatega võrrandi kasutamist. Termokeemilistes võrrandites on murdarvulised kordajad vajaduse korral lubatud, ent muudes reaktsioonivõrrandite kirjutuskujudes neid üldiselt ei kasutata. Puhaste stabiilsete lihtainete standardne tekkeentalpia on defineeritud nulliks. Standardse tekkeentalpia võib defineerida ka lahuse kohta: sellisel puhul on 1 M kontsentratsiooniga lahus rõhul 1 bar.²⁰

Mingi ühendi **standardne põlemisentalpia**²¹ ΔH_c° on entalpiamuut, mis esineb ühe mooli ühendi täielikul põlemisel (tekivad saadused, mis enam edasi ei oksüdeeru) $p = 1 \text{ bar}$ juures. Orgaanilise aine korral loetakse täieliku põlemise saadusteks näiteks gaasiline süsinikdioksiid ning vedel vesi, kui ühend sisaldab lämmastikku, siis ka gaasiline lämmastik. Näiteks propaani (C_3H_8) $\Delta H_c^\circ = -2220 \text{ kJ/mol}$ ja sellele vastab termokeemiline võrrand



Standardse reaktsioonientalpia arvutamiseks tekkeentalpia järgi tuleb reaktsioonisaaduste tekkeentalpia summast lahutada lähteainete tekkeentalpia summa (n on konkreetse ainehulk):

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H_f^\circ(\text{saadused}) - \sum n\Delta H_f^\circ(\text{lähteained}) \quad (3.6)$$

Standardse reaktsioonientalpia arvutamiseks põlemisentalpia järgi tuleb reaktsiooni lähteainete põlemisentalpia summast lahutada saaduste põlemisentalpia summa:

$$\Delta H^\circ = \sum n\Delta H_c^\circ(\text{lähteained}) - \sum n\Delta H_c^\circ(\text{saadused}) \quad (3.7)$$

Valemite (3.6) ja (3.7) abil saab mugavalt leida standardse reaktsioonientalpia, kui antud on ainult tekke- või põlemisentalpiad. Mõlemad eelpooltoodud valemid on kergesti tekke- ja põlemisentalpia definitsiooni ning Hessi seadust kasutades tuletatavad, ent aja kokkuhoiu huvides

¹⁸ „Tekkeentalpia” asemel kasutatakse ka mõistet „tekkesoojus”.

¹⁹ $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$

²⁰ Toodud kontsentratsioon kehtib ideaalse lahuse kohta (lahus, mille kõik komponendid on omavahel ühesugustes vastastikmõjudes).

²¹ „Põlemisentalpia” asemel kasutatakse ka mõistet „põlemissoojus”.

on kasulik neid peast teada. Kui ülesanne on keerukam ja lõpptulemus ei ole valemitest (3.6) või (3.7) ilmne, siis on mõistlik kirjutada entalpiatele vastavad termokeemilised võrrandid välja ja lahendada ülesanne analoogiliselt näidisülesandele 2.

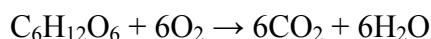
Näidisülesanne 3 (IJSO 2010)

Metabolism on tarvitatava toidu järk-järguline lagundamine, et varustada meid energiaga kasvuks ja muudeks funktsioonideks. Selle kompleksprotsessi summaarset reaktsiooni näitab glükoosi ($C_6H_{12}O_6$) reageerimine CO_2 -ks ja H_2O -ks. Sellel metabolismi protsessil on palju astmeid ja selle entalpiat (ΔH) kutsutakse põlemisentalpiaks. Seda sellepärast, et sama soojushulk eraldub, kui me põletame 1 mooli glükoosi õhu käes või metaboolne protsess lagundab selle. Millist järgmistest võrranditest võib kasutada, et õigesti arvutada metaboolse protsessi standardne entalpia?

- A. $\Delta H^\circ = [\Delta H_f^\circ(CO_2) + \Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}O_6) + \Delta H_f^\circ(O_2)]$
- B. $\Delta H^\circ = [3\Delta H_f^\circ(CO_2) + 3\Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}O_6) + 3\Delta H_f^\circ(O_2)]$
- C. $\Delta H^\circ = [3\Delta H_f^\circ(CO_2) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}O_6) + 3\Delta H_f^\circ(O_2)]$
- D. $\Delta H^\circ = [6\Delta H_f^\circ(CO_2) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O)] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_{12}O_6) + 6\Delta H_f^\circ(O_2)]$

Lahendus

Esmalt tasakaalustame glükoosi põlemise/metabolismi võrrandi.



Tekkeentalpiate kaudu avaldub uuritav entalpiamuutus valemi (3.6) järgi kui saaduste tekkeentalpiate summa miinus lähteainete tekkeentalpiate summa. Arvestades moolide arvu reaktsioonivõrrandis näitavaid kordajaid, on õige vastus D.

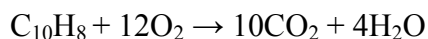
Näidisülesanne 4 (IJSO 2007)

Naftaleeni ($C_{10}H_8$) põlemisentalpia on $-1230 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. $CO_{2(g)}$ ja $H_2O_{(l)}$ tekkeentalpiad on vastavalt -94 ja $-68 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Milline on naftaleeni tekkeentalpia?

- A. $-926 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- B. $+18 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- C. $+222 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
- D. $-1680 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$

Lahendus

Kirjutame välja naftaleeni põlemisreaktsiooni võrrandi



Seose (3.6) järgi peab selle reaktsiooni entalpia (naftaleeni põlemisentalpia) olema saaduste tekkeentalpiate summa miinus lähteainete tekkeentalpiate summa. Hapniku tekkeentalpia on null, seega pole seda vaja arvutuses arvestada. Järelikult on naftaleeni tekkereaktsiooni entalpia

$$\Delta H^\circ = 10 \text{ mol} \cdot (-94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) + 4 \text{ mol} \cdot (-68 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) - 1 \text{ mol} \cdot (-1230 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) = 18 \text{ kcal}$$

Õige vastus on B: $\Delta H_f^\circ(\text{naftaleen}) = 18 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Paneme tähele, et ülesanne oli sarnane eelnevale (näidisülesanne 3), ent siin tuli teada ka hapniku tekkeentalpia võrdumist nulliga ning avaldada reaktsioonis osavõtva aine tekkeentalpia reaktsioonientalpia kaudu, mitte vastupidi.

Näidisülesanne 5 (Teaduskooli õppematerjalist „Keemilise reaktsiooni energeetiline efekt“)

Leidke $\text{ZnSO}_4(\text{t})$ tekkeentalpia järgmiste termokeemiliste võrrandite alusel.



Lahendus

Kirjutame võrrandid selliselt, et nende liitmisel jääksid vasakule ainult lihtained ja paremale neist lihtainetest moodustuv ühend. Sellele võrrandile vastav entalpia ongi ühendi tekkeentalpia.



Selle reaktsiooni peab veel kahega läbi jagama, et saada ühe mooli kohta antud tekkeentalpia (oleksime võinud kahega läbijagamist juba enne liitmist sobivate kordajate valikuga vältida, aga see on vormistaja maitse asi!).



Järelikult on $\Delta H_f^\circ(\text{ZnSO}_4) = -978 \text{ kJ/mol}$. Ülesanne sarnaneb näidisülesandele 2, ainult siinses ülesandes tuli teada lisaks Hessi seadusele ka tekkeentalpia definitsiooni.

4. Keemiline side ja molekulidevahelised jõud

Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

Põhimõisted	50
<i>Lisamaterjal: aatomite potentsiaalikõverast molekulis</i>	<i>52</i>
Tahkised, vedelikud ja gaasid	53
<i>Näidisülesanne 1 (IJSO 2008).....</i>	<i>54</i>
Keemilised sidemed	55
Kovalentne side: Lewise struktuurid.....	59
<i>Näidisülesanne 2.....</i>	<i>62</i>
<i>Näidisülesanne 3.....</i>	<i>62</i>
<i>Näidisülesanne 4 (IJSO 2012 ülesande „Pärsia lahe vee keemiline analüüs” alapunktide 4 ja 5 põhjal)</i>	<i>63</i>
Kovalentne side: molekulide ruumiline kuju (valentskihi elektronpaaride tõukumise mudel) ...	64
<i>Näidisülesanne 5.....</i>	<i>68</i>
<i>Näidisülesanne 6.....</i>	<i>69</i>
Kovalentsete sidemete tugevusest.....	70
<i>Näidisülesanne 7 (IJSO 2006).....</i>	<i>71</i>
Aatomvõrega tahkised	72
Metalliline side.....	73
Metallilised tahkised	74
Iooniline side.....	76
Ioonilised tahkised	76
Molekulidevahelised (intermolekulaarsed) jõud	77
Ioon-dipooltoime.....	77
Dipool-dipooltoime	78
Ioon-indutseeritud dipooltoime ja dipool-indutseeritud dipooltoime	78
Dispersioonijõud.....	79
Vesinikside	80

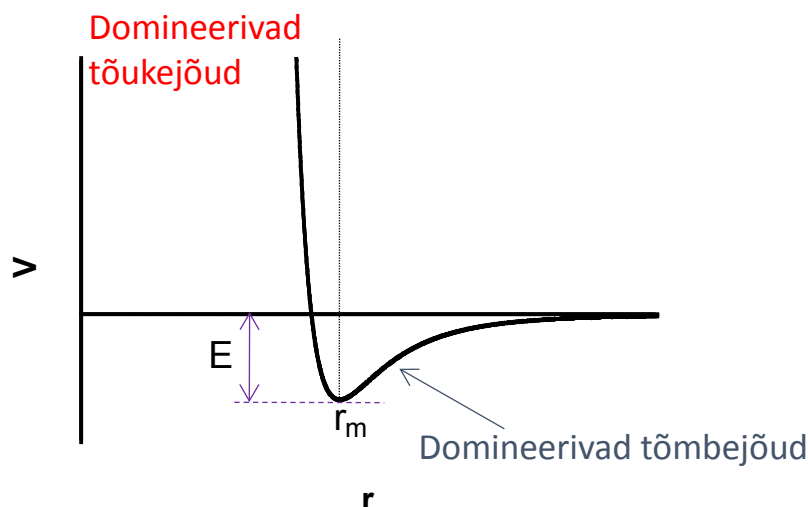
Molekulaarsed tahkised	81
Kokkuvõtte erinevatest vastasmõjudest	82
Näited molekulidevaheliste jõudude praktilisest olulisusest	83
Reaalgaasid	83
<i>Lisamaterjal: van der Waalsi olekuvõrrand</i>	84
Lahustumine	84
<i>Lisamaterjal: entroopia ja keemilised protsessid</i>	86
Sorptsioon	88
<i>Näidisülesanne 8 (IISO 2013)</i>	88
Kromatograafia	89
Viskoossus ja pindpinevus	92

Põhimõisted

Aatomite ja molekulide potentsiaalne energia sõltub nende omavahelisest kaugusest. Aatomid paiknevad molekulides ning ioonid püsivad kristallides seeõttu, et teatavas vahekauguses esineb potentsiaalse energia miinimum, mis vastab stabiilseimale olekule. Aatomite kaugenemisel üksteisest hakkavad domineerima tõmbejõud ning lähenemisel üksteisele tõukejõud. Sarnased „potentsiaaliaugud” kaasnevad ka molekulide omavaheliste toimetega, ent neile vastavad energiad on väiksemad ning molekulidevahelised toimed nõrgemad, olles soojusliikumise energia poolt kergemini ületatavad. Neid aatomite või ioonide vahelisi mõjusid, millega kaasneb oluline välise elektronikihi (või mõnedel juhtudel ka sellele eelneva elektronikihi) elektronide ümberpaiknemine, nimetatakse keemiliseks sidemeks. Keemiline sideme jaotatakse kovalentseks, iooniliseks ja metalliliseks. Osakeste vahel esinevaid mõjusid, mille käigus elektronkatted deformeeruvad mõõdukamalt ning keemilist sidet ei moodustu, nimetatakse **molekulidevahelisteks jõududeks** (ehk vastastiktoimeteks või interaktsioonideks). Molekulidevahelised jõud on reeglina keemilisest sidemest nõrgemad. Jaotus molekulidevahelisteks jõududeks ja keemilisteks sidemeteks on kokkuleppeline, sest nende vahele ei ole lihtne tõmmata päris selget eraldusjoont.

Potentsiaalikõverad (potentsiaalse energia kaugussõltuvused) omavad mõnevõrra sarnast kuju nii molekuli moodustavate aatomite, kristalli moodustavate ioonide kui ka eri molekulide/keemiliselt seondumata aatomite vahel: osakeste lähendamisel lõpmatust kaugusest (mis võetakse tavaliselt kokkuleppeliselt potentsiaalse energia nullpunktiks) hakkab energia kahanema, kuni jõuab miinimumini, mis vastab tasakaaluasendile. Edasisel osakeste lähenemisel esineb tänu

elektronpilvede kattumisele järsk potentsiaalse energia kasv. Üks näide sellise üldise kujuga kõverast on toodud *joonisel 1*.



Joonis 1. Potentsiaalse energia (V) sõltuvus kahe aatomi vahelisest kaugusest. Aatomite täielikuks eraldamiseks on neile vaja anda vähemalt energia E .²²

Kui hakata aatomeid teineteisele lõpmatust kaugusest lähendama, siis potentsiaalne energia kahaneb. Kuni aatomite jõudmiseni tasakaalulise kauguseni (*joonisel 1* r_m) domineerivad aatomite vahel tõmbejõud.²³ Kaugusel r_m esineb potentsiaalse energia miinimum, mis vastab stabiilsele aatomite paiknemisele, milles summaarset jõudu ei mõju (tõmbe- ja tõukejõud on võrdsed). Kui aatomite lähendamisel mingist suuremast kaugusest kuni kauguseni r_m eraldub energiat (potentsiaalne energia muutub väiksemaks), siis edasiseks aatomite lähendamiseks tasakaaluolekust väiksemate kaugusteni tuleb anda täiendavat energiat, sest aatomite vahel muutuvad kauguse vähenemisega valdavaks väga kiiresti kasvavad tõukejõud. Potentsiaalse energia kiire kasv aatomite lähenemisel tasakaalulisest kaugusest väiksemate kaugusteni põhjendab ka „aatomiraadiuse” mõiste kasutamist: aatomeid on raske tasakaaluasendist oluliselt rohkem kokku suruda ja need meenutavad selles mõttes tõepoolest jäiku kerasid.

Selline on potentsiaalse energia kaugussõltuvuse üldine kuju kahe osakese vahel, ent sõltuvalt mõjuvate jõudude tüübist varieerub kõvera täpne matemaatiline kirjeldus (eriti sõltub sellest tõmbejõudude komponent) ja ka potentsiaalse energia miinimumile vastava energia suurus (keemilised sidemed on reeglina oluliselt tugevamad kui teised molekulidevahelised toimed).

Keemikud mõtlevad keemilise sideme või molekulidevaheliste jõudude tugevuse all potentsiaalikävera energia miinimumi sügavust (*joonisel 1* tähistatud kui E). Potentsiaalse energia

²² Antud graafik kujutab jõude keemiliselt seondumata aatomite vahel, ent sarnase kujuga kõvera saab joonistada ka keemilise sideme jaoks,

²³ Diferentsiaalrvutuse tundjatel on osakestevahelist jõudu lihtne mõista kui negatiivset tuletist potentsiaalsest energiast kauguse järgi $F = -dV(r)/dr$.

miinimumi sügavus lõpmatusse kaugusesse viidud aatomite suhtes on keemilise sideme puhul võrdne sideme tugevust iseloomustava sideme **dissotsiatsioonienergiaga**, mis tuleb molekulile anda keemilise sideme lõhkumiseks absoluutse nulli juures. Osakestevahelise jõu kui füüsikas defineeritud mõiste suurus mingis punktis on tegelikult sõltuv sellest, kui järsk on mingi kauguse juures potentsiaalikõver. Sügavama potentsiaalse energia miinimumi korral on see tõepoolest ka järsem, st osakeste üksteisest lahtirebimiseks on vaja rakendada suuremat jõudu, ent tasakaaluolekus r_m osakestevaheline jõud puudub. Seega võib öelda, et keemikud kasutavad „molekulidevaheliste jõudude” mõistet füüsika seisukohast veidi lohakalt.

„Molekulidevahelisteks jõududeks” kutsutakse ka aatomite, molekulide ning iooni ja neutraalse aatomi või molekuli vahelisi mõjusid. „Molekulidevahelised jõud” on üldine koondmõiste kõigi nende aineid koos hoidvate jõudude kohta, mida keemilise sideme alla ei liigitata, isegi kui need jõud otseselt molekulide vahel ei mõju.

Lisaks sideme dissotsiatsioonienergiale, mis on mingi kindla ühendi keemilise sideme jaoks määratud väärtus, kasutatakse keemilise sideme tugevuse hindamiseks ka keskmisi dissotsiatsioonienergiad, mida arvutatakse kindlat tüüpi keemiliste sidemete (nt O–H side) dissotsiatsioonienergiate väärtuste keskmisena paljudes eri ühendites määratud väärtuste põhjal. **Sidemeenergiaks** ehk **sidemeentalpiaks** nimetatakse keemilise sideme lõhkumisega kaasnevat entalpiamuutu gaasifaasis oleva aine puhul mingil kindlal temperatuuril (tavaliselt 298 K juures). Üldiselt erineb see sideme dissotsiatsioonienergiast ainult mõni protsent, nii et mõlemad on sidemete tugevuse hindamiseks hästi kasutatavad. Keemiaalasest kirjandusest leitavad tabelites antud sidemeentalpiad on keskmistatud väärtused.

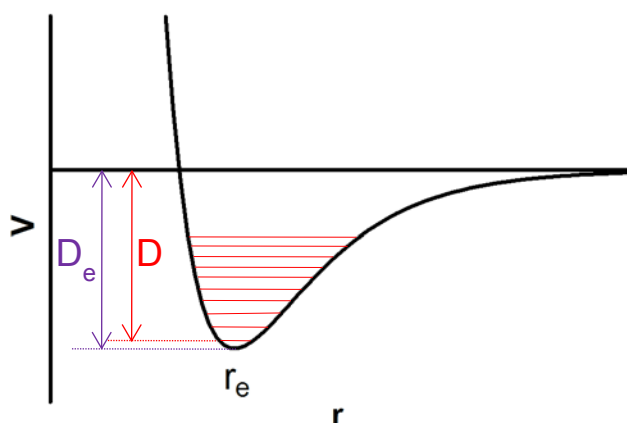
Lisamaterjal: aatomite potentsiaalikõverast molekulis

Ülaltoodud käsitlus esitas ettekujutuse molekulidest klassikalise füüsika järgi. Tegelikult saab molekuli koguenergia (kineetilise ja potentsiaalse energia summa) omada kvantmehaanika reeglite tõttu ainult teatavaid kindlaid väärtusi ehk energiatasemeid. *Joonisel 2* on kujutatud kaheaatomilise kovalentse sidemega molekuli (HCl) potentsiaalikõverat koos kümne madalama energiatasemega, mis vastavad molekuli võnkumistele. Madalaimat energiataset nimetatakse põhiseisundiks, kõrgemaid seisundeid ergastatud seisunditeks. Veelgi kõrgemad energiatasemed on joonisel kujutamata, ent nende paiknemise tihedus kasvab koos energia kasvuga kuni sideme dissotsiatsiooniini. Nagu näha, on sideme dissotsiatsiooniks kuluv energia D_0 väiksem kui klassikalisest füüsikast järeldatav dissotsiatsioonienergia D_e , sest molekulid omavad n-õ nullpunktienergiat, mida ei saa neilt ära võtta.²⁴ Aatomitevaheline kaugus ei ole ühelgi energiatasemel täpselt määratud, ehkki saab määrata aatomituumade leidmise tõenäosuse mingi aatomitevahelise kauguse juures. Põhivõnkeseisundi puhul on kõige tõenäolisemad tasakaaluasendi r_e lähedased kaugused, energia kasvul muutub üha tõenäolisemaks leida aatomeid potentsiaalikõvera servadele vastavate kauguste juurest (tõenäolisemad on energiatasemele vastava joone ja potentsiaalikõvera kokkupuutepunktile lähedased kaugused). Madalamate energiatasemete juures saab potentsiaalikõverat ligikaudselt lähendada parabooliga:

²⁴ Kvantmehaanika seisukohalt lähtub see määramatuse printsiibist: osakese impulss ja asukoht ei saa olla mõlemad korraga täpselt määratud.

paraboolne on harmoonilisele võnkumisele vastav potentsiaalikõver, milles tasakaaluasendit taastav jõud on võrdeline nihkega tasakaaluasendist. Kõrgematel energiatasemetel esinevad selged kõrvalekalded sellest lähendusest, sest tasakaaluasendit taastav jõud on aatomite kokku surumisel sama nihke korral suurem kui aatomite lahku tõmbamisel. Ergastatud seisunditesse üleminekul kasvab molekuli kineetiline energia ja tänu potentsiaalikõvera ebasümmeetrilisusele ka keskmine aatomitevaheline kaugus, mis on soojuspaisumise põhjus. Lisaks võnkumisele võivad molekulid ka pöörelda, millele vastavad samuti kindlad energiatasemed: iga võnkeenergiatase on omakorda jagunenud rotatsioonilisteks energiatasemeteks, mis vastavad molekuli eri pöörlemisseisunditele.

Kui toatemperatuuril on enamik molekule põhivõnkeseisundis, siis energiatasemete vahele vastava energiaga elektromagnetkiirguse (võnkespektroskoopia puhul infrapunases piirkonnas) kvandi neeldumine võib molekuli viia ergastatud seisundisse. Saadav info on kasulik keemiliste sidemete või aatomirühmade määramiseks molekulis, sest kindlatele aatomirühmadele vastavad kindla energiaga võnkumised. Selline spektroskoopia on üsna lihtne ja mugav meetod ainete identifitseerimiseks ja nende kontsentratsiooni määramiseks ning seetõttu keemias laialdaselt kasutusel. Rotatsiooniliste energiatasemete vahed vastavad mikrolaineala või madala energiaga infrapunase kiirguse kvantide energiale ja sellise kiirgusega saab uurida ka gaasifaasis oleva molekuli pöörlemisseisundeid. See on keemias märksa harvemini kasutatav meetod, kuigi ka sellel on omad rakendused (näiteks on selle abil määratud täpselt paljude molekulide kuju ja keemiliste sidemete pikkused ning uuritud tähtedevahelise ruumi keemilist koostist).



Joonis 2. Molekuli (HCl) potentsiaalse energia V sõltuvus seda moodustavate aatomite tuumade kaugusest r Morse mudeli järgi ja 10 madalamat lubatud võnkeenergiataset. Molekuli dissotsiatsiooniks kulub nullpunktienergiat arvestades energia D_0 , ent potentsiaalikõvera miinimumi sügavus kaugusel r_e on D_e .

Tahkised, vedelikud ja gaasid

Faas on aine vorm, milles on aine nii füüsiliselt kui ka keemiliselt koostiselt ühetaoline. Faasiks on näiteks mingi aine vedel või gaasiline olek, aga ka kindla struktuuriga tahke olek. Kui temperatuur on piisavalt madal, et soojusliikumine ei suuda lõhkuda keemilist sidet või ületada molekulidevahelisi jõude, esinevad ained **tahkistena**. Tahkistes vibreerivad osakesed keskmise asukoha ümber ning vahetavad kohti harva. **Kristalne aine** on tahkis, milles aatomid, ioonid või molekulid on korrapäraselt paigutatud ja mis omab kaugkorrapärasust struktuuri. Ideaalne kristall koosneb täielikult ühesugustest korduvatest ühikutest. Reaalsetes kristallides esineb ka defekte: mõni aatom on „puudu”, mõni teine kristallis „valesse” kohta sattunud jne. Üldiselt on neid defekte

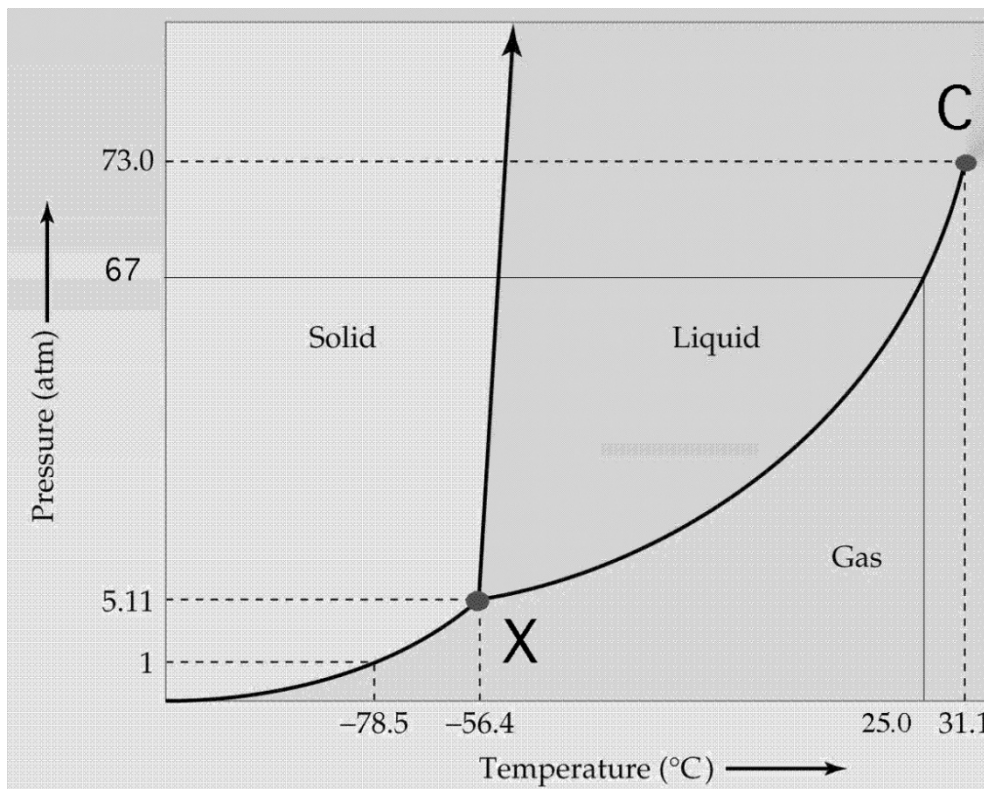
kristallides ülivähe, nii et kristalli võib käsitleda kui peaaegu täielikult korrastatud aatomite, ionide või molekulide struktuuri.²⁵ Sageli võib sama aine omada ka mitut kristallvõre vormi. **Amorfse tahkises** on osakeste paigutus üsna ebakorrapärane (puudub osakeste kaugkorrastatus, kuid esineb teatav lähikorrapära), ent sarnaselt kristallilisele tahkisele ei saa osakesed eriti endi asukohti muuta. Kui temperatuur tõuseb ja osakeste kineetiline energia kasvab, siis tahke aine **sulab** ja muutub vedelikuks. Sarnaselt amorfsele tahkisele esineb vedelikus teataval määral lähikorrastatus, mis ei ulatu lähimatest naabritest kaugemale, ent puudub kaugkorrapära. Samas on osakestel võimalik üsna palju muuta endi asukohti, mistõttu on vedelik võimeline voolama. Veelgi kõrgematel temperatuuridel aine keeb ja muutub gaasiliseks. Tahke aine võib teatud tingimuste juures ka otseselt, sulamata, gaasifaasi minna ehk **sublimeeruda**. Sulamis-, sublimatsiooni- ja keemistemperatuurid sõltuvad osakestevaheliste jõudude tugevusest ja olemusest. Lisaks temperatuurile sõltub aine esinemiskuju ka rõhust.

Olekudiagramm ehk **faasidiagramm** näitab, milline faas on antud temperatuuril ja rõhul kõige stabiilsem. Olekudiagrammi eri piirkondi eraldavatel joontel on naaberfaasid omavahel **tasakaalus**, mis vastab faasisiirdele. Selline joon näitab näiteks aine sulamis- või keemistemperatuuri kindlal rõhul. Kolmikpunkt on olekudiagrammil punkt, kus kolm faase eraldavat joont kohtuvad (kõik need faasid on omavahel tasakaalus). **Kriitiline punkt** esineb temperatuuril ja rõhul, mille juures auru tihedus on kasvanud piisavalt suureks, et piirpind vedeliku ja auru vahel kaoks. Ülalpool kriitilisele punktile vastavat temperatuuri ja rõhku esinevat ainet nimetatakse ülekriitiliseks vooliseks.

Näidisülesanne 1 (IJSO 2008)

Faasidiagramm näitab rõhu ja temperatuuri tingimusi, mille juures saavad esineda aine stabiilsed faasid. Allpooltoodud joonisel on esitatud CO₂ faasidiagramm. Toodud diagrammi põhjal otsusta, milline järgmistest väidetest on vale? (1 atm = 1,01325 × 10⁵ Pa, 1 atm = 1,01325 bar).

²⁵ Mõned kristalliliste ainete omadused sõltuvad tugevalt isegi vähesest hulgast defektidest.



- A. X on CO₂ kolmikpunkt, kus kolm erinevat faasi saavad eksisteerida korraga.
- B. C on CO₂ kriitiline punkt, mille juures vedelat ja gaasi faasi ei saa eristada.
- C. Atmosfääri rõhul saab gaasilist CO₂-te muuta vedelaks kui vähendada temperatuuri.
- D. Toatemperatuuril saab gaasilist CO₂-te muuta vedelaks kui suurendada rõhku.

Lahendus

Vale on C. Kui tõmmata diagrammile sirge, millel rõhu väärtus on temperatuurist sõltumatult 1 atm, siis see sirge ristub ainult tahke ja gaasilise faasi eraldusjoonega $-78,5\text{ °C}$ juures. See tähendab, et CO₂ sublimeerub $-78,5\text{ °C}$ juures ja ei ole vedelas faasis atmosfäärirõhul stabiilne.

Keemilised sidemed

Keemilist sidet saavad moodustada **valentselektronid** (need on peaarühma elementide jaoks väliskihi elektronid), mis lihtsaima keemilise sideme mudeli järgi n-õ üritavad keemilise sideme moodustamisega saavutada **elektroniktetti** ehk 8 elektroni aatomi väliskihis (vesiniku puhul **dubletti**, ehk kahte elektroni väliskihis).²⁶ Elektronid esinevad keemilistes ühendites harilikult **elektronpaaride** kujul, milles paardunud elektronid paiknevad samas ruumipiirkonnas ning omavad sama energiat. **Kovalentse** keemilise sideme annab selle käsitluse järgi kahe aatomi poolt jagatud elektronpaar. Kuigi täielik tänapäevane kovalentse sideme mudel on oluliselt

²⁶ Siirdemetallide puhul on väliskihi täitmiseks vajalik 18 elektroni.

keerukam, on ka lihtsustatud mudel kasulik, sest võimaldab kirjeldada enamikke molekule hästi. Seetõttu alustame kovalentse sideme õppimist just sellest kirjeldavast mudelist lähtuvalt.

Elektronpaari jagamisel keemilises sidemes võib see kuuluda erinevatele aatomitele erineval määral. Elektronegatiivsemad aatomid tõmbavad elektronpaari tugevamalt enda juurde. Kui keemilist sidet moodustavad aatomid tõmbavad elektrone enda poole võrdselt, siis on tegemist **mittepolaarse kovalentse keemilise sidemega**. Mittepolaarne kovalentne side esineb kaheaatomilistes lihtainetes nagu N_2 , Cl_2 jpm. Erinevate elementide aatomite vaheliste keemiliste sidemete korral omandab elektronegatiivsema elemendi aatom negatiivse laengu ning elektropositiivsem (vähem elektronegatiivne) aatom positiivse laengu. Kui elementide elektronegatiivsuste vahe on suhteliselt väike, on ka niimoodi tekkivad laengud palju väiksemad ühe elektroni laengust (elementaarlaengust), mistõttu kutsutakse selliseid laenguid **osalaenguteks**. Osalaengute paiknemist keemilises valemis tähistatakse kreeka tähega δ ja nende suuruseid mõõdetaks elementaarlaengu suhtes. Näiteks vesinikkloriidi molekulis omab kloor negatiivset ja vesinik positiivset osalaengut, mida tähistatakse kui $\delta^+H-Cl\delta^-$, kusjuures positiivse osalaengu suurus on HCl puhul umbes +0,23 elementaarlaengut ja negatiivse osalaengu suurus -0,23 elementaarlaengut. Kovalentset sidet, milles osalevatel aatomitel on osalaengud, kutsutakse **polaarseks keemiliseks sidemeks**. Side käitub sellisel puhul **(elektri)dipoolina** ja omab nullist erinevat elektrilist **dipoolmomenti**. Elektriline dipoolmoment on vektor,²⁷ mis iseloomustab laengute eraldatust ning keemiliste sidemete elektrilised dipoolmomendid määravad ühendi polaarsuse. Dipoolmoment p_e avaldub kui

$$p_e = ql \quad (4.1)$$

milles q on kummagi dipooli koosseisu kuuluva laengu ühine absoluutväärtus ja l dipoolis eraldatud laengute vahekaugus väljendatuna negatiivset ja positiivset laengut eraldava vektorina.²⁸ Kuigi elektrilise dipoolmomendi ühikuks SI süsteemis on C·m, on molekulide dipoolmomendi mõõtmiseks tavalisem ja mugavam ühik debai (D, $1D \approx 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$).

Mida suuremaks muutub sidet moodustavate aatomite elektronegatiivsuste vahe, seda suuremaks muutuvad ka aatomite osalaengud. Kui elementide elektronegatiivsuste vahe on piisavalt suur, siis võib nendevahelist keemilist sidet pidada enamjaolt **iooniliseks**. Puhta ioonilise sideme puhul on elektronpaar täielikult elektronegatiivsemale aatomile või aatomite rühmale üle läinud.

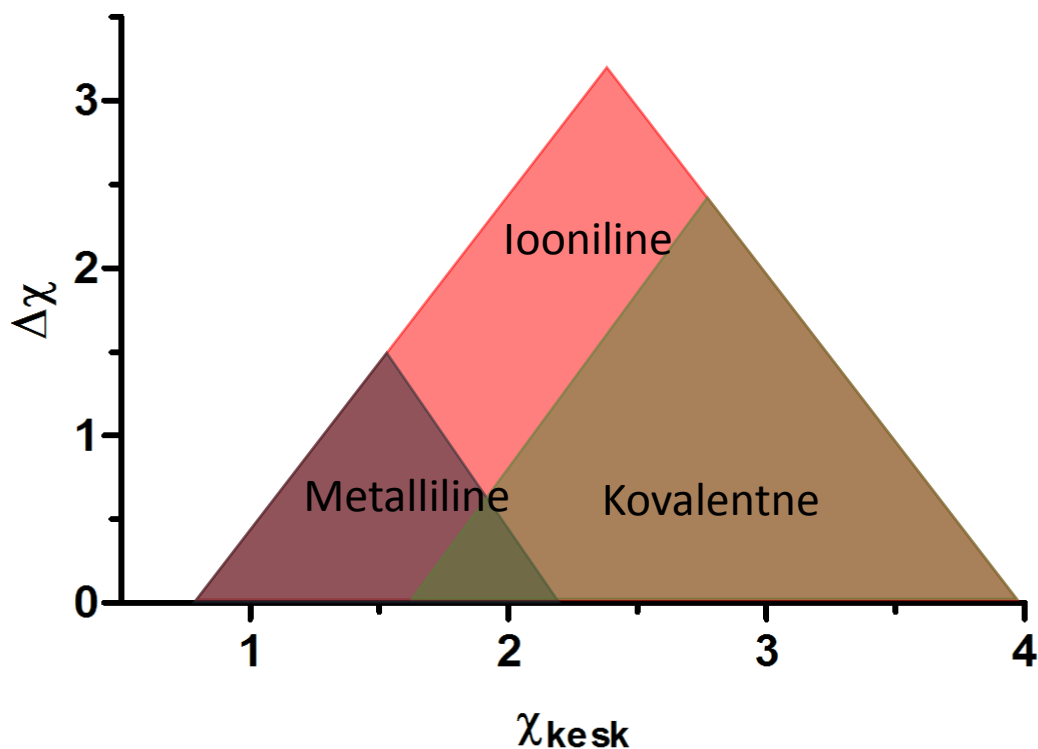
²⁷ Vektor on matemaatikas suurus, millel on pikkus, siht ja suund. Vektor erineb skalaarist, mida saab täielikult iseloomustada ühe arvu kaudu.

²⁸ Füüsikud on dipoolmomendi defineerinud kui negatiivselt laengult positiivsele laengule suunatud vektori. Keemikud tähistavad harilikult dipoolmomenti kui positiivselt laengult negatiivsele suunatud vektorit. Dipoolmomendi suuna defineerimine on puhtalt kokkuleppeline. Millist süsteemi kasutada, ei oma molekulide polaarsuse hindamise küsimuses rolli, kui kasutada järjekindlalt ainult ühte dipoolmomendi suuna määramise süsteemi: kas negatiivselt positiivsele või positiivselt negatiivsele. Oluline on meeles pidada, et dipoolmoment on väljendatav vektorina ning sideme positiivse osalaenguga ja negatiivse osalaenguga otstel on erinevad omadused.

Täiesti puhast ioonilist sidet ei esine, vaid ioonilistes ühendites on keemilisel sidemel alati ka teatav kovalentne komponent. Analoomiliselt saab osalaenguid polaarsetes kovalentsetes sidemetes pidada enamjaolt kovalentses sidemes esinevaks täiendavaks iooniliseks komponendiks. Nõnda puudub ioonilise ja kovalentse sideme vahel selge piir.

Kolmas keemilise sideme liik on **metalliline side**. Lihtsaima käsitluse järgi moodustavat valentselektronid metallides n-ö **elektrongaasi**, liikudes vabalt positiivse laenguga metalliioonide vahel. Metallilise sideme moodustamiseks peab elementide ionisatsioonenergia (ja sellega seotult elektronegatiivsus) olema suhteliselt madal, tagades elemendile suure positiivsete ionide moodustamise võime. Samas peab sidet moodustavate elementide elektronegatiivsuste vahe olema väike (vastasel korral tõmbaks ühe elemendi aatomid elektrone enda poole nii tugevalt, et moodustuks iooniline side). Sarnaselt ioonilisele sidemele omab ka metalliline side alati teatavat kovalentset komponenti.

Sidet moodustavate elementide keskmine elektronegatiivsus ning elektronegatiivsuste vahe ennustavad üsna hästi, milline sidemetüüp on valdav. Kahe elemendi vahel domineeriva keemilise sideme liigi ligikaudseks hindamiseks saab kasutada van Arkel-Ketelaari kolmnurka (*joonis 3*). Tuleb määrata elementide keskmine elektronegatiivsus ja elektronegatiivsuste vahe ja leida, millisele sidemele vastavasse piirkonda van Arkel-Ketelaari kolmnurgas antud väärtuste poolt määratud punkt langeb. Kolmnurga ülaosa (suur elektronegatiivsuste vahe), vastab domineerivale ioonilisele sidemele, kolmnurga alumine vasakpoolne piirkond metallilisele sidemele (madal elektronegatiivsus ja väike elektronegatiivsuste vahe) ning alumine parempoolne piirkond (suur elektronegatiivsus ja väike elektronegatiivsuste vahe) kovalentsele sidemele.



Joonis 3. Van Arkel-Ketelaari kolmnurk.²⁹ x -teljel on kujutatud sidet moodustavate elementide keskmist elektronegatiivsust ja y -teljel sidet moodustavate elementide elektronegatiivsuste vahet. Metallilise ja kovalentse ala vahel paikneb halvasti liigitatav, kovalentse ja metallilise sideme vahepealne ala. Kasutatud on Paulingi elektronegatiivsuste skaalat, kuigi sarnased tulemused esinevad ka teistes elektronegatiivsuste skaalades.

Mõnevõrra ebatäpsema hinnangu võib anda järgmiste eeskirjade abil.

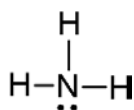
- 1) Kui sidet moodustavate elementide elektronegatiivsuste vahe on ~ 2 või rohkem, on elementide vahel üldiselt valdav iooniline side.
- 2) Kui tegemist on lihtainega, on elemendi elektronegatiivsuse ~ 2 ületava väärtuse korral lihtaines kovalentne mittepolaarne side, ent madalamate väärtuste korral metalliline side.
- 3) Madala elektronegatiivsusega metallid annavad omavahelistes ühendites metallilise sideme.
- 4) Kahe mittemetalli vahel on polaarne kovalentne side, kui elektronegatiivsuste vahe on alla ~ 2 ning suurem kui $\sim 0,3-0,4$. Madalama elektronegatiivsuste vahe korral on side peaaegu mittepolaarne kovalentne side.

²⁹ Siin on toodud ainult üks keemiaalases kirjanduses leiduvatest van Arkel-Ketelaari kolmnurga esitamiskujudest: kuna keemilise sideme liikide omavahelised piirid ei ole täiesti selged, on ühendite liigitamine eri sidemete piirialadel keerukas ja toodud diagramm ei ole absoluutselt täpne.

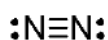
Kovalentne side: Lewis struktuurid

Sageli kasutatakse keemiliste valemite kirjutusviisi, milles väliskihi elektronid on tähistatud täpikestega. Neid valemiteid nimetatakse **Lewis struktuurideks (täppvalemiteks)** ameerika keemiku G. N. Lewis järgi, kellelt pärineb täppvalemitele aluse panev kovalentse sideme mudel. Lewis struktuurides on näidatud ära aatomite omavaheline ühendatus keemiliste sidemetega. Elektronpaari tähistatakse kahe kõrvuti paikneva täpikesega. Jagatud elektronpaare tähistatakse Lewis struktuurides harilikult kriipsuga. Kui aatomi A ja B vahel on üksikside (üks aatomite poolt jagatud elektronpaar), võib seda Lewis struktuuris tähistada kui A:B või A–B, kaksiksidet kui A::B või A=B, kolmiksidet kui A:::B või A≡B. Jagamata elektronpaari (A:) kutsutakse **vabaks elektronpaariks** ja tähistatakse Lewis struktuurides juhul, kui see moodustub valentselektronidest.

Vesiniku aatomil on üks elektron (H·). Kaks kokkusattuvat vesiniku aatomit annavad reageerides vesiniku molekuli H–H, milles on üks jagatud elektronpaar ning seega olemas elektrondublett. Lämmastiku aatomil on viis valentselektroni. Kui lämmastik reageerib vesinikuga, siis jagab iga vesiniku aatom oma elektroni ühe lämmastiku aatomi elektroniga ning lämmastikule jääb ka üks reageerimata väliskihi elektronidest koosnev vaba elektronpaar. Tulemusena moodustub ammoniaak, milles on kolm keemilist sidet (jagatud elektronpaari). Iga vesinik omandab jagatud elektronpaari kaudu elektrondubleti ning lämmastik kolme jagatud elektronpaari ning ühe vaba, jagamata elektronpaariga elektronokteti. Ammoniaagi Lewis struktuur näeb seega välja alljärgnev:³⁰



Lämmastik esineb maistes tingimustes kaheaatomilise molekulina. Kuna iga lämmastiku aatom omab viit väliskihi elektroni, moodustub mõlemale molekulis esinevale lämmastikule elektronoktett kolmiksideme kaudu:



Eelpooltoodud näited olid üsna lihtsad. Tuleb aga arvestada, et alati ei ole Lewis struktuuride joonistamine sugugi nii lihtne kui nende näidete puhul.

Lewis struktuuride joonistamise üldine eeskiri on alljärgnev:

1) Loe kokku iga aatomi valentselektronide arv ja jaga see kahega: nii omandad elektronpaaride arvu Lewis struktuuris. Kui tegemist on iooni Lewis struktuuriga, lisa (või eemalda) osalevate elektronide saamiseks nii palju elektrone kui on iooni laeng.

³⁰ Lewis struktuurid ei ole mõeldud korrektsete sidemetevaheliste nurkade esitamiseks ning tegelikult ei paikne ammoniaagi keemilised sidemed 90° nurga all samas tasapinnas! Mõnikord kujutatakse Lewis struktuuridel realistlikke sidemetevahelisi nurki, ent see ei ole struktuuri kirjutamisel ilmtingimata vajalik.

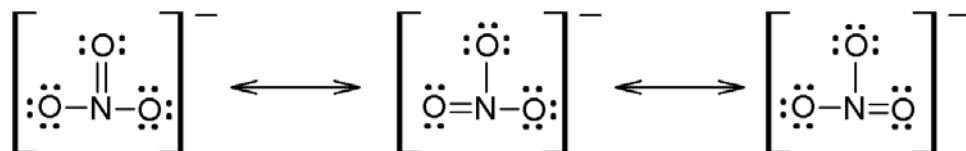
2) Joonista välja aatomite kõige tõenäolisem omavaheline „ühendus” (st milliste aatomitega on iga aatom seotud). Selleks etapiks universaalseid reegleid anda ei saa, ent mõningaid üldisi tähelepanekuid võib pakkuda. H aatom on selle elektronstruktuurist lähtuvalt kõigis molekulides (v.a mõned erandliku keemilise sidemega boori ja vesiniku ühendid) otsmine aatom, mis on molekulis seotud ainult ühe teise aatomiga. Molekuli keskseks aatomiks on harilikult (ent paljude eranditega!) väiksema ionisatsioonienergiaga/vähem elektronegatiivne aatom. Harilikult, kuigi mitte alati, kirjutatakse ka lihtsates keemilistes valemites keskne aatom esimesena või hapete puhul vesiniku järel (nt H_2SO_4 keskne aatom on S).

3) Ühenda eeldatavalt seotud aatomid üksiksidemega (siduva elektronpaariga).

4) Ürita jagada ülejäänud elektronpaarid aatomite vahel nii, et aatomid omaks eelistatult elektronoktetti (ja vesinik elektrondubletti). Vajadusel kasuta kordseid sidemeid. Olukorra muudab keerulisemaks kaks tõsiasja. Esiteks, kuigi elektronokteti (vesiniku puhul dublett) saavutamine keemilises ühendis on eelistatud, ei ole see keemilise ühendi tekkeks ilmtingimata vajalik. Keemiline ühend võib moodustuda hoolimata sellest, et oktettide moodustumiseks ei jagu elektrone. Näiteks lämmastikmonooksiidis ja lämmastikdioksiidis ei ole võimalik valents elektrone niimoodi jaotada, et kõik aatomid omaks elektronoktetti: kas lämmastikule või hapnikule peab jääma üks paardumata elektron. Paardumata elektrone sisaldavaid ühendeid nimetatakse **radikaalideks**. Harilikult, kuigi mitte alati, on radikaalid väga reaktsioonivõimelised ning ebastabiilsed osakesed. Eranditeta kehtib reegel, mille järgi teise perioodi elemendid ei saa omada välises elektronkihis rohkem kui kaheksa elektroni, mistõttu ei saa teise perioodi elemendi aatomi juures Lewis struktuurides paikneda rohkem kui neli elektronpaari! Ent madalamate perioodide elementide aatomid võivad moodustada ka **laiendatud valentskihi**, mille puhul võtab aatom oma valentskihti rohkem kui kaheksa elektroni (nt 10, 12 või rohkem). Selliseid ühendeid nimetatakse **hüpervalentseteks**.

Paljude ühendite puhul saab sama paigutusega aatomite kohta joonistada välja rohkem kui ühe Lewis struktuuri. Sellisel puhul on reaalsed keemilised sidemed ühendis omalaadne „segu” mitmes Lewis struktuuris näidatutest. Seda Lewis struktuuride „segu” nimetatakse **resonantshübriidiks** ning erinevaid resonantshübriidi kirjeldavaid Lewis struktuure **piirstruktuurideks**. Resonantshübriidi levinud näide on nitraatioon NO_3^- . Ühe Lewis struktuuri järgi võiks nitraatioon sisaldada kahte üksiksidet ja ühte kaksiksidet. Aga tegelikult on nitraatioonis mõõdetud sidemepikkused võrdsed (124 pm) ning üksiksideme (120 pm) ja kaksiksideme (140 pm) vahepealsed. Seetõttu on nitraatiooni realistlikuks kirjeldamiseks vaja kasutada kolme Lewis struktuuri (joonis 4). Aatomite asukohad jäävad piirstruktuuride kirjutamisel muutumatuks, ent muudetakse elektronide paiknemist ühendis. Resonantshübriidi moodustavate Lewis struktuuride vahele joonistatakse kahesuunaline nool. On oluline meeles pidada, et resonants ei tähenda, et

ühendis keemiliste sidemete pikkused ajas vahelduvalt muutuksid. Mitme Lewise struktuuriga kirjeldatav keemiline ühend on Lewise struktuuride hübriid nagu muul on eesli ja hobuse hübriid, mitte vahelduvalt eesel ja hobune. Resonants näitab vaid, et keemilise ühendi kirjeldamiseks on ainult üks Lewise struktuur ebapiisav. Resonants toimub seetõttu, et võimaldab tervikuna resonantshübriidi energiat alandada.



Joonis 4. Nitraatiooni Lewise piirstruktuurid.

Kui ühendi kohta saab kirjutada mitu Lewise struktuuri, tekib paratamatult küsimus, milline neist struktuuridest reaalselt keemilist ühendit kõige paremini kirjeldab. Kuigi mõned kindla ühendi Lewise struktuurid on võrdse energiaga (nt ülalkirjeldatud nitraatiooni Lewise struktuurid), siis paljude võimalike Lewise struktuuride energia erineb suurel määral. Madalama energiaga struktuurid omavad resonantshübriidis suuremat osakaalu, st keemilised sidemed nendes meenutavad kõige rohkem reaalselt keemilist ühendit. Elektronoktetti üritavad elemendi aatomid seetõttu saavutada, et elektronoktetti omavate aatomitega struktuurid on energeetiliselt stabiilsemad. Samuti on tavaliselt madalama energiaga Lewise struktuurid, milles aatomite formaalne laeng on võimalikult lähedane nullile. **Formaalne laeng** on laeng, mis jääks aatomitele kovalentsete sidemete lõhkumisel niimoodi, et sidemes osalenud elektronid jaotuvad võrdselt sidet moodustanud aatomite vahel. Näiteks on lämmastiku aatomil neutraalses olekus (laeng null) viis valentselektroni ja nii ammoniaagi kui ka lämmastiku molekuli sidemete „poolitamiselt” jääks lämmastiku aatomitele viis valentselektroni, seetõttu on lämmastiku formaalne laeng nendes ühendites null. Samas, ülaltoodud nitraatiooni kõigis Lewise struktuurides jääks sidemete „poolitamiselt” lämmastikule neli valentselektroni. Seega on lämmastikul joonisel kujutatud nitraatiooni Lewise struktuurides üks elektron vähem kui neutraalsel lämmastikul ning formaalne laeng +1. Samades struktuurides on üksiksidemega seotud hapniku aatomil formaalne laeng –1 (hapnikul on neutraalses olekus 6 valentselektroni, ent antud juhul tuleb hapnikule 6 elektroni vabadest elektronpaaridest ning 1 elektron „lõhutud” üksiksidemest) ning kaksiksidemega seotud hapniku aatomil 0 (4 elektroni tuleb vabadest elektronpaaridest ning 2 „lõhutud” kaksiksidemest). Põhimõtteliselt oleks võimalik joonistada lisaks eelpool näidatud nitraatiooni piirstruktuuridele ka piirstruktuur, milles lämmastik on ühendatud kõigi hapniku aatomitega ainult üksiksidemete abil ning kõigil hapniku aatomitel on 3 vaba elektronpaari. Aga see struktuur oleks *joonisel 4* kujutatud struktuuridega võrreldes kõrge energiaga ja reaalselt keemiliste sidemete määramisel väikese osakaaluga, sest: 1) lämmastikul on vähem elektrone kui elektronokteti; 2) lämmastiku aatomi formaalne laeng on +2 ja kõigil hapniku aatomitel –1, mida on rohkem kui *joonisel 4* toodud

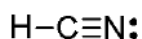
struktuurides. Sellised väikese osakaaluga struktuurid on ühendi omaduste määramisel vähetähtsad ning seetõttu neid praktikas harilikult välja ei kirjutata (kui ülesandes on küsitud lihtsalt Lewise struktuuri joonistamist, tahetakse suurima osakaaluga ja madalaima energiaga Lewise struktuuri või struktuure). Kokkuvõtvalt on formaalne laeng aatomite elektronstruktuuride deformeerituse mõõtu iseloomustav suurus, mille võimalikult nullile lähenevad väärtused tähistavad harilikult madalama energiaga ning suurema osakaaluga Lewise struktuuri. Formaalne laeng ei ole sealjuures tegelik aatomite laeng ühendis.

Näidisülesanne 2

Joonista vesiniktsüaniidi (HCN) Lewise struktuur ja määra aatomite formaalsed laengud.

Lahendus

- 1) Valentselektronide arv võrdub elementide summaarse väliskihtide elektronide arvuga, seega on see $1 + 4 + 5 = 10$. Elektronpaaride arv on 5.
- 2) Madalaima elektronegatiivsusega aatom on vesinik, ent see saab paikneda ainult otsmisena. Süsiniku elektronegatiivsus ja ionisatsioonenergia on madalamad kui lämmastikul, seega on keskne aatom tõenäoliselt süsinik. Kuna vesiniktsüaniid käitub happena ja harilikult kirjutatakse happe valemis keskne aatom vesiniku järel, peaks ka valemi kirjutuskuju järgi olema keskne aatom süsinik.
- 3) Üksiksidemega aatomite ühendamise järel saame H–C–N. Üle jääb kolm elektronpaari.
- 4) Vesiniku ja süsiniku vahel on võimalik ainult üksikside. Ainus võimalus nii süsinikul kui ka lämmastikul elektronokteti saavutamiseks on C–N sideme kolmekordseks muutmine ning ülejääva elektronpaari paigutamine lämmastikule. See struktuur on madalaima energiaga struktuur ka seetõttu, et formaalsed laengud kõigil aatomitel on nullid. Seega on HCN Lewise struktuur välja joonistatuna alljärgnev:



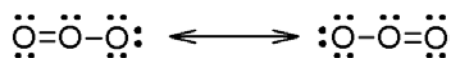
Näidisülesanne 3

Joonista osooni (O_3) madalaima energiaga Lewise struktuurid ning määra aatomite formaalsed laengud

Lahendus

- 1) Valentselektronide arv on $3 \cdot 6 = 18$, elektronpaaride arv 9.
- 2) Keskseks aatomiks saab võtta ainult hapniku.
- 3) Üksiksidemega aatomite ühendamise järel on tulemuseks O–O–O. Üle jääb 7 elektronpaari.
- 4) Elektronokteti saavutamiseks kõigil hapniku aatomitel peab Lewise struktuuris olema üks kaksikside. Sarnaselt nitraatioonile saab välja kirjutada mitu võrdse energiaga Lewise struktuuri. Mõlemas struktuuris on kaksiksidemega ühendatud otsmise aatomi formaalne laeng 0

(kaksiksideme „poolitamisel” jääb aatomile 6 väliskihi elektroni), keskmise aatomi formaalne laeng +1 (kaksiksideme ja üksiksideme „poolitamise” järel jääb aatomile 5 väliskihi elektroni) ning üksiksidemega seotud otsmise hapniku formaalne laeng –1 (üksiksideme „poolitamisel” jääb aatomile 7 väliskihi elektroni). Välja joonistatuna on need piirstruktuurid järgnevad:



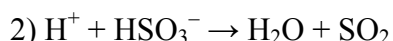
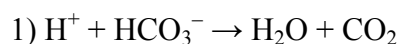
Näidisülesanne 4 (IJSO 2012 ülesande „Pärsia lahe vee keemiline analüüs” alapunktide 4 ja 5 põhjal)

100 ml HCO_3^- ja HSO_3^- ioone sisaldavale lahuseproovile lisati liias 5,0 M väävelhapet ja tekkinud gaas koguti kokku ning mõõdeti selle ruumala.

- a) Millised gaasid tekivad? Kirjuta tasakaalustatud keemilised võrrandid?
b) Joonista mõlema gaasimolekuli Lewise struktuurid. Märgi tsentraalse aatomi oksüdatsiooniaste. Millist neist gaasidest saab edasi oksüdeerida?

Lahendus

a) Tekivad CO_2 ja SO_2 .

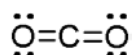


b) 1.1 CO_2 -s on 16 valentselektroni ning 8 elektronpaari.

1.2 Kuna C on nii madalama ionisatsiooniennergia kui ka elektronegatiivsusega kui hapnik, samuti kirjutatakse CO_2 valemis esimesena, on see CO_2 tsentraalne aatom.

1.3 CO_2 aatomid üksiksidemetega ühendades saame O–C–O, üle jääb 6 elektronpaari.

1.4 Ainuke võimalus paigutada elektronpaarid niimoodi, et kõik aatomid omaks elektronoktetti, on alljärgnev:



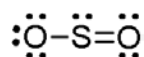
Keskse aatomi oksüdatsiooniaste on +4 (IV).

2.1 Vääveldioksiidis on 18 valentselektroni ja 9 elektronpaari.

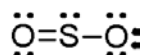
2.2 Nii vääveldioksiidi valemi kirjutuskuju kui ka väävlil hapnikust madalam elektronegatiivsus viitavad sellele, et vääveldioksiidis peaks keskne aatom olema S.

2.3. Aatomid on seega vääveldioksiidis ühendatud kui O–S–O.

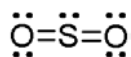
2.4. Analoogiliselt osoonile on võimalikud Lewise struktuurid nii



kui ka sellega energeetiliselt samaväärne



Ent kuna väävlil võib olla laiendatud valentskiht, võib vääveldioksiidi ühe Lewise struktuurina kirjutada ka alljärgneva struktuuri.



Viimane struktuur on formaalsete laengute poolest eelistatud, ent ei järgi elektronokteti moodustamise reeglit. Käesolevast materjalist õpitu tasemel ei ole tegelikult võimalik öelda, kas vääveldioksiidi kirjeldamiseks sobivad paremini kaks esimest struktuuri või kolmas struktuur. Seega sobiks ülesande lahenduseks ükskõik milline neist Lewise struktuuridest. Väävli oksüdatsiooniaste vääveldioksiidis on +4 (IV) ja erinevalt süsinikdioksiidist on seda võimalik edasi oksüdeerida (maksimaalne oksüdatsiooniaste on võrdne neutraalse aatomi valentsielektronide arvuga).

Kovalentne side: molekulide ruumiline kuju (valentskihi elektronpaaride tõukumise mudel)

Teistest tugevatest keemilise sideme liikidest (iooniline ja metalliline) eristab kovalentset sidet selle **suunalisus**: kovalentsed sidemed saavad moodustuda aatomi suhtes ainult kindlate, ühendile iseloomulike nurkade all. Paljude keemiliste ühendite molekulide kuju seletamiseks ja tundmatute molekulide struktuuri prognoosimiseks saab kasutada lihtsat Lewise struktuuridel põhinevat meetodit, mida nimetatakse valentskihi elektronpaaride tõukumise mudeliks ehk **VSEPR-mudeliks** (ingl *valence-shell electron-pair repulsion model*).

VSEPR-mudel põhineb eeldusel, et vabad elektronpaarid ja sidemete elektronpaarid tõukuvad ning paiknevad üksteisest võimalikult kaugel. Seega määrab mingit kesket aatomit ümbritseva aatomite paigutuse (sidemetevahelised nurgad) elektronpaaride ja sidemete arv keske aatomi ümber. Sealjuures tõukuvad kordsed sidemed samamoodi kui üksiksidemed. Nõnda paiknevad näiteks kaks C=O kaksiksidet CO₂ molekulis 180° nurga all ning molekul meenutab sirget pulka, neli C–H sidet metaanis (CH₄-s) aga tetraeedri tippudes (üksteise suhtes ligikaudu 109,5° nurga all). Vabad elektronpaarid võtavad võrreldes keemiliste sidemetega veidi rohkem ruumi. Täpset sidemetevaheliste nurkade suurust VSEPR-mudeli abil nendes olukordades, kus kesket aatomit ümbritsevad nii vabad elektronpaarid kui ka sidemed, seetõttu ennustada ei saa, ent ligikaudse hinnangu võib ikkagi anda. Näiteks saab VSEPR-mudeli abil väita, et hapnikutevahelised sidemed O₃ molekulis on tõenäoliselt natuke väiksema nurga all kui 120° ning O–H sidemed vee molekulis veidi väiksema nurga all kui 109,5°. Mõõtmised ongi näidanud, et keemiliste sidemete vahelise nurga suurus O₃-s on 116,8° ning O–H sidemetevahelise nurga suurus vees 104,5°. VSEPR-mudeli abil ei saa prognoosida päris täpset sidemevahelist nurka ka juhul, kui keske aatomiga on seotud erinevate elementide aatomid.

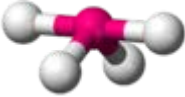
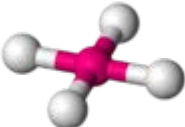
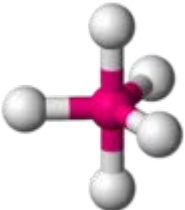
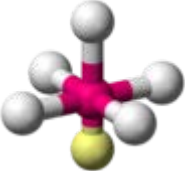
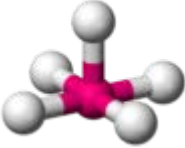
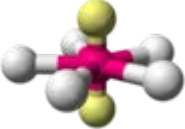
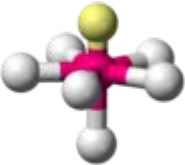
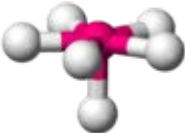
Nii vabade kui ka keemilise sideme elektronpaaride omavahelist paiknemist kutsutakse molekuli **elektronasetuseks**. Teatud sidemete ja vabade elektronpaaride summaarsele arvule on

iseloomulik kindel elektronasetuse kuju. Näiteks CH_4 elektronasetus on tetraeedriline (4 keemilist sidet), ent ligikaudu tetraeedriline on ka H_2O elektronasetus (2 keemilist sidet ja 2 vaba elektronpaari). Molekuli ruumilise kuju määrab ainult aatomite omavaheline paiknemine. Molekulide ja molekuliosade ruumilisele kujule on antud ka kindlad nimetused. Järgnev *tabel 1* kujutabki VSEPR-mudelist lähtuvaid võimalikke levinumaid elektronasetusi, vastavaid molekulide ruumilisi kujusid ning näiteid nendest. Molekuli tüüpi tähistatakse järgnevas tabelis VSEPR-valemiga, milles A tähistab kesket aatomit, X keskse aatomiga seotud aatomit ja E keskse aatomi elektronpaari. Seda tabelit ei ole tarvis pähe õppida, ent antud kujude ja nimetustega võiks olla tuttav ning samuti peaks oskama aatomite paiknemist lihtsamates molekulides Lewise struktuuride põhjal tuletada.

VSEPR- valem	Kuju nimetus	Elektronasetus (kesksel lillal aatomil paiknev elektronpaar kollakas, otsmine aatom valge)	Molekuli või osakese kuju	Näited
AX_2E_0	Lineaarne			CO_2
AX_2E_1	Nurkjas			O_3, SO_2
AX_2E_2	Nurkjas			H_2O
AX_2E_3	Lineaarne			I_3^-
AX_3E_0	Planaarne ³¹ kolmnurkne ³²			NO_3^-, SO_3
AX_3E_1	Kolmnurkne püramidaalne			NH_3
AX_3E_2	T-kujuline			BrF_3
AX_4E_0	Tetraedriline			CH_4

³¹ Planaarne ehk tasapinnaline

³² Kolmnurkne ehk trigonaalne

AX_4E_1	Kiigekujuline			SF_4
AX_4E_2	Planaarne ruudukujuline			XeF_4
AX_5E_0	Kolmnurkne bipüramidaalne			PCl_5
AX_5E_1	Ruutpüramidaalne			BrF_5
AX_5E_2	Planaarne viisnurkne			XeF_5^-
AX_6E_0	Oktaedriline			SF_6
AX_6E_1	Viisnurkpüramidaalne			IOF_5^{2-}
AX_7E_0	Viisnurkbipüramidaalne			IF_7

Tabel 1. VSEPR-mudeli molekulide kujud.

Kuigi VSEPR-mudel kehtib enamike kovalentseid sidemeid sisaldavate ühendite kohta hästi, esineb ka mõningaid erandeid. Näiteks alumiste perioodide (nagu 5. ja 6. periood) peaarühmade elementide aatomite vabad elektronpaarid ei mõjuta mõnikord üldsegi sidemetevahelisi nurki ning molekuli/iooni kuju määravad ainult keemilised sidemed.

Molekulide kuju on vajalik molekulide omaduste mõistmiseks. Nimelt määrab molekuli kuju koos keemiliste sidemete polaarsusega molekulidevaheliste jõudude olemuse ja tugevuse, selgitades paljusid ainete omadusi. Molekuli polaarsus on ainete omaduste määramisel üks tähtsamaid tegureid. Ent sidemete polaarsuse teadmisest ei piisa molekuli polaarsuse määramiseks: enam kui kahest aatomist koosnev ühend võib olla mittepolaarne ka siis, kui keemilised sidemed selles on polaarsed! Molekuli polaarsuse määrab elektronide paiknemise jaotus üle terve ühendi, mitte ainult ühes keemilises sidemes. Molekuli polaarsust iseloomustavat elektrilist dipoolmomenti saab lähendada molekulis paiknevate keemiliste sidemete dipoolmomentide summaga. Ent kuna dipoolmomendid on vektorid, tuleb nende liitmisel arvestada lisaks vektori arväärtusele (moodulile) ka dipoolmomentide suunda.³³ Seetõttu on näiteks lineaarse kujuga CO₂ molekuli dipoolmoment 0, hoolimata sellest, et C=O sidemed omavad dipoolmomenti: sidemete dipoolmomendid on samasuguse pikkusega ning orienteeritud vastassuunas. Mõlemad elektronegatiivsed hapniku aatomid „tirivad” elektrone enda poole täpselt vastassuunas, mis tühistab nende efekti molekuli dipoolmomendile. Samamoodi on tetraeedriline CCl₄ mittepolaarne molekul dipoolmomendiga 0, hoolimata C–Cl sidemete kõrgest dipoolmomendist. Nimelt on ka tetraeedri tippude suunaliste võrdse pikkusega vektorite summa 0. See järeldus ei ole päris nii ilmne, ent keemiliste sidemete dipoolmomentide vektorite liitmisel paarikaupa saame selgelt kaks vastassuunda suunatud võrdse pikkusega vektorit.

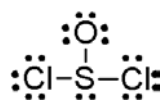
Näidisülesanne 5

Määra VSEPR-mudeli abil järgnevate molekulide ning ioonide kujud:

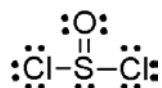
SOCl₂, NH₃, HF, OF₂, H₂CO, NO₂⁻, SbF₆⁻

Lahendus

SOCl₂ Lewise struktuuri saab välja kirjutada kui



või arvestades S võimalust moodustada laiendatud valentskiht ka kui

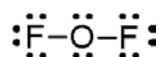


Seega omab SOCl₂ VSEPR-valemit AX₃E₁ ning kolmnurkset püramidaalset struktuuri.

NH₃ omab VSEPR-valemit AX₃E₁ ning kolmnurkset püramidaalset struktuuri.

Kaheaatomiline molekul HF saab omada ainult lineaarset struktuuri.

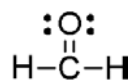
Joonistame OF₂ Lewise struktuuri:



³³ Siinkohal oleks kasulik õppida või meelde tuletada vektorite geomeetrilist liitmist.

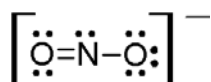
Lewise struktuurist on näha, et OF_2 VSEPR-valem on AX_2E_2 ning ruumiline paigutus seega nurkjas.

H_2CO Lewise struktuur on järgmine:



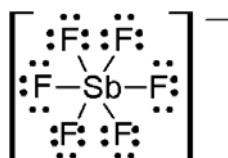
Seega on H_2CO VSEPR-valem AX_3E_0 ning kuju planaarne kolmnurkne.

Nitritiooni kohta saab kirjutada mitu madala energiaga Lewise piirstruktuuri, mille üks näide on alljärgnev:



NO_2^- on nurkja kujuga ja VSEPR-valemiga AX_2E_1 .

SbF_6^- Lewise struktuuris omab Sb laiendatud valentskihti. Ioni Lewise struktuur on alljärgnev:



SbF_6^- VSEPR-valem on AX_6E_0 ning seega on ioon oktaedrilise kujuga.

Näidisülesanne 6

Millised neist molekulidest on polaarsed?

CF_4 , CHF_3 , CS_2 , CO , H_2S , I_2 , HCl

Lahendus

CF_4 – kirjeldatav VSEPR-valemiga AX_4E_0 , st struktuur on täpselt tetraedriline. Kõik sidemed omavad võrdse suurusega dipoolmomenti ning nende vektorite liitmine annab summaks 0, seega on molekul sarnaselt eelpooltoodud näitele CCl_4 mittepolaarne.

CHF_3 – kirjeldatav samuti VSEPR-valemiga AX_4E_0 . Ent kuna kõigi sidemete dipoolmoment ei ole võrdne (C–H sideme dipoolmoment on väiksema elektronegatiivsuste vahe tõttu oluliselt väiksem kui C–F sideme dipoolmoment), siis nende vektorite liitmine ei anna summaks nulli ning molekul on polaarne.³⁴

CS_2 – VSEPR-valem on AX_2E_0 . Sarnaselt süsinikdioksiidile ei ole molekulil dipoolmomenti, sest võrdsete ja vastassuunaliste vektorite liitmine annab summaarseks dipoolmomendiks nulli.

CO , HCl – mõlemad on lineaarsed molekulid ning sisaldavad ainult ühte keemilist sidet. Seega määrab selle sideme dipoolmoment molekuli dipoolmomendi, mis on sidemete polaarsuse tõttu nullist erinev: mõlemad molekulid on polaarsed.

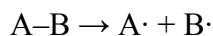
³⁴ Vähesel määral võib polaarsust mõjutada ka molekuli sidemenurkade kõrvalekalle tetraedrilisest paiknemisest süsinikuga seotud aatomite erineva suuruse tõttu.

H₂S – VSEPR-valem on AX₂E₂. Kuna S–H sidemete dipoolmomendid ei ole vastassuunalised, on molekulil märkimisväärne dipoolmoment ja see on polaarne.

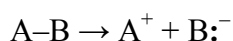
I₂ – molekul sisaldab ainult ühte keemilist sidet, mis on mittepolaarne, seetõttu ei ole molekulil dipoolmomenti ja see on mittepolaarne.

Kovalentsete sidemete tugevusest

Kuigi kovalentsed sidemed on üldiselt tugevad, esineb kovalentsete sidemete tugevuses suur varieeruvus. Mõnede kovalentsete sidemete keskmised entalpiad on toodud allpool (*tabel 2*). Tabeli tõlgendamisel tuleb arvestada, et esitatud sidemeentalpiad on mitmete keemiliste ühendite põhjal arvutatud vastavate sidemete keskmised entalpiad. Kuigi need on sobilikud sidemete tugevuse ligikaudseks võrdlemiseks ning hindamiseks, ei vasta need seetõttu harilikult päris täpselt sidemeentalpiatele mingis konkreetses ühendis (erandiks on muidugi kaheaatomilistes ühendites esinevate sidemete entalpiad). Äärmusliku näitena sideme tugevuse erinevustest võib tuua C–H sidemeentalpiad ühendites H–CHO (360 kJ/mol) ning H–CN (500 kJ/mol). Lisaks tuleb arvestada, et tabelites antud sidemeentalpiad on **homolüütilise** sideme lõhkumise entalpiamuudud. Homolüütiline sideme lõhkumine vastab protsessile, kus aatomite A ja B vahelise sideme lõhkumisel moodustuvad radikaalid ja kummalegi aatomile jääb pool sidemes osalenud elektronidest:



Sama sidet oleks võimalik lõhkuda ka **heterolüütiliselt**, mis vastaks järgmisele reaktsioonile:



Heterolüütilise sideme lõhkumise puhul jääb elektronegatiivsemale aatomile negatiivne laeng ning varasemalt keemilise sideme moodustanud elektronpaar, ent elektropositiivsemale aatomile positiivne laeng. Kuna heterolüütilise sideme lõhkumiseks on vaja teistsugust hulka energiat kui homolüütiliseks sideme lõhkumiseks, ei saa homolüütilise sideme lõhkumise sidemeentalpiaid heterolüütiliste protsesside hindamiseks täpselt rakendada.

Side	Entalpia (kJ/mol)	Side	Entalpia (kJ/mol)	Side	Entalpia (kJ/mol)	Side	Entalpia (kJ/mol)
C–H	412	C–Cl	338	N=O	630	Br–Br	193
C–C	348	C–Br	276	N–F	195	I–I	151
C=C	612	C–I	238	N–Cl	381	H–F	565
C≡C	837	N–H	388	O–H	463	H–Cl	431
C–O	360	N–N	163	O–O	157	H–Br	366
C=O	743	N=N	409	O=O	496	H–I	299
C–N	305	N≡N	944	F–F	158	H–H	436
C–F	484	N–O	210	Cl–Cl	242		

Tabel 2. Keemiliste sidemete entalpiaid. Kui tegemist ei ole ainult kaheaatomilises molekulis esinevate sidemetega, on antud keskmised väärtused. Allikas: Keemia alused, P. Atkins, L. Jones.

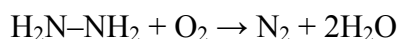
Sidemeenergiates on kaks olulist trendi:

- 1) Mida suurem on aatomite X ja Y vahel esineva sideme kordsus, seda tugevam on keemiline side. Selle trendi päritolu on lihtne: mida rohkem elektronpaare sideme moodustamises osa võtab, seda suurem on sidemeenergia. Samas ei ole kaksiksideme tugevus võrdne kahe üksiksideme tugevusega või kolmiksideme tugevus kolme üksiksideme tugevusega. Kordsete sidemete täpse tugevuse teadmiseks on vaja arvestada oluliselt keerulisemaid efekte kui sidet moodustavate elektronpaaride arv Lewise lihtsas mudelis.
- 2) Sideme tugevus on seotud sideme pikkusega. Seega on sideme tugevus seotud aatomiraadiustega, sest keemilise sideme pikkus on ligikaudu vastavate elementide kovalentsete aatomiraadiuste summa. Pikemad sidemed on üldreeglina nõrgemad, sest sidemes osalevad elektronid paiknevad aatomituumadest kaugemal. Väiksemad sidemeentalpiad pikemate sidemete puhul on ka põhjus, miks perioodilisustabel alumiste perioodide elementide omavahelised ühendid on sageli ebastabiilsed.

Sidemeentalpiate põhjal saab hinnata keemiliste reaktsioonide energeetilist efekti: keemilise reaktsiooni soojusefekti määrab keemilise reaktsiooni käigus sidemete lõhkumiseks kuluv energia ja sidemete tekkel eralduv energia. Kui lähteained ja saadused ei ole kõik gaasilises olekus, siis tuleb need aurustumis- või sublimatsioonisoojust kasutades gaasilisesse olekusse üle viia, sest sidemeentalpiad on defineeritud gaasifaasi kohta.

Näidisülesanne 7 (IJSO 2006)

Hüdrasiini kasutatakse raketikütusena. Selle plahvatusel toimuvat keemilist reaktsiooni väljendab järgmine reaktsioonivõrrand:



Selle reaktsiooni entalpiamuutust saab leida reaktsioonis osalevate sidemete entalpiate kaudu, st võttes arvesse, et energia neeldub kui side tekib ja energia vabaneb kui side lõhutakse. Tabelis on toodud entalpia muutused iga lõhutava sideme mooli kohta.

Side	Entalpia (kJ/mol)
H–H	436
H–O	464
N–N	163
N=N	514
N≡N	946
C–H	413
N–H	389
O=O	498
O–O	134
C=O	799

Arvuta entalpiamuutus ühe mooli hüdrasiini plahvatusel!

Lahendus

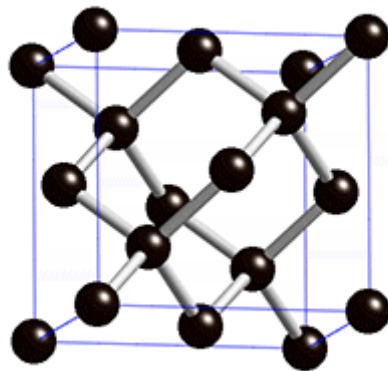
Kuna esitatud sidemeentalpiad on keskmised sidemeentalpiad, siis tuleb sellest tegelikult lõpptulemusesse arvestatav viga. Nõnda saab tabelites antavaid keskmisi sidemeentalpiaid kasutada ainult reaktsioonientalpia ligikaudseks hindamiseks, mitte täpseks arvutamiseks. Ometigi on sellest tingitud viga tavaliselt suhteliselt väike, nii et suurel määral saab sellist reaktsioonientalpia hindamist usaldada. Kirjutame lõhutud ja tekkivate sidemete moolide arvu arvestades ning kasutades termokeemiliste reaktsioonide märgikokkulepet (sideme tekkel eralduv energia on negatiivne, sideme lõhkumiseks kuluv energia positiivne) välja entalpiamuudu:

$$\Delta H = 4 \text{ mol} \cdot 389 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 163 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1 \text{ mol} \cdot 498 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1 \text{ mol} \cdot 946 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 4 \text{ mol} \cdot 464 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -585 \text{ kJ}$$

Aatomvõrega tahkised

Aatomvõrega tahkistes (ehk **atomaarsetes tahkistes**) moodustavad omavahel kovalentsete sidemetega ühendatud aatomid tervet kristalli läbiva struktuuri. Sellisel puhul on terve kristall nagu väga suur molekul ning tahkise omadused on määratud kovalentse sideme omadustega. Tüüpiline näide aatomvõrega tahkisest on teemant: süsiniku aatom teemandis on ühendatud kovalentsete sidemete kaudu nelja teise süsiniku aatomiga (teemandi struktuuriühikut on kujutatud allpooltoodud

joonisel 5). Aatomvõrega on paljud lihtainetest mittemetallid (Si, B jt) ning mõned kovalentse sidemega liitained (näiteks SiO_2 , SiC).



Joonis 5. Teemandi struktuur.³⁵

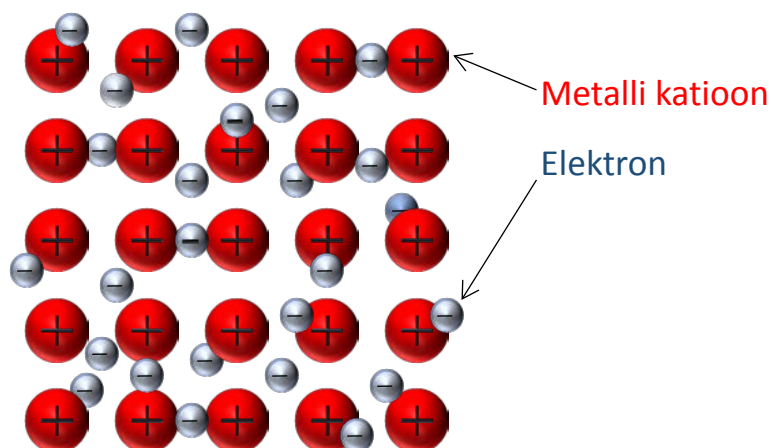
Aatomvõrega tahkised on kõrge sulamistemperatuuriga, sest sulamiseks on vajalik paljude tugevate kovalentsete sidemete üheaegne lõhkumine. Samal põhjusel on aatomvõrega ained lahustumatud. Üldreeglina on aatomvõrega ained kovalentsete sidemete tugevuse tõttu ka kõvad. Pehme grafiit on selle reegli üks tuntud erand. Ent grafiidi puhul tuleb arvestada, et kovalentsete sidemetega üle terve kristalli seotud tasandid (grafeenilehed) on omavahel seotud nõrgemate molekulidevaheliste jõududega. Grafiiti kasutatakse seetõttu mitte ainult pliiatsisüdames, vaid ka määrdeainena. Aatomvõrega tahkised on harilikult halva elektrijuhtivusega (üheks erandiks on jällegi grafiit). Aatomvõrega tahkised on haprad: see on tingitud sidemete suunalisusest, mistõttu põhjustab materjalile piisava jõu rakendamine koos aatomite asukoha muutusega ka kovalentsete sidemete katkemise ning materjali purunemise.

Metalliline side

Metallilist sidet iseloomustab valentselektronide delokaliseerumine („laialimäärimine”) üle terve kristalli ja paljude energeetiliste olekute olemasolu, millesse metallis leiduvad elektronid saavad soojusenergiat omandades kergesti sattuda. Metallis liiguvad katioonide vahel elektronid (kujutatud *joonisel 6*), mida nimetatakse mõneti ideaalgaasi meenutava käitumise tõttu **elektrongaasiks**. Seega on ka mõistetav, miks metallide elektronegatiivsused ja ionisatsioonienargiad peavad olema madalad: metallilise sideme tekkeks peab elektroni(de) eraldumine aatomist toimuma kergesti ja nõudma vähe energiat. Leelismetallides on keemiline side peaaegu ideaalselt metalliline, ent kõrgema elektronegatiivsusega metallides (eriti siirdemetallid)

³⁵ Kaks nurkades näiliselt „vabalt” rippuvat aatomit tulenevad sellest, et need on pööratud sellisesse asendisse, kus keemilisi sidemeid pole näha.

esineb ka märkimisväärne kovalentne komponent. Selge piir metallide ja mitmetallide vahel paraku puudub: omadustelt jäävad mitmed elemendid (B, Si, Ge, As, Sb ja Te) metallide ja mitmetallide vahepeale.



Joonis 6. Metallilise sideme mudel.

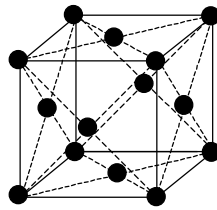
Metallilised tahkised

Metallide liikuvad elektronid tagavad neile hea elektrijuhtivuse ning ka hea soojusjuhtivuse.³⁶ Enamik metalle on suure tihedusega (välja arvatud IA ja IIA rühma metallid ning alumiinium).³⁷ Tänu metallilise sideme tugevusele on metallidele iseloomulikud kõrged keemistemperatuurid. Osaliselt seetõttu, et metallilisi tahkiseid on võimalik sulatada ilma metallilist sidet suurel määral häirimata (erinevalt näiteks aatomvõrega tahkistest!), on mõni metall madala sulamistemperatuuriga. Enamike metallide puhul on sulamistemperatuurid siiski üsna kõrged (sageli mõõdetavad tuhandetes Kelvinites), ent elavhõbe on vedel juba toatemperatuuril ning gallium ja tseesium inimese kehatemperatuuril. Metallidele on iseloomulik ka metalliline läige, mis tuleneb jällegi elektronide liikuvusest: valguse võnkuv elektriväli liigutab vabu elektrone edasi-tagasi, mis kiirgavad omakorda sama lainepikkusega valgust ning põhjustavad läike. Metalliline läige on tingitud valguse heast peegeldumisest metallide pinnalt ja ka peeglites kasutatakse siledaid metallipindu. Metallid on peaaegu mittelahustuvad.³⁸ Paljud metallid omavad kristallstruktuure, milles aatomid paiknevad sellistes asendites, mis vastab tihedaimale võimalikule kerade pakkimisele. Üks (kahest võimalikust) sellisest struktuuritüübist on toodud *joonisel 7*.

³⁶ Lisaks liikuvatele elektronidele annavad soojusjuhtivusse olulise panuse ka aatomite võnkumised kristallvõres.

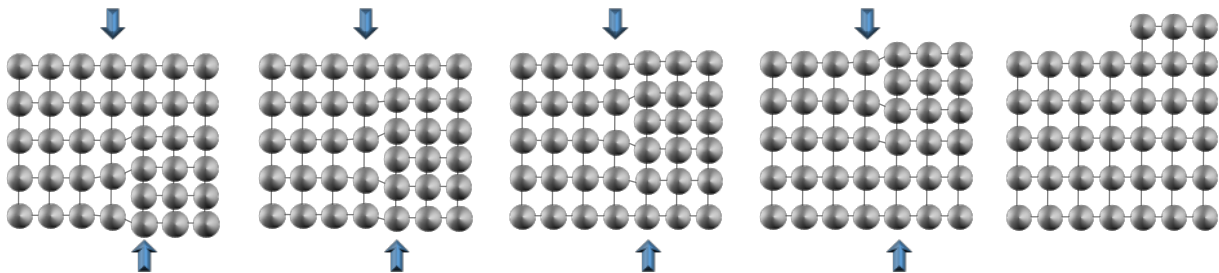
³⁷ Liitium on väiksema tihedusega kui vesi ($0,5 \text{ g/cm}^3$), ent siirdemetallid osmium ja iriidium on ülisuure tihedusega ($22,6 \text{ g/cm}^3$).

³⁸ Keemiliselt aktiivsed metallid võivad küll lahusti, nt veega, reageerida.



Joonis 7. Näide kristallstruktuuri ühikust, mida omavad paljud metallid (Ca, Cu, Ag, Au jm).

Metallid on kergesti sepistatavad, painduvad ja venitatavad. Plastne deformatsioon toimub metallides oluliselt väiksemate jõudude toimel, kui on vajalik aatomite tasandite nihutamiseks üksteise suhtes ideaalses kristallis. See on tingitud faktist, et tegelikult ei ole plastseks deformatsiooniks vajalik lõhkuda üheaegselt kõiki keemilisi sidemeid, mis vastavate aatomite tasandite vahel esinevad. Plastne deformatsioon ise avaldub hoopis kristalli aatomtasapindade paiknemises avalduvate defektide (dislokatsioonid) liikumises läbi kristalli, kusjuures dislokatsiooni liikumisel lõhutakse korraga ainult väike osa kahe tasandi vahel leiduvatest sidemetest. Dislokatsiooni liikumise põhimõtteline skeem on kujutatud allpooltoodud *joonisel 8*.



Joonis 8. Plastse deformatsiooni toimumine metallis dislokatsiooni liikumise kaudu.

Plastne deformatsioon on metallides kerge just seetõttu, et metalliline side on kõigi aatomite vahel ühesugune ning suunast sõltumatu, mis võimaldab aatomite tasandite kergemat nihkumist. Metallide sepistatavus sõltub ka metallide kristallstruktuuride erinevusest, sest ainult kindla aatomite paigutusega kihid libisevad üksteise suhtes. Kui dislokatsioonide liikumine on häiritud, on materjalid kõvad ja haprad. Näiteks tugevalt ioonilise sidemega aines ei saaks *joonisel 8* kujutatud liikumine kergesti toimuda, sest samamärgilised tõukuvad laengud satuksid üksteisele lähedale ja kristall pigem puruneks. Metallide kõvadus varieerub suurel määral (noaga kergesti lõigatavatest leelismetallidest ülikõva kroomini), ent metallide **sulamid** (kahe või enama sulatatud metalli segamisel valmistatud materjalid) on puhaste metallidega võrreldes tavaliselt kõvemad seetõttu, et puhta metalli aatomitest erineva suurusega lisandi aatomid takistavad dislokatsioonide liikumist. Sulamite rakendamise üheks põhjuseks on just puhaste metallide liigne pehmus: puhtast kullast ei ole saa vastupidavat sõrmust ega puhtast rauast korralikku nuga.

Iooniline side

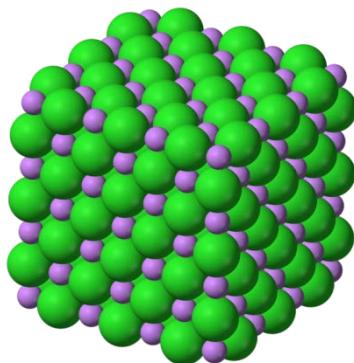
Omavahelise ioonilise sideme annavad suure elektronegatiivsuste erinevusega elementide aatomid. Iooniline side on iseloomulik metallide ja mittemetallide ühenditele tänu metallide madalatele ionisatsioonienergiatele. Samas võivad ioonilises sidemes olla katioonideks ka mitmeaatomilised ioonid, mis metalle ei sisalda (nt NH_4^+). Iooniliste ja polaarsete kovalentsete ühendite vahele ei saa tõmmata selget eralduspiiri, ehkki on võimalik määrata domineeriv sidemetüüp. Peaaegu täiesti iooniline side esineb leelismetallide soolades elektronegatiivsete elementidega (fluor, kloor jt). Siirdemetallide ühendid mittemetallidega on aga harilikult suure kovalentse komponendiga või isegi valdavalt kovalentsed. Suure kovalentse komponendiga kaasneb ka teatav sideme suunalisus. Ioonilise sideme kovalentset komponenti võib seletada ionide **polariseeritavusega**: osakese elektronpilve deformeeritavust iseloomustava suurusega. Katiooni positiivne laeng ja aniooni elektronpilv tõmbuvad omavahel, mistõttu elektronpaar liigub eelistatult kahe tuuma vahelisesse piirkonda ning tekib osaline kovalentne side. Väiksemad/suurema laenguga katioonid omavad tugevamat polariseerivat toimet ning suuremad/kõrgemalaengulised anioonid on kergemini polariseeritavad.

Sarnaselt kovalentsele sidemele n-ö üritavad aatomid ka peaalarühmade elementide ioonilistes ühendites reeglina saavutada aatomite väliskihti elektronoktetti. Anioone moodustavad aatomid võtavad elektrone juurde kuni sama perioodi väärisgaasi elektronstruktuuri saavutamiseni, katioone moodustavad aatomid loovutavad väliskihi elektrone eelneva perioodi väärisgaasi elektronstruktuurini. Siirdemetallidele on iseloomulik anda ioone mitmes erinevas oksüdatsiooniastmes. Samuti annavad kergesti mitmes erinevas oksüdatsiooniastmes ioone ka mõned alumiste (5. ja 6.) perioodide peaalarühmade metallid. IIIA–VA rühmade 5. ja 6. perioodi elemendid esinevad sageli katioonide kujul, mille laeng on kaks ühikut väiksem kui väärisgaasi struktuuri saavutamiseks vajalik. Seda kutsutakse inertpaari efektiks.

Ioonilised tahkised

Ioonilised tahkised rabedad, jäigad ja kõvad. Seoses kõiki ioone siduvate tugevate elektrostaatiliste jõududega on ioonilistel tahkistel kõrged keemistemperatuurid ja harilikult ka kõrged sulamistemperatuurid. Mõnedel ioonilistel ühenditel (tuntud ka kui toatemperatuurised **ioonsed vedelikud**), mis koosnevad väikestest anioonidest ja suurtest, enamasti ebasümmeetrilistest orgaanilistest katioonidest, on erandlikult madalad sulamistemperatuurid ja need võivad olla isegi toatemperatuuril vedelas olekus. Tuleb arvestada, et sulamistemperatuuri määramisel on lisaks molekulidevaheliste tõmbejõudude tugevusele väga oluline ka osakeste kristallvõre, samas kui keemistemperatuur on määratud peamiselt molekulidevaheliste tõmbejõudude poolt. Harilikult ei

juhi ioonilised tahkised hoolimata ionide elektrilaengust elektrit olulisel määral, sest ioonid on kristallvõresse fikseeritud.³⁹ Sulanud olekus juhivad soolad elektrivoolu. Ioonilised tahkised lahustuvad sageli polaarsetes lahustites (nt vesi). Samuti juhivad elektrivoolu soolade vesilahused. Üks näide soola kristallstruktuurist on toodud *joonisel 9*. Argielus tuntud materjalidest sisaldavad enamjaolt ioonilist sidet ka keraamilised materjalid, mis seletab nende kõvadust ja haprust.



Joonis 9. Kristallvõre, mida omavad LiCl ja NaCl.

Molekulidevahelised (intermolekulaarsed) jõud

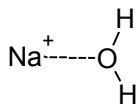
Ainete omaduste määramisel on väga olulised molekulidevahelised jõud. Järgnevalt tutvumegi molekulidevaheliste jõududega. Molekulidevahelisteks jõududeks loetakse **iooni ja molekuli vahelisi jõude**, hollandi füüsiku J. van der Waalsi järgi nimetatud **van der Waalsi jõude** (dipool-dipooltoime, dipool-indutseeritud dipooltoime ja dispersioonitoime) ning **vesiniksidet**.

Ioon-dipooltoime

Iooni ja dipoolmomenti omava polaarse molekuli vahel esinevad jõud, mis on tingitud iooni laengu ja polaarse molekuli osalaengute elektrilisest vastasmõjust. Ioon-dipooljõud sõltuvad nii iooni laengust, polaarse molekuli dipoolmomendist kui ka iooni ja molekuli omavahelisest paiknemisest (st iooni ja dipooli laengutsentrite kaugusest ning dipooli orientatsioonist). Nende jõudude suurus jääb üldiselt alla ionide vahel mõjuvate jõudude suurusele (osalaeng on iooni laenguga võrreldes väike ja dipool sisaldab lisaks tõmbuvale ka tõukuvat osalaengut), ent on võrreldes teiste molekulidevaheliste jõududega siiski suhteliselt suur. Väikese raadiusega katioonide ning suure dipoolmomendiga osakeste vastasmõju energia võib olla isegi sarnase suurusega kovalentse sidemega seotud osakeste interaktsioonienergiale. Ioon-dipooltoime interaktsioonienergia kahaneb pöördvõrdeliselt kauguse ruuduga, olles lühema mõjuraadiusega kui ionidevaheline mõju. Selline mõju kiirem kahanemine on tingitud faktist, et dipooli ühe osalaengu

³⁹ Mõni iooniline tahkis, nt AgI, on siiski ka suhteliselt madalatel temperatuuridel anomaalselt kõrge elektrijuhtivusega, mis sarnaneb vedela soola elektrijuhtivusele. Selline juhtivus toimub läbi kristallvõres esinevate defektide.

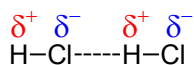
tõmbumine iooni poole on osaliselt kompenseeritud teise osalaengu tõukumisega ning suurema vahemaa korral on osalaengud ionist sarnasel kaugusel. Näidetioon-dipooltoimest kujutab *joonis 10*.



Joonis 10. Ioon-dipooltoime esineb näiteks vee molekuli ning vees lahustunud Na^+ iooni vahel.

Dipool-dipooltoime

Polaarsed molekulid omavad madalamat energiat, kui vastasmärgilised osalaengud on üksteisele lähemal ja samanimelised osalaengud kaugemal. Sellise dipool-dipooltoime interaktsioonienergia sõltub dipoolmomendist, dipoolide kaugusest ning nurgast üksteise suhtes. Polaarseste molekulide vastasmõju on oluliselt nõrgem kui iooni ja dipooli vastasmõju. Soojusliikumise energia ületab dipool-dipooltoime energiat ning kui lahustes on polaarsed molekulid ionide ümber üsna korrapäraselt orienteeritud, siis polaarsetest molekulidest koosnevates vedelikes on molekulide orientatsioon soojusliikumise tõttu oluliselt korrapäratum. Nagu kõigi jõudude puhul, mille toimimiseks on vajalik molekulide kindel orientatsioon, väheneb nende jõudude roll aines kõrgematel temperatuuridel intensiivsema soojusliikumise tõttu oluliselt. Selleks, et polaarsed molekulid paikneksid üksteise suhtes peaaegu täiesti juhuslikult, on vaja siiski väga kõrgeid temperatuure. Ruumis fikseeritud orientatsiooniga dipoolide vastasmõju potentsiaalne energia väheneb pöördvõrdeliselt kauguse kuubiga. Vabalt pöörelda saavate dipoolide vastasmõju energia väheneb pöördvõrdeliselt kauguse kuuenda astmega. Seega kahanevad dipoolide vahel mõjuvad jõud kauguse kasvul väga kiiresti. Dipool-dipooltoime esineb kõigis polaarsetest molekulidest koosnevates vedelates ja tahketes ainetes, näiteks tahkes vesinikkloriidis (*joonis 11*).

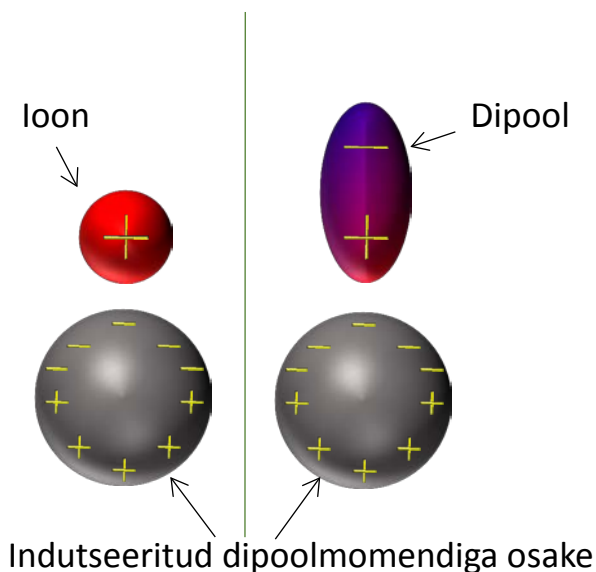


Joonis 11. Dipool-dipooltoime vesinikkloriidi molekulide vahel.

Ioon-indutseeritud dipooltoime ja dipool-indutseeritud dipooltoime

Ioon või püsiva elektrilise dipoolina käituv molekul võib induktsioneerida dipoolmomendi ka mingis teises lähedal paiknevas molekulis (mis ei pruugi üldsegi püsivat dipoolmomenti omada). Mõiste „dipoolmomendi induktsioneerimine” tähendab seda, et näiteks iooni positiivne laeng (või dipooli positiivse osalaenguga ots) tõmbab enda poole kõrval paikneva molekuli negatiivse laenguga elektrone, põhjustades kõrvalasuvas molekulis dipoolmomendi tekke ja tõmbumise dipoolmomenti induktsioneeriva osakese poole. Skemaatiliselt kirjeldab dipoolmomendi induktsioneerimist *joonis 12*. Indutseeritud dipoolide osalusel tekkivad jõud on üsna nõrgad ning kahanevad kiiresti

(pöördvõrdeliselt kauguse neljanda astmega vastasmõjustuva iooni puhul ning kuuenda astmega dipooli puhul). Nende jõudude tugevus sõltub ka molekulide polariseeritavusest (polariseeritavus on defineeritud kui ühikulise elektrivälja poolt indutseeritud dipoolmoment). Lõdvemalt tuumaga seotud elektronide puhul (st suuremate aatomiraadiuste korral) ja reeglina ka suuremate molekulide puhul on polariseeritavus kõrgem ning tekkivad jõud tugevamad. Mainitud jõud ei sõltu eriti oluliselt temperatuurist, sest ioon või dipool võib sarnaselt indutseerida dipoolmomenti kõigis ümbritsevates suundades. Indutseeritud dipoolide osalusel ilmnevad jõud on üldiselt olulised segudes, kuigi dipooli saab indutseerida ka molekulides, mis juba püsivat dipoolmomenti omavad.



Joonis 12. Dipoolmomendi indutseerimine. Algselt neutraalses osakeses tekib laetud osakese mõjul püsiv ebaühtlane laengute jaotus.

Dispersioonijõud

Kõigi aatomite, ioonide ja molekulide vahel esinevad dispersioonijõududeks kutsutavad jõud. Neid jõudusid põhjustab elektronide liikumise korrelatsioon üksteist mõjutavate osakeste vahel. Elektronid tõukuvad nende laengu tõttu üksteisest eemale, ent õigel kaugusel paiknevate molekulide/aatomite elektronide liikumised korreleeruvad nii, et elektronide omavaheline tõukumine väheneks. Niimoodi tekkiv stabilisatsioon paneb alusele dispersioonijõududele. Dispersioonijõudude täpne käsitus on tegelikult üsna keeruline. Dispersioonijõudude mõjuraadius on väga väike ning osakestevahelised dispersioonijõud kahanevad pöördvõrdeliselt kauguse kuuenda astmega.⁴⁰ Dispersioonijõud sõltuvad molekulide orientatsioonidest üksteise suhtes vähe, seetõttu ei sõltu nende avaldumine vähemalt tahkiste ja vedelike puhul ka eriti temperatuurist. Sageli väidetakse, et dispersioonijõud on suhteliselt nõrgad, ent see on mõnevõrra eksitav väide. Dispersioonijõud on nõrgad väikeste aatomite ja mõnede nendest moodustunud väga lihtsate

⁴⁰ Suurte kauguste puhul see sõltuvus enam ei kehti.

molekulide (nagu H_2) vahel. Ent harilikult on dispersioonijõud tugevamad kui teised molekulidevahelised vastasmõjud, olles eriti tugevad suurte molekulide puhul. Samas, isegi väikeste polaarsete molekulide (nagu HCl) korral on dispersioonijõud sageli oluliselt tugevamad kui muud vastasmõjud, nagu võib näha tabelist 3:

Molekulide paar	Dispersioonvastasmõju	
	osakaal	kogu
	vastasmõjust (%)	
Ne- - -Ne	100	
CH_4 - - - CH_4	100	
HCl - - - HCl	86	
HBr - - - HBr	96	
HI - - - HI	99	
CH_3Cl - - - CH_3Cl	68	
NH_3 - - - NH_3	57	
H_2O - - - H_2O	24	
HCl - - - HI	96	
H_2O - - - CH_4	87	

Tabel 3. Tabelis esitatud ühenditest ei ole ainult tugevaid vesiniksidemeid andvas vees domineerivaks vastasmõjuks dispersioonijõud.

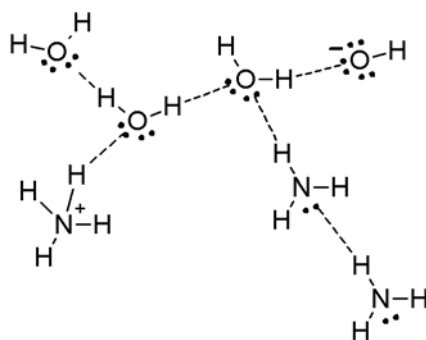
Allikas: https://en.wikipedia.org/wiki/London_dispersiion_force

Dispersioonijõudude suurus kasvab molekulide polariseeritavusega. Suurtes molekulides on rohkem elektrone ja molekuli polariseeritavus on kõrgem, mistõttu on nendevahelised dispersioonijõud suuremad. Ühtlasi tagab dispersioonijõudude kasvu ka kokkupuutepinna kasv, mis on eriti oluline dispersioonijõudude väikese mõjuraadiuse tõttu. Seetõttu on sirgemat kuju omavate molekulide vahel dispersioonijõud tugevamad kui samu aatomeid sisaldavate sfäärilisemate molekulide vahel.

Vesinikside

Vesinikside on vastasmõju, mis esineb tugevalt elektronegatiivse aatomiga (tüüpiliselt N, O või F) kovalentse sidemega seotud vesiniku ja mõnes teises ühendis oleva elektronegatiivse aatomi (tüüpiliselt jällegi N, O või F, aga sageli ka näiteks anioon) vaba elektronpaari vahel. Vesinikside meenutab dipool-dipool (või ioon-dipool) vastasmõju, ent kombinatsioon vesinikul esineva kovalentse sideme kõrge polaarusest ning vesiniku aatomi väikesest raadiusest ühendis, mis võimaldab vesiniksidet andvatel osakestel paikneda teineteisele väga lähedal, muudab vesiniksideme eripäraseks. Vesinikside on tüüpilisest dipool-dipool vastasmõjust tugevam ja üsna

suunaline, toimides kõige tugevamalt, kui kõik vesiniksidemest osavõtvad aatomid paiknevad ühel sirgel. Ent siiski on vesiniksidemed reeglina kovalentsest sidemest oluliselt nõrgemad, omades tüüpiliselt umbes kümnendikku kovalentse sideme energiast. On oluline meeles pidada, et vesinikside ei ole tõeline kovalentne side ja vesiniksidemeks ei nimetata harilikku kovalentset sidet, millest võtab osa vesinik! Vesinikside ei kuulu tugevate keemiliste sidemete hulka, mis hoiavad koos keemilise ühendi molekuli, vaid molekulivaheliste vastasmõjude hulka, mis hoiavad molekule üksteise küljes kinni või sama molekuli eri osade vahel toimides seda molekuli kindla kujuga asendis. Siiski, HF_2^- iooni puhul, mis koosneb vesiniksideme kaudu HF molekuliga seotud F^- ioonist, on vesinikside kovalentse sidemega samas tugevuse suurusjärgus. Kui kovalentset sidet tähistatakse pideva kriipsuga, siis vesiniksidet (nagu teisigi nõrgemaid vastasmõjusid) harilikult katkendliku kriipsuga. Mõned näited võimalikest vesiniksidemetest ammoniaagi lahuses on *joonisel 13*.

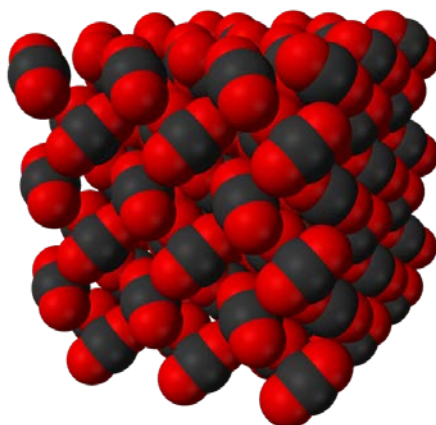


Joonis 13. Mõned näited vesiniksidemetest ammoniaagi vesilahuses. Vesinikside on tähistatud katkendliku joonega. Vesiniksidemed on tugevaimad siis, kui vesinikside paikneb samal sirgel kui vesiniksidet andva vesiniku kovalentne X–H side, aga need võivad moodustuda ka sellest mõnevõrra erinevate nurkade all.

Molekulaarsed tahkised

Molekulaarsed ehk molekulvõrega tahkised on kõik tahkised, mida hoiavad koos molekulidevahelised jõud. Kuigi molekulaarsed tahkised koosnevad kovalentseid sidemeid sisaldavatest molekulidest, määravad kovalentsed sidemed ainult üksikute molekulide omadused, ent tahkise makroskoopilised omadused tulenevad molekulidevaheliste jõudude tugevusest ja loomusest. Molekulaarsetele tahkistele on tänu molekulidevaheliste jõudude suhtelisele nõrkusele iseloomulikud üsna madalad sulamis- ja keemistemperatuurid. Enamik molekulaarseid tahkiseid sulab alla $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ning paljud vastavatest ainetest on juba toatemperatuuril vedelikud või gaasilised ained (nt süsinikdioksiid, mille struktuur kristallilise tahkisena on kujutatud *joonisel 14*). Võrreldes enamike metallide ja paljude sooladega on molekulaarsete tahkiste tihedus väike, üldiselt umbes mõni g/cm^3 . Molekulaarsed tahkised on harilikult pehmed, kuigi molekulaarsete tahkiste

mehaanilistes omadustes esineb sõltuvalt konkreetsest ainest suur varieeruvus. Tüüpilised molekulaarsed tahkised on isolaatorid ja elektrit ei juhi.



Joonis 14. Tahke süsinikdioksiidi struktuur.

Kokkuvõtte erinevatest vastasmõjudest

Tabel 4 kujutab erinevate vastasmõjude harilikku tugevusvahemikku, nõrgenemist kauguse kasvul ja suunalisust. Antud energiavahemikud ei ole eriti täpsed, ent annavad üldise pildi vastavate mõjude tugevusest. Seda tabelit ei ole tarvis täpselt peast teada, ent see võib osutada kasulikuks erinevate vastasmõjude võrdlemise eesmärgil.

Vastasmõju kategooria	Sideme/mõju tüüp	Ligikaudne interaktsioonienergia (tugevus) (kJ/mol)	Potentsiaalse energia tõmbejõududele vastava komponendi sõltuvus kaugusest	Suunaline
keemiline side	kovalentne side	100 kuni 1000	keeruline, mõjub lühikese vahemaa tagant	on
	metalliline side	100 kuni 800	keeruline, mõjub lühikese vahemaa tagant	ei ole
	iooniline side	kristallvõresse mittekuuluvate ioonide vahel	r^{-1}	ei ole

		mõnisada kuni mõnituhat, ühendite kristallvõres 600 kuni üle 10 000		
molekulidevahelised jõud	ioon-dipool	tüüpiliselt mõnikümmend, ent kuni mitusada	r^{-2}	mingil määral
	ioon-indutseeritud dipool	nõrgem kui ioon- dipool	r^{-4}	ei ole
	vesinikside	enamasti 10–40, keeruline, erandlikult tugev üle saja ⁴¹	ligikaudu r^{-2}	on
molekulidevahelised jõud (van der Waalsi jõud)	dipool-dipool	vesiniksidemest nõrgem, tüüpilised energiad mõnede kJ/mol kanti	r^{-6} ⁴²	mingil määral
	dipool- indutseeritud dipool	nõrgem kui dipool- dipoolmõju	r^{-6}	ei ole
	dispersioonijõud	alla ühe ⁴³ kuni mitmesajani ⁴⁴	r^{-6}	ei ole

Tabel 4. Kokkuvõtte ainete omadused määravatest vastasmõjudest.

Kokkuvõtvalt on oluline tähele panna, et molekulidevaheliste vastasmõjude tekkimise võimalused ja summaarne tugevus kasvavad molekulide polaarsuse kasvul. Seega on molekulide polaarsus molekulidevaheliste vastasmõjude määra kirjeldus.

Näited molekulidevaheliste jõudude praktilisest olulisusest

Reaalgaasid

Ülesannete lahendamisel oleme eeldanud, et gaasid käituvad ideaalsetena ja gaasimolekulid ei oma üksteisega vastasmõjusid (tõmbe- ja tõukejõude). Mõnedes tingimustes tuleb aga arvestada,

⁴¹ Üldiselt esinevad iooni ja neutraalse molekuli vahel tugevamad vesiniksidemed kui kahe neutraalse molekuli vahel.

⁴² Vabalt pöörlevad molekulid.

⁴³ Väikeste gaasimolekulide puhul.

⁴⁴ Suure molekulmassiga molekulid nagu pikad süsivesinikahelad ja polümeerid.

et need eeldused ei ole korrektsed ning ideaalgaasi olekuvõrrand täpselt ei kehti. Selliselt käituvaid gaase nimetatakse **reaalgaasideks**. Kõrgetel temperatuuridel ning madalatel rõhkudel on ideaalgaasi mudel väga hea lähendus: gaasimolekulide ruumala on siis gaasi koguruumalaga võrreldes tõepoolest tühiselt väike ning molekulid üksteisest piisavalt kaugel, et nende vahel ei mõjuks enamiku ajast arvestatavaid jõude. Ent kui gaasimolekulid lähenevad üksteisele mõne diameetri kaugusele, on molekulidevahelised tõmbejõud juba olulised. Nõnda kondenseeruvad gaasid madalamatel temperatuuridel ja suurematel rõhkudel vedelikeks: kui gaasimolekulide kineetiline energia on piisavalt madal ning osakestevahelised vahekaugused piisavalt väikesed, siis „kleepuvad” need kokku. Nii külmkapis kui ka gaaside veeldamisel kasutatakse gaasimolekulide vahelisi jõude ära. Nimelt, kui gaasil lastakse paisuda, siis eemalduvad molekulid üksteisest (ületades molekulidevahelisi tõmbejõude) ja nende potentsiaalne energia kasvab. Energia jäävuse seaduse tõttu tuleb potentsiaalse energia kasv kineetilise energia arvelt ning seega gaas jahtub.⁴⁵

Lisamaterjal: van der Waalsi olekuvõrrand

Reaalgaasi käitumise kirjeldamiseks võib ideaalgaasi olekuvõrrandisse sisse viia tõmbe- ja tõukejõude arvestavad parameetrid. Sageli kasutatakse van der Waalsi ligikaudset võrrandit, milles ideaalgaasi olekuvõrrandit on täiendatud temperatuurist sõltumatute parameetritega a ja b . Parameeter a iseloomustab molekulidevahelisi tõmbejõude ja parameeter b molekulidevahelisi tõukejõude (b on molekulide tõttu hõivatud ruumala, milles teised molekulid ei saa vabalt liikuda). Van der Waalsi olekuvõrrand on alljärgnev:

$$\left(p + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Parameetri b abil saab hinnata ka sfääriliste gaasilise aine osakeste suurust, kusjuures see meetod annab pigem osakeste suuruse alampiiri, sest aatomitevahelisel kokkupõrkel surutakse aatomeid veidi kokku (potentsiaalikõvera tõukuvasse ossa). Ideaalgaasi puhul $a = 0$ ja $b = 0$ ning van der Waalsi võrrand muutub tavaliseks ideaalgaasi olekuvõrrandiks.

Lahustumine

Ainete lahustumisel kehtib harilikult reegel „sarnane lahustub sarnases”. Ioonilised ning polaarsed ühendid võivad lahustuda hästi polaarsetes lahustites (nagu vesi) ning mittepolaarsed ühendid (näiteks süsivesinikud) teistes mittepolaarsetes ainetes. Leidub ka aineid, mis suudavad seguneda nii polaarsete kui mittepolaarsete ainetega. Nende ainete molekulid sisaldavad polaarset või ioonilist „pead” ja mittepolaarset (või vähepolaarset) „süsivesiniksaba”. Molekuli polaarsem osa

⁴⁵ Tegelikult esineb gaasi paisumisel ka teine efekt, mis põhjustab temperatuuri tõusu. Kuna gaasimolekulide kokkupõrkel muutetakse kineetiline energia ajutiselt potentsiaalseks energiaks (vastab tõukuvale osale potentsiaalikõveral), siis põhjustab selliste kokkupõrgete vähenemine gaasi paisumisel hoopiski temperatuuri tõusu. Kas gaas paisumisel jahtub või soojeneb, sõltub sellest, kas gaasis on valdavad tõmbe- või tõukejõud. Kuna kõrgemal temperatuuril kokkupõrgete arv suureneb, põhjustab piisavalt kõrgest gaasi algtemperatuurist alates gaasi paisumine hoopis selle soojenemist. Vesiniku ja heeliumi puhul on tõmbejõud vähese elektronide arvu tõttu väga väikesed ning seetõttu põhjustab isegi algselt üsna madalal temperatuuril vesiniku või heeliumi paisumine selle soojenemist. Harilikult on toatemperatuuril ja atmosfäärirõhul aga valdavad tõmbejõud ning paisumine põhjustab gaasi jahtumist.

lahustub hästi polaarsetes ühendites nagu vesi, ent mittepolaarne osa lahustub hästi mittepolaarsetes ühendites. Sellised **pindaktiivseteks aineteks** kutsutavad ühendid on kasutusel pesuainetena (ka tavalise seebi toimeained kuuluvad siia ühendite klassi), sest „süsivesiniksabad” lahustuvad vähepolaarsetes „rasvastes” ühendites ning polaarsed „pead” vees, mis võimaldab rasva viia pindaktiivse aine molekulidest koosnevasse sfääri (**mitselli**) ja niimoodi pinnalt eemaldada.

Molekulide või ionide vahelised jõud omavad lahustumisel olulist rolli. Lahustumise käigus kulub energiat lahustuva aine osakeste vahel esinevate vastasmõjude ning lahusti molekulide vaheliste vastasmõjude ületamiseks ning vabaneb energiat lahusti ja lahustuva aine vaheliste vastasmõjude tekkel. Nende suuruste summa annab piisavalt lahja lahuse (milles puuduvad lahustuva aine osakeste vahelised vastasmõjud) moodustumise **lahustumisentalpia**.⁴⁶ Lahustuva aine ja lahusti vahel tekkivad vastasmõjud kompenseerivad energiakulu, mis on vajalik lahustumise toimumiseks. Näiteks iooniliste ainete lahustumisele aitab kaasa polaarsete molekulideioon-dipoolvastasmõju ioonidega. Polaarsed molekulid orienteeruvad ioonide ümber nii, et ioon-dipoolvastasmõju oleks maksimaalne, st negatiivset osalaengut omav polaarsete molekuli osa pöördub katioonide suunas ning positiivset osalaengut omav molekuli osa aniooni poole.⁴⁷ Negatiivsete lahustumisentalpiate puhul lahustumise käigus energiat eraldub ning lahustumine on eksotermiline. Negatiivne lahustumisentalpia soodustab lahustumist ja tugevalt negatiivse lahustumisentalpiaga ühendid lahustuvad reeglina hästi. Üks ligikaudne reegel, mis võimaldab paljude iooniliste ühendite lahustuvust vees prognoosida, põhineb ioonide suuruse mõjul lahustumisentalpia. Nimelt, suure katiooni ja aniooni raadiuste erinevusega ioonidest koosnevad ühendid on harilikult vees hästi lahustuvad. Selle reegli seletamiseks tuleb arvestada, et kristallvõre lõhkumise entalpia on võrdeline ioonide raadiuste summa pöördväärtusega $1/(r_+ + r_-)$, ent ioonide veega seostumise entalpia (hüdratatsioonientalpia) on võrdeline eri ioonide raadiuste pöördväärtuste summaga $1/r_+ + 1/r_-$. Seetõttu võib üks väikese raadiusega ioon põhjustada suure hüdratatsioonientalpia, ent ei pruugi põhjustada ühendi suurt võreentalpiat, mistõttu domineerib energia eraldumine ioonide veega seostumisel. Kasuliku üldise reeglina võiks veel meelde jätta, et nitraadid, leelismetallide ja ammooniumisoolad lahustuvad peaaegu alati hästi.

Ainete polaarsus ja molekulidevahelised jõud on olulised ka ainete happelisuse ja aluselisuse avaldumisel lahustes. Ioon-dipooljõud osalevad neutraalsete ühendite **dissotsiatsioonil** lahustes, mis seisneb polaarsete kovalentsete sidemete heterolüütilises lõhkumises ning tekkinud

⁴⁶ Lahustumisentalpiaks nimetatakse ühe mooli aine lahustumise entalpiamuutu.

⁴⁷ Tuleb arvestada, et kui välja arvata väikesed mitmelaengulised ioonid, ei ole ioone ümbritsevate molekulide korrastatus tänu soojusliikumisele ideaalne. Kuigi üksiku iooni ja polaarsete molekuli üsna tugevast vastastoimest tingitud orienteerumist ei suuda soojusliikumise energia eriti suurel määral häirida, on polaarsete molekulide keskkonnas elektrostaatiliselt oluliselt nõrgemad ja seetõttu ka soojusliikumise orienteeritust häiriv mõju suurem.

ioonide eraldumises. Dissotsiatsioon toimub polaarsetes lahustites, mis on suutelised ka ionide omavahelist vastasmõju olulisel määral nõrgendama ja võimaldavad ionide hõlpsamat lahkuviimist üksteisest. Näiteks happed gaasifaasis praktiliselt ei dissotsieeru, sest vaba prooton on väga ebastabiilne osake, ent lahustites võimaldab prootoni seostumine lahusti molekulidega dissotsiatsioonil toimuda. Seetõttu esinevad ka vesinikhalogeniidid gaasifaasis polaarsete molekulidena, ent dissotsieeruvad suurel määral vesilahustes. Tuleb arvestada, et kuna tabelites antud sidemeentalpiad on homolüütilise sideme dissotsiatsiooni kohta, ei saa nende põhjal teha järeldusi heterolüütilise dissotsiatsiooni kohta ning näiteks vesinikfluoriidi vesinikust kõrgema sidemeentalpia põhjal ei saa järeldada, et vesinikku oleks lahuses kergem ionideks lõhkuda kui vesinikfluoriidi!⁴⁸

Ainuüksi lahustumisentalpia ja molekulidevaheliste jõudude käsitlemine on siiski ainete lahustumise täpseks kirjeldamiseks ebapiisav: tuleb arvestada ka lahustumise käigus lahustuva aine ning lahustiga toimuvat entroopiamuutust, mis on seotud molekulide paiknemise korrapära muutusega lahustumise käigus. Korrapäratuse kasv (vastab entroopia kasvule süsteemis) soodustab lahustumise toimumist, korrapära kasv (entroopia kahanemine süsteemis) muudab lahustumisprotsessi ebasoodsamaks. Tahkiste lahustumisel korrapära süsteemis tavaliselt väheneb (kristallilise tahkise korral on vaja lõhkuda korrapärane kristallvõre). Sellisel juhul on negatiivse lahustumisentalpia korral aine lahustuvus garanteeritud. Kui korrapäratuse lahustumisel piisavalt palju kasvab, siis võivad toimuda ka positiivse lahustumisentalpiaga reaktsioonid. Just seetõttu on mõnede tuntud soolade lahustumine endotermiline. Ammooniumnitraadi lahustumise endotermilisust kasutatakse ära traumadest tingitud turse ja valu vähendamiseks mõeldud jahutuspakkides.

Lisamaterjal: entroopia ja keemilised protsessid

Entroopiat on võimalik seletada mitmel viisil. Süsteemi kindla olekuga makroolekule (st kindlatele mõõdetavatele makroskoopilistele omadustele, näiteks temperatuur ja rõhk) vastab palju erinevaid mikroolekuid (molekulide või aatomite paigutusi ja kiirusi aines). Tänu molekulide liikumisele, muutub süsteemi mikroolek pidevalt. Molekulaarsel tasemel on entroopia süsteemi mikroolekute logaritmiline mõõt. Mida suurem on entroopia, seda suurem on sama energiaga makroolekule vastav mikroolekute arv. Entroopia tõlgendus molekulaarse korrapäratuse mõõduna tähendab lihtsalt, et korrapärasel süsteemil on sama makrooleku juures oluliselt vähem võimalikke mikroolekuid kui korrapäratul. Näiteks, kui kindel hulk mingi aine molekule paikneb kristallis, on kristallil ilmselgelt madalam entroopia kui samadel molekulidel vedelikuna ning vedelikul omakorda madalam entroopia kui samadel molekulidel gaasina. Kuna korrapäratuse on teatavas mõttes „vaataja silmades”, siis on entroopia võrdsustamist korrapäratusega ka kritiseeritud. Seetõttu ongi oluline, et entroopia määrab rangelt võttes mikroolekute arv, mida mingi makrooleku juures süsteem võtta võib.

⁴⁸ See ei tähenda, et sidemeentalpiad reaalsete ühendite dissotsiatsiooni hindamisel kasutatud oleksid. Sidemeentalpiate abil saab hinnata, kui kergesti toimub ühendite homolüütiline lagunemine radikaalide tekkega valguse või temperatuuri mõjul, mis määrab paljude keemiliste reaktsioonide kulgemise.

Kui iga mikrooleku omandamise tõenäosus on võrdne, viib see järelduseni, et suurema võimalike mikroolekute arvuga makroolekud on tõenäolisemad. Sellel põhinebki termodünaamika teine seadus. Aja jooksul läheneb isoleeritud süsteem tõenäolisemale olekule, millele vastab entroopia kasv. Hoolimata statistilisest loomusest, on makroskoopiliste ainekoguste puhul tänu neid moodustavate mikroosakeste suurele arvule termodünaamika teine seadus praktiliselt alati kehtiv.

Protsesside toimumise iseeneslikkus ehk spontaansus näitab, et protsess toimub (ilma välise mõjuta) teatavas kindlas suunas. Spontaanse protsessi heaks praktiliseks näiteks on soojuse ülekanne kuumemalt kehalt külmemale. Termodünaamika teise seaduse üks võimalik sõnastus on alljärgnev: universumi entroopia kasvab iga spontaanse muutuse käigus. Seega saab protsessiga kaasnevat entroopiamuutust kasutada protsessi spontaansuse määramiseks. Universumi entroopiamuudu võib jagada kaheks komponendiks: meid huvitava süsteemi (lahustumise puhul lahustuv aine ja lahusti, keemilise reaktsiooni puhul reagendid ja saadused) entroopiamuut ΔS_s ja ümbritseva keskkonna entroopiamuut ΔS_k . Universumi entroopiamuut ΔS_u avaldub seega alljärgnevalt:

$$\Delta S_u = \Delta S_s + \Delta S_k \quad (4.2)$$

Nõnda saavad protsessid, milles süsteemi entroopia kahaneb, toimuda termodünaamika teist seadust arvestades spontaanselt keskkonna entroopia kasvu arvel. Keskkonna entroopia muutub reaktsiooni soojusefekti tõttu. Konstantsel temperatuuril avaldub mingi süsteemi entroopia muutus pöördvalt üle kantud soojushulga q puhul selle jagatisena temperatuuriga T :

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (4.3)$$

Kuna süsteem kaotab soojushulga q_s , mille keskkond omandab kui q_k , siis

$$q_k = -q_s \quad (4.4)$$

Niimoodi on võimalik valemis (4.2) leiduv keskkonna entroopia muutus asendada valemide (4.3) ja (4.4) kasutades

$$\Delta S_u = \Delta S_s - \frac{q_s}{T} \quad (4.5)$$

Konstantsel rõhul, mis on keemiliste reaktsioonide läbiviimisel kõige harilikum olukord, on süsteemi kaotatud soojushulk võrdne entalpiamuuduga. Seetõttu ongi vaja erinevate keemiliste ja füüsikaliste protsesside toimumise kirjeldamisel vaja arvestada nii entalpiamuuduga (st alg- ja lõppoleku sidemeentalpiate vahega) kui ka süsteemi entroopiamuuduga. 19. sajandi keemikutele valmistas spontaansete endotermiliste reaktsioonide seletamine palju peavalu, sest ei suudetud mõista, kuidas keemilised reaktsioonid suudavad kulgeda süsteemi energia kasvu suunas. Sellele mõistatusele pakkus lahenduse alles eelpooltoodud termodünaamika teisest seadusest lähtuv käsitus, mis arvestab ka süsteemi enda entroopiamuutu. Valemist (4.5) on näha, et nii negatiivsem entalpiamuut kui positiivsem süsteemi entroopiamuut soodustavad reaktsiooni iseeneslikku kulgemist, kusjuures entalpiamuudu tähtsus kõrgematel temperatuuridel väheneb võrreldes entroopiamuuduga. Toatemperatuuridel ja madalamatel temperatuuridel toimuvate keemiliste reaktsioonide puhul on harilikult (ent mitte alati) olulisem tegur entalpiamuut, ent väga kõrgetel temperatuuridel domineerib süsteemi entroopiamuut. Nõnda ei olegi molekulid väga kõrgetel temperatuuridel stabiilsed ja „pekstakse” soojusliikumise poolt aatomiteks. Nagu hiljem näeme, saab entalpia- ja süsteemi entroopiamuutu kasutades mitte ainult määrata protsessi toimumise spontaansuse, vaid arvutada ka ainete kontsentratsioonid tasakaalulise olekuni jõudnud keemiliste protsesside puhul. Lahustumise puhul tähendab see, et kui on antud süsteemi entroopiamuut (avaldatav lõpp- ja algentroopiate vahega) ning reaktsioonientalpia, on võimalik välja arvutada aine lahustuvus konkreetsel temperatuuril.

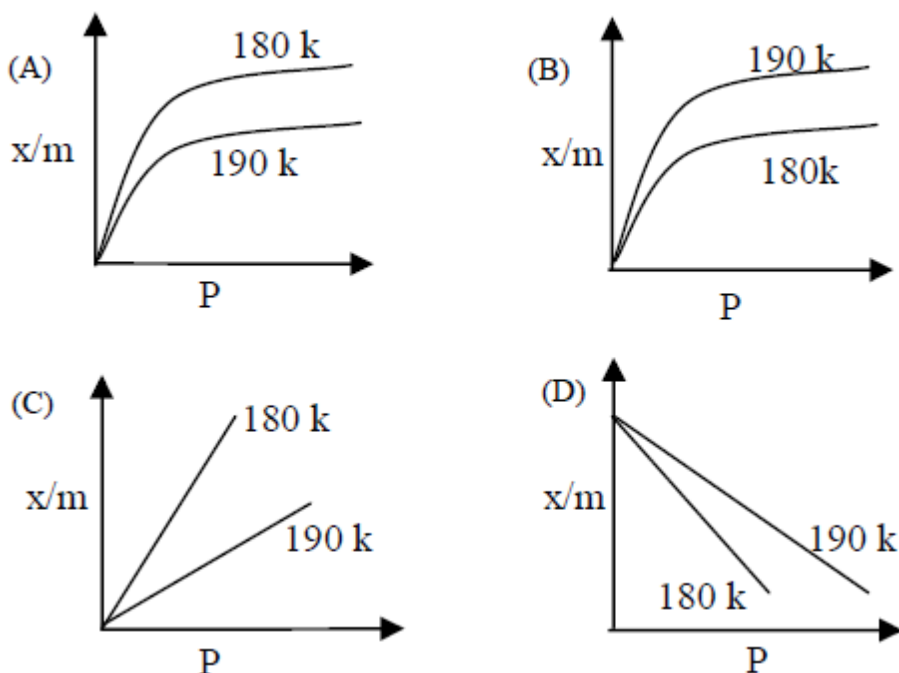
Sorptsioon

Sorptsioon on iseeneslikult kulgev komponentide kontsentratsiooni muutumine **heterogeense** süsteemi (süsteem, mis sisaldab kahte mittesegunevat komponenti, näiteks õli ja vesi või liiv ja vesi) faaside vahel või komponentide kogunemine faaside piirpinnale. **Adsorptsiooni** puhul toimub sorptsioon faasidevahelisel piirpinnal, **absorptsiooni** korral faasi sisemuses. **Sorbaat** on aine, mis koguneb vastavalt kas faasidevahelisel piirpinnal või faasi sisemuses. **Füüsikaline adsorptsioon** ehk **füsisorptsioon** on põhjustatud van der Waalsi jõududest pinna ja adsorbeeruva osakese vahel. **Keemilise adsorptsiooni** ehk **kemosorptsiooni** puhul toimub adsorbeeruva osakese ning pinna vahel keemiline reaktsioon. Kuna van der Waalsi jõud mõjuvad mingil määral kõigi ainete vahel, on füüsikaline adsorptsioon madalatel temperatuuridel universaalselt esinev nähtus. Kemosorptsioonile iseloomulikud kovalentsed või ioonilised sidemed saavad tekkida ainult spetsiifiliste ühendite vahel, seetõttu ei ole kemisorptsioon universaalselt kõigi ainetega toimuv protsess ning annab pinnale monomolekulaarse kihi (ühekihilise struktuuri). Füüsikaline adsorptsioon võib teatavates tingimustes anda ka mitu molekulide kihti. Kemosorptsioon toimub kõrgematel temperatuuridel kui füüsikaline adsorptsioon ning seda iseloomustab tugev adsorbeeruvate ühendite seotus pinnaga. **Adsorptsiooniisotermid** näitavad, kui palju konstantsel temperatuuril mingit ainet pinnal adsorbeerub.

Adsorptsioon on keemias äärmiselt oluline nähtus mitmel põhjusel. Kõige võimsamad ainete segude lahutamiseks kasutatavad meetodid (kromatograafia) põhinevad otseselt ainete adsorptsioonil. Adsorptsioon on samuti oluline etapp heterogeenses katalüüsis, mida kasutatakse paljude reaktsioonide kiirendamiseks keemiatööstuses. Ka mängib adsorptsioon olulist rolli korrosioonis, mis tekitab iga-aastaselt suurt majanduslikku kahju.

Näidisülesanne 8 (IJSO 2013)

,x' g gaasilise neooni füüsikalist adsorptsiooni aktiivsõe adsorbendil massiga ,m' rõhu ,p' juures esindab korrektselt graafik...



Lahendus

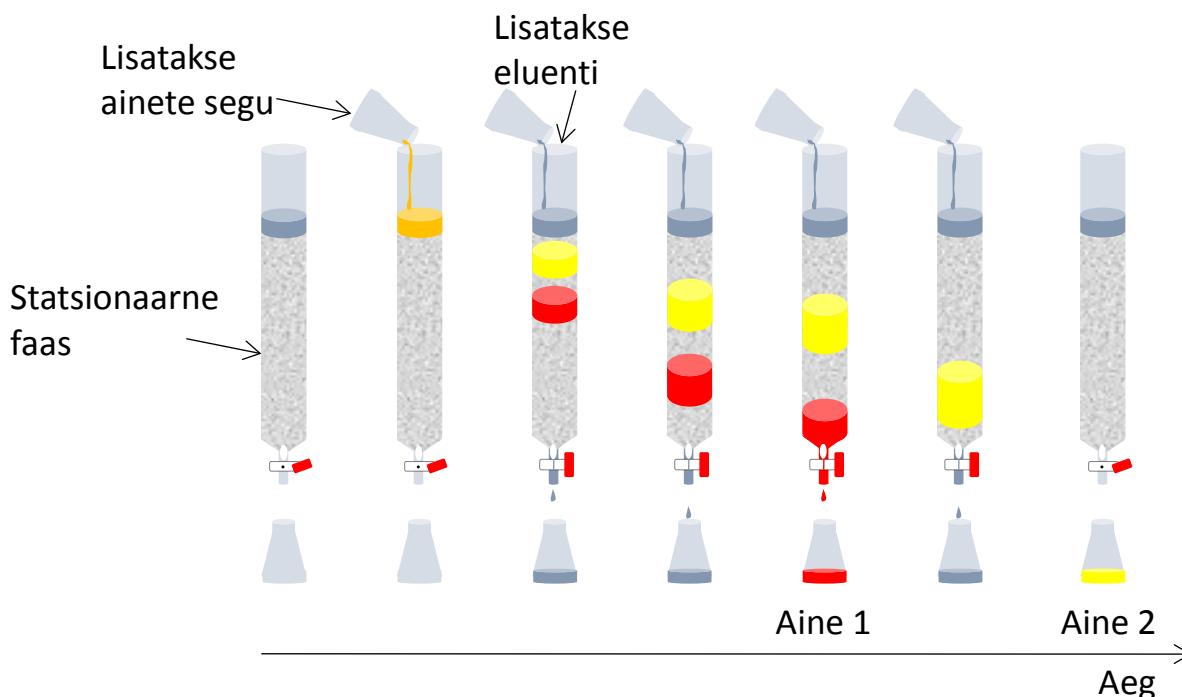
„k” esindab siin temperatuuri Kelvinites. Rõhu kasvul on kättesaadav rohkem ainet ja ka adsorptsioon peaks toimuma suuremal määral, seetõttu võib välistada isotermi (D). Füüsikaline adsorptsioon toimib nõrkade molekulidevaheliste jõudude tõttu, mis on kõrgemal temperatuuril kergesti häiritavad. Seetõttu adsorbeerub kõrgemal temperatuuril vähem ainet ning kõrgema temperatuuri joon peaks olema madalamal. Niimoodi saab välistada vastuse (B). Graafikul (C) kujutatud lineaarne sõltuvus eeldab, et eelnevalt adsorbeerunud molekulid pinnal ei mõjuta üldsegi järgnevate molekulide adsorptsiooni. Kuigi väga väikeste rõhkude juures ja väikeses rõhkude vahemikus kehtib lineaarne sõltuvus üsna hästi, siis suuremate rõhuvahemike puhul see tõenäoliselt korrektne ei ole. Seega on korrektseim vastus ilmselt (A). Joonisel (A) kujutatud adsorptsiooniisoterm on Freundlichi adsorptsiooniisoterm, mis kirjeldab sageli hästi gaaside adsorptsiooni olukorras, kui rõhk ei ole väga suur.

Kromatograafia

Kromatograafia on segude lahutamise meetodite grupp, mis leiab laialdast kasutust nii erinevate ainete eraldamiseks keemiliste analüüside jaoks (lisaks akadeemilisele teadusele ka kriminalistikas, toiduainetetööstuses, keskkonnakaitstes jpm kõrge praktilise tähtsusega valdkondades) kui ka ainete puhastamiseks.

Kromatograafias kasutatakse analüüsitava ainete segu lahutamiseks komponentideks ainete erinevat jaotumist kahe erineva faasi vahel. Üks nendest faasidest on **liikuv** ehk **mobiilne faas** ja teine **statsionaarne faas**. Liikuvaks faasiks võib olla vedelik (mida kutsutakse **eluendiks**) või gaas (n-ö **kandegaas**) ning statsionaarseks faasiks tahkis või viskoosne vedelik. Kuna erinevad ained

veedavad eri faasides erineva aja, siis liiguvad ained erineva kiirusega. See võimaldabki lahutada kromatograafiliselt aineid üksteisest. Kromatograafia põhimõtteskeem on kujutatud *joonisel 15*. Kolonnkromatograafia leiutas vene botaanik M. Tsvet, kes seda meetodit 20. sajandi alguses taimsete värvainete lahutamiseks kasutas.⁴⁹ Tsvet valas taimsest materjalist saadud lahuse kriidiga täidetud vertikaalsesse torru. Eri kiirusega liikuvad pigmendid tekitasid torusse värvilised vöödid ning osutus võimalikuks erinevate värvainete lahutamine.

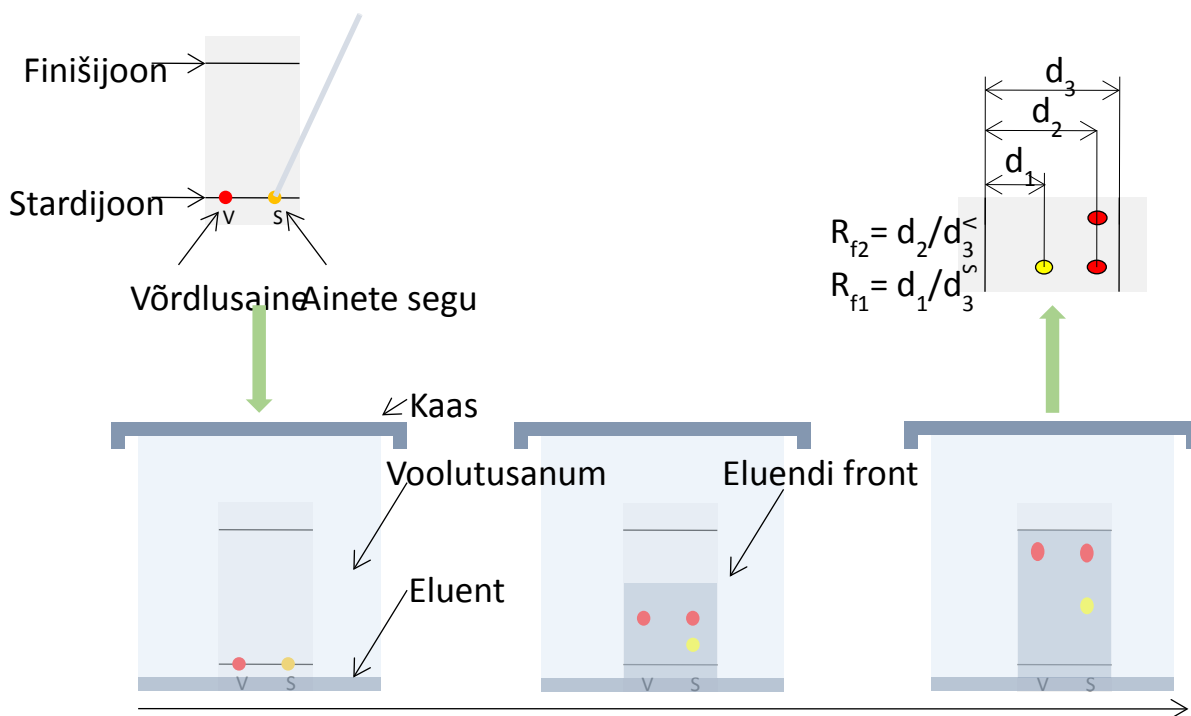


Joonis 15. Kromatograafia põhimõtte vedelikkromatograafia (kolonnkromatograafia) näitel.

Kromatograafilised meetodid põhinevad üldiselt erinevustel molekulidevaheliste jõudude tugevuses. Näiteks vedelikkromatograafias kasutatakse liikumatu faasina sageli mõnda polaarset ühendit nagu silikageeli (ränidioksiid, mille pinnal on polaarsed –OH rühmad). Sellisel puhul määrab lahutatava aine liikumiskiiruse peamiselt aine ja eluendi vaheline konkurents statsionaarse faasi pinnaga seostumisel. Polaarsemad ained omavad pinnaga tugevamaid vastasmõjusid ning adsorbeeruvad pinnale tugevamalt, liikudes aeglasemalt kui vähempolaarsed ained. Kui ainete liikumine nende praktiliseks eraldamiseks aga mingi eluendiga liiga aeglane on, siis on mõistlik kasutada polaarsemat eluenti, mis suudab efektiivsemalt lahutatavate ainetega pinna pärast konkureerida ja kiirendab nii nende liikumist. Õige eluendi valikuga on võimalik üksteisest eraldada edukalt väga palju erinevaid aineid. Gaasikromatograafia puhul määrab ainete liikumiskiiruste erinevuse nende lenduvuse erinevus, mis sõltub molekulidevaheliste jõudude tugevusest aines.

⁴⁹ Tsvet oli aastatel 1917–1918 ka Tartu Ülikooli botaanika professor ning Botaanikaia juhataja.

Üks lihtne ja laialtlevinud kromatograafia meetod on **planaarkromatograafia** (joonis 16). Planaarkromatograafias on statsionaarne faas tasapinnaline. Planaarkromatograafia liiki, milles statsionaarseks faasiks on paber, nimetatakse paberkromatograafiaks. Tilk uuritavate ainete lahust kantakse filterpaberi peale, mis pannakse eluenti sisaldavasse suletavasse anumasse, eluendi tase uuritavatest ainetest allpool. Nii on võimalik lahutada näiteks musta viltpliatsi tinti erinevateks värvilisteks komponentideks. Tänapäeval omab paberkromatograafia peamiselt õpiotstarbelist väärtust, ent väga palju kasutatakse teostuselt sarnast **õhukese kihi kromatograafiat** (TLC – ingl *thin layer chromatography*). TLC puhul on statsionaarseks faasiks tavaliselt silikageel või alumiiniumoksiid, mis on kantud näiteks alumiiniumfooliumi pinnale. TLC põhimõte on analoogiline paberkromatograafiaga. Näiteks orgaanilise keemia laborites on TLC üks peamisi ning lihtsamaid viise kiireks ainete segude koostise hindamiseks ja keemiliste reaktsioonide kulgemise jälgimiseks.



Joonis 16. Planaarkromatograafia abil segu lahutamine ja komponendi määramine. Statsionaarsele faasile kantakse kapillaariga uuritav segu ja võrdlusaine (puhas aine, mille olemasolu segus tahetakse määrata). Paber või plaat sisestatakse kaanega suletavasse eluendi aurudega täidetud anumasse, mille põhjas on eluendikiht. Eluendi liikumisel statsionaarses faasis lahutub segu komponentideks, millele vastavad erinevad laigud. Ainet saab iseloomustada retardatsioonifaktoriga (R_f), mis on segu komponendi laigu keskpunkti poolt läbitud vahemaa jagatuna samaaegselt eluendi poolt läbitud vahemaaga.

Viskoossus ja pindpinevus

Viskoossus on vedelike sisehõrde mõõt. Tugevalt viskoossed vedelikud omavad tavaliselt palju vesiniksidemeid või on pikkade molekuliahelate tõttu molekulide üksteisesse „takerdumise” võimalus suurem. Seetõttu voolavad viskoossemad vedelikud aeglasemalt. Tüüpiline näide väga viskoosset vedelikust on pigi: pigi viskoossuse määramiseks tehtud eksperimentides⁵⁰ tilgub pigi kiirusega umbes üks tilk kümmekonna aasta kohta. Viskoossus alaneb tavaliselt temperatuuri tõusuga, sest energetilisem soojusliikumine suudab kõrgemal temperatuuril kergemini molekulidevahelisi jõude ületada. Viskoossus ja selle temperatuurisõltuvus on praktikas oluline näiteks määrideõlide kvaliteedi hindamisel. Keemiku seisukohast on viskoossus tähtis aga hoopis seetõttu, et paljude reaktsioonide kiirus sõltub viskoossusest ning aeglustub oluliselt väga viskoossetes keskkondades.

⁵⁰ Tuntuim pigi viskoossuse määramise eksperiment on kantud Guinnessi rekordite raamatusse kui pikim püsivalt toimunud laborikatse (alates aastast 1927 kuni tänapäevani) ja selle eest saadi 2005. a ka kuulsat Nobeli preemia parodeeriv Ig Nobeli preemia.

Kui vedeliku sisemuses on molekuli ümbrus keskmistatult ühtlaste omadustega (molekulidevaheliste jõududega eri suundades), siis vedeliku pinnal olevate molekulide jaoks see ei kehti. Vedeliku pinna loomiseks tuleb lõhkuda molekulidevahelisi vastasmõjusid ning selleks kulub energiat. Sellist ühikulise pinna tekitamiseks kuluvat energiat nimetatakse **pindpinevuseks**. Pindpinevuse tõttu üritavad vedelikud, mis ei paikne mingi teise vedeliku või tahkise pinnal, võtta vedeliku pinna ja molekulidevaheliste jõudude minimeerimiseks kerakuju. See on näha kaalutus olekus oleva vedeliku puhul. Vedelik **märgab** pinda (valgub laiali) ainult juhul, kui vedeliku ja pinna vastasmõju on piisavalt tugev võrreldes vedelikumolekulide omavaheliste vastasmõjudega. Kui vedelikumolekulide omavahelised vastasmõjud on oluliselt tugevamad, siis vedelik pinda ei märga, vaid üritab võtta keralähedase kuju (näiteks vesi parafiinil). Molekulidevaheliste jõudude suhteline tugevus on ka vedelike **kapillaartõusu** (vedelike tõus peenikestes torudes) taga. Kapillaartõus esineb juhul, kui vedeliku molekulide ning pinna vahelised jõud on ülekaalus võrreldes vedeliku molekulide omavaheliste jõududega. Kapillaartõus on oluline taimede veega varustamisel.

Tugevamate molekulidevaheliste jõududega kaasneb kõrgem pindpinevus. Vedelas elavhõbedas on aatomitevahelised jõud väga suured ning aine omab väga suurt pindpinevust. Ent ka vesiniksidemeid moodustavate ainete pindpinevus on enamike teiste vedelikega võrreldes suhteliselt kõrge (kuigi jääb oluliselt elavhõbedale alla). Sarnaselt viskoossusele kahaneb pindpinevus temperatuuri tõustes.

5. Keemiliste protsesside kiirused

Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

Reaktsioonikiiruse definitsioonid ja põhimõisted	94
<i>Näidisülesanne 1 (IISO 2013)</i>	96
Reaktsiooni elementaarakt	96
<i>Lisamaterjal: reaktsiooni energiadiagrammist</i>	98
Keemiliste reaktsioonide kiiruse sõltuvus erinevatest teguritest.....	100
Reaktsioonikiiruse võrrand.....	101
<i>Näidisülesanne 2</i>	102
<i>Lisamaterjal: integraalsed kiirusvõrrandid</i>	103
Keemilise reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist	104
<i>Näidisülesanne 3</i>	106
<i>Näidisülesanne 4</i>	107
<i>Lisamaterjal: Arrheniuse võrrandi aktivatsioonienergia seos elementaarakti aktivatsioonienergiaga</i>	107
Katalüsaatori mõju reaktsioonikiirusele	108
<i>Näidisülesanne 5</i>	110
Katalüüsi rakendused tööstuses.....	111
Difusioon ja efusioon gaasides	112
<i>Näidisülesanne 6 (IISO 2009)</i>	112
<i>Näidisülesanne 7 (IISO 2013)</i>	113

Reaktsioonikiiruse definitsioonid ja põhimõisted

Keemiliste reaktsioonide kiirused erinevad suurel määral. Leidub reaktsioone, milles lähteained võivad ära reageerida väga kiiresti (näiteks plahvatusega kulgevad reaktsioonid), ent ka oluliselt aeglasemaid, aastate ning aastakümnete vältel toimuvaid reaktsioone nagu raua roostetamine. Reaktsioonide kiirused sõltuvad tugevalt keskkonnatingimustest: paljud reaktsioonid, mis kõrgel temperatuuril toimuvad kiiresti (nagu paljude ainete põlemine), toatemperatuuril praktiliselt ei

toimu. Reaktsioonide kiirused on äärmiselt olulised mitmetes erinevates valdkondades, alates tööstuslike protsesside läbiviimisest ja lõpetades elusorganismide toimimise mõistmisega. Täpsemaks aruteluks on aga vajalik kõigepealt keemilise reaktsiooni kiiruse mõistet põhjalikumalt selgitada.

Keemilise reaktsiooni kiiruse all mõistetakse kas lähteaine kontsentratsiooni kahanemise kiirust või saadusaine kontsentratsiooni kasvu kiirust. Reaktsiooni kiirus on defineeritud positiivse suurusena. Seega, kui lähteaine kontsentratsioon c kahaneb väärtuselt c_1 (ajahetkel t_1) kuni väärtuseni c_2 (ajahetkel t_2), siis avaldub selle lähteaine järgi reaktsiooni keskmine kiirus $\bar{v}$ järgnevalt:

$$\bar{v} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (5.1)$$

Joonisel 1 on näidatud graafiliselt ka vastav reaktsioonikiiruse definitsioon. Kui saaduse kontsentratsioon c kasvab väärtuselt c_1 (ajahetkel t_1) kuni väärtuseni c_2 (ajahetkel t_2), siis on reaktsiooni keskmine kiirus saadusaine kasvu järgi

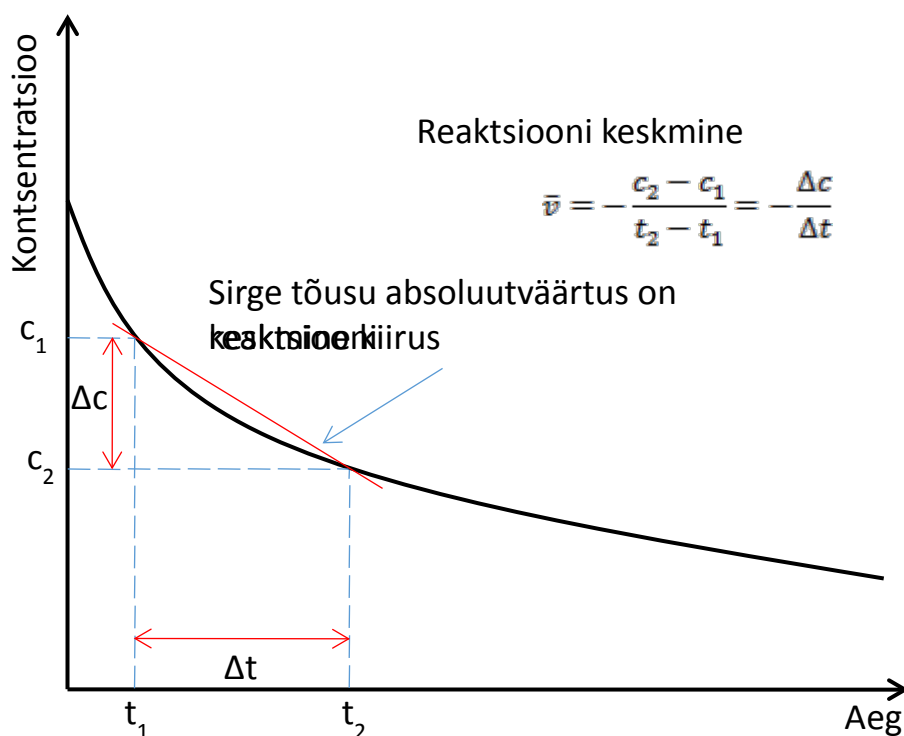
$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (5.2)$$

Nõnda arvutatud keskmised kiirused võivad erineda isegi ühes ja samas reaktsioonis osalevate ainete kohta, sest need sõltuvad reaktsioonivõrrandis esinevast kindla aine molekulide arvust. Näiteks ammoniaagi tekkereaktsiooni $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ puhul on reaktsioonikiirus vesiniku järgi 3 korda ja ammoniaagi järgi 2 korda suurem kui lämmastiku järgi antuna. Et poleks vajadust täpsustada, millise reaktsioonis osaleva aine järgi on kiirus antud, on võetud kasutusele **reaktsiooni keskmise üldkiiruse** mõiste. Reaktsiooni üldkiiruse ehk unikaalse kiiruse saamiseks tuleb iga kindla reagendi kohta antud kiirus läbi jagada selle reagendi kordajaga reaktsioonivõrrandis. Seetõttu on näiteks ammoniaagi tekkereaktsiooni keskmine üldkiirus

$$\bar{v} = -\frac{\Delta(c_{\text{läm}})}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta(c_{\text{ves}})}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta(c_{\text{amm}})}{\Delta t}$$

Reaktsiooni keskmine kiirus näitab reaktsiooni kiirust teatud ajavahemiku kohta, aga ei ole võrdne reaktsiooni kiirusega mingil konkreetsel ajahetkel. Reaktsiooni kiirus kindlal ajahetkel on tuntud keemilise reaktsiooni **hetkkiiruse**na.⁵¹ Sama suurust nimetatakse ka keemilise reaktsiooni **tõeliseks kiiruseks**. Mida väiksemaks muuta ajavahemikku, mille juures reaktsiooni keskmine kiirus on mõõdetud, seda rohkem läheneb see reaktsiooni tõelisele kiirusele mingil ajahetkel.

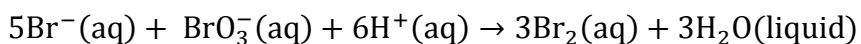
⁵¹ Matemaatiliselt on see defineeritud kui tuletis kontsentratsioonist aja järgi, lähteaine kahanemiskiiruse korral $v = -dc/dt$ ja saaduse kasvukiiruse korral $v = dc/dt$.



Joonis 1. Keemiliste reaktsioonide keskmise kiiruse definitsioon lähteaine kontsentratsiooni kahanemise kaudu.

Näidisülesanne 1 (IJSO 2013)

Farmaatsiatööstuses hõlmab aspiriini keemiline analüüs järgnevat reaktsiooni:



Ühe sellise analüüsi käigus leiti, et Br_2 tekkimise kiirus kindlal ajahetkel oli $0,25 \text{ mol s}^{-1}$. See näitab, et Br^- reageerimise kiirus (mol s^{-1})⁵² oleks

- A. 0,50 B. 0,42 C. 0,15 D. 0,83

Lahendus

Iga kolme tekkinud Br_2 molekuli kohta reageerib ära 5 bromiidiooni. Seega on Br^- reageerimise kiirus 5/3 korda suurem kui Br_2 tekkimise kiirus ehk $0,42 \text{ mol s}^{-1}$ (B).

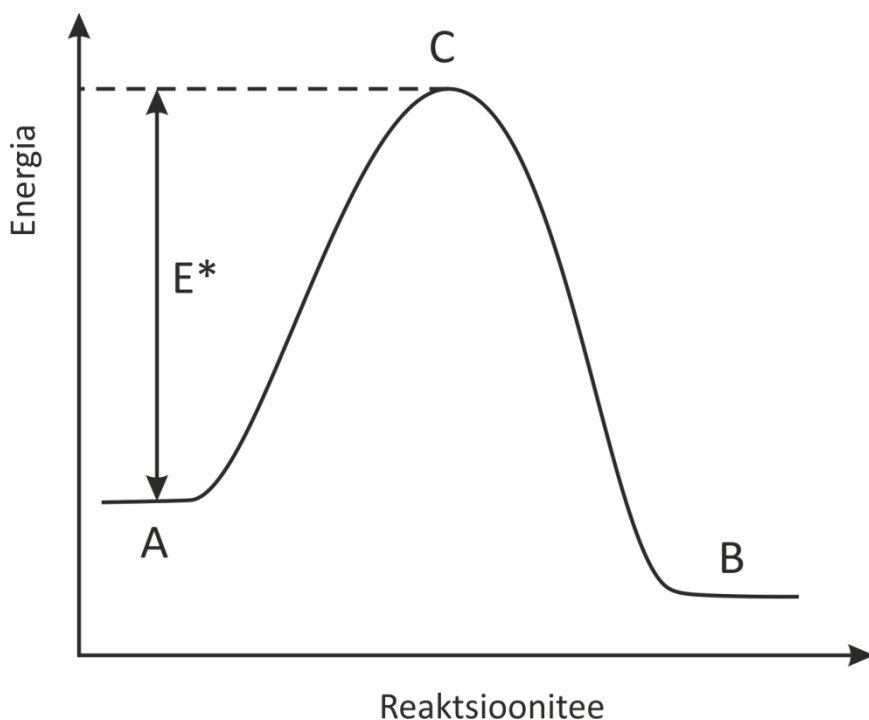
Reaktsiooni elementaarakt

Keemilised reaktsioonid võivad toimuda nii ühes etapis kui ka mitmes etapis. Harilikult on keemilised reaktsioonid mitmeetapilised. **Elementaaraktiks** ehk **elementaarreaktsiooniks** nimetatakse ühe sellise reaktsioonietapi väikseimat koostisosa: kindlat tüüpi sündmust, mis juhtub

⁵² Oleks korrektsem anda ühik kui $\text{M} \cdot \text{s}^{-1}$.

osakestega. Enamjaolt, kuigi mitte alati, on tegemist osakeste kokkupõrkega. Samas võib elementaarakt kaasneda ka muude protsessidega, näiteks ühe molekuli eri osade kokkupõrke või valguskvandi neelamisega.

Ainult väike osa elementaaraktide käigus toimuvatest molekulide kokkupõrgetest põhjustavad tegelikult keemilise muundumise. Molekulid peavad uute keemiliste sidemete tekkeks olema kokkupõrke käigus õigesti orienteeritud. Samuti peavad osakesed vanade keemiliste sidemete lõhkumiseks omama piisavalt kineetilist energiat, et ületada **aktivatsioonibarjäär** (joonis 2). Aktivatsioonibarjäär on elementaaraktiga kaasnev potentsiaalse energia maksimum. Aktivatsioonibarjäär on nagu omalaadne mägi, mis tuleb ületada ühest orupõhjast teise jõudmiseks. Kui kokkupõrkuvad osakesed lähenevad üksteisele optimaalsest kaugusest (optimaalsele aatomite paiknemisele stabiilses lähteolekus vastab joonisel A) väiksemate kaugusteni, siis hakkab kokkupõrkavate osakeste süsteemi potentsiaalne energia osakeste kineetilise energia arvelt kasvama. Algsetest asenditest väljarebitud aatomid jõuavad sellistesse asukohtadesse, kus nende vahel hakkavad moodustuma samaaegselt vanade keemiliste sidemete nõrgenemisega uued keemilised sidemed. Kui kokkupõrkavate osakeste kineetiline energia on piisavalt suur, siis jõuavad aatomid üksteise suhtes sellise omavahelise paiknemiseni, kus aktivatsioonibarjäär ületatakse. Aktivatsioonibarjääri tipuga (C) kaasnevat olekut nimetatakse **siirdeolekuks**. Siirdeolekus omavad aatomid osalisi lähteainete keemilisi sidemeid ja osaliselt on moodustunud ka saaduste olekule B vastavad keemilised sidemed. Lähteolekust A siirdeolekusse C jõudmiseks peavad kokkupõrkavad osakesed saama vähemalt **aktivatsioonienergia** E^* (ehk E_a) võrra kineetilist energiat. Siirdeoleku ületamisele järgneva energia eraldumisega jõuavad osakesed reaktsiooni elementaarakti toimumise käigus uude potentsiaalse energia miinimumi (B), milles on esialgsed keemilised sidemed lõhnutud ja uued täielikult moodustunud. Kui anda osakestele piisavalt palju kineetilist energiat, et ületada aktivatsioonibarjäär B-st C-ni (nagu *jooniselt 2* näha, on aktivatsioonibarjääri „mägi” sellest „orust” lähtudes kõrgem ja selle ületamine nõuab rohkem energiat kui aktivatsioonibarjääri A-st C-ni ületamine) ja toimub osakeste kokkupõrge sobiliku orientatsiooniga, siis on võimalik ka vastupidise reaktsiooni ehk pöördreaktsiooni kulgemine, kus eelmise reaktsiooni saaduste reageerimine annab uuesti lähteained. Alg- ja lõppolekute (A ja B) energiatega vahe määrab keemilise reaktsiooni energeetilise efekti ja ei sõltu sellest, mis toimub vahepeal. A-st B-ni minnes energiat summaarselt eraldub (eksotermiline reaktsioon), ent B-st A-ni minnes neeldub (endotermiline reaktsioon). Kui energia alg- ja lõppolekut iseloomustavad olekufunktsioonid ja reaktsiooni energeetiline efekt ei sõltu sellest, millise tee kaudu selleni jõutakse, siis reaktsioonide kiiruse määrab just konkreetse reaktsiooni toimumise tee ja aktivatsioonibarjääri kõrgus.



Joonis 2. Reaktsiooni elementaarakti kulgemine. Lähteained on olekus A, saadused olekus B, siirdeolek on C ja reaktsiooni aktivatsioonienergia E^* .

Lisamaterjal: reaktsiooni energiadiagrammist

Reaktsioonide energiadiagrammide (nagu nt *joonisel 2* esitatud skeem) põhimõte on eelnevas osas esitatud väga lihtsustatult, ent energiadiagrammide tõlgendamine võib olla keerukas. Esiteks võib energiadiagrammide lugemisel tekitada segadust fakt, et y-teljel kujutatakse sageli erinevates õppematerjalides erinevaid suuruseid. Sageli kasutatakse energia muudu näitamiseks y-teljel entalpiat (määrab reaktsiooni soojusefekti konstantsel rõhul) või Gibbsi vabaenergiat (määrab konstantsel rõhul toimuva reaktsiooni saaduste/lähteainete vahekorra keemilise tasakaalu tingimustes mingil kindlal temperatuuril). Keemiline tasakaal näitab kindlat reaktsioonile iseloomulikku lähteainete/saaduste kontsentratsioonide suhet sellisel juhul, kui reageerivate ainete süsteem on jõudnud reageerida kõige stabiilsema olekuni (maksimaalse entroopiani). Gibbsi vabaenergia G on defineeritud alljärgnevalt valemis (5.3) entalpia H , temperatuuri T ja süsteemi entroopia S kaudu:

$$G = H - TS \quad (5.3)$$

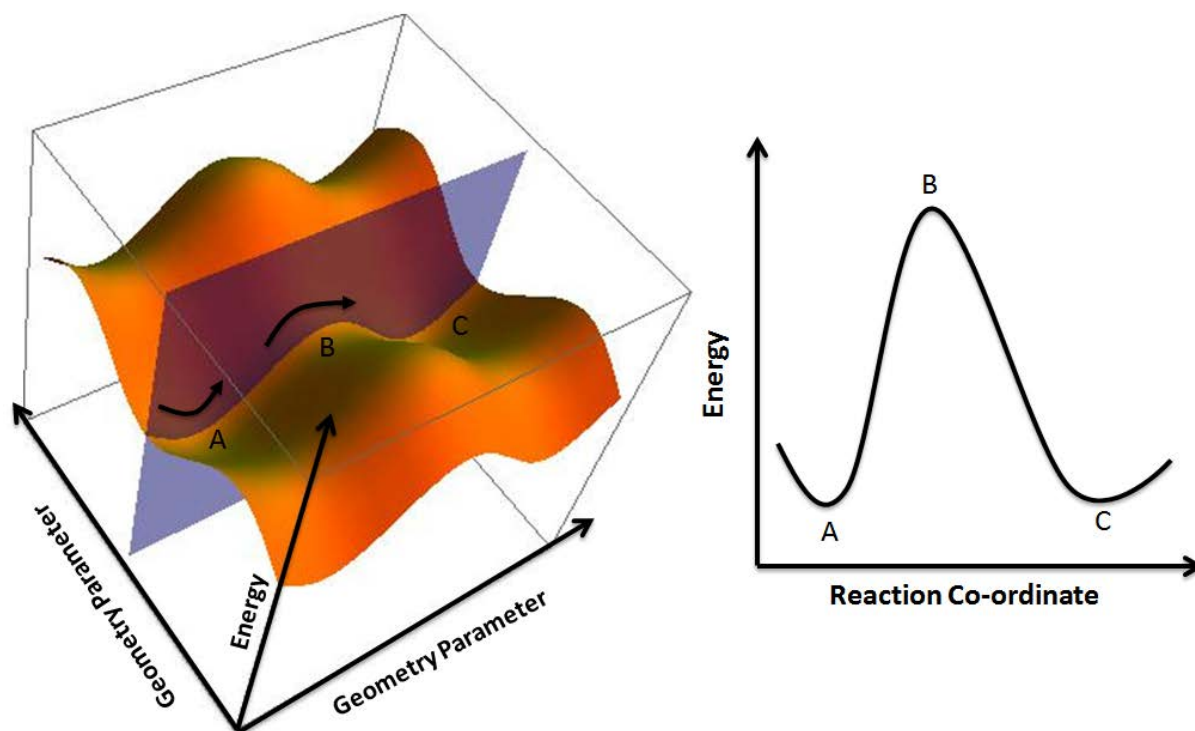
Seega on Gibbsi vabaenergia muut konstantsel temperatuuril

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.4)$$

Võrrandi (5.4) parem pool on keemilise sideme materjalis esitatud valem (4.5) läbi korrutatuna suurusega $-T$, juhul kui soojushulk on antud entalpiaga (konstantne rõhk). Seega on Gibbsi energia muutus eelnevas valemis lihtsalt $-T\Delta S$, konstantse temperatuuri ja rõhu korral. Gibbsi vabaenergia muut on universumi entroopia muutust iseloomustav suurus, mille negatiivsed väärtused näitavad protsessi spontaansust. Gibbsi vabaenergia on mõnes mõttes entalpiast loomulikum suurus, mida reaktsiooni energiadiagrammil kujutada, sest määrab reaktsioonis osalevate ainete kontsentratsioonid keemilise tasakaalu saavutamise järel. Kuna arvutuslikult on entalpiaid leida lihtsam ning toatemperatuuril kulgevate reaktsioonide puhul on entalpiamuut nagunii harilikult (kuigi mitte alati) ligikaudu võrdne Gibbsi vabaenergia muuduga, siis kujutatakse energiadiagrammide y-teljel sageli entalpiat.

x-teljel energiadiagrammidel märgitud reaktsioonitee ehk reaktsioonikoordinaat iseloomustab aatomite paigutuse muutust reaktsiooni käigus: reaktsioonikoordinaadi väärtus vastab aatomite liikumistele, mis on otseselt

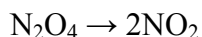
seotud reaktsiooni kulgemisega. Tegelikult sõltub reageerivate osakeste vaheline energia tavaliselt mitmetest geomeetrilistest parameetritest ja reaktsiooni kulgemist saab kirjeldada energiapinnana (joonis 3). Kui näidisreaktsiooniks võtta molekuli AB ja aatomi C reaktsioon, milles moodustub molekul BC ja aatom A, siis on süsteemi potentsiaalne energia määratud kolme aatomitevahelise kauguse poolt: kaugused r_{A-B} , r_{B-C} ja r_{A-C} . Lihtsustamise mõttes vaatleme ainult elementaarakte, milles kaugus r_{A-C} jääb konstantseks. Sellisel puhul saab reaktsiooni (ja ka pöördreaktsiooni) kirjeldada energiapinnaga, milles kaugused r_{A-B} ja r_{B-C} on x- ja y-teljel ning z-teljel on kujutatud potentsiaalne energia. Reaktsioonikoordinaat on tee sellel energiapinnal algolekust lõppolekusse. Kuigi eelnevalt sai mainitud, et reaktsiooni kulgemisele on analoogiaks mäe ületamine, siis tegelikult ei toimu reaktsioonid üldjuhul energiapinna „kõrgete mäetippude” ületamise kaudu (nagu keemiliste sidemete täielik lõhkumine), vaid hoopis energiapinna mäekurude ületamise kaudu, sest nende energia on madalam. Matemaatikud nimetavad selliseid „kurusid” nende sadulat meenutava kuju tõttu „sadulpunktideks”. Madalaima potentsiaalse energia maksimumiga tee ületamine reaktsiooni käigus on kõige tõenäolisem, ent praktikas võib reaktsioon toimuda ka mõnevõrra kõrgema potentsiaalse energiaga teede ületamisel sadulpunkti lähedal (nende tõenäosus küll kahaneb termiliselt aktiveeritud reaktsiooni puhul kiiresti). Nii et reaktsioonikoordinaadi täpsem sisu on reaktsiooni toimumise madalaima energiaga tee energiapinnal. Mõnedel harvadel juhtudel võib keemiliste reaktsioonide juures avalduda ka kvantmehaanilise tunneleerumise efekt, mille puhul reaktsioon toimub aktivatsioonibarjääri ületamata („läbi aktivatsioonibarjääri”). Tegelikuses on reaktsioonid reeglina siinsest lihtsast näitest oluliselt keerukamad, hõlmates palju rohkem eri aatomitevahelisi paiknemisi tähistavaid muutujaid kui r_{A-B} ja r_{B-C} , mistõttu ei ole vastavat energiapinda võimalik arusaadaval joonisel kujutada.



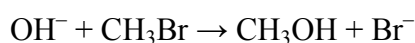
Joonis 3. Reaktsiooni energiapinna näide (vasakul), mille madalaima energiaga tee annab reaktsiooni energiadiagrammi (paremal).

„Potential Energy Surface and Corresponding Reaction Coordinate Diagram.png“, mille autoriks on AimNature, avaldatud CC BY-SA 3.0 litsentsi alusel Wikimedia Commonsi kaudu aadressil <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=29213403>

Reaktsiooni elementaaraktis osalevate osakeste arvu järgi eristatakse elementaaraktide kolme tüüpi. **Monomolekulaarseteks** nimetatakse reaktsioone, mille elementaaraktis osaleb üks molekul. Monomolekulaarse reaktsiooni näitena võib tuua N_2O_4 lagunemist NO_2 -ks:



Monomolekulaarse reaktsiooni toimumiseks peab molekul mõne eelneva kokkupõrke käigus omandama piisava energia. Reaktsioonikiiruse seisukohast käitub ka näiteks aatomite radioaktiivne lagunemine monomolekulaarse reaktsioonina, ehkki protsess on pigem tuumafüüsika kui keemia valdkonda kuuluv. Tihti võtavad reaktsiooni elementaaraktist osa kaks molekuli, millisel puhul nimetatakse seda **bimolekulaarseks**. Bimolekulaarne reaktsioon on näiteks



Kuna kolme molekuli korraga ja õige orientatsiooniga kokkupõrkamise tõenäosus on väga väike, siis on **trimolekulaarsed** reaktsioonid üsna haruldased. Veelgi kõrgema molekulaarsusega reaktsioonid praktikas ei toimu, sest nelja ja enama molekuli samaaegsed õige orienteeritusega kokkupõrked on üliharuldased. Praktikas koosnevad reaktsioonid sageli mitmetest järjestikustest elementaaraktidest.

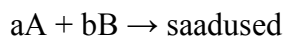
Keemiliste reaktsioonide kiiruse sõltuvus erinevatest teguritest

Reaktsiooni toimumiseks peavad aineosakesed sattuma üksteise lähedusse. **Homogeensete reaktsioonide** puhul (kõik reagentid on ühtlaselt segatuna sama faasi koostises, näiteks ainult lahuses või gaasifaasis) sõltub reaktsioonide kiirus seetõttu lähteainete kontsentratsioonidest. Kuna ideaalgaasi puhul sõltub aine kontsentratsioon võrdeliselt selle aine osarõhust, siis kasvatab gaasiliste reaktsioonide puhul rõhu tõstmine ka reaktsioonikiirust. **Heterogeensete reaktsioonide** korral (reageerivad ained moodustavad mitu erinevat faasi) sõltub reaktsioonide kiirus faasidevahelisest kokkupuutepinnast ja tahke aine puhul seetõttu aine peenestatusest.

Kuna osakeste kokkupõrkel peavad need omama reaktsiooni toimumiseks piisavalt kineetilist energiat, kasvab reaktsioonide kiirus temperatuuri tõstmisel. Teatavad erilised ained – **katalüsaatorid** – võimaldavad lähteainetel reageerida läbi madalama energiaga reaktsioonitee, mis kiirendab reaktsiooni. Reaktsioonide aktivatsioonienergiad võib lahustes toimuvate reaktsioonide puhul palju mõjutada ka lahusti, mistõttu tuleb lahustes toimuvate reaktsioonide puhul arvestada ka lahusti mõjudega.

Reaktsioonikiiruse võrrand

Reaktsioonikiiruse võrrand ehk **kineetiline võrrand** näitab, kuidas sõltub reaktsioonikiirus lähteainete kontsentratsioonidest. Ainult ühte tüüpi elementaarreaktsioonidest koosneva keemilise reaktsiooni puhul saab reaktsioonikiiruse määrata elementaarreaktsioonide molekulaarsuse põhjal. Näiteks kui ained A ja B reageerivad võrrandi

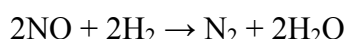


kohaselt ning ainete A ja B molaarsed kontsentratsioonid on c_A ja c_B , siis on reaktsioonikiirus v alljärgnev:

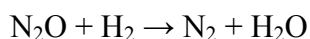
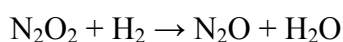
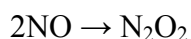
$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (5.5)$$

Astendajad tulenevad kordajatest reaktsioonivõrrandis. Reaktsioonikiirus ühikuliste kontsentratsioonide juures on reaktsiooni kiiruskonstant k . Reaktsiooni kiiruskonstant k iseloomustab kõiki neid reaktsioonikiirust mõjutavaid tegureid (molekulide kokkupõrke sobiliku orientatsiooni tõenäosus, temperatuur, lahusti mõju reaktsioonile jms), mis ei sõltu molekulide kontsentratsioonidest. Seos (5.5) lähtub tegelikult faktist, et molekulide kokkupõrkel peavad kõik kokkupõrkel osalevad molekulid sattuma samasse ruumipiirkonda, mistõttu on kokkupõrke toimumise tõenäosus võrdne iga üksiku molekuli kokkupõrke ruumipiirkonnas leidumise tõenäosuste korrutisega.

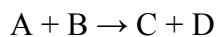
Reaalsed keemilised reaktsioonid toimuvad harva üheetapiliselt. Tavaliselt koosnevad reaktsioonid mitut tüüpi elementaarreaktsioonidest (reaktsioonietappidest) ja seetõttu ei saa määrata reaktsioonikiiruse sõltuvust ainete kontsentratsioonidest ainult reaktsioonivõrrandi järgi. Näiteks reaktsioon



koosneb kolmest erinevast etapist, mis on väljendatavad elementaarreaktsioonidena



Nende etappide summa annabki toimuva reaktsiooni võrrandi. Iga etapi kiiruse sõltuvuse ainete kontsentratsioonist saab määrata elementaarreaktsiooni molekulaarsuse järgi, ent summaarset reaktsioonikiiruse kontsentratsioonisõltuvust nii lihtsalt leida ei saa. Sageli sõltuvad reaktsioonide kiirused kontsentratsioonidest ikkagi sarnaselt võrrandile (5.5), ent astendajad tuleb leida eksperimentaalselt, mitte reaktsioonivõrrandi kordajate kaudu. Kontsentratsioonide astendajate summat kineetilises võrrandis nimetatakse **reaktsiooni (summaarseks) järguks** ja mingi konkreetse aine kontsentratsiooni astendajat kineetilises võrrandis **reaktsiooni järguks konkreetse aine järgi**. Näiteks kui reaktsiooni



eksperimentaalselt määratud kineetiline võrrand on

$$v = k \cdot c_A^2 \cdot c_B$$

siis on reaktsiooni järk on 3. Reaktsiooni järk A järgi on 2 ja reaktsiooni järk B järgi on 1. Eksperimentaalselt määratud kontsentratsioonide astendajad kineetilistes võrrandites võivad võtta üsna erinevaid väärtusi, sealhulgas null, negatiivsed ja murdarvulised väärtused.

Näidisülesanne 2

Ained X ja Y segati kokku erinevates kontsentratsioonides ning mõõdeti reaktsiooni üldine algkiirus v_0 (vahetult pärast ainete kokkusegamist määratud kiirus). Tulemused on antud allpooltoodud tabelis.

c_X (M)	c_Y (M)	v_0 (mol/(l·s))
0,212	0,135	0,0012
0,403	0,135	0,0023
0,403	0,271	0,0093

Määra reaktsiooni summaarne järk ja reaktsiooni järgud ainete järgi.

Lahendus

Kui Y kontsentratsioon on konstantne, aga X kontsentratsioon suureneb 1,9 korda, suureneb ka reaktsioonikiirus 1,9 korda. Seetõttu on reaktsiooni järk X järgi 1. Kui X kontsentratsioon on konstantne, aga Y kontsentratsioon suureneb ~2 korda, kasvab kiirus ~4 korda. Seega on reaktsioon Y järgi teist järku. Reaktsiooni summaarne järk on 3.

Lisamaterjal: integraalsed kiirusvõrrandid

Esitatud kiirusvõrrandid annavad reaktsioonikiiruse sõltuvuse kontsentratsioonidest mingil kindlal ajahetkel. Ent praktikas pakub oluliselt rohkem huvi küsimus, milline on ainete kontsentratsioon pärast reaktsiooni kulgemist meid huvitava ajaperioodi vältel. Selliste võrrandite tuletamiseks tuleb kasutada integreerimist. Integreerimisega küll enamik lugejaid ilmselt tuttavad ei ole, kuid huviliste jaoks võib mõnede lihtsamate juhtude integraalsed kiirusvõrrandid ja nende tuletamise esitada.

Kui aine A kahanemine on esimest järku reaktsioon, siis avaldub selle kahanemise kiirus kui

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

Eelmise võrrandi saab teisendada kujule

$$\frac{dc_A}{c_A} = -kdt$$

Seda võrrandit on võimalik integreerida algsest ajahetkest $t = 0$ ($c_A = c_{A0}$) kuni kindla ajahetkeni t ($c_A = c_{At}$):

$$\int_{c_{A0}}^{c_{At}} \frac{dc_A}{c_A} = -k \int_0^t dt$$

Integreerimise tulemusena

$$\ln \frac{c_{At}}{c_{A0}} = -kt$$

e astendamisel mõlema poolega ning võrrandi läbikorrutamisel kontsentratsiooniga c_{A0} , on tulemuseks

$$c_{At} = c_{A0}e^{-kt}$$

Seega kahaneb esimest järku reaktsiooni puhul lähteaine kontsentratsioon ajas eksponentsiaalselt. Saaduse B ja lähteaine A kontsentratsioonide summa peab olema konstantne ja võrdne c_{A0} , seega

$$\begin{aligned} c_{At} + c_{Bt} &= c_{A0} \\ c_{Bt} &= c_{A0} - c_{A0}e^{-kt} = c_{A0}(1 - e^{-kt}) \end{aligned}$$

Esimest järku keemilistele reaktsioonidele on iseloomulik algkontsentratsioonidest sõltumatu poolestusaeg $t_{1/2}$, mille jooksul reageeriva aine kontsentratsioon kahaneb poole võrra ($c_{A0} = 2c_{At}$).

$$\begin{aligned} \ln \frac{c_{At}}{2c_{At}} &= -kt_{1/2} \\ -\ln(2) &= -kt_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{\ln(2)}{k} \end{aligned}$$

Eelpooltoodud võrrandid kehtivad ka üheetapiliselt toimuva radioaktiivse lagunemise kohta (kui radioaktiivse lagunemise käigus radionukliid laguneb ainult üheks produktiks, mis enam edasi ei lagune). Seetõttu saab esimest järku reaktsioonide jaoks kehtivaid võrrandeid kasutada paljude radioaktiivse lagunemisega seotud küsimuste lahendamiseks, näiteks loodusesse sattunud radioaktiivse isotoobi püsivuse hindamiseks või radiosüsiniku meetodil proovide vanuse

määramiseks. Suhteliselt lihtsasti on leitav ka teist järku reaktsiooni, milles reageerivad kaks sama aine osakest A, integraalne kiirusvõrrand.

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$$

$$\frac{dc_A}{c_A^2} = -kdt$$

Integreerimisrajad jäävad samaks.

$$\int_{c_{A0}}^{c_{At}} \frac{dc_A}{c_A^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{c_{A0}} - \frac{1}{c_{At}} = -kt$$

$$\frac{1}{c_{At}} - \frac{1}{c_{A0}} = kt$$

Teist järku reaktsioonide puhul kahaneb kontsentratsioon ajas aeglasemalt kui eksponentsiaalselt kahaneva kontsentratsiooniga esimest järku reaktsioonide puhul. Erinevalt esimest järku reaktsioonidest sõltub poolestusaeg teist järku reaktsioonide puhul aine algkontsentratsioonist.

Keemilise reaktsiooni kiiruse sõltuvus temperatuurist⁵³

Keemiliste reaktsioonide kiirused sõltuvad sageli väga tugevalt temperatuurist. Näiteks on must püssirohi toatemperatuuril ainete aeglase reaktsioonikiiruse tõttu stabiilne, ent kõrgemal temperatuuril reageerib plahvatuslikult.

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub harilikult temperatuurist rootsi keemiku S. Arrheniuse järgi nimetatud Arrheniuse võrrandi (5.6) järgi, milles k on reaktsiooni kiiruskonstant, R universaalne gaasikonstant, A eksponendieelne faktor ja E^* aktivatsioonienergia.

$$k = Ae^{-\frac{E^*}{RT}} \quad (5.6)$$

Logaritmitud kujul avaldub Arrheniuse võrrand järgnevalt

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E^*}{RT}$$

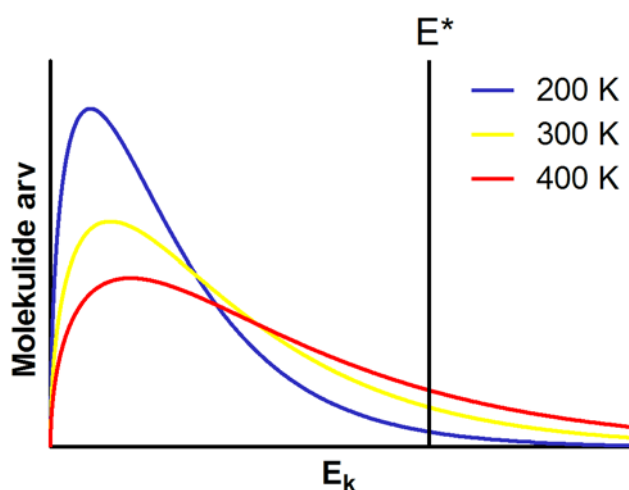
Kuna A sõltub selles võrrandis palju vähem temperatuurist kui aste, loetakse A tavaliselt ülesannete lahendamise käigus eri temperatuuridel konstantseks. Ka aktivatsioonienergia on temperatuurist peaaegu sõltumatu suurus. Seetõttu, kui ülesande tekstis pole teisiti ette antud, võid lugeda ülesannete lahendamisel nii E^* kui ka A konstantseks.

Arrheniuse võrrand on eksperimentaalselt leitud seos, mille tõlgendamine mikroskoopiliste suuruste kaudu ei ole alati lihtne. Lihtsamatel juhtudel saab siiski Arrheniuse võrrandit seletada juba eelpooltoodud kolme reaktsiooni toimimiseks vajaliku tingimuse kombinatsioonina: 1) esineb osakeste kokkupõrge; 2) osakesed on kokkupõrke ajal õiges asendis; 3) osakeste kineetiline energia on reaktsiooni toimumiseks piisav. Seega peab reaktsiooni kiiruse temperatuurisõltuvust kirjeldav

⁵³ Edasise mõistmiseks on kasulik osata tehteid astmete ning logaritmidega.

võrrand sisaldama põrkesageduse korrutist õige orientatsiooni tõenäosuse ja aktivatsioonienergiat ületava kineetilise energia omamise tõenäosusega.

Ekspondendieelne faktor A sõltub sellisel juhul osakeste põrkesagedusest ja omavahelise orientatsiooni sobivusest reaktsiooni toimumiseks. Ekspondendieelse faktori väärtused on sageli üsna suured. Seega, isegi kui ainult väikese osa kokkupõrgete puhul ületab osakeste kineetiline energia aktivatsioonienergia väärtust (mis on keemiliste reaktsioonide jaoks harilik), võib reaktsioonikiirus olla suur. Aste $e^{\frac{-E^*}{RT}}$ näitab, kui suure osa osakeste kineetiline energia ületab aktivatsioonienergiat: mida suurem on korrutis RT võrreldes E^* -ga, seda tõenäolisem on reaktsiooni toimumine. Aktivatsioonienergiat sisaldav liige $e^{\frac{-E^*}{RT}}$ ning Arrheniuse võrrandit meenutav kuju (*konstant* $\cdot e^{\frac{-E^*}{RT}}$) kirjeldavad peale keemiliste reaktsioonide ka väga paljusid füüsikalisi protsesse, milleks on vajalik potentsiaalse energia barjääri ületamine ja mis aktiveeritakse temperatuuri tõusu kaudu. Joonis 4 kujutab osakeste kineetilise energia sõltuvust temperatuurist. Kuna osakeste põrkesageduse määrav keskmine suhteline kiirus (st faktori A temperatuuritundlik komponent) sõltub temperatuurist vähe,⁵⁴ saab A lugeda peaaegu konstantseks võrreldes $e^{\frac{-E^*}{RT}}$ väga suure temperatuurisõltuvusega.



Joonis 4. Molekulide kineetilise energia jaotus mingi aktivatsioonienergia E^* suhtes kolmel erineval temperatuuril ($T_1 = 200\text{ K}$, $T_2 = 300$ ja $T_3 = 400$) ideaalgaasis. Ainult aktivatsioonienergiast kõrgema energiaga molekulid võivad reageerida.

Mida rohkem temperatuur kasvab, seda vähem negatiivseks muutub astendaja $-E^*/RT$, ehk seda suuremaks muutub aste $e^{\frac{-E^*}{RT}}$. Kõrgema temperatuuri puhul on kineetilist energiat iseloomustav korrutis RT suurem. Kui korrutis RT on oluliselt suurem kui aktivatsioonienergia, on astendaja nullile lähedane ning peaaegu kõik kokkupõrked lõppevad reaktsiooni toimumisega (reaktsiooni

⁵⁴ Ideaalgaasi puhul võrdeliselt ruutjuurega temperatuurist.

toimumise tõenäosus kokkupõrkel on lähedane ühele). Madalamate aktivatsioonienergia väärtuste puhul saab reaktsioon olulisel määral toimuda ka madalamatel temperatuuridel. Sealjuures on suurema aktivatsioonienergia korral reaktsioonikiirus temperatuuri suhtes tundlikum ja muutub temperatuuri muutuse tõttu rohkem. Osakeste kokkupõrke kohta antava aktivatsioonienergia suurus varieerub nullist kuni mitmesadade kJ/mol, jäädes siiski tavaliselt väiksemaks kui keemiliste sidemete täielikuks lõhkumiseks kuluv energia.

Näidisülesanne 3

Gaasifaasilise reaktsiooni $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ kiiruskonstant temperatuuril 500 K on $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ja temperatuuril 600 K $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$. Määra reaktsiooni aktivatsioonienergia ja eksponendieelne faktor võrrandi (5.6) põhjal. $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

Lahendus

Kuna teisiti pole ülesandes öeldud, võib eeldada, et antud reaktsiooni eksponendieelne faktor A ja aktivatsioonienergia E^* on konstantsed. Kui kasutada Arrheniuse võrrandit logaritmitud kujul

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E^*}{RT}$$

siis on $\ln(k)$ sõltuvus temperatuuri pöördväärtusest konstantse aktivatsioonienergia ja eksponendieelse faktori puhul sirge, mille vabaliikmeks on $\ln(A)$ ja tõusuks $(-E^*/R)$. Kuna sirge määravad kaks punkti, piisab $\ln(k)$ väärtuse teadmises kahel eri temperatuuril A ja E^* arvutamiseks. Kirjutame välja

$$\ln(4,3 \cdot 10^{-7}) = \ln(A) - \frac{E^*}{8,314 \cdot 500}$$

$$\ln(4,4 \cdot 10^{-4}) = \ln(A) - \frac{E^*}{8,314 \cdot 600}$$

Võrrandite lahutamisel koondub $\ln(A)$ välja ja saame

$$-6,9307 = -\frac{E^*}{8,314 \cdot 500} + \frac{E^*}{8,314 \cdot 600}$$

$$-4,009 \cdot 10^{-5} E^* = -6,9307$$

$$E^* = 1,7288 \cdot 10^5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \approx 173 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Ühikuid eelnevatesse võrranditesse ei kirjutanud, sest logaritmi võtmine ühikuga suurustest k ja A on mõneti ebakorrektn. Ent kuna reaalsed arvutused sooritati logaritmitud võrrandite lahutamisel (vastab võrrandite jagamisele, mille käigus k ja A ühikud koonduvad välja), siis ei tekita selline arvutus sisulist probleemi. Aktivatsioonienergia ja kiiruskonstandi arväärtused peavad olema antud selliste ühikutega, et astendaja $-E^*/RT$ oleks ühikuta suurus (ühikuga astendaja ei omaks füüsikalist mõtet). Asendades E^* esimesesse võrrandisse saame

$$\ln(A) = \ln(4,3 \cdot 10^{-7}) + \frac{1,7288 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 500} = 26,928$$

$$A = e^{26,928} = 4,951 \cdot 10^{11} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \approx 5,0 \cdot 10^{11} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}}$$

Eksponeendieelse faktori tasakaalukonstant peab olema sama ühikuga nagu kiiruskonstant. Sellisel võrrandite lahendamisel tasub lahendamise korrektsust alati ka üle kontrollida, asendades saadud k ja A väärtused esialgsetesse võrranditesse. Tüvenumbrite arvestamine on naturaallogaritmide puhul mõneti keeruline, ent siin oleme eeldanud, et tüvenumbrite arv on logaritmi puhul komale järgnevate kohtade arv.

Reaalsete eksperimentide puhul kasutatakse A ja E^* määramisel muidugi palju suuremat arvu eri temperatuuridel määratud katsepunkte ning lähendussirge tõmbamist $\ln(k)$ vs $1/T$ graafikul mõõtemääramatuse vähendamiseks.

Näidisülesanne 4

Vesilahuses toimuva sahharoosi hüdroolüüsi $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ kiirus sõltub temperatuurist Arrheniuse võrrandi järgi. Reaktsiooni aktivatsioonienergia on 108 kJ/mol. Kui palju kasvab reaktsioonikiirus temperatuuri tõstmisel 25 °C juurest temperatuurini 49 °C?

Lahendus

Kui reagentide kontsentratsioonid ja muud keskkonnatingimused on samad (mida selles ülesandes ilmselgelt on eeldatud!), on reaktsioonikiiruste v_2 ja v_1 jagatis kõrgemal temperatuuril (T_2) ja madalamal temperatuuril (T_1) võrdne alljärgnevaga

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E^*}{RT_2}}}{A \cdot e^{\frac{-E^*}{RT_1}}} = e^{\frac{-E^*}{RT_2} + \frac{E^*}{RT_1}} = e^{\frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$$\frac{v_2}{v_1} = e^{\frac{108000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \left(\frac{1}{(273,15+25)\text{K}} - \frac{1}{(273,15+49)\text{K}} \right)} \approx 26$$

Antud ülesande lahendamiseks polnud tarvis teada isegi eksponeendieelse faktori väärtust, sest see taandus välja.

Lisamaterjal: Arrheniuse võrrandi aktivatsioonienergia seos elementaarakti aktivatsioonienergiaga

Kui on eksperimentaalselt määratud, et reaktsioonikiiruse temperatuurisõltuvust kirjeldab Arrheniuse võrrand, ei pruugi määratav aktivatsioonienergia olla tegelik elementaarakti aktivatsioonienergia. Näiteks on mõnede haruldaste reaktsioonide temperatuurisõltuvuse kirjeldamiseks vaja kasutada negatiivseid aktivatsioonienergiad (reaktsioonikiirus kahaneb temperatuuri tõustes!). Sellised aktivatsioonienergiad võivad ilmnevat teatavate mitmeetapiliste reaktsioonide puhul ja aktivatsioonibarjäärita reaktsioonide korral. Negatiivse aktivatsioonienergiaga reaktsiooni puhul tegelikult ühelegi elementaaraktile tõeliselt negatiivset aktivatsioonibarjääri ei vasta, mistõttu on see efekt näiline. Samuti võib mõnedel juhtudel eksperimentaalselt mõõdetav aktivatsioonienergia olla tingitud hoopiski teisest protsessist kui elementaaraktiga kaasnev energiabarjäär. Näiteks on piisavalt väikeste elementaarreaktsiooni aktivatsioonienergia

väärtuste puhul elementaarreaktsiooni kiirus määratud reagentide osakeste kokkusattumise kiiruse, mitte elementaaraktiga kaasneva aktivatsioonibarjääri poolt. Siiski võib kehtida lahustes isegi tegeliku aktivatsioonibarjäärita reaktsioonide kohta sageli Arrheniuse võrrandiga kirjeldatav temperatuurisõltuvus! Nimelt, lahusti viskoossus võib kasvada võrdeliselt astmega $e^{\frac{E^*}{RT}}$, sest viskoossus kirjeldab molekuli liikumisele esitatud takistust ning molekuli liikumine viskoosses lahustis on termiliselt aktiveeritud protsess. Kuna reagentide kokkusattumise kiirus on pöördvõrdeline viskoossusega, kehtib Arrheniuse võrrand, kuigi molekulide kokkupõrkel võib aktivatsioonibarjäär suisa puududa. Madalate aktivatsioonienergiate (vesilahuses alla ~ 20 kJ/mol) puhul võib kahtlustada, et aktivatsioonienergia on tingitud hoopis takistusest molekulide liikumisele (difusioonile) lahuses, mitte reaktsiooni elementaaraktide aktivatsioonibarjääridest. Gaasifaasis on difusioonikiirused väga suured, mistõttu on difusioonikiiruste poolt kontrollitud reaktsioonid harvaesinevad.

Toatemperatuuri lähedastel temperatuuridel kehtib reaktsiooni temperatuurisõltuvuse ligikaudseks kirjeldamiseks **van't Hoffi reegel** (hollandi keemiku ja esimese Nobeli keemiapreemia laureaadi J. H. van't Hoffi järgi). Van't Hoffi reegel väidab, et temperatuuri tõstmine 10°C võrra suurendab reaktsioonikiirust 2–4 korda. Matemaatiliselt on see väljendatav reaktsioonikiiruste kaudu eri temperatuuridel t_1 ja t_2 (v_{t1} ja v_{t2}) ning reaktsioonile iseloomuliku temperatuuriteguriga γ ($\gamma \approx 2\text{--}4$), mis on temperatuuri tõstmisel 10°C võrra ilmnev reaktsioonikiiruse kasv.

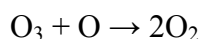
$$v_{t2} = v_{t1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (5.7)$$

Van't Hoffi reegel on eksperimentaalselt leitud reaktsioonikiiruse temperatuurisõltuvus, mis on võrreldes Arrheniuse võrrandiga üsna ebatäpne ning kehtib rahuldavalt piiratud temperatuurivahemikus. Kuigi täpsemateks arvutusteks ei saa van't Hoffi reeglit kasutada, on van't Hoffi reeglil lisaks ajaloolisele väärtusele selle lihtsuse tõttu ka mõningane kasulikkus ligikaudsel reaktsioonikiiruse muutuse hindamisel.

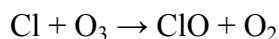
Katalüsaatori mõju reaktsioonikiirusele

Katalüüsiks nimetatakse keemilise reaktsiooni kiirenemist reaktsioonisegusse viidud või seal tekkiva aine toimet. **Katalüsaator** on aine, mis tõstab reaktsioonikiirust, ent vabaneb reaktsiooni lõpus muutumatul kujul. Katalüsaatori mõju avaldub madalama aktivatsioonibarjääriga reaktsioonitee võimaldamises, sest katalüsaatori lisamine muudab reaktsiooni toimumise mehhanismi. Katalüüsitud reaktsioonis esinevad teised vaheühendid kui katalüüsimata reaktsioonis.

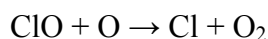
Näiteks katalüüsimata reaktsioon hapniku aatomi ning osooni molekuli vahel kulgeb alljärgnevalt:



Kloori aatomi juuresolekul reageerib kloori aatom kõigepealt osooni molekuliga:

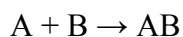


Tekkinud ClO võib edasi reageerida hapniku aatomiga

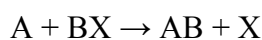
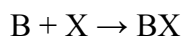


Nende kahe võrrandi (reaktsioonietapi) liitmisel saame summaarse reaktsioonivõrrandi, mis on võrdne katalüüsivõrrandi reaktsiooni võrrandiga. Seetõttu ei kajastu katalüsaatori osavõtt reaktsioonivõrrandis. Kloori aatom vabaneb sellise kaheetapilise reaktsiooni tulemusena muutumatul kujul ning võib osaleda uutes osooni lagunemisreaktsioonides. Ent katalüüsitud reaktsiooni aktivatsioonienergia on oluliselt madalam. Stratosfääris leidub palju atomaarsel kujul esinevat hapnikku, mis tekib hapniku molekulide lagunemisel ultraviolettkiirguse mõjul. Kuna kuni suhteliselt hiljutise ajani⁵⁵ külmutusseadmetes ja aerosoolballoonides kasutatud klorofluorosüsinikud (freoonid) lagunevad ultraviolettkiirguse mõjul kloori aatomeid andes, toimivad need osooni lagunemise katalüsaatorina. Seda peetaksegi osoonikihi hõrenemise peamiseks põhjuseks.

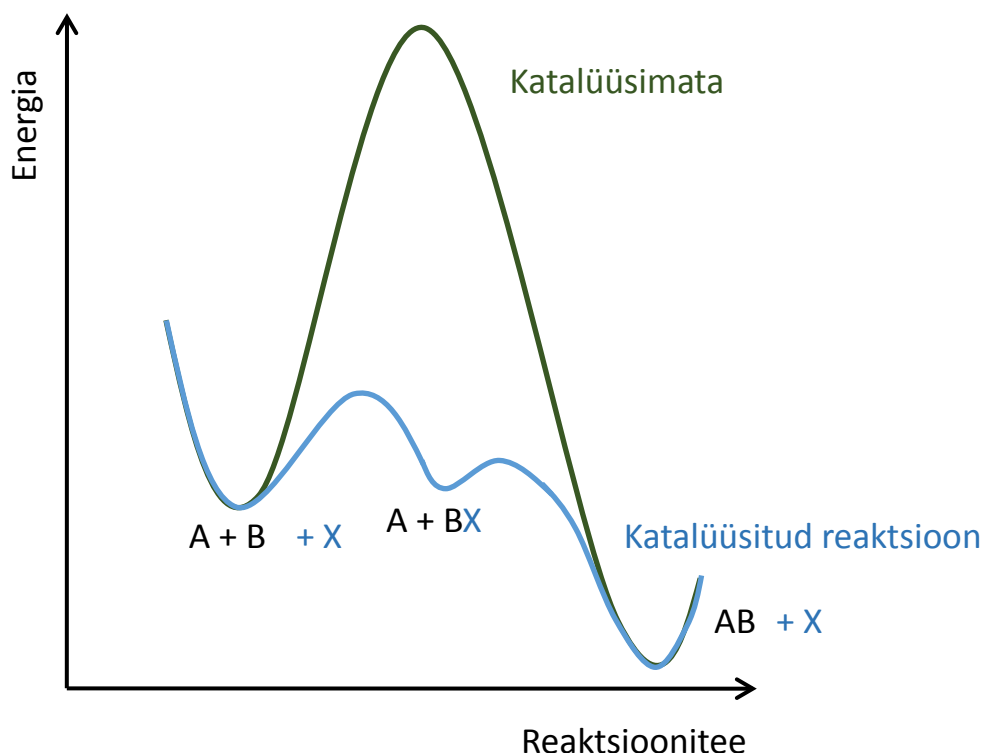
Kui katalüüsivõrrandi reaktsioon on näiteks



ja katalüüsitud reaktsioonid



siis vastab energiadiagrammil katalüüsitud reaktsioonidele kaks maksimumi, mis on madalamad kui algse katalüüsivõrrandi reaktsiooni siirdeolekule vastav energia maksimum (joonis 5).



Joonis 5. Katalüüsivõrrandi ja katalüüsitud reaktsiooni skemaatiline energiadiagramm.

⁵⁵ Viimastel aastakümnetel on tehtud rahvusvahelisel tasemel tõsiseid jõupingutusi osoonikihti kahjustavate halogeeniühendite kasutamisest loobumiseks, mistõttu prognoositakse osoonikihi taastumist käesoleva sajandi lõpuks.

On oluline mõista, et katalüsaator suudab reaktsioone ainult kiirendada ja ei mõjuta reaktsiooni energeetilist efekti (alg- ja lõppoleku energiat), sest see tähendaks energia jäävuse rikkumist. Termodünaamika seadused kehtivad ka katalüsaatori kasutamise korral ning katalüsaator ei suuda panna toimuma termodünaamiliselt ebasoodsaid reaktsioone. Arrheniuse võrrand suudab kirjeldada ka katalüsaatori mõju reaktsioonile, arvestades katalüsaatorist tingitud aktivatsioonienergia muutust. Kuna aktivatsioonienergia on Arrheniuse võrrandi astendajas, kasvab reaktsioonikiirus isegi väikese aktivatsioonienergia alanemise korral üsna palju.

Näidisülesanne 5

Vesinikperoksiidi lagunemisreaktsiooni aktivatsioonienergia langeb jodiidiioonide lisamise tõttu temperatuuril 298 K väärtuselt 75,3 kJ/mol kuni väärtuseni 56,5 kJ/mol. Mitu korda kiireneb keemiline reaktsioon? Kehtib Arrheniuse võrrand. Eelda, et katalüsaatori lisamisel jääb eksponentideelne faktor praktiliselt konstantseks.

Lahendus

Kui katalüüsitud reaktsiooni kiirus ja aktivatsioonienergia tähistada alaindeksiga k , siis:

$$\frac{v_k}{v} = \frac{A \cdot e^{\frac{-E_k^*}{RT}}}{A \cdot e^{\frac{-E^*}{RT}}} = e^{\frac{E^* - E_k^*}{RT}}$$

$$\frac{v_k}{v} = e^{\frac{75300 \frac{\text{J}}{\text{mol}} - 56500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}} \approx 2000$$

Katalüüs jagatakse homogeeneks ja heterogeenseks katalüüsiks. **Homogeense katalüüsi** puhul on reageeriv aine ja katalüsaator ühes ja samas faasis. Homogeense katalüüsi näiteks on kõik lahustes esinevad katalüüsi juhud. Kui vesinikperoksiid on vesilahuses tavaliselt üsna stabiilne (vähemalt pimedas ja toatemperatuuril), siis paljude erinevate ühendite (nt jodiidiioonid) väikese koguse lisamisel laguneb see kiiresti hapnikuks ja veeks. See on üks levinud näide homogeenest katalüüsist. **Heterogeense katalüüsi** puhul on reageeriv aine ja katalüsaator erinevates faasides ning katalüüs toimub faaside piirpinnal. Vesinikperoksiidi lagundab efektiivselt ka lahusesse viidud lahustumatu MnO_2 . Tüüpiliselt on heterogeenses katalüüsis kasutusel tahked ained, kuigi heterogeenne katalüüs võib toimuda ka mittesegunevate vedelike piirpindadel. Heterogeense katalüüsi toimumiseks peab piirpind olema võimalikult suur, seetõttu on katalüsaatorina kasutatavad tahked ained sageli peenestatud või poorsed. Reaktsioonid toimuvad kindlates kohtades katalüsaatori pinnal, mida nimetatakse **aktiivtsentriteks**. Heterogeenne katalüüs algab reagentide adsorptsiooniga pinnale ja lõpeb lähteainete lahkumisega (desorptsiooniga) pinnalt. Heterogeenset katalüüsi rakendatakse ohtralt paljude tööstuses vajalike kemikaalide tootmiseks, näiteks ammoniaagi sünteesiks lämmastikust. **Bioloogiline katalüüs** toimub tavaliselt teatud

valgumolekulide – **ensüümide** – aktiivtsentrites, kuigi katalüütilist aktiivsust võivad omada ka mõned teised biomolekulid. Bioloogilist katalüüsi loetakse harilikult eraldiseisvaks katalüüsi liigiks, kuigi erinevaid ensüüme võiks liigitada ka homogeensete või heterogeensete katalüsaatorite alla kuuluvateks. Pääaegu kõigi reaktsioonide kiirus elusorganismis on reguleeritud ensüümide poolt. Ensüümikatalüüs on sageli väga efektiivne, tõstes reaktsioonikiiruseid palju rohkem kui parimad inimeste välja mõeldud katalüsaatorid. Ensüümid võivad reaktsioonikiiruseid tõsta mitukümmend suurusjärku (st reaktsioonikiirus võib kasvada 10 astmes paarkümmend korda!).

Inhibiitorite ja **katalüsaatorimürkidenä** tuntakse aineid, mis alandavad katalüüsitud reaktsioonide kiiruseid. Inhibiitorite all mõistetakse tavaliselt pöörduvalt katalüsaatori efektiivsust alandavaid ühendeid, katalüsaatorimürgid rikuvad katalüsaatori toimimise pöördumatult (ensüümide puhul kasutatakse katalüsaatorimürgi asemel mõistet „pöördumatu inhibiitor”). Katalüsaatori efektiivsus langeb üldiselt seetõttu, et vastavad ühendid adsorbeeruvad tugevalt katalüsaatori pinnale ja katavad selle aktiivtsentrid või reageerivad reaktsiooni vaheühenditega. Paljud ravimid ja mürgid toimivad ensüümiinhibiitoritena. **Promootorid** on ained, mis suurendavad katalüsaatori aktiivsust, ent ei toimi iseseisvalt katalüsaatorina. Promootorid võivad mõjuda näiteks katalüsaatori stabiilsuse suurendamise kaudu või elektrontiheduse mõjutamise kaudu katalüsaatori pinnal reaktsioonile soodsas suunas.

Katalüüsi rakendused tööstuses

Ligikaudu 90% tööstuskemikaalide tootmisest hõlmab mingis etapis katalüüsi. Väävelhappe tootmisel on vääveldioksiidi oksüdeerimiseks vääveltrioksiidiks kasutusel katalüsaatorina vanaadium(V)oksiid. Katalüüsi rakendatakse naftast kvaliteetsete naftaproduktide saamiseks. Toiduainetetööstuses valmistatakse margariini tootmiseks vajalikke tahkeid hüdrogeenitud taimeräsvu Ni-katalüsaatori abil süsinikevahelistele kaksiksidemetele vesinikku liites. Toiduainetetööstuses kasutatakse ohtralt bioloogilist katalüüsi, näiteks kääritamise teel toodete valmistamisel. Orgaaniliste polümeeride, sealhulgas ka erinevate plastmasside tootmiseks, kasutatakse samuti katalüsaatoreid.

Üks eriti olulisi katalüüsi rakendusi tööstuses on ammoniaagi tootmine õhulämmastikust ja vesinikust Haber-Boschi protsessi abil. Lämmastik on taimede kasvuks suures koguses vajalik element (makrotoitelement). Mulla lämmastikupuudus on tihti taimede kasvu piirav tegur. Mõned taimed on suutelised lisalämmastikku hankima. Putuktoidulised taimed võivad lämmastikku omandada ka teiste elusorganismide, näiteks putukate, püüdmisel. Põllumajanduses on kasulik liblikõieliste taimede (nagu hernes, uba, mesikas, ristik jt) võime tänu sümbioosile juuremügarates leiduvate mügarbakteritega õhulämmastikku taimedele kasutatavasse keemilisesse vormi siduda,

ent tänapäevase põllumajanduse seisukohalt ei ole see sageli piisav lahendus. 19. ja 20. sajandi vahetusel saadi 2/3 mineraalväetiste varudest Tšiili salpeetri varudest (naatriumnitraadist), mistõttu tundus maailma põllumajanduse tulevik tänu Tšiili salpeetri piiratud varudele ning kasvavale rahvaarvule tume. Seetõttu töötati pingsalt alternatiivide otsimisel õhulämmastikust väetiste tootmise võimaluse leidmiseks. Kuna lämmastik on keemiliselt väga väheaktiivne ja selle tugeva kolmiksideme lõhkumine on tüüpiliselt väga kõrgete aktivatsioonienergiatega, ei olnud tegemist sugugi lihtsa ülesandega. Eriti kriitiline oli muldade lämmastikupuudus Saksamaal, ent lämmastikku vajab ka Saksamaa sõjatööstus (lämmastik on oluline lõhkeainete koostiselement). Parimaks lahenduseks osutus saksa keemikute F. Haberi (kes oli muide ka üks esimesi keemiarelvade arendajaid) ja C. Boschi poolt välja töötatud protsess, milles kasutati kõrgeid rõhke ja erinevate promootoritega aktiveeritud raudkatalüsaatorit. Tänapäeval kulub Haberi protsessiks 3–5% toodetavast maagaasist ning see võimaldab toita vähemalt kolmandikku (või rohkemgi) inimkonnast, ehkki hiiglaslike koguste lämmastikväetiste kasutamine annab panuse ka tõsisesse keskkonnaprobleemidesse (nt veekogude eutrofeerumine).

Difusioon ja efusioon gaasides

Difusioon on ühe aine järk-järguline hajumine teises, **efusioon** on gaasi tungimine vaakumisse läbi väikese ava. Efusiooni- ja difusioonikiirused gaasides on pöördvõrdelised ruutjuurega gaasi molaarmassist (5.8). Kui osakese A molaarmass on M_A ja kiirus on v_A ning osakese B molaarmass M_B ja kiirus v_B , siis

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (5.8)$$

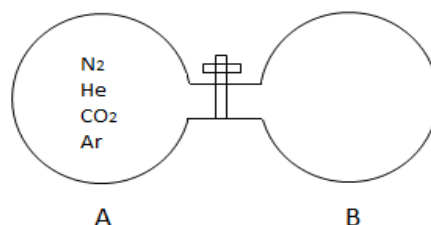
Gaasi efusioonikiirus on samas võrdeline ruutjuurega temperatuurist. Mõlema seose taga on fakt, et ideaalgaasi molekulide keskmised liikumiskiirused sõltuvad võrdeliselt ruutjuurega temperatuurist ning pöördvõrdeliselt ruutjuurega molaarmassist, mida on ka suhteliselt lihtne tuletada. Hetkel esitame selle seose siiski tõestuseta.

Näidisülesanne 6 (IJSO 2009)

Mahutis A on gaaside segu, mis koosneb võrdsest moolide hulgast järgmistest gaasidest: He, N₂, CO₂ ja Ar. Esialgu on mahutis B vaakuum. Milline on gaaside hulkade vahekord mahutis B pärast mahutitevahelise ventiili avamist enne tasakaalu saabumist? {Gaaside molekulmassid on: He = 4, N₂ = 28, CO₂ = 44, Ar = 40}

A. $n_{CO_2} > n_{N_2} > n_{He} > n_{Ar}$

B. $n_{Ar} > n_{He} > n_{CO_2} > n_{N_2}$



C. $n_{H_2} > n_{Ar} > n_{CO_2} > n_{N_2}$

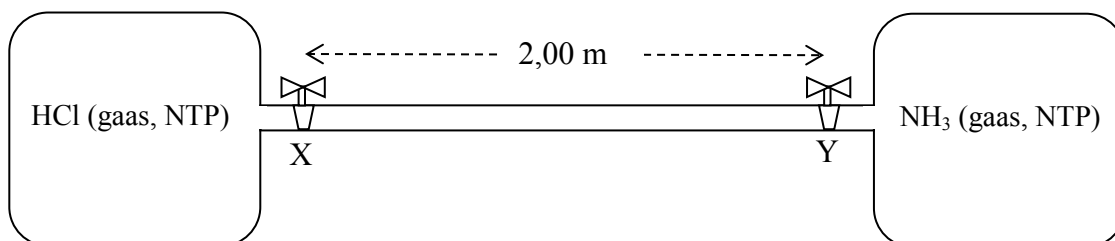
D. $n_{H_2} > n_{N_2} > n_{Ar} > n_{CO_2}$

Lahendus

Suurimad efusioonikiirused on väikseima molekulmassiga ühenditel, seega on õige vastus D.

Näidisülesanne 7 (IJSO 2013)

Klaastoru on mõlemast otsast ühendatud gaasimahutitega, millest üks sisaldab gaasilist HCl ja teine gaasilist NH₃ (mõlemad normaaltemperatuuril ja –rõhul (NTP)). X ja Y on kaks kraani, mida eraldab 2,00 m. Suletuna takistavad need kraanid gaasivoolu klaastorusesse.



Täheldati, et kui mõlemad kraanid olid üheaegselt avatud, siis ilmus klaastorusesse X ja Y vahele valge suits, esimesena punktis P. Punktist P oli kaugus kraanini X umbes

- A. 1,00 m B. 1,19 m C. 0,81 m D. 0,62 m

Lahendus

Valge suits on esialgu nähtav gaaside esimeses kokkupuutepunktis, eeldusel, et ainetevahelised reaktsioonikiirused on piisavalt suured ning reaktsioon toimub praktiliselt momentaalselt HCl ja NH₃ kokkusaamisel enne kontsentratsioonide ühtlustumist anumates. Sellisel puhul on valge suits nähtav kohas, mis on määratud difusioonikiirustega. Juba esmapilgul on ilmne, et kuna NH₃ molaarmass on väiksem, on ka selle difusioonikiirus suurem ja punkt P peab asuma seega lähemal kraanile X kui kraanile Y. Seega saab õige vastus olla kas C või D. Kumb neist tegelikult õige on, vajab aga arvutustega välja selgitamist. Kui HCl läbib kraanist suitsu tekkimise punktini P vahemaa x , siis NH₃ läbib vahemaa y .

$$x + y = 2,00 \text{ m}$$

Mõlema molekuli difusioonikiirused on pöördvõrdelised nende molaarmassidega. Seose (5.8) põhjal

$$\frac{v_{HCl}}{v_{NH_3}} = \sqrt{\frac{M_{NH_3}}{M_{HCl}}}$$

Kuna kokku saavad mõlemad gaasid võrdse ajavahemiku t järel, siis saab ajavahemiku t välja taandada ning teepikkus sõltub ainult kiirustest:

$$\frac{x}{y} = \frac{x}{2,00 - x} = \frac{v_{HCl}t}{v_{NH_3}t} = \sqrt{\frac{M_{NH_3}}{M_{HCl}}}$$

Võrrandi lahendamisel selgub, et $x \approx 0,81$ m ja õige on vastus C.

6. Tasakaalud keemias

Koostanud Jõrgen Metsik

Sisukord

Keemiline ja füüsikaline tasakaal	115
Keemiline tasakaal ja tasakaalukonstandi mõiste	116
<i>Näidisülesanne 1</i>	120
<i>Näidisülesanne 2</i>	120
<i>Lisamaterjal: entroopia, Gibbsi vabaenergia ja tasakaalukonstant</i>	121
Tehetd tasakaalukonstantidega	123
<i>Näidisülesanne 3</i>	125
Keemilise tasakaalu nihutamine ja Le Chatelier' printsiip	126
<i>Näidisülesanne 4</i>	129
Arvutused tasakaalukonstandi avaldist kasutades	129
<i>Näidisülesanne 5</i>	129
<i>Näidisülesanne 6 (IJSO 2013)</i>	131
<i>Näidisülesanne 7</i>	132

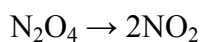
Keemiline ja füüsikaline tasakaal

Tasakaal on üks keskseid mõisteid keemias. **Keemiliseks tasakaaluks** nimetatakse olukorda, milles reageerivate ainete segu koostis enam antud tingimustes iseeneslikult reaktsiooni toimumise tõttu ei muutu. Keemiline tasakaal on seega stabiilseim olek, millesse keemiliste reaktsioonide kulgemise tulemusena saab vastavates tingimustes jõuda. Selline tasakaal ilmneb ka füüsikaliste protsesside puhul, näiteks anumasse viidud vedelikutilga kohal püstitub gaasifaasis piisavalt pika aja möödudes kindel tasakaaluline vedelikuauru kontsentratsioon. Faasidiagrammidel leiduvad jooned eri faaside vahel kujutavadki tingimusi, milles eri faasid on omavahel tasakaalus. Üks keemikute jaoks olulisemaid pigem füüsikalise tasakaalu alla kuuluvaid nähtusi esineb ainete lahustumisel tekkivas lahuse ning lahustumata aine faaside vahelises tasakaalus. Küllastunud lahuses omab lahustunud aine maksimaalset stabiilset kontsentratsiooni lahuses ja lahustunud aine on tasakaalus lahustumata jäänud ainega.

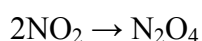
Anumasse jäänud vedelikutilga näite puhul väljuvad suurema kineetilise energiaga molekulid vedelikust gaasi vedeliku kohal. Ent kuna gaasifaasis paiknevad vedeliku molekulid põrkuvad ka vastu vedeliku pinda, siis läheb osa neist vedelikku tagasi. Mida suurem on vedeliku **aururõhk** vedeliku kohal, seda suurem on ka vedeliku molekulide kontsentratsioon gaasis (tuleta meelde ideaalgaasi olekuvõrrandit!) ning seda suurema kiirusega kulgeb molekulide tagasipöördumine aurust vedelikku. Kui auru vedelikuks kondenseerumise kiirus saab võrdseks molekulide aurustumiskiirusega, siis on vedeliku kohal olev aur küllastunud ja vedeliku aururõhk ning molekulide kontsentratsioon enam ajas ei muutu. Vedeliku kohal oleva gaaside segu puhul on vedeliku aururõhk vedelikuaurude osarõhk kogurõhust. Küllastatud aurõhu väärtus mingil temperatuuril on vedeliku **lenduvust** iseloomustav suurus, sest madalama aururõhuga ühendid aurustuvad kergemini. Kui vedeliku küllastatud aururõhk saab võrdseks välisrõhuga, läheb vedelik keema.

Keemiline tasakaal ja tasakaalukonstandi mõiste

Sarnaselt eelmisele näitele füüsikalisest tasakaalust toimub ka keemilise tasakaalu püstitumine. Sageli ei reageeri keemilise reaktsiooni lähteained täielikult saadusteks ning isegi reaktsiooni kulgemisel lõpmata kaua jääks reaktsioonisegusse ka lähteaineid. Sellisel juhul nimetatakse keemilist reaktsiooni **pöörduvaks**. Näiteks dilämmastiktetraoksiid laguneb kõrgemal temperatuuril lämmastikdioksiidiks.



Samas võib toimuda ka vastassuunaline protsess: lämmastikdioksiidi reaktsioon dilämmastiktetraoksiidiks.



Kui täita anum ainult dilämmastiktetraoksiidiga, hakkab selle kontsentratsioon kahanema alljärgneva kineetilise võrrandi kohaselt:

$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4)$$

Kuna reaktsiooni tulemusena tekib lämmastikdioksiid, hakkab toimuma ka vastupidine N_2O_4 tekkeprotsess kiirusega

$$v_2 = k_2 \cdot c^2(\text{NO}_2)$$

Mida suuremal määral on jõudnud toimuda N_2O_4 lagunemisreaktsioon, seda aeglasemaks see muutub, sest N_2O_4 molekule jääb reaktsiooni käigus üha vähemaks ning nende kontsentratsioon kahaneb. Kuna samal ajal NO_2 kontsentratsioon kasvab, muutub N_2O_4 tekkereaktsioon vastavalt eelpooltoodud võrrandile üha kiiremaks. Mingil hetkel muutub reaktsioonikiirus v_1 võrdseks reaktsioonikiirusega v_2 . Sellest hetkest alates enam keemiliste reaktsioonide kulgemine antud

tingimustes osakeste kontsentratsioonid ei mõjuta, sest iga laguneva N_2O_4 molekuli kohta tekib reaktsioonisegusse kahe reageeriva NO_2 molekuli tõttu uus N_2O_4 molekul. Kuna tasakaaluolekus

$$v_1 = v_2$$

siis

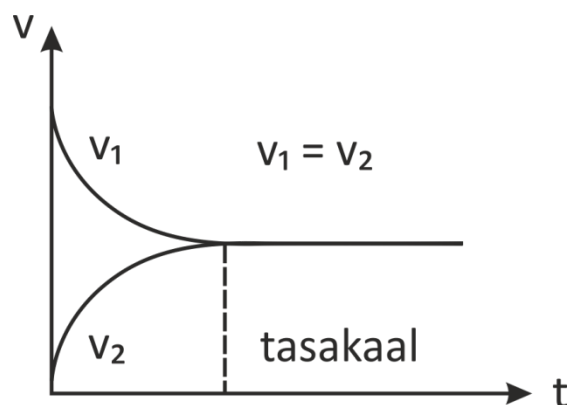
$$k_1 \cdot c(\text{N}_2\text{O}_4) = k_2 \cdot c^2(\text{NO}_2)$$

Selle võrrandi võib kirjutada kujul

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

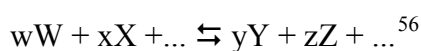
Seega määrab päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstantide jagatis (k_1/k_2) ainete kontsentratsioonide väärtused tasakaaluolekus. Päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruskonstantide jagatist nimetatakse **tasakaalukonstandiks K** . Tuleb siiski arvestada, et kuna kiiruskonstandid sõltuvad lisaks reageerivatele ainetele ka temperatuurist (lahuste puhul ka lahustist), siis on tasakaalukonstant tõeliselt konstantne ainult kindla konstantse temperatuuri (lahusti) korral. Tasakaalukonstant on üks keemia olulisimaid mõisteid, sest võimaldab ennustada ja arvutada reaktsioonisaaduste kontsentratsioone tasakaaluolekus. Paljud praktikas olulisi protsessid jõuavad aga kergesti tasakaaluni, sealhulgas näiteks ainete lahustumine, paljud reaktsioonid lahustes (nt hapete-aluste reaktsioonid) ja arvukad laboratoorsed ning tööstuskeemias kasutatavad ainete tootmisprotsessid.

Keemiline tasakaal püstitub piisava aja möödudes kõigi pöörduvate keemiliste reaktsioonide toimumise korral. Sageli on küll reaktsioonikiirused liiga aeglased, et reaktsioon jõuaks meid huvitava aja jooksul tasakaaluni või üldsegi arvestataval määral kulgeda. Kui aga reaktsioonikiirused on piisavalt suured, näeme pöörduva reaktsiooni puhul *joonisel 1* kujutatud olukorda, milles algselt võetud lähteainete reaktsiooni saadusteks kirjeldab kahanev reaktsioonikiirus v_1 ja saaduste vastassuunalist reaktsiooni lähteaineteks kasvav kiirus v_2 . Pöörduvad reaktsioonid saavad toimuda juhul, kui reaktsioonid viiakse läbi suletud süsteemis ja ained ei välju süsteemist ega sisene süsteemi. Kui aga mõni saadus reaktsiooni käigus pidevalt süsteemist väljub (näiteks lendab gaasiline saadus avatud anumast ära), siis jääb saaduste kontsentratsioon madalaks ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus ei lähene pärisuunalise reaktsiooni kiirusele, tasakaaluolek ei püstitu ning reaktsioon kulgeb **pöördumatult** ühes suunas. Juhul, kui tasakaalukonstant on äärmiselt suur, võib ka suletud anumal toimuda peaaegu mittepöörduv reaktsioon, sest lähteainet tasakaaluoleku saavutamise korral peaaegu ei ole. Tuleb meele pidada, et ka tõeliselt pöördumatute reaktsioonide toimumise korral n-ö üritavad ainete kontsentratsioonid reaktsiooni toimumise läbi kogu aeg läheneda kontsentratsioonideni tasakaaluolekus.



Joonis 1. Pöörduva protsessi päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruse muutus lõpeb piisava aja pärast alati tasakaalu saabumise tõttu.

Tasakaalukonstandi K võib suvalise tasakaaluolekus keemilise reaktsiooni



milles W , X , Y ja Z tähistavad aineid ning vastavad väiketähed reaktsioonivõrrandi kordajaid tasakaalustatud reaktsioonivõrrandis, välja kirjutada vastavate ainete molaarsete kontsentratsioonide $c(\text{aine})$ kaudu alljärgnevalt:

$$K_c = \frac{c^y(Y) \cdot c^z(Z) \dots}{c^w(W) \cdot c^x(X) \dots} \quad (6.1)$$

Väga sageli tähistatakse mingi aine tasakaalulist kontsentratsiooni lühiduse huvides lihtsalt selle aine valemi nurksulgudesse võtmisega. Sellisel kujul kirjutatuna oleks eelnev tasakaalukonstandi avaldis alljärgnev:

$$K_c = \frac{[Y]^y \cdot [Z]^z \dots}{[W]^w \cdot [X]^x \dots}$$

Avaldis (6.1) kehtib ka siis, kui reaktsioon on mitmeetapiline ja koosneb mitmetest osareaktsioonidest.

Tasakaalukonstandi leidmiseks tuleb:

- 1) saaduse kontsentratsioon astendada selle kordajaga reaktsioonivõrrandis ning korrutada kõigi teiste oma kordajaga astendatud saaduste kontsentratsioonidega;
- 2) lähteaine kontsentratsioon astendada selle kordajaga reaktsioonivõrrandis ning korrutada kõigi teiste oma kordajaga astendatud lähteainete kontsentratsioonidega;
- 3) jagada eelnevalt alapunktis 1) saadud saaduste korrutis alapunktis 2) saadud lähteainete korrutisega.

Kui K_c abil tähistatakse kontsentratsioonide järgi antud tasakaalukonstanti, siis reageerivate gaaside puhul kasutatakse tasakaalukonstandi avaldises sageli gaasi osarõhu järgi antud

⁵⁶ Sümbolit „ $\rightleftharpoons$ ” kasutatakse reaktsioonivõrrandis „ $\rightarrow$ ” või „ $=$ ” asemel rõhutamaks, et reaktsioon on tasakaaluolekus. Pöördumatu reaktsiooni puhul võib tarvitada sümbolit „ $\rightarrow$ ”, kuid sümbol „ $\rightarrow$ ” on üldisemalt kasutusel ka siis, kui reaktsioon ei ole veel tasakaaluni jõudnud või ei ole reaktsiooni tasakaaluni jõudmise küsimus antud juhul oluline.

tasakaalukonstanti K_p . Kuna ideaalgaasi osarõhk sõltub võrdeliselt gaasi kontsentratsioonist, on ideaalgaasi puhul konstantne ka võrrandile (6.1) analoogiline gaaside osarõhkude $p(\text{gaas})$ kaudu antud korutus (6.2):

$$K_p = \frac{p^y(Y) \cdot p^z(Z) \dots}{p^w(W) \cdot p^x(X) \dots} \quad (6.2)$$

Lahustes toimuvate reaktsioonide puhul osarõhkude abil antud tasakaalukonstanti K_p kasutada ei saa, ent gaasiliste ainetega toimuva reaktsiooni kohta saab kirjutada ka kontsentratsioonide järgi antud tasakaalukonstandi K_c .

Lisaks tasakaalukonstandile on kasutusel ka **reaktsioonijagatise Q** mõiste. Reaktsioonijagatise arvutamine toimub täpselt samamoodi nagu tasakaalukonstandi arvutamine, ainult reaktsioonijagatis on antud reaktsiooni kohta, mis ei ole parasjagu tasakaaluolekusse jõudnud. Seega, kui tasakaalukonstandil on kindlal temperatuuril kindel, tasakaalu saabumise ajahetkest ning reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonidest sõltumatu väärtus, siis reaktsioonijagatis arvutatakse kontsentratsioonide väärtusest enne tasakaaluoleku saabumist ja selle väärtus muutub igal ajahetkel ning iga kontsentratsioonide väärtuse muutusega.

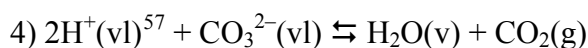
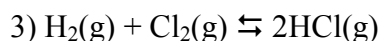
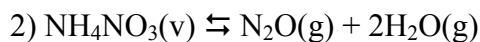
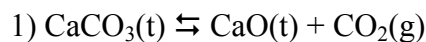
Rangelt võttes kirjeldab kontsentratsioonide abil antud tasakaalukonstant reaktsiooni päris täpselt ainult lõpmata lahjade lahuste või ideaalgaaside puhul. Termodünaamiline tasakaalukonstant K , mis kehtib kõigi kontsentratsioonide korral, on defineeritud reaktsioonis osalevate ainete aktiivsuste kaudu. Aktiivsused on omalaadsed ainete efektiivsed kontsentratsioonid, mis võtavad arvesse aineosakeste omavahelisi mõjusid. Aktiivsus on ühikuta suurus, mille arv väärtus on lahjade lahuste puhul ligikaudu võrdne molaarse kontsentratsiooniga. Ideaalgaaside puhul on aktiivsuse arv väärtus võrdne gaasi osarõhuga baarides. Kuna aktiivsuste arvutamine on aeganõudev ning suurendab arvutuste täpsust lahjade lahuste puhul, millega meie arvutustes üldiselt tegeleme, ainult veidi, siis kasutame me edaspidi lahuste keemilise tasakaalu ülesannetes alati molaarseid kontsentratsioone ning ei hakka aktiivsusi arvutama. Kuna aktiivsused on ühikuta suurused, siis on aktiivsuste põhjal antud tasakaalukonstant alati ühikuta suurus. Termodünaamilist, ühikuta tasakaalukonstanti saab ka logaritmida, mis on mõnikord arvutustes vajalik. Kirjanduses ja ülesannetes kasutatakse ka K_c ja K_p väärtusi, mis on ühikuga, mis võib tekitada segadust.

Tasakaalukonstandi avaldise kirjutamisel tuleb arvestada, et kui reaktsioonis on lahusti üks lähteaine või saadusaine, ei kirjutata lahusti kontsentratsiooni tasakaalukonstandi avaldise sisse. Kuna lahja lahuse puhul (ning tasakaaluarvutustes reeglina lahjade lahustega tegeletaksegi) muutub lahusti kontsentratsioon reaktsiooni tõttu väga vähe, siis on see praktiliselt konstantne ja kokkuleppeliselt juba tasakaalukonstandi väärtuse sisse arvestatud. Heterogeense reaktsiooni puhul tuleb aga arvestada, et puhta vedeliku ja puhta tahkise kontsentratsiooni ei kirjutata

tasakaalukonstandi avaldise sisse. Puhta vedeliku ja puhta tahkise kontsentratsioon reaalselt reaktsiooni käigus ei muutu ning on arvestatud tasakaalukonstandi enda väärtuse sees.

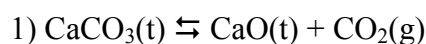
Näidisülesanne 1

Kirjuta järgmiste reaktsioonide tasakaalukonstandi avaldised, kasutades ainete kontsentratsioone:

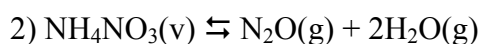


Lahendus

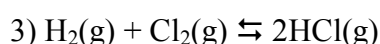
Puhaste vedelike, puhaste tahkiste ja lahusti kontsentratsioone ei ole vaja tasakaalukonstandi avaldiste kirjutamisel arvestada, seega:



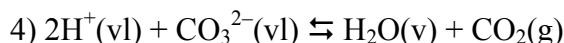
$$K_1 = [\text{CO}_2]$$



$$K_2 = [\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]^2$$



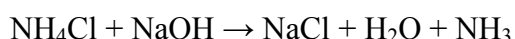
$$K_3 = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}$$



$$K_4 = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Näidisülesanne 2

Katseklaasis olevale NH_4Cl lahusele valatakse peale NaOH lahust. Hakkab toimub reaktsioon:



a) Kas keemiline tasakaal aja jooksul püstitub?

b) Kas reaktsioon on pöörduv või praktiliselt mittepöörduv?

Lahendus

a) Keemiline tasakaal ei püstitu, sest moodustub gaasiline aine NH_3 ning kuna katseklaas ei ole hermeetiliselt suletud, lendab ammoniaak tasapisi reaktsioonisegust ära (teisisõnu öeldes on katseklaas avatud süsteem, sest toimub reaktsioonis osalevate ainete liikumine keskkonda).

b) Kuna reaktsioon toimub gaasilise aine pideva eraldumisega reaktsioonisegu kohalt, on reaktsioon praktiliselt mittepöörduv.

⁵⁷ Selles reaktsioonis tähendab (vl) tähistus, et aine on lahustunud vees. Inglisekeelsetes võrrandites on vees lahustunud aine tähiseks (aq) (ingl *aqueous*).

Tasakaalukonstantide väärtused erinevad suurel määral. Leidub reaktsioone, mille tasakaalukonstant on lähedane ühele, ent ka reaktsioone, milles tasakaalukonstant on nullilähedane (nt suurusjärgus 10^{-100}) või ka äärmiselt suur (nt suurusjärgus 10^{100}). Kui tasakaalukonstant on väga suur, peab tasakaaluolekus saaduste kontsentratsioonide korrutis olema väga suur võrreldes lähteainete kontsentratsioonide korrutisega. Sellisel puhul toimub reaktsioon igal juhul praktiliselt pöördumatult saaduste tekke suunas. Väga suured tasakaalukonstandid on paljudel põlemisreaktsioonidel (nt $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ tasakaalukonstant temperatuuril 1000 K on $\sim 10^{93}$). Nullilähedase tasakaalukonstandiga reaktsioonid toimuvad praktikas iseeneslikult täielikult teises suunas kui reaktsioonivõrrandis näidatud: reaktsiooni $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ ei toimu CO_2 ja H_2O kokkusegamisel. Kui reaktsioonide tasakaalukonstandid äärmuslikult suuri või väikeseid väärtuseid ei oma, siis toimub tasakaaluolekus nii päri- kui ka vastassuunaline reaktsioon.

Tähelepanelikum lugeja võis märgata, et dilämmastiktetraoksiidi näites toodud tasakaalukonstandi tuletuskäiguga päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiiruste võrdsustumise abil on võimalik seletada ainult tasakaalu püstitumist ühes etapis toimuvate reaktsioonide jaoks, mille kineetiliste võrrandite kordajad vastavad reaktsioonivõrrandites toodud kordajatele, mitte aga tasakaalukonstandi üldist avaldist (6.1). Tõepoolest, dilämmastiktetraoksiidi lagunemisreaktsiooni kohta toodud tuletuskäik oli tasakaalu püstitumise põhjuseid demonstreeriv näide, ent mitte ammendav üldine keemilise tasakaalu tekke tõestus. Üldist tuletuskäiku me siin materjalis esitama ei hakka. Küll võib aga mainida, et põhimõtteliselt lähtub keemilise tasakaalu teke termodünaamika teisest seadusest ja reaktsiooni tasakaaluolekusse jõudmine toimub reageeriva süsteemi ja keskkonna entroopiate summa kasvu tõttu reaktsiooni käigus. Kuna nii eelpooltoodud keemilise tasakaalu kui ka füüsikaliste tasakaalude (faasidevahelised tasakaalud ja lahustumine) tekkepõhjused on samad, siis on nende eristamine lihtsalt nimetuse küsimus. Nii faasidevahelisi tasakaale, lahustumist kui ka keemilist tasakaalu saab kirjeldada sama matemaatika abil.

Lisamaterjal: entroopia, Gibbsi vabaenergia ja tasakaalukonstant

Keemilised reaktsioonid toimuvad seetõttu, et summaarne entroopia (st reaktsioonisegu ja seda ümbritseva keskkonna entroopiate summa valemis 4.2) kasvab keemilise reaktsiooni toimumise tõttu. Maksimaalsele keemilise reaktsiooni tõttu saavutatavale entroopiale vastab mingil konstantsel temperatuuril ja rõhul minimaalne Gibbsi vabaenergia, sest $\Delta G = -T\Delta S_u$ ning S_u saab reaktsiooni toimumise mõjul enne tasakaaluolekusse jõudmist ainult maksimumini kasvada (tasakaaluolekus S_u enam keemilise reaktsiooni tõttu ei muutu). Reaktsioonile annab spontaansuse ehk iseenesliku kulgemise suuna just Gibbsi vabaenergia kahanemine reaktsiooni käigus (ehk universumi entroopia kasv). See tähendab, et teades lähteainete ja saaduste Gibbsi vabaenergiad, saab täpselt määrata, millises suunas reaktsioon nende ainete kokkusegamisel kulgema hakkab.

Gibbsi vabaenergia absoluutsed väärtused ainete puhul ei ole olulised, sest olekufunktsioonina sõltub Gibbsi vabaenergia muutus ainult saaduste ja lähteainete vabaenergiate vahest ning Gibbsi vabaenergiad on võimalik liita ja lahutada täpselt samamoodi nagu entalpiaidki. Seetõttu on sarnaselt standardsetele tekkeentalpiaatele kasutusele võetud

ka standardsed Gibbsi tekkevabaenergiad ΔG_f° (1 mol stabiilseimas olekus aine moodustumisega stabiilsetest lihtainetest kaasnev Gibbsi vabaenergia muutus 1 bar rõhu juures). Nõnda saab nagu tekkeentalpiategi puhul reaktsiooniga kaasneva standardse Gibbsi vabaenergia muudu (ehk lihtsalt reaktsiooni standardse vabaenergia) ΔG° arvutada reaktsioonisaaduste tekkevabaenergiate summast lähteainete tekkevabaenergiate summa maha lahutamisel:

$$\Delta G^\circ = \sum n\Delta G_f^\circ(\text{saadused}) - \sum n\Delta G_f^\circ(\text{lähteained}) \quad (6.3)$$

See valem võimaldab leida suvalise reaktsiooni vabaenergia, kui on määratud ainete tekkevabaenergiad. Reaktsiooni standardne vabaenergia ΔG° on aga universaalse gaasikonstandi R ja absoluutse temperatuuri T kaudu otseselt seotud reaktsiooni termodünaamilise tasakaalukonstandiga K :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K \quad (6.4)$$

Seega, reaktsioonisaaduste ja lähteainete koguseid reaktsiooni tasakaaluolekus saab täpselt välja arvutada, kui teada ainete standardseid Gibbsi tekkevabaenergiad.

Samuti saab ΔG° abil määrata, millises suunas reaktsioon kulgeb. See tähendab, et kui on teada reaktsiooni ΔG° ja on välja kirjutatud reaktsioonivõrrand, siis saab leida kas kiiremini toimub päri- või vastassuunaline reaktsioon ning millisel reaktsioonivõrrandi poolel olevate ainete kontsentratsioon reaktsiooni käigus suureneb enne tasakaaluni jõudmist. Reaktsioonisegu koostise iseeneslik muutumine saaduste kasvu suunas on võimalik siis, kui kaasnev $\Delta G < 0$. Kui reaktsioonisegu on standardolekus ained (st osalevate ideaalgaasina käituvate gaasiliste ainete rõhud on 1 bar ning ainete kontsentratsioon lahuses on 1 M ideaalselt käituva lahuse eeldusel, kus lahustunud aine aktiivsus on võrdne ühega), siis $\Delta G = \Delta G^\circ$ ja reaktsiooni suuna määrab otseselt ΔG° märk sellel temperatuuril. Näiteks temperatuuril 298 K on reaktsiooni $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ $\Delta G^\circ = -142,0$ kJ. Seega kulgeb sellel temperatuuril vedela SO_3 ning 1 bar osarõhkudega gaasiliste SO_2 ja O_2 kokkuviiemisel reaktsioon SO_3 tekke suunas (kuna vastav $K = 7,8 \cdot 10^{24}$, siis vastassuunalist reaktsiooni antud tingimustes peaaegu ei toimu ja reaktsioon kulgeb praktiliselt pöördumatult saaduste moodustumise suunas). Samas, temperatuuril 298 K on reaktsiooni $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ $\Delta G^\circ = 4,7$ kJ. Seega kulgeb standardolekus ainete segu reaktsioon reaktsioonivõrrandis näidatule vastassuunas: saadusena tekib reaktsiooni käigus N_2O_4 , sest kahe NO_2 omavaheline reaktsioon on kiirem kui N_2O_4 lagunemine.

Ka juhul, kui ained ei ole standardolekus, saab reaktsiooni suuna suvalise reaktsioonisegu koostise juures määrata. Sellel juhul tuleb ΔG väärtus määrata alljärgneva võrrandi kohaselt, mille Q on reaktsioonijagatis:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q \quad (6.5)$$

Võrrand 6.4 on võrrandist 6.5 tuletatav: tasakaaluolekus oleva reaktsioonisegu jaoks on $\Delta G = 0$ ja $Q = K$, seega kehtibki võrrand 6.4. Kui on teada ainete kontsentratsioonid mingil reaktsiooni ajahetkel, saab välja arvutada ka Q sellel ajahetkel ning määrata sellega ΔG märgi ning reaktsiooni edasise kulgemise suuna (kuni tasakaaluoleku saavutamiseni). Kui:

- 1) $Q < K$, siis on ΔG võrrandi (6.5) põhjal negatiivne ning reaktsioon kulgeb iseeneslikult saaduste moodustumise suunas (kiirem on pärisuunaline reaktsioon);
- 2) kui $Q = K$, siis on ΔG null ja reaktsioon tasakaaluolekus;
- 3) kui $Q > K$, siis on ΔG positiivne ja iseeneslikult toimub lähteainete teke saadustest (kiirem on vastassuunaline reaktsioon).

Kui reaktsiooni $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ puhul on SO_2 ja O_2 osarõhud väga madalad võrreldes SO_3 osarõhuga, siis kaasneb sellega ka ülisuur Q , mis võiks põhimõtteliselt madalate gaaside osarõhkude juures reaktsiooni teises suunas (st SO_3 lagunemise suunas) tööle panna. Selleks peab olema Q väärtus suurem kui tasakaalukonstant $7,8 \cdot 10^{24}$, mille saavutamiseks peavad SO_2 ja O_2 osarõhud olema tõepoolest äärmiselt madalad ja reaktsioon toimub temperatuuril 298 K peaaegu kõigi kontsentratsioonide puhul ikkagi SO_3 moodustumise suunas. Samas $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ reaktsiooni ΔG° on

ainult kergelt positiivne (vastav $K = 0,15$) ja NO_2 osarõhu langetamisega või N_2O_4 osarõhu tõstmisega standardoleku suhtes oleks lihtne saavutada $Q < K$ ning panna reaktsioon seega eelistatult pärisuunas (st NO_2 tekke suunas) kulgema.

Gibbsi vabaenergia võimaldab siduda fundamentaalseid termodünaamilised suurusi nagu reaktsioonientalpiat ning reaktsioonisegu entroopia muutust reaktsiooni iseenesliku suunaga ning reaktsioonisegu koostisega. Kuna

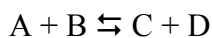
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

siis on ilmne, et 1) negatiivsed reaktsioonientalpia väärtused soodustavad reaktsiooni pärisuunalist kulgemist; 2) positiivne reageerivate ainete süsteemi entroopiamuut soodustab reaktsiooni pärisuunalist kulgemist; 3) kõrgemal temperatuuril on reageerivate ainete süsteemi entroopiamuut reaktsiooni suuna määramisel suhteliselt olulisem kui entalpiamuut. Sellest on võimalik teha üllatavalt palju kasulikke järeldusi. Näiteks gaasiliste ainete hulga kasvu puhul reaktsiooni käigus on tänu gaasiliste ainete suurele entroopiale ΔS positiivne. Seetõttu toimuvad ainete lagunemisreaktsioonid (mida iseloomustab üldiselt gaaside eraldumine) eelistatult kõrgematel temperatuuridel, ent madalamatel temperatuuridel domineerivad ainete ühinemisreaktsioonid. Tüüpilised orgaaniliste ainete põlemisreaktsioonid, mille puhul ΔS on positiivne (gaaside hulk kasvab) ja ΔH negatiivne (energia eraldub), toimuvad eelistatult kõigil temperatuuridel saaduste moodustumise suunas. Paraku, küünal ei sütti iseeneslikult toatemperatuuril põlema: reaktsiooni toimumise termodünaamiliselt eelistatud suund ei määra reaktsiooni kiirust. Selleks, et teada reaktsiooni reaalset toimumist, tuleb arvestada nii reaktsiooni (ja võimalike kõrvalreaktsioonide) termodünaamika poolt määratud suunda (ΔG väärtust) kui ka reaktsiooni(de) kiirust (aktivatsioonibarjääri kõrgust). Reaktsiooni kiirust ei ole paraku nii lihtne leida kui teadaoleva ΔG°_f väärtusega ainete reaktsiooni tasakaalukonstanti, mida saab tabeliandmete põhjal arvutada, vaid see vajab eksperimentaalset lähenemist.

Tehted tasakaalukonstantidega

Kui reaktsioone mingi kordajaga korrutada või jagada ning omavahel liita ja lahutada, siis milliseid tehteid tuleb teha nende reaktsioonide tasakaalukonstantidega, et saada otsitava reaktsiooni tasakaalukonstanti?

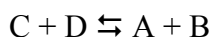
Reaktsioonivõrrandi poolte muutmisel (st selle kirjutamisel pöördreaktsioonina) tuleb pöördreaktsiooni tasakaalukonstandi saamiseks võtta tasakaalukonstandist pöördväärtus. Kui reaktsiooni



mille puhul

$$K_1 = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

asemel käsitleda pöördreaktsiooni



mille puhul

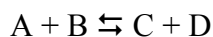
$$K_{-1} = \frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\text{C}][\text{D}]}$$

siis on ilmne, et

$$\frac{1}{K_1} = \frac{1}{\frac{[C][D]}{[A][B]}} = \frac{[A][B]}{[C][D]} = K_{-1} \quad (6.6)$$

Reaktsioonivõrrandite liitmisel tuleb saadud summaarse reaktsiooni tasakaalukonstandi saamiseks tasakaalukonstandid korrutada.⁵⁸ Ka selle põhjust on lihtne näite abil demonstreerida.

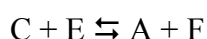
Liidame reaktsioonile



mille puhul

$$K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

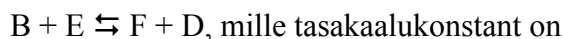
reaktsiooni



mille puhul

$$K_2 = \frac{[A][F]}{[C][E]}$$

Tulemuseks saame reaktsiooni

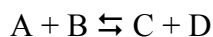


$$K_3 = \frac{[F][D]}{[B][E]}$$

Kuna tasakaalukonstantide K_1 ja K_2 avaldiste korrutamisel taanduvad A ja C kontsentratsioonid välja, on nende tulemuseks K_3 avaldis:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{[A][F]}{[C][E]} = \frac{[F][D]}{[B][E]} = K_3 \quad (6.7)$$

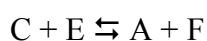
Ühest reaktsioonivõrrandist teise võrrandi lahutamisel tuleb esimese võrrandi tasakaalukonstant jagada teise võrrandi tasakaalukonstandiga. Nagu me juba reaktsioonientalpia osas nägime, on reaktsioonivõrrandi lahutamine sama, mis pöördreaktsiooni võrrandi liitmine, seetõttu see reegel kehtibki. Demonstreerides seda näitega, siis reaktsioonist



mille puhul

$$K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

reaktsiooni

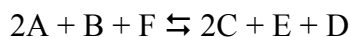


mille puhul

⁵⁸ Üks levinumaid vigu, mida siinkohal teha tahetakse, on neid korrutamise asemel hoopis liita nagu reaktsioonientalpiaid.

$$K_2 = \frac{[A][F]}{[C][E]}$$

maha lahutamisel saame reaktsiooni



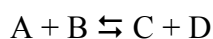
tasakaalukonstandiga

$$K_3' = \frac{[C]^2[E][D]}{[A]^2[B][F]}$$

Sama tasakaalukonstandi saamiseks tuleb K_1 ja K_2 jagada:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{[A][F]}{[C][E]} = \frac{[C]^2[E][D]}{[A]^2[B][F]} = K_3' \quad (6.8)$$

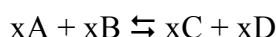
Reaktsioonivõrrandi korrutamisel mingi kordajaga tuleb reaktsiooni tasakaalukonstant sama kordajaga astendada. Selle demonstreerimiseks korrutame võrrandi



mille puhul

$$K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

suvalise kordajaga x



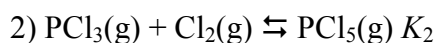
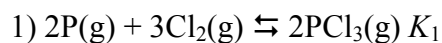
$$K_1' = \frac{[C]^x[D]^x}{[A]^x[B]^x}$$

Kuna K_1 avaldise astendamisel sama kordajaga saame me K_1' avaldise, see reegel kehtibki:

$$(K_1)^x = \left(\frac{[C][D]}{[A][B]} \right)^x = \frac{[C]^x[D]^x}{[A]^x[B]^x} = K_1' \quad (6.9)$$

Näidisülesanne 3

On antud järgnevad reaktsioonid, millele vastavad toodud tasakaalukonstandid:



Kuidas arvutada K_1 ja K_2 kaudu reaktsiooni $2P(g) + 5Cl_2(g) \rightleftharpoons 2PCl_5(g)$ tasakaalukonstant K_3 ?

Lahendus

Kui liita esimesele reaktsioonivõrrandile kahega korrutatud teine reaktsioonivõrrand, saame otsitava reaktsiooni võrrandi. Seega avaldub otsitava reaktsiooni tasakaalukonstant eelpoolkirjeldatud reeglite põhjal kui:

$$K_3 = K_1 \cdot (K_2)^2$$

Keemilise tasakaalu nihutamine ja Le Chatelier' printsiip

Keemilise reaktsiooni tasakaal on dünaamiline: keemilised tasakaalud on tingitud päri- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiiruste, mis tasakaalu säilitamiseks kogu aeg toimuvad, võrdsusest. Kui muuta mingi välisteguri abil ühes suunas toimuva reaktsiooni kiirust rohkem kui vastassuunas toimuva reaktsiooni kiirust, siis rikub see senise tasakaalu. Aja jooksul muutub ka vastassuunalise reaktsiooni kiirus, sest pärisuunalise reaktsiooni kiiruse muutus põhjustab tekkivate ainete kontsentratsioonide muutuse. Sellist tasakaalu häirimist ning sellega kaasnevat kontsentratsioonide muutust nimetatakse **tasakaalu nihutamiseks**. Piisavalt pika aja pärast reaktsioonide kiirused võrdsustuvad ja saabub uus tasakaaluolek.

Aktivatsioonibarjääri kõrgus ei mõjuta keemilise reaktsiooni tasakaaluolekut ning seega ei saa keemilise reaktsiooni tasakaalu mõjutada ainult katalüsaatori lisamisega! Katalüsaator kiirendab korraga nii päri- kui ka vastassuunalist reaktsiooni, kiirendades keemilise tasakaalu saabumist, ent ei suuda mõjutada kontsentratsioone tasakaaluolekus. Keemilise tasakaalu olekut ei määra aktivatsioonibarjääri kõrgus reaktsiooni energiadiagrammil, vaid alg- ja lõppoleku vahe. Kui anda süsteemi aga ka lisaenergiat näiteks õige energiaga valguskvantide kujul, siis saab sobivate katalüsaatorite kaasabil toimuma panna paljud reaktsioonid, mis iseeneslikult toimuks teises suunas. Sellel põhineb näiteks vee lagunemine hapnikuks ja vesinikuks valguskvantide ning fotokatalüsaatorina toimivate ühendite kaasabil, mis on oluline etapp fotosünteesis. Vee sünteetiliste fotokatalüsaatorite ja päikesevalguse abil lagundamine on samuti teostatav ning võiks leevendada inimkonna energiaprobleeme, ent majanduslikult toimivate lahendusteni, milles fotokatalüsaatorid on nii kõrge efektiivsuse ja stabiilsuse kui ka madala hinnaga, ei ole paraku veel jõutud. Ideaalse fotokatalüsaatori olemasolul oleks aga kütust toota väga lihtne: ainult lisa katalüsaatoripuru päikesevalguse käes olevasse vette ja vesiniku/hapniku segu eraldub! Vett saab lagundada ka elektrolüüsiks nimetatava protsessi abil (mida käsitleme hiljem) elektrivoolust saadavat energiat kasutades.

Keemilise reaktsiooni tasakaalu on võimalik nihutada lähteainete või saaduste sisalduse muutmisega reaktsioonikeskkonnas. Kui lisada lähteaineid tasakaaluolekus olevale segule, siis muutub pärisuunalise reaktsiooni kiirus suuremaks kui vastassuunalise reaktsiooni kiirus ja saaduste kontsentratsioon hakkab seetõttu kasvama, kuni saavutatakse uus tasakaal. Lähteainete eemaldamisel on muidugi vastupidine efekt ja tasakaal nihkub lähteainete tekke suunas. Kui eemaldada saaduseid reaktsioonisegust, siis muutub jällegi pärisuunalise reaktsiooni kiirus vastassuunalise reaktsiooni kiirusest suuremaks ning saadusi tekib rohkem juurde ehk tasakaalu nihutatakse saaduste tekke suunas. Kui lisada saaduseid reaktsioonisegule, nihkub tasakaal lähteainete tekke suunas.

Kuna rõhk on võrdeline kontsentratsiooniga, siis nihutab konkreetse aine osarõhu muutmine reaktsiooni tasakaalu analoogiliselt selle aine kontsentratsiooni muutmisega. Reaktsioonisegu ruumala mõju reaktsiooni tasakaalule sõltub aga reaktsioonis osalevate gaasiliste ainete hulgast. Näiteks reaktsioonis $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ on saadustena kaks mooli gaasilist ainet ning lähteainena üks mool gaasilist ainet. Reaktsiooni tasakaalukonstandi avaldis rõhu järgi on:

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

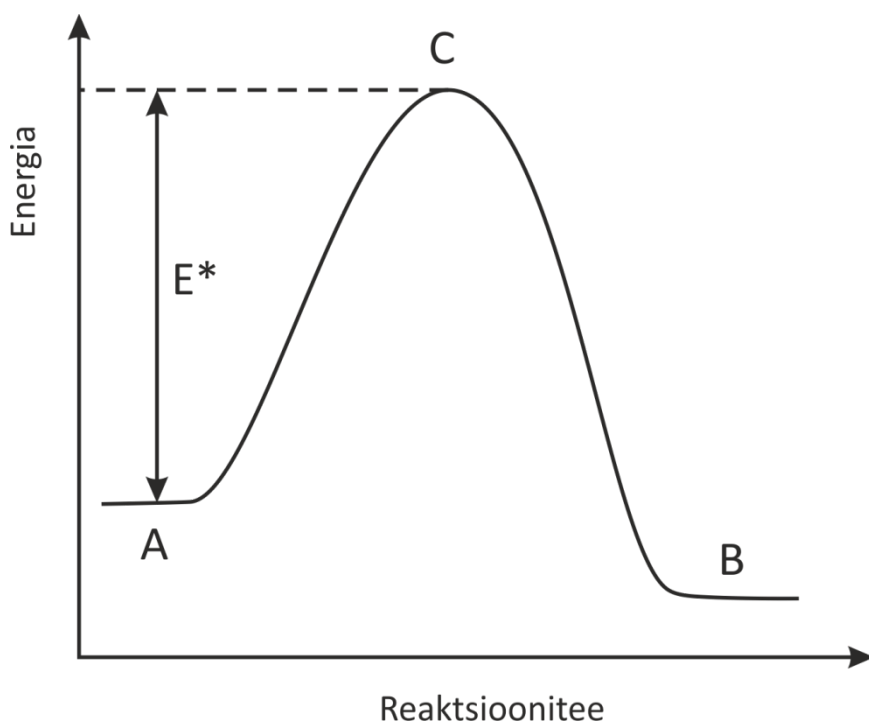
Kui reaktsioonianuma ruumala vähendamiseks x korda kaasneva kogurõhu kasvuga kasvavad nii NO_2 kui ka N_2O_4 kontsentratsioonid x korda, kasvavad ka NO_2 ja N_2O_4 osarõhud vastavalt seosele $p_i = c_i RT$ x korda. Ent kuna saaduse osarõhk on ruutu võetud, kasvab korrutis $p^2(\text{NO}_2)$ x^2 korda ja $p(\text{N}_2\text{O}_4)$ ainult x korda, mistõttu reaktsiooni tasakaal nihkub uue tasakaalu saavutamiseks lähteaine N_2O_4 kontsentratsiooni ja osarõhu kasvu suunas.

$$\frac{p_1^2(\text{NO}_2)}{p_1(\text{N}_2\text{O}_4)} < \frac{(x \cdot p_1)^2(\text{NO}_2)}{x \cdot p_1(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{x^2 \cdot p_1^2(\text{NO}_2)}{x \cdot p_1(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{x \cdot p_1^2(\text{NO}_2)}{p_1(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

Uues tasakaaluolekus on N_2O_4 osarõhk kasvanud x korda, et reaktsioonijagatis oleks jällegi võrdseks saanud antud temperatuuril kehtiva K_p väärtusega. Kui rõhku alandada x korda, nihkub reaktsiooni tasakaal analoogilise arutluskäigu tõttu NO_2 kontsentratsiooni ja osarõhu kasvu suunas. See näide illustreerib üldist reeglit: kogurõhu muutmine reaktsioonianuma ruumala muutmisel nihutab reaktsiooni tasakaalu 1) rõhu tõstmisel sellesse reaktsiooni suunda, kus on väiksem gaasiliste ainete moolide arv ja 2) rõhu alandamisel sellesse reaktsiooni suunda, kus on suurem gaasiliste ainete moolide arv. Kui gaasiliste ainete hulk reaktsioonis ei muutu või reaktsioonis ei osale gaasilisi aineid, siis rõhu muutmine reaktsiooni tasakaalu oluliselt ei mõjuta. Samuti ei mõjuta reaktsiooni tasakaalu inertse (mittereageeriva) gaasi lisamine/eemaldamine, sest see ei muuda reageerivate gaaside osarõhke.

Temperatuur mõjutab samuti reaktsiooni tasakaaluolekut. Üks viis selle mõistmiseks on ette kujutada reaktsiooni energiadiagrammi *joonisel 2*, milles y-teljel kujutatud energia on entalpia. Nimelt, energiadiagrammi „sügavamast miinimumist” (*joonisel 2 B*) on reaktsiooni kulgemiseks ületamist vajav aktivatsioonibarjäär alati reaktsioonis eralduva energia (olekute A ja B vahe) võrra kõrgem. Seega on aktivatsioonienergia E^*_2 reaktsioonil madalamast olekust B kõrgemasse olekusse A alati suurem kui vastupidise reaktsiooni (olekust A olekusse B) aktivatsioonienergia E^*_1 . Kuna suurema aktivatsioonienergiaga reaktsioonide kiirus sõltub temperatuurist rohkem kui väiksema aktivatsioonienergiaga reaktsioonide kiirus (mõtles selle peale, et kui $E^* = 0$, ei sõltu reaktsioonikiirus temperatuurist üldsegi!) siis kasvab temperatuuri tõusmisel reaktsioonikiirus olekust B olekusse A kiiremini kui reaktsioonikiirus olekust A olekusse B. Seega, kui vaadeldav reaktsioon on eksotermiline (olekust A olekusse B), siis temperatuuri tõstmisel nihkub reaktsiooni

tasakaal lähteainete (A) tekke suunas. Kui vaadeldav reaktsioon on endotermiline (olekust B olekusse A), siis nihkub reaktsiooni tasakaal temperatuuri tõstmisel saaduste (A) tekke suunas. Üldjoontes nihkub tasakaal temperatuuri tõstmisel alati kõrgema energiavaruga ainete (A) tekke suunas. Temperatuuri langetamisel nihkub reaktsiooni tasakaal aga alati madalama energiavaruga ainete (olek B) tekke suunas (ehk eksotermilise reaktsiooni puhul saaduste ning endotermilise reaktsiooni puhul lähteainete suunas). Erinevalt kontsentratsioonide ja rõhkude mõjust, mille muutmisel jääb tasakaalukonstant konstantseks, mõjutab temperatuuri muutmine tasakaalukonstandi enda väärtust.



Joonis 2. Reaktsiooni energiadiagramm

Eelpoolmainitud reeglid on lühidalt kokku võetavad prantsuse keemiku H. Le Chatelier' poolt sõnastatud printsiipi. **Le Chatelier' printsiip** väidab, et kui dünaamilises tasakaalus olevat süsteemi mõjutada, siis püüab süsteem kohaneda, vähendades muutuse mõju tasakaalu nihutamisele selle protsessi suunas, mis toimib vastupidiselt tekitatud muutusele. Le Chatelier' printsiip ei seleta iseenesest, miks tasakaalu nihkumine sellistes olukordades toimub, mistõttu üritasingi eelnevas alapeatüki osas tasakaalu nihkumise põhjuseid näidetega demonstreerida. Kuid Le Chatelier' printsiip on väga kasulik reaktsiooni tasakaalu nihutamise reeglite meelde jätmiseks. Kui tõsta saaduse kontsentratsiooni, siis vähendab välise muutuse mõju suurema hulga lähteainete teke. Kui tõsta aga lähteaine kontsentratsiooni, siis vähendab mõju suurema hulga saaduste teke. Kogurõhu tõstmine ruumala vähendamise teel nihutab reaktsiooni tasakaalu sellele reaktsioonivõrrandi poolele, kus on vähem gaasilisi aineid ning vastavalt kogurõhu alandamine jällegi suurema hulga gaasiliste ainete reaktsioonivõrrandi poolele. Temperatuuri tõstmine nihutab tasakaalu endotermilise reaktsiooni kulgemise poole, milles neeldub soojust, temperatuuri

alandamine aga jällegi soojuse eraldumisega kulgeva reaktsiooni saaduste suunas. Le Chatelier' printsiibi mäletamine aitab tunda neid üldisi trende ilma neid iga kord tuletamata või kõiki neid eraldi meelde jätmata.

Näidisülesanne 4

Ammoniaagi tootmine on oluline protsess lämmastiku keemiliseks sidumiseks. Ammoniaaki toodetakse järgmise võrrandi järgi:



Kuidas saada rohkem ammoniaaki?

Lahendus

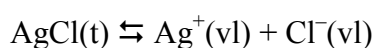
Vastavalt Le Chatelier' printsiibile nihutab reaktsioonitasakaalu saaduste tekke suunas saaduse kontsentratsiooni vähendamine lähteainete kontsentratsiooni suhtes. Seetõttu on suurema hulga saaduse saamiseks võimalik pidevalt ammoniaaki reaktsioonikeskkonnast eemaldada. Reaktsioonivõrrandi paremal (ehk saaduse) poolel on vähem gaasilisi aineid kui vasakul (lähteainete) poolel. Seega nihutab rõhu tõstmine reaktsioonitasakaalu saaduste tekke suunas ja aitab kätte saada rohkem ammoniaaki. Praktikas viiakse reaktsiooni läbi üsna kõrgetel rõhkudel (kuni mitusada baari). Reaktsioon on eksotermiline, mistõttu suurendab temperatuuri alandamine saaduste teket. Seetõttu on vaja suurema hulga ammoniaagi kättesaamiseks reaktsiooni läbi viia võimalikult madalal temperatuuril. Tegelikult ei saa temperatuuri muidugi liiga madalaks ajada, sest see muudaks reaktsiooni väga aeglaseks. Kompromissina kasutatakse praktikas temperatuure 300–500 °C.

Arvutused tasakaalukonstandi avaldist kasutades

Sageli on ülesannete lahendamisel vaja arvutada ainete kontsentratsioone reaktsiooni tasakaaluolekus. Seda tehakse tasakaalukonstandi avaldise abil. Vähemkogenud ülesannete lahendajatele on kõige mugavam viis selliste ülesannete lahendamiseks koostada **tasakaalutabel**. Tasakaalutabeli koostamiseks pannakse kirja ainete algkontsentratsioonid, kontsentratsioonide muutused kuni tasakaaluoleku saavutamiseni väljendatuna tundmatu suuruse x kaudu ja vastavad kontsentratsioonid tasakaaluolekus (gaaside puhul võivad need olla ka osarõhud).

Näidisülesanne 5

Hõbekloriid lahustub vees väga vähe, ent siiski arvestatavas koguses. Hõbekloriidi lahustumist kirjeldab järgmine võrrand:



millele vastab lahustuvuskorrutis $K_{sp} = 1,77 \cdot 10^{-10}$ (lahustuvuskorrutiseks nimetatakse lahustumise tasakaalukonstanti).

a) Kui suur on Ag^+ ionide kontsentratsioon AgCl küllastatud lahuses, mis moodustub AgCl lahustumisel puhtas vees?

b) Kui suur on Ag^+ ionide kontsentratsioon AgCl küllastatud lahuses, mis moodustub AgCl lahustamisel 0,10 M NaCl lahuses?

Lahendus

a) Kuna AgCl on tahke aine, on tasakaalukonstandi avaldis järgmine:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Alguses, hõbekloriidi viimisel puhtasse vette, ei ole vees peaaegu ühtegi hõbeda või kloriidiooni. Lahustumise käigus eraldub vette x mol/l kohta Ag^+ ioone. Vastavalt lahustumise võrrandile peab ka Cl^- ioone eralduma vette x mol/l. Tasakaalutabelina saab seda kirjeldada alljärgnevalt.

Ioon	Ag^+	Cl^-
Algkontsentratsioon (M)	0	0
Kontsentratsioonimuutus (M)	x	x
Lõppkontsentratsioon (M)	x	x

Seega

$$K_{sp} = x^2$$

$$[\text{Ag}^+] = x = \sqrt{K_{sp}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{1,77 \cdot 10^{-10}} \approx 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

b) Koostame sarnaselt eelmisele juhule tasakaalutabeli. Erinevalt eelmisest juhust, on Cl^- algkontsentratsioon märkimisväärne 0,10 mol/l, ent Ag^+ algkontsentratsioon on 0. Lahustumise käigus siseneb lahusesse ikkagi võrdne arv Ag^+ ja Cl^- ioone, mistõttu lisandub mõlemaid ioone lahustumise tõttu x mol/l. Lõppkontsentratsioonid on algkontsentratsioonide ja kontsentratsioonimuutuse summa.

Ioon	Ag^+	Cl^-
Algkontsentratsioon (M)	0	0,10
Kontsentratsioonimuutus (M)	x	x
Lõppkontsentratsioon (M)	x	$0,10 + x$

Seega

$$K_{sp} = x \cdot (0,10 + x) = 0,10x + x^2$$

Keemiaülesannete lahendamine on aga suurel määral õigete lihtsustuste tegemise oskus ja antud juhul saab õige vastuse kätte ka ruutvõrrandit lahendamata, sest $x \ll 0,10 \text{ M}$ ja seega $0,10 \text{ M} + x \approx 0,10 \text{ M}$:

$$K_{sp} \approx 0,1x$$

$$[\text{Ag}^+] = x \approx \frac{K_{sp}}{0,10} = \frac{1,77 \cdot 10^{-10}}{0,10} = 1,77 \cdot 10^{-9} \text{ M} \approx 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Üldiselt võib sellist lihtsustust kasutada, kui kontsentratsioonimuutus x on väiksem kui 5% alghkontsentratsioonist. Antud juhul on see reegel kindlasti täidetud. Nimelt, Cl^- ionide algelt suurem hulk reaktsioonisegus tähendab kindlasti, et AgCl lahustuvus NaCl lahuses on väiksem kui puhtas vees, sest Cl^- on saaduste hulgas ja tasakaalukonstandi väärtuse konstantsuse säilitamiseks peab $[\text{Ag}^+]$ ja samas ka x olema väiksem kui puhta vee korral. Kuna puhta vee korral on $x = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, mis on juba omakorda ainult 0,013% kontsentratsioonist 0,10 M, on selline lihtsustus kindlasti õigustatud ja täpsema arvutusega ei ole põhjust tegeleda. Kontrolli mõttes võib siiski panna saadud x väärtused täpsesse võrrandisse ja vaadata, kas need annavad hea täpsusega tasakaalukonstandi väärtuse:

$$1,77 \cdot 10^{-9} \cdot (0,10 + 1,77 \cdot 10^{-9}) = 1,77000003 \dots \cdot 10^{-10}$$

Kuna saadud tasakaalukonstandi väärtus omab etteantud tasakaalukonstandi väärtusega võrreldes erinevust alles kaheksandas komakohas, mis on mitmeid suurusjärke väiksem erinevus kui esialgse tasakaalukonstandi täpsus, on lihtsustus $0,10 \text{ M} + x \approx 0,10 \text{ M}$ õigustatud. Üldiselt tasub sellistes tasakaalukonstandi väärtuse põhjal kontsentratsioonide arvutamisele põhinevates ülesannetes: 1) aja kokkuhoiu ja hooletusvigade vähendamise huvides üritada lihtsustuste kasutamisega vältida keerukamate täpsete võrrandite lahendamist; 2) kontrollida lihtsustuste õigsust saadud kontsentratsioonide täpsesse võrrandisse asetamisega ning tulemusena arvutatud K võrdlemisega etteantud K väärtusega; 3) kui lihtsustuse kasutamisega K väärtusesse tekkiv viga on väiksem kui mõned protsendid, siis jääda lihtsustuse teel saadud vastusega rahule, ent kui viga on suurem, siis lahendada täpne võrrand.

Selle ülesande arvutus põhjendab väga üldist ainete lahustuvust puudutavat reeglit. Nimelt väheneb iooniliste ainete lahustuvus siis, kui lisada lahusesse iooni, mis ioonilise aine lahustumise käigus lahusesse läheb. Seda nimetatakse **ühise iooni efektiks**.

Näidisülesanne 6 (IJSO 2013)

PbBr_2 lahustuvuskorrutis on $K_{sp} = 6,3 \times 10^{-6}$ toatemperatuuril. Kui 50 ml 0,02 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ segatakse 50 ml 0,01 M CaBr_2 -ga, siis

- A. PbBr_2 sadeneb ja liias Br^- jääb lahusesse.
- B. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sadeneb.
- C. PbBr_2 sadeneb ja liias Pb^{2+} jääb lahusesse.
- D. sadet ei moodustu.

Lahendus

Plii(II)nitraadi ja kaltsiumbromiidi kokkuvalamisel võib sadeneda üsna väikese lahustuvusega plii(II)bromiid. Selle ülesande lahendamiseks tuleb määrata, kas $[\text{Pb}^{2+}]$ ja $[\text{Br}^-]$ on keemilise tasakaaluni tahke PbBr_2 faasiga jõudmiseks piisavalt kõrged. Selleks arvutame PbBr_2 lahustumise ($\text{PbBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$) jaoks reaktsioonijagatise Q :

$$Q = [\text{Pb}^{2+}][\text{Br}^-]^2 = \left[\frac{0,02}{2}\right]\left[\frac{0,01}{2}\right]^2 = 2,5 \cdot 10^{-7}$$

Kahega tuli algsed kontsentratsioonid jagada seetõttu, et lahuste kokkusegamisel suurenes ruumala, milles iga ioon viibida saab, kaks korda. Kuna Q väärtus on tasakaalukonstandi (mis on selles ülesandes lahustuvuskorrutis K_{sp}) väärtusest väiksem, tähendab see, et Pb^{2+} ja Br^- kontsentratsioonide korrutis ei ole PbBr_2 sadenemiseks piisavalt suur ja õige on vastus D. Kui Q on suurem kui tasakaalukonstandi väärtus, siis toimub reaktsioon iseeneslikult lähteainete (ehk antud juhul PbBr_2) tekke suunas, sest ainult saaduste kontsentratsioonide vähenemise korral jõuaksid kontsentratsioonid tasakaalukonstandile vastavate väärtusteni. Kui aga Q väärtus on väiksem kui tasakaalukonstandi väärtus, siis toimub reaktsioon saaduste tekke suunas, sest ainult saaduste kontsentratsioonide kasvu korral muutuks Q piisavalt suureks, et saada võrdseks tasakaalukonstandiga (mis ongi tasakaalu tekke tingimus).⁵⁹ Kuna siinsel juhul on saaduseks Pb^{2+} ja Br^- ioonid ning Q väärtus on väiksem kui tasakaalukonstandi väärtus, on PbBr_2 antud tingimustes lahustuv ning ei sadene.

Näidisülesanne 7

Temperatuuril 500 K on vesinikjodiidi tekkereaktsiooni $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ $K_p = 160$. Kui reaktsioonianum ruumalaga 10,0 l täideti temperatuuril 21 °C ja rõhul 102 000 Pa gaasilise vesinikjodiidiga, anum suleti ja temperatuur tõsteti väärtuseni 500 K, siis milliseks osutusid reageerivate ainete osarõhud tasakaaluolekus?

Lahendus

Tasakaalutabeli koostamise lihtsuse huvides eeldame, et saame ilma eelneva reaktsioonita tõsta temperatuuri 500 K juurde. See ei ole realistlik, ent annab korrektse tulemuse, sest reaktsiooni lõpptasakaalu seisukohast ei ole oluline, kas täita anum reageeriva ainega ning tõsta temperatuur aeglaselt reaktsioonitemperatuurini (realistlik) või viia sama puhas aine reaktsioonianumasse ning tõsta temperatuur momentaalselt 500 K juurde. Sellisel puhul oleks HI osarõhk enne reaktsiooni

$$p(\text{HI}) = 102\,000 \text{ Pa} \cdot \frac{500 \text{ K}}{21 \text{ K} + 273,15 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100\,000 \text{ Pa}} = 1,73\,380 \dots \text{ bar} \approx 1,7338 \text{ bar}$$

sest vastavalt ideaalgaasi olekuvõrrandile sõltub osarõhk lineaarselt kontsentratsiooni ja temperatuuri korrutisest, ent kontsentratsioon suletud anumal ilma reaktsiooni toimumiseta ei muutu. Üldiselt tuleks gaasiliste ainete rõhud anda baarides, kui tasakaalukonstandil just mingit

⁵⁹ Samast põhimõttest oli termodünaamika seisukohast juttu ka eelnevas lisalugemise osas.

teist ühikut pole antud, sest aktiivsuse arväärtus on ideaalgaasi puhul võrdne selle osarõhuga baarides (praeguses ülesandes oli rõhu baaridesse teisendamine tegelikult mittevajalik, sest suvaliste rõhu- või kontsentratsiooniühikute kasutamise puhul taanduvad ühikud antud tasakaalukonstandi avaldise puhul lõpuks ikkagi välja, ent tegime seda hea tava harjutamise huvides). Kui reaktsioon ei ole veel toimunud, on H_2 ja I_2 osarõhud võrdsed nulliga. Reaktsiooni käigus kasvavad H_2 ja I_2 osarõhud x võrra. Reaktsioonivõrrandi järgi peab HI osarõhk seetõttu kahanema $2x$ võrra, sest iga mooli tekkinud H_2 või I_2 kohta laguneb 2 mooli HI ning temperatuur on konstantne. Nüüd saame koostada tasakaalutabeli osarõhkude järgi.

Aine	HI	H_2	I_2
Algne osarõhk (bar)	1,7338	0	0
Osarõhu muutus (bar)	$-2x$	x	x
Osarõhk tasakaaluolekus (bar)	$1,7338 - 2x$	x	x

Seega on täpne võrrand:

$$K_p = \frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{I}_2)} = \frac{(1,7338 - 2x)^2}{x \cdot x} = 160$$

Ainus võimalik lihtsustus, mida ülesannet lahendades kasutada võiks proovida, on eeldada, et $2x \ll 1,7338$ bar. Ent sellise lihtsustuse kasutamisest tekkinud viga on liiga suur:

$$\frac{1,7338^2}{x^2} = 160$$

$$x = \sqrt{\frac{1,7338^2}{160}} = 0,13707 \dots \approx 0,1371$$

$$\frac{(1,7338 - 2 \cdot 0,1371)^2}{0,1371 \cdot 0,1371} \approx 113$$

Ligikaudse arvutuse vastusest lähtuv tasakaalukonstant on üsna erinev õigest tasakaalukonstandist. Järelikult tuleb kindlasti lahendada täpne võrrand. Ülaltoodud täpse võrrandi teisendamisel jõuame ruutvõrrandini:

$$156x^2 + 6,9352x - 3,0061 = 0$$

Selle ruutvõrrandi lahendame täieliku ruutvõrrandi lahendivalemi abil:

$$x = \frac{-6,9352 \mp \sqrt{(-6,9352)^2 - 4 \cdot 156 \cdot (-3,0061)}}{2 \cdot 156} = \frac{-6,9352 \mp 43,862}{312}$$

$$x_1 = -0,16281 \dots \approx -0,16$$

$$x_2 = 0,11835 \dots \approx 0,12$$

x_1 ei saa olla õige lahend, sest H_2 ja I_2 kontsentratsioon ei saa olla negatiivne. Ruutvõrrandi lahendamisel tuleb arvestada, et õigeks lahendiks osutub ainult üks võimalikest lahenditest, millest negatiivseid osarõhke/kontsentratsioone ei järeldu. Seega on osarõhud järgmised:

$$p(HI) = 1,7338 \text{ bar} - 2 \cdot 0,1184 \text{ bar} = 1,4971 \text{ bar} \approx 1,5 \text{ bar}$$

$$p(H_2) = p(I_2) \approx 0,12 \text{ bar}$$

Selliste arvutuste puhul on oluline vahetehetes kasutada mitut varutüvenumbrit ümardamisvigade vältimiseks. Kuna ka arvutusvigu on natuke keerukamate võrrandite teisendamisel väga lihtne teha, tuleks saadud vastus kindlasti üle kontrollida. Kontrollime arvutust, pannes saadud osarõhud algsesse tasakaalukonstandi avaldisse:

$$\frac{1,497^2}{0,1184^2} = 159,8 \dots$$

Nende kontsentratsioonide järgi arvutatud tasakaalukonstandi väärtus on heas kokkulangevuses andmetes etteantud tasakaalukonstandi väärtusega, seetõttu on eelnev arvutus õige.

7. Happed, alused ja pH

Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

Happed ja alused.....	136
Hapete ja aluste teooriad.....	136
<i>Näidisülesanne 1 (IJSO 2014)</i>	138
Tugevad ja nõrgad happed.....	139
pH, pOH ja dissotsiatsioonimäär	142
Hapetega seonduvad keskkonnaprobleemid.....	142
Lahuse happelisuse ja aluselisusega seotud kontsentratsioonide arvutamine.....	143
pH arvutused tugevate üheastmeliselt dissotsieeruvate hapete ja aluste puhul	145
<i>Näidisülesanne 2</i>	145
<i>Näidisülesanne 3</i>	146
pH arvutused nõrkade üheastmeliselt dissotsieeruvate hapete ja aluste puhul	147
<i>Näidisülesanne 4</i>	147
Mitmeprootoniliste hapete pH arvutamine.....	148
<i>Näidisülesanne 5</i>	148
Soolalahuste pH	149
<i>Näidisülesanne 6</i>	150
Puhverlahused	151
<i>Näidisülesanne 7</i>	152
Happe-aluse tiitrimised	153
<i>Näidisülesanne 8 (IJSO 2008)</i>	158
<i>Näidisülesanne 9 (IJSO 2010)</i>	160

Happed ja alused

Hapete ja aluste vahelised reaktsioonid on laialtlevinud nii laboris kui ka argielus. Näiteks väävelhapat kasutatakse autoakudes elektrolüüdina ning katalakivi eemaldamise vahendid sisaldavad sageli vesinikkloriid- või fosforhapet. Fosforhapet sisaldab ka populaarne karastusjook Coca-Cola. Taimsetes saadustes sisalduvad mitmed orgaanilised happed. Levinud tugev alus, millega igapäevaelus kokku puututakse, on kanalisatsioonipuhastusvahendites („torusiil”) leiduv naatriumhüdroksiid. Hapete ja aluste reaktsioonid on olulised ka keskkonnakeemia seisukohast. Ilmselt on kõik kuulnud inimtegevuse tagajärjel tekkinud happevihmadest, mis kahjustavad nii loodust kui ka ehitisi. Muldade happelisus määrab taimeliigid, mis võivad antud piirkondades kasvada, ning elusorganismide kudedes on pH tase optimaalseks toimimiseks sageli väga täpselt paika reguleeritud. Ka mitmed vee-elustiku esindajad, näiteks korallid, on keskkonna happelisuse suhtes väga tundlikud: kardetakse, et fossiilsete kütuste põletamise tagajärjel atmosfääri eraldunud süsinikdioksiidist tingitud happelisuse tõus ookeanides võib neid tugevalt ohustada.

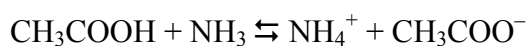
Hapete ja aluste teooriad

Leidub mitmeid hapete ja aluste teooriaid, millest tähtsamad on kolm: **Arrheniuse teooria** ehk elektrolüütilise dissotsiatsiooni teooria, **Bronstedi-Lowry teooria** ehk protolüütiline teooria ja **Lewise teooria** ehk elektronteooria. Kõigis nendes teooriates defineeritakse hapete ja aluste mõiste eri moodi, ent see ei tähenda, et need teooriad omavahel vastuolus oleks, või keemikud ise ka ei teaks, mis need happed ja alused tegelikult on. Iga eelpoolmainitud teooria on hoopis teise teooria kitsam erijuht. Hapete ja aluste mõiste võeti ajalooliselt kasutusele vesilahustes toimuvate reaktsioonide kohta, mida käsitleb 19. sajandi lõpul rootsi keemiku S. Arrheniuse poolt välja töötatud teooria. Ent 20. sajandi alguses leiti, et hapete ja aluste mõiste oleks kasulik ka mittevesilahustes toimuvate reaktsioonide kirjeldamiseks, mille käigus defineeriti happe ja aluse mõiste laiemaks kui Arrheniuse teoorias. Nii töötasid J. N. Bronsted ja T. M. Lowry välja Bronstedi-Lowry teooria. G. N. Lewise, kelle järgi on nime saanud ka Lewise struktuurid, poolt loodud teooria üldistab kõige rohkem ning Lewise teooria järgi defineeritud hapete ning aluste mõiste on oluliselt laiem kui Bronstedi-Lowry teoorias, mis on Lewise teooria kitsam erijuht. Meie pöörame siinses õppematerjalis peamist tähelepanu Arrheniuse ning Bronstedi-Lowry teooriatele ning Lewise teooriat käsitleme ainult põgusalt.

Arrheniuse teooria järgi on happed ühendid, mis vesilahuses kasvatavad lahuse H^+ iooni sisaldust. Alused on ühendid, mis lisavad vesilahusesse OH^- ioone. Neutralisatsioonireaktsioon toimub H^+ ja OH^- ionide vahel. Kuna vaba H^+ on väga reaktsioonivõimeline, siis eksisteerib see

vesilahuses tegelikult hüdrooniumiooni H_3O^+ või hüdrooniumiooni hüdraatide kujul.⁶⁰ Lühendatult kasutatakse siiski vesilahuste kohta sageli kirjutusviisina lihtsalt H^+ -i. Arrheniuse teooria järgi on happed näiteks HCl , HNO_3 , H_2SO_3 jt ning alused näiteks KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ jt. Happed ning alused, mis lahuses peaaegu täielikult **dissotsieeruvad** (lagunevad ionideks), on **tugevad elektrolüüdid**. Kuigi Arrheniuse teooria sobib hästi leeliste ja tugevate hapete vaheliste reaktsioonide kirjeldamiseks vesilahuses, võib neutralisatsioonireaktsioon toimuda ka siis, kui üks osapool on tegelikult lahuses vähe dissotsieerunud (nt reageerib vesinikkloriidhappe lahuses suhteliselt vähe dissotsieerunud ammoniaakhüdraadiga). Kui aga ammoniaagi ja vesinikkloriidhappe vesilahuste vahelist reaktsiooni saab veel suurel määral Arrheniuse teooria poolt kirjeldatavana käsitleda, siis gaasilise ammoniaagi ja vesinikkloriidi reaktsioon ei ole happe ja aluse vaheline neutralisatsioonireaktsioon Arrheniuse teooria järgi, sest selles ei osale vesinik- ja hüdroksiidioonid. Ent NH_3 -e ja HCl -i reaktsioon gaasifaasis annab saadusena sama soola nagu vastav neutralisatsioonireaktsioon vesilahuses ning on seega väga sarnane reaktsioonile vesilahuses. Samuti võiks toimuda sama reaktsioon ka muudel lahustitel põhinevates lahustes. Sellised näited viisidki mõttele, et hapete-aluste definitsiooni võiks laiendada ka väljaspool vesilahuseid toimuvate reaktsioonide jaoks, ning töötati välja Bronstedi-Lowry hapete-aluste teooria.

Bronstedi-Lowry teoorias on happed defineeritud kui vesinikiooni doonorid ja alused kui vesinikiooni aktseptorid. Seega annavad Bronstedi-Lowry happed prootoni Bronstedi-Lowry alusele. Happe definitsioon ei muutu võrreldes Arrheniuse teooriaga eriti palju, ent alused on siin defineeritud Arrheniusest üsnagi erinevalt (vesilahuses avaldub küll ka Bronstedi-Lowry järgi defineeritud aluste aluselisisus OH^- moodustamise võimega). Kui käsitleda sellise prootoni loovutamise pöördreaktsiooni, siis on esialgses reaktsioonis osalenud Bronstedi-Lowry alus muutunud Bronstedi-Lowry happeks (nimetatakse esialgse aluse **konjugeeritud happeks**) ning esialgses reaktsioonis osalenud hape muutunud Bronstedi-Lowry aluseks (nimetatakse esialgse happe **konjugeeritud aluseks**). Bronstedi-Lowry happe-aluse reaktsiooni näiteks on äädikhappe reaktsioon ammoniaagiga vedelas ammoniaagis:



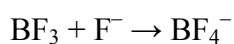
Selles reaktsioonis on Bronstedi-Lowry hape äädikhape ning Bronstedi-Lowry alus ammoniaak. Tekkinud NH_4^+ käitub toodud reaktsiooni pöördreaktsioonis happena ning CH_3COO^- alusena. Seetõttu ongi NH_4^+ ammoniaagi konjugeeritud hape ja CH_3COO^- äädikhappe konjugeeritud alus. Sageli nimetatakse Bronstedi-Lowry hapet ka vastava osakese **protoneeritud** vormiks ning selle konjugeeritud alust **deprotoneeritud** vormiks, sest H^+ ionid ehk vesiniku aatomituumad on

⁶⁰ H^+ esineb peaaegu kõigis olukordades keemiliselt seotuna. Isegi keemiliselt kõige vähemreaktiivsemasse ainesse – heeliumisse – H^+ -i viimisel on peaaegu kõik H^+ ionid heeliumi aatomitega ühendisse HeH^+ seotud.

tavaliselt (üksikud deuteeriumi ja triitiumi isotoopide tuumad välja arvata) prootonid. Kuna Bronstedi-Lowry teooria on laiem kui Arrheniuse teooria, siis võib kasutada Bronstedi-Lowry terminoloogiat ka hapete ning aluste kohta vesilahuses. Näiteks vesilahuses toimuval reaktsioonil $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

on Bronstedi-Lowry hape äädikhape CH_3COOH ning Bronstedi-Lowry alus H_2O . CH_3COOH konjugeeritud alus on selle anioon CH_3COO^- ja H_2O konjugeeritud hape on H_3O^+ . Mida nõrgem on alus, seda tugevam on selle konjugeeritud hape ja mida tugevam on alus, seda nõrgem on selle konjugeeritud hape. See seos tuleneb tasakaalukonstandi avaldisest: kui reaktsiooni tasakaalukonstant on suur, peab selle pöördreaktsiooni tasakaalukonstant olema väike.

Lewise teooria järgi on alused ained, mis omavad vaba elektronpaari ja saavad selle keemilise sideme moodustamisel keemilisesse sidemesse „loovutada” (elektronpaari doonorid) ning happed ained, mis saavad vaba elektronpaari keemilise sideme moodustamisel „vastu võtta” (elektronpaari aktseptorid). Sellist sidet, mis moodustub elektronpaari doonori ja elektronpaari aktseptori vahel nimetatakse **doonor-aktseptorsidemeks**. Kui Arrheniuse ja Bronstedi-Lowry teoorias oli prooton ainuke happeks liigitatav elektronpaari aktseptor, siis Lewise teoorias võivad olla happed kõik elektronpaari aktseptorid, sealhulgas metallikatioonid ning ka paljud neutraalsed ühendid. Lewise happe-aluse reaktsiooni näiteks võib kirjutada BF_3 reaktsiooni F^- -ga:



Selles reaktsioonis on Lewise hape BF_3 ja Lewise alus F^- . Kuna B saab olla kõrgema valentsiga kui boortrifluoriidis ja elektronoktett ei ole ühendis BF_3 täidetud, siis võib ta kergesti moodustada keemilise sideme F^- iooniga, millel on vaba elektronpaar. Kui räägitakse Lewise hapetest ja alustest, siis rõhutatakse segaduse vältimiseks alati seda, et tegemist on just *Lewise* hapete ja alustega, kuigi Arrheniuse ning Bronstedi-Lowry hapetest ja alustest rääkides jääb analoogiline täpsustus sageli andmata.

Näidisülesanne 1 (IJSO 2014)

HCl (hape) ja NaOH (alus) dissotsieeruvad vees (H_2O) järgnevalt:



ja neutraliseeruvad reaktsiooni $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ käigus.

On antud järgnevad väited NH_4Cl ja KNH_2 analoogiliste reaktsioonide kohta (lahustiks on vedel NH_3).

- (i) NH_4Cl käitub happena ja KNH_2 käitub alusena.
- (ii) NH_4Cl käitub alusena ja KNH_2 käitub happena.
- (iii) NH_4^+ ja NH_2^- vaheline reaktsioon on neutralisatsioonireaktsioon.
- (iv) K^+ ja Cl^- vaheline reaktsioon on neutralisatsioonireaktsioon

Milline järgnevatest väidetest on korrektne?

- A. (i) ja (iii) B. (ii) ja (iii) C. (i) ja (iv) D. (ii) ja (iv)

Lahendus

Tegemist on ülesandega Bronstedi-Lowry hapete ja aluste kohta. K^+ ja Cl^- siin olulist rolli ei mängi, sest analoogiliselt NaOH ja HCl-i näitele ei seo need H^+ -i tugevalt. NH_4^+ saab prootoni ainult loovutada, sest ei oma vaba elektronpaari, NH_2^- omab aga prootonit siduvat vaba reaktsioonivõimelist elektronpaari (NH_3 -s on prooton tugevalt seotud!), seega on õige vastus A.

Tugevad ja nõrgad happed

Hapete ja aluste **tugevuse** määrab nende dissotsieerumise tasakaalukonstant. **Happe dissotsiatsioonikonstanti** märgitakse tavaliselt tähistusega K_a .⁶¹ Happe HA dissotsieerumisel aniooniks A^- ning vesinikiooniks H^+ on dissotsiatsioonikonstant alljärgnev:



$$K_a(HA) = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (7.1)$$

Tugevad happed on lahuses peaaegu täielikult dissotsieerunud ning omavad väga suuri K_a väärtusi. **Nõrgad happed** on lahuses ainult osaliselt (harilikult üsna vähesel määral) dissotsieerunud. Mõnikord eristatakse ka n-õ keskmise tugevusega happeid, ent enamjaolt loetakse need nõrkade hapete alla kuuluvaks. Kuna dissotsiatsioonikonstantide väärtused varieeruvad kümnetes suurusjärgudes, on neid mugav väljendada logaritmitud kujul. Sageli kirjutatakse K_a pK_a kujul, mis on negatiivne kümnendlogaritm tasakaalukonstandist:

$$pK_a = -\log_{10} K_a \quad (7.2)$$

Mida suurem on K_a , seda väiksem on pK_a , seega on tugevamatel hapetel väiksemad pK_a väärtused. Kui hape on **mitmeprootoniline** ja võib dissotsieeruda **mitmes astmes**, st esimese H^+ loovutamise järgselt tekkiv anioon võib omakorda loovutada H^+ , siis saab iga sellise dissotsiatsiooniastme kohta välja kirjutada eraldi tasakaalukonstandi avaldise. Näiteks H_2SO_4 kohta on võimalik välja kirjutada kaks dissotsiatsioonikonstandi avaldist:



$$K_{a1} = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]}$$



$$K_{a2} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$$

⁶¹ K_a tähendab inglise keeles „*K acid*”.

Ka üsna tugevate hapete puhul dissotsieeruvad need praktiliselt täielikult harilikult ainult esimeses astmes, ent oluliselt vähem järgmistes astmetes. Anioonilt on selle negatiivse laengu tõttu järgmiste prootonite eraldamine oluliselt raskemini kulgev protsess, mida peegeldavad ka väiksemad anioonide dissotsiatsioonikonstandid. Seda kirjeldab ka *tabel 1*, milles on toodud mõnede levinud hapete dissotsiatsioonikonstantide ja pK_a -de väärtused. *Tabelist 1* võiks teada happeid, nende nimetusi ning seda, kas tegemist on tugeva või nõrga happega. *Tabeli 1* põhjal on võimalik teha ka mitu üldist järeldust. Esiteks, mida rohkem hapnikke on happe aniooni tsentraalse aatomiga seotud, seda tugevam on hape (võrdle nt lämmastikus- ja lämmastikhapet või väävli- ja väävelhapet). See tuleneb elektronegatiivsete hapnike võimest tõmmata enda peale elektrontihedust ühendis, mis hõlbustab prootoni eraldumist. Teiseks, vesinikhalogeniidide puhul esineb perioodilisustabeli rühmas allapoole minnes happelisuse kasv. Kuigi vesiniku ja halogeeni elektronegatiivsuste vahe rühmas allapoole minnes kahaneb (vesinikhalogeniidi polaarsus väheneb, mis peaks happe tugevust kahandama), siis samal ajal nõrgeneb ka vesiniku ja halogeeni vaheline keemiline side (mis peaks happe tugevust kasvatama). Domineeriv on neist efektidest viimane, mistõttu vesinikhalogeniidide happelisus rühmas allapoole liikudes ikkagi kasvab. Kuna perioodi piires on sideme tugevuste erinevus oluliselt väiksem, siis domineerib binaarsete (kahest elemendist koosnevate) vesinikuühendite puhul perioodi piires vasakult paremale minnes hoopis elementide elektronegatiivsuste kasv. Seetõttu on PH_3 ülinõrk hape (vesilahuses happelised omadused mõõdetavalt ei avaldu), H_2S nõrk hape ja HCl tugev hape.

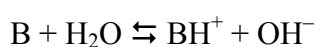
Nimetus	Valem	K_{a1} ⁶²	pK_{a1}	K_{a2}	pK_{a2}	K_{a3}	pK_{a3}
Etaanhape (äädikhape)	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,756				
Süsihape	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,3		
Vesiniksüaniidhape (sinihape)	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21				
Metaanhape (sipelghape)*	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75				
Oksaalhape (oblikhape)*	$(COOH)_2$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,81		
Lämmastikushape*	HNO_2	$5,6 \cdot 10^{-4}$	3,25				
Lämmastikhape	HNO_3	~30	-1,5				
Väävlishape*	H_2SO_3	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,85	$4,8 \cdot 10^{-9}$	8,32		
Väävelhape	H_2SO_4	$\sim 10^3$	-3	$1,0 \cdot 10^{-2}$	1,99		

⁶² Tugevate hapete K_{a1} ja pK_{a1} väärtused ei ole mõõdetud, vaid termodünaamilistest andmetest arvutatud, mistõttu on need väärtused oluliselt ebatäpsemad kui reaalset otsese eksperimendi teel mõõdetud andmed.

Fosforhape*	H ₃ PO ₄	6,9·10 ⁻³	2,16	6,2·10 ⁻⁸	7,21	4,8·10 ⁻¹³	12,3
Vesinikfluoriidhape*	HF	6,3·10 ⁻⁴	3,20				
Vesinikkloriidhape	HCl	~10 ⁸	-8				
Vesinikbromiidhape	HBr	~10 ⁹	-9				
Vesinikjodiidhape	HI	~10 ¹⁰	-10				

Tabel 1. Levinud hapete dissotsiatsioonikonstandid vesilahustes 25 °C juures. Tugevateks liigitatavad happed on tähistatud kollasega, nõrgad happed rohelisega. Täpniga tähistatud happeid loetakse mõnikord ka keskmise tugevusega hapete alla.

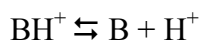
Aluse B puhul on eri aluste tugevuse võrdlemiseks vaja välja valida mingi kindel prootoni doonor. Levinuimates lahustes – vesilahustes – on selleks muidugi vesi, mistõttu on vastavalt reaktsioonile



defineeritud aluse dissotsiatsioonikonstant K_b

$$K_b(B) = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \quad (7.3)$$

Mida suurem on K_b , seda tugevam on alus.⁶³ Sageli väljendatakse küll aluse tugevust selle konjugeeritud happe BH^+ tugevuse kaudu:



$$K_a(BH^+) = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

Ka need konstandid võivad olla kirjanduses esitatud pK-de kujul negatiivsete kümnendlogaritmidena. Levinud näited **nõrkadest alusest** Bronstedi-Lowry järgi on ammoniaak ja amiinid (-NH₂ rühma sisaldavad orgaanilised ühendid), aga amiidioon NH₂⁻ on **tugev alus**. Ka alused võivad dissotsieeruda mitmeastmeliselt.

Nõrkadeks alusteks kutsutakse sageli ka enamiku metallide hüdroksiide (nt siirdemetallide hüdroksiidid), mis lahustuvad vees ülivähe. Üldiselt mõeldakse selle määratluse all, et vees praktiliselt mittelahustuvad hüdroksiidid annavad vette väga vähe hüdroksiidioone ja on seega Arrheniuse teooria järgi nõrgad elektrolüüdid. Hüdroksiidioon ise on vesilahuses Bronstedi-Lowry teooria järgi tugev alus, samas kui Arrheniuse teooria järgi on tugevad elektrolüüdid ainult need hüdroksiidid, mis vees lahustudes lahusesse palju hüdroksiidioone annavad (nt NaOH). Kuna tavaliselt ei mainita nõrkadest/tugevatest alustest rääkides, kas tegemist on Bronstedi-Lowry või Arrheniuse teoorial põhineva liigitusega, võib selline jaotus kohati segadust põhjustada. Sellise määratluse puhul loetakse nõrkade aluste alla enamik hüdroksiide, v.a IA rühma metallide

⁶³ K_b tähendab inglise keeles „K base”.

hüdroksiidid ning IIA rühma metallide hüdroksiidid rühmas allapoole minnes alates Ca(OH)_2 -st (Ca(OH)_2 kaasaarvatud) koos mõne üksiku täiendava erandiga (nt on ka TlOH tugev alus).

pH, pOH ja dissotsiatsioonimäär

Sarnaselt pK_a -le on mugav väljendada ka vesinik- ja hüdroksiidioonide kontsentratsioone negatiivse kümnendlogaritmina⁶⁴:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (7.4)$$

$$\text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-] \quad (7.5)$$

Happe dissotsiatsioonikonstandi (7.1) (võib välja kirjutada ka pH-d sisaldaval kujul. Sellist dissotsiatsioonikonstandi avaldise kirjutuskuju nimetatakse Hendersoni-Hasselbalchi võrrandiks (7.6) ning selleni on kerge jõuda negatiivse kümnendlogaritmi võtmisel mõlemast võrrandi (7.1) poolest:

$$\begin{aligned} -\log_{10}K_a &= -\log_{10}[\text{H}^+] - \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ pK_a &= \text{pH} - \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ \text{pH} &= pK_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \end{aligned} \quad (7.6)$$

Hapete ja aluste ülesannetes kasutatakse mõnikord ka **dissotsiatsiooniastme** ehk **dissotsiatsioonimäära** mõistet, mis on tasakaaluolekus dissotsieerunud molekulide arvu ja algselt võetud dissotsieerumata molekulide arvu suhe.

Edaspidi jätame kümnendlogaritmi kirjutamisel selle aluse lühiduse mõttes tähistamata, st kirjutame $\log_{10}$ asemel $\log$, nagu keemias üldiselt tavaks on.

Hapetega seonduvad keskkonnaprobleemid

Tuntud näide inimtegevuse kahjulikust mõjust keskkonnale on happesademed (happevihmad). Peamiselt on need põhjustatud õhku sattuvate happeliste oksiidide poolt, mis moodustavad tugevamaid happeid kui süsihape. Põhisüüdlane on SO_2 , mis võib reageerida nii veega otseselt, andes väävlis- happe, kui ka oksüdeeruda õhus SO_3 -ks, mis moodustab veega reageerides tugeva väävelhappe. Samuti põhjustavad happesademeid ka NO_2 ning NO . NO ise küll vett happeliseks ei muuda, ent oksüdeerub õhus lämmastikdioksiidiks, mis on omakorda võimeline lämmastikhapet moodustama. Kuigi happesademeid põhjustav peamine tegur on inimtegevus, võib sattuda neid oksiide sattuda õhku ka paljude looduslike protsesside läbi, näiteks SO_2

⁶⁴ Päris täpselt on need defineeritud küll negatiivsete kümnendlogaritmidena vastavate ionide aktiivsusest.

vulkaanipursete tõttu või NO-d N_2 reaktsioonil O_2 -ga välgu mõjul. Põhiline inimtekkeline saasteallikas on fossiilsete kütuste (nagu naftaproduktid ja kivisüsi) põletamine. Fossiilsetest kütustest on happesademetega seiskohast kõige väiksem kahjutekitaja maagaas, mille põletamine annab teiste fossiilsete kütustega võrreldes vähe lämmastikoksiide ja peaaegu üldse mitte vääveldioksiidi.

Happesademed kahjustavad nii vee-elustikku, taimkatet kui ka mulla elusorganisme ja mõjutavad mulla keemiat. Happesademetega reageerivad ehitiste ning skulptuuride koosseisus oleva kaltsiumkarbonaadiga ning kiirendavad metallide korrosiooni. Siiski on happesademetega tegelemine lahendatav probleem, sest harilikult on võimalik suur osa eralduvatest keskkonnohtlikest oksiididest enne keskkonda jõudmist kahjutustada. Näiteks Euroopa Liidus ja USAs on kõigil uutel autodel kohustuslik katalüüsmuundurite kasutamine, mis tagavad lämmastiku eraldumise NO asemel ohutu N_2 -na. Üsna lihtne on kinni püüda ka põlemisel eralduvat SO_2 (nt happelise oksiidi SO_2 -ega reageeriva $CaCO_3$ abil), mida tehakse sageli kivisüsi töötavates elektrijaamades. Seetõttu on happesademetega probleem Euroopas ja Põhja-Ameerikas leevenema hakanud.

Paraku ei ole niivõrd lihtne võidelda ookeanide hapestumisega, sest see on tingitud peamiselt atmosfääri süsinikdioksiiditaseme kasvust. Fossiilsete kütuste põletamisel tekkiva süsinikdioksiidi suuremastaabiline sidumine on väga raske ülesanne ja fossiilsete kütuste põletamise oluline vähenemine lähiajal on ebarealistlik, arvestades arenenud majandustega riikide tõsist sõltuvust fossiilsetest kütustest saadavast energiasisendist ja arengumaade soovi elukvaliteeti Lääneriikide tasemele tõsta. Hinnanguliselt on ookeanide pH langenud viimastel sajanditel 8,25-lt kuni 8,14-ni, sest umbes 30–40% fossiilsete kütuste põletamisel vabanenud süsinikdioksiidist on neeldunud veekogudes. Kardetakse, et pH langus on põhjustamas ebasoodsat olukorda paljudele organismidele, eriti neile, kes valmistavad endale elutegevuseks vajalikke kaltsiumkarbonaadist struktuure (nt korallid ja karbid), sest tahke kaltsiumkarbonaat läheb madalama pH juures suuremal määral lahusesse. Samas leevendab ookeanide hapestumist põhjustav süsinikdioksiidi neeldumine fossiilsete kütuste põletamise mõju kliimale.

Lahuse happelisuse ja aluselisusega seotud kontsentratsioonide arvutamine

Kuna prootoni ülekandumise protsessid on väga kiired, siis püstituvad lahuse happelisuse/aluselisusega seotud tasakaalud praktiliselt hetkeliselt. Juhul, kui on vaja arvutada lahuste happelisuse või aluselisusega seotud kontsentratsioone, võib seetõttu harilikult eeldada, et lahustes esineb keemiline tasakaal ning reaktsioonide kiirused pole vaja (vähemalt pärast lahuste korralikku segamist) üldsegi arvestada. Seega on nende arvutuste esimese sammuna vaja välja kirjutada meid huvitavaid kontsentratsioone siduvad tasakaalukonstandid. Nii hapete-alustega

seotud kontsentratsiooniarvutuste kui ka muude tasakaalarvutuste puhul võib olla kasu ka **massibilansi** ja **laengubilansi** võrranditest.

Massibilansi võrrand lähtub põhimõtteliselt lihtsalt faktist, et aatomid ei teki ega kao keemilise reaktsiooni käigus. Massibilansi võrrand näitab, et aine **analüütiline kontsentratsioon** on selle tasakaaluliste kontsentratsioonide summa. Analüütiline kontsentratsioon on lahusele või lahustile lisatud aine kogus jagatuna moodustunud lahuse ruumalaga (sisuliselt on see juba keemilise tasakaalu osas mainitud aine algkontsentratsiooniga võrdne suurus). Tasakaalulised kontsentratsioonid on aga reaalsed ainete kontsentratsioonid, mis lahuses toimuvate reaktsioonide mõjul püstituvad. Kui võtta näiteks täpselt üks mool äädikhapet CH_3COOH ja lahustada see täpselt üheliitrises märgini veega täidetavas mõõtkolvis, on äädikhape analüütiline kontsentratsioon $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ täpselt 1 M. Tasakaaluline äädikhape kontsentratsioon $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ on aga väiksem kui 1 M, sest osa äädikhappest on dissotsieerunud atsetaatiooniks CH_3COO^- ja vesinikiooniks. Massibilansi võrrand äädikhape kohta väidab, et kuna iga äädikhape molekuli dissotsiatsioonil sai tekkida ainult üks CH_3COO^- , siis:

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Vees lahutatud fosforhappe analüütiline kontsentratsioon koosneb aga massibilansi võrrandi järgi nelja liikme summast, sest algne lahusesse viidud fosforhape dissotsieerub ning on lahuses seetõttu neljal erineval kujul:

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

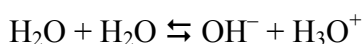
Laengubilansi võrrand lähtub laengu jäävuse seadusest. Lahus on elektriliselt neutraalne, st selles leiduvate positiivsete laengute arv on võrdne negatiivsete laengute arvuga. Näiteks vees lahustatud äädikhape puhul on laengubilansi võrrand

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

Vees lahustatud fosforhappe puhul on laengubilansi võrrand

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

Mõlemad laengubilansi võrrandid sisaldasid endas hüdroksiidiooni, sest kõik vesilahused sisaldavad kogu aeg veidi hüdroksiidioone ja vesinikioone. Nii puhtas vees kui ka vesilahustes toimub vee **autoprotolüüs** ehk reaktsioon, milles vesi reageerib iseendaga, käitudes korraga nii Bronstedi-Lowry aluse kui happena:



Lühendatult:



Sellele reaktsioonile vastab **vee ionkorrutiseks** nimetatav tasakaalukonstant K_w^{65} , mis omab 25 °C juures allpooltoodud väärtust:

$$K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (7.7)$$

Logaritmimisel saame

$$-\log[\text{OH}^-] - \log[\text{H}^+] = 14,00$$

$$\text{pOH} + \text{pH} = 14,00$$

Seega on pH ja pOH summa 25 °C juures alati 14 (kõigis järgnevate arvutustes eeldame seda temperatuuri). Neutraalses lahuses, kus vesinik- ja hüdroksiidioonid saavad tulla ainult vee autoprotolüüsist, on seega pH = 7. Happelises lahuses peab pH olema vastavalt K_w avaldisele seitsmest väiksem ning aluselises lahuses seitsmest suurem.

Meid huvitavate reaktsioonide tasakaalukonstandi avaldised, massibilansi võrrand, laengubilansi võrrand ning vee ionkorrutise arvestamine on kõik, mida tasakaaluliste kontsentratsioonide arvutamiseks hapete ja aluste lahustes vaja läheb. Paraku on nende võrrandite täpne lahendamine sageli keerukas. Õnneks saab siingi kasutada harilikult lihtsustusi. Edasises materjalis keskendume nendele olukordadele, kus happe-aluse kontsentratsioone saab lihtsal viisil arvutada ning jätame keerukad juhud käsitlesest välja.

pH arvutused tugevate üheastmeliselt dissotsieeruvate hapete ja aluste puhul

Tugevate hapete ning aluste puhul on tasakaaluliste kontsentratsioonide arvutused kõige lihtsamad. On korrektne eeldada, et happe või aluse dissotsiatsioonikonstandi väärtus on lõpmata suur ja kogu hape või alus on ionideks dissotsieerunud. Kui happe või aluse kontsentratsioon on suurem kui umbes 10^{-6} M, on vee autoprotolüüsi tõttu lisanduvate ionide arv tühine ja vee autoprotolüüsi võib arvestamata jätta. Sellel juhul on tugeva happe analüütiline kontsentratsioon võrdne vesinikiooni tasakaalulise kontsentratsiooniga ning tugeva aluse analüütiline kontsentratsioon võrdne hüdroksiidiooni kontsentratsiooniga lahuses. Ühtlasi toimuvad tugeva happe ja tugeva aluse vahelised reaktsioonid praktiliselt pöördumatult saaduste tekke suunas,⁶⁶ mistõttu saab reageerimata jäänud vesinik- või hüdroksiidioonide hulga määrata tavaliste molaararvutustega tasakaalukonstante arvestamata.

Näidisülesanne 2

Arvuta **a)** 0,012 M HCl vesilahuse; **b)** 0,017 M NaOH vesilahuse ja **c)** 10,0 ml mõlema lahuse kokkuvalamisel saadud lahuse pH ning pOH.

⁶⁵ K_w tähendab ingl „*K water*”, eesti keeles analoogiliselt ka K_v -ks nimetatud.

⁶⁶ Kuna neutralisatsioonireaktsiooni annab vastava happe ja aluse dissotsiatsioonireaktsioonide summast vee autoprotolüüsi reaktsiooni maha lahutamine, on lihtne näidata, et mida suurem on vastavate dissotsiatsioonide K_a ja K_b korrutis, seda täielikumalt toimub neutralisatsioon.

Lahendus

a)

$$\text{pH} = -\log(0,012) \approx 1,92$$

$$\text{pOH} = 14,00 - 1,92 = 12,08$$

b)

$$\text{pOH} = -\log(0,017) \approx 1,77$$

$$\text{pH} = 14,00 - 1,77 = 12,23$$

c) Suurem moolide arv on naatriumhüdroksiidil, seega jääb lahusesse reaktsiooni järel naatriumhüdroksiidi liig:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{10 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ ml}} \cdot 0,017 \frac{\text{mol}}{\text{l}} - 10 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ ml}} \cdot 0,012 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}{2 \cdot 10,0 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{10^3 \text{ ml}}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$$\text{pOH} = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) \approx 2,6$$

$$\text{pH} = 14,00 - 2,6 = 11,4$$

Näidisülesanne 3

Arvuta $1,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ HCl vesilahuse pH.

Lahendus

Kuna happe kontsentratsioon on väiksem kui 10^{-6} M , tuleb arvestada ka vee autoprotolüüsi. Küll saab aga endiselt eeldada, et kogu hape dissotsieerub lahuses. Kirjutame välja täieliku laengubilansi võrrandi:

$$[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

Kuna kloriidioone saab tulla ainult vees lahustatud vesinikkloriidhapest, mis täielikult dissotsieerub, on Cl^- kontsentratsioon võrdne algse HCl analüütilise kontsentratsiooniga:

$$1,2 \cdot 10^{-7} + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

$[\text{OH}^-]$ võib avaldada vee ioonkorruptisest (7.7) ja asendada eelmisesse võrrandisse, jättes ainsaks tundmatuks $[\text{H}^+]$:

$$1,2 \cdot 10^{-7} + \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]} = [\text{H}^+]$$

Võrrandi teisendamisel saab selle viia järgmise ruutvõrrandi kujule:

$$[\text{H}^+]^2 - 1,2 \cdot 10^{-7} [\text{H}^+] - 1,00 \cdot 10^{-14} = 0$$

Selle lahendamisel saame sobivaks lahendiks

$$[\text{H}^+] = 1,7661 \dots \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Kontrolliks viime ruutvõrrandi lahendi sellele eelnevasse võrrandisse.

$$1,2 \cdot 10^{-7} + \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,766 \cdot 10^{-7}} \approx 1,766 \cdot 10^{-7}$$

Tõepoolest, H^+ kontsentratsioon on korrektne.

$$pH = -\log(1,766 \cdot 10^{-7}) \approx 6,75$$

pH arvutused nõrkade üheastmeliselt dissotsieeruvate hapete ja aluste puhul

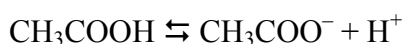
Nõrga üheastmeliselt dissotsieeruva happe või aluse ülesandeid on mugav lahendada eelnevas keemilise tasakaalu osas näidatud tasakaalutabelitega. Väga väikeste happe või aluse kontsentratsioonide puhul tuleks arvestada ka vee autoprotolüüsi, ent harilikult ei lähe seda siiski tarvis. Meie autoprotolüüsi arvestavate ülesannetega tegelema ei hakka, sest tekkivad võrrandid oleksid liiga keerulised.

Näidisülesanne 4

Arvuta 0,030 M äädikhappe vesilahuse pH.

Lahendus

Äädikhappe dissotsiatsioonikonstandi $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ leidsime tabelist 1. Äädikhappe dissotsiatsioonile vastab võrrand



$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Äädikhappe analüütiline kontsentratsioon on 0,030 M, mis väheneb x M võrra, samas kui tekib juurde x M vesinik- ja atsetaatiooni.

Aine	CH_3COOH	H^+	CH_3COO^-
Algkontsentratsioon (M)	0,030	0	0
Kontsentratsiooni muutus (M)	$-x$	x	x
Tasakaaluline kontsentratsioon (M)	$0,030 - x$	x	x

Täpne võrrand on seega

$$\frac{x^2}{0,030 - x} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

Eeldame, et $x \ll 0,030$ M.

$$\frac{x^2}{0,030} = 1,75 \cdot 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,030} = 7,2456 \dots \cdot 10^{-4}$$

Kuna lähendusest tekkiv viga on aktsepteeritavalt väike

$$\frac{(7,246 \cdot 10^{-4})^2}{0,030 - 7,246 \cdot 10^{-4}} \approx 1,79 \cdot 10^{-5}$$

võib lähendusega rahule jääda. pH on vastavalt

$$\text{pH} = -\log(7,246 \cdot 10^{-4}) \approx 3,14$$

Mitmeprootoniliste hapete pH arvutamine

Mitmeprootoniliste hapete puhul saab pH arvutamisel reeglina eeldada, et hape dissotsieerub vesilahuses praktiliselt ainult esimeses astmes, sest teise astme dissotsiatsioonikonstandid on esimese astme dissotsiatsioonikonstantidega võrreldes harilikult väga väikesed. Sellisel puhul saab H^+ kontsentratsiooni arvutada ainult esimese astme dissotsiatsioonikonstandi järgi, täiesti analoogiliselt eelnevalt näidatud üheprootoniliste hapete pH arvutustega. Väävelhappe puhul see eeldus ei kehti. Samas ei ole väävelhappe teises astmes ka täielikult dissotsieerunud. Piisavalt hea täpsuse annab väävelhappe puhul eeldus, et 1) esimeses astmes on väävelhappe täielikult dissotsieerunud:



2) teises astmes on väävelhappe ainult osaliselt dissotsieerunud:



Näidisülesanne 5

Arvuta 0,070 M väävelhappe lahuse pH.

Lahendus

Selle ülesande lahendamisel on mõistlik jagada dissotsiatsioon mõtteliselt kahes etapis toimuvaks, millest kõigepealt toimub täielikult esimene etapp ja alles seejärel saab hakata väävelhappe dissotsieeruma teises etapis, mille toimumist tasakaalutabelis vaatleme.⁶⁷ Tasakaalutabeli kirjutame teise etapi kohta (seega arvestame seal ainult teise etapi dissotsiatsioonikonstanti K_{a2} , mille leiame tabelist 1), kasutades algkontsentratsioonidena väävelhappe täieliku esimese astme dissotsiatsiooni järel lahusesse jäävaid kontsentratsioone.

Aine	HSO_4^-	H^+	SO_4^{2-}
Algkontsentratsioon (M)	0,070	0,070	0
Kontsentratsiooni muutus (M)	$-x$	x	x

⁶⁷ Reaalses lahuses muidugi nii ei juhtu, et teise astme dissotsiatsioon hakkaks toimuma alles pärast esimese astme dissotsiatsiooni täielikku toimumist: selline dissotsiatsiooni „ajaline jaotus” on ainult trikk sobiva lõppvõrrandi tuletamiseks.

Tasakaaluline	$0,070 - x$	$0,070 + x$	x
kontsentratsioon (M)			

$$\frac{(0,070 + x) \cdot x}{0,070 - x} = 1,0 \cdot 10^{-2}$$

Teisendame eelmise võrrandi sobilikule kujule ruutvõrrandi lahendamiseks:

$$x^2 + 0,080x - 7,0 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$x = 7,958 \dots \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log(0,070 + 7,958 \cdot 10^{-3}) \approx 1,11$$

Kui eeldada, et väävelhape on dissotsieerunud ainult esimeses astmes ja täielikult, siis:

$$\text{pH} = -\log(0,070) \approx 1,15$$

Ja eelduse korral, et väävelhape on dissotsieerunud mõlemas astmes täielikult:

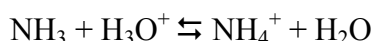
$$\text{pH} = -\log(2 \cdot 0,070) \approx 0,85$$

Nii täielikult ainult esimese astme kui ka täielikult mõlema astme dissotsiatsiooni toimumise eeldamine annab ebatäpsemad tulemused.

Soolalahuste pH

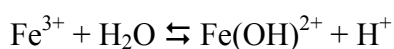
Kui panna isegi täpselt stõhhiomeetrilises koguses võetud hape ja alus omavahel reageerima, nii et võetud ainete moolide arvude järgi peaks lahusesse jääma ainult sool, siis ei pruugi saadud lahuse pH olla neutraalne. Selle põhjuseks on **soolade hüdroolüüs**, mille käigus käitub üks soola enda ioonidest happe või alusena.

Kui vesilahuses võib toimuda näiteks reaktsioon



siis võib nõrga aluse nagu NH_3 puhul toimuda mingil määral ka selle reaktsiooni pöördreaktsioon, milles ammoniaagi konjugeeritud hape NH_4^+ annab oma prootoni veele. Nõrkade aluste konjugeeritud happed muudavad seega lahuse happelisemaks. Samal põhjusel muudavad nõrkade hapete konjugeeritud alused (ehk anioonid nagu CH_3COO^-) lahuse aluseliseks, sidudes veest vesinikioone nõrga happe kujule. Tugeva happe anioonid jällegi lahuse pH-d ei mõjuta, sest seovad vesinikiooni liiga nõrgalt.

Väikese raadiuse ja suure laenguga metallikatioonid moodustavad vees happelisi lahuseid, sest metallikatioonid käituvad Lewise hapetena ning reageerivad osaliselt vee molekulide hapnikuga sidet moodustades. Sellise sideme tekke korral on aga elektrontihedus vee O–H sidemetest suurel määral eemale tõmmatud ning H^+ võib kergesti eralduda. Näiteks võib tuua Fe^{3+} hüdroolüüsi:



Eelpooltoodud tähelepanekud saab kokku võtta üsna lihtsalt:⁶⁸

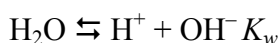
1) tugeva happe ja nõrga aluse soola vesilahus on happeline;

2) tugeva aluse ja nõrga happe soola vesilahus on aluseline;

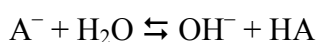
3) tugeva aluse ja tugeva happe soola vesilahus on neutraalne.

Kui soola näol on tegemist vesiniksoolaga (nt HSO_4^- , H_2PO_4^-), siis ei ole soola pH üldiselt samuti neutraalne ning võib olla kas happeline või aluseline sõltuvalt anioonide dissotsiatsioonikonstantide väärtustest.

Tegelikult saab Bronstedi-Lowry teooria põhjal tuletada lihtsa matemaatilise seose happe ning selle konjugeeritud aluse tugevuse vahel (või vastupidi). Kuna



siis esimesest reaktsioonivõrrandist teise lahutamisel saame võrrandi



Selle reaktsiooni tasakaalukonstant on vastavalt keemilise tasakaalu osas õpitule K_w/K_a . Samas paneme tähele, et antud reaktsioon defineerib esialgse happe deprotoneeritud vormi (Bronstedi-Lowry teooria järgi konjugeeritud aluse) aluseliseuse ehk K_b väärtuse. Seega saamegi väita, et mingi osakese protoneeritud vormi K_a ja deprotoneeritud vormi K_b on omavahel seotud lihtsalt kui

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (7.8)$$

See valem võib olla kasulik nii tugeva happe ja nõrga aluse soola kui ka nõrga happe ja tugeva aluse soola pH arvutamisel, sest tugevast alusest pärinevad katioonid või tugevast happest pärinevad anioonid lahuse pH-d ei mõjuta. Sarnaselt eelnevale saab tuletada ka nõrga happe ja nõrga aluse soola hüdrolüüsi määrava tasakaalukonstandi.

Näidisülesanne 6

Millised neist soolade vesilahustest on happelised, millised aluselised ja millised neutraalsed?

- 1) NaI
- 2) LiF
- 3) MgCl_2
- 4) BaCl_2
- 5) CuSO_4
- 6) NH_4I
- 7) K_2SO_3
- 8) K_2CO_3

⁶⁸ Siinkohal on parim mõelda hapete ja aluste tugevusest Arrheniuse teooria vaatenurga läbi kui võimest anda lahusesse vesinik- ja hüdroksiidioone.

9) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Lahendus

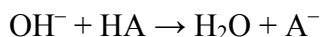
- 1) NaOH – tugev alus, HI – tugev hape, seega on NaI vesilahus neutraalne
- 2) LiOH – tugev alus, HF – nõrk hape, seega on LiF vesilahus aluseline
- 3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – nõrk alus, HCl – tugev hape, seega on MgCl_2 vesilahus happeline
- 4) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – tugev alus, HCl – tugev hape, seega on BaCl_2 vesilahus neutraalne
- 5) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – nõrk alus, H_2SO_4 – tugev hape, seega on CuSO_4 vesilahus happeline
- 6) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – nõrk alus, HI – tugev hape, seega on NH_4I vesilahus happeline
- 7) KOH – tugev alus, H_2SO_3 – nõrk hape, seega on K_2SO_3 vesilahus aluseline
- 8) KOH – tugev alus, H_2CO_3 – nõrk hape, seega on K_2CO_3 vesilahus aluseline
- 9) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – nõrk alus, HNO_3 – tugev hape, seega on $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vesilahus happeline

Puhverlahused

Kui nõrga Bronstedi-Lowry happe või aluse lahusesse viia sama happe või aluse soola (Bronstedi-Lowry teooria järgi vastavalt konjugeeritud alust või hapet) piisavalt palju, et protoneeritud ja protoneerimata vormi kontsentratsioonid erineksid üksteisest suhteliselt vähe ($\pm$ suurusjärg ehk pK_a ühikväärtus), siis mõjutab see suurel määral lahuse omadusi. Saadud lahuseid kutsutakse **puhverlahusteks**, sest need on võimelised hoidma pH suhteliselt stabiilsena ka tugevate hapete või aluste lisamisel segule. Näiteks puhta vee pH muutub tugeva happe või aluse lisamisel sellele oluliselt rohkem kui puhverlahuse pH. Kui võtta nõrka hapet HA ja selle aniooni A^- sisaldav puhverlahus, siis tugeva happe lisamisel lahusele seotakse enamik vesinikioone nõrga happe vormi:

$$\text{H}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{HA}$$

Tugeva aluse lisamisel aga neutraliseeritakse enamik hüdroksiidioone:



Puhverlahuste efektiivset pH hoidmist on kõige lihtsam mõista Hendersoni-Hasselbalchi võrrandi (7.6) abil. Kui jagatis $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ on selles võrrandis kas väga suur või väga väike, siis mõjutab väiksema kontsentratsiooniga jagatise liikme suhteliselt väike kontsentratsioonimuutus jagatise väärtust palju rohkem kui juhul, mille puhul $[\text{A}^-]$ ja $[\text{HA}]$ kontsentratsioonid on sarnased. Henderson-Hasselbalchi võrrandist järeldub ka teine puhverlahuste huvitav omadus: nende pH ei muutu lahjendamisel olulisel määral, sest kontsentratsioonide suhe $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ jääb lahjendamisel samaks.⁶⁹ Henderson-Hasselbalchi võrrandi kasutamisel puhverlahuste puhul saab üldiselt protoneeritud ja protoneerimata vormi kontsentratsioonidena kasutada väärtusi, mis lähtuvad otseselt molaararvutustest ja ei arvesta happe dissotsiatsiooni, soola hüdrolüüsi või vee

⁶⁹ Aktiivsuse muutust lahjendamisel reaalses lahustes arvestamata jättes.

autoprotolüüsi. Tuleb aga meeles pidada, et seda saab teha ainult seetõttu, et puhverlahused ei ole reeglina väga lahjad ning sisaldavad alati nõrka hapet/alust koos konjugeeritud aluse/happega.

Puhverlahused on eriti olulised elusorganismide toimimises. Ensüümid funktsioneerivad normaalselt sageli üsna kitsas pH vahemikus, mille hoidmiseks kasutatakse organismis mitmeid puhversüsteeme. Biokeemias ja mikrobioloogias kasutatakse ka rakkude kasvatamisel või bioloogilise materjaliga eksperimentide läbiviimisel puhverlahuseid. Samuti on tööstuslikus skaalas rakendatavate ensümaatiliste protsesside puhul sageli puhverlahuseid tarvis.

Inimese vere pH on reguleeritud vahemikus 7,35–7,45 ning kõrvalekalded nendest väärtustest (alkaloos kõrgema pH puhul ning atsidoos madalama pH puhul) põhjustavad juba terviseprobleeme. Põhiosas hoiab vere pH-d süsihape-vesinikkarbonaatne puhversüsteem. Kuna organismis tekkiv CO_2 väljub hingamise teel, on lihtsaim viis vere pH muutmiseks hingamiskiiruse kaudu. Liiga sage hingamine (hüperventilatsioon) võib just alkaloosi tõttu lõppeda minestamisega. Liiga harv hingamine (hüpoventilatsioon) aga põhjustab atsidoosi. Ka lämbumistunde teket põhjustab liigsest süsinikdioksiidist tingitud vere pH langus, mitte otseselt hapniku vähesus. Vere pH taset võib alandada veel füüsiline pingutus, suhkruhaigus, raske põletus ja nälgimine. Vere pH tõusu võivad samuti põhjustada ka haigused või ravimid. pH tase kehavedelikes on sattunud ka kahtlaste „imedieetide” jms propageerijate tähelepanu alla, mistõttu võib lisaks asjalikule infole kuulda ebausaldusväärsetest meediakanalitest pH ning tervise kohta palju põhjendamata või valesid väiteid.

Ka paljud mittebioloogilised protsessid vajavad kindlaid pH väärtusi, mistõttu on puhverlahused keemikutele mitmekülselt kasulikud. Näiteks on protoneeritud ja protoneerimata aine vormi vastasmõjud teiste ainetega selgelt erinevad, mistõttu kasutatakse pH varieerimist puhverlahustega mõnede ainete kromatograafilise eraldamise hõlbustamiseks. Teine näide analüütilisest keemiast oleks mõnede tiitrimisreaktsioonide sõltuvus pH-st: puhverlahuseid on vaja kasutada metalliioonide määramisel etüleendiamiintetraatsetaadiga (EDTAga), sest konkreetsete metalliioonide reaktsioonid EDTAga on tugevalt pH-st sõltuvad ning puhverlahuste kasutamine võimaldab mõnikord määrata selektiivselt konkreetse metalli ioone metalliioonide segust. Nende eelpooltoodud näidetega puhverlahuste kasulikkus muidugi ei piirdu.

Näidisülesanne 7

Kui kõrge on **a)** 1,0 l 0,050 M CH_3COOH lahusele 0,095 mol NaCH_3COO lisamisel saadud lahuse pH? **b)** Kui palju muutub eelmises alapunktis arvatud lahuse pH, kui lisada sellele NaOH lahust, mis sisaldab 0,009 mol NaOH-d?

Lahendus

a) Puhverlahuste ülesannetes eeldatakse reeglina, et nõrga happe dissotsiatsiooni või soola hüdrolüüsi ei ole vaja arvestada. Lihtsuse huvides teeme selle eelduse ka siin. Seega sisaldab lahus pärast NaCH_3COO lisamist 0,095 mol NaCH_3COO -d ja 0,050 mol CH_3COOH -d. pK_a leiame esitatud tabelist. Seega on pH järgmine:

$$\text{pH} = 4,756 + \log \frac{0,095 \text{ mol}}{0,050 \text{ mol}} \approx 5,03$$

b) 0,009 mol NaOH -i lisamine viib 0,009 mol hapet soola kujule, seega

$$\text{pH} = 4,756 + \log \frac{0,095 \text{ mol} + 0,009 \text{ mol}}{0,050 \text{ mol} - 0,009 \text{ mol}} \approx 5,16$$

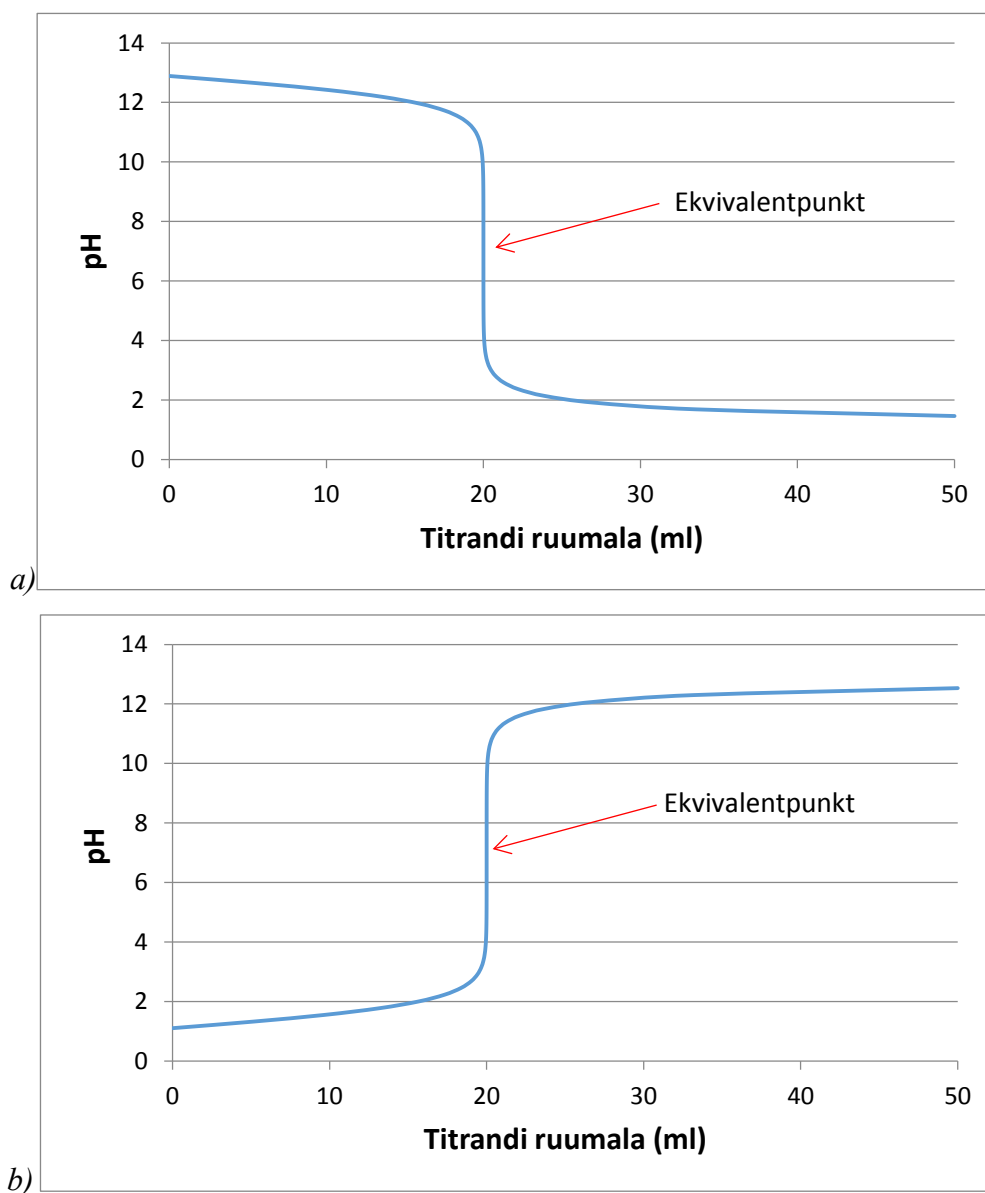
Happe-aluse tiitrimised

Happe-aluse tiitrimise puhul on väga oluline teada tiitrimise ajal lisatud **titrandi** (analüüsitava ainega reageeriva teadaoleva kontsentratsiooniga aine) kogusest sõltuvat pH muutust. Nimelt saab pH muutuse järgi määrata, millal reaktsioon jõuab **stõhhiomeetria- ehk ekvivalentpunktini**: olukorran, milles tiitritavale lahusele on lisatud täpselt nii palju titranti, et titrant oleks reaktsioonivõrrandi järgi täielikult analüüsitava happe või alusega ära reageerinud. Teades ekvivalentpunkti, saab aga reaktsioonivõrrandi põhjal välja arvutada uuritava aine sisalduse. On vajalik, et tiitrimise **lõpp-punkt**, milles loetakse ained näiteks indikaatori värvuse muutuse tõttu täielikult reageerinuks, oleks võimalikult lähedane tõelisele ekvivalentpunktile. Nüüdseks oleme näinud piisavalt näiteid pH arvutamisest, et suudame seletada ka tiitrimise käigu toimuvat pH muutust. pH muutust tiitrimise käigus sõltuvalt lisatud titrandi ruumalast kujutab **tiitrimiskõveraks** nimetatav graafik.⁷⁰

Happe-aluse indikaatorid (ehk **pH-indikaatorid**) on ained, mille värvus sõltub keskkonna pH-st. Sageli nimetatakse neid lühendatult lihtsalt indikaatoriteks, ehkki tuleb arvestada, et „indikaator” on keemias pH-indikaatorist laiem mõiste ja sisaldab ka pH-st sõltumatuid redoksindikaatoreid. Üldiselt on happe-aluse indikaatorite näol tegemist ainetega, mis on ise nõrgad happed/alused Bronstedi-Lowry mõistes ja mille protoneeritud ning protoneerimata vorm on eri värvi. Kuna indikaatori protoneeritus allub keemilise tasakaalu reeglitele, ei muuda indikaator värvi ühe kindla pH väärtuse juures, vaid värvimuutusele lahuses vastab indikaatorile omane pH vahemik, mida nimetatakse indikaatori **pöördealaks**. Tuntud indikaatorid on näiteks metüüloranž (muutub punasest kollaseks pH tõstmisel pöördealas 3,1–4,4) ja fenooltaleiin (muutub värvitust roosaks pH tõstmisel pöördealas 8,3–10,0).

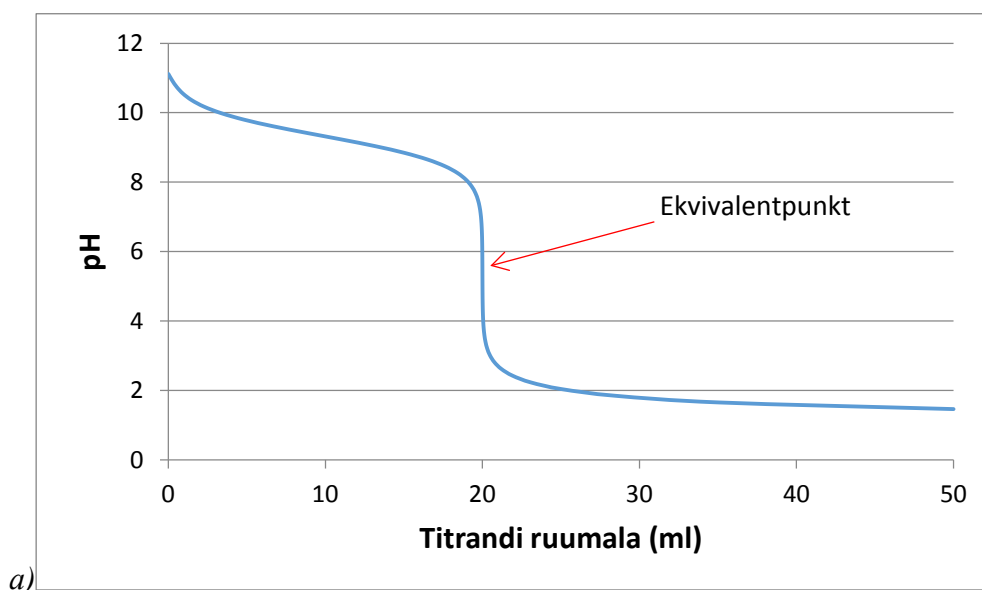
⁷⁰Titrandi ruumalast sõltuvalt muutujaks võib erinevate tiitrimiste puhul olla ka mingi muu suurus peale pH, nt lahuse elektrijuhtivus.

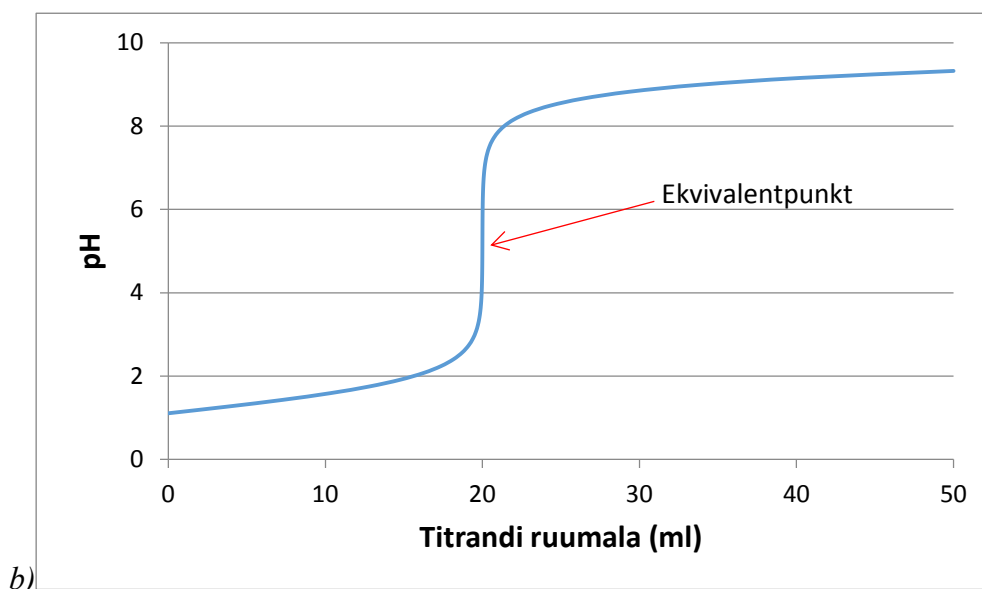
Tugeva aluse tiitrimist tugeva happega (nt NaOH-i vesilahuse tiitrimist HCl-i vesilahusega) ja tugeva happe tiitrimist tugeva alusega kujutavad tiitrimiskõverad on kujutatud *joonisel 1*. *Jooniselt 1* on näha, et aeglasele pH langusele (või tõusule) tiitrimise alguses vastab väga järsk pH-muutus keskmega täpselt ekvivalentpunktis. Kuna tugeva happe ja tugeva aluse sool ei hüdrolüüsu, on ekvivalentpunktis lahuse pH = 7. Selliste, ainult ühes astmes dissotsieeruvate tugevate hapete ja tugevate aluste, tiitrimiste puhul võib kasutada indikaatoreid üsna erinevate pöördealade väärtustega. pH-muutus tiitrimise käigus toimub alates pH väärtusest 4 kuni 10 üliväikese ruumala lisamisel. Seega ei ole lisatud ruumala täpsuse seisukohast eriti vahet, kas kasutada indikaatorina metüüloranži või fenoolftaleiini ja mõlemad annavad tiitrimisel rahuldava täpsusega tulemuse, sest nende pöördealad langevad tiitrimiskõvera järsu tõusu alale.



Joonis 1. a) Tugeva aluse tiitrimiskõver tugeva happega ja b) tugeva happe tiitrimiskõver tugeva alusega.

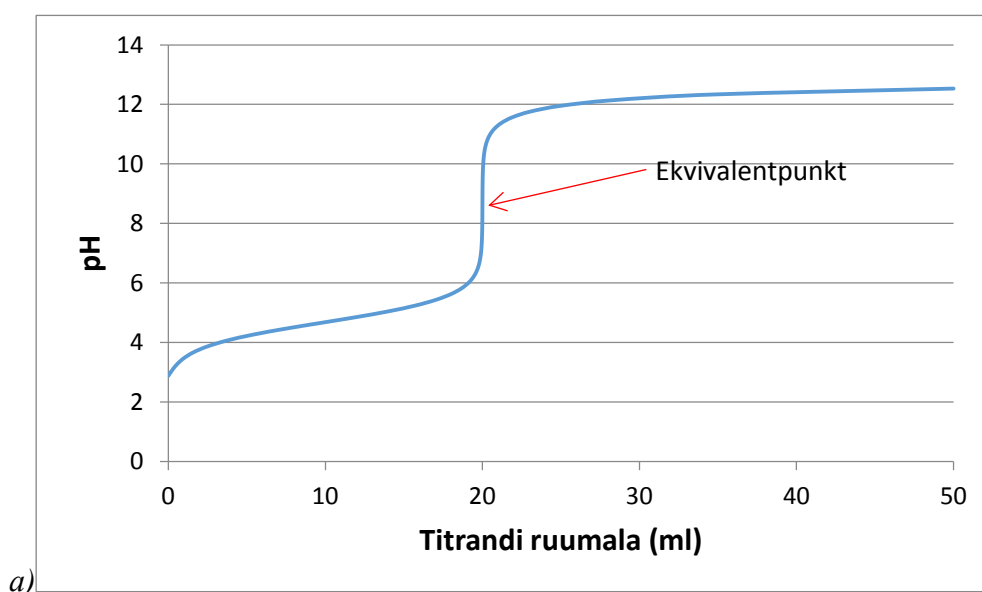
Nõrga aluse tiitrimist tugeva happega ja tugeva happe tiitrimist nõrga alusega kujutavad näidistiitrimiskõverad on kujutatud *joonisel 2*. Tugeva happe lisamisel nõrga aluse lahusesse on esialgu näha kiire pH langus, millele järgneb pH languse aeglustumine. See aeglustumine on tingitud puhverlahuse moodustumisest. Kui reageerivad näiteks NH_3 ja HCl , siis muutub languse tempo muutub kõige aeglasemaks siis, kui NH_4^+ pK_a on võrdne lahuse pH väärtusega. Stõhhiomeetriapunktile vastav pH väärtus on happelises alas, sest stõhhiomeetriselt reageerinud reagentide koguste korral moodustunud puhas NH_4Cl hüdroolüüsib nõrga aluse ja tugeva happe soolana, andes lahusesse vesinikioone. Nõrga aluse lisamisel tugevale happele (*joonis 2b*) paikneb ekvivalentpunkt samuti happelises alas, ent sellel graafikul me enne ekvivalentpunkti puhvermahtuvusest tingitud jõnksu graafiku alguses ei näe: lisatud NH_3 protoneerub tugeva happe madala pH juures praktiliselt täielikult ja ei anna enne stõhhiomeetriapunkti puhverlahust, sest lahuse pH on NH_4^+ pK_a väärtusest liiga palju madalam (küll moodustub puhverlahus pärast stõhhiomeetriapunkti). Indikaatorina kõlbaks sellistel tiitrimistel kasutada näiteks metüüloranži, mille pöördeala lähedale ekvivalentpunkt langeb, ent fenoolftaleiini kasutamine viiks arvestatava ala- või ületitrimisest tingitud veani, sest fenoolftaleiini pöördeala on pH-muutuse järsust alast üsna kaugel.

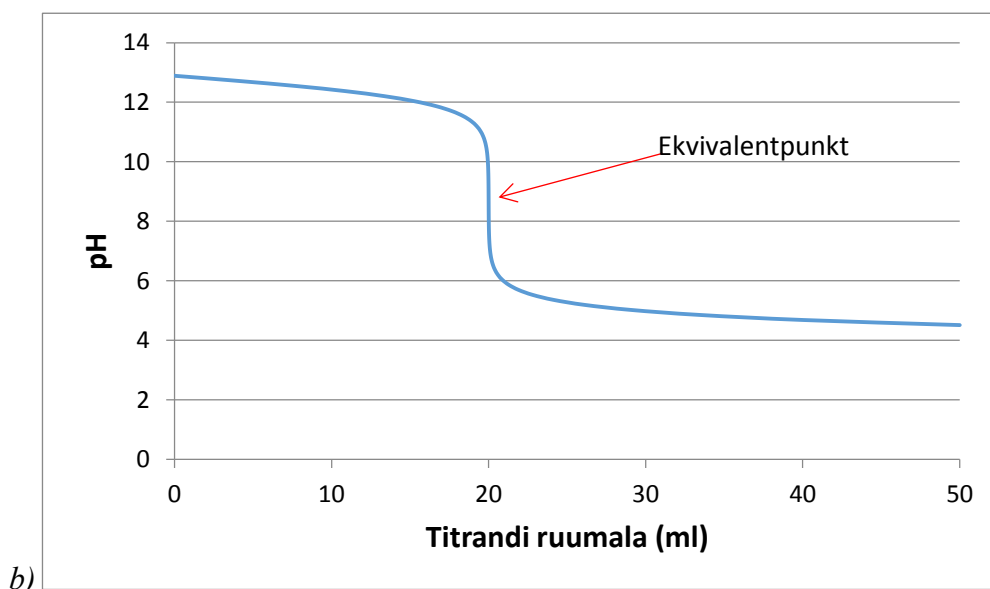




Joonis 2. a) Nõrga aluse tiitrimiskõver tugeva happega ja b) tugeva happe tiitrimiskõver nõrga alusega.

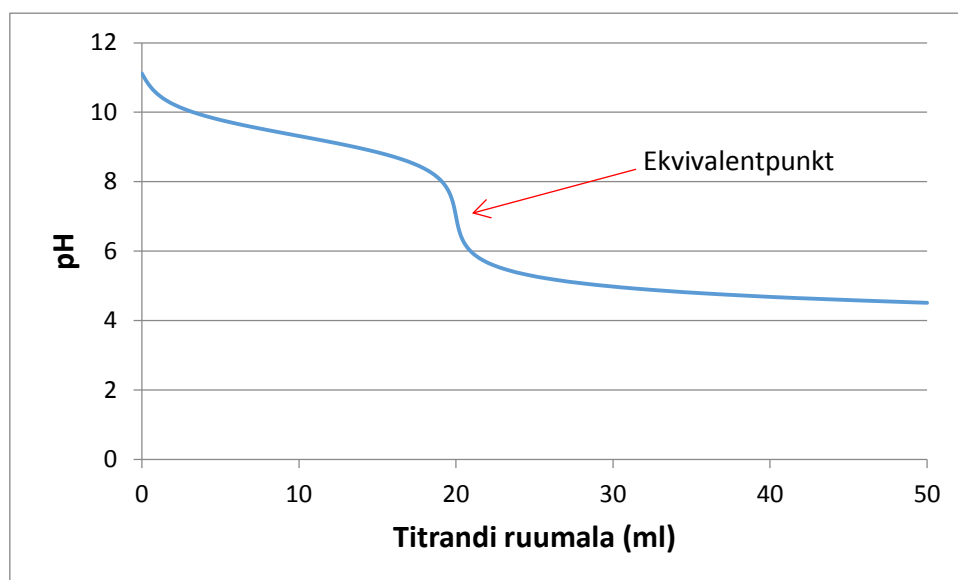
Nõrga happe tiitrimist tugeva alusega (näiteks CH_3COOH -i vesilahuse tiitrimine NaOH -i lahusega) ja tugeva aluse tiitrimist nõrga happega kujutavad tiitrimiskõverad on esitatud *joonisel 3*. Siingi joonisel näeme eelneva joonisega üsna sarnast pilti. Nõrga happe lisamisel tugevale alusele puhverlahust enne stöhhiomeetriapunkti ei teki, sest hape deprotoneeritakse praktiliselt täielikult. Küll moodustub puhverlahus tugeva aluse lisamisel nõrka happesse ja sellele vastab esialgne pH kasvu aeglustumise „jõnks” *joonisel 3a*. Ekvivalentpunkt paikneb nõrka hapet ja tugevat alust kasutataval tiitrimistel aluselises alas, sest nõrga happe ja tugeva aluse sool hüdroolüüsib, andes lahusesse hüdroksiidioone. On näha, et kui fenoolftaleiin sobiks indikaatorina CH_3COOH -i tiitrimiseks NaOH -ga väga hästi, sest ekvivalentpunkt langeb täpselt fenoolftaleiini pöördealasse, siis metüüloranž oleks tiitrimiseks täiesti sobimatu.





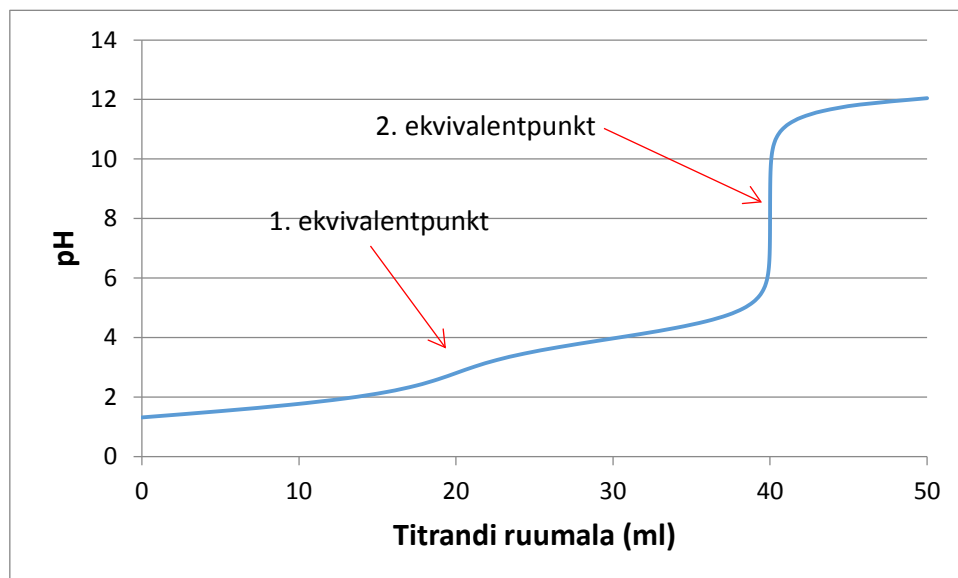
Joonis 3. a) Nõrga happe tiitrimiskõver tugeva alusega ja b) tugeva aluse tiitrimiskõver nõrga happega.

Nõrga aluse tiitrimisel nõrga happega ilmnevat tiitrimiskõverat kujutab *joonis 4*. Nagu jooniselt näha, ei ole ekvivalentpunktile vastav pH muutus järsk ega selge. Sellisel juhul ei sobi ei fenoolftaleiin ega metüüloranž indikaatoriks ning täpset tulemust on isegi pH-meetriga raskevõitu kätte saada. Seetõttu nõrga aluse tiitrimist nõrga happega (ja vastupidi) üldiselt ei rakendata. Kui uuritav aine on nõrk alus (nõrk hape), on seda praktikas alati mõistlik tiitrida tugeva happega (tugeva alusega). Ka tugevat alust või hapet on kõige lihtsam tiitrida tugeva happe või alusega, mistõttu nõrku happeid ja aluseid harilikult titrantidena ei kasutata. Vesilahuses saab üldsegi mõistlikult tiitrida happeid pK_a väärtusega alla 6 ning aluseid protoneeritud vormi pK_a väärtusega üle 8, sest vastasel korral häirib juba vee autoprotolüüs.



Joonis 4. Nõrga aluse tiitrimine nõrga happega.

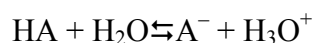
Näide mitmeprootonilise happe (oblikhappe) tiitrimiskõverast tugeva alusega on toodud *joonisel 5*. Esimeses astmes dissotsieeruva prootoni praktiliselt täielikule eemaldamisele happest vastab esimene halvasti eristatav tõus ning teise prootoni stõhhiomeetrilisele reageerimisele teine järsk tõus. Enne esimest tõusu ilmneval platool on $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ segu ning enne teist tõusu ilmneval platool $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ segu (puhverlahus).



Joonis 5. Oblikhappe tiitrimiskõver tugeva alusega.

Näidisülesanne 8 (IJSO 2008)

Nõrga happe HA jaoks on dissotsiatsioonikonstant (K_a) defineeritud järgnevalt:

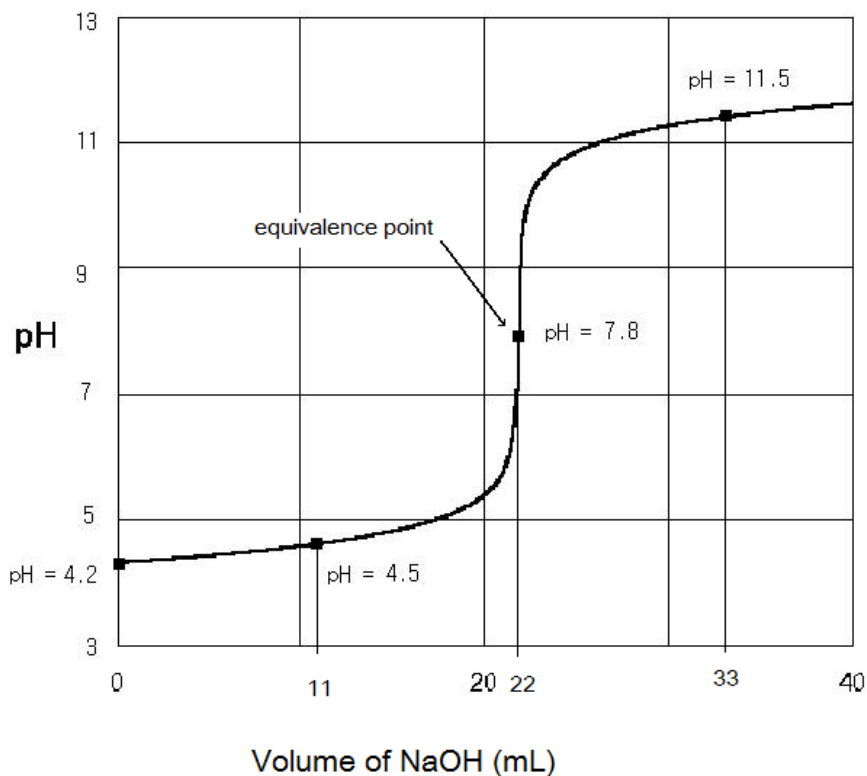


$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Lahuse pH-d mõõdab vesinikioonide molaarne kontsentratsioon lahuses. pH numbriline väärtus on defineeritud järgmiselt: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+]$. Selle kaudu, kuidas on defineeritud K_a ja pH saame leida lihtsa seose K_a ja pH vahel.

$$-\log_{10}K_a = \text{pH} - \log_{10}\left\{\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right\}$$

Nõrga happe (HA) tiitrimisel standardalusega (NaOH lahus) saadi järgmine tiitrimiskõver:



Kasutades tiitrimiskõvera ja pH andmeid, arvuta nõrga happe HA dissotsiatsioonikonstant K_a .

A. $10^{-4.2}$

B. $10^{-4.5}$

C. $10^{-7.8}$

D. $10^{-11.5}$

Lahendus

Kui pool happe anioonidest on protoneeritud, siis on $\text{pH} = \text{p}K_a$. Selline olukord ei saa ilmnedagi ei stöhhiomeetriapunktis või pärast seda (happe peaaegu täielikult deprotoneeritud) ega nõrga happe puhul ka kohe tiitrimise alguses. Ligikaudselt on deprotoneeritud pool happe anioonidest, kui on lisatud pool stöhhiomeetriapunktini jõudmiseks kuluvast aluse lahusest (sest happe enda dissotsiatsioon toimub nõrkade hapete puhul harilikult üsna vähesel määral), mis on vajalik happe täielikuks neutraliseerimiseks: seega peaks HA ning A^- kontsentratsioonide suhe olema 1 ja $\text{p}K_a = \text{pH}$ umbes poolel teel happe tiitrimise algusest stöhhiomeetriapunktini ja õige saab olla ainult vastus B. Selline on üldreegel, mille järgi tuleb $\text{p}K_a$ -d happe-aluse tiitrimistel määrata: nõrga happe $\text{p}K_a$ väärtus on reeglina võrdne pH väärtusega poole selle neutraliseerimiseks kuluva aluse koguse juures (ehk poolneutralisatsioonipunktis). Tähelepanelikum lugeja märkab selles ülesandes, et puhvermahtuvusele vastavat jõnksu ei ole tiitrimiskõvera alguses näha. See aga ei tähenda, et tiitrimiskõver põhimõtteliselt vale oleks, vaid hoopis seda, et juba tiitrimiskõvera alguses on happe niivõrd suurel määral dissotsieerunud, et selle pH on puhverlahuse alas ($\text{p}K_a \pm 1$ pH ühik). Selline olukord on võimalik nii happe ja selle soola segudes kui ka väga lahjade nõrkade hapete lahuste puhul (siin on ilmselt tegu viimase olukorraga).

Allpooltoodud tabelis on näidatud mõnede tavakasutuses olevate indikaatorite pH pöördealad:

Indikaator	pH vahemik ⁷¹
Metüül-lilla	–0,3–1,8
Metüüloranž	2,8–3,8
Kongo punane	2,8–4,8
Metüülpunane	3,8–6,1
Bromotümoosinine	6,0–7,9
Fenoolpunane	6,8–8,6

On teada, et boorhappe (H_3BO_3) dissotsiatsioonikonstandi K_a väärtus on $7,3 \times 10^{-10}$. Vali indikaator, mida saab kasutada 0,10 M KH_2BO_3 tiitrimisel 0,10 M HCl-ga.⁷²

A. Metüüloranž B. Kongo punane C. Metüülpunane D. Fenoolpunane

Lahendus

Tiitrimise ekvivalentpunkt peaks langema võimalikult hästi kokku indikaatori pöördealaga. Kuna tiitrimise ekvivalentpunktis määrab pH ainult boorhape (ja mingil määral võiks rolli mängida ka vee autoprotolüüs), siis tuleb ülesande lahendamiseks arvutada tiitrimise käigus stöhhiomeetriapunktis moodustunud boorhappe lahuse pH. Boorhappe algkontsentratsioon on kaks korda lahjem kui KH_2BO_3 või HCl-i kontsentratsioon, sest stöhhiomeetriapunkti saabumiseks on lahus lahjenenud 2 korda. Tähistame boorhappest lahusesse moodustunud H^+ -i x -iga ja kirjutame tasakaalutabeli:

Aine	H_3BO_3	H^+	H_2BO_3^-
Algkontsentratsioon (M)	0,050	0	0
Kontsentratsiooni muutus (M)	$-x$	x	x
Tasakaaluline kontsentratsioon (M)	$0,050 - x$	x	x

Seega saame võrrandi

$$\frac{x^2}{0,050 - x} = 7,3 \cdot 10^{-10}$$

Lihtsustuse korral, et $x \ll 0,050$ saadav võrrand

⁷¹ Erinevad allikad annavad indikaatorite pöördealade väärtused sageli natuke erinevad, mistõttu erineb veidi ka metüüloranži pöördeala väärtus varem välja pakutust.

⁷² Boorhappe reaktsioonid ning esinemisvormid vesilahuses on tegelikult keerulised ning paljud allikad peavad boorhappe happelisuse eest vastutavaks mõnevõrra teistsugust reaktsiooni kui klassikaline happe dissotsiatsioon vesilahuses, ent siinkohal pole seda vaja arvutuses arvestada.

$$\frac{x^2}{0,050} = 7,3 \cdot 10^{-10}$$

on kiiresti lahendatav:

$$x = \sqrt{0,050 \cdot 7,3 \cdot 10^{-10}} = 6,0415 \dots \cdot 10^{-6}$$

Vee autoprotolüüsi ei ole vaja veel nii kõrge H^+ kontsentratsiooni juures arvestada. Asetades saadud x -i väärtuse algsesse võrrandisse, on selge, et lihtsustus kehtib hästi ja täielikku ruutvõrrandit ei ole vaja lahendada:

$$\frac{(6,042 \cdot 10^{-6})^2}{0,050 - 6,042 \cdot 10^{-6}} \approx 7,3 \cdot 10^{-10}$$

Nüüd arvutame välja pH ekvivalentpunktis:

$$pH = -\log(6,042 \cdot 10^{-6}) \approx 5,22$$

Ainus indikaator, mille pöördealasse arvatud pH langeb, on metüülpunane (C), mis on seetõttu ka parim indikaator tiitrimiseks.

8. Redoksreaktsioonid ja elektrokeemia

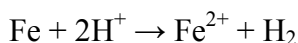
Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

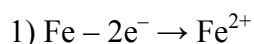
Redoksreaktsioonide võrrandite kirjutamine ja tasakaalustamine	162
Näidisülesanne 1.....	163
Näidisülesanne 2.....	166
Galvaanielemendid ja redokspotentsiaal.....	168
Näidisülesanne 3 (IJSO 2010).....	176
Metallide pingerida	177
Lisamaterjal: elektrokeemia mõnedest termodünaamilistest aspektidest	179
Elektrolüüs	180
Näidisülesanne 4 (IJSO 2008).....	182
Näidisülesanne 5 (lühendatud ja muudetud kujul 2003/2004 keemialümpiaadi piirkonnavooru 10. klassi ülesanne)	183
Korrosioon ja korrosioonitõrje	184
Näidisülesanne 6 (IJSO 2013).....	185
Keemilised vooluallikad	186
Näidisülesanne 7 (IJSO 2009).....	186

Redoksreaktsioonide võrrandite kirjutamine ja tasakaalustamine

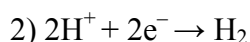
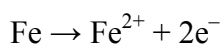
Juba 8. klassi koolikeemiast on teada, et **redoksreaktsioonide** käigus muutub elementide oksüdatsiooniaste. Redoksreaktsiooni käigus redutseerija loovutab elektrone ja oksüdeerub, oksüdeerija liidab elektrone ning redutseerub. Oksüdeerija oksüdeerib redutseerijat ja redutseerija redutseerib oksüdeerijat. Iga redoksreaktsiooni võib jagada kaheks osaks, millest üks kirjeldab elektronide liitmist ning teine elektronide loovutamist. Selliseid osi nimetatakse **poolreaktsioonideks** ning nende võrrandeid **poolvõrranditeks**. Näiteks reaktsiooni



võib jaotada järgmisteks poolreaktsioonideks:



mille võib (elektronide liiget teisele poole viies) välja kirjutada ka kujul



Poolreaktsioonide võrrandites on lahuses suurel määral dissotsieerunud ained näidatud ionide kujul ja vähedissotsieerunud või dissotsieerumata ained neutraalsel kujul. Poolreaktsioonide välja kirjutamine on väga kasulik reaktsioonivõrrandite tasakaalustamiseks, sest ühes reaktsiooni poolreaktsioonis loovutatud elektronide arv peab olema võrdne teises poolreaktsioonis liidetud elektronide arvuga. Keerukamate redoksreaktsioonide tasakaalustamist ei ole mõttekas proovida ilma seda nippi kasutamata.

Juhul, kui reaktsioon toimub vesilahuses ja kõik reaktsioonist osavõtvad ained ei ole kindlalt teada (ei ole teada, kas reaktsioonist võib osa võtta ka vesi, OH^- või H^+), siis toimi poolreaktsioonide välja kirjutamiseks ning reaktsioonivõrrandi tasakaalustamiseks järgnevalt:

1) Leia muutuvate oksüdatsiooniastmetega elemendid.

2) Kirjuta nende elementide kohta reaktsiooni käigus toimuvad poolreaktsioonid esialgu ilma elektronideta ning tasakaalustamata.

3) Tasakaalusta elemendid poolreaktsioonides. Kui reaktsioonivõrrandi tasakaalustamisel „jääb üle” hapnikku (nt MnO_4^- muutub ioniks Mn^{2+}) või vesinikku (nt moodustub H_2), siis happelises keskkonnas tuleb nende elementide tasakaalustamiseks kasutada vett/ H^+ -i. Leeliselises keskkonnas tuleb hapnikku või vesinikku tasakaalustada vee/ OH^- abil.

4) Tasakaalusta elektronide liitmise abil redutseerumise poolreaktsiooni poolvõrrandi elektrilaengud ja elektronide loovutamise abil oksüdeerumise poolreaktsiooni poolvõrrandi elektrilaengud.

5) Võrdsusta õige kordajaga korrutamisel elektronide arvud redutseerumise ja oksüdeerumise poolreaktsioonides ning redoksreaktsiooni summaarse võrrandi saamiseks liida poolreaktsioonid kokku.

Tasakaalustamist ei pea alati rangelt toodud etappide kaupa toodud järjestuses tegema ja ülesannete lahendamisel ei tasu seda ka selliste etappidena vormistatult välja kirjutada, ent eelneva ulatusliku redoksreaktsioonide tasakaalustamise kogemuse puudumisel on nende etappide mõtteline järgimine kasulik.

Näidisülesanne 1

Kirjuta välja toimuvad poolreaktsioonid ja tasakaalusta täieliku reaktsiooni võrrand-

a) Mitteoksüdeeriva aniooniga happe vesilahus reageerib Al-tükiga.

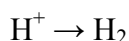
b) Laboratoorselt võib kloori valmistada dikromaadi ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) reaktsioonil vesinikkloriidhappega, kusjuures Cr jääb pärast reaktsiooni Cr^{3+} kujule.

c) Nõrgalt leeliselises keskkonnas oksüdeerib permanganaatioon (MnO_4^-) sulfitiooni (SO_3^{2-}) sulfaadiks, kusjuures tekib MnO_2 .

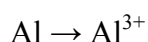
Lahendus

a) 1) Oksüdatsiooniaste muutub raual ja vesinikul.

2) Redutseerumisel:

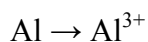
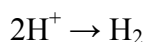


Oksüdeerumisel

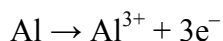
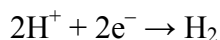


3) Kuna vesiniku allikaks on redutseeruv H^+ , pole täiendavat vesiniku allikat sisse tuua vaja.

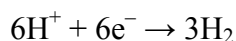
Tasakaalustatult elementide järgi:



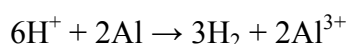
4) Lisame elektronid, nii et laengud oleksid tasakaalus:



5) Kuna kolme ja kahe vähim ühiskordne on kuus, saab vähimad täisarvulised kordajad reaktsioonivõrrandisse esimese poolvõrrandi korrutamisel kolmega ja teise võrrandi korrutamisel kahega:



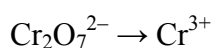
Poolvõrrandite liitmisel saame:



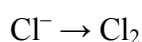
Esimese alapunkti reaktsioon oli põhimõtte demonstreerimiseks väga lihtne ning seda saaks tasakaalustada ka ilma antud meetodit kasutamata. Järgnevad alapunktid on veidi keerukamad.

b) 1) Muutuvate oksüdatsiooniastmetega elemendid on Cr (oksüdatsiooniastmelt VI $\rightarrow$ III) ning Cl HCl-is ($-I \rightarrow 0$).

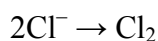
2) Redutseerumisel:



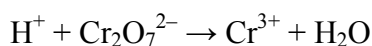
oksüdeerumisel:



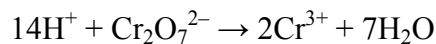
3) Kloori puhul on elementide tasakaalustamine lihtne:



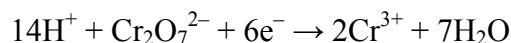
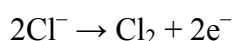
Reaktsioon toimub happelises keskkonnas. Seega tuleb „ülejäävat” hapnikku sisaldava dikromaadi puhul lisada H^+ poolvõrrandi vaskule poole ning vesi tekib poolvõrrandi paremal poolel:



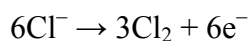
Elementide järgi tasakaalustamiseks paneme tähele, et ühest dikromaatioonist peab tekkima kaks Cr^{3+} iooni ning vee tekkeks dikromaatioonis sisalduvast hapnikust peab kuluma 14H^+ -i:



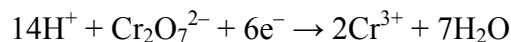
4) Laengute järgi tasakaalustamisel:



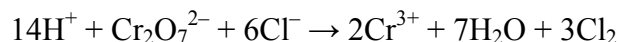
5) Selleks, et elektronide arvud redutseerumise ja oksüdeerumise poolreaktsioonides oleksid võrdsed, tuleb oksüdeerumise poolreaktsiooni korrutada kolmega:



Kui sellele poolreaktsioonile liita redutseerumise poolvõrrand:



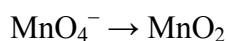
on tulemuseks:



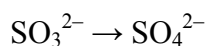
See ongi tasakaalustatud reaktsioonivõrrand ioonilisel kujul.

c) 1) Muutuvate oksüdatsiooniastmetega on Mn (VII $\rightarrow$ IV) ja SO_3^{2-} (IV $\rightarrow$ VI).

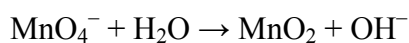
2) Redutseerumisel



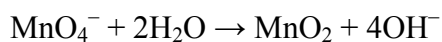
oksüdeerumisel



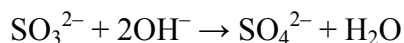
3) Redutseerumise poolreaktsiooni jaoks on vaja hapnikku siduvat ainet, milleks sobiks nõrgalt leeliselises keskkonnas vesi:



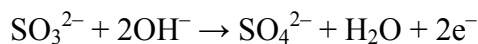
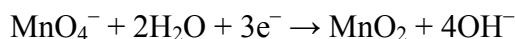
Elementide järgi tasakaalustatult:



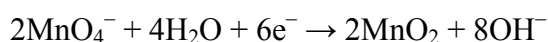
Teise poolreaktsiooni võime elementide järgi jälle tasakaalu viia hüdroksiidiooni lisamisega:



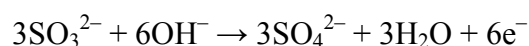
4) Laengute järgi tasakaalustatult on tulemused järgmised:



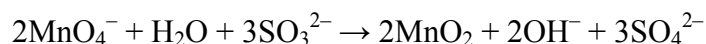
5) Vähimad täisarvulised kordajad reaktsioonivõrrandisse saab esimese poolvõrrandi korrutamisel kahega



ja teise poolvõrrandi korrutamisel kolmega



ning nende poolvõrrandite liitmisel saame

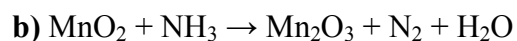
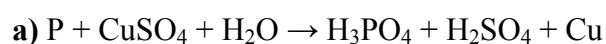


Nagu näha, siis koondusid võrrandite liitmisel lisaks elektronidele välja ka suur osa H_2O -st ja OH^- -st.

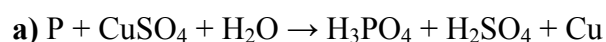
Kui kõik reaktsioonivõrrandites osalevad ained on täpselt teada ning reaktsioonivõrrandit tahetakse kirjutada mitteioonsel kujul, saab eelpooltoodud skeemi ja näidisülesandega võrreldes reaktsioonivõrrandi tasakaalustada mõnevõrra lihtsustatult. Tuleb lihtsalt välja kirjutada muutuva oksüdatsiooniastmega elemendid ja tasakaalustada kõigepealt just nende elementide aatomite arvud (ainete kordajad) redutseerumisel ja oksüdeerumisel üleminevate elektronide arvude võrdsustamise abil, seejärel tasakaalustades nende järgi ka ülejäänud ainete kordajad. Molekulaarsel kujul (neuraalsena) kirjutatud ainete redutseerumise või oksüdeerumise puhul võib elektronide ülemineku mõju näidata ainult elementide oksüdatsiooniastme muutuse peal ja poolreaktsioone pole tarvis välja kirjutada.

Näidisülesanne 2

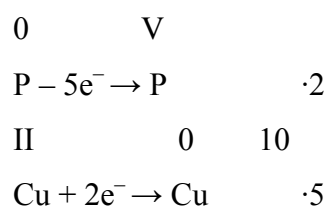
Tasakaalusta redoksreaktsioonide võrrandid



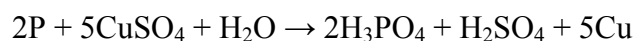
Lahendus



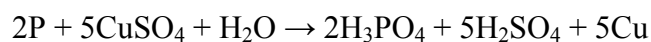
Kirjutame oksüdatsiooniastet muutvate elementide kohta elektronide ülemineku võrrandid:



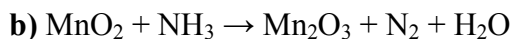
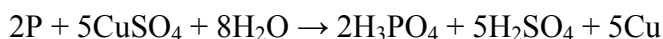
Järelikult peab P-d sisaldavad ained reaktsioonivõrrandis läbi korrutama kordajaga 2 ning Cu-d sisaldavad ained kordajaga 5.



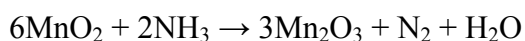
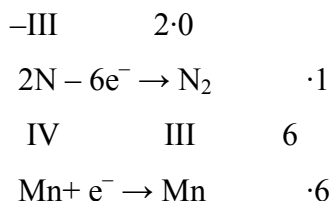
Kuna S saab tulla ainult CuSO_4 -st, siis peab ka H_2SO_4 läbi korrutama 5-ga:



Vee molekulide arvu võib leida juba reaktsioonivõrrandi paremal poolel oleva vesiniku või hapniku aatomite arvu järgi ning seetõttu on tasakaalustatud võrrand:



Elektronide ülemineku võrrandid elementide kohta on

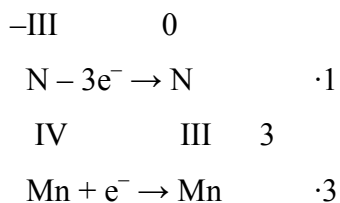


Vee molekulide arvu määrame ammoniaagi vesinike kui ainsa vesiniku allika abil:

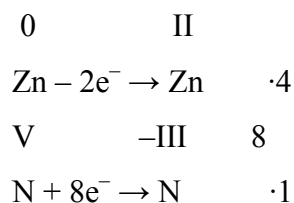


Pane tähele, et elementide indeksit tuleb elektronide üleminekuvõrrandite koostamisel arvestada.

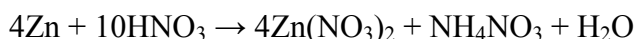
Ilma selleta oleksime saanud



Nii oleks kordajad tulnud valed.



Paneme tähele, et kuna N on võrrandi paremal poolel lisaks muutunud oksüdatsiooniastmega ammooniumioonile ka nitraadi kujul, on saadud kordaja 1 ainult ammooniumnitraadi kordaja, ent mitte lämmastikhappe või tsinknitraadi kordaja. Kui redoksreaktsioonis osalev element muudab oma oksüdatsiooniastet ainult osaliselt, siis kehtib ülalpooltoodud meetodil leitud kordaja ainult oksüdatsiooniastet muutnud elemendi aatomitele. Kuna aga kõigi lämmastikku sisaldavate ainete kordajad on võrrandi paremal poolel paigas, võime leida lämmastikhappe kordaja võrrandi paremal poolele olevate lämmastike koguarvu järgi:



Vee kordaja leiame omakorda näiteks lämmastikhappes sisalduva vesiniku ning ammooniumnitraadis sisalduva vesiniku vahest:



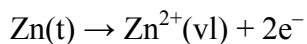
Lõpptulemuse võib alati võrrandi vasakul ja paremal poolel olevate hapnike võrdsuse kaudu üle kontrollida.

Galvaanielemendid ja redokspotentsiaal

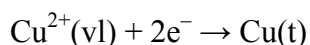
Kuna redoksreaktsioonidega kaasneb elektronide ülekanne, siis on neid võimalik kasutada elektrivoolu tootmiseks. Nii töötavadki kõigile tuntud patareid ja akud. Näiteks Zn seob väliskihi elektrone nõrgemini kui Cu. Seetõttu, kui asetada tsingitükk vask(II)sulfaadi lahusesse, liiguvad tsingi elektronid tsingitüki pinnal vaseioonidele, Cu sadeneb metallilisel kujul ning lahusesse läheb Zn^{2+} . Energia eraldub soojusena ja esinevat elektronide voolu ei ole võimalik kasutada. Kui aga oksüdeerumise ja redutseerimise protessid ruumiliselt eraldada, annab nendevaheline elektronide voog mõõdetava elektrivoolu. Selleks ehitatakse **galvaanielemendiks**⁷³ kutsutav keemiline vooluallikas, mis koosneb kahest **elektroodist** (elektrone juhtivast materjalist), mis on elektrilises kontaktis elemendi sisuga ehk ioone juhtiva **elektrolüüdiga**, ent mitte otseselt omavahel. Selle asemel ühendab elektroode väline vooluahel. Elektroodil, kus toimub oksüdeerumine (st aine loovutab elektrone ja läheb ionide kujul lahusesse), tekib elektronide liig. Elektroodil, kus toimub redutseerumine (elektrolüüdis olevad ained liidavad elektrone elektroodilt), tekib elektronide puudus. Kuna elektroodid on omavahel juhtmega ühendatud, siis liiguvad laengute võrdsustamiseks elektronid suurema kontsentratsiooniga alast (elektronide liiaga elektroodilt) väiksema elektronide kontsentratsiooniga alale (elektronide puudusega elektroodile). Elektronide liiaga elektroodi, millel toimub oksüdeerumine, nimetatakse galvaanielemendis **anoodiks** ja elektronide puudusega elektroodi, millel toimub redutseerumine, nimetatakse galvaanielemendis **katoodiks**. Kuna laengud ei saa suurel määral ühte ruumipiirkonda kuhjuda ka elektroode ümbritsevas elektrolüüdis, paiknevad ionid samaaegselt lahuses ümber niimoodi, et positiivselt laetud ionid liiguvad katoodi suunas (kus positiivselt laetud ionide arv tänu elektronide neelamisele väheneb) ja negatiivselt laetud ionid anoodi suunas (kus positiivselt laetud ionide arv tänu elektronide loovutamisele elektroodil kasvab). Eraldatud elektroodiruumi koos metallelektroodi ja lahusega, milles poolreaktsioon toimub, nimetatakse sageli ka **poolelemendiks**. Galvaanielement on üks **elektrokeemilise elemendi** (ehk **elektrokeemilise raku**) tüüpidest.

⁷³ Galvaanielement on nimetatud L. Galvani järgi, kes uuris konna reielihaste kramplikke kokkutõmbeid elektrivoolu mõjul. 1786. aastal avastas ta, et konna lihased tõmbuvad kokku ka siis, kui vaskkonksu otsa riputatud nülitud konna juhustlikult tsingitud võrktara vastu puutub ja täiendavat elektrivoolu ei olegi tarvis anda. Kuigi Galvani ise üritas juhtunut seletada elektriliste ilmingutega atmosfääris või „loomse elektriga”, selgitas A. Volta (tema järgi on nimetatud ka pinget ühik volt) peagi välja, et konna lihased käituvad elektrivoolu tuvastava instrumendina ning voolu tundub põhjustavat hoopis erinevate omavahel ühendatud metallide kokkupuude läbi niiske juhi.

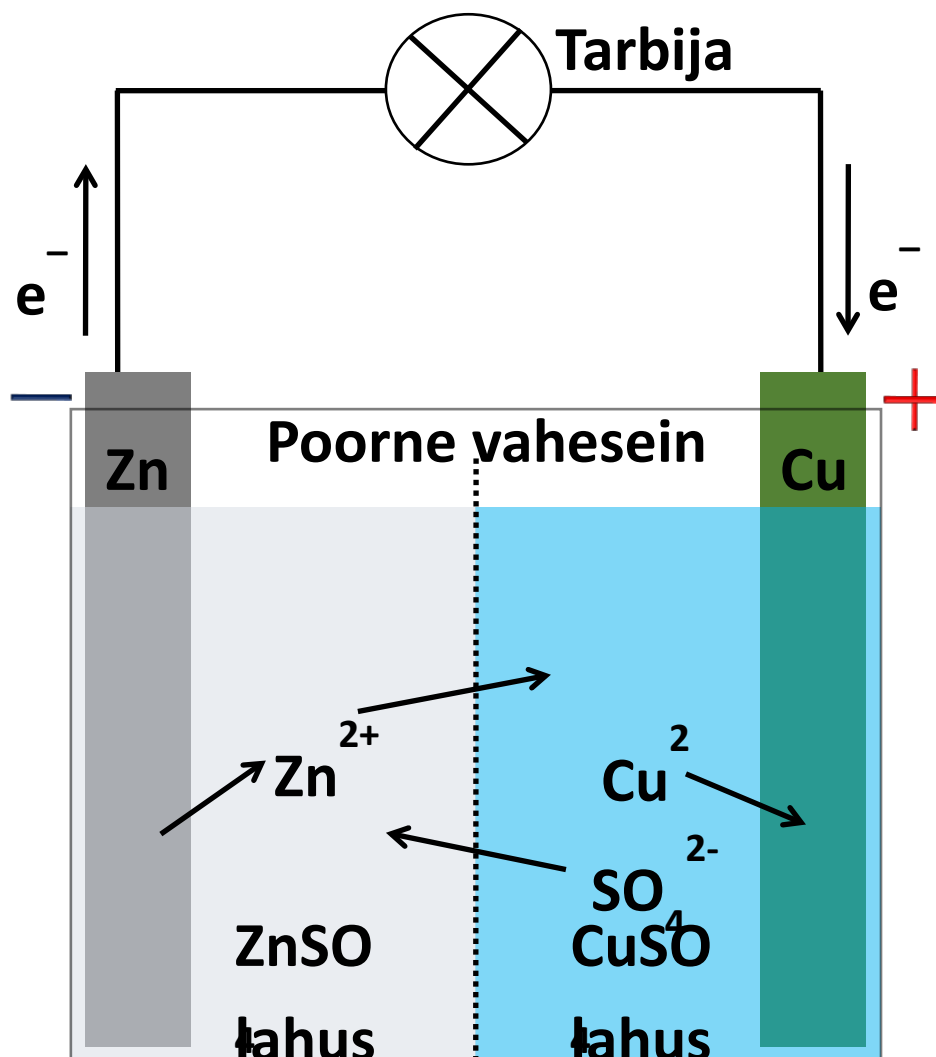
Tsingi ja vasksulfaadi näite puhul saab galvaanielemendi ehitada nii, et tsingitükk oleks paigutatud tsinksulfaadi ja vasetükk vask(II)sulfaadi lahusesse. Elektronid liiguvad läbi välise vooluahela tsingilt vasele (voolu suund on füüsikute kokkuleppe järgi muidugi sellele vastupidine) ning tsink- ja vasksulfaadi lahus on ühendatud poorse vaheseina abil. Vooluahelasse võib ühendada ka voolutarbija. Tsinkelektroodil (anood) toimub oksüdeerumise poolreaktsioon:



Vaskelektroodil (katood) toimub redutseerumise poolreaktsioon:



Kuna oksüdeerumise käigus koguneb elektroodile elektronide liig, tähistatakse anoodi miinusmärgiga, ning redutseerumise käigus tekib elektroodil elektronide puudus, tähistatakse katoodi plussmärgiga (selline on tähistus harilikes patareides). Katoodi juurde elektrolüüti poolreaktsiooni tõttu kuhjuva negatiivse laengu ning anoodi juurde selle poolreaktsiooni tõttu tekkiva positiivse laengu kompensatsiooniks liiguvad tsinkioonid läbi poorse vaheseina katoodi juurde ja sulfaatioonid anoodi juurde. Sellist galvanielementi nimetatakse Danielli elemendiks ning see oli 19. sajandi keskpaigas kasutusel telegraafias vooluallikana. Danielli elementi kujutab *joonis 1*.



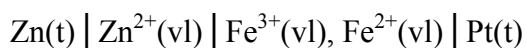
Joonis 1. Danielli element poorse vaheseinaga.

Kui Danielli elemendis voluluring katkestada, kas juhtme eemaldamise või poorse vaheseina asendamisel ioonidele täiesti läbitamatu vaheseinaga, siis peatub laengu kuhjumise tõttu ruttu ka reaktsioon.

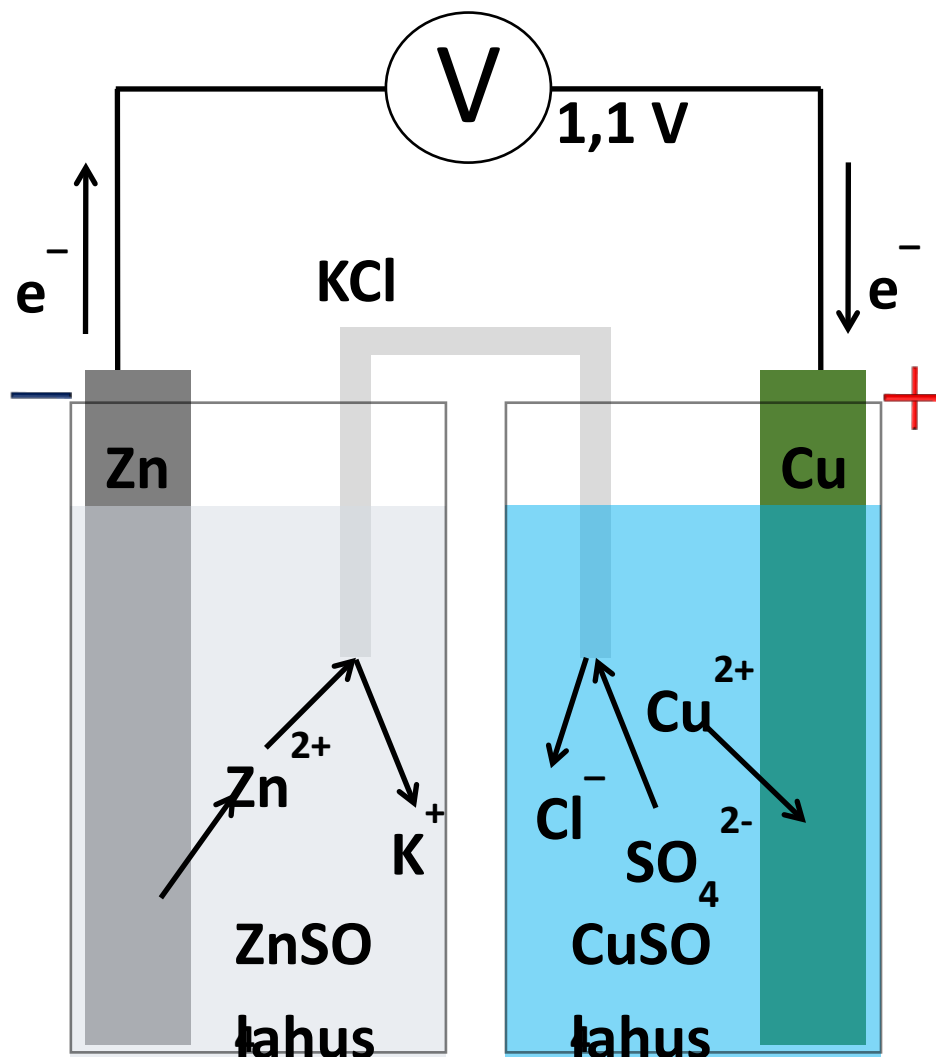
Selliste elektrokeemiliste elementide ehituse kiireks ja arusaadavaks üleskirjutamiseks on kokku lepitud tähistus, mida nimetatakse **elemendi skeemiks**. Elemendi skeemi kirjutamisel alustatakse galvaanielemendi puhul vasakult anoodist, millel toimub oksüdeerumine, ja liigutakse paremale katoodi suunas, millel toimub redutseerumine, tähistades iga faasidevahelist piirpinda püstkriipsuga. Danielli elemendi skeem näeks nende reeglite järgimisel välja alljärgnev:



Ühes ja samas lahuses olevaid redoksreaktsioonist osavõtvaioone tähistatakse lihtsalt komaga. Näiteks juhul, kui asendada vaselektrood reaktsioonis mitteosaleva ehk inertse Pt-elektroodiga, millel toimub Fe^{3+} redutseerumine Fe^{2+} -iks, oleks skeem järgmine:



Sageli tähistatakse kahe lahuse vahelist piirpinda ka katkendliku püstkriipsuga. Juhul, kui kahe elektroodiruumi ühendamiseks kasutatakse **soolasilda** ehk **elektrolüütsilda**, mis koosneb U-kujulisest torust täidetuna kontsentreeritud soolalahust (tavaliselt KCl) sisaldava geeliga, tähistatakse lahustevahelist piirpinda kahe järjestikuse püstkriipsuga (ühest lahusest teise üleminekul on kaks faasidevahelist piirpinda). Soolasilda kasutatakse seetõttu, et ionide vool saaks häirimatult kulgeda, aga et difundeeruvateks ionideks oleksid ainult ioonid soolasillast. See on omakorda vajalik galvaanielementide põhjal teatavate suuruste – elektroodipotentsiaalide – täpsel määramisel. Danielli elementi soolasillaga kujutab *joonis 2*.



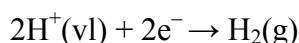
Joonis 2. Danielli element soolasillaga.

Galvaanielementide elektroodide vahel mõõdetava pinge määravad elektroodimaterjalid, reaktsioonis osalevad ioonid ja nende kontsentratsioonid (aktiivsused), voolutugevus ja mingil määral ka elemendi ehitus (kas poolelementide vahel on tegemist soolasillaga või vabamat lahuste segunemist võimaldava ühendusega). Voolutugevusest sõltub pinge seetõttu, et elektrivool häirib reaktsiooni pöörduvust elektroodidel, aga takistuse kasvu korral läheneb poolreaktsioonide toimumine elektroodidel pöörduvale protsessile ning pinge väärtus antud elemendi kohta

maksimaalsele väärtusele, mis ilmneb lõpmatu elektrootidevahelise takistuse korral. Sellist maksimaalset väärtust nimetatakse **nullvoolupotentsiaaliks** (vanemates allikates **elektromotoorjõuks**). Oletame, et elektrootide vahel on praktiliselt lõpmatu takistus, poolelementide vahel soolasild ja reaktsioonist osavõtvad ained on standardtingimustel (mõõdetavas süsteemis on tegemist puhaste ainetega või 1 M lahustega⁷⁴ ja gaasilised ained on 1 bar rõhuga). Sellises olukorras mõõdetud pinge elektrootide vahel on **standardne nullvoolupotentsiaal** ehk lühendatult **standardpotentsiaal** (E°). Harilikult on standardpotentsiaalid antud 25 °C juures. Kui mõlema elektrooti potentsiaalid on antud redutseerumisreaktsiooni poolelemendi potentsiaalina (nagu ka standardpotentsiaalide puhul), siis nullvoolupotentsiaal E moodustub elemendi skeemis oleva parempoolse (E_p) ja vasakpoolse (E_v) elektrooti potentsiaalide vahena (8.1):

$$E = E_p - E_v \quad (8.1)$$

Kuna mõõta on võimalik ainult elektrokeemilise elemendi standardpotentsiaali (ehk elementi moodustavate elektrootide potentsiaalide vahet), mitte üksiku elektrooti oma, on defineeritud, et **standardse vesinikelektrooti (SHE)**, millel toimub reaktsioon



potentsiaal on kõigil temperatuuridel null. Sellise kokkuleppelise nullpunkti abil on määratud kõigi teiste elektrootide standardpotentsiaalide väärtused. Elektrooti standardpotentsiaal on defineeritud alati redutseerumisreaktsiooni poolelemendi potentsiaalina (elektronide liitmise poolreaktsiooniga).

Mõned standardpotentsiaalid on esitatud *tabelis 1*.

Näiteks hõbeelektrooti Ag^+/Ag standardpotentsiaal on antud redutseerumise suhtes järgnevalt:



ja vesinikelektrootil toimuva poolreaktsiooni standardpotentsiaal samuti redutseerumise suhtes:



Kui nendest poolelementidest koostada galvaanielement, siis toimub summaarne reaktsioon iseeneslikult selles suunas, et elemendi standardpotentsiaal oleks positiivne. Arvestades seda, et ühel elektrootil peab toimuma galvaanielemendis ka oksüdeerumine, peab summaarse positiivse potentsiaali saamiseks vastavalt valemile (8.1) vesinikioonide redutseerumise asemel esinema vesiniku oksüdeerumine (reaalne poolreaktsioon toimub elektrooti standardpotentsiaalile vastassuunas) ning galvaanielemendis toimuva reaktsiooni summaarne võrrand on



⁷⁴ Täpsemalt on standardtingimustes reaktsioonis osalevate ainete aktiivsused võrdsed täpselt ühega.

Eelpooltoodud galvaanielemendis võib Ag^+/Ag asendada Zn^{2+}/Zn elektroodiga, mille standardpotentsiaal on $-0,763 \text{ V}$ ja saab kirjutada välja standardpotentsiaalide poolreaktsioonid:



Kuna nüüd on vesinikelektroodi potentsiaal suurem, peab galvaanielemendi skeemis kirjutama vesinikelektroodi paremale ning tsinkelektroodi vasakule. Vesinikioonide redutseerumise poolreaktsioon toimub päripidises suunas ja Zn oksüdeerub, andes summaarseks võrrandiks:



Eelneva arutelu põhjal saab väita, et standardpotentsiaalid on hea mõõdupuu iseloomustamiseks osakeste tugevust oksüdeerijana ja redutseerijana:

1) positiivsema standardpotentsiaaliga redokspaar liidab elektrone kergemini kui negatiivsema standardpotentsiaaliga redokspaar ja käitub reaktsioonis negatiivsema standardpotentsiaaliga redokspaariga oksüdeerijana (nt F_2 suudab oksüdeerida kõigi teiste tabelis 1 esitatud redokspaaride osakeste redutseeritud vorme);

2) negatiivsema standardpotentsiaaliga redokspaar loovutab elektrone kergemini kui positiivsema standardpotentsiaaliga redokspaar ja käitub reaktsioonis positiivsema standardpotentsiaaliga redokspaariga redutseerijana (nt Li suudab redutseerida kõigi teiste tabelis 1 esitatud redokspaaride osakeste oksüdeeritud vorme);

3) mida tugevamini redokspaari osake elektrone liidab, seda nõrgemini sama osakese redutseerunud vorm elektrone loovutab ja vastupidi (kui nt F_2 liidab elektrone väga tugevalt, loovutab F^- elektrone väga raskelt ja kui Li^+ liidab elektrone väga raskelt, siis Li loovutab elektrone väga kergelt).

Elektrood	E°, V	Elektrood	E°, V	Elektrood	
Li^+/Li	-3,040	$H_2O/OH^-, H_2$	-0,828	$NO_3^-, H^+/NO_2^-$	+0,81
K^+/K	-2,931	$Pb(OH)_2/Pb, OH^-$	-0,578	$Br_2(vl)/Br^-$	+1,087
Ca^{2+}/Ca	-2,868	$PbSO_4/Pb, SO_4^{2-}$	-0,356	$MnO_2, H^+/Mn^{2+}$	+1,224
Na^+/Na	-2,710	$AgI/Ag, I^-$	-0,152	$O_2, H^+/H_2O$	+1,229
Mg^{2+}/Mg	-2,372	$Hg_2I_2/Hg, I^-$	-0,040	$Cl_2/Cl^-(Pt)$	+1,358
Al^{3+}/Al	-1,662	$H^+/H_2(Pt)$	0	$MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}$	+1,507
Zn^{2+}/Zn	-0,763	$AgBr/Ag, Br^-$	+0,071	$Ce^{4+}/Ce^{3+}(Pt)$	+1,61
Cr^{3+}/Cr	-0,744	$HgO/Hg, OH^-$	+0,098	$MnO_4^-, H^+/MnO_2$	+1,679
Fe^{2+}/Fe	-0,447	$Hg_2Br_2/Hg, Br^-$	+0,140	F_2/F^-	+2,87
Cd^{2+}/Cd	-0,403	$Sn^{4+}/Sn^{2+}(Pt)$	+0,151		
Tl^+/Tl	-0,336	Cu^{2+}/Cu^+	+0,153		
Ni^{2+}/Ni	-0,257	$AgCl/Ag, Cl^-$	+0,220		
Sn^{2+}/Sn	-0,138	$Hg_2Cl_2/Hg, Cl^-$	+0,268		
Pb^{2+}/Pb	-0,126	$O_2, H_2O/OH^-$	+0,401		
Fe^{3+}/Fe	-0,037	$[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,358		
$H^+/H_2(Pt)$	0	$Ag_2CrO_4/Ag, CrO_4^{2-}$	+0,447		
Cu^{2+}/Cu	+0,342	I_2/I^-	+0,536		
Cu^+/Cu	+0,521	MnO_4^-/MnO_4^{2-}	+0,558		
Ag^+/Ag	+0,799	$MnO_4^-, H_2O/MnO_2, OH^-$	+0,595		
Hg^{2+}/Hg	+0,854	$HgSO_4/Hg, SO_4^{2-}$	+0,615		
Au^{3+}/Au	+1,498	$Fe^{3+}/Fe^{2+}(Pt)$	+0,771		

Tabel 1. Levinuimate metalliioonide standardpotentsiaalid metalliks redutseerumise suhtes (vasakpoolne tulp) ja mõnede teiste oluliste reaktsioonide standardpotentsiaalid (parempoolsed tulbad) 25 °C juures vesilahustes.

Esmapilgul on näha, et tabeli 1 põhjal määratud ainete tugevus redutseerija või oksüdeerijana on üldjoontes sarnane sellega, mida määrasime elektronegatiivsuste põhjal. Leelis- ja leelismuldmetallid omavad väga negatiivseid standardpotentsiaali väärtusi, olles seega head redutseerijad. Suurima standardpotentsiaali väärtusega aine ehk tugevaim oksüdeerija tabelis on fluor. Siiski on näha, et esinevad ka teatavad kõrvalekalded elektronegatiivsuste ning perioodilisussüsteemi üldtrendide põhjal määratud standardpotentsiaalidest: näiteks on kõige tugevam redutseerija Li, ehkki Na ja K on madalama elektronegatiivsusega kui Li. Õigustatult tekib küsimus: millist oksüdeerijate tugevuse hindamise viisi saab täpsemaks lugeda? Vastus sõltub tegelikult keskkonnast. Korrektne on väita, et K üksik aatom vaakumis käitub tugevama redutseerijana kui Li aatom. Standardpotentsiaalid on antud aga ainetükkide ja vesilahuste kohta.

Kuna Li^+ omab suuremat laengut väiksema iooniraadiuse kohta kui K^+ , seostub see veega oluliselt tugevamalt ja seetõttu annab Li tegelikult vesilahuses elektrone kergemini ära kui K. Tuleb ka arvestada, et see tabel näitab tegelikult täpselt reaktsioonide termodünaamikat, st selle abil on võimalik arvutada vastavatest redoksreaktsioonidest toimuvate reaktsioonide tasakaalukonstante. Ent reaktsioonide toimumise kiirus sellest tabelist päris üks-üheselt ei järeldu.

Valemi (8.1) abil on selge, et elektrodipotentsiaalide lahutamine sarnaneb mõnevõrra eelnevalt käsitletud entalpiate liitmise ja lahutamisega reaktsioonide liitmisel ja lahutamisel.⁷⁵ Peamine silmatorkav erinevus seisneb selles, et elektrodipotentsiaalid on antud ühe ülekanduva elektroni kohta. Kuna summaarse „neutraalse” redoksreaktsiooni puhul on poolreaktsioonides liidetavate ja lahutatavate elektronide arv võrdne, ei tule seetõttu summaarse nullvoolupotentsiaali arvutamisel poolreaktsioonides osavõtivate elektronide arvu arvestada ja mingi kordajaga korrutatud/jagatud poolreaktsioonide liitmisel/lahutamisel peab summaarse elemendi nullvoolupotentsiaali saamiseks potentsiaalid lihtsalt liitma/lahutama. Kui on vaja kombineerida kahe poolreaktsiooni potentsiaali, saamaks kolmanda poolreaktsiooni potentsiaali, siis tuleb arvestada ka elektronide arve (sellest tuleb põhjalikumalt juttu lisamaterjalis).

Galvaanielemendi standardse nullvoolupotentsiaali E° saab siduda otseselt reaktsiooni tasakaalukonstandiga. Sellel põhinebki eelpooltoodud käsitus standardpotentsiaalide kasutamisest oksüdeerijate ja redutseerijate tugevuse hindamisel. Kui on teada redoksreaktsiooni käigus reaktsioonivõrrandis ülekanduvate elektronide arv n , siis saab universaalset gaasikonstanti R , absoluutset temperatuuri T ning Faraday konstanti⁷⁶ $F = 96\,485 \text{ C/mol}$ (sisuliselt on Faraday konstant ühe mooli elektronide elektrilaengu absoluutväärtus) kasutades kirjutada välja ka tasakaalukonstandi seose elemendi standardse nullvoolupotentsiaaliga:

$$K = e^{\frac{nFE^\circ}{RT}} \quad (8.2)$$

Valemi (8.2) põhjal saab kergesti järeldada, et kui:

- 1) E° on negatiivne, siis peab reaktsiooni tasakaalukonstant olema väiksem ühest;
- 2) E° on null, siis on tasakaalukonstant üks;
- 3) E° on positiivne, siis on tasakaalukonstant suurem ühest;
- 4) väiksemad E° väärtused viivad väiksemate tasakaalukonstandi väärtusteni ja vastupidi.

Seega ei ole tegelikult päris korrektne väita, et negatiivse standardpotentsiaaliga elektrokeemilise elemendi reaktsioon iseeneslikult üldsegi ei toimu, lihtsalt selle tasakaalukonstant on väiksem ühest ja standardtingimustes võetud osavõtivate ainete korral hakkavad tekkima lähteained. Aga isegi üsna nõrgalt negatiivsete standardpotentsiaalidega elementidele vastavate

⁷⁵ Nagu järgnevas lisaalugemise osas kirjeldatakse, ongi tegelikult reaktsioonientalpia tõlgendatav ühe elektrodipotentsiaale määrava komponendina.

⁷⁶ Nimetatud ühe teadusajaloo suurima eksperimentaalfüüsiku Michael Faraday (1791–1867) järgi.

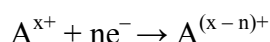
reaktsioonide tasakaalukonstandid võivad olla päris väikesed ning reaktsioon praktiliselt mitte toimuda.

Kui galvaanielemendi moodustavate ainete kontsentratsioon ei vasta standardtingimustele, saab galvaanielemendi nullvoolupotentsiaali E arvutada standardpotentsiaali väärtust kasutades Nernsti⁷⁷ võrrandi (8.3) abil:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln(Q) \quad (8.3)$$

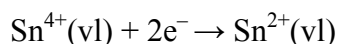
Selles võrrandis on n , R , T ja F tähistused samad, mis võrrandis (8.2), ja Q tähistab juba tasakaalukonstandi materjalist tuttavat reaktsioonijagatist, mis iseloomustab kontsentratsioonide väärtust ajahetkel.

Nernsti võrrandi saab anda ka üksiku elektroodi/poolreaktsiooni kohta:



$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[A^{(x-n)+}]}{[A^{x+}]}$$

Näiteks poolreaktsiooni



puhul oleks Nernsti võrrand järgmine

$$E = 0,151 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Sn^{2+}]}{[Sn^{4+}]}$$

Nernsti võrrandiga saab kirjeldada ka pH-meetri toimimist: pH-meeter sisaldab vesinikioonide kontsentratsiooni suhtes tundlikku indikaatorelektroodist (klaaselektrood) ja konstantse potentsiaaliga võrdluselektroodist koostatud galvaanielementi. See on erijuhtum ionide kontsentratsiooni mõõtmisest **ioonselektiivset elektroodi** sisaldava elektrokeemilise elemendi abil, mida kasutatakse ka mitmete teiste ionide kontsentratsiooni mõõtmiseks lahuses.

Näidisülesanne 3 (IJSO 2010)

Gaas X juhitakse läbi lahuse, mis sisaldab segu 1 M Y^- ja 1 M Z^- temperatuuril 25 °C. Kui elektrokeemiliste potentsiaalide alusel saab järjestada $Z^- > Y^- > X$, siis

- A. Y^- oksüdeerib X, kuid mitte Z^-
- B. Y^- oksüdeerib Z^- , kuid mitte X
- C. Y^- oksüdeerib mõlemaid, X and Z^-
- D. Y^- redutseerib mõlemaid, X and Z^-

Lahendus

Kõrgema standardpotentsiaaliga osake peab olema ka tugevam oksüdeerija, mistõttu on õige vastus A.

⁷⁷Nimetatud saksa füüsiku Walther Nernsti järgi (1864–1961), kes Nernsti võrrandi tuletas.

Metallide pingerida

Üldhariduskoolis käsitletav **metallide aktiivsuse rida (pingerida)** antakse üldiselt alljärgnevalt:

Li K Ba Ca Na Mg Al Zn Cr Fe Ni Sn Pb H₂ Cu Hg Ag Pt Au

Metallid on pingeritta järjestatud *tabelis 1* esitatud standardpotentsiaalide väärtuste järgi. Üldiselt kirjeldatakse pingerida järgnevalt: 1) metallid pingereas kuni magneesiumini reageerivad veega, sellest vesinikku välja tõrjudes; 2) metallid pingereas alumiiniumist kuni rauani reageerivad kuumutamisel veeauruga oksiidi moodustades; 3) metallid pingereas kuni pliini reageerivad mitteoksüdeerivate (anioonidega) hapetega⁷⁸ vesiniku eraldumisega; 4) metallid vesinikust paremal mitteoksüdeerivate (anioonidega) hapetega ei reageeri; 5) pingereas vasakpoolne metall tõrjub parempoolse metalli selle sooladest metallilisel kujul välja. Lähtudes tasakaalukonstantide seostest standardpotentsiaalidega, saab seletada suurel määral ka metallide pingeras kirjeldatud reaktsioonide toimumist.

Reaktsioon metall + H₂O → metallihüdroksiid + H₂ peaks toimuma iseeneslikult standardtingimuste korral pingereas kuni alumiiniumini (alumiinium kaasaarvatud), sest sellisel puhul on reaktsiooni tasakaalukonstandid ühest oluliselt suuremad. Näiteks reaktsiooni 2Na(t) + 2H₂O(v) → 2NaOH(vl) + H₂(g) saab poolreaktsioonist



kahega korrutatud poolreaktsiooni



lahutamisel, andes reaktsioonile vastava elemendi standardpotentsiaaliks $E^\circ = 1,882 \text{ V}$. Paraku tekib küsimus, miks reaalselt reageerivad metallid veega hüdroksiidi andes kuni magneesiumini (ja magneesiumgi ainult vähesel määral), kuigi vastav standardpotentsiaal on tugevalt positiivne ka näiteks alumiiniumi jaoks? Alumiiniumi puhul on takistuseks selle pinnal olev tihe õhuke oksiidikiht. Kui alumiiniumitükilt oksiidikiht hävitada (nt vesinikloriidhappega või vahest isegi kriimustamisega) ning viia see kokkupuutesse elavhõbedaga, hakkab see moodustama alumiiniumiga amalgaami (elavhõbesulamit). See võimaldab alumiiniumi aatomite kiiret transporti sulami sisemusest sulam/vesi piirpinnani ja amalgaami koostises alumiinium tõepoolest reageerib veega. Amalgaami moodustamise tõttu on keelatud ka elavhõbedat sisaldavate esemete (nt elavhõbetermomeetrid) viimine lennukitesse: kuna väikese tihedusega alumiinium (2,7 g/cm³) on levinud komponent lennukisulamites, kujutaks elavhõbe pardal turvariski. Magneesiumi reaktsioon veega toimub kokkupuute järel vähesel määral ja sedagi ainult kokkupuute alguses mõnevõrra

⁷⁸Tuntuimad oksüdeerivad happed on lämmastikhape ja kontsentreeritud väävelhape.

sarnasel põhjusel: reaktsiooni käigus moodustuv magneesiumhüdroksiid on praktiliselt mittelahustuv ja kipub jääma tiheda kihina magneesiumi pinnale.

Mitteoksüdeerivate hapete puhul on üheks poolreaktsiooniks vesinikioonide redutseerumine vesinikuks:



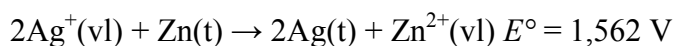
Seega saabki eelpooltoodud poolreaktsiooni sisaldav reaktsioon metalliga toimuda standardtingimustes ainult juhul, kui metalliiooni standardpotentsiaal on väiksem kui 0.

Sageli kasutatakse metallide pingerida ka määramaks, milline metall on võimeline lahusest teise metalliiooni välja tõrjuma. See efekt lähtub samuti otseselt standardpotentsiaalide erinevusest.

Näiteks poolreaktsioonide



kombineerimine annab reaktsiooni



Vastupidises suunas toimuv reaktsioon annaks muidugi vastupidise märgiga standardpotentsiaali:



Nõnda saabki ühest suurem tasakaalukonstant olla reaktsioonidel, kus pingereas vasakpoolsem (aktiivsem) metall tõrjub lahustest välja vähemaktiivsema metalli.

Lisamaterjal: elektrokeemia mõnedest termodünaamilistest aspektidest

Gibbsi vabaenergia omab ühte aspekti, mida me siiaaani vaadelnud ei ole: nimelt on reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muutus ka maksimaalne kasulik töö (ehk mittepaisumistöö), mida reaktsiooni abil konstantsel rõhul ja temperatuuril läbi viia saab. Reaktsiooni entalpiamuutu ΔH võib vaadelda koosnevana vabaenergiast ΔG , mille arvelt saab teha kasulikku tööd, ja osakeste korratus liikumises avalduvast seotud energiast $T\Delta S$, mille arvel kasulikku tööd teha ei saa ning mis hajub reaktsiooni käigus paratamatult ümbrusesse:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

Seega näitab reaktsiooni Gibbsi vabaenergia muutus muuhulgas ka seda, kui palju on võimalik maksimaalselt keemilisest vooluallikast elektrienergiat kätte saada. Praktikas on küll need arvud teoreetiliselt arvatust reeglina väiksemad.

Vabaenergia muudu mõistet kasutades saab tuletada ka eelpooltöödud valemid (8.2) ja (8.3). Nimelt, n mooli elektrone teeb potentsiaalide vahe E läbimise korral tööd W (võrdne Gibbsi vabaenergia muuduga), mis on võrdne elektronide summaarse laengu ja potentsiaalide vahe E korrutisega. Kuna ühe elektroni laeng on $-e$, siis mooli elektronide laeng on $-eN_A$ ning n mooli poolt tehtud töö avaldub järgnevalt:

$$W = -neN_A E = \Delta G$$

Kuna korrutis eN_A on Faraday konstant (Faraday arv) F , saab eelneva valemi välja kirjutada ka lihtsamalt:

$$\Delta G = -nFE \quad (8.4)$$

Kasutades valemit (8.4) standardtingimustel (E° ja ΔG°), võib selle võrdsustada tasakaalukonstanti Gibbsi energia muuduga siduva valemiga (6.4) keemilise tasakaalu materjalist, millest tasakaalukonstandi avaldamisel saabki valemi (8.2). Valemi (8.2) kasutamisel tuleb küll arvestada, et selle kasutamiseks peab käsitlema selles leiduvat n -i mitte kui moolide arvu (ühikuga suurus), vaid kui reaktsioonivõrrandi järgi ülekanduvat elektronide arvu (ühikuta suurus), sest juba valem (6.4) on tuletatud sellist kokkulepet järgides.

Nernsti võrrandi (8.3) tuletamiseks on vajalik lihtsalt valemi (8.4) kombineerimine valemiga (6.5):

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \cdot \ln(Q)$$

Selle valemi läbijagamisel $-nF$ -ga saamegi Nernsti võrrandi.

Elektrokeemiliste potentsiaalide liitmise ja lahutamise reeglid tulenevad sellest, et vabaenergiaid saab olekufunktsioonina liita ja lahutada täpselt samasuguste reeglite kohaselt nagu entalpiaidki. Kui näiteks vask tõrjub hõbeda välja lahusest ja toimub reaktsioon $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$, siis on vastavalt võrrandile (8.4) välja kirjutatud poolreaktsioonide standardentalpiad järgnevad:



Selleks, et saada õiget summaarset reaktsiooni 3), tuleb 2-ga korrutatud 2) poolreaktsioonile liita -1 -ga korrutatud 1) (ehk lahutada sellest poolreaktsioon 1)). Samamoodi tuleb teha ka nende Gibbsi vabaenergia muutudega:

$$\Delta G_3^\circ = 2\Delta G_2^\circ - \Delta G_1^\circ = -2FE_2^\circ + 2FE_1^\circ = -2FE_3^\circ$$

Kui jagada eelnev võrrand läbi $-2F$ -iga, saame, et:

$$E_3^\circ = E_2^\circ - E_1^\circ$$

See seletabki, miks poolreaktsioonide kombineerimisel keemiliseks reaktsiooniks muudab poolreaktsiooni lahutamine (negatiivse arvuga korrutatud poolreaktsiooni liitmine) küll potentsiaali märki, ent reaktsiooni kordajaga korrutamine ei muuda potentsiaali suurust. Kuigi esitatud puhul demonstreeriti seda põhimõtet ainult ühe näitega, on

see tegelikult lähtuvalt reaktsiooni käigus liidetavate ja lahutatavate elektronide arvu võrdsusest üldkehtiv kõigi elektrokeemiliste reaktsioonide kohta.

Veidi keerukamaks muutub olukord siis, kui on vaja kombineerida kaks poolreaktsiooni kolmandaks poolreaktsiooniks. Sellisel puhul tuleb ka elektronide arvudega arvestada ning kasutada vabaenergiate liitmist. Näiteks on vaja saada poolreaktsiooni 3) poolreaktsioonidest 2) ja 1):



Sellisel puhul tuleb esimesest võrrandist lahutada teine võrrand:

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ = -3FE_1^\circ + 2FE_2^\circ = -FE_3^\circ$$

Pärast seose läbijagamist $-F$ -ga, avaldame E_3° :

$$E_3^\circ = 3E_1^\circ - 2E_2^\circ = 3 \cdot (-0,037 \text{ V}) - 2 \cdot (-0,447 \text{ V}) = 0,783 \text{ V}$$

Nagu näha, on niimoodi arvutatud tulemus päris heas kooskõlas tabeliväärtusega (0,771 V) ja väikene erinevus lähtub tõenäoliselt algandmete pärinemisest mõnevõrra erinevatest allikatest.

Elektrolüüs

Kuigi positiivse vabaenergiaga reaktsioonid iseeneslikult saaduste suunas ei toimu, saab neid panna toimuma elektrivoolu abil **elektrolüüsiks** kutsutava protsessi käigus **elektrolüüsirakus**. Elektrolüüsirakk koosneb harilikult ainult ühest elektrolüüti ja kahte elektroodi sisaldavast elektrodiruumist. Elektrolüüsi puhul rakendatakse elektrodidele välisest vooluallikast piisav isevoolumisele reaktsioonile vastassuunas töötav pinge, et panna reaktsioon toimuma mittedisipantses suunas. Kui iseeneslikult toimub näiteks reaktsioon nullvoolupotentsiaaliga



siis tuleb rakendada reaktsiooni vastassuunda pööramiseks elektrolüüsil pinget vähemalt 1,229 V.⁷⁹

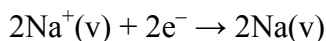
Praktikas tuleb reaktsioonide arvestataval määral pööramiseks rakendada siiski teoreetilisest väärtusest suuremat pinget, mida nimetatakse **ülepingeks** (seetõttu on vee elektrolüüsiks rakendatav pinge platinalelektroodil minimaalselt 1,8 V kandis). Ülepinge on reaktsiooni aktivatsioonibarjäärist tingitud nähtus.

Ka elektrolüüsi puhul toimub katoodil alati redutseerumine ning anoodil oksüdeerumine.

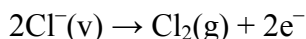
Kuna reaktsioon tuleb elektrolüüsirakus toimuma panna mittedisipantses suunas, on katoodi märk negatiivne (seotud vooluallika negatiivse poolusega) ja anoodi märk positiivne (seotud vooluallika positiivse poolusega). Galvaanielemendis on need märgid teatavasti vastupidised.

Kõige lihtsam on elektrolüüs sulatatud soolade puhul. Tahkete soolade puhul elektrolüüs ei toimi, sest ioonid ei saa neis olulisel määral liikuda ja need ei juhi elektrit. Ent nt sula NaCl elektrolüüsi puhul on katoodreaktsioon

⁷⁹ Sisuliselt tuleb rakendatava pingega kompenseerida reaktsiooni positiivne Gibbsi energia.



ja anoodreaktsioon



Kui sama reaktsioon viia läbi NaCl lahuses, siis tuleb arvestada vee juuresolekuga. Katoodil võiks põhimõtteliselt toimuda poolreaktsioonid (valime pH = 7, sest NaCl annab neutraalse lahuse, muus osas kehtivad standardtingimused):



(Viimase reaktsiooni asemel võiks põhimõtteliselt kirjutada ka poolreaktsiooni $2\text{H}^+(\text{vl}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ $E = -0,414 \text{ V}$, kuigi H^+ ioone on pH = 7 juures vähevõitu)

Anoodil võiksid toimuda poolreaktsioonid:



Üldreeglina on kergem voolu abil toimuma panna positiivsema potentsiaaliga reaktsioon ja väga negatiivsete potentsiaalidega reaktsioonide toimumiseks ei ole võimalustki, sest väiksema potentsiaalide vahe juures toimuma hakanud reaktsioon muutub vahe suurendamisel ainult intensiivsemaks ja domineerib seega nuginii. Kuna Na^+ redutseerumise ja Cl^- oksüdeerumise korral oleks elemendi potentsiaal ($-4,068 \text{ V}$) oluliselt negatiivsem kui vee elektrolüüsipotentsiaal $-1,229 \text{ V}$ (ja ühtlasi ka nullvoolupotentsiaal pH = 7 juures), siis hakkab piisava pinge rakendamisel toimuma hoopis vee elektrolüüs ja sula NaCl elektrolüüsiga analoogiliselt toimuval reaktsiooni ei toimu (selle toimumine oleks ka üsna lihtsa loogikaga välistatav: isegi kui vesilahuses Na tekkima juhtuks, reageeriks see momentaalselt veega ikkagi NaOH-ks). Ent ühtlasi võib toimuda ka reaktsioon $2\text{Cl}^-(\text{vl}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{v}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{vl}) + \text{H}_2(\text{g})$, millele vastava elemendi potentsiaal on $-1,772 \text{ V}$. See võib tunduda esmapilgul ebaloogiline: miks toimub negatiivsema potentsiaaliga reaktsioon? Põhjus on selles, et vee elektrolüüsi puhul on ülepinge oluliselt suurem. Potentsiaalid iseloomustavad täpselt termodünaamikat, ent kineetikaga on seotud ainult ligikaudselt. Õige NaCl lahuse kontsentratsiooni ja pH valikuga saab tegelikult toimuma panna ainult viimase reaktsiooni. Seda kasutatakse tööstuslikult NaOH valmistamisel.

Nagu me eelnevalt nägime, on soolade vesilahuste elektrolüüsi tulemuste hindamine mõneti keerukas. Mõned lihtsad üldised tähelepanekud saab siiski teha. Nimelt, aktiivsete ehk tugevalt negatiivsete standardpotentsiaaliga metallide (üldiselt kuni Al) soolade vesilahuste elektrolüüsi puhul eraldub katoodil vesinik ning metalliioonidega ei juhtu lahuses midagi. Keskmise aktiivsusega metallide soolade vesilahuste puhul eraldub katoodil nii vesinikku kui moodustub ka metall. Väheaktiivsete metallide soolade vesilahuste elektrolüüsil moodustub katoodil peaaegu täielikult metall. Halogeniidide ioonid (Cl^- , Br^- , I^-) oksüdeeruvad inertse anoodi (elektroodi, mis ise

ei reageeri, nt Pt või grafiit) peal lihtaineteks. Väga madalate halogeniidide kontsentratsioonide korral toimub anoodil eelistatult hapniku eraldumine veest. Lahjendatud lahustes sulfaat- ja nitraatioonid elektrolüüsil ei reageeri ja anoodil eraldub hapnik.

Elektrolüüs leiab kasutust paljude ainete valmistamisel. Elektrolüüsil toodetakse lihtaineid Al, Li, Na, K, Mg, Ca, Cl₂, F₂ ning samuti ka paljusid ühendeid (lisaks NaOH-le nt ka kloraadid). Na saab kätte sulatatud NaOH elektrolüüsil, mille käigus eraldub Na, H₂O ja O₂ (kui veel õnnestub anoodilt katoodini liikuda, siis reageerib see kõrvalreaktsioonina küll omakorda tekkinud Na-ga). Samuti saab elektrolüüsi teel metalle, näiteks Cu, ka puhastada. Vee elektrolüüs võimaldaks põhimõtteliselt salvestada energiat vesinikku ja kasutada saadud vesinikku hiljem kütusena (nn vesinikuenergeetikas). See oleks üks võimalik lahendus üsnagi tülikale energiasalvestusprobleemile, mida päikese- ja tuuleenergia laialdasem kasutuselevõtt paratamatult tekitaks. Kahjuks ei ole aga vesinik energiakandjana mugavuselt fossiilsete kütustega võrdväärne.

Levinud elektrolüüsi rakendus on **galvanosteegia** ehk **elektrokeemiline katmine**. Selle protsessi käigu sadestatakse õhuke metallikiht elektrolüütiliselt objektile, kusjuures elektrolüüdiks on sadestatava metalli ioone sisaldav vesilahus, mille ioonid sadenevad kaetavale esemele (katoodile).

Näidisülesanne 4 (IJSO 2008)

Kui palju voolu on vaja ööpäevas 10 000 kg metallilise raua (Fe) tootmiseks sulatatud Fe₂O₃-st? Aatommassid on: Fe – 55,85 ja O – 16,00. Ühe mooli elektronide laeng on 96 500 kulonit (Faraday konstant).

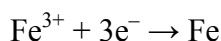
- A. 6×10^2 A
- B. 6×10^3 A
- C. 6×10^4 A
- D. 6×10^5 A

Lahendus

Ülesanded, mis puudutavad nii elektrolüüsil saadavaid ainekoguseid kui ka galvaanielementide materjalidest kättesaadavaid voole, on sisuliselt molaararvutused elektronidega. Voolutugevus I on juhi ristlõiget ajavahemikust läbiv laeng q , mis konstantse voolutugevuse korral on kirjutatav lihtsalt kui

$$I = \frac{q}{t}$$

Selles ülesandes on küsitud voolutugevust. Raua massi abil on kerge määrata selle valmistamiseks kuluvat laengut. Nimelt, iga Fe-iooni redutseerimiseks kulub kolm elektroni:



Kuna me teame mooli elektronide poolt kantavat laengut, siis on redutseerimiseks kuluva laengu väljaarvutamine lihtne molaararvutus:

$$q = 10\,000 \text{ kg} \cdot \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{55,85 \text{ g}} \cdot \frac{3 \text{ mol (e)}}{1 \text{ mol (Fe)}} \cdot \frac{96\,500 \text{ C}}{1 \text{ mol}} \approx 5,18 \cdot 10^{10} \text{ C}$$

Kuna ühes ööpäevas sisaldub

$$t = 24 \text{ h} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \cdot \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \approx 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$$

siis on voolutugevus järgmine:

$$I = \frac{5,18 \cdot 10^{10} \text{ C}}{8,64 \cdot 10^4 \text{ s}} \approx 6 \cdot 10^5 \text{ A}$$

Seega on õige vastus D.

Näidisülesanne 5 (lühendatud ja muudetud kujul 2003/2004 keemialümpiaadi piirkonnavooru 10. klassi ülesanne)

Puhast vett on raske elektrolüüsida vee väikese elektrijuhtivuse tõttu. Väävelhappe, NaOH või indiferentse soola (nt Na_2SO_4 , mis ise vee elektrolüüsi käigus ära ei reageeri) lisamine on vajalik laengute ülekande kergendamiseks.

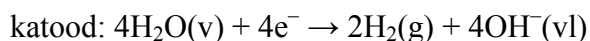
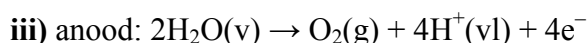
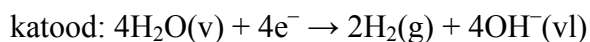
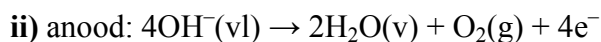
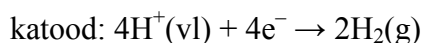
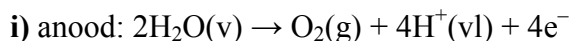
a) Kirjuta katoodil toimuv poolreaktsioon ja anoodil toimuv poolreaktsioon, kui elektrolüüsitakse **i)** H_2SO_4 lahust, **ii)** NaOH lahust, **iii)** Na_2SO_4 lahust. Arvesta, et vee elektrolüüsil happelises lahuses osalevad H^+ -ioonid, leeliselises lahuses osalevad OH^- -ioonid ja kõikides ülalmainitud keskkondades on vähemalt üheks protsessiks kas vee redutseerumine või oksüdeerumine.

b) Kas pikaajalisel elektrolüüsil (kui lahust pidevalt segatakse) suureneb, väheneb või jääb samaks

i) väävelhappe lahuse pH, **ii)** NaOH lahuse pH, **iii)** Na_2SO_4 lahuse pH? Vastuseid põhjendage.

Lahendus

a) Põhimõtteliselt tuleb selles ülesanded kirjutada poolreaktsioonide võrrandid lahuses arvukalt leitavate ionide kohta ja neutraalse vee puhul, kus nii H^+ kui ka OH^- on vähe, kasutada mõlemas poolreaktsioonis vett.



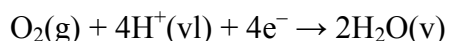
b) i) Väheneb, sest happe hulk jääb samaks, aga lahuse ruumala väheneb, seega suureneb $[H^+]$.

ii) Suureneb $[OH^-]$ lahuse ruumala vähenemise tõttu.

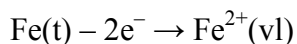
iii) Jääb samaks, sest $[H^+] = [OH^-]$

Korrosioon ja korrosioonitõrje

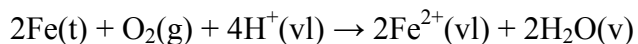
Korrosioon on metallide hävinemine (oksüdeerumine) ümbritseva keskkonna mõjul toimuvate keemiliste reaktsioonide käigus. Veevabades keskkondades toimub **keemiline korrosioon**, milleks on näiteks raua oksüdeerumine kuiva hapniku toimel. Praktikas on rohkem levinud **elektrokeemiline korrosioon**, mis toimub niisketes keskkondades. Elektrokeemiline korrosioon toimub kergemini siis, kui metall sisaldab erinevaid lisandeid, mistõttu korrodeeruvad ülipuhtad metallid raskemini. Levinuim elektrokeemilise korrosiooni näide on muidugi raua roostetamine, mida kujutab *joonis 3*. Rauarikka sulami pinnale sattunud veetilgas lahustunud ionid toimivad elektrolüüdina. Tilga piirpinnal moodustub katood (harilikult mingi sulamis sisalduv lisand, terase puhul nt Fe_3C või grafiit), millel toimub hapniku redutseerumise poolreaktsioon:



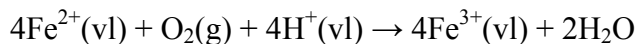
Selleks reaktsiooniks vajalikud elektronid võetakse raua aatomitelt tilga keskmises osas, mis lähevad lahusesse ja tekitavad tilga keskosas olevasse metalli seega augud:



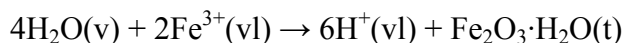
Summaarselt toimub järgmine reaktsioon:



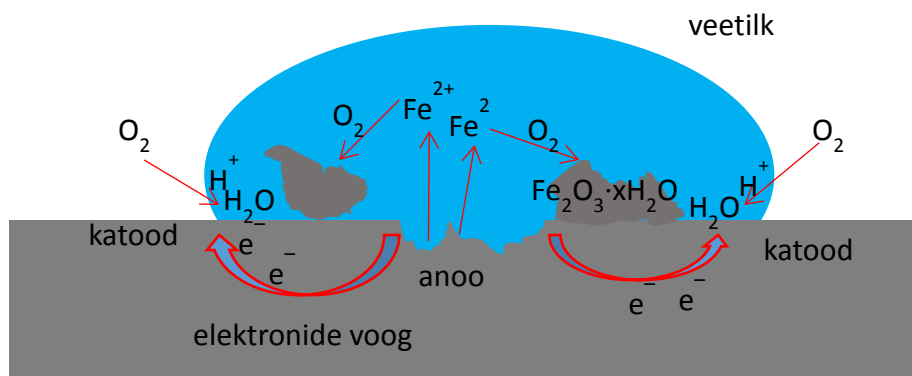
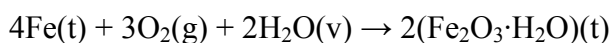
Tilga sisemuses leiduv lahustunud hapnik oksüdeerib Fe^{2+} ionid Fe^{3+} ionideks:



Fe^{3+} ionid sadenevad omakorda hüdrolüüsi käigus hüdraatunud raud(III)oksiidina ehk lihtsalt roostena:



Kuna kokkuvõttes vabaneb sama palju vesinikioone kui neeldub, on nende roll katalüütiline. Kõigi eelnevate reaktsioonide summaks on järgnev reaktsioon:



Joonis 3. Raua elektrokeemiline korrosioon.

Leidub palju viise metallide korrosioonitõrjeks. Kõige lihtsam on katta metallipind värviga, mis takistab vee ja õhuhapniku juurdepääsu. Sageli kasutatakse ka metalli katmist tsingi või kroomiga. Kuigi tsink ja kroom on rauast aktiivsemad, on need sarnaselt alumiiniumile kaetud tiheda õhukese kaitsva oksiidikihi ja puhtal kujul seetõttu ei korrodeeru. Kui selliselt kaetud pinda kriimustada ning paljastada selle all leiduv raud, siis hakkab aga korrodeeruma just tsingist või kroomist kiht, sest negatiivsema standardpotentsiaaliga aktiivsem metall käitub anoodina ja loovutab elektrone rauale, kaitstes samas nii rauda oksüdeerumise eest. Katmisprotsessi ennast nimetatakse **galvaniseerimiseks** (eriti tsingi puhul) ning seda viiakse sageli läbi elektrokeemilise sadestamisena (galvanosteegia) või kastetakse ese lihtsalt sulas olekus tsingi sisse. Mõnikord (nt konservikarpide sisemise kihi tinatamisel) kasutatakse siiski ka katmist vähemaktiivsema mittekorrodeeruva metalliga, ent sellise katte kriimustamise järel hakkab korrodeeruma just aktiivsem metall ehk raud. Suuri metallpindu (laevakered, mahutid ja torujuhtmed pinnases jms) ei saa galvaniseerida, mistõttu kasutatakse **katoodkaitset**: need ühendatakse negatiivsema standardpotentsiaaliga metalli plokiga (nt magneesium), mida nimetatakse ohveranoodiks. Raud ise ei saa hakata korrodeeruma enne, kui ohveranood on korrodeerunud, sest ohveranoodilt voolab rauale elektronide liig, mis takistab raua aatomitel enda elektrone loovutada. Tuntakse ka korrosiooni aeglustavaid **korrosioonihävitajaid**, mis lisatakse korrodeerivale keskkonnale (lahusele). Samuti kasutatakse roostevaba terast. Roostevaba teras on lihtalt suure kroomisisaldusega rauasulam, millele moodustub tänu sellele sarnaselt puhtale kroomile metalli kaitsev õhuke Cr_2O_3 kelme.

Näidisülesanne 6 (IJSO 2013)

Raudtorude korrosioon ilmneb vee juuresolekul. Sellise korrosiooni ennetamiseks on raudtorud tavaliselt kaetud galvaniseerimise teel mõne teise elemendiga, näiteks magneesiumiga.

Milline järgnevatest väidetest on korrektne?

- A. Katmata raudtoru korrosiooni käigus vesi oksüdeeritakse; galvaniseerimisel on raud anood.
- B. Katmata raudtoru korrosiooni käigus hapnik redutseeritakse; galvaniseerimisel on raud katood.
- C. Katmata raudtoru korrosiooni käigus raud oksüdeeritakse; galvaniseerimisel sadestatakse magneesium anoodile.
- D. Katmata raudtoru korrosiooni käigus raud redutseeritakse; galvaniseerimisel sadestatakse magneesium katoodile.

Lahendus

Elektrokeemilisel galvaniseerimisel (elektrokeemilisel katmisel) sadestatakse magneesium kindlasti katoodile (magneesiumi metallina sadestamiseks peab toimuma magneesiumiioonide redutseerumine, mis saab toimuda ainult katoodil). Korrosiooni käigus hapnik *redutseerub* (ehk *redutseerija redutseerib* hapniku). Seega on õige vastus B.

Keemilised vooluallikad

Teatavasti on galvaanielemendid levinud vooluallikad. **Primaarpatareideks** (kõnekeeles patareideks) kutsutakse vooluallikana kasutatavaid galvaanielemente, mida ei saa uuesti laadida ja mis tuleb pärast kasutamist seetõttu minema visata. **Sekundaarpatareideks** (kõnekeeles akudeks) nimetatakse keemilise vooluallikana kasutatavaid galvaanielemente, mida saab korduvalt laadida. Levinud primaarpatarei tüüpides on redutseerijaks harilikult Zn ning oksüdeerijana kasutatakse MnO_2 või Ag_2O . Sekundaarpatareidest on tuntud näide harilikult autoakuna kasutatav pliiaku. On olemas liitiumioonakud, mida rakendatakse sülearvutites, mobiiltelefonides ja elektriautodes (nt kasutavad liitiumioonakusid ka meedias palju kajastust leidnud Tesla Motorsi mudelid). Liitiumioonakude eeliseks on Li väga negatiivne redokspotentsiaal, mis võimaldab toota kõrget pinget andvaid elemente, ja Li väikesest aatommassist lähtuv kõrge energiatihedus (massiühikust patareist kättesaadav elektrienergia hulk). Fossiilsete kütuste energiatihedusega võrreldes on paraku küll ka parimate akude energiatihedus väike ning need sisaldavad kallivõitu ja piiratud kättesaadavate varudega keemilisi elemente, olles ühtlasi soovitud lühema elueaga (elektriautode nõrkused tulenevadki otseselt akude puudulikest omadustest). Seetõttu on paremate akude väljatöötamine ka väga aktiivse teadusliku uurimistöö valdkond, kuigi nii mõneski aspektis, näiteks energiatiheduse koha pealt, ei ole võimalik akudega fossiilsete kütustega sama heale tasemele jõuda.

Näidisülesanne 7 (IJSO 2009)

Kliinilistel ning uurimistöö eesmärkidel kasutatakse üha enam implanteeritud südamerütmureid ja seetõttu on üha enam kiirenenud selliste energiaallikate arendamine, mida saab kasutada

bioloogilises materjalis. Selle eesmärgiga „istutatakse“ tsink ja plaatina elektrood keha kudedesse ja formeerub „biogalvaaniline element“. Millise aja möödumisel tuleb 4,5 g kaaluvat tsink elektroodi vahetada kui sellest elemendist võetakse voolu 3,5 mA? {Tsingi aatommass on 65; Faraday konstant $F = 96485 \text{ C/mol}$ }.

- A. 26,3 tundi
- B. 52,8 tundi
- C. 128,6 tundi
- D. 1060,3 tundi

Lahendus

Sellise ülesande saab lahendada analoogiliselt esitatud näidisülesandele 4. Tuleb eeldada, et elementi peab vahetama alles pärast täielikku tsingi oksüdeerumist. Tsingi laengu muutus reaktsiooni tõttu oleks:

$$q = 4,5 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{65 \text{ g}} \cdot \frac{2 \text{ mol (e)}}{1 \text{ mol (Zn)}} \cdot \frac{96485 \text{ C}}{1 \text{ mol}} \approx 1,336 \cdot 10^4 \text{ C}$$

Seega peab konstantse 3,5 mA voolu korral tsinkelektrood kestma

$$t = \frac{q}{I} = \frac{1,336 \cdot 10^4 \text{ C}}{3,5 \text{ mA} \cdot \frac{1 \text{ A}}{1000 \text{ mA}}} = 3,817 \cdot 10^6 \text{ s} = 1060 \text{ h}$$

Kütuseelement töötab sarnaselt galvaanielemendile, ent selles kasutatakse kütuse pidevat läbijuhtimist. Kütuseelemendid võimaldavad saavutada oluliselt suuremat energiamuundamise kasutegurit kui lihtsalt kütuse põlemisel töötav soojusmasinad, mistõttu loodetakse kütuseelementidele olulist kohta tuleviku energeetikas. Enamik kütuseelemente töötavad vesiniku baasil, kuigi mõned kütuseelementide tüübid on sobilikud ka muude kütuste kasutamiseks. Kütuseelement on välja pakutud vesinikuenergeetikas tähtsal kohal seetõttu, et vesiniku rakendamisel soojusmasinares (vesiniku põletamisel ja eralduva soojusenergia mehaaniliseks tööks muundamisel) oleks energiakaod väga suured ja sellisel puhul ei omaks vesinikuenergeetika tõenäoliselt mõtet. Kuigi kütuseelemendid on üsna vana tehnoloogia, pärinedes 19. sajandi algusest, ei ole nende kasutamine mõnedest spetsiifilistest rakendustest (nt kosmoses) eriti kaugemale levinud, sest fossiilsete kütuste kasutamine on osutunud mugavamaks. Kuna üleminek fossiilsetelt kütustelt taastuenergiallikatele on siiski vajalik, on viimasel ajal kütuseelementide arendamine sarnaselt akutehnoloogia arendamisele muutunud väga populaarseks uurimissuunaks. Nii mõnedki kütuseelementide parameetrid on juba rahuldavalt head, ent reeglina kütuseelementides kasutatavad Pt kogused ajavad siiski nende hinna kõrgeks ning samuti esineb muid probleeme (nt vastupidavus). Energiakaod on akude kasutamisel energia salvestamiseks samuti palju väiksemad kui mitmeetapilisel elektrienergia salvestamisel vesinikku, vesiniku

säilitamisel/transportil ja muundamisel kütuseelemendis uuesti elektrienergiaks. Samas võib vesiniku energiatihedus (nt veeldatuna) oluliselt akude oma ületada.

9. Aatomorbitaalid ja keemiline side

Koostanud Jörgen Metsik

Sisukord

Aatomite struktuurist.....	189
Näidisülesanne 1 (IJSO 2008).....	196
Näidisülesanne 2 (IJSO 2013).....	196
Lisamaterjal: Schrödingeri võrrandist ja selle lahendamisest	197
Hübridisatsioon.....	203
Isotoopide omaduste erinevustest.....	205
Näidisülesanne 3 (IJSO 2007).....	206

Aatomite struktuurist

Füüsik Louis de Broglie pakkus 1924. a oma doktoritöös välja, et lisaks footonitele käituvad ka teised osakesed üheaegselt laine- ja osakeselaadsetena ning footonite kohta kehtiv impulssi p , Plancki konstanti h ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s) ja lainepikkust λ siduv seos

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

on üldistatav kõigile osakestele.⁸⁰ Teise tuntud füüsiku, Peter Debye muuseas öeldud märkus (sellest, et kui osakesed käituvad lainetena, siis peaks olema võimalik kirjutada nende kohta lainevõrrandi) inspireeris Erwin Schrödingeri välja mõtlema **Schrödingeri võrrandina** tuntud lainevõrrandit osakeste kohta. Võrrandi enda lahendamine osutus keerukaks,⁸¹ ent selle võrrandi lahendid seletasid hästi energiatasemeid aatomis: Schrödingeri võrrandi põhjal ennustatud vesiniku aatomi energiatasemed sobisid kokku spektroskoopiliselt saadud tulemustega. 1927. aastal jälgiti elektronide difraktsiooni, mis kinnitas, et elektronid tõepoolest käituvad ka lainetena.⁸² Kuigi ka Niels Bohri mudel (http://en.wikipedia.org/wiki/Bohr_model) seletas vesiniku aatomi

⁸⁰ Makromaaailma objektidele saab samuti de Broglie lainepikkusi arvutada, ent need on tühiselt väikesed.

⁸¹ Schrödinger ei olnud ise võimeline oma võrrandit vesiniku aatomi kohta lahendama ja pidi matemaatikust sõbralt abi paluma!

⁸² Õigetes tingimustes on jälgitud isegi selliste molekulide nagu C₆₀ difraktsiooni, nii et osakeste laineloomus on jälgitav isegi üsna suurte molekulide korral. Teravat piiri fikseeritud asukohaga osakeste ja laineliselt käituda võivate osakeste vahel teatavasti ei esine.

energiatasemeid, siis sai erinevalt Bohri mudelist Schrödingeri võrrandist lähtuvat käsitlust rakendada vesiniku aatomist keerulisematele aatomitele ja molekulidele. Samuti osutus Bohri mudel mitmes aspektis aatomi kirjeldamisel puudulikuks. Mitmeelektroniliste süsteemide puhul ei saa küll Schrödingeri võrrandile matemaatiliselt täpset lahendust leida, ent teatavate eelduste rakendamise korral on see siiski ligikaudselt lahendatav.

Schrödingeri võrrandi lahendamine aatomis leiduva elektroni kohta annab elektroni iseloomustava lainefunktsiooniks nimetatava suuruse, mida kutsutakse aatomis paikneva elektroni jaoks **aatomorbitaaliks**. Schrödingeri võrrand kirjeldab lainefunktsiooni muutumist etteantud tingimustel, ent lainefunktsiooni olemust see võrrand ei selgita. On jõutud järeldusele, et lainefunktsioon ise ei vasta otseselt ühelegi füüsikaliselt mõõdetavale suurusele. Ent üldtunnustatud tõlgenduse (Borni tõlgendus) järgi on lainefunktsiooni ruut võrdeline elektroni leidmise tõenäosustihedusega (tõenäosusega antud ruumiosa kohta). Kuna lainefunktsiooni ruut mingis ruumiosas on võrdeline elektroni leidmise tõenäosusega, siis iseloomustab aatomorbitaal antud ruumiosas elektroni leidmise tõenäosust. Aatomorbitaali näol on tegemist seisulainega (laine iga punkt võngub kindla amplituudiga). Analoogilised seisulained tekivad juhul, kui laine liikumine on ruumis piiratud, näiteks otstest kinnitatud kitarrikeeles või võnkuvas trummis:

http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_orbital#Qualitative_understanding_of_shapes

Hea näide seisulainetest on ka Chladni kujundid: kui raputada näiteks liiva võnkuvale plaadile, siis moodustuvad sõltuvalt plaadi võnkesagedusest sellele mustrid, sest liiv koondub peamiselt mittevõnkuvatele piirkondadele plaadil, kus on seisulaine nullkoht.

<http://www.youtube.com/watch?v=CGiiSIMFFII>

Orbitaalide puhul on oluline tähele panna, et tegemist ei ole reaalse objektide või „tühimikega” aatomi ümber, millele elektrone paigutada saab! Orbitaal on pigem kindel olek, mida elektron võib kvantmehaanika reeglite kohaselt aatomis omada. Orbitaalid näitavad elektronide paiknemiste võimalikke tõenäosusi lähtuvalt osakeste vahel mõjuvatest jõududest ja nende laineloomusest. Päriselt trajektoorina ei saa samas orbitaali käsitleda, kuigi oluline sarnasus orbitaali ja trajektoori vahel on olemas,⁸³ sest lähtuvalt elektroni laineloomusest ei ole selle impulss ja asukoht Heisenbergi määramatuse printsiibi järgi⁸⁴ samaaegselt täpselt määratletavad. Kui lainefunktsioon oleks kirjeldatav ühe lihtsa siinuselise funktsiooniga, siis omaks see kindlat lainepikkust (ja vastavalt de Broglie seosele seega ka kindlat impulssi), ent oleks täiesti määramatu asukohaga. Kui aga selliseid erineva lainepikkusega laineid omavahel kokku liita, siis moodustab

⁸³ Orbitaali mõiste tuleneb analoogiast orbiidi mõistega Päikese ümber tiirleva planeedi puhul.

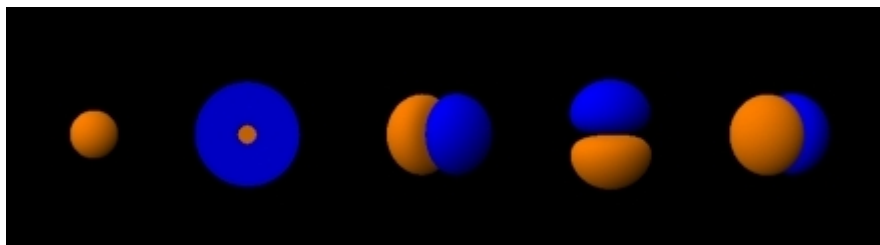
⁸⁴ Üldiselt antakse see kui osakese x -teljelise ruumikoordinaadi ja impulsi standardhälvete korrutis $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$, milles $\hbar = h/2\pi$.

tekkiv interferentsimuster lainepaketi, milles osakese leidumise tõenäosus on kindlas kitsas ruumipiirkonnas oluliselt suurem, aga lainepikkus jällegi ebatäpselt määratud:

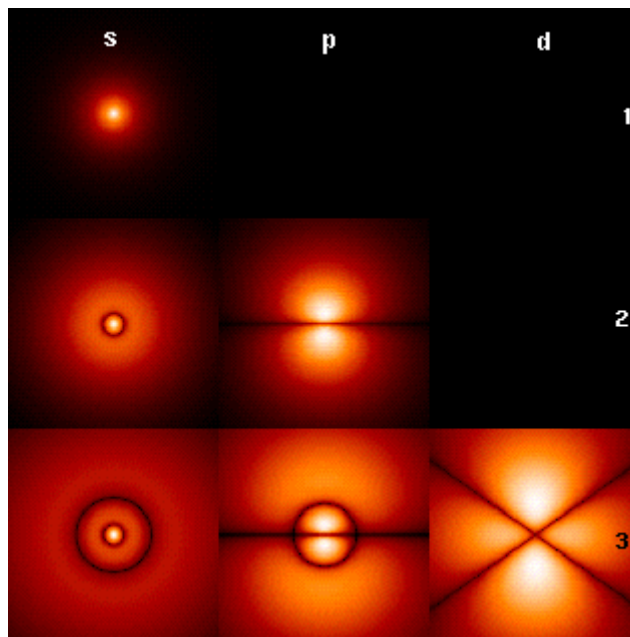
http://en.wikipedia.org/wiki/Uncertainty_principle#mediaviewer/File:Sequential_superposition_of_plane_waves.gif

Põhikooli keemias räägitakse elektronkihtidest, ent täpsemas käsitluses koosnevad need erinevatest aatomorbitaalidest. Aatomorbitaale jaotatakse *s*-, *p*-, *d*- ja *f*-orbitaalideks, millel on iseloomulikud kujud. Kuigi aatomite puhul langeb elektroni leidmise tõenäosus maksimumist eemaldudes sujuvalt ja orbitaalide piirid on hägusad, saab teatava tõenäosustiheduse piirpinna väärtuseks defineerimisel (harilikult nii, et piirpinna sees on elektroni leidmise tõenäosus 90%) kujutada ka orbitaalide kujusid. *Joonisel 1* ongi toodud mõnede niimoodi saadud orbitaalide kujud, *joonisel 2* läbilõiked orbitaalide tõenäosustihedustest.

Igas elektronkihis on kindel arv aatomorbitaale, kusjuures igas järgneva kihiga lisanduvad kihti uut tüüpi orbitaalid. Esimese elektronikihi moodustab üks *s*-orbitaal, teise elektronikihi üks *s*-orbitaal ja kolm *p*-orbitaali, kolmanda elektronikihi üks *s*-orbitaal, kolm *p*-orbitaali ja viis *d*-orbitaali jne. Orbitaalid on paigutatud kindla suunaga üksteise suhtes. *d*- ja *f*-orbitaalide kuju teadmine ei ole meie jaoks oluline, aga *s*- ja *p*-orbitaalide üldist kuju võiks peast teada. Saab tähele panna, et 1) *s*-orbitaal on kerakujuline ja 2) *p*-orbitaal on hantlikujuline ja paikneb teiste *p*-orbitaalide suhtes risti (koordinaatteljestikus paikneks kolmest *p*-orbitaalist igaüks piki erinevat telge).



Joonis 1. Viie esimesena täituva aatomorbitaali kuju. Vasakult alates on kujutatud 1s-, 2s- ja kolm 2p-orbitaali. Erinevad värvid tähistavad erinevat lainefunktsiooni märki. Aatomorbitaali piir on tõmmatud sinna, kus lainefunktsiooni ruudu väärtus muutub väga väikeseks (langeb alla kindla väärtuse).



Joonis 2. Kui asetada läbi vesiniku aatomi tuuma tasand, siis on elektronide leidmise tõenäosus antud tasandi punktis võrdeline pildi heledusega. Üleval on tähistatud orbitaali tüüp ja paremal kõrval elektronikihi nr.

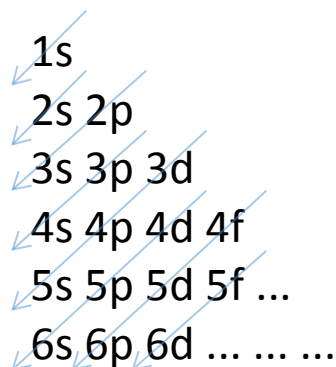
„HAtomOrbitals.png“, avaldatud CC BY-SA 3.0 litsentsi alusel Wikimedia Commonsi kaudu aadressil <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=75046>

Igal orbitaalil saab leiduda kuni kaks elektroni (aga võib leiduda ka üks ja null). Ühel ja samal orbitaalil leiduvatel elektronidel peavad olema vastassuunalised **spinnid**. Spinn on osakesele iseloomulik suurus („spinniks” nimetatakse nii teatavat osakest iseloomustavat arvu kui ka sellega seotud kindlat tüüpi impulsimomenti⁸⁵). Aatomis paikneva elektroni spinni saab iseloomustada kahe vastassuunalise (vastasmärgilise) väärtusega.

Põhiolekus ehk **põhiseisundis** aatomitel on energia madalaim (süsteem on stabiilsem). Selleks, et kindlaks teha, millistel orbitaalidel ja mitmekaupa elektronid aatomi põhiolekus paiknevad, on vaja teada, millised elektronide paiknemise olekud aatomis on stabiilsemad. Vesiniku aatomi puhul sõltub energia ainult elektronikihi numbrist: mida kõrgema nr-ga elektronikiht, seda kõrgem on energia ja ebastabiilsem aatom. Mida suurem on elektronikihi number, seda kaugemal enamik elektrontihedusest paikneb elektroni enda poole tõmbavast aatomituumast paiknema, seetõttu on energia kõrgem. Muude aatomite puhul ei ole olukord aga enam täpselt sama, sest elektronide omavaheline tõukumine mõjutab ka elektronide energiad orbitaalidel! Aatomi põhiseisundi elektronkonfiguratsiooni määramiseks saab harilikult kasutada allpooltoodud pildil (joonis 3) antud täitumise järjekorda (Madelungi reegel). Sageli väidetakse keemiaõpikutes, et Madelungi reegel näitab orbitaalide energia kasvu järjekorda. See väide on madalate aatomnumbrite

⁸⁵ Spinni nimetus tuleneb ingliskeelsest sõnast *spin* – pöörlema. Algselt arvati, et spinn on lihtsalt osakese pöörlemine, ehkki see kujutluspilt päris täpne ei ole.

korral (kuni Ca-ni) üldiselt korrektne, ent kõrgemate aatomnumbrite korral mõnevõrra eksitav. Elektroni energia igal orbitaalil ei ole absoluutne ja sõltub nii tuumalaengust kui ka teiste orbitaalide elektroniga täidetusest. Seetõttu eemaldatakse elektronid näiteks ioonide moodustumisel esmalt 4s-orbitaalilt, mitte 3d-orbitaalidelt, kuigi Madelungi reeglist seda järeldada ei saaks. Lisaks leidub ka neutraalsete aatomite seas Madelungi reeglile erandeid (nt Cu, Cr ja Pd). Aga enamike elementide aatomite elektronkonfiguratsiooni põhiseisundi ennustamiseks on Madelungi reegel sobilik, mistõttu on kasulik see meelde jätta.



Joonis 3. Orbitaalide täitumise järjekord mitmeelektronilistes aatomites, kus number tähistab elektronikihi numbrit ja täht orbitaali tüüpi. Joonist tuleb lugeda nii, et täitumise järjekord on vastavalt: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d jne.

Nende teadmiste põhjal saab koostada **elektronvalemeid**. Kui tähistame iga elektronkihti numbriga, orbitaali tüüpi tähega (s, p, d ja f), orbitaalitüübil olevat elektronide arvu ülaindeksiga tähel ja järjestame orbitaalide tüübid täitumise järjekorras Madelungi reegli alusel, siis saamegi elektronvalemi. Näiteks vesiniku elektronvalem on $1s^1$, heeliumi oma $1s^2$, süsiniku elektronvalem $1s^2 2s^2 2p^2$ ja raua elektronvalem $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Mõnikord kirjutatakse elektronvalemit ka ainult elektronkihtide järjekorras: nii oleks näiteks raua elektronvalem $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Elektronvalem näitab kui palju on elektrone mingit tüüpi orbitaalidel kokku, ent ei näita, millisel orbitaalil täpselt elektron paikneb ja millise spinniga elektron on. Selle näitamiseks kasutatakse sageli **ruutskeemi**, kus iga orbitaali tähistab kastike ja sama tüüpi elektronide kastikesed paiknevad ühes plokis (sageli kirjutatakse seda nii, et hiljem täituvatele orbitaalidele vastavad kastikesed paiknevad kõrgemal⁸⁶). Spinni tähistatakse kas üles või (vastupidist spinni) alla suunatud noolekesega. Kui elektronid hõivavad ühe elektronikihi sama tüüpi orbitaale, siis kõigepealt täitub iga orbitaal ühe elektroniga ja alles siis, kui igal sama tüüpi orbitaalil on üks elektron olemas, hakkavad uued lisanduvad elektronid paiknema orbitaalidele, kus juba üks elektron ees on. Seda seetõttu, et elektronid tõukuvad omavahel ja satuvad ühele ja samale

⁸⁶ Sageli väidetakse, et kõrgemale asetamine näitab orbitaalide energia kasvu, kuid nagu eelpool seletatud, on Madelungi reeglist orbitaalide energiad järeldada kohati problemaatiline.

orbitaalile paiknedes samasse ruumiipiirkonda, mistõttu selle oleku energia on kõrgem. Näiteks, kui kolm elektroni on vaja panna 3-le p -orbitaalile, siis paigutub iga elektron ühele p -orbitaalile. Ei ole nii, et kaks elektroni paigutuvad ühele orbitaalile, üks ülejääv elektron läheb teisele orbitaalile ja üks p -orbitaal jääb tühjaks! Näiteid ruutskeemidest vaata *tabelist 1*.

Lisaks tuleb arvestada, et kui aatomis on mitu ainult ühe elektroniga täietud orbitaali, siis on nendel orbitaalidel paiknevate elektronide spinnid põhiolekus samasuunalised (Hundi reegel). See on tingitud faktist, et samasuunaliste spinnidega elektronid ei saa paikneda samas ruumiosas ja hoiavad üksteisest seega kaugemal, erisuunaliste spinnidega orbitaalidel aga saavad need tulla üksteisele lähemale, nende omavaheline tõukumine on suurem ja erisuunaliste spinnidega süsteemi energia on kõrgem. Kui mingi kindel orbitaal täitub kahe erineva elektroniga, siis peavad kindlasti spinnid olema vastassuunalised (lähtub Pauli keeluprintsiibist). Allpooltoodud tabelis (*tabel 1*) on näited aatomite elektronskeemide, elektronvalemite ja (osaliste) ruutskeemide kohta.

Element	Elektronskeem	Elektronvalem	Osaline ruutskeem
$_{11}\text{Na}$	2) 8) 1)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	↑
$_{12}\text{Mg}$	2) 8) 2)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	↑↓
$_5\text{B}$	2) 3)	$1s^2 2s^2 2p^1$	↑ ↑↓
$_{28}\text{Ni}$	2) 8) 16) 2)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑↓
$_{15}\text{P}$	2) 8) 5)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	↑ ↑ ↑ ↑↓
$_8\text{O}$	2) 6)	$1s^2 2s^2 2p^4$	↑↓ ↑ ↑ ↑↓
$_{17}\text{Cl}$	2) 8) 7)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑↓
$_{18}\text{Ar}$	2) 8) 8)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓
$_{25}\text{Mn}$	2) 8) 13) 2)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑↓

Tabel 1. Elektronskeemide, elektronvalemite ja osaliste ruutskeemide (viimasena täituvate orbitaalide jaoks, elektronvalemis esitatud rasvaselt) näited.

Eelnev tekst orbitaalide täitumisest on põhioleku kohta. Andes aatomile energiat (nt valgusena), muutub elektronkonfiguratsioon ja tekivad kõrgema energiaga **ergastatud** olekud, mille kohta osa eelpoolmainitud reeglitest ei kehti (samasuunaliste spinnidega elektrone ei saa küll ka ergastatud olekus ühel orbitaalil olla). Ergastatud olekud on ebapüsivad ja aatom annab põhiolekusse siirdudes oma energia ära (valguskvandi või soojusena). Sellel põhinevad mitmed aine keemilise koostise uurimise meetodid.

Erinevate aatomite aatomorbitaalide kombineerimisel moodustuvad molekulorbitaalid, mis vastavad keemilistele sidemetele. Aatomorbitaalid võivad kattumisel (aatomite teineteisele lähedale viimisel) anda lainefunktsiooni väärtuste kasvu tuumade vahel (st anda liitmisel suuremaid lainefunktsiooni väärtuseid, mistõttu elektroni leidmise tõenäosus tuumade vahelises ruumipiirkonnas kasvab ja tekib keemiline side) või teineteist kustutada (st lainefunktsioonid kustutavad teineteist tuumade vahel ja elektroni leidmise tõenäosustihedus tuumade vahel kahaneb).

Näidisülesanne 1 (IJSO 2008)

Keemilise elemendi ionisatsioonenergia (IE_1) on defineeritud minimaalse energiana, mida on vaja selleks, et eemaldada üks väliskihi valentselektron selle elemendi aatomi põhiolekus gaasifaasis. Millisel järgmistest elementidest on kõige suurem IE_1 ? Iga elemendi aatomi elektronide konfiguratsioon on näidatud sulgudes.

- A. B ($1s^2 2s^2 2p^1$) B. C ($1s^2 2s^2 2p^2$) C. N ($1s^2 2s^2 2p^3$) D. O ($1s^2 2s^2 2p^4$)

Lahendus

Üldise reeglina ionisatsioonenergia perioodis vasakult paremale liikudes kasvab. Paraku on siin tegemist erandiga: kuigi lämmastiku IE_1 on suurem kui süsiniku oma ja süsiniku IE_1 suurem kui boori oma, on hapniku IE_1 väiksem kui lämmastiku IE_1 . Seega on õige vastus C (N, lämmastik). Lämmastiku aatomis paiknevad kõik p -orbitaalide elektronid erinevatel orbitaalidel, hapniku aatomis on aga kaks elektroni ühel ja samal p -orbitaalil ning kaks elektroni erinevatel p -orbitaalidel. Kuna hapniku aatomi puhul on sunnitud kaks p -elektroni ühel ja samal orbitaalil paiknema ja ruumiliselt lähedal paiknevad elektronid tõukuvad oluliselt, siis muudab see aatomi oluliselt ebastabiilsemaks: hapniku aatomilt on seetõttu lihtsam ühte elektroni ära võtta kui lämmastiku aatomilt. Samasugune väike ionisatsioonenergia langus avaldub perioodis vasakult paremale liikudes ka väävli või seleeni puhul, ent veelgi rühmas allapoole liikudes see efekt enam ei avaldu (väliskihi orbitaalid onneis väga suured ja elektronide omavahelise tõukumise mõju väike). Sama efekt – ionisatsioonenergia langus perioodis vasakult paremale liikudes – esineb ka üleminekul Be-st B-ni.

Näidisülesanne 2 (IJSO 2013)

Elemendil on 7 elektroni. Põhiolekus võib neid elektrone paigutada $1s$ -, $2s$ - ja $2p$ -orbitaalidele neljal erineval viisil.

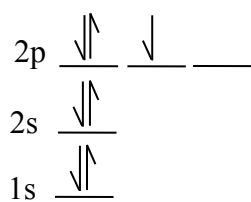


Fig1

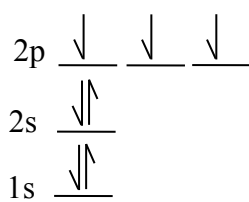


Fig 2

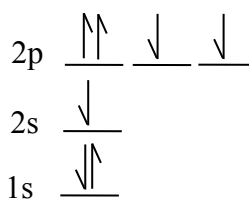


Fig 3

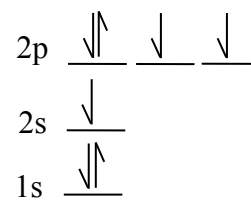


Fig 4

Vali järgnevatest variantidest KORREKTNE vastusevariant.

- A. Fig 4 ja Fig 2 on korrektsed.
B. Ainult Fig 2 on korrektne.
C. Ainult Fig 1 on korrektne.

D. Fig 3 ja Fig 4 on korrektsed.

Lahendus

Fig 1 rikub Hundi reeglit, Fig 3 Pauli keeluprintsiipi (ja on samaaegselt ergastatud olek) ja Fig 4 on samuti ergastatud olek. Korrektne põhiolek on ainult Fig 2, seega on õige vastus B.

Lisamaterjal: Schrödingeri võrrandist ja selle lahendamisest

Schrödingeri võrrand on diferentsiaalvõrrand, mille abil on võimalik kirjeldada lainefunktsiooni muutust ajas. Keemikuid huvitavad aga statsionaarsed tingimused (süsteemi omadused nagu energia ja osakese paiknemise tõenäosustihedus ei sõltu ajast), mille puhul on laine levik ruumiliselt piiratud. Sellisel juhul tekivad seisulained. Seisulaine kohta annab olulist informatsiooni ajast sõltumatu Schrödingeri võrrand, mis kirjeldab igasuguseid potentsiaaliauku kinni jäänud osakesi, sealhulgas ka aatomituumade potentsiaaliaukudesse lõksu jäänud elektrone. Schrödingeri võrrand koosneb kahest osakese koguenergia määravast liidetavast: kineetilise energia hulka määravast lainefunktsiooni teist tuletist⁸⁷ sisaldavast liidetavast ja potentsiaalset energiat määravast komponendist, mis sõltub konkreetsest jõuväljast, milles osake paikneb. Mida suurem on lainefunktsiooni kumerus, seda kõrgem on kineetiline energia Schrödingeri võrrandis.

Schrödingeri võrrandi kehtivus postuleeritakse ja see ei ole rangelt võttest tuletatud. Küll saab aga selle kehtivust omamoodi põhjendada, näidates, et eeldades osakesi iseloomustava lainefunktsiooni olemasolu ning de Broglie' seose kehtimist on Schrödingeri võrrand kooskõlas klassikalise laine võrrandi ja energia jäävuse seadusega. Mingit seisulainet iseloomustava suuruse Ψ võnkumist ühes ruumimõõtmes saab käsitleda kahe vastassuunas liikuva identse sageduse ja amplituudiga laine interferentsil moodustuva summana

$$\Psi(x, t) = A \cdot [\sin(kx - \omega t) + \sin(kx + \omega t)]$$

milles A on esialgsete lainete amplituud, k lainearv ($k = 2\pi/\lambda$), x ruumikoordinaadi väärtus, ω nurksagedus ja t aeg. Trigonomeetriast lähtuvalt on see summa kirjutatav kui

$$\Psi(x, t) = 2A \cdot \sin(kx) \cos(\omega t) = \psi(x) \cos(\omega t)$$

Seega on seisulaine eraldatav ajast sõltuva $\cos(\omega t)$ ja ajast sõltumatu $[2A \cdot \sin(kx)]$ komponendi korrutiseks. Klassikalise füüsika järgi kirjeldab ühes ruumimõõtmes liikuvat mittedispersiivset lainet (laine, mille puhul selle leviku kiirus ei sõltu sagedusest) järgmine laine võrrand:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2}$$

Selles võrrandis on $\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$ teist järku osatuletis⁸⁸ ruumikoordinaadi x järgi võnkuva suuruse väärtust näitavast funktsioonist Ψ , $\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial t^2}$ on analoogiliselt teist järku osatuletis aja t järgi ning v on laine leviku kiirus keskkonnas. Eelnevalt määratud seisulainet iseloomustava funktsiooni $\Psi(x, t)$ viime laine võrrandisse

$$\frac{\partial^2 [\psi(x) \cos(\omega t)]}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 [\psi(x) \cos(\omega t)]}{\partial t^2}$$

Pärast tuletiste leidmist saame

⁸⁷ Teist järku tuletis on sisuliselt tuletise tuletis, ehk tuletis funktsiooni esimesest tuletisest.

⁸⁸ Osatuletisi võetakse mitme muutujaga funktsioonidest. Osatuletise arvutamisel mingis punktis loetakse teised muutujad peale selle muutuja, mille järgi tuletist võetakse (antud juhul x), konstantideks ja võetakse tuletis ainult ühe muutuja järgi.

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \cdot \cos(\omega t) = -\frac{\omega^2}{v^2} \cdot \cos(\omega t) \cdot \psi(x)$$

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \cdot \psi(x) = 0$$

Ajast sõltuv osa $\cos(\omega t)$ taandub välja ja tuletisi saab väljendada tänu muutujate eraldamisele teist järku osatuletiste $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ asemel tavaliste teist järku tuletistena $\frac{d^2}{dx^2}$. Kuna nurksagedus ω sõltub sagedusest f kui $\omega = 2\pi f$ ja on teada, et $f\lambda = v$, on lainepikkusest λ sõltuvana eelnev võrrand välja kirjutatud järgmiselt:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \psi(x) = 0$$

Eelnevad seoses kehtivad klassikalise füüsika laine kohta. Kombineerides neid kvantmehaanikale iseloomuliku dr Broglie' printsiibiga $\lambda = h/p$, on tulemuseks

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{4\pi^2 \cdot p^2}{h^2} \cdot \psi(x) = 0$$

Kineetilise energia E_k saab avaldada impulsi p ja massi m kaudu

$$E_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

Vastavalt energia jäävusele on koguenergia E selle kineetilise energia E_k ja osakese asukohast sõltuva potentsiaalse energia $V(x)$ summa, seega:

$$\frac{p^2}{2m} = E - V(x)$$

$$p = \sqrt{2m(E - V(x))}$$

Pannes niimoodi välja kirjutatud impulsi eelpooltuletatud võrrandisse, saame

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot [E - V(x)]\psi(x) = 0$$

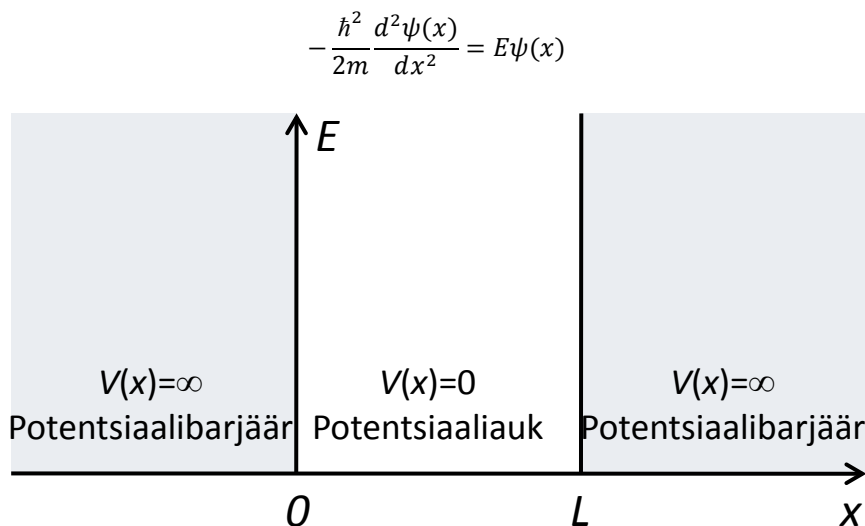
See võrrand ongi ajast sõltumatu Schrödingeri võrrand ühes ruumimõõtmelises paikneva osakese kohta, mis kirjutatakse tavaliselt välja taandatud Plancki konstanti $\hbar$ ($\hbar = h/2\pi$) kasutades järgmisel kujul:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$\psi(x)$ tähistab siin lainefunktsiooni ajast sõltumatut komponenti ja ülejäänud sümbolite tähendus on eelnevalt juba sisse toodud. Seega on Schrödingeri võrrandi aluseks lihtsalt kombinatsioon osakeste laineloomust kirjeldavast de Broglie' printsiibist, energia jäävuse seadusest ja lainetele iseloomulikest omadustest. Varjatud kujul sisaldab Schrödingeri võrrand ka Heisenbergi määramatuse printsiipi, mida eraldi ei olnud eelnevalt tarvis sisse tuua, sest see lähtub osakeste laineloomusest. Kolmemõõtmelises ruumis paikneva osakese jaoks on Schrödingeri võrrand sarnane, ent iga muutuja sõltub kolmest ruumikoordinaadist (x, y, z) ning $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$ asemel on osatuletiste summa iga ruumikoordinaadi järgi.

Schrödingeri võrrandi lahendamise põhimõtteliseks tutvustamiseks sobiv näide on ühemõõtmelisesse lõpmatu kõrgusega seintega (seinte omavaheline kaugus L) potentsiaaliauku kinni jäänud osakene. Ehkki see näide on enamike keemias uuritavate süsteemidega võrreldes liiga lihtne (väga ligikaudses lähenduses sobib see küll vahelduvate kaksik- ja üksiksidemetega süsinikahelaid sisaldavate molekulide spektroskoopiliste omaduste arvutamiseks), näitab see siiski hästi, kuidas Schrödingeri võrrandist lähtudes järelduvad aatomitele ja molekulidele iseloomulikud omadused. Sellise lihtsaima potentsiaaliaugu võiks defineerida „lamedapõhjalisena” ehk potentsiaalne energia võiks omada väärtust 0, kui x on vahemikus $0 < x < L$ ja oleks lõpmatu väljaspool seda vahemikku (joonis 4).

Konkreetselt lihtsaima potentsiaaliaugu puhul $V(x) = 0$ augu piires ja



Joonis 4. Lõpmata sügav püstiste seintega potentsiaaliauk.

Matemaatikud on kindlaks teinud, et sellist tüüpi diferentsiaalvõrrandite lahendid avalduvad kujul

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx)$$

kus A , B ja k on konstandid, mis tuleb konkreetse võrrandi jaoks veel määrata. Kuna lainefunktsioon peab kvantmehaanika postulaatide kohaselt muutuma sujuvalt ning lainefunktsioon on 0 potentsiaaliaugust väljas („seinad” on lõpmatu kõrgusega, mistõttu lõpliku energiaga osake ei suuda üldsegi sinna piirkonda tungida!), siis peab lainefunktsioon olema potentsiaaliaugu seintel 0. Seega, $\psi(0) = 0$ ja $\psi(L) = 0$. Kui $x = 0$, siis on lahendi esimene liige samuti 0, sest $\sin(0) = 0$:

$$\psi(0) = 0 + B \cdot \cos(0) = 0$$

Kuna $\cos(0) = 1$, siis

$$B = 0$$

Nõnda saab esimese liikme võrrandist elimineerida ja tegeliku lahendi saab kirjutada ka kujul

$$\psi(x) = A \cdot \sin(kx)$$

Kui $x = L$, siis:

$$\psi(L) = A \cdot \sin(kL) = 0$$

Kui A oleks 0, siis ei oleks osakest olemas terve augu piires, mistõttu A peab omama kindlat nullist erinevat väärtust. Seega on hoopis $kx = 0$ selleks, et $\psi(L) = 0$. Arvestades, et kui $n = 1, 2, \dots$, siis $\sin(n\pi) = 0$, tuleb k määramiseks panna omavahel võrduma

$$n\pi = kL$$

$$k = \frac{n\pi}{L} n = 1, 2, \dots$$

Pane tähele, et saadud k väärtused lähtuvad lihtsalt sellest, et seisulainetel saavad olla ainult kindlad piiratud kujud, näiteks ei ole võimalik pikkusesse L mahutada poollainepikkusest väiksema lainepikkusega seisulainet. Ainult kindlate lainepikkuste (n väärtuste) puhul saab seisulaine tekkida läbi osakest kirjeldava laine konstruktiivse interferentsi iseendaga.

Lainefunktsioon avaldub kujul

$$\psi(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) n = 1, 2, \dots$$

A väärtuse leidmiseks tuleb kasutada teadmist, et osakese leidmise tõenäosus augus peab olema 1, sest osake saab viibida ainult potentsiaaliaugus (lainefunktsiooni väärtus väljaspool auku on 0). Seega on määratud integraal

$$\int_0^L \psi(x)^2 dx = A^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = 1$$

Kuna matemaatikast on teada, et

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = \frac{L}{2}$$

on võimalik määrata ka A väärtus:

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

ning nüüd on kõik vajalikud konstandid leitud ja lainefunktsioon on antud kujuga potentsiaaliaugus avalduv kui

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, \dots$$

Elektroni leidmise tõenäosus mingis ruumpunktis on lihtsalt eelneva lainefunktsiooni ruut. Energiatasemete saamiseks võime leida teise tuletise lainefunktsioonist:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \\ \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) &= -\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \end{aligned}$$

Kuna

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

siis teise tuletise algsesse Schrödingeri võrrandisse asetamisel on ilmne, et

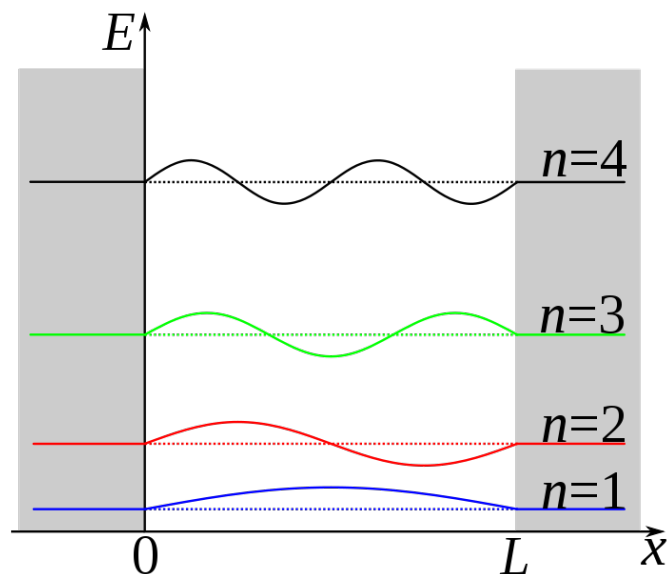
$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = E\psi \\ \frac{\hbar^2}{2m} \cdot \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 &= E \\ E_n &= \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2 \cdot 4m\pi^2 L^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Nii ongi Schrödingeri võrrandist kõik antud potentsiaaliaugus osakese kirjeldamiseks olulised parameetrid leitud. Nelja madalama energiaga lahendit sellise potentsiaaliaugu jaoks kujutab *joonis 5*. Energiatasemete kõrgus näitab osakese koguenegiat, mis antud juhul koosneb ainult kineetilisest energiast, sest potentsiaalne energia sai juba sellise kujuga potentsiaaliaugu valimisel kogu augu piires nulliks defineeritud. Mitmed selle lihtsa potentsiaaliaugu põhjal Schrödingeri võrrandi lahendamisel tehtud üldised järeldused kehtivad ka keerulisemate keemikuid huvitavate potentsiaaliaukude kohta nagu aatomid ja molekulid (kuigi täpsed energiatasemete paiknemised ja lainefunktsiooniujud on muidugi erinevad). Millised on olulisemad järeldused, mida eelneva põhjal teha saab?

1. Kõik energiad ei ole potentsiaaliaugus osakese jaoks lubatud: võimalik energiate jaotus ei ole pidev, vaid võimalikud on ainult üksikud lubatud energiatasemed, mis on määratud kindlate arvude (kvantarvud) väärtuste kaudu (selles süsteemis on energiataset määrav kvantarv n).

2. Madalaim võimalik energiataase (põhiseisund) ei ole potentsiaaliaugu põhi: osakesel potentsiaaliaugus on alati mingil määral kineetilist energiat, mida ei saa sellelt ära võtta (nullenergia). See väide on kirjeldatav ka määramatuse printsiipi kasutades.

3. Mida suurem on osakese mass, seda väiksem on nullenergia ja seda sügavamal potentsiaaliaugus selle madalaim energiatase paikneb. Seega, mida masiivsem objekt, seda nõrgemini avalduvad kvantefektid.
4. Esinevad sõlmpunktid (ruumiliste süsteemide puhul pinnad), kus lainefunktsioon vahetab märki, omades väärtust 0 ja vastavalt osakest ei leidu.
5. Mida suurem on lainefunktsiooni kumerus, seda kõrgema kineetilise energiaga on osake (kumerus suureneb sõlmpindade arvu kasvuga). See on tegelikult sama, mida väidab de Broglie seos: impulss (impulsi ruut on võrdeline kineetilise energiaga) ja lainepikkus on pöördvõrdeliselt seotud. Mida täpsemalt oleks osake ruumis lokaliseeritud (leidmise tõenäosustihedus kitsamasse ruumialasse surutud), seda suuremaks läheks ka lainefunktsiooni kumerus ja osakese kineetiline energia, mistõttu osakeste asukoht ei saa olla päris täpselt määratud.



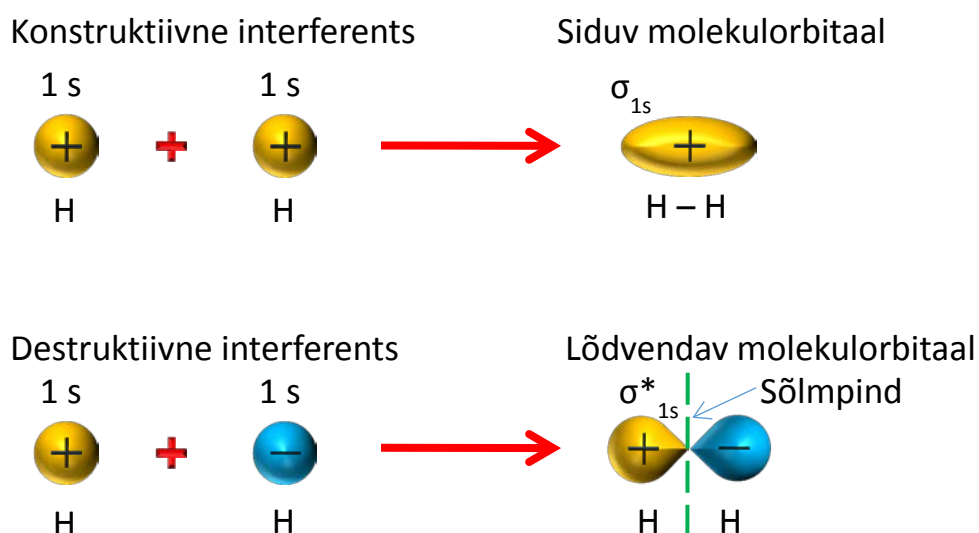
Joonis 5. Neli madalama energiaga lahendit osakese jaoks lõpmata sügavas püstiste seintega potentsiaaliaugus. Punktiirjooned tähistavad võimalikke energiatasemeid ja näidatud on ära energiatasemele vastava lainefunktsiooni kuju.

Pildi allikas: By Papa November - Own work, CC BY-SA 3.0, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Particle_in_a_box_wavefunctions.svg

Keerukamate potentsiaaliaukude puhul on Schrödingeri võrrandi lahendamine oluliselt tülikam. Vesiniku aatomi ning üheelektroniliste aatomite (ioonide) Schrödingeri võrrandile saab leida analüütilise lahenduse, ent mitmeelektroniliste aatomite ning molekulide puhul saab Schrödingeri võrrandit lahendada ainult ligikaudselt. Selleks, et mingit lahendust leida oleks võimalik, eeldatakse, et tuumad on elektronide suhtes paigal (Born-Oppenheimeri lähendus). Teise olulise lihtsustusena eeldatakse enamasti, et elektronid liiguvad üksteisest sõltumatult (st eiratakse dispersioonijõudude aluseks olevat elektronide korreleeritud liikumist) ajaliselt keskmistatud potentsiaaliväljas. Kasutusel on ka tsentraalse välja lähendus, mille puhul eeldatakse, et keskmistatud potentsiaal on sfääriliselt sümmeetriline. Täiendavalt tehakse ka muid lihtsustusi, mida nende tehnilisema iseloomu tõttu eraldi kirjeldama ei hakka. Arvutusteks kasutatakse numbrilisi lähendusmeetodeid spetsiaalsete arvutiprogrammidega. Need arvutused on isegi lihtsustusi arvestades väga arvutusmahukad ja annavad tulemusena energiatega väärtused, mis on erinevatel põhjustel suuremad kui oleks täpsel Schrödingeri võrrandi lahendamisel saadavad väärtused (peamine viga tuleb elektronide korreleeritud liikumise eiramisest). Keemikuid huvitab aga peamiselt energiatega vahe reaktsiooni alg- ja lõppolekus. Kuna summaarne elektronide korreleeritud liikumisest tulenev energia ei pruugi sõltuda eriti suurel määral aatomite paigutusest, annavad sellised kvantkeemilised meetodid (Hartree-Focki meetodid) siiski sageli rahuldavalt täpseid tulemusi. Hartree-Focki meetodite edasiarendused võimaldavad teatavas lähenduses elektronide korrelatsiooni

arvesse võtmist, millega on võimalik saavutada suuremat täpsust. Siiski on mõistliku täpsuse saavutamine sageli, eriti suuremate molekulide puhul, problemaatiline.

Aatomite lähendamisel kattuvad elektronide lainefunktsioonid olulisel määral. Kui elektronide lainefunktsioonid liituvad samas faasis, siis need võimendavad teineteist (osaline konstruktiiivne interferents) ja elektrontihedus kasvab kahe aatomituuma vahel. Teine võimalus lainefunktsioonide kombineerimisel on osaline destruktiiivne interferents, mille puhul eri faasides olevad lainefunktsioonid osaliselt kustutavad teineteist ja aatomituumade vahele tekib sõlmpind, millel elektrone ei paikne. Lainefunktsioonide kombineerimise käigus muutub nii osakestevaheline potentsiaalne energia kui ka elektronide kineetiline energia, mille tagajärjel tekib konstruktiiivse interfeerentsi korral teatavas aatomituumade vahelises kauguses sügav energia miinimum. Aatomorbitaalid moodustavad n-ö siduva molekulorbitaali, mille energia on madalam algsete aatomorbitaalidega võrreldes. Destruktiiivse interfeerentsi korral sellist energia miinimumi ei teki, vaid keemilisele sidemele vastaval aatomite kaugusel esineb hoopiski energia kasv. Aatomorbitaalid moodustavad n-ö lõdvendava molekulorbitaali, mille energia on kõrgem esialgsete aatomorbitaalide omast. Neid kahte võimalust kujutab *joonis 6*. Kui elektronide lainefunktsioonid annavad osalise konstruktiiivse interfeerentsi, siis ongi tegemist kovalentse sideme moodustumisega. Kahest⁸⁹ algsest aatomorbitaalist saab madalama energiaga siduv molekulorbitaal ja kõrgema energiaga lõdvendav molekulorbitaal. Iga molekulorbitaal mahutab nagu aatomorbitaalgi kahte vastasmärgiliste spinnidega elektroni. Kui mõlemal algasel aatomorbitaalil on üks paardumata elektron, siis paigutuvad mõlemad elektronid keemilise sideme moodustamisel madalama energiaga siduvale molekulorbitaalile, lõdvendav molekulorbitaal jääb tühjaks ja energiat eraldub. Kui selline molekul neelab õige energiaga valguskvandi, on võimalik viia elektron ka siduvalt molekulorbitaalilt lõdvendavale molekulorbitaalile. Kui kombineerida kahte täielikult täidetud aatomorbitaali, siis paigutuvad kaks elektroni algsete aatomorbitaalidega võrreldes madalama energiaga siduvale ja kaks elektroni kõrgema energiaga lõdvendavale molekulorbitaalile, mistõttu „molekul” ei ole algsetest aatomitest stabiilsem ja keemilist sidet ei saa moodustuda. Keemilise sideme kaugusest oluliselt suuremate kauguste juures esineb küll väikene energia miinimum, mis on tingitud elektronide liikumise korrelatsioonist. Tühjade aatomorbitaalide kombineerimisel molekulorbitaalideks jällegi energeetilist stabilisatsiooni ei esine, sest elektronide energia ei muutu.

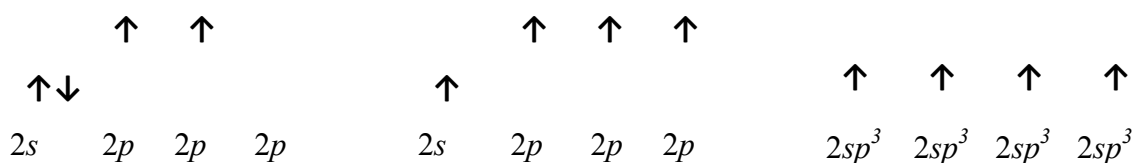


Joonis 6. Vesiniku aatomite elektronide lainefunktsioonide võimalik osaline konstruktiiivne interfeerents (üleväl), mille tulemusena moodustub siduv molekulorbitaal ja destruktiiivne interfeerents (all), mis annab lõdvendava molekulorbitaali.

⁸⁹ Kombineeritavaid aatomorbitaale ei pea ilmingimata kaks olema, aga moodustuvate molekulorbitaalide arv on alati samasugune, kui oli algsete aatomorbitaalide arv.

Hübridisatsioon

VSEPR-mudelist (st sidemes osalevad ja vabad elektronipaarid tõukuvad enam-vähem võrdselt) ning aatomorbitaalidest lähtuv pilt võib esmapilgul tunduda vastuoluline. Miks on metaan CH_4 tetraedriline ja samaväärsete keemiliste sidemetega, kui C–H sideme moodustamises osalevad erineva energia, kujuga ja tetraedrilisest erineva paigutusega süsiniku väliskihi kolm p -orbitaali ja üks s -orbitaal (ning igalt vesinikult üks s -orbitaal)? Lihtsaim viis seda küsimust lahendada on kasutada **hübridisatsiooniks** nimetatavat mudelit. Ühe s - ja kolm p -orbitaali saab kombineerida neljaks sp^3 -orbitaaliks, mis on üksteise suhtes tetraedriliselt paigutatud ja võrdse energiaga. Näiteks süsiniku puhul võib sp^3 -hübridisatsiooni ette kujutada ühe elektroni ergastamisega süsiniku $2s$ -orbitaalilt $2p$ -orbitaalile ja vastavate süsiniku aatomite orbitaalide omavahelise interferentsiga, mis annab võrdse energiaga hübriidsed sp^3 -orbitaalid (joonis 7). Elektroni ergastamiseks kuluv energia kompenseeritakse suurema tekkida võivate sidemete arvu ja tugevamate sidemetega. Hübridisatsioon seletab, miks metaan on tetraedrilise kujuga. sp^3 -hübridisatsioon sobib ka teiste aatomite keemiliste sidemete seletamiseks (nt N NH_3 -s) tetraedrilise kujuga elektronasetusega⁹⁰ molekulides.



Joonis 7. Hübriidsete orbitaalide moodustumine elektroni ergastamise ja aatomorbitaalide kombineerimise läbi hübriidseteks aatomorbitaalideks.

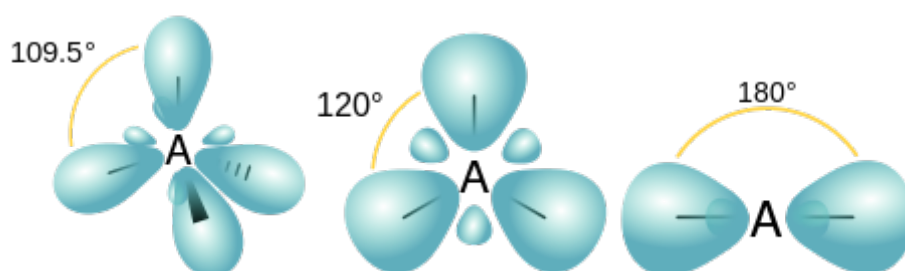
Planaarse kolmnurkse elektronasetuse korral jääb üks p -orbitaal hübridiseerumata (nt BCl_3 , eteen C_2H_4) ja paikneb risti kolmest omavahel võrdse 120° (või ligikaudu 120°) nurga all paiknevast sp^2 -orbitaalist moodustunud tasandi suhtes. Ülejäävat orbitaali võib sõltuvalt olukorrast käsitleda tühjana (nt BCl_3 puhul on sidet moodustades boori s - ja p -orbitaalidelt kokku saada kolm elektroni ning kloorid annavad ka kolm elektroni, seega jaotuvad kõik need elektronid sidemetesse ja ülejääv p -orbitaal jääb tühjaks) või jääb sinna üle elektron ning see osaleb sideme moodustamises (nt C_2H_4 puhul moodustuvad sp^2 -orbitaalid ligikaudu 120° nurga all paiknevad C–C ja C–H sidemed, ent üks elektron jääb mõlemal süsiniku aatomil üle ristuvale p -orbitaalile: need kaks elektroni tagavad kaksiksideme moodustumise üksiksideme asemel ja summaarselt seob C=C aatomeid neli elektroni).

Kui võtta aga lineaarne molekul C_2H_2 , siis esineb sp -hübridisatsioon: üks s - ja üks p -orbitaal süsiniku aatomis kombineeruvad kaheks sp -orbitaaliks, mis paiknevad üksteise suhtes 180° nurga

⁹⁰Pane tähele, et jutt käib elektronasetuse paigutuse, mitte molekuli kuju kohta!

all. Ülejäävatele omavahel risti paiknevale kahele p -orbitaalile jääb kummalegi üks elektron, mis moodustavad kaks keemilist sidet teise süsiniku analoogilise ülejääva kahe elektroniga: seega on tegemist $C\equiv C$ kolmiksidemega, mis on moodustunud kahest sp - orbitaalist ja neljast p -orbitaalist. Hübridisatsiooni võib näha põhjusena miks $C=C$ sidemed ei ole kaks korda tugevamad kui $C-C$ sidemed ja $C\equiv C$ sidemed kolm korda tugevamad, vaid veidi nõrgemad: aatomite hübridiseerunud orbitaalid kattuvad omavahel paremini ja moodustavad seega tugevamaid keemilisi sidemeid kui kehvemini kattuvad (väiksema ühise alaga) hübridiseerumata p -orbitaalid.

Hübridisatsiooni osast on oluline meelde jätta, et molekuli kuju ja hübridisatsioon on seotud: sp -hübridisatsioon annab lineaarse (sirge), sp^2 -hübridisatsioon kolmnurkse tasapinnalise ja sp^3 -hübridisatsioon tetraedrilise elektronasetuse! Mõned näited hübridisatsioonist ja orbitaalide kujust süsivesinike puhul on toodud *joonistel 8 ja 9*.



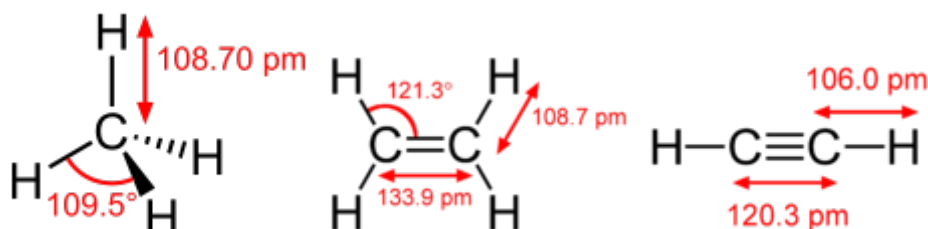
Joonis 8. Vasakult paremale: neli sp^3 -orbitaali, kolm sp^2 -orbitaali ja kaks sp -orbitaali. Jooned kujutavad keemilist sidet.

Piltide allikad vasakult paremale:

„AE4h.svg“, mille autoriks on Jfmlero, avaldatud CC BY-SA 3.0 litsentsi alusel Wikimedia Commonsi kaudu aadressil <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17419806>

„AE3h.svg“, mille autoriks on Jfmlero, avaldatud CC BY-SA 3.0 litsentsi alusel Wikimedia Commonsi kaudu aadressil <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17419805>

„AE2h.svg“, mille autoriks on Jfmlero, avaldatud CC BY-SA 3.0 litsentsi alusel Wikimedia Commonsi kaudu aadressil <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=17419807>



Joonis 9. Vasakult paremale CH_4 kui sp^3 -, C_2H_4 kui sp^2 - ja C_2H_2 kui sp -hübridisatsiooni näide koos vastavate nurkade ja sidemepikkustega.

Hübridisatsiooni puhul tuleb arvestada, et tegemist on lihtsa, ent ebatäiusliku mudeliga, mis madalamates (suurema numbriga) perioodides ei pruugi alati hästi kehtida. Küll saab

hübridisatsiooni mudelit kindlasti hästi kasutada 2. perioodis. Tavaliselt kasutatakse hübridisatsiooni orgaaniliste ühendite struktuuri seletamiseks.

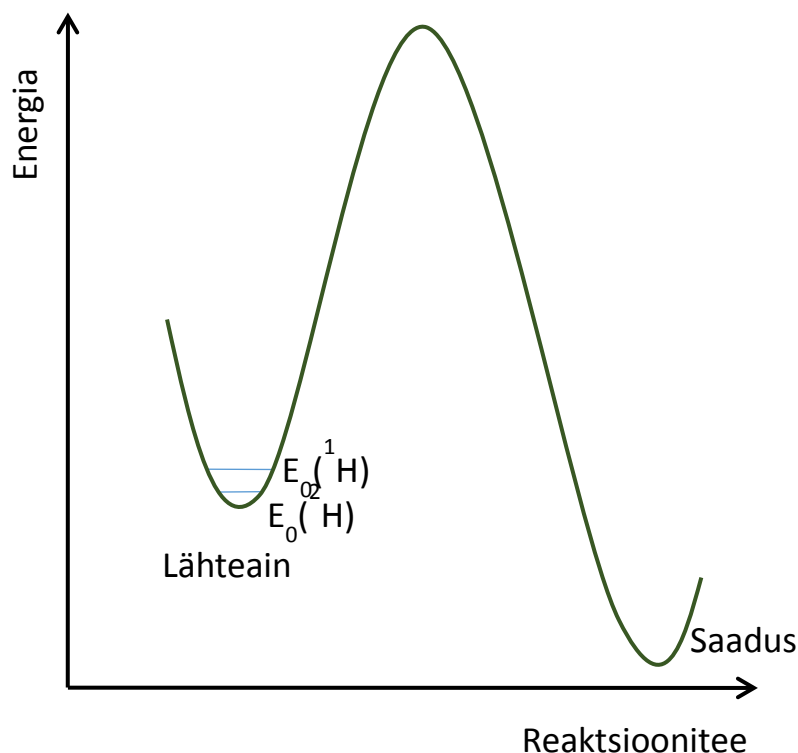
Isotoopide omaduste erinevustest

Üldhariduskoolis õpetatakse, et **isotoopide** (tuumas erineva neutronite, kuid sama prootonite arvuga aatomite) keemilised omadused on samad või väga sarnased, ent see ei ole alati päris täpne. Kuigi üldine keemiline reaktiivsus ainete suhtes kipub olema tõepoolest väga sarnane (elektronstruktuur on sama), siis mõnedel juhtudel esinevad olulised vahed (nt reaktsioonide kiirustes või tasakaaludes). Kui isotoopide masside suhe on ühele lähedane, siis on isotoopide keemilised erinevused tühiselt väikesed. Kui isotoopide masside suhe on aga ühest palju erinev, siis on nende omadused keemilistes ühendites veidi erinevad. Märgatavalt tuleb see efekt välja suure massivahega vesiniku isotoopide prootiumi ^1H (vesiniku aatom ühe prootoniga tuumas) ja deuteeriumi ^2H ehk ^2D (vesiniku aatom ühe prootoni ja ühe neutroniga tuumas) võrdluses. Seetõttu on nt peamiselt prootiumi sisaldava loodusliku vee ja deuteeriumi sisaldava D_2O omadused mõnevõrra erinevad. Efekti põhjustab erinevus põhiseisundi energiates (nullenergiates), mis on tingitud masside erinevusest: suurema massi korral on põhioleku energia väiksem.⁹¹ Kuna osakese energia ei saa lähtuvalt kvantmehaanikast kunagi päris potentsiaalikõvera miinimumi jõuda (osa kineetilisest energiast ei ole võimalik osakestelt ära võtta), jääb see veidike kõrgemale tasemele kui klassikalise käsitlemise järgi. Kuna deuteeriumi mass on suurem, siis paikneb selle poolt moodustatava sideme nullenergiatase sügavamal potentsiaalikõvera põhjas.

Kuna $\text{X}-^1\text{H}$ ja $\text{X}-^2\text{H}$ sidemeenergiad erinevad, siis erinevad paljud vastavaid isotoope sisaldavate ainete füüsikalised ja keemilised omadused. Näiteks on keemiliste reaktsioonide kiirus deuteeriumiga sidemete puhul suurema sidemeenergia tõttu mõnevõrra väiksem võrreldes analoogiliste prootiumi sisaldavate ühenditega. Suurem sidemeenergia toob muude parameetrite samaks jäädes kaasa suurema aktivatsioonienergia reaktsioonides, milles need sidemed rolli mängivad (*joonis 10*). Erinevad mõnevõrra ka keemilised tasakaalud ning biotoime (nt D_2O suurtes kogustes joomine on mürgine), samuti mitmed keemikutele olulised füüsikalised omadused (tihedus⁹², sulamis- ja keemistemperatuurid jms).

⁹¹ Lisalugemises on näidatud, kuidas selline efekt Schrödingeri võrrandi lahendamisel esile tuleb.

⁹² Tiheduse erinevuse seletamisel on lisaks sidemeenergia ja sidemepikkuse erinevusele oluline muidugi ka lihtsalt otsene isotoopide masside erinevus.



Joonis 10. Deuteeriumit sisaldavate keemiliste sidemete reaktsioonivõime erineb prootiumit sisaldavate sidemete omast suuremate aktivatsioonienergiatega tõttu

Näidisülesanne 3 (IJSO 2007)

Missugune alltoodud vee ja D₂O kirjeldustest on õige?

- A. Vee ja D₂O keemistemperatuurid on samad samal rõhul.
- B. D₂O-l on üks neutron rohkem kui vee molekulil.
- C. Mõlemad, nii vesi kui D₂O reageerivad leelismetallidega energiliselt.
- D. ^1_1H ja ^2_1D on allotroobid.

Lahendus

Selle ülesande puhul on veidi ebakorrektn, et ülesandes vastandatakse „D₂O-d ja vett”, sest D₂O on tegelikult ka üks vee alaliik, kuigi looduslikult leiduvas vees on seda ainult tühisel hulgal. Õigem oleks vastandada $^1\text{H}_2\text{O}$ ja $^2\text{H}_2\text{O}$ omadusi. $^1\text{H}_2\text{O}$ ja D₂O keemistemperatuurid samal rõhul ei ole samad (atmosfäärirõhul 100,0 °C vs 101,4 °C). D₂O-l on kaks neutronit rohkem kui ainult prootiumi sisaldaval veel. Nii D₂O kui ka harilik vesi reageerivad tõepoolest leelismetallidega, D₂O eelpooltoodud põhjustel ilmselt küll vähem energiliselt kui harilik looduslik vesi. Prootium ja deuteerium ei ole allotroobid (erinevates allotroopides on elemendi aatomid seotud keemiliste sidemetega erineval kombel, selles ülesandes on elementidevahelised sidemed samad, ent ainult isotoobid erinevad). Nii et õige on C, kuigi D₂O reageerib harilikust veest ilmselt leelismetallidega vähem energiliselt.