

FÜÜSIKALINE KOLLOIDKEEMIA

Loengukonspekt (mustand)

Jaanis Priimets

Sisukord

Sissejuhatus	3
1. Makroskoopiliste süsteemide ehitus.....	3
1.1 Gaasid	3
1.2 Vedelikud.....	4
1.3 Tahkis	6
2. Termodünaamika alused.....	9
2.1 Termodünaamika põhimõisted	9
2.2 Temperatuuriskaala.	10
2.3 Termodünaamika esimene seadus	10
2.4 Termodünaamika esimese seaduse rakendamine ideaalse gaasile	10
3. Termokeemia.....	12
3.1 Keemilise protsessi soojuslik efekt. Hessi seadus	12
3.2 Hessi seaduse järeldused	12
3.3 Soojusmahtuvus.....	13
3.4 Kirchoffi termokeemia seadus	14
3.5 Termodünaamika teine seadus.....	15
3.7 Entroopia, termodünaamika II seaduse matemaatiline kuju.....	16
3.8 Entroopia muudu arvutamine erinevates protsessides.....	17
3.9 Termodünaamilised potentsiaalid, kui protsesside spontaanse kulgemise kriteerium ..	18
4. Termodünaamiline tasakaal.....	20
4.1 Keemiline tasakaal.....	20
4.2 Le Chatelier' printsiip	20
4.3 Keemilise reaktsiooni tasakaalukonstandid ja massitoime seadus	20
4.4 Temperatuuri mõju keemilisele tasakaalule – isobaari ja isohoori võrrandid	21
5. Lahused	23
5.1 Põhimõisted	23
5.2 Gaaside lahus vedelikes. Henri seadus.	24
5.3 Raoult'i seadus	25
6. Faasi tasakaalud.....	27
6.1 Põhimõisted ja määratlused	27
6.2 Tasakaalu tingimused heterogeenses süsteemis. Keemiline potentsiaal.	27
6.3 Gibbsi faaside reegel	28
6.4 Ühekomponentne süsteem.....	28
6.5 Binaarne süsteem	29

6.7 Ternaarne süsteem.	31
7. Keemiline kineetika ja katalüüs	32
7.1 Põhimõisted. Keemilise reaktsiooni kiirus	32
7.2 Reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon	33
7.3 Formaalkineetika	33
7.4 Reaktsiooni järgu määramise meetodid.....	34
7.5 Van't Hoffi reegel. Arrheniuse võrrand	35
7.6 Katalüsaatorite mõju keemilise reaktsiooni kiirusele	36
8. Dispersed süsteemid ehk pihused	39
8.1 Põhimõisted	39
8.2 Pihuste klassifikatsioon	41
8.3 Pihuste saamine	42
Dispegreerimis meetodid.....	43
Kondensatsiooni meetodid	43
Peptisatsiooni meetod.....	44
8.4 Pihuste puhastamine	45
9. Pihuste optilised omadused.	46
9.1 Valguse hajumine pihustes	46
9.2 Valguse neeldumine ja kolloidlahuse värvus	49
10. Disperssete süsteemide molekulaarkineetilised omadused	50
10.1 Osmoos	50
10.2 Diffusioon	50
10.3 Browni liikumine	51
10.4 Difusioonilis-sedimentatsiooniline tasakaal	52
10.5 Sedimentatsiooniline analüüs	53
11. Pinnanähtuste termodünaamika.....	54
11.1 Pindpinevus	54
11.2 Eri faktorite mõju pindpinevusele	56
11.3 Märgumine.....	58
11.4 Flotatsioon	59
12. Adsorptsioon	59
12.1 Põhimõisted	59
12.2 Adsorptsioon faasidevahelisel piirpinnal.....	60
ISESEISVALT!	62

Sissejuhatus

Füüsikaline keemia ühendab endas klassikalise ja kvantfüüsika elemente, matemaatikat, orgaanilist, anorgaanilist ja analüütilist keemiat, biokeemiat, termodünaamikat, elektrokeemiat jne

Tegemist on teadusega, mis lahendab keemia eri harude probleeme, kasutades füüsikat ja matemaatikat. Füüsikalise keemia ülesandeks on jälgitavate makroskoopiliste nähtuste seletus, kasutades ettekujutust aine molekulaarstruktuuri ehitusest. Ta üritab selgitada, kuidas on molekulide vaheliste vastastikmõjude ja muundumistega seotud soojusprotsessid ning sooritatav töö gaasides, vedelikes ja tahkistes. Kui te näete mingis keemia harus kasutusel mingeid valemeid, siis sellise tööriista probleemi lahendamiseks on andnud füüsikaline keemia. Füüsikalise keemia juurde kuulub ka keemiliste reaktsioonide kiiruste (kineetika), ioonilise elektrijuhtivuse ja elektrodiliste protsesside uurimine lahustes ja sulamites.

Füüsikaline keemia aitab lahendada ka tänapäeva kõrgtehnoloogiate: biotehnoloogia ja nanotehnoloogia ülesandeid.

1. Makroskoopiliste süsteemide ehitus

Kui me räägime mingi süsteemi ehitusest, siis peame me enamasti silmas mingit suhteliselt püsivat ruumilist konfiguratsiooni ehk süsteemi koostisosade vastastikust asetsemist sõltuvalt nende koostisosade vahel toimivatest vastastikmõjudest ja sellest tulenevatest seostest. Kuid reaalsuses isegi keemilistes mikrosüsteemides ei saa me rääkida rangest ruumilisest struktuurist. Mida keerulisem on süsteem (mida rohkem on koostisosi), seda suurem on ka võimalike seisundite arv, milles see viibib ergastatud olekus ehk olekus, kui ta saab lisaenergiat. Kõige korrastatumat struktuuri omab keha oma põhiolekus ehk minimaalse võimaliku energiaga olekus. Mida suurem on **ergastatusse energia**, seda suuremad on struktuuri koostisosade vaheline suhteline liikumine (kui liikumist vaadelda klassikaliselt) või nende delokalisatsioon (kui liikumine omab kvantiseloomu). Piisavalt kõrgete energiatega puhul on aga liikumine/delokalisatsioon nii suur, et koostisosade vahelised sidemed katkevad ja süsteem omandab struktuuriliselt täiesti teise struktuurilise ilme.

Eelpool nimetatud struktuuri määravate faktorite roll kasvab tohutult makroskoopiliste süsteemide jaoks. Nimelt koosnevad makroskoopilised süsteemid omakorda tohutust arvust oma sisemise struktuuriga mikroskoopilistest süsteemidest, milliste vahel on omakorda teatud vastastikmõjud.

Sõltuvalt ainet moodustavate molekulide (mõningal juhtudel ka teiste osakeste) kineetilise ja potentsiaalse energia suhtest on võimalik eristada mitut erinevat rühma, mida nimetatakse agregaatolekuteks: **tahke**, **vedel**, **gaasiline**, **plasma** ja **Bose-Einsteini** kondensaat, mis omakorda jagunevad omakorda alarühmadeks.

1.1 Gaasid

Oma ehituselt lihtsaimaks makroskoopiliseks süsteemiks on gaas. Gaas on võimeline eksisteerima vaid mingis suletud ruumis, mille seinad piiravad selle osakeste hajumist. Ruumi, kus gaas asub, kujutab endast potentsiaali auku, millest väljumiseks peavad osakesed omama energiat, mis ületab potentsiaalibarjääri.

Et maksimaalselt lihtsustada ettekujutust gaasidest, on kasutusele võetud **ideaalse gaasi mudel**, kus osakeste suurused võrreldes osakeste vahelise vahemaaga on nii väikesed, et neid võib vaadelda punktmassidena ja osakeste vahelised jõud on võrdsed nulliga. Seega võib sellises gaasis osakeste vaheline vastastikmõju toimuda vaid osakeste kokkupõrgete ajal. Sõltuvus

sellise gaasi rõhu, hõivatud ruumala ja temperatuuri vahel on leitav statistilise füüsika meetodil ja nimetatakse **Clapeironi võrrandiks**:

$$pV_m = RT, \quad (1.1)$$

V_m – 1 mol gaasi ruumala (molaarne ruumala) [1 m³/mol]

p – gaasi rõhk [1 Pa]

T – gaasi absoluutne temperatuur [1 K]

R – universaalne gaasi konstant $R=8,314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

Universaalne gaasi konstant on seotud Boltzmanni konstandiga Avogaadro arvu kaudu:

$$R = N_A k,$$

N_A – Avogaadro arv $N_A = 6,0221415 \cdot 10^{23}$

k – Boltzmanni konstant $k = 1,38065040(24) \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Mida väiksemaks muutub ühe osakese kohta käiv keskmine ruumala, seda ebatäpsemaks muutub valem. Suuremate rõhkude puhul võetakse kasutusele keerulisem mudel, mis kirjeldab gaasi antud olukorras täpsemalt: **van der Waalsi gaas**.

Esiteks arvestab see mudel sellega, et gaasi osakeste näol pole meil tegemist ainepunktidega ja nad hõivavad mingi ruumi osa b . Seega on gaasi koostisosadest vaba ruumi suurus $V-b$. Teiseks, kuigi osakesed asuvad teineteisest suhteliselt kaugel, toimivad osakeste vahel siiski teatud tõmbejõud, mis tekitavad lisaks anuma seinte poolt tekitavale rõhule veel lisa rõhu. See lisarõhk on pöördvõrdeline molaarruumalaga. Selle tulemusel tekib ideaalse gaasi võrrandist täpsem, kuid keerulisem van der Waalsi võrrand:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V - b) = RT, \quad (1.2)$$

a – antud gaasi osade vastastikmõju iseloomustav konstant

b – gaasi osakeste ruumala.

On selge, et ettekujutus gaasi moodustava osakese ruumalast kui konstantsest suurusest on lähendatud ja ei ole päris täpne. On vahemaid, kus hakkavad elektron kattest tulenevalt mõjuma tõuke jõud, samas van der Waalsi jõud väheneb pöördvõrdeliselt kauguse seitsmenda astmega.

Vaatamata kõigele suudab see mudel kirjeldada piisava täpsusega kirjeldada reaalse gaaside omadusi ja isegi kirjeldada reaalse gaasi üleminekut vedelasse olekusse.

1.2 Vedelikud

Temperatuuri langedes gaasi koostisosade kineetiline energia väheneb ja mingil temperatuuril on ta ebapiisav, et see ei suuda ületada molekulide vahelist **mittekovalentseid** vastastikmõjusid, aineosakeste kontsentratsioon suureneb ja nad moodustavad vedeliku.

Kui vedeliku osakeste vahel mõjuvad ainult van der Waalsi jõud, mida jämedas lähenduses võib vaadelda mitte suunatuna, siis vedeliku osakeste vaheline paiknemine ei mängi olulist rolli ja nad säilitavad asukoha muutmise võime, mis ongi üks vedelike põhikarakteristik.

Üks vedeliku semikvalitatiivne karakteristik, mis näitab vedeliku molekulide vahel toimuvaid mittekovalentseid sidemeid, on keemistemperatuur. Tuleb rõhutada, et see suurus on konstantne vaid muutumatutel rõhkudel. Nimelt, kui vedelike kohal on vaba ruumi, siis mingi osa

molekule, mille kineetiline energia on suurem, on võimeline ületama vedeliku osakeste vahelisi tõmbejõude (potentsiaali barjääri) ja väljuma vedelikust s.t minna üle gaasi olekusse, muutudes auruks. Seetõttu on vedeliku pinna kohal alati mõningal määral gaasilises olekus osakesi. Ja vastupidi – osad auru molekulid võivad pörkuda vedeliku pinnaga ja anda osa oma kineetilisest energiast vedelikule. Kaotades energiat, ei ole nad võimelised enam väljuma vedelikust ja lähevad üle vedelasse faasi. Kui vedeliku kohal olev ruum on suletud, siis gaasi molekulide kontsentratsioon vedeliku kohal hakkab kasvama, sellega seoses hakkab kasvama ka osakeste pörgete arv vedeliku pinnaga ja ka tagasipöörduvate osakeste arv. Lõppkokkuvõttes aurustumise ja kondenseerumise protsessid tasakaalustuvad ja tekitab küllastunud aur. Tasakaalustub ka auru rõhk gaasi kohal. Mida kõrgem on vedeliku temperatuur, seda rohkem on vedeliku pinnal selliseid osakesi, mis suudavad vedelikust väljuda ja seda kõrgem on auru tasakaalustunud rõhk. Kui see rõhk võrdsustub välisrõhuga, siis vedelik hakkab keema. Seega keemistemperatuur on temperatuur, mille juures vedeliku kohal oleva auru rõhk on võrdne välisrõhuga. Seega mida väiksem on välisrõhk, seda madalam on keemistemperatuur.

Kui ei ole märgitud teisiti, siis esitatakse keemistemperatuuri atmosfääri normaal rõhul, milleks loetakse rõhku $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

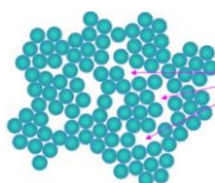
Eri ainete keemistemperatuurid sõltuvad jällegi molekulide vahelistest vastastikmõjust. Van der Waalsi vastastikmõju suureneb võrdeliselt osakeste suurusega, seetõttu orgaaniliste ühendite keemistemperatuur tõuseb molekulmassi tõusuga (vt tabel 1.1).

Tabel 1.1 Mõningate ainete keemistemperatuuride seos molekulmassiga

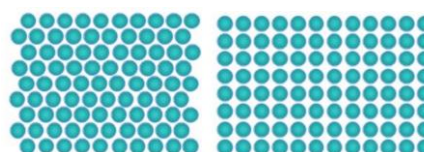
ühend	molekulmass	keemist. (°C)	ühend	molekulmass	keemist. (°C)
Metaan	16	-162	C ₃ H ₆	42	-48
Etaan	30	-89	CH ₃ Cl	50,5	-24
Propaan	44	-42	(CH ₃) ₂ O	46	-25
Butaan	58	-0,5	(CH ₃) ₂ NH	45	7
Pentaan	72	36	C ₂ H ₅ NH ₂	45	17
Heksaan	86	69	C ₂ H ₅ OH	46	78
Heptaan	100	98	HCOOH	48	100

Keemistemperatuur ei sõltu siiski ainult molekulmassist. Tabelis 1.1 on toodud ka sarnase molekulmassiga ained, mis erinevad molekulide vaheliste mittekovaalentsete vastastikmõjude poolest. On näha, et kõige madalamad keemistemperatuurid on ainetel, mille molekulid on mittepolaarsed. Veel kõrgemad keemistemperatuurid on ainetel, mis omavad lisaks veel vesiniksidemeid.

Vedeliku ehitus kujutab endast midagi vahepealset gaasi ja tahkise vahel. Vedeliku osakeste vahel võib jälgida korra ja korrastuse elementide kombinatsiooni. Erinevalt gaasist omab vedelik nn lähikorda st korrastatus molekulide vastastikus asetuses kordub vaid vahemaadeni, mis on võrreldavad molekulide vaheliste kaugustega. Olukord on küll mõneti sarnane tahkistega, kus on kristallstruktuur (valitseb kaugkord vt joonist), kuid erinevalt vedelikust pole tahkise osakesed vabad oma asukoha muutuses.



Lähikord

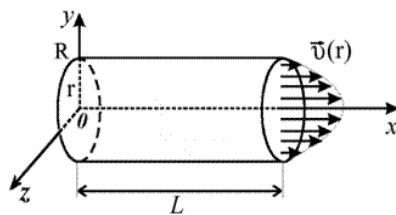


Kaugkord

Ka vabateepikkus (vahemaa, mida osake saab keskmiselt läbida, enne kui põrkab teise osakesega) vedelikus samas suurusjärgus osakeste suurusega, erinevalt gaasist, kus see on tuhandeid kordi pikem).

Kuna asukoha muutus on seotud teatud energeetilise potentsiaalibarjääri ületamisega, siis ei tee osake seda nii vabalt nagu gaasis.

Osakese liikuvust iseloomustab vedeliku **viskoossus**. Vaatleme vedeliku voolamist pikki mingit toru. Seina lähedal voolavad osakesed annavad osa oma energiast toru seintele ja nende kiirus väheneb seejuures peaaegu nullini. Kaugemal olevad osakesed, annavad osa oma energiast aeglaselt voolavatele osakestele ja kaotavad kah kiirust. Mida lähemal osakesed keskmest liiguvad, seda suuremaks muutub nende kiirus (vt joonis). Mida viskoossem on vedelik, seda suurem see kiiruste erinevus tuleb.



Vedeliku osakeste voolamiskiiruste profiil

Seega muutub kiirus pikki toru raadiust ja maksimaalne kiirus on toru raadiuse teljel. Seda kiiruse muutust võib iseloomustada kiiruse tuletisega raadiuse järgi dv/dr , ehk siis kiiruse gradiendiga. Newtoni näitas, et **sisehõõrdejõud** F_s on võrdeline kiiruse gradiendi ja kihi pindalaga S . Võrdeteguriks nende vahel on viskoossus η [$1Pa \cdot s$]:

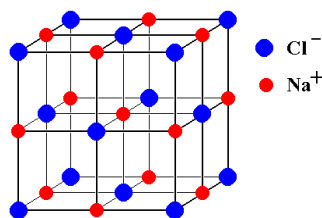
$$\frac{F_s}{S} = \eta \frac{dv}{dr}.$$

Siit saame järeldada: mida suurem on vedeliku viskoossus, seda vähem liikuvam on vedelik. Viskoossus avaldub vedeliku vastupanus jääkade kehade ümberpaiknemises temas.

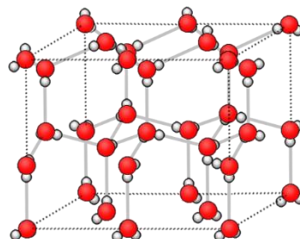
1.3 Tahkis

Temperatuuri veelgi suurem langus viib aine tahkesse olekusse. Mõnede vedelike puhul suureneb temperatuuri langedes viskoossus sedavõrd, et kõvastumine toimub järkjärgult ja suure viskoossuse tõttu ei suuda aine ei suuda korrastuda. Selliseid ülejahtunuid vedelike nimetatakse **amorfseteks**.

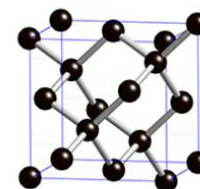
Kui molekulid pole liiast suured, siis reeglina jõuavad nad tahkumise hetkeks võtta lähinaabrite suhtes sisse optimaalse asendi. Kuna tegemist on suure hulga ühesuguse optimaalse asendiga osakestest, tekib perioodiline struktuur, **kristallvõre**. Väiksemat võre osa, kus on esindatud kogu struktuur nimetatakse kristalli **elementaarrakuks**. Kõik elementaarrakud on identsed v.a aine piiripealsed. Elementaarrakude tippe nimetatakse **võre sõlmpunktideks**.



NaCl kristallstruktuuri
iooniline võre



Jää kristallstruktuuri molekulaarvõre



Teemandi kristallstruktuuri
kovalentne võre

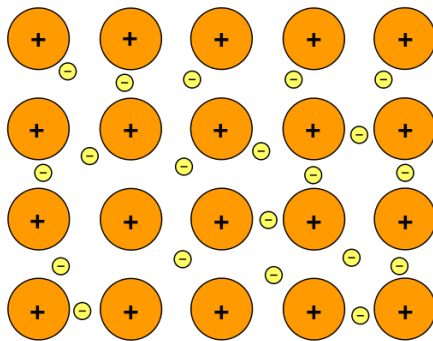
Kristallvõresid võib klassifitseerida mitmel moel. Üks võimalus on teha seda osakestevahelise jõudude tüübi järgi.

Molekulaarvõre moodustavad aatomid või molekulid, mida hoiavad koos van der Waalsi jõud. Selliseid tahkiseid, mida hoiavad koos mittekovalentsed sidemed iseloomustab madal sulamistemperatuur. Näitena võib tuua jää, kus vee molekule hoiab koos vesinikside. Jäästruktuur omab palju vabu tühimike, millega on seletatav ka tema suhteliselt väike tihedus. Sarnased tühimikud eksisteerivad ka vedelas vees ja nendesse võivad mahtuda näiteks inertsete gaaside aatomid või teised väikesed molekulid.

Kovalentne võre, milles võre moodustavad aatomid on omavahel seotud kovalentse sidemega. Klassikaliseks näiteks on teemant. Kovalentsed võred on märgatavalt tugevamad võrreldes molekulaarsetega.

Soolad moodustavad reeglina **ioonilisi võresid**, mis moodustub erinimeliselt laetud ionidest. Võret hoiab koos elektrostaatiline tõmbejõud.

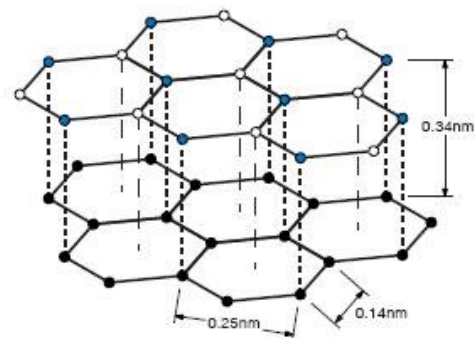
Metalliline võre on iseloomulik eelkõige metallidele. Selle sõlmpunktides asuvad kationid, milliseid võib vaadelda suure ühise molekulina. Metallide aatomite välised valentselektronid, on nõrgalt seotud aatomitega üliväikese potentsiaalibarjääri tõttu, väljuvad lihtsalt aatomi koosseisust ja moodustavad kõikide katioonide ühise elektronpilve, millega ongi seletatav metallide hea elektrijuhtivus.



Metalli struktuuri moodustavad kationid ja nende vahel vabalt ringi liikuvad elektronide pilv

On olemas ka kristallvõrede **vahetüüpe**, näiteks grafiit sisaldab tugevad kovalentset sidet kõrvuti grafiidi eri kihte ühendava molekulaarsidemega.

Kokku võib leida 230 erineva geomeetriaga kristallvõre tüüpi. Nende uurimine on füüsilise keemia haruteaduse kristalokeemia pärusmaa.



Grafiidi struktuur vahetüüpi kristallvõre

14 Bravais'i võre tüüpi

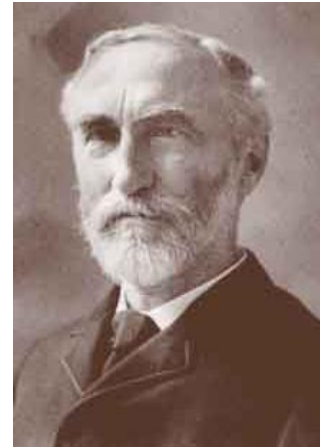
P primitiivne
 I kehatsentreeritud
 F tahktsentreeritud
 C baastsentreeritud

	cubic	hexagonal	rhombohedral (trigonal)	tetragonal	orthorhombic	monoclinic	triclinic
P							
I							
F							
C							

2. Termodünaamika alused

Termodünaamika on teadus eri liiki energia vastastikust muundumisest keemilistes ja füüsikalistes protsessides. Termodünaamika uurib makroskoopiliste süsteemide käitumist ja omadusi. **Keemiline termodünaamika** on termodünaamika rakendusala keemiliste ja füüsikalise-keemiliste nähtuste jaoks.

Esmakordselt formuleeris keemilise termodünaamika põhialused ameerika füüsik **Josiah Willart Gibbs** (1839-1903).

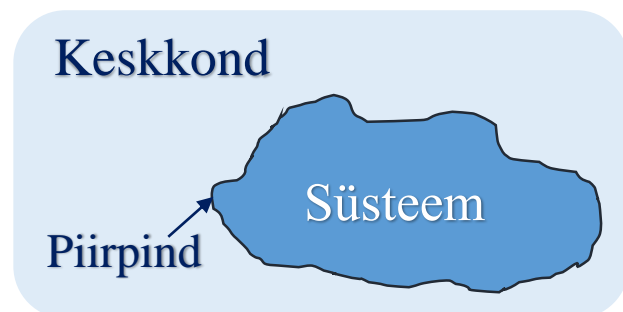


2.1 Termodünaamika põhimõisted

Termodünaamiline süsteem ehk ka lihtsalt süsteem on ruumi osa, mis sisaldab vastastikmõjus olevad osakesed või kehad, mis on eraldatud ümbritsevast keskkonnast füüsikaliste või kujutletavate piiridega.

Eristatakse homogeenseid ja heterogeenseid süsteeme.

Homogeenseteks nimetatakse selliseid süsteeme, mis moodustuvad ühest faasist ja seal puuduvad süsteemi moodustavate eri ainete vahelised piirpinnad, **heterogeenseteks** nimetatakse süsteeme, mis koosnevad rohkem kui ühest faasist, mida eraldavad selged piirpinnad.



Faas kujutab endas süsteemi homogeensete osade kogumit, mis omavad ühesugust koostist, füüsikalisi ja keemilisi omadusi ning omab piirpinda, mis eraldab teda süsteemi teistest osadest.

Kui süsteem ei oma aine ja energia vahetust ümbritseva keskkonnaga, siis nimetatakse teda **suletud süsteemiks**. Kui vahetus siiski toimub, nimetatakse sellist süsteemi **avatuks**. Süsteemi kõik füüsikalised ja keemilised omadused iseloomustavad **süsteemi seisundit**. Suurusi mis iseloomustavad termodünaamilise süsteemi seisundit nimetatakse **termodünaamiliseks parameetriks**. Eristatakse kahte tüüpi parameetreid: **intensiivsed**, mille väärtus ei sõltu süsteemi suurusest (näiteks rõhk ja temperatuur), ja **ekstensiiused**, mis sõltub süsteemi suurusest (näiteks mass ja ruumala).

Igasugune süsteemi muutus, mis on seotud ühe või mitme parameetri muutusega, nimetatakse **termodünaamiliseks protsessiks**. Protsessi, mille puhul peale rea muutusi toimub jõudmine algseisundisse, nimetatakse **ringprotsessiks** ehk **tsüklikks**.

Siseenergia on kogu energia varu, mida omab süsteem, see on termodünaamiline funktsioon, kuhu kuulub nii aatomite kui ka molekulide kogu kulg, ring ja võnkeliikumine, mis on põhjustatud keemiliste sidemete olemasolust ja molekulide vastastikmõjust, elektronide vaba liikumise energiast metallides. Väga raske on hinnata süsteemi koguergiat, seetõttu räägitakse enamasti vaid selle muutumisest süsteemi üleminekul ühest seisundist teise.

Soojus on osakeste (aatomid, molekulid) liikumise arvelt ülekantava energia vorm ja hulk. Soojuse ülekande liikideks on soojuskiirgus, soojusjuhtivus ja konvektsioon.

Töö on ühelt süsteemilt teisele ülekantava energia vorm ja hulk sellistes protsessides, mis on seotud makroskoopiliste parameetrite muutumisega.

2.2 Temperatuuriskaala.

Kuigi tänapäeval kasutatakse endiselt mitut empiirilist skaalat, kasutatakse termodünaamikas Kelvini termodünaamilist skaalat, mis põhineb teisel termodünaamikseadusel ning mille alguspunktiks on valitud absoluutne null – kõige madalam võimalik temperatuur.

Temperatuurivahe $1 K = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Absoluutne null asub ligikaudu $273,16\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures ja teisendada saab neid järgmise võrrandiga:

$$T_K = T_C + 273,15.$$

Kõik arvutused füüsikalises keemias viiakse läbi absoluutses temperatuuriskaalas.

2.3 Termodünaamika esimene seadus

Termodünaamika esimesel seadusel on palju eri sõnastusi, toome vaid mõned nendest:

1. Esimest liiki *perpetum mobile* on võimatu.
2. Suletud süsteemi siseenergia U on muutumatu ehk $dU = 0$
3. Energia ei tekki ega ei kao, vaid muundub ühest liigist teise.
Sisuliselt on tegemist energia jäävuse seadusega.

Kui meil on süsteem, mille siseenergiat saab muutuda (ΔU), siis see saab juhtuda ainult tänu väliskeskkonnast saadavale mingile soojushulgale Q ja tööle, mida teeb antud süsteem välisjõudude A vastu.

$$\Delta U = Q - A. \tag{2.1}$$

Kui keha annab soojust ära, on Q negatiivne, kui saab siis positiivne, kui välisjõud teevad tööd, siis on A positiivne, kui süsteem teeb tööd välisjõudude vastu, siis negatiivne.

Kui meil on tegemist lõpmata väikeste soojushulkade ja töö muuduga, siis võib siseenergia muutu esitada täis diferentsiaalina:

$$\Delta U = \delta Q - \delta A.$$

Isoleeritud süsteemides on $\delta Q = 0$ ja $\delta A = 0$.

2.4 Termodünaamika esimese seaduse rakendamine ideaalse gaasile

Ideaalse gaasi tööd arvutatakse järgmiselt:

$$\delta A = p dV, \tag{2.2}$$

kus dV on ideaalse gaasi laienemise tagajärjel toimub ruumala muut ja p on rõhk, mille juures laienemise protsess toimub.

Vaatleme ideaalse gaasi tööd erinevatel tingimustel. Kogu töö leidmiseks peame me integreerima võrrandit (2.2).

Isobaarse protsessi puhul, ehk olukorras, kus $p = \text{const.}$, saame võrrandi (2.2) integreerimisel järgmise tulemuse:

$$A = p(V_2 - V_1).$$

Juhul kui $V_1=0$ ja $V_2=V$, saab termodünaamika esimest seadust (2.1) kirjutada järgmisel kujul:

$$U+pV=Q_p\equiv H \quad (2.3)$$

Defineeritud suurust $H\equiv U+pV$ nimetatakse **entalpiaks** ja kujutab endast seisundi soojusfunktsiooni. Ta iseloomustab süsteemi seisundit termilise tasakaalu korral isobaarse protsessi korral. Keemiliste reaktsioonide puhul on väga oluline entalpia muut ΔH , millest räägime hiljem.

Vaatleme **isotermilist protsessi**, ehk protsessi, kus temperatuur ei muutu $T=const$.

Ideaalse gaasi puhul sõltub gaasi siseenergia U ainult temperatuurist. Kuna isotermilise protsessi puhul temperatuur ei muutu, siis ei muutu ka siseenergia:

$$\Delta U_T=0.$$

Millest saame, et $A_T=Q_T$. Isotermilises süsteemis tehakse tööd väljastpoolt saadava soojuse arvel. Võrrandi (2) integreerimine konstantse temperatuuri puhul, kasutades Clapeironi võrrandit (1.1), annab järgmise tulemuse:

$$A = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

või

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Viimane vaadeldav isoprotsess on **isohooriline**, kus muutumatu on süsteemi ruumala, ehk süsteemi laienemist ei toimu: $V=const$.

Kui süsteem ei laiene, siis tema tehtav töö on 0:

$$A_V=0,$$

seega saame:

$$Q_V = \Delta U_V.$$

Adiabaatiliseks nimetatakse **protsessi** siis, kui see toimub soojusvahetuseta ümbritseva keskkonnaga. $Q=0$. Töö sooritatakse vaid siseenergia arvelt:

$$A = -\Delta U.$$

3. Termokeemia

Termokeemia uurib keemilisi reaktsioone energia neeldumise või eraldumise seisukohast. Kui reaktsiooni käigus eraldub soojus nimetatakse seda **eksotermilisteks**. Kui reaktsiooni käigus neeldub soojust, nimetatakse seda **endotermiliseks**.

3.1 Keemilise protsessi soojuslik efekt. Hessi seadus

Termokeemia ühe tähtsaima seaduse **Hessi seaduse** sõnastas 1836. aastal Šveitsi teadlane Germain Henri Hess (1802-1850): soojusliku reaktsiooni soojuslik efekt ei sõltu algseisundist lõppolekusse jõudmise teest või vahestaadiumidest, vaid ainult süsteemi alg- ja lõpp olekust.

Hessi seaduse täitmise tingimusteks on:

1. $V=const.$ või $p=const.$

Nendel tingimustel omandab soojus Q olekufunktsiooni omadused ja ei sõltuülemineku teest ($Q_V=\Delta U_V$ või $Q_P=H$).

2. $T=const.$ Mõlemal eelneval juhul on vaja, et algoleku ja lõppoleku temperatuurid oleksid võrdsed sest süsteemi siseenergia sõltub temperatuurist.
3. Keemiline reaktsioon peab kulgema pöördumatult lõpuni.
4. Soojushulka arvutatakse aine mooli kohta.

Keerulise, mitmest staadiumidest koosnevat (järjestikused protsessid) keemilise protsessi entalpia, on aditiivne ehk on võrdne eristaadiumide entalpiate summaga.

Termokeemilised võrrandid kirjutatakse tavaliselt järgmisel kujul:



kus A, B, C on keemilises reaktsioonis osalevad ained.

Eksotermilised protsesside puhul on entalpia muut negatiivne ($\Delta H < 0$), endotermiliste puhul positiivne ($\Delta H > 0$).

3.2 Hessi seaduse järeldused

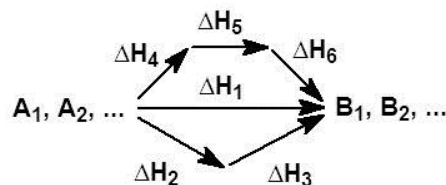
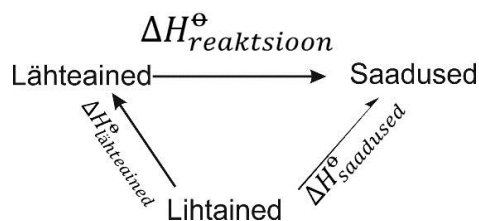
1. Otsese reaktsiooni soojuslik efekt (entalpia muut $\Delta H_{reaktsioon}^\ominus$) on arväärtuselt võrdne kuid vastasmärgiline vastupidise reaktsiooniga.
2. Keerulise keemilise reaktsioonientalpia on võrdne saaduste ja lähteainete formatsiooni- ehk tekkeentalpiate summade muuduga, mis on korrutatud stöhhiomeetrilise koefitsiendiga ν_i .

$$\Delta H_{reaktsioon}^\ominus = \sum \nu_i \Delta H_{saadused;f}^\ominus - \sum \nu_i \Delta H_{lähteained;f}^\ominus \quad (3.1)$$

3. Kui keemilise reaktsiooni või reaktsioonide alg- ja lõppolek ühtivad, siis soojuslik efekt on võrdne nulliga.
4. Kui kasutatakse samasuguseid lähteaineid, kuid tekkivad erinevad saadused, siis ühe saaduse reaktsiooni soojusefekt üleminekul teiseks saaduseks on võrdne nende kahe esialgse reaktsiooni soojusefekti erinevusega:

kui $A+B=C+\Delta H_1$ ja $A+B=D+\Delta H_2$, siis $\Delta H_{C \rightarrow D} = \Delta H_2 - \Delta H_1$.

5. Kui erinevate lähteainete tulemusel tekkib üks ja sama saadus, siis ühtede lähteainete reaktsiooni soojusefekt üleminekul teisteks lähteaineteks on võrdne nende kahe esialgse reaktsiooni soojusefekti erinevusega.

**Hessi seaduse rakendamine**

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

6. Kui tegemist on keerulise keemilise reaktsiooniga $SB+CD=AC+BD$ ja me teame kõikide reaktsioonis osalevate ainete põlemissoojusi, siis sellise reaktsiooni soojusliku efekti võib arvutada lähteainete põlemissoojuse summa ja saaduste põlemissoojuste summa vahega:

$$\Delta H_{\text{põlemine}}^{\circ} = \sum v_i \Delta H_{\text{lähteained};c}^{\circ} - \sum v_i \Delta H_{\text{saadused};c}^{\circ} \quad (3.2)$$

Kõikide stabiilsete lihtainete tekkeentalpia on 0. Mittestabiilsetel lihtainetel on tekkeentalpia nullist erinev.

Näiteks: $\Delta H_f(\text{graafiit}) = 0$; $\Delta H_f(\text{teemant}) = 1,9 \text{ kJ/mol}$

Seega, kasutades tekkesoojuse tabeli väärtusi võib arvutada reaktsiooni soojuse, mis tekkitab või neeldub reaktsiooni käigus eksperimenti läbi viimata.

Näide 3.1 Tekkeentalpia järgi.

- 1) Arvutage muundumise $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reaktsioonientalpia, kui tekkeentalpiad on:

$$\Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1670,2 \text{ kJ/mol}$$

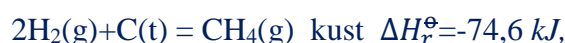
$$\Delta H_f(\text{SO}_3) = -395,3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_f[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = -3435,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot (-3435,8 \text{ kJ/mol}) - [3 \text{ mol} \cdot (-395,3 \text{ kJ/mol}) + 1 \text{ mol} \cdot (-1670,2 \text{ kJ/mol})] = -579,7 \text{ kJ}$$

Põlemisentalpia järgi.

Näide 3.2 Leidke vesiniku põlemisentalpia, kui metaani ja süsiniku põlemisentalpiad on vastavalt $-890,3 \text{ kJ/mol}$ ja $-393,5 \text{ kJ/mol}$ ning metaani tekkeentalpia on $-74,6 \text{ kJ/mol}$.



$$H_r^{\circ} = 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_c(\text{H}_2) + \Delta H_c(\text{C}) - \Delta H_c(\text{CH}_4)$$

$$\Delta H_c(\text{H}_2) = \frac{-\Delta H_c(\text{C}) + \Delta H_c(\text{CH}_4) + \Delta H_r^{\circ}}{2 \text{ mol}}$$

$$\Delta H_c(\text{H}_2) = \frac{393,5 \text{ kJ} - 890,3 \text{ kJ} - 74,6 \text{ kJ}}{2 \text{ mol}} = -285,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Mõned kasutatavad mõisted: **Moodustamissoojus** on see soojusenergia, mis eraldub või kulub keeruliste ainete moodustamiseks lihtainetest. Lihtaine moodustamissoojus on võrdne nulliga. **Põlemissoojus** on energia hulk, mis eraldub liht- või keerulise aine põlemisel.

3.3 Soojusmahtuvus

Vastavalt termodünaamika esimesele seadusele on isohoorilise protsessi puhul $Q_V = \Delta U_V$. Võtame mõlemast pooltest tuletise temperatuuri järgi ja kirjutame selle diferentsiaal kujul:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V = C_V,$$

kus C_V on isohoorne soojusmahtuvus.

Soojusmahtuvus on soojushulk, mida neelab süsteem temperatuuri tõusmisel mingi suuruse võrra.

Isobaarse protsessi puhul $Q_p=H$. Võtame mõlemast poolest tuletise temperatuuri järgi ja kirjutame selle diferentsiaal kujul:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p,$$

kus C_p on isobaarne soojusmahtuvus.

Integreerides saame:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{ja} \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

Kui soojusmahtuvus on arvatud 1 mooli aine hulga kohta, siis räägitakse **molaarsest soojusmahtuvusest**. Kui arvestus toimub kaaluühiku kohta, siis räägitakse **erisoojusmahtuvusest**. Kui soojusmahtuvus on arvatud suure temperatuuri intervalli jaoks, siis me räägime **keskmisest soojusmahtuvusest**:

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{\Delta T}.$$

Kui temperatuuri intervall on lõpmata väike, siis on meil tegemist **tõelise soojusmahtuvusega**:

$$C = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{dQ}{dT}.$$

Kui süsteemile antakse energiat juurde, siis osa sellest kulub molekulide kineetilise energia suurendamiseks, osa seoste energiatega suurendamiseks, osa elementaarosakeste energia suurendamiseks jne. Soojusmahtuvus sõltub temperatuurist. Tihti kasutatakse ka astmeridasid, mida saab kasutada, mille abil saab arvutada soojusmahtuvust igal temperatuuril:

$$C_p = a_0 + a_1 T^1 + a_2 T^2 + \dots$$

Ideaalse gaasi soojusmahtuvus üheaatomilise gaasi jaoks on:

$$C_p = \frac{5}{3}R \quad \text{ja} \quad C_V = \frac{3}{2}R,$$

kaheaatomilise gaasi jaoks:

$$C_p = \frac{7}{2}R \quad \text{ja} \quad C_V = \frac{5}{2}R.$$

3.4 Kirchoffi termokeemia seadus

Tabelites antud reaktsiooni soojuslikud efektid (entalpia muut) ühele kindlale temperatuurile: 298,15 K. Kirchoffi võrrand annab reaktsiooni soojusliku efekti temperatuurilise sõltuvuse.

Vaatleme reaktsiooni $A+B=C+D$.

Sellise reaktsiooni soojusliku efekti arvutatakse valemiga:

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{saadus}} - \sum \Delta H_{\text{lähetea}}. \quad (3.3)$$

Võtame mõlemast poolest tuletise:

$$\begin{aligned}\frac{d(\Delta H)}{dT} &= \left(\frac{dH_C}{dT} + \frac{dH_D}{dT}\right)_{\text{saadus}} - \left(\frac{dH_A}{dT} + \frac{dH_B}{dT}\right)_{\text{lähetea}}, \\ \frac{d(\Delta H)}{dT} &= (C_{p,C} + C_{p,D})_{\text{saadus}} - (C_{p,A} + C_{p,B})_{\text{lähetea}}, \\ \frac{d(\Delta H)}{dT} &= \Delta C_p\end{aligned}\quad (3.4)$$

mis ongi **Kirchhoffi võrrand**.

See sõltuvus võimaldab meil arvutada soojusliku efekti temperatuuril, mis on 298,15 K erinev.

Peale integreerimist temperatuuri järgi, omandab Kirchhoffi võrrand järgmise kuju:

$$\begin{aligned}\Delta H|_{T_1}^{T_2} &= \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad \text{või} \\ \Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) &= \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T^1 + a_2 T^2 + \dots) dT.\end{aligned}$$

Kuna tabelites olevad andmed on temperatuurile 298,15 K, siis:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_{298,15}) \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T^1 + a_2 T^2 + \dots) dT.$$

Soojusmahtuvuse temperatuurisõltuvuse tegurid a , on saadavad käsiraamatutes.

3.5 Termodünaamika teine seadus

Termodünaamika I seadus määrab ekvivalentsuse energia muundumisel ühest liigist teise, kuid ei räägi midagi protsesside võimest ja suunast energia muundumisel ühest liigist teise.

Nagu ka esimesel seadusel on ka **Termodünaamika II seadusel** terve hulk sõnastusi:

- Teist liiki *perpetum mobile* on võimatu. (Oswald)
- Soojus ei saa iseenesest üle minna külmalt kehalt kuumemale. (Clausius)
- Ei ole võimalik ehitada perioodiliselt töötavat masinat, mis muudab pidevalt soojust tööks, ainult ühe keha jahtumise arvelt. (Kelvin)
- Isoleeritud süsteemis kulgevad kõik protsessid entroopia kasvu suunas. (Clausius)
- Kui te avate purgi, mis on täis usse, siis ainus viis neid purki tagasi saada on võtta suurem purk (Murphy).

Entroopia S on ekstensiivne suurus, mis kirjeldab vaadeldava süsteemi erinevate võimalike juhuslike ümberpaigutuste arvu. Tegemist on korratuse mõõduga. Termodünaamika II seadus annab vastuse küsimusele, millised protsessid võivad antud rõhul, temperatuuril, kontsentratsioonil jne kulgeda iseeneslikult. II seadus seab piirangud energia vastastikusel muundumisel. 3.6 Termodünaamilised protsessid

Spontaanseteks protsessideks nimetatakse selliseid, mis kulgevad iseseisvalt viies süsteemi termodünaamilisse tasakaalu, **mittespontaansed** saavad kulgeda vaid välismõjude toimetel.

Termodünaamiliselt pöörduvateks protsessideks nimetatakse neid protsesse, kus on võimalik, et süsteem läbib esialgse protsessi kõik olekud vastupidises järjekorras ning jõuab esialgse protsessi algolekusse tagasi ilma igasuguste muutusteta. Kui see pole võimalik, nimetatakse protsessi **pöördumatuks protsessiks**. Pööratavad protsessid on reaalsed protsesside ideaalsed piirjuhud. Reaalsed protsessid on reeglina pöördumatud.

3.7 Entroopia, termodünaamika II seaduse matemaatiline kuju

Soojuse ja temperatuuri suhet nimetatakse **taandatud soojuseks**. Lõpmatult väikese soojuse kasvu jaoks igal tsükli staadiumil saame kirjutada:

$$\frac{\partial q_2}{T_2} = \frac{\partial q_1}{T_1}.$$

Iga suletud tsükli jaoks, mis koosneb pöötavatest protsessidest vastavalt Carnot teoreemile:

$$\sum \frac{\partial q}{T} = 0.$$

Lõpmata väikeste suuruste summeerimisel muutub integraaliks $\oint \frac{\partial q}{T} = 0$, mis on võetud suletud tsükli järgi.

Integraali märgi all seisab funktsioon, mille jaoks kehtib:

$$dS = \frac{\partial q}{T}. \quad (3.5)$$

Seda funktsiooni nimetas Clausius **entroopiaks**. Olles täisdiferentsiaal sõltub entroopia ainult alg- ja lõppseisundist ning ei sõltu ülemineku teest. Järelikult **entroopia on olekufunktsioon**.

Pööratavates protsessides ei toimu entroopia muutu, samas kui pöördumatutes toimub entroopia muut, millest järeldub, et suletud süsteemides võivad iseeneslikud protsessid kulgeda vaid entroopia kasvu suunas, seega on entroopia protsessi suunatuse kriteerium. Rõhutame, et kõik see kehtib vaid suletud süsteemide suhtes!

Ühendame nüüd termodünaamika esimese ja teise seaduse lähtudes entroopiast:

$$\begin{aligned} dS &\geq \frac{\partial q}{T}, \\ TdS &\geq \partial q, \\ TdS &\geq dU + pdV. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Mida suurem on süsteemi entroopia, seda tõenäolisem on vastav seisund. Ludwig Boltzmann formuleeris süsteemi entroopia S termodünaamilisest tõenäosusest W (iseloomustab mikroskoopilist seisundit) sõltuvuse printsiibi.

Vaatleme kahte termodünaamilist süsteemi mille liitmisel saadakse uus:

Süsteem 1		Süsteem 2		Süsteem 3
S_1	+	S_2	=	S_3
W_1		W_2		W_3

$$S_3 = S_1 + S_2.$$

Seoses entroopia aditiivsusega (ühendi suurus on võrdne liidetavate suuruste summaga):

$$W_3 = W_1 \cdot W_2.$$

Matemaatiliselt rahuldab selliseid tingimusi ainult üks funktsioon:

$$S = k \ln W, \quad (3.7)$$

kus võrdetegur

k – on Boltzmanni konstant $k=R/N_A=1,380 \times 10^{23} \cdot J/K$. Seda nimetatakse Boltzmanni võrrandiks ja see määrab seose makroskoopiliste (S) ja mikroskoopiliste seisundite (W) vahel.

Seega, termodünaamika teise seaduse statistiline seletus määratleb entroopia kehade ja süsteemide termodünaamilise seisundi mõõduna.

(Boltzmanni konstanti tahetakse fikseerida, et edaspidi määratleda ühik Kelvin selle konstandi kaudu 2011. a võeti selline otsus vastu).

3.8 Entroopia muudu arvutamine erinevates protsessides

Plancki postulaat: Puhta aine ideaalse kristalli entroopia temperatuuril 0 K on võrdne nulliga.

Seda postulaati nimetatakse **termodünaamika III seaduseks**. Arvutame entroopia muutu tahke keha kuumutamisel temperatuurilt T_1 temperatuurile T_2 , kus aine viibib gaasilises olekus. Kuna soojendamise käigus muutub aine agregaatolek kaks korda (sulab ja aurustub), siis võime soojenemise protsessi jagada viieks staadiumiks. Soojendamine T_1 kuni $T_{\text{sulam.}}$, faasi üleminek $T_{\text{sulam.}}$ juures, vedeliku soojenemine $T_{\text{sulam.}}$ kuni $T_{\text{keem.}}$, teine faasiüleminek temperatuuril $T_{\text{keem.}}$, soojendamine $T_{\text{keem.}}$ kuni T_2 . Entroopia temperatuuri sõltuvuse diagrammil (vt joon. 2) näeme lõhesid. **Joonis 2. Entroopia sõltuvus temperatuurist.**

Saame soojenemisprotsessi entroopia leidmise võrrandi:

$$\Delta S(T_2) = \Delta S_{T_1}^{T_{\text{sul.}}} + \Delta S_{\text{faasi ü.l. I.}} + \Delta S_{T_{\text{sul.}}}^{T_{\text{keem.}}} + \Delta S_{\text{faasi ü.l. II.}} + \Delta S_{T_{\text{keem.}}}^{T_2}.$$

Kui protsess toimub konstantsel rõhul, siis:

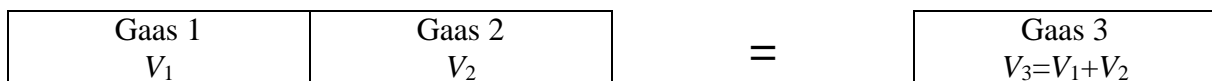
$$dS = \frac{c_p}{T} dT,$$

$$\Delta S = \int \frac{c_p}{T} dT.$$

Faasi üleminekuks arvutame entroopiat entalpia muudu kaudu:

$$\Delta S_{\text{faasi ü.l. II.}} = \frac{\Delta H_{\text{faasi ü.l.}}}{T_{\text{faasi ü.l.}}} \quad (3.8)$$

Segude korral:



saab kogu entroopia muutu arvutada segu osade entroopia muutude summa kaudu:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2,$$

kus ΔS_1 ja ΔS_2 on vastavalt esimese ja teise gaasi entroopia muudud. Seega:

$$\Delta S = R \ln \frac{V_{\text{alg}}}{V_{\text{lõpp}}}.$$

3.9 Termodünaamilised potentsiaalid, kui protsesside spontaanse kulgemise kriteerium

Funktsioone, mille abil saab iseloomustada protsesside tasakaalu ja spontaansust nimetatakse **karakteristlikeks funktsioonideks**.

1. Kirjutame üles termodünaamika esimese ja teise seaduse võrrandi (3.6) kujul:

$$\begin{aligned}TdS &\geq dU + pdV, \\dU &\leq TdS - pdV, \\dU - SdT &\leq TdS - pdV - SdT, \\d(U - TS) &\leq -pdV - SdT, \\dF &\leq -pdV - SdT.\end{aligned}$$

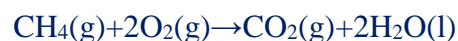
Funktsiooni $F \equiv U - TS$ nimetatakse **Helmholtzi vaba energiaks** ehk isohoor-isotermiliseks potentsiaaliks. Protsessi pööratavuse tingimuseks on $dF=0$, pöördumatu protsessi puhul $dF<0$. Seega spontaanne protsess toimub tingimusel $dF<0$ ja tasakaalu tingimus saavutatakse $dF=0$ juures.

2. Kirjutame üles termodünaamika esimese ja teise seaduse võrrandi (3.6) kujul:

$$\begin{aligned}TdS &\geq dU + pdV, \\dU &\leq TdS - pdV, \\dU + Vdp - SdT &\leq TdS - pdV + Vdp - SdT, \\d(U - TS + pV) &\leq Vdp - SdT, \\dG &\leq Vdp - SdT,\end{aligned}$$

Funktsiooni $G \equiv U - TS + pV = H - TS$ nimetatakse Gibbsi vabaenergiaks ehk isobaar-isotermiliseks potentsiaaliks ja iseloomustab tööd, mida termodünaamiline süsteem suudab teha (energia mis on töö tegemiseks „vaba“). Protsessi pööratavuse tingimuseks on $dG=0$, pöördumatu protsessi puhul $dG<0$. Seega spontaanne protsess toimub tingimusel $dG<0$ ja tasakaalu tingimus saavutatakse $dG=0$ juures.

Näide 3.1. Vaatleme toatemperatuuril toimuvat reaktsiooni, kus reageerivad metaan ja hapnik, mille tulemusel tekib süsihappegaas ja vesi. Määrame, kas antud reaktsioon on spontaanne.



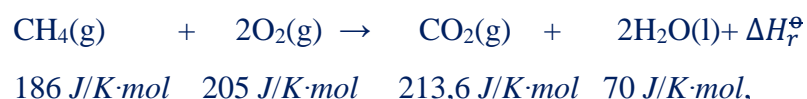
Selleks, et vastata sellele küsimusele peab leiame Gibbsi energia muut:

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

Seega alguses on vaja leida reaktsiooni entalpia muut:

$$\Delta H_{\text{reaktsioon}}^{\ominus} = \sum \nu_i \Delta H_{\text{saadused};f}^{\ominus} - \sum \nu_i \Delta H_{\text{läheteained};f}^{\ominus},$$

(vt. näide eespool) ja saame $\Delta H_f^{\ominus} = -8,9 \cdot 10^5 \text{ J}$, millest võime järeldada, et eraldub küllaltki suur hulk energiat ja tegemist on eksotermilise reaktsiooniga:



kus võrrandi alla on iga aine juurde lisatud käsiraamatust võetud standardsed (st temperatuuril 298 K) **molaarsed** entroopiad (entroopia mooli kohta).

Leiame entroopiamuudu (lõpp-produktide ja algproduktide koguentroopiate vahe):

$$\Delta S = (213,6 + 2 \cdot 70) - (186 + 2 \cdot 205) = 353,6 - 596 = -242,4 \left(\frac{J}{K}\right)$$

On näha, et entroopia väheneb.

Nüüd saame arvutada Gibbsi entroopia muudu:

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

$$\Delta G = -8,9 \cdot 10^5 - 298(-242,4) = -8,9 \cdot 10^5 + 0,7 \cdot 10^5 = -8,2 \cdot 10^5 J.$$

Nagu on arvutustest näha, et Gibbsi vaba energia on negatiivne ja järelikult on antud reaktsioon spontaanne.

4. Termodünaamiline tasakaal

4.1 Keemiline tasakaal

Tasakaalu seisundiks nimetatakse sellist termodünaamilist seisundit, mis ei muutu ajas, kusjuures see muutumatus ei ole tingitud mingist välisest protsessist.

Kui otsesesuunalise v_1 ja vastupidise reaktsiooni kiirused v_2 võrdsustuvad on tegemist keemilise tasakaaluga $v_1=v_2$. See võib säilida seni, kuni välise välisemõjude abil ei rikuta otsesesuunalise ja vastupidiste reaktsiooni kiiruste tasakaalu $v_1 \neq v_2$.

4.2 Le Chatelier' printsiip

Selle **printsiibi** formuleeris esmakordselt Henry Louis **le Chatelier** 1884 a. ja tõestas Karl Ferdinand Braun 1888.

Kui tasakaalus olevale süsteemile avaldada välismõju (muuta kontsentratsiooni, temperatuuri või rõhku), mis rikub tasakaalu, siis temas toimuvad spontaanselt muutused, mis on suunatud selle välismõju poolt avaldatava mõju vähendamiseks.

Mõju avaldavad faktorid:

1. **Temperatuuri suurenemine** nihutab tasakaalu reaktsiooni produktide poole, kui tegemist on endotermilise reaktsiooniga ja lähteainete poole, kui meil on tegemist eksotermilise reaktsiooniga.
2. **Rõhu suurenemine** nihutab tasakaalu väiksema suurema tihedusega aine moodustamise suunas.
3. **Kontsentratsiooni suurenemine** nihutab tasakaalu asendi antud aine hulga vähenemise suunas.

Kõik eelpool mainitu peab paika ka kui leiavad aset elektriliste, magnetiliste, gravitatsiooniliste jt. faktorite mõju termodünaamilisele tasakaalule.

4.3 Keemilise reaktsiooni tasakaalukonstandid ja massitoime seadus

Vaatleme homogeense gaasi keemilist reaktsiooni. Oletame, et süsteemis kujunes liikuv keemiline tasakaal. Konstantsel temperatuuril võib tasakaalu iseloomustada **tasakaalukonstandi** abil:

$$aA + bB = cC + dD,$$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (4.1)$$

kus K_p on tasakaalukonstant, mis on avaldatud ainete **partsiaalsete rõhkude** kaudu. Tasakaalu konstant sõltub vaid temperatuurist ja ei sõltu reageerivate ainete algkontsentratsioonidest.

Partsiaalne rõhk – on gaasi ühe komponendi rõhk, mida omaks see gaas, kui ta oleks ainsana asetatud samas koguses, samasse ruumalasse ja samal temperatuuril, millesse on asetatud kogu gaas. Gaasi kogurõhk on gaasi komponentide partsiaalsete rõhkude summa.

Kui reaktsioon kulgeb lahuses, siis tasakaalu konstanti võib väljendada ainete tasakaalu kontsentratsioonide kaudu.

$$aA + bB = cC + dD,$$

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b},$$

kus K_n on keemilise reaktsiooni tasakaalukonstant avaldatuna kontsentratsioonide kaudu.

Reaktsiooni kiiruse sõltuvus kontsentratsioonist lihtsate (s.o. ühestaadiumiliste) homogeensete reaktsioonide korral on määratud **massitoimeseadusega: reaktsiooni kiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutisega astmetes, mis vastavad reaktsiooni võrrandi kordajatele:**

$$v = k \cdot n_A^a \cdot n_B^b \quad (4.2)$$

kus k – reaktsioonikiiruse konstant.

Kuna tasakaalu püsimisel $v_1=v_2$, siis:

$$k_1 \cdot n_A^a \cdot n_B^b = k_2 \cdot n_C^c \cdot n_D^d,$$

millest:

$$K_n = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.3)$$

Leiame ideaalse gaasi olekuvõrrandist (1.1) rõhu sõltuvuse teistest termodünaamilistest parameetritest:

$$pV = NRT,$$

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

ja asendades see valemisse (4.1) saame:

$$K_p = \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_n (RT)^{c+d-a-b}.$$

See võrdus annab seose kontsentratsiooni ja partiaalse rõhu tasakaalukonstantide vahel.

Võrduse üldkuju võib kirjutada järgmiselt:

$$K_p = K_n (RT)^v,$$

kus v on lähteainete ja saaduste stöhhiomeetriliste konstantide vahe.

Konstantide arvvaartused ühtivad vaid juhul, kui reaktsiooni käigus ainehulk ei muutu.

4.4 Temperatuuri mõju keemilisele tasakaalule – isobaari ja isohoori võrrandid

Gibbsi energia muutus arvutatakse järgneva võrrandiga:

$$\Delta G = \Delta G^0 + (RT \sum n_i \ln p_i)_{lõpp} + (RT \sum n_i \ln p_i)_{alg}, \quad (4.3)$$

kus $\Delta G^0 = (\sum n_i \Delta G_i^0)_{lõpp} + (RT \sum n_i \Delta G_i^0)_{alg}$ Gibbsi energia standardne muutus igal antud temperatuuril ja on konstantne suurus antud temperatuuril, kuna nendel tingimustel on konstantsed iga reaktsioonis osaleva komponendi kõik standardsed potentsiaalid.

Tasakaalu korral on $\Delta G = 0$, järelikult võrrandi (4.3) parem pool on võrdne nulliga. Muutumatul temperatuuril on ka suurused ΔG^0 ja RT konstantsed, seega peab olema konstantne ka vahe $(\sum n_i \ln p_i)_{lõpp} + (\sum n_i \ln p_i)_{alg}$. Tähistame selle vahe $\ln K_p$:

$$\ln K_p = (\sum n_i \ln p_i)_{l\ddot{o}pp} + (\sum n_i \ln p_i)_{alg}.$$

Tegemist on homogeense gaasi reaktsioonitasakaalukonstandiga, seega:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

millest

$$\Delta G = RT \left(\frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}, -\ln K_p \right).$$

Kui selles võrrandis kasutada rõhu asemel kontsentratsioone, saame Helmholtzi energia muutuse:

$$\Delta F = RT \left(\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} - \ln K_n \right).$$

Saadud võrrandeid nimetatakse **keemilise reaktsiooni isetermideks** või **van't Hoffi võrranditeks**.

Keemiline afiinsus iseloomustab aine või funktsionaalrühma võimet reageerida mingi teise ainega. Keemilist afiinsust iseloomustatakse isobaarilise või isohoorilise potentsiaaliga.

Temperatuuri mõju keemilise reaktsiooni tasakaalukonstantidele kirjutatakse üles keemilise reaktsiooni isobaarina või isohoorina:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad - \quad \text{isobaar,}$$

$$\frac{d \ln K_n}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad - \quad \text{isohoor.}$$

5. Lahused

5.1 Põhimõisted

Lahusteks nimetatakse homogeeniseid ühefaasilisi süsteeme, mis koosnevad kahest või enamast ainest. Segudest eristub lahus selle poolest, et iga makroskoopiline kogus, mis asub termodünaamilises tasakaalus, omab samu omadusi, mida omab ka kogu lahus. Erinevalt keemilisest ühendist on see muutuva koostisega ja ei allu kordsete suhete seadusele.

Komponenti, mille agregaatolek lahustumisprotsessis ei muutu, nimetatakse **lahustiks**, temaga segunevat ainet aga **lahustunud aineks**. Kui mõlemad komponendid on ühes ja samas agregaatolekus, loetakse tavaliselt lahustiks liias olev suurema kontsentratsiooniga komponent.

Lahustumisprotsess on vahepealne mehhaanilisest segunemisest ja keemilisest reaktsioonist, omades mõlemaga ühiseid jooni. Kui ühelt poolt pole lahuse komponentidel kindlaid stöhhiomeetrilisi vahekordi, lahuse kontsentratsiooni võib muuta pidevalt (kuni küllastuskontsentratsioonini) – lähendades neid mehhaanilistele segudele, siis teiselt poolt esineb lahustumisel tavaliselt soojusefekt ja ruumalaefekt ning võib esineda ka värvuse muutus, mis teeb neid sarnaseks keemilise reaktsiooniga. Lahustunud aine osakesed on seotud neid ümbritsevate lahusti molekulidega, moodustades suhteliselt ebapüsivaid muutuva koostisega ühendeid, mida nimetatakse **solvaatideks** (vesilahuste korral hüdraate). Mõnel juhul on vee molekulid seotud lahustunud aine osakestega nii tugevasti, et aine kristalliseerumisel jääb vesi lahusest kristallide koostisse, moodustades kristallhüdraate (nt. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Kuni lahusesse viidud aine lahustub on tegemist küllastumata lahusega. Küllastunud lahus sisaldub maksimaalne kogus lahustuvat ainet antud tingimustel. Seega määrab küllastunud lahuse kontsentratsioon aine lahustuvuse antud tingimustes. Lahustuvust väljendatakse tavaliselt lahustunud aine massiga 100 massiosa lahusti (või ka lahuse) kohta. Teatud juhtudel võib eritingimustes saada küllastus-kontsentratsioonist kõrgema kontsentratsiooniga lahuseid – nn. üleküllastunud lahuseid, mis on aga ebapüsivad liigne hulk lahustunud ainet eraldub kergesti kas lahuse raputamisel või mõne lahustatava aine kristallikese lisamisel.

Lahuste kvantitatiivset koostist iseloomustab kontsentratsioon. Kontsentratsiooniks nimetatakse lahustunud aine hulka lahuse (või lahusti) kindlas kaalulises või ruumalalises hulgas.

Kontsentratsiooni võib väljendada mitmel erineval viisil:

1. Aine B **massimurd** lahuses, mis koosneb lahustavast ainest B ja lahusest A, arvutatakse järgmiselt:

$$P(\%) = \frac{m_b}{m_a + m_b} \cdot 100\%,$$

kus m_a ja m_b on lahusti ja lahustunud ainete massid.

2. **Molaarne kontsentratsioon** n_M näitab lahustunud ainehulka ühes ruumala ühikus:

$$n_M = \frac{n_{mol}}{V} \quad [1\text{mol}/\text{m}^3].$$

3. **Molaalne kontsentratsioon** n_m näitab lahustunud ainehulka ühes massiühikus:

$$n_m = \frac{n_{mol}}{m_{lahusti}} \quad [1\text{mol}/\text{kg}].$$

4. **Moolimurd** on lahustunud aine ainehulga ja kogu lahuse ainehulga suhe:

$$X = \frac{n_{mol\ aine}}{n_{mol\ aine} + n_{mol\ lahusti}} = \frac{n_{mol\ aine}}{\sum n_{mol\ i}},$$

protsentuaalselt
$$X(\%) = \frac{n_{mol\ aine}}{n_{mol\ aine} + n_{mol\ lahusti}} \cdot 100\%$$

kus $n_{mol\ i}$ on kõikide kahuses sisalduvate komponentide ainehulk.

5. **Normaallahuseks** loetakse sellist lahust, kus sisaldub 1 ekvivalent-gramm lahustunud ainet ühe liitri lahuse kohta.

Lahustumisprotsessi võib mõtteliselt jaotada mitmesse ossa. Esimesel etapil toimub keemiliste sidemete lõhkumine lahustuva aine molekulide vahel, kui see on vedel või tahke. Teisel etapil toimub õõnsuse tekke lahustis, mille suurus vastab lahustuva molekuli mõõtmetele. Kolmandal etapil toimub lahustunud molekuli liikumine õõnsusesse. Neljandal etapil toimub vastastikune keemiline toime lahustunud aine ja lahusti vahel (solvatatsioon). Lahustamisprotsess võib olla eksotermiline või endotermiline.

Lahustumise käigus toimub erinevate molekulide segunemise tagajärjel entroopia kasv. Vaatleme millised jõud mõjutavad lahustamist. Tavaliselt tuuakse välja järgmised vastastikmõjud:

1. Keemilised. Uute keemiliste ühendite teke lahustuva aine ja lahusti vastastikmõjul.
2. Doonor-aktseptor.
3. Vesinikside.
4. Van der Waalsi jõud.
5. Hüdrofoobsed: jõud, mis on vastutavad valkude kokkupakkimise eest ja hüdrofoobse faasi moodustumise eest.

Ioonse kristallvõrega ainete lahustumisel, näiteks soolad, ületatakse ionide vahelisi kuloonilisi jõude.

Ideaalseks lahuseks nimetatakse selliseid lahuseid mille osakeste vahle puuduvad vastastikmõjud.

5.2 Gaaside lahus vedelikes. Henri seadus.

Gaas, kokkupuutel vedelikuga, lahustub selles. Gaaside lahustuvus muutub laias ulatuses ja sõltub gaasi ning lahusti olemusest, temperatuurist ja rõhust.

Gaasi olemuse puhul omab tähtsust selle molekuli suurus, kuju ja rühma koostis. Ühe ja sama lahusti puhul lahustub paremini kompaktsemad molekulid, samuti need gaasid, mille molekulidel tekkivad vastastikmõjud lahusti molekulidega.

Gaaside lahustumine vedelikes on v.a väikesed erandid on eksotermiline reaktsioon, seega vastavalt le Chatelier'i printsiibile toimub temperatuuri tõusmisel tasakaalu nihkumine lahustuvuse vähenemise poole.

1803. aastal sõnastas William **Henry** gaaside lahustuvuse **seaduse**: Ühe gaasi lahustuvus vedelikes on jääval temperatuuril võrdeline gaasi rõhuga (gaaside segu korral partsiaalse rõhuga):

$$P = Kn, \tag{5.1}$$

kus

p – gaasi rõhk,

k – Henry konstant, mis sõltub gaasi ja lahusti olemusest ning temperatuurist, kuid on rõhust sõltumatu [$1\text{mol}/\text{Pa}\cdot\text{l}$],

n – gaasi kontsentratsioon lahuses.

Henry seadus kehtib täpselt vaid ideaalsete lahuste jaoks. Reaalsuses on ta üsna täpne vaid lahjade lahuste jaoks väikestel rõhkudel, kui gaasid on lähedased ideaalsetele gaasidele.

5.3 Raoult'i seadus

Katsed näitavad, et auru rõhk vedeliku kohal (ka keemistemperatuur) väheneb, kui lahustis lahustada mõni hulk teist ainet. Katseandmete põhjal avaldas 1887. a. François-Marie **Raoult** (raaul) järgmise **seaduse**: lahusti küllastunud auru rõhk p lahuse kohal on võrdne tema rõhuga puhta lahusti kohal p_0 korrutatud lahusti moolimurruga lahuses X_0 :

$$p = p_0 X_0. \quad (5.2)$$

See tähendab, et lahuse pinnal on vähem lahusti molekule, mis on võimelised aurustuma, sest osa pinnast hõivab lahustunud aine.

Raoulti seadusele alluvad kõige täpsemalt ideaalsed lahused, seega mida lahjam on reaalne lahus, seda täpsemini kehtib seadus ja kontsentratsiooni suurenemisel täpsus väheneb. Reaalsed gaaside rõhu kaldumine ideaalsest võib toimuda positiivses või negatiivses suunas. Lahused, kus kaldumine ideaalist toimub suurenemise poole, moodustuvad komponentidest, mis neelavad soojust, rõhu kaldumisel vähenemise suunas eraldavad soojust.

Kaldumise põhjuseks on osakeste suuruse vähenemine või suurenemine.

Lahustes, mittelenduva lahustunud ainega, viib rõhu vähenemine lahuse kohal keemistemperatuuri suurenemisele võrreldes puhta lahustiga. Keemistemperatuuri muutust võib leida järgmise võrrandiga:

$$\Delta T_k = T - T_k,$$

kus

T – lahuse keemis temperatuur,

T_k – puhta lahusti keemis temperatuur.

Rakendades lahuse suhtes Raoult'i seadus, oletades, et ta käitub nagu ideaalne, võib leida seose keemistemperatuuri tõusu ja lahuse molaalse kontsentratsiooni vahel n_m leiame Clapeyron-Clausiuse võrrandi:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T_k} = \frac{\lambda}{T_k \Delta V}, \quad (5.3)$$

kus λ on molaarne aurumissoojus keemistemperatuuril T_k , $\Delta p = p_0 - p$ (rõhk puhta lahusti p_0 ja lahuse kohal p), $\Delta V = V_{\text{aur}} - V_{\text{vedelik}}$ (lahusti ruumala aurustatud kujul ja sama lahusti ruumala vedelal kujul).

Kui vedeliku ruumala on väike võrreldes auru ruumalaga, siis võib sellega mitte arvestada $\Delta V = V_{\text{aur}}$. Oletame, et aur allub ideaalse gaasi võrrandile ($PV = RT$), siis ühe mooli gaasi jaoks saame kirjutada:

$$\Delta V = \frac{RT_k}{p},$$

millest valem (5.3) omandab kuju:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T_k} = \frac{p_0 - p}{\Delta T_k} = \frac{\lambda}{T_k \Delta V} = \frac{\lambda p_0}{RT_k^2 \Delta V}.$$

Viies rõhud ühele poole võrdusmärki ja temperatuuri teisele saame:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\lambda \Delta T_k}{RT_k^2 \Delta V},$$

Kuna $\frac{p_0 - p}{p_0}$ on väljendatav Raoult'i seadusest $p = p_0 X_0$ moolimurru kaudu $X + X_0 = 1$, kus X on lahustunud aine moolimurd:

$$X = X_0 - 1 = \frac{p}{p_0} - 1 = \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

$$\text{Seega } X = \frac{\lambda \Delta T_k}{RT_k^2 \Delta V} = \frac{LM_{r0} \Delta T_k}{RT_k^2 \Delta V},$$

kus molaarne aurumissoojus $\lambda = LM_{r0}$ kirjutati aurumissoojuse L ja lahusti M_{r0} molekulmassi kaudu.

Teiselt poolt on moolimurd X molaalse kontsentratsiooni järgi avaldatav kujul:

$$X = n_m M_{r0},$$

millest

$$\Delta T_k = \frac{RT_k^2}{L} n_m = \varepsilon_k n_m,$$

kus ε_k on molaarne temperatuuri tõus ehk lahusti **ebulioskoopiline konstant**. Ta on võrdne keemistemperatuuri tõusuga ühikulise molaalse kontsentratsiooni juures. Ebulioskoopiline konstant iseloomustab vaid lahustit ja ei sõltu lahustatava aine iseloomust.

Lahuste keemistemperatuuri tõusu mõõtmise meetodit kontsentratsiooni funktsioonina nimetatakse **ebulioskoopia**ks.

Sarnane olukord toimub ka lahuse kristalliseerumisel. Katsed näitavad, et lahjendatud lahus tahkub madalamatel temperatuuridel, kui lahusti. See nähtus on samuti seotud rõhu vähenemisega lahuse kohal. Analoogselt eeltoodud keemistemperatuuri vähenemisega saame arvutada ka tahkumistemperatuuri muutust:

$$\Delta T_t = K_t n_m,$$

Kus K_t on lahusti kiroskoopiline konstant ja on võrdne tahkumistemperatuuri langemisega ühikulise molaalse kontsentratsiooni juures.

Lahuste tahkumistemperatuuri langemise mõõtmise meetodit kontsentratsiooni funktsioonina nimetatakse **krioskoopia**ks.

See nähtus leiab aset ka looduses (soolase vee sulamistemperatuur on madalam) ja kasutatakse ka tehnikas.

Praktikas kasutatakse ebulioskoopiat ja krüoskoopiat lahustunud aine molekulmassi määramiseks. See on võimalik tänu sellele, et lahjades lahustes on keemis- ja tahkumistemperatuuri muutus seotud ainult lahustunud aine kontsentratsiooniga, kuid mitte tema olemusega.

Kui lahuses toimub lahustunud aine dissotsiatsioon, siis antud meetoditega leitud molekulimass saab olema reaalsest väiksem. Kui leiab aset assotsiatsioon (molekuli suurenemine), siis leitud molekulimass saab olema reaalsest suurem.

6. Faasi tasakaalud

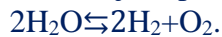
6.1 Põhimõisted ja määratlused

Kõiki keemilisi ühendeid, mis kuuluvad süsteemi koostisesse ja mida saab süsteemist välja viia ja eksisteerida väljaspool süsteemi, nimetatakse **koostisosaks** *s*. **Komponent** või sõltumata komponendiks *K* nimetatakse selliseid koostisosasid, mille vähimat arvu on piisav, et moodustada suvalist tasakaalus olevat faasi süsteemis. Komponentide arvu süsteemis leitakse järgmisel viisil. Kui ained, mis kuuluvad süsteemi, ei ole teineteisega keemilises vastastikmõjus, siis tasakaalu võib süsteemis saavutada iga koostisosa suvalisel kontsentratsioonil. Sellisel juhul on komponentide arv võrdne koostisosade arvuga.

Seega juhul kui koostisosade vahel toimub keemiline reaktsioon on komponentide arv võrdne vähima ainete arvuga, millest võib moodustuda iga süsteemi faas miinus sõltumatute võrrandite arv *N*, mis seob neid aineid (seosevõrrand), miinus suhete arv *a* ainete kontsentratsioonide ja faaside koosseisu vahel.

Toome konkreetse näite.

Vesinik ja hapnik on tasakaalus vee auruga ($s=3, n=1$)



Siin on kaks sõltumatut komponenti: $K=3-1=2$

Kaks sõltumatut komponenti saavad olla (vesi ja hapnik, vesi ja vesinik või vesinik ja hapnik), kolmas on tuletatav alati tasakaalu võrrandist.

Kui siia on lisatud lisatingimus, et hapnik ja vesinik, moodustuvad ainult veest, siis tekitab juurde veel üks sõltumatu seosevõrrand, mis iseloomustab gaasisegu tasakaalu $a=1$, seega:

$$K=3-1-1=1.$$

Vabadusastmete *C* arv iseloomustab süsteemi dispersioone, see on süsteemi sõltumatute muutujate (rõhk, temperatuur ja aine kontsentratsioon erinevates faasides) väiksem arv, mida on vaja anda, et täielikult kirjeldada süsteemi seisundit.

6.2 Tasakaalu tingimused heterogeenses süsteemis. Keemiline potentsiaal.

Heterogeenses süsteemides on ühelt poolt võimalikud ainete üleminekud ühest faasist teise (agregaatoleku muutumine, tahkete ainete sulatamine, lahustunud aine ümberjaotus kahe lahusti vahel jne.) teiselt poolt, keemilised reaktsioonid.

Keemiline potentsiaal termodünaamilise funktsiooni muutus, enamasti Gibbsi energia, ainehulga ühiku kohta, muutuva koostisega süsteemis. Vaatleme Gibbsi energiat:

$$dG = Vdp - SdT,$$

$$dG = f(p, T).$$

Keemilised muutused kulgevad lähteainete ja saaduste ainehulga muutusega. Seetõttu, kui meil on reaktsioon, kus osalevate ainete arvud on erinevad, siis Gibbsi energia on komponentide ainehulga funktsioon:

$$dG = f(p, T, n_{mol1}, n_{mol2}, n_{mol3}, \dots, n_{molK}),$$

kus osalevate ainete ainehulgad.

Antud sanktsiooni täistuletis omab kuju:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_k} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{P, T, \sum n_k - n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{P, T, \sum n_k - n_2} dn_2 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{P, T, \sum n_k - n_k} dn_k$$

Konstantsel temperatuuril T ja rõhul p :

$$dG = \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) dn_i = \sum \mu_i dn_i,$$

kus

$$\frac{\partial G}{\partial n_i} = \mu_i.$$

Keemiline potentsiaal näitab, kuidas muutub termodünaamiline funktsioon ainehulga muutusel 1 mooli võrra.

6.3 Gibbsi faaside reegel

See 1876. a. leitud reegel määrab vahekorra faaside arvu Φ , komponentide arvu K ja vabadusastmete C vahel. Tasakaalulises mitmefaasilises termodünaamilises süsteemis, millele välisfaktoritest mõjub vaid rõhk ja temperatuur, on vabadusastmete arv võrdne komponentide arvuga pluss kaks, miinus faaside arv.

$$C = K - \Phi + 2.$$

Kui süsteemi tingimused on määratud veel ühe välisfaktoriga, näiteks elektriline potentsiaal, siis võrrand omandab kuju

$$C = K - \Phi + 3.$$

Sõltuvalt faaside, komponentide või vabadusastmete arvust eristatakse monofaasilised, kahefaasilised, kolmefaasilised jne; ühekomponentne, binaarsed, ternaarsed jne, variandidud ($C=0$), monovariantne ($C=1$), kahevariantne ($C=2$), kolmevariantne jne.

6.4 Ühekomponentne süsteem.

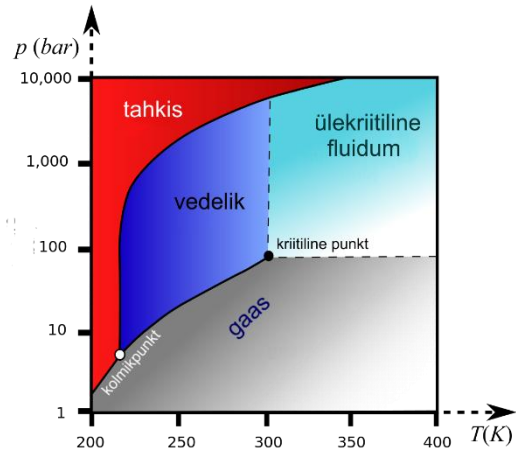
Süsteemile, mis koosneb ühest komponendist $K=1$, näeb faaside reegel välja:

$$C = 3 - \Phi$$

Sellest järeldub, et tasakaalutingimustel eksisteerivate faaside arv ei saa olla rohkem kui kolm, sest vabadusastmete arv ei saa olla väiksem kui 0.

Vaatleme ühekomponentset süsteemi vee olekudiagrammi näitel.

Diagrammis on näidatud piirkondade piirid, kus vesi saab olla ühes või teises agregaatolekus, sõltuvalt rõhust p ja temperatuurist T . Sinine piirkond näitab piire, milles jää on tahke ja omab kristallstruktuuri, Halliga on näidatud vedelat olekut ja oranžiga gaasilist. Igas antud piirkonna punktis on süsteem ühefaasiline kahe vabadusastmega. Kolmikpunktis on süsteem varianditu ehk nonvariantne (vabadusaste on 0).



Joonis. Vee olekudiagramm.

Sellist ebastabiilset mittetasakaalulist seisundit nimetatakse **metastabiilseks**. Nende suhtes faaside reeglit rakendada ei saa.

Tahke ja gaasilise oleku vahelist joont nimetatakse sublimatsioonikõveraks. Seda ei saa jätkata kolmikpunktist paremale, sest temperatuuri tõustes, muutub osakeste amplituut nii suureks, et kristalvõre laguneb.

Hägusa piiriga tähistatud alal **kriitilisest punktist** ülal ja paremal, gaasilise ja vedela oleku vahel on piirkond, kus aine on superkriitilises olekus, vastavat ainet nimetatakse **ülekritiliseks fluidumiks**. Antud olukorras on vedelik ja gaas eristamatud ja nendel on võimatu teha vahet. Kriitilisest punktist kõrgematel rõhkudel ja temperatuuridel muudab temperatuuri ja rõhu muutus ainult fluidumi tihedust, kuid ei põhjusta ülekritilise fluidumi üleminekut vedelasse või gaasilisse faasi. Ülekriitilised fluidumid segunevad omavahel piiramatult, seetõttu peale kriitilist punkti võib süsteem olla vaid ühefaasiline.

6.5 Binaarne süsteem

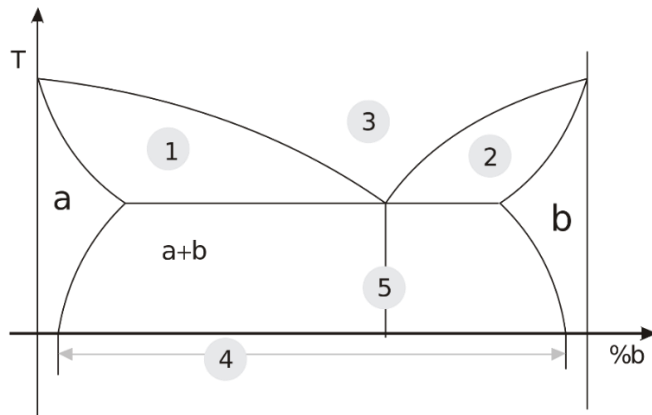
Süsteemidele, mis koosnevad kahest komponendist ($K=2$) võib faasi reegli kirjutada üles järgmiselt:

$$C=4-\Phi,$$

seega faaside arv võib sellistes süsteemides ulatuda neljani. Vabadusastmete arv võib varieeruda 0 kuni 3 (**1 faasi puhul 3**). Enamikel juhtudel vaadeldakse binaarsete süsteemide puhul vaadeldakse ainult kristalliseerumise (rekristalliseerumise sh.), sulamise, aurumise pritsesse ainult konstantsel rõhul. Sellisel juhul saab Gibbsi faaside reegli kirja panna järgmiselt. $C=3-\Phi$.

Olekudiagramm või faasidiagramm annavad võimaluse leida keemiliste seoste olemasolu süsteemis, nende ühendite koostise, nende võimet dissotsiatsiooniks sulamisel. Kõik need andmed võib saada süsteemi temperatuuri ja faasi olemasolu sõltuvuse kõverate kaudu. Teatavate füüsikaliste omaduste sõltuvust süsteemi koostisest uurib füüsikalise-keemiline analüüs.

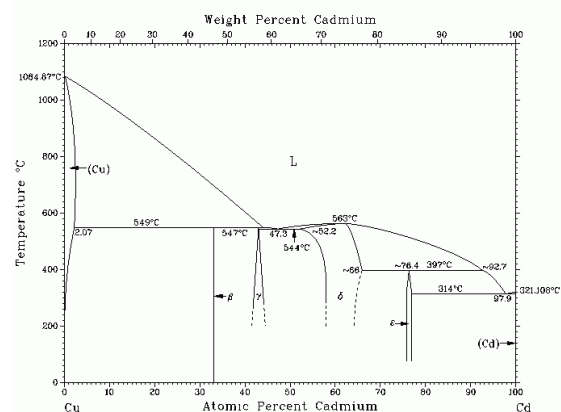
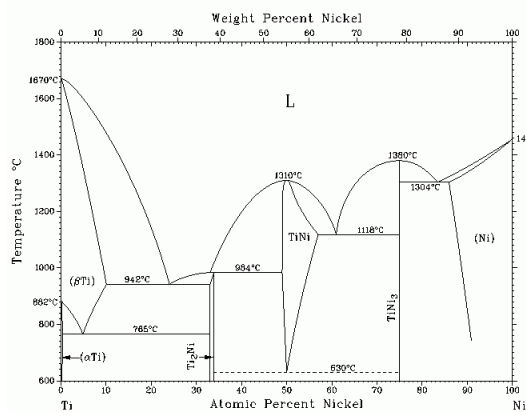
Pidevuse printsiip. Süsteemi seisundit määravate parameetrite (rõhk, temperatuur, kontsentratsioon) pideva muutumise korral muutuvad ka üksikute faaside omadused katkematult. Kogu süsteemi omadused muutuvad katkematult vaid seni, kuni ei muutu faaside arv või tema faaside. Faaside kadumisel või uute faaside tekkel muutuvad süsteemi omadused hüppeliselt.



Joonis. Binaarse süsteemi faasidiagramm (koostis-temperatuur)

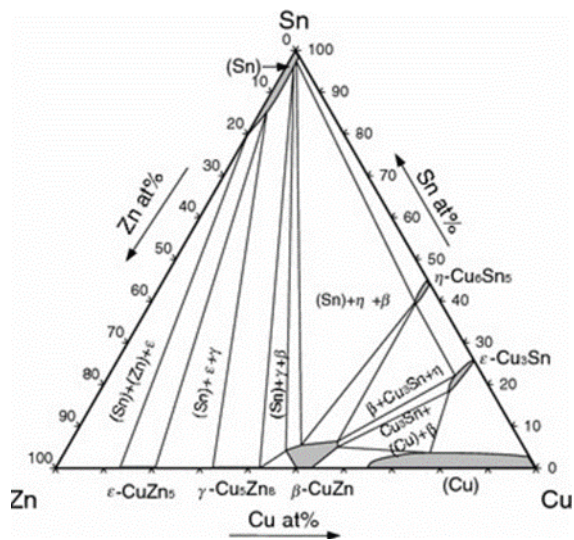
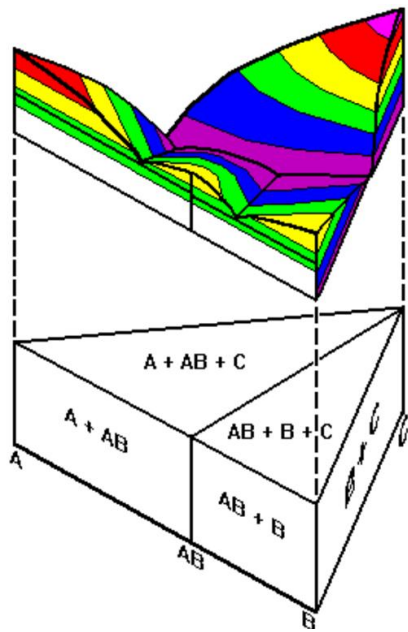
Vastavuse printsiip. Igale antud süsteemis olevale faaside kompleksile vastab faasidiagrammil teatud geometrilinekuju. Vaatleme kahest komponendist A ja B koosneva ühe eutektikumiga süsteemi diagrammi (vt joonis). Kõverad sellel diagrammil vastavad sulamistemperatuuri sõltuvusele süsteemi koostisest.

Joont, millest üleval pool on vaid vedel faas nimetatakse **liquiduseks**. Antd juhul on sulamiskiirkonnas vaid üks vedel faas (3). Joont millest allpool on vaid tahked faasid nimetatakse **soliduseks**. Selle all on mitu piirkonda. Neist a on piirkond, kus koostises domineerib aine A ja aine omab aine A kristallstruktuuri, kuid milles võib olla lahustunud aine B (hõivab osa kristallstruktuuri sõlmpunkte). Seda nimetatakse tahkeks lahuseks, kus lahustiks on aine A ja lahustavaks aineks aine B. Samasugune olukord on diagrammi paremas servas, piirkonnas b. Keskmises osas (5), on kaks piirkonda, mis vastavad vahefaasidele. Need tekkivad kontsentratsiooni vahemikus (4). Liquiduse kõvera miinimumi, kus sulamistemperatuur on madalam ka komponentide sulamistemperatuuridest, nimetatakse **eutektikumiks**. Soliduse ja liquiduse vahel olevates piirkondades saavad eksisteerida ka aine A kristallid (1) või aine B kristallid (2) etektilises lahuses. Reaalsuses võib olla pilt palju kirjum.



Joonis. Reaalsed faasidiagrammid.

6.7 Ternaarne süsteem.



7. Keemiline kineetika ja katalüüs

7.1 Põhimõisted. Keemilise reaktsiooni kiirus

Keemilises kineetikas vaadeldakse reaktsiooni kulgemise kiirust ja selle sõltuvust erinevatest faktoritest (reageerivate ainete kontsentratsioonid, temperatuurid, katalüsaatorite mõju jm). See võimaldab selgitada keemiliste protsesside mehhanismide tähtsaid detaile, määrata ühe või teise reaktsiooni realiseeritavust labori või tööstuslikes tingimustes.

Elementaarreaktsiooniks ehk lihtsaks reaktsiooniks nimetatakse reaktsiooni, mis kulgeb ühe elementaarstaadiumi jooksul ilma vahestaadiumideta. Mitmes osas kulgevaid reaktsioone nimetatakse keerulisteks reaktsioonideks.

Keemilise reaktsiooni kiiruseks nimetatakse reageerivate ainete kontsentratsiooni muutust ajaühikus. **Keskmine reaktsiooni kiirus** on saadav kui me leiame kontsentratsiooni muutuse Δn mingi ajavahemiku Δt jooksul:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t}.$$

Kui me tahame teada tõelist hetkkiirust ehk kiirust antud ajahetkel, peame me vaatlema reaktsiooni lõpmata väikesel ajavahemikul Δt , mis läheneb nullile (dt):

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{dn}{dt}.$$

Matemaatiliselt nimetatakse sellist piirväärtust kontsentratsiooni tuletiseks aja järgi.

Miinus märk näitab seda juhtumit, kui võrrandis kasutatakse lähteaine kontsentratsiooni, mis reaktsiooni käigus väheneb. Reaktsiooni kiirus ei saa olla oma määratluselt negatiivne. See võimaldab meil hinnata mitte ainult keemilist reaktsiooni kui sellist vaid ka kiirust konkreetse komponendi järgi.

Keemiliste reaktsioonide kiirus võib varieeruda väga laiades piirides. Plahvatuslike reaktsioonide või lahuses olevate vastasmärgiliselt laetud ionide reaktsioonide puhul on see ülisuur. Ja vastupidi, näiteks mõned radioaktiivse lagunemise reaktsioonid kulgevad nii aeglaselt, et on vaja geoloogilisi perioode, et reaktsiooni saadused koguneksid leitavates kogustes.

Keemilise kineetika põhipostulaat annab meile sõltuvuse reageerimiskiiruse ja reageerivate ainete kontsentratsioonide vahel. Reageerimiskiirus on võrdeline reageerivate ainete kontsentratsiooni tuletisega. Kõik reaktsionis osalevate ainete osakeste kokkupuuted ei vii ilmtingimata reaktsiooni tekkeni nende vahel, kuid kontsentratsiooni suurenemine suurendab kontaktide arvu, seega suurendab ka reaktsioonide arvu.

Matemaatiliselt näeb postulaat välja järgmiselt:

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta n}{\Delta t} = k_k n,$$

kus k_k on keemilise reaktsiooni **kiiruse konstant**.

Homogeense gaasifaasilise reaktsiooni jaoks $A+B=C+D$ omab kineetiline võrrand järgmist kuju:

$$v = k_k \cdot n_A \cdot n_B.$$

Kiirusekonstant on konstantsel temperatuuril iga antud reaktsiooni jaoks muutumatu suurus. Ja võrdub reaktsiooni kiirusega, milles lähteainete kontsentratsioon on võrdne ühega.

7.2 Reaktsioonide kineetiline klassifikatsioon

Kõiki elementaarsed keemilisi reaktsioone eristatakse elementaarakti keemilise vastastikmõjus osalevate osakeste arvu järgi. Selle tunnuse alusel jaotatakse reaktsioonid mono-, bi-, ja trimolekulaarseteks.

Monomolekulaarseteks nimetatakse reaktsioone, mille elementaaraktis osaleb vaid üks osake (näiteks dissotsiatsioon).

Bimolekulaarseteks nimetatakse reaktsioone, mille elementaaraktis osalevad kaks molekuli.

Trimolekulaarseteks nimetatakse reaktsioone, mille elementaaraktis osalevad korraga kolm molekuli.

Isegi kolme molekuli üheaegne kohtumine elementaaraktis on küllaltki harv. Suurema molaarsusega reaktsioonid praktikas praktiliselt puuduvad. Juhul, kui vastavalt keemilise reaktsiooni võrrandile osaleb reaktsioonis suurem arv molekule, siis realselt kulgeb reaktsioon läbi mitme keerulisema staadiumi, millest igaüks võib olla mono-, bi- või trimolekulaarne, kusjuures kogu protsessi kiirus on määratud kõige aeglasema staadiumiga, mida nimetatakse **limiteerivaks staadiumiks**.

Reaktsiooni kord. Vastavalt keemilise kineetika põhipostulaadile lähteainete A ja B reaktsiooni $aA + bB =$ reaktsioonisaadused kiirus seotud lähteainete kontsentratsioonidega järgmiselt:

$$v = k_k \cdot n_A^a \cdot n_B^b, \quad (7.5)$$

kus a ja b on järgu ning stöhhiomeetrilise koefitsiendi näitajad reaktsiooni võrrandis. Neid suurusid nimetatakse reaktsioonijärkudeks vastava komponendi järgi. Kõikide osalevate ainete reaktsioonijärkude summat nimetatakse **kogu reaktsioonijärguks**:

$$RJ = a + b. \quad (7.6)$$

Üksikute staadiumide jaoks ei ületa see enamasti 3. järku.

On teada ka nn nulljärgu reaktsioone, selliste reaktsioonide puhul ei sõltu kiirus kontsentratsioonist ja jääb muutumatuks ajas. Eksisteerib ka murdarvulise järguga reaktsioone.

Reaktsiooni järk ühtib molekulaarsusega vaid lihtsamatel juhtudel. Enamasti sellist kokkulangevust ei juhtu. St reaktsioon võib olla bimolekulaarne, kuid kulgeda esimest järku reaktsiooni kineetilise võrrandi järgi.

7.3 Formaalkineetika

Esimest järku reaktsioonide hulka kuuluvad sellised keemilised reaktsioonid, mille reaktsioonikiirus on seotud kontsentratsiooniga n järgmisel kujul:

$$v = \frac{dn}{dt} = k_k n. \quad (7.7)$$

Peale integreerimist saame:

$$\ln n = -k_k t + \text{const.}$$

Tähistame algkontsentratsioon n_0 (kontsentratsioon ajahetkel $t=0$) ja leiame integreerimiskonstandi $\ln n_0 = \text{const.}$ Sellest saame:

$$\ln \frac{n}{n_0} = -k_k t, \quad (7.8)$$

või eksponentsiaalkujul:

$$n = n_0 e^{-k_k t}. \quad (7.9)$$

Kui tähistada lähteaine kontsentratsiooni $\Delta n = n_0 - n$ vähenemist ajahetkeks t , saame võrrandi:

$$\ln \frac{n_0 - \Delta n}{n_0} = -k_k t. \quad (7.10)$$

Selle reaktsiooni iseloomustamiseks kasutatakse tihti ka poolperioodi mõistet. **Poolperiood** $t_{1/2}$ on aeg mille jooksul reageerib ära pool lähteainest. Esimest järku reaktsioonide jaoks:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_k}. \quad (7.11)$$

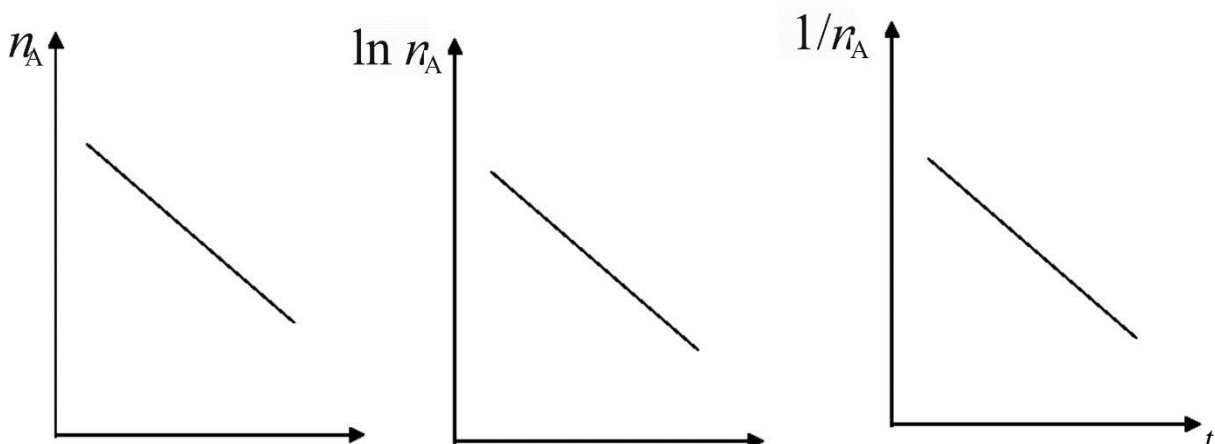
See tähendab, et poolperiood teist järku reaktsioonide jaoks homogeenises lahustes sõltub kontsentratsioonist, aga gaasilises olekus rõhust. On näha, et kiiruse konstant k_k teist järku reaktsioonide jaoks omab SI ühikut $[1 \frac{m^2}{mols}]$.

7.4 Reaktsiooni järgu määramise meetodid

Reaktsioonijärgu määramiseks on olemas mitu meetodit:

1. Katseeksitus meetod:

- **Arvutuslik.** Saadud andmed, kontsentratsiooni sõltuvus ajast, asetatakse esimest järku reaktsiooni reaktsioonikiiruse konstandi arvutamise võrrandisse. Kui saadud konstandid ei sõltu ajast, siis oletus on õige, vastasel juhul paigutatakse need teise või kolmanda järku reaktsiooni võrrandisse.
- **Graafiline.** Eksperimentaalselt saadud andmed, reagenti A kontsentratsiooni sõltuvus ajast, asetame graafikutesse, mis vastavad erinevat järku reaktsioonidele (vt joonis). Järku näitab see, millisel graafikul tuleb meil lineaarne sõltuvus.



Joonis 7.1. Kontsentratsiooni sõltuvus ajast erinevat järku reaktsioonide jaoks

2. Poolperioodi järgi (Rakovski meetod). Meetod seisneb poolperioodi $t_{1/2}$ määramises mitme algkontsentratsiooni n_0 jaoks. Esimest järku reaktsiooni jaoks poolperiood $t_{1/2}$ ei sõltu algkontsentratsioonist n_0 , teise järgu jaoks on see pöördvõrdeline algkontsentratsiooniga n_0 ja kolmandat järku reaktsiooni puhul on see pöördvõrdeline algkontsentratsiooni n_0 ruuduga.

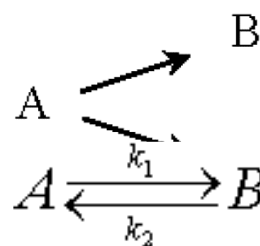
Paljud keemilised reaktsioonid kulgevad keerulisemalt kui eelpool kirjeldatud. Seejuures on jälgitav kõrvalekaldumine massitoime seadusest.

Kõige tihedamini esinevad järjestik, paralleelsed, pööratavad ja ahelreaktsioonid.

Järjestikeks nimetatakse reaktsioone, mis kulgevad mitmes järjestikus staadiumis: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$, kus k_1 ja k_2 on vastava reaktsiooni staadiumi kiiruse konstant. Staadiumide arv võib olla rohkem kui kaks, kusjuures iga üks nendest võib vastata monomolekulaarsele või keerulisemale reaktsioonile.

Paralleelseteks nimetatakse selliseid reaktsioone, kus ühed ja samad ained reageerivad üheaegselt, kuid moodustades seejuures erinevaid saadusi.

Pööratavateks nimetatakse keemilisi reaktsioone, mis kulgevad üheaegselt nii edasises kui ka vastupidises suunas.



Ahelreaktsioonideks nimetatakse selliseid keemilisi reaktsioone, kus lähteaine muutumine saadusteks toimub mitme regulaarse järjestikuse asenduvate aktiivsete osakestega, millel on küllastamata valentsus (vabad radikaalid). Aktiivsed osakesed, moodustuvad esimeses reaktsiooni staadiumis kõrvuti põhisaadusega, seejärel initsieerib uuesti reaktsiooni samasuguse saadusega, mis ka esimesel staadiumil. Selliste ahelate tekkimist võib teostada mitmel eri moel: footonite neeldumisega, teiste kiirguste toimel, elektrilise lahendusega jne.

7.5 Van't Hoffi reegel. Arrheniuse võrrand

Temperatuuri tõustes tõuseb reeglina ka keemilise reaktsiooni kiirus väga kiiresti. Väikeste temperatuuri intervallide jaoks võib temperatuuri mõju reaktsiooni kiirusele anda temperatuuri koefitsiendiga:

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t},$$

kus k_t on kiiruse konstant antud temperatuuril t ja k_{t+10} on kiiruse konstant temperatuuril $t+10$ °C. Temperatuuri koefitsiendi keskmine väärtus võib paljude reaktsioonide puhul muutuda 2-4 korda:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_1 - T_2}{10}} \text{ (van't Hoffi reegel).}$$

Täpsema sõltuvuse temperatuuri ja reaktsiooni kiiruse vahel on Svante August **Arrheniuse** poolt 1889. aastal antud **võrrand**:

$$\ln k = \ln A - \frac{B}{T},$$

kus

k – reaktsiooni kiiruse konstant;

A – eksponentideelne tegur (sageduse faktor)

B – antud reaktsiooni iseloomustavad konstandid;

T temperatuur [1K]

Tegureid A ja B võib välja arvutada kahe $\ln k = \ln A - \frac{B}{T}$ tüüpi võrrandi lahendamise, või graafilisel meetodil.

Milline on Arrheniuse võrrandi füüsikaline sisu?

$$B = \frac{E_a}{R}, \text{ kus } E_a \text{ on aktivisatsiooni energia ja } A = \ln k_0$$

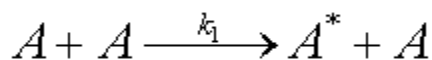
kus on kiiruse konstant protsessil, mis viib keemilise reaktsiooni tekkele. See protsess on molekulide kokkupõrge.

Praktikas rakendatakse Arrheniuse võrrandi eksponentsiaalkuju:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

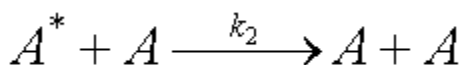
Selgitame **aktivisatsioonienergia** mõistet. Tegemist on selle lisaenergiaga, mida peab lisaks keskmisele liikumisenergiale omama molekul, et tekkiks keemiline reaktsioon.

1922. aastal pakkus Lindemann järgmise multimolekulaarse reaktsiooni mehhanismi mudeli. Et toimuks antud molekuli A lagunemise multimolekulaarne protsess, peab ta omama küllaldast energiat, et lõhkuda olemasolevad sidemed molekulis. Seda energiat võib n.ö koguda mitme molekuli kokkupõrke tagajärjel. Skemaatilisel



Kus A^* on ergastatud molekul.

Samaaegselt aktivisatsiooniga toimub ka desaktivisatsioon:



Nende kahe reaktsiooni tulemusena (aktivisatsioon ja desaktivisatsioon) jääb aktiivsete molekulide kontsentratsioon ligikaudu muutumatuks. Kõrge rõhu tulemusel kokkupõrgete sagedus hakkab järsult tõusma ja aktiveeritud molekulid võivad desaktiveeruda varem, kui toimub molekuli lagunemine koostisosadeks.

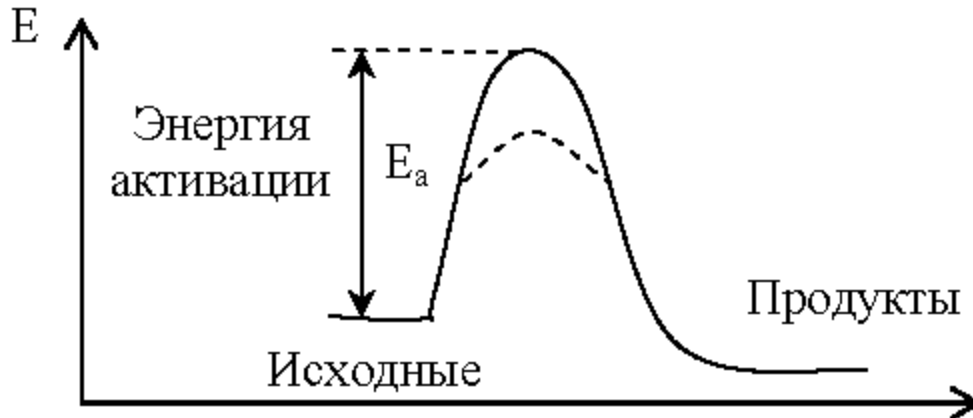
7.6 Katalüsaatorite mõju keemilise reaktsiooni kiirusele

Katalüüsiks nimetatakse reaktsioonikiiruse muutumise nähtust, mingi süsteemis oleva aine mõjul, mille seisund ja hulk reaktsiooni lõpus on sama, mis reaktsiooni alguses. Keemilist ainet, mis kiirendab reaktsiooni, kuid mille hulk jääb muutumatuks, nimetatakse **katalüsaatoriks**. Katalüsaator ei mõju tasakaaluseisundile vaid ainult muudab kiirust, millega see seisund saavutatakse. Ained, mis pidurdavad reaktsioonikiirust nimetatakse negatiivseteks katalüsaatoriteks ehk **inhibiitoriteks**.

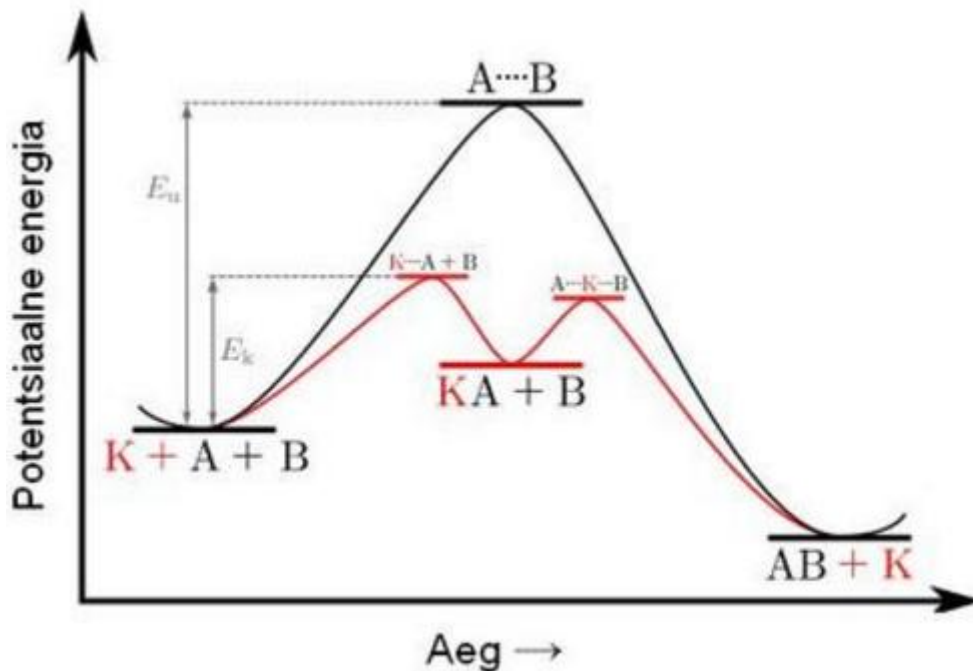
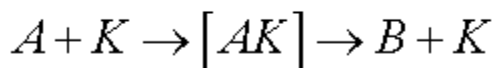
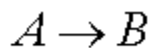
Eristatakse homogeenset ja heterogeenset katalüüsi. Homogeenseks nimetatakse katalüüsi, mille juures moodustab katalüsaator reageeriva homogeense süsteemiga ühise faasi.

Heterogeenseks nimetatakse katalüüsi, kui katalüsaator moodustab omaette faasi.

Katalüüsi nähtuse uurimine näitas, et kiirenemise põhjuseks on protsessi aktivisatsioonenergia vähenemine (vt joonisel punkteeritud joont)



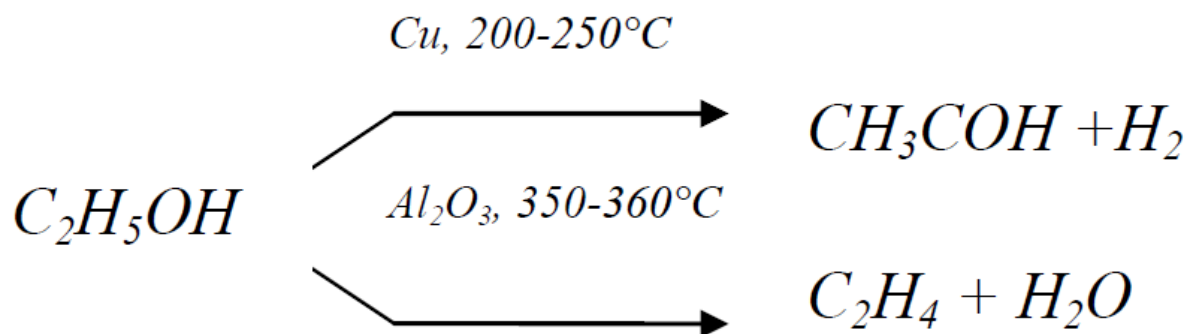
Homogeenses katalüsaatoris saavutatakse see ebastabiilsete vahefaaside moodustamisega katalüsaatoriga ja selle kompleksi järgneva lagunemisega:



Heterogeenses katalüsaatoris toimub aktivisatsioonenergia vähenemine reageeritavate ainete adsorptsiooniga katalüsaatori pinnal.

Katalüsaatori efektiivsust saab hinnata tema **selektiivsuse** (valikulisuse) järgi ehk võimes kiirendada ainult ühe või mitu paljudest võimalikest muundumise suundadest.

Näiteks: etanooli lagunemine etanaaliks ja vesinikuks või etüleeniks ja veeks vase või Al_2O_3 katalüsaatorite abil:



Nikkel kiirendab hüdreerimist, kuid ei mõjuta oksüdeerumist, V_2O_5 kiirendab oksüdeerumist, kuid ei kiirenda hüdreerimist.

On olemas ka universaalsed (vähespetsiifilised) katalüsaatorid nagu plaatina, palladium, $AlCl_3$ jne.

8. Disperssed süsteemid ehk pihused

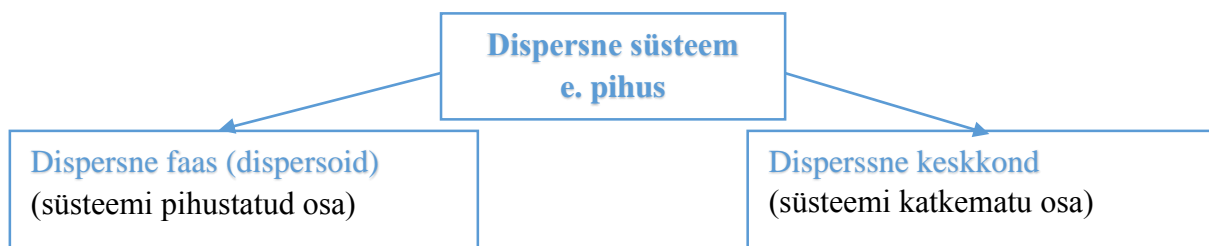
8.1 Põhimõisted

Enamus aineid ja materjale, mis tekkivad loomulikult teel või ka kunstlikult loodud on pihustatud ehk dispersses olekus. Selline seisund on omane pinnastele, maakidele, mineraalidele, atmosfäärile, looduslikule veele, naftale jne.

Materjalide eriomadusi, mis on tingitud pihustatusest uurib füüsikalise keemia haru **kolloidkeemia**. – teadus disperssetest süsteemidest (pihussüsteemidest) ja pinnanähtustest.

Pinnanähtused on nähtuste kogum, mis on seotud kokkupuutuvate faaside lahutuspiiri (pindmiste kihtide) füüsikaliste eripäradega. Pinnanähtused on tingitud sellest, et pinnasekihtide aatomid ja molekulid moodustavad erilise struktuuri ning materjal saavutab erilise seisundi, mis erineb tunduvalt ruumi sees (seespool pinda) olevast faasist. Seega on **kolloidne olek** aine oleks pindmistes kihtides, mida saab iseloomustada eriliste omadustega. Kolloidne olek ilmneb seda rohkem, mida suurem on aine pihustatus.

Pihused on heterogeensed süsteemid, milles üks faasidest on dispersses olekus (pihustatud olekus – dispersne faas). Seega koosneb dispersne süsteem ehk pihus **disperssest faasist** ehk **dispersoidist** ja **disperssest keskkonnast**.



Kolloidkeemia objektidel on kaks põhilist tunnust, heterogeensus ja disperssus.

Heterogeensus (mitmefaasilisus) viitab faaside vahelisele piirpinnale ja pindmisele kihile. Heterogeensususe kvantitatiivseks iseloomustajaks on pindpinevuse väärtus faaside piirpinnal. Mida suurem on heterogeensus ja mida tugevamalt erinevad oma olemuselt kokku puutuvad faasid, seda suurem on pindpinevus.

Disperssus on määratud pihustatud osakeste suuruse ja geomeetriaga. Osakesed võivad olla sfäärilised, kuubikujulised või nagu enamasti korrapäratu kujuga.

Disperssuse mõõduks võib olla:

- osakese ristlõike suurus (a), diameeter (d) sfäärilistele osakestele või küljepikkus (l) kuubikujulistele osakestele;
- disperssus (D) – füüsikaline suurus, mis on pöördvõrdeline osakese suurusega a : $D=1/a$;
- Eripindala (S_{eri}) – faasidevaheline pindala ruumalaühiku kohta või dispersoidi massi kohta:

$$S_{eri} = \frac{\sum S_{dispersne\ faas}}{\sum V_{d.f.}} \text{ või } S_{eri} = \frac{\sum S_{d.f.}}{m_{d.f.}} \quad (8.1)$$

Eripindala on seotud osakese mõõtmete ja kujuga:

$$\text{sfäärilise kujuga} \quad S_{eri} = \frac{6}{d} = 6D;$$

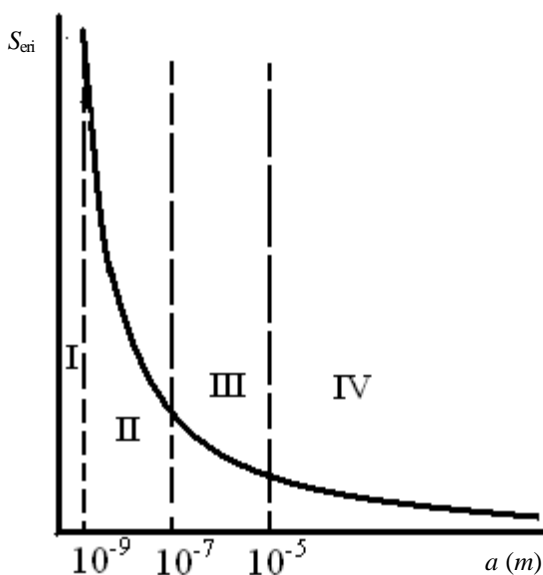
$$\text{silindri kujuga} \quad S_{eri} = \frac{4}{d} = 4D;$$

$$\text{kuubikujulised} \quad S_{eri} = \frac{6}{l} = 6D.$$

Seega on eripindala otseselt seotud disperssusega D ja pöördvõrdeline osakese mõõtmetega.

Disperssuse suurenedes, st osakeste mõõtmete vähenemisel, suureneb tema eripindala järsku (vt joonis 8.1).

Eripindala suuruse järgi asuvad kolloidsed süsteemid tõeliste lahuste ja jämedisperssete süsteemide vahel, diagrammi osas, kus eripindala kasv on kõige suurem.



Joonis 8.1. Eripindala S_{eri} sõltuvus osakeste mõõtmetest.

- I** – tõelised lahused;
- II** – kõrgdispersed süsteemid (kolloid);
- III** – keskdisperssed süsteemid;
- IV** – jämedisperssed süsteemid.

See põhjustabki koloidisüsteemidel terve rea spetsiifilisi omadusi. Nende hulka kuuluvad:

Vaba pinnaenergia (G^S). Disperssuse suurenedes toimuva eripindala järsku suurenemisega kaasneb olukord, kus suur osa molekule või aatomeid, mis moodustavad aine, asuvad faasi pinnal või selle vahetus läheduses. Need molekulid on energeetiliselt eriseisundis võrreldes faasi sees olevate molekulidega, kuna nad asuvad ebasümmeetrilises jõuväljas, mis tekitab liigse ehk vaba pinnaenergia, mis põhjustabki kõrgdisperssete süsteemide eripärasid.

Vaba pinnaenergia on leitav:

$$G^S = \sigma S, \tag{8.2}$$

kus σ on pindpinevus ja S on faaside vahelise pinna pindala.

Termodünaamiline ebastabiilsus. Vaba pinnaenergia teeb tüüpilised kõrgdispersed süsteemid ebastabiilseteks. Nendele on omased spontaansed protsessid, mis vähendavad vabaenergiat disperssuse vähendamise teel. Seejuures süsteem jäädes keemiliselt koostiselt muutumatuks, muudab oma energeetilised omadused ja järelikult kolloid-keemilisi omadusi.

Reprodutseeritamus (individuaalsus). Reaalse tahke osakese pind koosneb lohkedest ja eendustest, eri kõverusega pinnaosadest, mis tähendab ka erinevaid vaba pinnaenergia G^S väärtusi eri kohtaes. Seetõttu võivad kaks täiesti ühe koostisega ja eripindalaga süsteemi olla energeetiliselt erinevad.

Struktuusimoodustumine. Iga süsteem püüdleb orienteeritud struktuuri moodustamise poole, et olla termodünaamiliselt stabiilne.

8.2 Pihuste klassifikatsioon

Kolloidkeemias puudub ühtne klassifikatsioon. Põhjus on selles, et iga klassifikatsioon, mida on pakutud, ei võta arvesse kõiki pihuse omadusi, vaid ainult osa neist. Vaatleme kõige levinumaid klassifikatsioone.

1. Klassifikatsioon pihuse osakeste mõõtmete järgi:

jämedisperssed – osakeste suurus $> 10^{-5} m$, osakesed on nähtavad tavalise mikroskoobiga, settivad raskusjõu mõjul, ei läbi paberfiltrit;

keskdispersed ehk mikroheterogeensed – osakeste suurus $10^{-5} - 10^{-6} m$;

kõrgdispersed ehk **kolloidsed** – osakeste suurus $> 10^{-7} - 10^{-9} m$.

Seega on disperssete süsteemide mõiste palju laiem, kui kolloidne süsteem.

Teiselt poolt võib üks disperssne süsteem sisaldada eri suurusega osakesi s.t olla **polüdisperssne**. Reaalsed süsteemid ongi reeglina polüdispersed.

2. Klassifikatsioon dispersse faasi ja dispersiooni keskkonna agregaatoleku järgi.

Üks üldisemaid disperssete süsteemide klassifikatsioon põhineb **dispersse faasi ehk dispersoidi** (DF) ja **dispersiooni keskkonna** (DK) agregaatolekul. Vastavalt sellele, millises kolmest enamlevinud agregaatolekus on dispersiooni keskkond ja dispersne faas, saab eristada üheksa dispersioonisüsteemi tüüpi. Nende lühend pannakse kirja murruna, kus lugejaks on dispersne faas agregaatolek ja nimetajas keskkonna oma (DF/DK; vt. tabel 8.1).

Tabel 8.1 Pihuste klassifikatsioon agregaatoleku järgi

DF	DK	Tähis	Näited
Tahke	Gaasiline	T/G	Tolm, suits, sudu
	Vedel	T/V	Kolloidlahused, suspensioonid
	Tahke	T/T	Tahked kolloidlahused
Vedel	Gaasiline	V/G	Aerosoolid
	Vedel	V/V	Emulsioonid
	Tahke	V/T	Vedelik poorses kehas
Gaasiline	Gaasiline	G/G	Gaasilised süsteemid tiheduse fluktuatsiooniga
	Vedel	G/V	Gaasilised emulsioonid, vahud
	Tahke	G/T	Poorsed ja kapillaarsed kehad

3. Klassifikatsioon dispersoidi ja dispersse keskkonna faaside vahelise jõud alusel (rakendatav ainult vedela dispersse keskkonna puhul).

Sõltuvalt dispersoidi ja dispersse keskkonna vahelisest vastastikmõjust saab eristada lüüfiilseid lüüfoobseid süsteeme (vt tabel 8.2).

Tabel 8.2 Pihuste klassifikatsioon jõudude järgi

Lüofilsed	Lüofoobsed
Tugev vastastikmõju DF/DK vahel (tugev faasidevaheline vastastikmõju)	Nõrk vastastikmõju DF/DK vahel (nõrk faasidevaheline vastastikmõju)
Termodünaamiliselt püsivad (tasakaalulised) $\Delta G \leq 0$	Termodünaamiliselt ebapüsivad (mittetasakaalulised): $\Delta G > 0$
Võib saada spontaanse dispegreerimisega	Nende saamiseks tuleb teha tööd
Näited: želatiinilahus, vesilahustuvad valgud vees, kautšuk benseenis, seep vees, kolloidsed pindaktiivsed ained (PAA), kriitilised emulsioonid, mõned jahutavad määrded vedelikud jt.	Näited: metallide kolloidlahused vees, vähelahustuvate ainete osakesed vees, vee tilgad orgaanilises lahustis jt.

4. Klassifikatsioon dispersoidi osakese liikuvuse järgi (struktuuri järgi)

Struktuuri järgi võib kõik pihused jaotada kaheks põhiklassiks: vabadisperssed ja seosedisperssed süsteemid.

Vabadisperssed – dispersoidi osakesed pole omavahel seotud ja asuvad teineteisest suurel kaugusel, saades vabalt liikuda teineteise suhtes. Siia kuuluvad suspensioonid, emulsioonid, kolloidlahused.

Seosedisperssed – dispersoidi osakesed on teineteisega seotud molekulide vaheliste jõududega, moodustades dispersses keskkonnas omapäraseid ruumilisi võrke või karkasse (struktuure). Siia kuuluvad kappilaar-poorsed kehad, membraanid, geelid, pastad, kontsentreeritud emulsioonid ja vahud, pulbrid.

8.3 Pihuste saamine

Kuna pihuseid kasutatakse väga laialdaselt erinevates tööstusharudes, siis peavad nad lähtuvalt vajadusest omama teatavat füüsikaliste ja keemiliste omaduste kombinatsiooni (koosis, agregaatolek, suurus kuju, struktuur, pinnaomadused jne).

Eriti oluline on:

- saada vajaliku suuruse ja kujuga disperssed osakesed;
- stabiliseerida dispersne süsteemi st disperssete osakeste suuruse ja kuju säilitamine pika aja jooksul (eriti nanoosakeste jaoks).

Saamise meetod ise on jagatud kahte suurde rühma: dispergatsioonid (hajutavad) ja kondensatsioonid.

Dispergatsioonid seisnevad jämedate (makroskoopiliste) osakeste peenestamises disperssete osakeste mõõtmeteni. Dispergeerimisel keemiline koostis ja agregaatolek enamasti ei muutu, muutub ainult osakeste kuju ja suurus.

Dispergatsioon ei toimu reeglina spontaanselt vaid välise töö mõjul, mida kulutatakse molekulide vahelise jõu ületamiseks osakeste purustamisel.

Seda meetodit kasutatakse enamasti jämedisperssete osakeste ($\geq 1 \mu\text{m}$) saamiseks). Näiteks tsemendi tootmine, maakide peenestamine, toiduainete ja ravimite saamine jne.

Töö, mida on vaja tahke keha disperseerimiseks, kulub keha deformeerimiseks W_{def} ja uue pinna moodustamiseks W_p :

$$W = W_{\text{def}} + W_p. \quad (8.3)$$

Deformatsiooni töö on võrdeline keha ruumalaga:

$$W_{\text{def}} = k_p V,$$

kus k_p on proportsionaalsuse tegur, mis on võrdne deformatsiooni tööga antud tahke keha ruumala ühiku kohta ja V on tahke keha ruumala.

Uue pinna moodustamise töö on võrdeline tahke aine välispindala ΔS suurenemisega:

$$W_p = \sigma \Delta S,$$

Kus σ on antud aine pindalaühiku moodustamiseks kuluv energia ehk pindpinevus. Seega kogutöö võib panna kirja Rebinderi võrrandi järgmisel kujul:

$$W = W_{\text{def}} + W_p = W_{\text{def}} = k_p V + \sigma \Delta S. \quad (8.4)$$

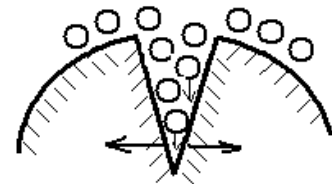
Materjali peenestamisel purunevad materjalid eelkõige defektide kohtadel ja seetõttu peenestamisel osakeste tugevus kasvab, mida kasutatakse tugevamate materjalide loomiseks.

Disperseerimis meetodid

Tahkete kehade disperseerimiseks kasutatakse mehaanilisi (purustamine, hõõrumine), elektrilisi (elektriliväljas pihustamine), plahvatusi jne. laboratoorses tingimustes teostatakse seda kuul- ja vibratsiooni veskites.

Disperseerimise lihtsustamiseks kasutatakse **kõvaduse vähendajaid** – ained, mis suurendavad disperseerimise efektiivsust mikropragude tekitamise arvelt (Rebinderi efekt).

Efekt seisneb kõvaduse vähendaja adsorbeerumises kristallvõre defektide kohtadesse ekraanides (varjestades) adhesioonijõude, mis mõjub prao vastaspoolte vahel.



Elektrolüütide adsorbeerumisel defektidesse tekib eripooltele kogunenud samanimeliste ionide vahel tõukejõud. Pindaktiivsed ained vähendavad pindpinevust tahke keha ja gaasi eralduspiiril, mis kergendab keha deformeerumist. Lisandid aitavad lisaks purustamisele ka süsteemi disperseerida, adsorbeerudes pinnale ei lase nad osakestel uuesti kleepuda adhesiooni jõudude arvel.

Vedelike disperseerimisel kasutatakse **barboteerimist** – suure kiirusega gaasijoa läbilaskmist läbi vedeliku ja selle vedeliku ning gaasijoa üheaegset segunemist eriseadmetes.

Kondensatsiooni meetodid

Kondensatsiooni meetodid põhinevad molekulide assotsieerumisel agregaatide tõelisest lahusest (homogeensest keskkonnast). Kondenseerimise teel võib sõltuvalt tingimustest saada suvalise dispersusastmega süsteemi. Neid kasutatakse põhiliselt kõrg- ja üldisperssete süsteemide saamiseks ja seetõttu kasutatakse laialdaselt nanotehnoloogiates. See meetod ei nõua energia kulutamist välimisele tööle.

Kondensatsiooni meetod hõlmab järgmisi staadiume:

- 1) Alge tekitamine – kristalliseerumiskeskmete tekke üleküllastunud lahuses;
- 2) Algmete kasvu staadium;

- 3) Stabilisaatorikihi kujunemise staadium, mis määrab saadud pihuse stabiilsuse (pihustele vedelas keskkonnas).

Kondensatsiooni meetodiga disperssete süsteemide e pihuste saamise reeglid:

- mida suurem on üleküllastatusaste, seda väiksem on alge raadius, sest seda kergemini ja rohkearvulisemalt moodustuvad aine alged;
- väikeste osakeste saamiseks on vajalik, et algete moodustamise kiirus oleks suurem nende kasvukiirusest;

Üleküllastatuse võib tekitada füüsilise protsessiga või keemilise reaktsiooniga. Selle järgi eristatakse füüsilisi ja keemilisi kondensatsiooni meetodeid.

Füüsilised kondensatsiooni meetodid:

1. **Kondenseerimine aurust** – udu moodustamine gaasi faasis temperatuuri langetamisel;
2. **Lahusti asendamine** – antud aine lahusele lisatakse segades pidevalt vedelikku, milles see ei lahustu, üleküllastumine viib disperssete osakeste tekkimisele.

Keemilised kondensatsiooni meetodid

Meetod põhineb uue faasi moodustamisel (vähelahustuv ühend) keemilise reaktsiooni teel. Iga keemiline reaktsioon, mis tekitab uue faasi, võib olla kolloidse süsteemi saamise allikaks.

Kõrgdisperssete kolloidlahuste saamiseks lisatakse ühe komponendi kontsentreeritud lahuse teise komponendi lahjendatud lahusele seda pidevalt segades.

Mõned keemiliste reaktsioonide näited, mida kasutatakse kolloidlahuste saamiseks:

1. **redutseerimisreaktsioon** (Au, Ag, Pt jt metallide kolloidlahuste saamiseks)
Naatriumauraadi taastamine formaldefüüdiga:
$$2\text{NaAuO}_2 + 3\text{HCOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{Au} + 3\text{HCOONa} + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O},$$
mille tulemusel saadakse kulla kolloidlahus, mis on stabiliseeritud naatriumauraadiga.
2. **Asendusreaktsioon** on praktikas kõige tihedamini kasutatav reaktsioon.
Hõbejodiidi kolloidlahuse saamine:
$$\text{AgNO}_3 + \text{KI}_{\text{küllast}} = \text{AgI}\downarrow + \text{KNO}_3.$$
3. **Oksüdeerumise reaktsioon**
Väävli kolloidlahuse moodustamine:
$$2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$$
4. **Hüdrolüüsi reaktsioon.**
Raudhüdroksiidi kolloidlahuse saamine:
$$\text{FeCl}_3(\text{küllast}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HCl}$$

Peptisatsiooni meetod

Peptisatsioon on meetod, mis põhineb sademete, mis juba omavad kõrgdispersse süsteemi mõõtmeid, muutmisel kolloidlahuseks. Selleks viiakse äsja langenud pude sade kolloidseisundisse peptisaatoriga töötlemise teel (elektrolüütide lahustega, pindaktiivsete ainetega, lahustitega jne).

8.4 Pihuste puhastamine

Kuna madalmolekulaarsed lisandid (lisand elektrolüüdid) on võimelised lagundama kolloidsüsteeme, tuleb paljusid kolloidlahuseid puhastada lisanditest, samuti puhastatakse loodusliku päritolu pihuseid (lateksid, toornafta, vaktsiinid, seerumid jne.). Lisandite eraldamiseks kasutatakse: dialüüsi, elektrodialüüsi ja ultrafiltratsiooni.

Dialüüs on meetod, kus madalmolekulaarsed ained eraldatakse kolloidlahusest puhta lahusega poolläbilaskva membraani abil, mida läbivad vaid kolloidosakesed.

Elektrodialüüs on dialüüs, mis on kiirendatud välise elektrivälja poolt.

Ultrafiltratsioon on rõhu all toimuv elektrodialüüs.

9. Pihuste optilised omadused.

9.1 Valguse hajumine pihustes

Disperssete süsteemide ehk pihuste optiliste omaduste juurde kuuluvad: valguse neeldumine, peegeldumine, murdumine, läbipaistvus, valguse hajumine.

Kolloidkeemia objektide optiliste omaduste eripärad on määratud nende kahe põhitunnusega: heterogeensus ja disperssus. Kolloidsüsteemide jaoks on kõige iseloomulikud **valguse neeldumine** ja **hajutamine**.

Kui vaadelda kõrgdispersseid süsteeme (kolloidlahuseid) läbivas valguses, siis võivad nad tunduda läbipaistvad ja ei erine näiliselt millegi poolest tõelistest lahustest. Kuid jälgides neid küljelt läbiva valguse vihus võib märgata iseloomuliku helendamist, mida nimetatakse **opalestsentsiks** (külghelendamine), mis kujutab endast eredat helenduvat koonust (Tyndall'i koonus). Tyndalli efekti põhjuseks on see, et dispersne süsteem ehk pihus sisaldab väikseid dispersse faasi ehk dispersoidi heljuvaid osakesi, mille murdumisnäitaja on erinev keskkonna murdumisnäitajatest. Valguse sattumisel nendele osakestele, muutuvad nad valguse hajutamiskeskusteks ja nende poolt tekitavad valguse sekundaarlained tugevdavad teineteist moodustades helendava koonuse.

Opalestsens tekib ainult siis, kui valguse lainepikkuse on suurem dispersoidi osakese suurus. Selline nähtus on kõrgdisperssete (kolloidsete) süsteemine ainulaadne eriomadus. Tõelistes lahustes Tyndall'i koonust ei tekki.

Hajunud valguse kvantitatiivsed seaduspärasused sfääriliste osakeste jaoks, mis ei juhi elektrivoolu leidis John William Strutt, 3rd Baron Rayleigh:

$$I_h = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V^2 v}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (9.1)$$

kus:

I_h ja I_0 on hajuva ja langeva valguskiirguse tugevus (intentsiivsus);

λ – langeva valguse lainepikkus;

v – osaline kontsentratsioon (disperssete osakeste arv kolloidlahuse ruumala ühikus);

n_1 ja n_2 – dispersoidi ja dispersse keskkonna murdumisnäitajad.

Võrrand (8.1) sisaldab osalist kontsentratsiooni v , mis on määratud osakeste hulgaga ruumala ühikus ja on seotud dispersoidimassi kontsentratsiooniga n järgmiselt:

$$n = V\rho v, \quad (9.2)$$

kus:

n – massikontsentratsioon (dispersoidi osakeste mass kolloidlahuse ruumala ühiku kohta);

V – osakese ruumala;

ρ – dispersoidi tihedus.

Arvestades võrrandit (9.2) omandab võrrand (9.1) järgmise kuju:

$$I_h = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V n}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (9.3)$$

Rayleighi võrrand on rakendatav süsteemidele, mille dispersoidi osakeste mõõtmed on alla 0,1 valguse lainepikkusest (st osakeste suurus on 40-78 nm) ja on teineteisest võrdlemisil suurel kaugusel (lahjendatud süsteemid).

Rayleighi võrrand näitab:

1. Hajutatud valguse valgustugevus on võrdeline osake arvu (kolloidlahuse kontsentratsioon). See võimaldab hinnata dispersoidi kontsentratsiooni valguse hajuvuse kaudu.
2. Hajutatud valguse valgustugevus on võrdeline osakeste ruumalaga. See võimaldab määrata dispersoidi osakeste suurust.
3. Hajutatud valguse valgustugevus on pöördvõrdeline langeva valguse lainepikkuse neljanda astmega. Järelikult, mida lühem on lainepikkus, seda suurem on hajumine.

Seega, kui osakesele langeb valge valgus, siis kõige rohkem on hajutatudsinine ja violetne spektri osa, mille lainepikkus on väiksem. Seetõttu külvalgustuse puhul omandavad kolloidlahused sinaka värvitooni, kuid läbivas valgus es omandavad nad punaka tooni, mis on seotud siniste toonide kadumisega hajumisel.

4. Hajutatud valguse valgustugevus on võrdeline dispersoidi ja dispersse keskkonna murdumisnäitajate erinevusega.



Mida suurem on murdumisnäitajate erinevus, seda suurem on hajumine. Seetõttu metalliliste kolloidlahuste hajuvus on suurem, sest nende dispersoidi murdumisnäitaja on suurema tiheduse tõttu palju suurem. Kui murdumisnäitajad on võrdsed, siis hajumise intensiivsus on võrdne nulliga, seega homogeensetes keskkondades hajumist ei toimu.

Võrranditest (9.1) ja (9.3) võib järeldada, et ühe ja sama kolloidlahuse jaoks, muude võrdsete tingimuste puhul, kehtib:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{\lambda_1^4}{\lambda_2^4}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{C_2}{C_1}; \quad \frac{I_2}{I_1} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (9.4)$$

Valguse hajumist kasutatakse laialdaselt pihuste uurimiseks. Selliste meetodite hulka kuuluvad: ultramikroskoopia, turbidimeetria, nefelomeetria.

Hajumine toimub kõikides suundades, kuid selle intensiivsus eri suundades on erinev. Maksimaalne hajumine toimub langeva valgusega risti olevas suunas. Hajuv valgus on tihti polariseeritud ning hajumise eredus, sõltub sel juhul polarisatsioonist, mis on maksimaalne langeva valgusega risti.

Näide 9.1: Võrrelge hajuva valguse intensiivust heksogeeni ($n_{1h}=1,375$) ja fenooli ($n_{1f}=1,540$) emulsiooni puhul vees ($n_0=1,330$) ja temperatuuril 318 K. Osakeste suurus ja kontsentratsioon on samasugune.

Vastavalt Rayleighi võrrandile (9.3):

$$I_h = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 \nu n}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 = const \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

Heksogeeni emulsioon vees:

$$I_2 = const \cdot \left(\frac{1,375^2 - 1,330^2}{1,375^2 + 2 \cdot 1,330^2} \right)^2 = 0,00054 \cdot const.$$

Fenooli emulsioon vees:

$$I_1 = const \cdot \left(\frac{1,540^2 - 1,330^2}{1,540^2 + 2 \cdot 1,330^2} \right)^2 = 0,0104 \cdot const.$$

Intensiivsuste suhe:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{0,0104 \cdot const}{0,00054 \cdot const} = 19.$$

Vastus: Fenooli emulsiooni puhul on hajuva valguse intensiivsus 19 korda suurem, kui heksogeeni puhul.

Näide 9.2: Punase valguse lainepikkus on 760 nm ja sinisel 430 nm. Millisel juhul on hajuva valguse valgustugevus suurem ja mitu korda?

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2^4}{\lambda_1^4} = \frac{(7,6 \cdot 10^{-7} \text{ m})^4}{(4,3 \cdot 10^{-7} \text{ m})^4} = 9,75 \approx 10.$$

Vastus: Sinise valguse puhul on hajunud valguse intensiivsus 10 korda suurem.

Näide 9.3: Võrrelge 15 nm ja 75 nm dispersoidide raadiusega kolloidlahuste poolt hajutatava valgustse intensiivsust. Millisel juhul ja mitu korda on see suurem?

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \left(\frac{75}{15} \right)^3 = 125.$$

Vastus: Osakeste suurenedes intensiivsus suurenes 125 korda.

9.2 Valguse neeldumine ja kolloidlahuse värvus

Pihust läbiv valgus neeldub osaliselt. Seejuures süsteemi läbiva valguse tugevus sõltub langeva valguse intensiivsusest **Beer–Lambert–Bouguer**'i seaduse järgi järgmiselt:

$$I_h = I_0 \cdot e^{-k_n l}, \quad (9.5)$$

kus

I ja I_0 on läbiva ning langeva valguse tugevus (intentsiivsus);

l – neelava kihi paksus;

k_n – neeldumistegur, mis iseloomustab antud süsteemi.

Praktikas kasutatakse võrrand (9.5) järgmisel kujul:

$$\log \frac{I_0}{I} = A, \quad (9.5)$$

Kus A on süsteemi optiline tihedus ehk **ekstinktsioon** ja

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot n, \quad (9.6)$$

kus:

n – dispersoidi kontsentratsioon

ε – ekstinktsiooni (valguse neelavuse) molaarne koefitsient.

Beer–Lambert–Bouguer'i võrrand, mis oli tuletatud homogeensete keskkondade jaoks, on rakendatav ka pihuste puhul. Pihustes sõltub valguse neeldumine dispersoidi olemusest ja osakeste suurusest (dispersuse astmest).

Pihuste värvus on määratud hajumise ja neeldumise nähtustega. See käib eriti nende süsteemide kohta, mis sisaldavad voolujuhtivat dispersoidi (metallide kolloidlahused). Sõltuvalt kolloidlahuse disperssusest võib muutuda ka värvus.

Näiteks kulla kõrgdisperssne kolloidlahus, dispersoidi osakese suurusega $r=20nm$, neelab valdavalt rohelist valgust ja omab punast värvust. Osakeste suurenemisel $50 nm$ -ni omandab kulla kolloidlahus sinise värvuse. Rohelised taimed neelavad punast valgust, sest need hajuvad vähem atmosfääris.

Valikulise valguse neeldumise ja hajumisega on seotud ka vääriskivide värvus, mis sisaldavad kõrgdispersseid metallilisi lisandeid.

10. Disperssete süsteemide molekulaarkineetilised omadused

10.1 Osmoos

Disperssete süsteemide ehk pihuste soojusliku liikumisega seotud molekulaarkineetiliste omaduste hulka kuuluvad: osmoos, difusioon, Browni liikumine, sedimentatsiooniline tasakaal.

Need omadused on omased kõikidele väikeseid osakesi sisaldavatele süsteemidele, mis on võimelised osalema soojusliikumises. Disperssete süsteemide puhul on see omane vaid kõrgdisperssetele süsteemidele.

Osmoos on spontaanselt toimuv füüsikaline protsess, mille puhul lahusti molekulid läbivad poolläbilaskvat membraani (dispersse süsteemi ühesuunaline difusioon). Seejuures liigub lahusti madalama kontsentratsiooniga lahusest piirkonda, kus on kõrgem lahustunud aine kontsentratsioon. Rõhk, mida süsteemile peab rakendama, et lakkaks osmoos nimetatakse **osmootseks rõhuks** π ja selle väärtus elektrolüütide lahjendatud lahuste jaoks on määratud van't Hoffi reeglga:

$$\pi = n \cdot R \cdot T,$$

kus n on lahustatud aine kontsentratsioon (mol/l).

Disperssetes süsteemides võetakse molaarse kontsentratsiooni asemel kasutusele osaline kontsentratsioon ν – osaline kontsentratsioon, mis on seotud molaarsega $\nu = n \cdot N_A$, ning osmootse rõhu seos omandab sellisel juhul järgmise kuju:

$$\pi = nRT = \frac{\nu}{N_A} RT = k\nu T \quad (10.1)$$

kuna Boltzmanni konstant $k = R/N_A$.

Seega on osmootne rõhk võrdeline soojusliikumises osalevate osakeste arvuga. Kuna kolloidosakeste suurus on kordades suurem tõelistes lahustes olevatest molekulidest ja ionidest, siis osmootne rõhk on kolloidlahustes ka kordades väiksem, kui tõelistes lahustes.

10.2 Diffusioon

Diffusiooni all mõistame me spontaanset kontsentratsiooni ühtlustumist soojusliikumise mõjul, mille tulemuseks on keemiliste potentsiaalide ühtlustumine kogu süsteemis. See protsess on alati pöördumatu. Difusioon väljendub massi transpordis suure kontsentratsiooniga aladelt väikse kontsentratsiooniga aladele ja konstantse rõhu puhul kulgeb kontsentratsiooni ühtlustumiseni, seega osakeste ühtlase jaotumiseni kogu keskkonnas.

Difusiooni liikumapanevaks jõuks on kontsentratsiooni gradient ehk kontsentratsiooni muutus pikkuse ühiku kohta. Difusiooni kiirus on seda suurem, mida väiksemad on difundeeruva osakese suurus (suurem vabatee pikkus) ja suurem osakese kiirus (kõrgem temperatuur).

Kvalitatiivselt väljendatakse difusiooni difundeeruva aine voo J_D kaudu, mis on võrdne aine massiga, mis läbib aja ühikus vooga risti olevat ühikulise pindalaga pinda:

$$J_D = \frac{1}{s} \frac{dm}{dt} \quad (10.2)$$

Difusiooni voog on võrdeline aine kontsentratsiooni gradiendiga:

$$J_D = -D \frac{dn}{dx} = -D \text{ grad } n, \quad (10.3)$$

kus

D – on difusiooni konstant [$1m^2/s$].

Antud seadust nimetatakse **Fick'i esimeseks seaduseks**. Miinus märk võrrandi ees näitab, et kontsentratsioon väheneb kaugusega.

Kui difusioonis osaleb korraga mitu ainet, siis kõikide ainete voogude summa on aine massijäävuse tõttu võrdne nulliga:

$$\sum J_D = 0. \quad (10.4)$$

Einstein näitas, et difusiooni koefitsient sõltub dispersse süsteemi omadustest ja difundeeruvate osakeste mõõtmetest:

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r} = \frac{kT}{6\pi \eta r}, \quad (10.5)$$

kus η on dispersse keskkonna viskoossus.

Sellest võrrandist järeldub, et mida suurem on dispersse faasi raadius, seda väiksem on difusiooni kiirus. Difusioon dispersses süsteemis on alati väiksem, kui tõelistes lahustes.

Seega kolloidsete osakeste omadustest lähtuvalt on difusiooni kiirus selles aeglane, kuid siiski mõõdetav, mis võimaldab määrata ka difundeeruvate osakeste suuruse võrrandist (10.5):

$$r = \frac{RT}{6\pi N_A \eta D} = \frac{kT}{6\pi \eta D}.$$

Näide 10.1 Arabinoosi (monosahariid) difusiooni koefitsient vees on temperatuuril 291 K $D=5,5 \cdot 10^{-5} m^2/\text{ööpäevas}$. Vee viskoossus η on $1,06 \cdot 10^{-3} N \cdot s/m^2$. Arvutage orgaanilise aine molekuli raadius r (SI) ja molaarse massi M ja võrrelge teoreetilisega ($M=150 g/mol$).

Antud:

$$D=5,5 \cdot 10^{-5} m^2/\text{ööpäevas}=6,25 \cdot 10^{-10} m^2/s$$

$$\eta=1,06 \cdot 10^{-3} N \cdot s/m^2$$

Leida: $r=?$

$$r = \frac{RT}{6\pi N_A \eta D}$$

$$r=3,22 \cdot 10^{-10} m$$

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 N_A \rho$$

$$M = 0,136 kg/mol$$

Vastus: Saadud molaarmass on lähedane teoreetilisele.

10.3 Browni liikumine

Dispersse faasi osakeste korrapärast liikumist dispersse keskkonna osakeste soojusliikumise mõjul nimetatakse **Browni liikumiseks**. Dispersse keskkonna molekulide suure hulga tõugete tõttu, muudab dispersse faasi molekul oma liikumise kiirust ja suunda üsna tihti.

Aastatel 1905-1906 lõi Einstein Browni liikumise statistilise teooria mille põhipostulaat lähtub liikumise täielikust kaootilisuse oletusest, st kõikide suundade võrdsusest. Selle liikumise iseloomustamiseks viis Einstein sisse ruutkeskmise nihke $\Delta \bar{x}$ mõiste:

$$\Delta \bar{x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n}}, \quad (10.6)$$

kus $\Delta x_1 \dots \Delta x_n$ on eraldiseisvad osakese nihke projektsioonid teljele x ja n on projektsioonide arv.

Ruutkeskmise nihke väärtus on süsteemi füüsiliste iseloomustajatega seotud **Einsteini-Stokes'i võrrandiga**:

$$\Delta\bar{x}^2 = 2Dt = \frac{2RTt}{6\pi N_A \eta r} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}, \quad (10.7)$$

kus t on jälgimise aeg.

Näide 10.2 Arvutage emulsiooni osakeste keskmise nihke projektsioon, kui osakeste raadius r on $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ 1 s jooksul. Keskkonna viskoossus on $\eta = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, temperatuur $T = 288 \text{ K}$. Milline on difusiooni koefitsiendi väärtus?

Antud:

$$r = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$t = 1 \text{ s}$$

$$\eta = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2$$

$$\text{Leida: } D = ?, \Delta\bar{x} = ?$$

$$D = \frac{RT}{6\pi N_A \eta r}, \quad D = \frac{8,314 \cdot 288}{6 \cdot \pi \cdot 6,02 \cdot 10^{-23} \cdot 6,5 \cdot 10^{-6}} = 3,25 \cdot 10^{-14} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$$

$$\Delta\bar{x} = \sqrt{2Dt}, \quad \Delta\bar{x} = \sqrt{2 \cdot 3,25 \cdot 10^{-14} \cdot 1} = 2,55 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

10.4 Difusioonilis-sedimentatsiooniline tasakaal

Otseseks sedimentatsiooniks nimetatakse osakeste settimist raskusjõu mõjul. Osakesed asuvad dispersses süsteemis kahe jõu mõju all, raskusjõud ja difusioon.

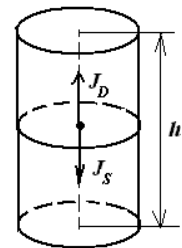
Hinnata dispersse süsteemi sedimentatsioonilist või kineetilist püsivust võib võrreldes difusioonivoogu J_D temas ja sellele vastanduvat sedimentatsioonilist voogu J_s . **Sedimentatsiooni voog** J_s on aine hulk, mis raskusjõu mõjul läbib tema liikumisega risti oleva pindala ühiku. Nende kahe voo vahekorras sõltub dispersse süsteemi püsivus (vt joonis).

Kui $\frac{J_s}{J_D} \ll 1$, siis on süsteem sedimentatsiooniliselt või kineetiliselt stabiilne.

Selliste süsteemide hulka kuuluvad molekulaarstaseme süsteemid.

Kui $\frac{J_s}{J_D} \gg 1$, siis on süsteem sedimentatsiooniliselt või kineetiliselt ebastabiilne.

Selliste süsteemide hulka kuuluvad jämedirperssed süsteemid, kus difusioon väljendub nõrgalt.



Kõrgdisperssetes (kolloidsetes) süsteemides aga on nende jõudude mõju võrdne ja valitseb difusioonilis-sedimentatsiooniline tasakaal ja on jälgitav teatud osakeste jaotumine kõrguste järgi. Iga dispersse süsteemi jaoks võib leida kõrguse h , millel osakeste kontsentratsioon väheneb teatud arv kordi, Laplace hüpsomeetria seaduse järgi on see kõrgus leitav:

$$h = -\frac{kT \cdot \ln \frac{n_0}{n}}{mg} = -\frac{kT \cdot \ln \frac{n_0}{n}}{gV(\rho - \rho_0)}, \quad (10.8)$$

kus n_0 on osaline kontsentratsioon ja ρ_0 dispersse keskkonna tihedus null kõrgusel, ρ on dispersse faasi tihedus.

Laplace seadus kehtib rangelt vaid monodisperssete süsteemide puhul ja polüdisperssete süsteemide puhul on osakeste jaotumise pilt kõrguste järgi juba palju kirjum. Vaatamata sellele, et kolloidlahuses, vastavalt Laplace hüpsomeetria seadusele, peab kontsentratsioon vähenema kõrgusega väga kiiresti, omavad disperssed süsteemid ühesugust disperssete osakeste kontsentratsiooni kogu süsteemi ulatuses. Eriti omane on see kõrgdisperssete kolloidlahuste jaoks. Selline nähtus on seletatav sellega, et osakese suuruse vähenemisega väheneb raskusjõud palju kiiremini, kui sisehõõrde jõud.

10.5 Sedimentatsiooniline analüüs

Jämedisperssetes süsteemides settivad osakesed kiiremini, kui nad nihkuvad Browni liikumise mõjul. Sedimentatsiooni protsessi kasutatakse dispersse faasi osakeste mõõtmete määramiseks. Sedimentatsiooniline analüüs arvutused põhinevad Stokes'i võrrandil, mis eeldab, et osakese settimisel on keskkonna viskoossuse vastupanu jõud F_v võrdne raskusjõuga F_r . Seega sfääriliste osakeste jaoks:

$$F_v = F_r \quad (10.9)$$

$$6\pi\eta r\omega = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho - \rho_0),$$

kus

$\frac{4}{3}\pi r^3$ – dispersse osakese ruumala;

r – dispersse faasi osakese raadius;

$\rho - \rho_0$ – dispersse faasi ja dispersse keskkonna erinevus;

g – raskuskiirendus;

ω – sedimentatsiooni kiirus;

η – dispersse keskkonna viskoossus.

Sedimentatsioonikiirust võib sel juhul leida järgmise võrrandiga:

$$\omega = \frac{2r^2}{9\eta} g(\rho - \rho_0). \quad (10.10)$$

Vastavalt võrrandile (10.10) suureneb dispersse faasi osakese raadiuse suurenemisel ja keskkonna viskoossuse vähenemisel sedimentatsiooni kiirus.

Kui $(\rho - \rho_0) > 0$, siis toimub settimine, kui $(\rho - \rho_0) < 0$ vastand sedimentatsioon ehk osakeste tõusmine pinnale.

Võrrand (10.10) on sedimentatsiooniline analüüsi alus jämedisperssete osakeste jaoks ja kasutatakse väga laialdaselt praktikas, kuna disperssus määrab paljude tööstuslike ja looduslike materjalide tootmisnäitajaid:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta\omega}{2g(\rho - \rho_0)}}. \quad (10.11)$$

Antud võrrand on rakendatav osakestele diameetriga 10^{-7} kuni 10^{-4} m tingimusel, et osakeste kuju on sfääriline ja nad liiguvad sõltumatult teineteisest.

Monodisperssete osakeste jaotus kõrguste järgi allub Laplace-Perrain hüpsomeetrilisele seadusele:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A V g}{RT} (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1), \quad (10.12)$$

kus v_1 ja v_2 on osakeste arv ruumala ühikus kaugustel h_1 ja h_2 alumisest kihist, V osakese ruumala.

Näide 10.3: Kulla kolloidvesilahus koosneb osakestest, mille diameeter on $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$. Millisel kõrgusel väheneb kulla osakeste arv kolloidlahuses kaks korda, kui lahuse temperatuur on 27°C . Kulla tihedus on $1,96 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$ ja vee tihedus 10^3 kg/m^3 .

Antud:

$$d = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

$$T = 27^\circ \text{C} = 300 \text{ K}$$

$$\rho = 1,96 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_0 = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

Leida: $\Delta h = ?$

Leiame kulla kerakujulise kolloidosakese ruumala:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{6}\pi d^3.$$

Kasutame (10.12) $\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A V g}{RT} (\rho - \rho_0) (h_2 - h_1)$,

millest leiame kõrguse, kus osakeste arv väheneb kaks korda:

$$\Delta h = h_1 - h_2 = \frac{RT \ln v_1 / v_2}{N_A V g (\rho - \rho_0)}.$$

$$\Delta h = \dots = 3,76 \text{ m}$$

11. Pinnanähtuste termodünaamika

11.1 Pindpinevus

Disperssetes süsteemides asub suur osa dispersse faasi ainet moodustavatest molekulidest või aatomitest faaside eralduspinnal. Need pinnamolekulid on energeetiliselt erinevas seisundis võrreldes molekulidega, mis asuvad aine sees, mis viib liigse pinnaenergia tekkeni. See **vaba pinnaenergia** on võrdeline faasidevahelise vastastikmõju erienergiaga ehk pindpinevusega σ faasidevahelisele pinnale s (8.2): $G^S = \sigma s$, kus σ – pindpinevus $\left[1 \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}}\right]$.

Lõpmata väikeste muutuste korral:

$$dG^S = \sigma ds. \quad (11.1)$$

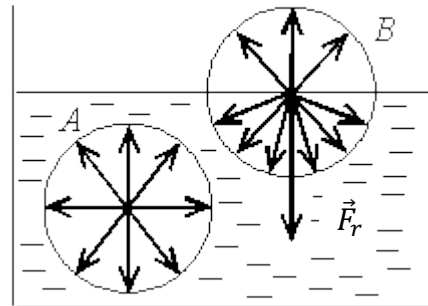
Vaba pinnaenergia G^S ühtib konstantse rõhu korral termodünaamilise funktsiooniga ehk Gibbsi vabaenergiaga, mis iseloomustab faaside eralduspinna seisundit heterogeensetes süsteemides.

Me teame, et iga termodünaamiline süsteem püüab vähendada oma pinnaenergiat. Vaba pinnaenergia võib väheneda:

- pindpinevuse vähenemise teel: adsorbtsioon, adhesioon, märgumine, topelt elektrilise kihi moodustamise läbi;
- pinna pindala vähendamise tee: sfäärilise pinna kuju võtmine, osakeste ühinemine (koagulatsioon, agregatsioon, koalestsens).

Vaatleme vedeliku piiri tema enda auruga (vt joonis). Molekulile, mis asub vedeliku sees (joonisel A) mõjuvad vastastiktõmbejõud kõikide naabermolekulidega. Jõuvälja sümmeetria tõttu on nende jõudude summa võrdne nulliga ja seetõttu ei vaja molekul vedeliku sees liikumiseks lisaenergiat. Molekulid, mis asuvad faaside eralduspiiril (joonisel B) tunnevad

vastastikmõjust tingitud tõmbejõudu eelkõige vedelikus olevate molekulidega, sest gaasilises faasis on molekulide vahelised vahemaad väga suured võrreldes vedelikuga ja lähedal asuvaid naabermolekule on vähe, mistõttu jäävad vedeliku suunas mõjuvad jõud F_1 gaasi suunaliste



jõududega F_2 tasakaalustamata. Tekkinud resultantjõud F_r on võrdne jõudude vahega $F_r = F_1 - F_2$ ja on suunatud vedeliku keskele. Seda jõudu pindalaühiku kohta nimetatakse siserõhuks (ka molekulaarseks) P_M :

$$p_M = \frac{F_r}{s} = \frac{F_1 - F_2}{s}. \quad (11.2)$$

Molekulaar jõud on seega määratud molekulide vaheliste tõmbejõududega ja iga vedeliku pinnal on suur rõhk, mis on valmis tõmbama kõik molekulid pinnalt vedeliku faasi sisse.

Just selle jõu tõttu on vaja uue pinna tekitamiseks teha mõningast tööd molekulaarsete tõmbejõudude vastu.

Pindpinevus σ on pööratava isotermilise protsessi **töö W** , mis kulub uue faasieraldus pinna pinnalaühiku loomiseks (pindpinevuse energeetiline määrang):

$$\sigma = - \left[\frac{\partial W}{\partial s} \right]_{p,T}, \quad (11.3)$$

Kus miinusmärk tähistab seda, et positiivset tööd tehakse pinna vähenemisel või kokkutõmbumisel.

Pindpinevust saab defineerida ka jõu kaudu. **Pindpinevus on** pinda piirava perimeetri pikkuseühiku kohta tulev **jõud**, mis on suunatud tangentsiaalselt selle (paralleelselt) pinna suhtes.

Pindpinevuse füüsiline sisu seisneb selles, et molekulid püüdes potentsiaali miinimumi poole püüavad minna pinnal faasi sisemusse tõmmates pinda kokku.

Mõlemat seda määrangut tuleb vaadelda ühtselt. Selline energeetiline ja jõulise lähenemise ühtsus kujunes ajalooliselt. Pindpinevuse mõiste viidi füüsikasse ammu enne energia mõiste tekkimist.

Vaatleme nüüd pindpinevuse termodünaamilist määratlust. Termodünaamika esimene ja teine printsiip, rõhu p ning konstantse temperatuuri T korral heterogeense süsteemi jaoks, on Gibbsi energia kaudu avaldatuna:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (11.4)$$

kus

S – entroopia;

s – pinna pindala;

n_i – i -nda komponendi moolide arv;

q – laengu arv;
 μ_i – i -nda komponendi keemiline potentsiaal;
 φ – elektriline potentsiaal.

Konstantsete T , p , n_i ja q juures:

$$\sigma = - \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p,T,n_i,q}. \quad (11.5)$$

Kuna termodünaamika esimese ja teise printsiipi võib kirjutada ka teiste potentsiaalide kaudu, nimelt sisenergia U , Hemholtzi energia A ja entalpia H kaudu, siis vastavate konstantsete parameetrite juures saame:

$$\sigma = - \left[\frac{\partial G}{\partial s} \right]_{p,T,n_i,q} = \left[\frac{\partial U}{\partial s} \right]_{S,V,n_i} = \left[\frac{\partial H}{\partial s} \right]_{S,p,n_i} = \left[\frac{\partial A}{\partial s} \right]_{T,V,n_i}, \quad (11.6)$$

millest on näha, et pindpinevus on suvalise termodünaamilise potentsiaali osatuletis faasidevahelise pinna järgi vastavate konstantsete termodünaamiliste parameetrite juures.

11.2 Eri faktorite mõju pindpinevusele

Keemiline mõju. Kuna pindpinevus on töö, mida tehakse molekulide vaheliste jõudude ületamiseks, siis mida suuremad on need jõud, seda suurem on ka pindpinevus faasi piiril. Järelikult on pindpinevus väiksem mittepolaarsetel vedelikel, kus molekulide vahelised jõud on väiksed ja suurem polaarsetel vedelikel (vt tabel).

Tabel 11.1

Aine	T (K)	σ ($\cdot 10^3$ J·m ⁻²)	Aine	T (K)	σ ($\cdot 10^3$ J·m ⁻²)
heelium (v)	3	0,22	hõbe (v)	1273	920
bensool	298	28,20	hõbe* (t)	1023	1140
sipelghape	298	36,30	raud (t)	298	3959
vesi	298	71,96	volfram* (t)	298	6814
elavhõbe	298	473,50	teemant*	298	11400

* pinna erienergia.

Suurt pindpinevust omavad vedelikud, mis omavad vesiniksidemeid, näiteks vesi.

Temperatuuri mõju. Temperatuuri kasvuga vahemaad molekulide vahel kasvavad, seega vähenevad ka molekulide vahelised vastastikmõjud ja pindpinevusjõud:

$$\left[\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right]_p < 0.$$

Paljude vedelike jaoks on pindpinevuse sõltuvus temperatuurist $\sigma=f(T)$ lähedane lineaarsele. Lineaarse sõltuvuse ekstrapoleerimine abtsess telje suhtes määrab antud aine kriitilise temperatuuri, kui gaasi ja vedeliku vahel kaob faasivahe ja süsteem muutub ühefaasiliseks.

Enamusel mittepolaarsetel vedelikel saab pindpinevuse antud temperatuuril σ_T :

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T, \quad (11.7)$$

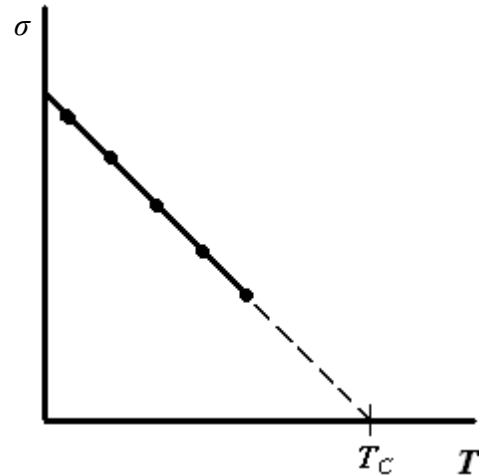
kus

σ_0 – pindpinevus standardsel temperatuuril;

ΔT – temperatuuri erinevus antud ja standart temperatuuri vahel;

α – pindpinevuse temperatuuri tegur;

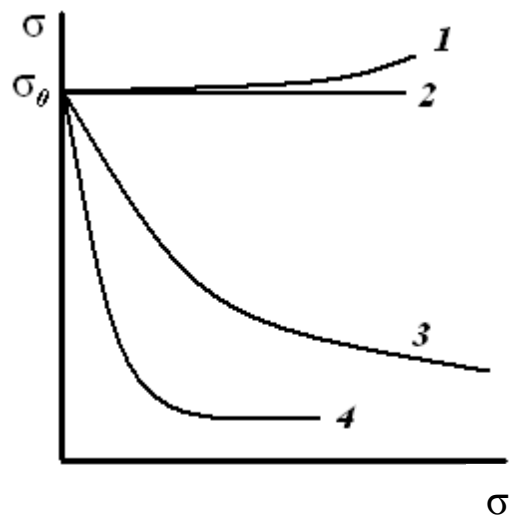
$$\alpha = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}. \quad (11.8)$$



Faaside piirpinna olemuse mõju. Pindpinevus kahe vedeliku faasi piirpinnal sõltub nende polaarsusest. Mida suurem on polaarsuste erinevus, seda suurem on pindpinevus nende piirpinnal (Rebinderi reegel).

Lahustunud aine kontsentratsioon ja olemuse mõju. Lahuste pindpinevus erineb puhta lahusti pindpinevusest σ_0 . Pindpinevuse sõltuvust lahustunud aine kontsentratsioonist konstantsel temperatuuril T nimetatakse **pindpinevuse isotermiks**. Vesilahuste puhul eristatakse mitut tüüpi pindpinevuse isoterme:

- Pindinaktiivsed ained (PIA), mille lahustamine ei muuda (vt joonis, kõver 1) või veidi suurendab pindpinevust (kõver 2).
- Pindaktiivsed ained, mis vähendavad pindpinevust (kõver 3).
- Mitsellimoodustavad (kolloidsed) pindaktiivsed ained, tugevasti pindpinevust vähendavad suure kontsentratsiooni piirkondades ja peaaegu pindpinevust mitterõjutavad väikeste kontsentratsioonide puhul (kõver 4).

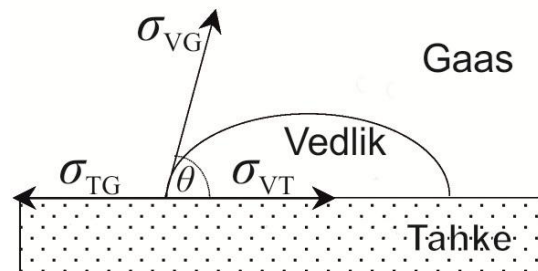


11.3 Märgumine

Märgumiseks nimetatakse vedeliku vastastikmõju tahke või vedela kehaga üheaegselt kolme lahustumatute faaside kokkupuutel (üks faasidest on tavaliselt gaas, näiteks õhk).

Sellisel kokkupuutel on kaks võimalust:

- vedelik omandab tilga kuju;
- vedelik voolab laiali.



Perimeetri pikkuse ühiku kohta mõjub kolm jõudu:

1. Tahke keha pinnaenergia, püüab tõmmata tilka pinnale. See energia on võrdne tahke keha pindpinevusega gaasi piiril σ_{TG} (vt joonis);
2. Pinnaenergia tahke keha piiril vedelikuga σ_{VT} püüab tilka kokku tõmmata (pinna energia väheneb pinna pindala vähenemise arvel);
3. Pinnase energia vedeliku tilga ja õhu piiril σ_{VG} on suunatud pikki tilga sfäärilise pinna puutujat.

Nurk θ , mis moodustub faasipiiride puutujate vahel nimetatakse **märgumisnurgaks**.

Vektori σ_{VG} projektsioon horisontaalteljele on $\sigma_{VG} \cdot \cos \theta$, millest tasakaalu korral saame:

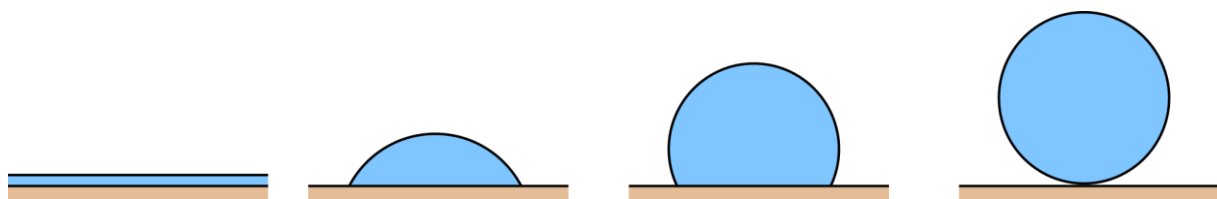
$$\sigma_{TG} = \sigma_{VT} + \sigma_{VG} \cdot \cos \theta,$$

millest saame **Youngi seaduse**:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{VT}}{\sigma_{VG}}. \quad (11.9)$$

Kui märgumisnurk:

- $\cos \theta = 1 \Rightarrow \theta = 0$ on tegu täieliku märgamisega (joonisel pilt 1);
- $\cos \theta > 0 \Rightarrow \theta < 90^\circ$ on tegemist märgamisega (pilt 2);
- $\cos \theta < 0 \Rightarrow \theta > 90^\circ$ on tegemist mittemärgamisega (pilt 3);
- täieliku mittemärgamist (pilt 4), kui $\theta = 180^\circ$ ei eksisteeri, sest pindade kokkupuutel energia alati väheneb.



Kõige paremini märgavad pinda need vedelikud, mille polaarsus on lähedane märgava vedelikuga.

Märgumise järgi jaotatakse tahked kehad kaheks:

- **hüdrofiilsed, ehk oleofoobsed** – märguvad paremini veega kui mittepolaarsete vedelikega;
- **hüdrofoobsed ehk oleofiilsed** – märguvad paremini mittepolaarse vedelikega kui veega;

Näide: Kas vesi märgab tahkel kehal, kui pindpinevused õhu tahkise, vee tahkise ja vee õhu piiril on vastavalt: $0,057 \text{ J/m}^2$, $0,020 \text{ J/m}^2$, $0,074 \text{ J/m}^2$.

Kasutame Youngi seadust:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{VT}}{\sigma_{VG}} \quad \cos \theta = \frac{0,057 - 0,020}{0,073} = -0,22.$$

Vastus: kuna $\cos \theta < 0 \Rightarrow \theta > 90^\circ$ on tegemist mittemärgamisega.

11.4 Flotatsioon

Flotatsioon on märgumist kasutav protsess heljuvate või emulgeerunud ainete eraldamiseks vedelikust neid pinnale tõstmise teel.

Meetod põhineb otsitavate mineraalide ja muu pinnase erineval märgumisel. Läbi peenestatud maagi lastakse õhumullid mille külge kleepuvad otsitava maagi hüdrofoobsed osakesed (puhtad metallid või nende sulfiidid). Maagiga mullid tõusevad pinnale moodustades vahu, millest on kerge koguda ja hiljem töödelda:

Näide: Kvartsi ja väävli pulber valati vee pinnale. Millist tulemust me eeldame, kui $\theta_{\text{kvarts}} = 0^\circ$ ja väävli $\theta_s = 78^\circ$. Põhjenda.

Kuna kvarts märgub täielikult veega, siis langeb ta anuma põhja. Väävli märgumisnurk on lähedane 90° , hakkab väävel moodustama suspensiooni vee pinnal.

12. Adsorptsioon

12.1 Põhimõisted

Nagu oli eelnevalt mainitud püüdleb pinna energia spontaanselt miinimumi poole, mis väljendus faaside vahelise piirpinna vähenemises või pindpinevuses (8.2) $G^S = \sigma s$.

Veel üks nähtus, mis tuleneb spontaansest pinnaenergia püüdest miinimumi poole on adsorptsioon. Igal piirpinnal on nn pinnase kiht (PK) – ülemineku kiht ühest faasist teise. See on kõigest mõne molekuli paksune kiht mis sisaldab kogu vaba pinnaenergiat.

Adsorptsioon on süsteemi komponentide ümberjaotamise spontaanne protsess pinnase kihi ja faasi muu ruumi vahel. Ühekomponendilistes süsteemides toimub pinnasekihi moodustumisel tema struktuuri muutus (tihenemine), mida tihti nimetatakse ka autoadsorptsioon. Multikomponendilistes süsteemides komponentide ümberjaotumisel liigub pinnasekihti eelistatult see komponent, mis vähendab rohkem faaside vahelist pinget (pindpinevust).

Kui neelduv aine difundeerub neeldujasse ja jaotub kogu tema pinna ruumi ulatuses, siis nimetatakse seda adsorptsiooniks.

Adsorbent (neelaja) on aine, mille pinnal toimub adsorptsioon.

Adsorbaat on aine, mis adsorbeerub adsorbendi kihile (jaotub ümber faaside piirpinnal).

Adsorbtiiv on aine, mis asub faasi ruumis ja on võimeline adsorbeeruma, kuid pole veel seda teinud.

Termodünaamilisest seisukohast on adsorptsioon keemiliste potentsiaalide ühtlustumise spontaanne protsess süsteemi ruumis ja faaside vahelises piirpinnas.

Kvantitatiivselt väljendatakse adsorptsiooni kahel viisil:

1. **Absoluutne adsorbtsioon** (A) – aine hulk (mol) pinnakihis pinna pindalaühiku või massiühiku kohta:

$$A = \frac{n_{MS}}{S} = \frac{n_S V_S}{S} = n_S h, \quad (12.1)$$

kus

n_{MS} – komponendi kontsentratsioon ruumalaga V_S pinna kihis;

S – adsorbendi pinnase pindala;

h – adsorbendi pinnakihi paksus.

2. Gibbsi adsorptsioon (liig) on see liigne adsorbaadi moolide arv pinnakihis (pinna pindalaühiku kohta), mis asuks adsorptses kihis adsorptsiooni puudumisel:

$$\Gamma = \frac{V_S(n_{MS} - n_{MV})}{S} = A - n_{MV} h, \quad (10.2)$$

kus

n_{MV} – adsorbaadi tasakaalu ruumiline kontsentratsioon;

S – faaside vahelise pinna pindala;

Adsorbaadi ülekülluse korral pinnasekihis ($n_{MV} \gg n_{MV}$) on suurused absoluutne adsorptsioon A ja pindliig Γ ligikaudu võrdsed.

12.2 Adsorptsioon faasidevahelisel piirpinnal

12.3 Iooniline adsorptsioon

Iooniline adsorptsioon on tugevate elektrolüütide adsorptsioon vesilahustest, kui ioonid valikuliselt adsorbeeruvad ioonidest või polaarsetest molekulidest koosnevale pinnale.

Fajans-Paneth empiirilisel määratud **reegel** ütleb, et adsorbendi tahkel pinnal adsorbeeruvad eelkõige need ioonid, mis:

- kuuluvad adsorbendi kristallvõre koostisesse;

- on võimalised edasi ehitama adsorbendi kristallvõret;
- on adsorbendi ioonidega isomorfsed.

Iooni adsorptsiooni võimele mõjuvad mitmed asjaolud:

1. Iooni laengu suurenemisega, suureneb ka tema võime adsorbeeruda;



2. Iooni raadiuse suurenemisega, suureneb ka tema võime adsorbeeruda;

Ühesuguse valentsusega ioonid adsorbeeriuvad seda paremini, mida suurem on tema raadius, sest raadiuse suurenemisega väheneb ka hüdratatsiooni aste (võime liituda veega). Kõrge hüdratatsiooni aste nõrgendab ioonide elektrostaatilist vastastikmõju, takistades adsorbeerumist.

Ioone, mis on asetatud adsorbeerimisvõime järgi, nimetatakse liotroopseteks ridadeks (Hofmeisteri read). $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$

3. Iooni polarisatsiooni võimega suureneb ka tema adsorptsiooni võime. Anioonide polariseerimisvõime on alati suurem, kui kationidel, seega adsorbeeruvad tahkel pinnal valdavalt anioonid.

See omab suurt tähtsust kolloidsete süsteemide stabiliseerimisel ja koaguleerimisel (dispersoidide kleepumine klompideks) elektrolüütidega. Looduses esineb tihti kaaliumi, baariumi, nikli, radioaktiivsete elementide jm ainete valikuline adsorptsioon.

Ioonilise adsorptsiooni kõige levinum liik on **ioonvahetus adsorptsioon**, see on protsess, kui lahuse ja sorbendi (ioonivahetaja) vahel toimub ioonivahetus. Ioonivahetaja ehk ioonit on kõrgmolekulaarne polüelektrolüüt, mis koosneb sünteetilisest lahustumatust karkassist, millele on poogitud happelise ($-SO_3$, $-COO$, $-PO_3$ jm) ja baasiseloomuga ($-NH$, $-NH_2$ jm) funktsionaalrühmad.

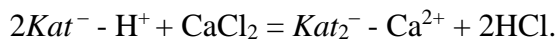
Ioonvahetus adsorptsiooni eripärad on:

1. Adsorptsioon on spetsiifiline, iga adsorbent (iooniit, ioonvaheti) vahetab teatud tüüpi ioone.
2. Ioonvahetus pole alati pööratav.
3. Kulgeb pikemaajaliselt kui molekulaarne adsorptsioon.
4. Võib muutuda keskkonna pH.

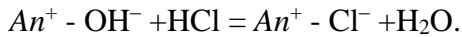
Ioonvahetus adsorptsioon leiab järgmist rakendust:

1. Vee demineraliseerimine (soolasest puhastamine). Protsessi käigus eemaldatakse veest $CaCl_2$, $MgCl_2$ jne. Protsess seisneb vee läbilaskmises läbi H^+ kujul kationidega ja OH^-

kujul anionidega täidetud kolonnide. Kationidel toimub Ca^{2+} ja Mg^{2+} ionide neeldumine ja asendamine H^+ ionidega järgmise skeemi järgi:

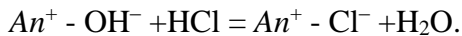
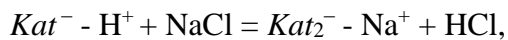


HCl-i sisaldava vee saabumisel teise kolonni toimub anioonidel rühma vahetus mille tulemusel eraldub kloor:

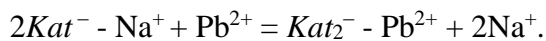


Kolonnist väljudes saadakse täielikult demineraliseeritud vee, mille kvaliteet ei jää alla destilleeritud veele.

2. Vee magestamine laevadel ja kosmosejaamades:



3. Reovee puhastamine ja raskemetallide eemaldamine (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}):



ISESEISVALT!

Leida vastused järgmistele küsimustele:

1. Mis on adsorptsioon ja millised on selle liigid?
2. Milles seisneb adsorptsiooni erinevused kemisorptsioonist?
3. Kuidas on võimalik leida adsorbendi eripindala?
4. Milles seisneb adsorptsiooni eripära poorsetel pindadel?
5. Milles seisneb adsorptsiooni eripära vedeliku gaasi piiril?
6. Milles seisneb pindaktiivsete ja pindinaktiivsete ainete olemus ja milles on nende erinevus? Too näiteid.
7. Mis asi on mitsell ja milliste ainete lahustes nad tekkivad?
8. Milles seisneb kolloidsete pindaktiivsete ainete pesev toime?
9. Milles seisneb ioonilise ja molekulaarse adsorptsiooni erinevus?
10. ~~Kuidas saab magestada (eemaldada NaCl) ja demineraliseerida (mitte destilleerides) vett ioonilise adsorptsiooni abil? (lisatud konspekti)~~