

I. KEEMILINE KINEETIKA JA TASAKAAL

A. Keemilise reaktsiooni kiirus

Keemiline kineetika on keemiaharu, mis uurib reaktsioonide kiirust ja mehhanismi. Reaktsiooni kiirust mõõdetakse reageeriva aine või reaktsiooni saaduse kontsentratsiooni muutusega ajaühikus. Kontsentratsiooni väljendatakse tavaliselt aine moolide arvuga kuupdetsimeetris ja aega sekundites; sel juhul on reaktsiooni kiiruse dimensioon $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Kui reageeriva aine kontsentratsioon ajamomentidel t_1 ja t_2 on vastavalt c_1 ja c_2 , avaldub reaktsiooni keskmine kiirus \bar{v} ajavahemikus $t_2 - t_1 = \Delta t$ järgmiselt:

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1)$$

Reaktsiooni lähteainete kontsentratsioon ajas väheneb ($\Delta c < 0$) ja saaduste kontsentratsioon kasvab ($\Delta c > 0$), seetõttu tuleb reaktsiooni kiiruse määramisel lähteainete järgi kasutada võrrandis miinusmärki, saaduse järgi määramisel aga plussmärki. Reaktsiooni tõeline kiirus antud ajahetkel on võrdne esimest järku tuletisega kontsentratsioonist aja järgi:

$$v = \pm \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

Keemilise reaktsiooni kiirus sõltub paljudest teguritest. Põhilisemad nendest on reageerivate ainete iseloom ja kontsentratsioon, rõhk (kui reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained), temperatuur, katalüsaatori juuresolek. Heterogeensete protsesside korral, kui reaktsioon toimub faasidevahelisel piirpinnal, sõltub reaktsiooni kiirus selle piirpinna suuruselt (seega ainete peenestatuse astmest) ja omadustest.

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). Näiteks reaktsiooni $aA + bB \rightarrow dD + gG$ kiirus avaldub järgmiselt:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (3)$$

kus k on reaktsiooni kiiruskonstant ja c_A ja c_B reageerivate ainete kontsentratsioonid. Reaktsiooni kiiruskonstant k on arvuliselt võrdne reaktsiooni kiirusega, kui reageerivate ainete kontsentratsioonide korrutis on võrdne ühega. Kiiruskonstant, erinevalt reaktsiooni kiirusest, ei sõltu reageerivate ainete kontsentratsioonist ja ajast. Heterogeensetes reaktsioonides, milles üheks reageerivaks aineks on tahke aine, sõltub reaktsiooni kiirus ainult gaasilises või vedelas faasis olevate ainete kontsentratsioonist, sest tahke aine kontsentratsioon on konstantne ega mõjuta reaktsiooni kiirust.

Reaktsiooni molekulaarsuseks nimetatakse reaktsiooni elementaaraktis osalevate osakeste arvu. Tuntakse mono-, bi- ja trimolekulaarseid reaktsioone.

Reageeriva aine kontsentratsiooni astmenäitajat reaktsiooni kineetilises võrrandis nimetatakse reaktsiooni järguks antud aine järgi. Liites kokku reaktsiooni järgud kõigi reageerivate ainete järgi, saadakse reaktsiooni üldine järk. Seega on reaktsiooni järk suurus, mis võrdub reageerivate ainete kontsentratsioonide astmenäitajate summaga reaktsiooni kineetilises võrrandis. Kui üks reageeriv aine on tugevas liias (näiteks H_2O

hüdrolüüsireaktsioonide korral lahjades vesilahustes), siis tema kontsentratsioon reaktsiooni vältel praktiliselt ei muutu ja reaktsiooni järk selle aine järgi on null. Reaktsioonid võivad olla esimest, teist ja kolmandat ning ka nullindat järku. Reaktsiooni järk võib olla ka murdarvuline.

Esimest järku reaktsioonide korral (näiteks $A \rightarrow B + D$) avaldub kiirus massitoimeseaduse järgi $v = k \cdot c$ ja kiiruskonstant k on arvutatav võrrandist

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_t} = \frac{2,3}{t} \log \frac{c_0}{c_t}, \quad (4)$$

milles c_0 on reageeriva aine kontsentratsioon ajamomendil $t = 0$ ja c_t - selle aine kontsentratsioon ajamomendil t . Kiiruskonstandi dimensioon esimest järku reaktsiooni korral on $1/t$ ja ta väärtus ei sõltu kontsentratsiooni mõõtühikute valikust.

Reaktsiooni järku saab kindlaks määrata, uurides kontsentratsiooni sõltuvust ajast. Esimest järku reaktsioonide korral on lineaarne sõltuvus kontsentratsiooni logaritmi ($\log c$) ja aja (t) vahel.

Temperatuuri tõustes keemiliste reaktsioonide kiirus kasvab. Kiiruse sõltuvust temperatuurist iseloomustab van't Hoffi reegel: temperatuuri tõstmisel 10° võrra kasvab reaktsiooni kiirus 2–4 korda. Matemaatiliselt väljendub see võrrandiga:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (5)$$

kus v_{t_1} ja v_{t_2} on reaktsiooni kiirused temperatuuridel t_1 ja t_2 ; γ – reaktsiooni temperatuuritegur, mis näitab, mitu korda kasvab reaktsiooni kiirus temperatuuri tõstmisel 10° võrra. Täpsemalt kirjeldab reaktsiooni kiiruse sõltuvust temperatuurist Arrheniuse võrrand:

$$\ln k = A - \frac{E}{RT}, \quad (6)$$

milles A on temperatuurist sõltumatu konstant ja E – reaktsiooni aktiveerimisenergia.

Reaktsiooni kiirusele võib avaldada olulist mõju katalüsaatori juuresolek. Katalüsaatori toimel kulgeb reaktsioon teist teed, kus aktiveerimisenergia on madalam ning seetõttu reaktsiooni kiirus kasvab. Reaktsiooni lõpuks taastub katalüsaator esialgses hulgas ja esialgse koostisega. Reaktsiooni kiirust vähendavaid aineid (negatiivseid katalüsaatoreid) nimetatakse inhibiitoriteks.

B. Keemiline tasakaal

Keemilisi reaktsioone võib jaotada pöörduvateks ja pöördumatuteks. Pöörduvad reaktsioonid kulgevad samaaegselt kahes vastupidises suunas, pöördumatud kulgevad ühes suunas praktiliselt lõpuni. Keemiline tasakaal on süsteemi niisugune olek, kus pärisuunalise reaktsiooni kiirus on võrdne vastassuunalise reaktsiooni kiirusega. Pöörduva reaktsiooni $A + B \rightleftharpoons D + E$ korral avalduvad päri- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiirused vastavalt massitoimeseadusele järgmiselt:

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1 \cdot c_A \cdot c_B, \\ v_2 &= k_2 \cdot c_D \cdot c_E. \end{aligned}$$

Tasakaalu püstitumisel süsteemis $v_1 = v_2$, järelikult

$k_1 \cdot c_A \cdot c_B = k_2 \cdot c_D \cdot c_E$, ja seega:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_D \cdot c_E}{c_A \cdot c_B}$$

Tähistame reaktsioonist osavõtvate ainete tasakaalukontsentratsioonid vastavalt [A], [B], [D] ja [E] ning seega:

$$K = \frac{[D] \cdot [E]}{[A] \cdot [B]}, \text{ milles } K = \frac{k_1}{k_2}$$

Suurust K nimetatakse reaktsiooni tasakaalukonstandiks. Viimane sõltub temperatuurist ja reageerivate ainete iseloomust, kuid ei sõltu reaktsioonist osavõtvate ainete kontsentratsioonist. Tasakaalukonstant näitab päri- ja vastassuunaliste reaktsioonide kiiruskonstantide suhet.

Keemilist tasakaalu on võimalik välitingimuste (rõhu, temperatuuri, ainete kontsentratsiooni) muutmiselega nihutada päri- või vastassuunas. Keemilise tasakaalu nihkumist kirjeldab Le Chatelier' printsiip: kui muuta ühte neist tingimustest, mille korral süsteem on keemilises tasakaalus, nihkub tasakaal selle reaktsiooni suunas, mis vähendab tekitatud muutust.

Vastavalt Le Chatelier' printsiibile:

- temperatuuri tõstmisel nihkub tasakaal endotermilise reaktsiooni suunas, temperatuuri alandamisel – eksotermilise reaktsiooni suunas;
- rõhu tõstmisel nihkub tasakaal gaasiliste ainete moolide arvu (st. ruumala) vähenemise suunas, rõhu alandamisel vastupidi;
- reaktsioonis osaleva aine lisamisel nihkub tasakaal selle aine kontsentratsiooni vähenemise suunas, aine eemaldamisel tema tekke suunas.

II. LAHUSED

A. Põhimõisted ja kontsentratsiooni väljendusviisid

Lahusteks nimetatakse homogeenseid ühefaasilisi süsteeme, mis tekivad kahe või enama aine segunemisel. Komponenti, mille agregaatolek lahustumisprotsessis ei muutu, nimetatakse lahustiks. Kui mõlemad komponendid on ühes ja samas agregaatolekus, loetakse tavaliselt lahustiks liias olev suurema kontsentratsiooniga komponent.

Lahustumisprotsess on mehhaanilise segunemise ja keemilise reaktsiooni vahepealne, tal on mõlemaga ühiseid jooni. Ühelt poolt pole lahuse komponentidel kindlaid stöhhiomeetrilisi vahekordi, lahuse kontsentratsiooni võib muuta pidevalt (kuni küllastuskontsentratsioonini) – see lähendab neid mehhaanilistele segudele. Teiselt poolt (analoogiliselt keemilise reaktsiooniga) esineb lahustumisel tavaliselt soojusefekt ja ruumalaepekt ning võib esineda ka värvuse muutus. Lahustunud aine osakesed on seotud neid ümbritsevate lahusti molekulidega, moodustades suhteliselt ebapüsivaid muutuva koostisega ühendeid – solvaate (vesilahuste korral hüdraate). Vee molekulid on lahustunud aine osakestega mõnel juhul seotud nii tugevasti, et aine kristallumisel lahusest jääb vesi kristallide koostisse, moodustades kristallhüdraate (nt. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Kui lahusesse viidud väike kogus lahustatavat ainet selles veel lahustub, on tegemist küllastumata lahusega. Küllastunud lahus sisaldab ainet antud tingimuste jaoks maksimaalses hulgas. Küllastunud lahuse kontsentratsioon määrab seega aine lahustuvuse antud tingimustes. Lahustuvust väljendatakse tavaliselt lahustunud aine massiga 100 massiosa lahusti (või ka lahuse) kohta. Eritingimustes võib 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.

Tähtsamad kontsentratsiooni väljendusviisid:

1. Massimurd – lahustunud aine massi ja kogu lahuse massi suhe. Kui seda suhet väljendada protsentides, saame massiprotsendi (tähistatakse $P(\%)$). Massiprotsent näitab seega lahustunud aine kogust massiühikutes 100-s lahuse massiühikus.

$$P(\%) = \frac{m_{\text{lahustunud aine}}}{m_{\text{lahus}}} * 100\%$$

2. Molaarne kontsentratsioon (c , $c(M)$ või c_M) – lahustunud aine hulk moolides ühes kuupdetsimeetris (liitris) lahuses.

$$c = \frac{n}{V}$$

3. Molaalne kontsentratsioon (m , $c(m)$ või c_m) – lahustunud aine hulk moolides ühes kilogrammis lahustis.

$$c(m) = \frac{n}{m_{\text{lahusti}}}$$

4. Moolimurd (X) – lahustunud aine moolide arvu ja kogu lahuse (st. lahusti ja lahustunud aine) moolide arvu suhe. Kui seda suhet väljendada protsentides, saame mooliprotsendi.

$$X = \frac{n}{n + n_{\text{lahusti}}}$$

B. Lahustumisprotsess ja lahuste omadused

Lahustumisprotsessi võib vaadelda koosnevana kahest osast. Ühelt poolt toimub lahustumise käigus olemasolevate keemiliste sidemete lõhkumine. See protsess on endotermiline, vastav entalpiamuut $\Delta H_1 > 0$. Teiselt poolt esineb vastastikune keemiline toime lahustunud aine ja lahusti osakeste vahel (solvatatsioon). See protsess on eksotermiline, $\Delta H_2 < 0$. Üldine entalpiamuut lahustumisel on määratud nende efektide algebralise summaga:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Tahkete kristalsete ainete korral, kus on enamasti ülekaalus kristallivõre lõhkumiseks kuluv energia ΔH_1 , on lahustumine endotermiline protsess ($\Delta H > 0$). Gaaside lahustumisel on aga ülekaalus solvatatsioonil vabanev energia ΔH_2 , seega on lahustumine eksotermiline ($\Delta H < 0$).

Vastavalt Le Chatelier' printsiibile nihkub temperatuuri tõstmisel tasakaal endotermilise protsessi suunas. Seega enamiku kristalsete ainete lahustuvus temperatuuri tõstmisel kasvab, gaaside lahustuvus aga väheneb. Seejuures sõltub lahustuvus temperatuurist seda enam, mida suurem on ΔH arvuline väärtus.

Lähedaste omadustega vedelikud lahustuvad teineteises tavaliselt piiramatult, st. segunevad teineteisega igas vahekorras (nt. vesi–etanol). Enamasti esineb aga vedelike korral piiratud lahustuvus – saadakse kaks teineteisega mittesegunevat erineva koostisega lahusekihti, kusjuures kumbki lahus on teise komponendi suhtes küllastunud. Temperatuuri tõstmisel vastastikune lahustuvus tavaliselt kasvab, kuni muutub piiramatuks.

Kui lahustada mingit ainet süsteemis, mis koosneb kahest mittesegunevast vedelikust (nt. vesi–eeter), on selle aine jaotumine vedelike vahel määratud jaotusseadusega: lahustunud aine kontsentratsioonide suhe kahes tasakaalus olevas lahuses on antud temperatuuril püsiv suurus, mis ei sõltu lahustunud aine üldhulgast. Matemaatiliselt väljendub jaotusseadus:

$$K = \frac{c_1}{c_2}, \quad (7)$$

kus c_1 ja c_2 on lahustunud aine kontsentratsioonid kummaski vedelikukihis, K – jaotustegur.

Mittelenduva aine lahuse küllastunud auru rõhk on alati madalam kui puhta lahusti küllastunud auru rõhk samal temperatuuril. Vastavalt Raoult'i seadusele on mitteelektrolüütide lahjendatud lahuste aururõhu suhteline langus võrdne lahustunud aine moolimurruga lahuses:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{\Delta p}{p^\circ} = X_2, \quad (8)$$

kus p° on puhta lahusti aururõhk, p – lahuse aururõhk ja X_2 – lahustunud aine moolimurd.

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

milles n_1 on lahusti moolide arv, n_2 – lahustunud aine moolide arv.

Elektrolüütide lahustes on osakeste arv elektrolüütilise dissotsiatsiooni tõttu suurem. Dissotsiatsioonimäär α näitab, missugune osa lahustunud molekulidest on dissotsieerunud. Dissotsiatsioonist tingitud osakeste arvu kasvu arvestab van't Hoffi koefitsient e isotoonilisustegur i . i ja α vahel kehtib seos:

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (9)$$

kus v on elektrolüüdi valemile vastav ioonide arv. Mitteelektrolüütide lahustes $i = 1$, elektrolüütide lahustes $i > 1$ ja täieliku dissotsiatsiooni korral, kui $\alpha = 1$, $i = v$.

Elektrolüütide lahustes on aururõhu suhteline langus arvutatav järgmise seose abil:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{i \cdot n_2}{n_1 + i \cdot n_2}. \quad (10)$$

Lahused keevad alati kõrgemal ja külmuvad madalamal temperatuuril kui puhas lahusti. Lahuste keemistemperatuuri tõus ΔT_e ja külmumistemperatuuri langus ΔT_k on võrdelises sõltuvuses lahustunud aine molaalsest kontsentratsioonist:

$$\begin{aligned}\Delta T_e &= iK_e c_m, \\ \Delta T_k &= iK_k c_m,\end{aligned}\tag{11}$$

kus c_m on molaalne kontsentratsioon, i – isotoonilisustegur, K_e – lahusti ebullioskoopiline konstant, K_k – lahusti krüoskoopiline konstant. K_e ja K_k on lahustile iseloomulikud konstandid, mis ei sõltu lahustunud aine iseloomust.

Lahusti ühesuunalist difusiooni läbi poolläbilaskva membraani (kile) lahustist lahusesse (või madalama kontsentratsiooniga lahusest kõrgema kontsentratsiooniga lahusesse) nimetatakse osmoosiks. Minimaalset rõhku, mida tuleks rakendada lahusele osmoosi vältimiseks, nimetatakse osmootseks rõhuks. Vastavalt van't Hoffi seadusele on osmootne rõhk π võrdeline lahustunud aine molaarse kontsentratsiooniga:

$$\pi = icRT,\tag{12}$$

kus c on molaarne kontsentratsioon, T – absoluutne temperatuur, R – universaalne gaasikonstant. Rahvusvahelises ühikute süsteemis (SI) $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ või $R = 8314 \text{ Pa}\cdot\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$. Praktikas kasutatakse sageli ka väärtust $R = 0,082 \text{ dm}^3\cdot\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$.

Lahuseid, mille osmootsed rõhud samal temperatuuril on võrdsed, nimetatakse isotoonilisteks lahusteks.

III. TASAKAALUD ELEKTROLÜÜTIDE LAHUSTES

A. Nõrgad ja tugevad elektrolüüdid.

Elektrolüüdid on ioonilise või polaarse kovalentse sidemega ühendid, mis lahustumisel polaarsetes lahustites või sulamisel jagunevad ioonideks. Ainete ioonideks jagunemise protsessi nimetatakse elektrolüütiliseks dissotsiatsiooniks.

Dissotsiatsiooni üheks kvantitatiivseks iseloomustajaks on dissotsiatsioonimäär. Viimane näitab ioonideks dissotsieerunud molekulide ja lahustunud molekulide koguarvu suhet ja teda tähistatakse α -ga. α võib omada väärtusi nullist üheni. Täieliku dissotsiatsiooni korral $\alpha = 1$ (100%). Dissotsiatsioonimäär sõltub elektrolüüdi ja lahusti iseloomust, lahuse kontsentratsioonist, temperatuurist, samanimeliste ionide olemasolust lahuses.

Dissotsiatsioonimäära väärtuse alusel jaotatakse elektrolüüdid nõrkadeks ja tugevateks. Nõrgad elektrolüüdid on nõrgad happed (näiteks: H_2S , HNO_2 , HCN , HCOOH , CH_3COOH) ja nõrgad alused (näiteks $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CH_3NH_2). Tugevad elektrolüüdid on enamik sooli, tugevad happed (näiteks HCl , H_2SO_4 , HNO_3) ja tugevad alused (näiteks KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Nõrgad elektrolüüdid on lahustes osaliselt ioonide, osaliselt molekulidena. Nõrkade elektrolüütide dissotsiatsioon on pöörduv protsess:



Elektrolüütilise dissotsiatsiooni tasakaalukonstant K avaldub järgmiselt:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

kus $[H^+]$ ja $[A^-]$ on ionide ja $[HA]$ dissotsieerumata molekulide molaarsed kontsentratsioonid.

K iseloomustab elektrolüüdi tugevust. Mida väiksem on K väärtus, s.o. mida vähem on lahuses ioone molekulidega võrreldes, seda nõrgema elektrolüüdiga on tegemist. K sõltub elektrolüüdi iseloomust, temperatuurist. Erinevalt dissotsiatsiooniamäärast ei sõltu K elektrolüüdi kontsentratsioonist. Kui elektrolüüdi HA algkontsentratsioon tähistada c , siis $[H^+] = [A^-] = \alpha c$ ja $[HA] = (1-\alpha)c$. Asendades vastavad kontsentratsioonid dissotsiatsioonikonstandi avaldisse, saame

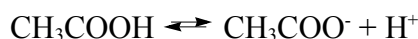
$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c. \quad (13)$$

Viimane võrrand on Ostwaldi lahjendusseaduse matemaatiline avaldis. Väikestel α väärtustel $1-\alpha \approx 1$ ja $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$. Siit nähtub, et lahuse lahjendamisel elektrolüüdi dissotsiatsioonimäär kasvab.

Mõningate hapete ja aluste dissotsiatsioonikonstandid vesilahustes 25 °C juures

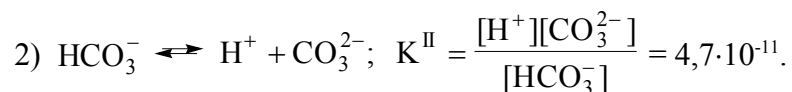
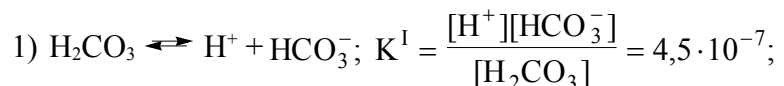
Elektrolüüt	Dissotsiatsioonikonstant		
	K^I	K^{II}	K^{III}
Divesiniksulfiidhape H_2S	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-14}$	
Etaanhape CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$		
Fosforhape H_3PO_4	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
Hüpokloorishape $HClO$	$5,01 \cdot 10^{-8}$		
Lämmastikushape HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$		
Metaanhape $HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$		
Süsihape H_2CO_3	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	
Vesiniktsüaniidhape HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$		
Väävlishape H_2SO_3	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	
Ammoniaakhüdraat $NH_3 \cdot H_2O$	$1,79 \cdot 10^{-5}$		

Samanimeliste ionide olemasolu korral lahuses väheneb dissotsiatsioonimäär vastavalt Le Chatelier' printsiibile. Viies näiteks etaanhappelahusesse naatriumetanaati, suureneb CH_3COO^- -ioonide kontsentratsioon ja tasakaal



nihkub molekulide tekke suunas. Seoses sellega väheneb etaanhappe dissotsiatsioonimäär.

Mitmeprootonilised happed ja mitmehüdroksiidsed alused dissotsieeruvad astmeliselt. Süsihape dissotsiatsioonil vesilahuses on järgmised tasakaalud:



Nõrga elektrolüüdi dissotsiatsiooniprotsess piirdub praktiliselt esimese astmega. Astmelisest dissotsiatsioonist on tingitud ka vesinik- ja hüdroksiidsoolade olemasolu, nt. NaHCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$.

Tugevad elektrolüüdid on vesilahuses täielikult dissotsieerunud. Kuna ioone on lahuses palju, on ionide vahel esinev elektrostaatiline toime takistuseks ionide liikuvusele, elektrolüüdi näiv dissotsiatsioonimäär $\alpha < 1$. Ioonidevahelise vastastikuse toime kvantitatiivseks hindamiseks on kasutusele võetud aktiivsuse mõiste. Aktiivsus on efektiivne molaarne kontsentratsioon, mis määrab lahuste omadused (elektrijuhtivuse, osmootse rõhu jne). Aktiivsuse ja kontsentratsiooni vahel kehtib järgmine seos:

$$a = \gamma \cdot c, \quad (14)$$

kus γ on aktiivsustegur. Tavaliselt on γ väärtus ühest väiksem, väga lahjades lahustes läheneb γ väärtus ühele.

B. Vee ionkorrutis. Hapete ja aluste lahuste pH

Paljude keemiliste, füüsikalise-keemiliste ja biokeemiliste protsesside kulgemisel on oluline keskkonna happelisus, s.o. H^+ -ioonide kontsentratsioon lahuses.

Vesi väga nõrga elektrolüüdina dissotsieerub vähesel määral ioonideks:



Vesilahuses

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w, \quad (15)$$

kus K_w on vee ionkorrutis. K_w arvuline väärtus sõltub temperatuurist, kusjuures temperatuuril 25°C $K_w = 10^{-14}$. Puhtas vees: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7} \text{ M}$.

Happelisuse iseloomustamiseks vesilahustes kasutatakse pH mõistet:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (16)$$

Lahjades lahustes, kus $\gamma \approx 1$ ja $a \approx c$, $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Puhtas vees on $\text{pH} = 7$ ja ka $\text{pOH} = 7$.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Lahused, mille $\text{pH} < 7$, on happelised, ja lahused, mille $\text{pH} > 7$, on aluselised. pH-d kasutatakse happelisuse iseloomustamiseks vahemikus 0 – 14, s.o. happelahusest, kus $a_{\text{H}^+} = 1$, kuni leeliselahuseni, kus $a_{\text{OH}^-} = 1 \text{ mol/dm}^3$.

C. Puhverlahused

Puhverlahusteks nimetatakse lahuseid, mis koosnevad nõrga happe (või aluse) ja tema soola lahustest ning millel on võime säilitada oma pH-d teatud ulatuses nii lahjendamisel kui ka mõõduka hulga tugeva happe (aluse) lisamisel. pH arvutamiseks etanaatpuhveris ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$) lähtutakse CH_3COOH tasakaalukonstandi avaldisest:

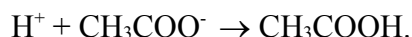
$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

CH_3COOH on nõrga elektrolüüdina vähe dissotsieerunud. Samanimelise iooniga tugeva elektrolüüdi CH_3COONa juuresolek tõrjub happe dissotsiatsiooni veelgi tagasi ja nii võib dissotsieerumata happe kontsentratsiooni $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ võtta võrdseks happe üldkontsentratsiooniga c_h ja $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ kontsentratsiooni soola üldkontsentratsiooniga c_s . Eelmine avaldis omandab kuju

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot c_s}{c_h} \quad \text{ja} \quad [\text{H}^+] = K \cdot \frac{c_h}{c_s}, \quad \text{millest}$$

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{c_h}{c_s}, \quad \text{kus} \quad \text{pK} = -\log K. \quad (17)$$

Seega sõltub puhverlahuse pH nõrga happe ja tema soola kontsentratsioonide suhtest. Lahuse lahjendamisel vähenevad nii happe kui soola kontsentratsioon, seetõttu lahuse pH ei muutu. Tugeva happe lisamisel seovad soola dissotsiatsioonil tekkinud CH_3COO^- -ioonid lisatud H^+ -ioonid vastavalt võrrandile



Tugeva aluse lisamisel reageerivad aluse OH^- -ioonid lahuses olevate happe H^+ -ioonidega



Vastavalt H^+ -ioonide kontsentratsiooni vähenemisele lahuses nihkub CH_3COOH tasakaal dissotsiatsiooni tugevnemise suunas. Seega jääb mõlemal juhul pH praktiliselt muutumatuks. Sellist puhverlahuse omadust nimetatakse puhverduisvõimeks, mida kvantitatiivselt iseloomustab puhvermahtuvus (β). Viimase all mõistetakse tugeva happe (aluse) moolide hulka (Δn), mida tuleb lisada ühele kuupdetsimeetrile puhverlahusele tema pH muutmiseks ühe ühiku võrra:

$$\beta = \frac{\Delta n}{\Delta \text{pH}}. \quad (18)$$

D. Tasakaal tugeva elektrolüüdi sademe ja küllastunud lahuse vahel

Vähelahustuvate ühendite puhul on lahuses tegemist heterogeense tasakaaluga. Näiteks BaSO_4 küllastunud lahuses on tasakaal:



Vähelahustuva elektrolüüdi küllastunud lahuses on ionide kontsentratsioonide korrutis antud temperatuuril jääv suurus ja seda nimetatakse lahustuvuskorrutiseks (K_L või L). Temperatuuril 25 °C

$$K_L = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} (\text{mol})^2/(\text{dm}^3)^2.$$

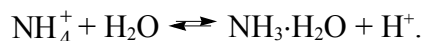
Kui BaSO_4 küllastunud lahusele lisada samanimelise iooniga hästilahustuvat tugevat elektrolüüti (näiteks BaCl_2 -lahust), siis $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] > K_L$ ja BaSO_4 sadeneb välja seni, kuni lahuses $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_L$. Lahuse lahjendamisel $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] < K_L$, osa BaSO_4 sademest lahustub, kuni ionide kontsentratsioonide korrutis saab võrdseks lahustuvuskorrutise väärtusega. Teades lahustuvuskorrutise väärtust, võib arvutada elektrolüüdi lahustuvuse (S).

IV. SOOLADE HÜDROLÜÜS

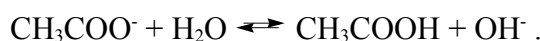
Hüdrolüüsiks nimetatakse lahustunud aine ja vee (lahusti) vahelist reaktsiooni, milles tekivad vähedissotsieeruvad või raskesti lahustuvad ühendid. Anorgaanilistest ühenditest alluvad hüdrolüüsile põhiliselt mitmesugused soolad (nt. FeCl_3 , Na_2CO_3) ja happelised halogeniidid (nt. PCl_3 , SiCl_4).

Soolade hüdrolüüs on neutralisatsioonireaktsiooni pöördreaktsioon, mis toimub soola ionide ja nende hüdraatkattesse kuuluvate vee molekulide vahel. Mida suurem on iooni laeng ja mida väiksemad tema mõõtmed, seda tugevam on iooni polariseeriv toime vee molekulidele ja järelikult seda tugevamini sool hüdrolüüsib.

Tugeva aluse ja tugeva happe vaheline neutralisatsioonireaktsioon ei ole pöörduv, vaid kulgeb lõpuni ja tekkinud sool ei allu hüdrolüüsile (nt. NaCl , K_2SO_4). Kui hape või alus on nõrk (eriti aga, kui mõlemad on nõrgad), muutub nende neutralisatsioonireaktsioon pöörduvaks ja tekkinud sool teatud määral hüdrolüüsib. Nõrga aluse soola hüdrolüüsil tekib nõrk, s.o. vähedissotsieeruv alus ja keskkond muutub happeliseks:



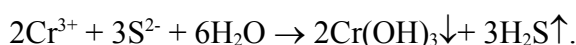
Nõrga happe soola hüdrolüüsil tekib nõrk hape ja keskkond muutub aluseliseks:



Tavaliselt on hüdrolüüsi tasakaal nihutatud lähteainete suunas (st. toimub vähesel määral), sest H_2O on tunduvalt nõrgem elektrolüüt kui hüdrolüüsil tekkiv nõrk alus või hape (nt. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ või CH_3COOH). Tugevamini hüdrolüüsuvad soolad, mis on tekkinud nii nõrga happe kui nõrga aluse vahelisel reaktsioonil:

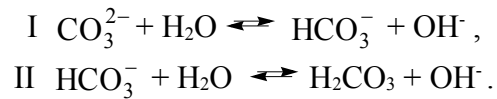


Kui nõrga aluse ja nõrga happe soola hüdrolüüsil tekivad raskestilahustuvad ja kergestilenduvad ühendid, on hüdrolüüs mittepöörduv ja sool (nt. Cr_2S_3) laguneb vesilahuses täielikult:



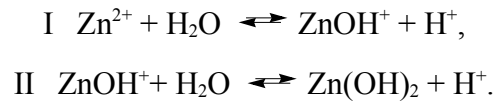
Mitmelaenguliste ionide korral on hüdrolüüs astmeline.

Aniooni hüdrolüüs:



H_2CO_3 on tunduvalt tugevam hape kui HCO_3^- ($K_h^{\text{I}} \gg K_h^{\text{II}}$), seetõttu piirdub hüdrolüüs põhiliselt I astmega ja II astet võib praktiliselt mitte arvestada.

Katiooni hüdrolüüs:



Analoogiliselt eelmise näitega toimub ka Zn^{2+} ionide hüdrolüüs põhiliselt I astmes.

Kuna hüdrolüüs on enamasti pöörduv protsess, on tema tasakaalu võimalik nihutada. Lahuse lahjendamisel ja temperatuuri tõstmisel hüdrolüüs tugevneb. Reaktsioonil tekkiva tugeva happe või aluse lisamisel on võimalik hüdrolüüsi tagasi tõrjuda (nt. FeCl_3 -lahusele lisatakse hüdrolüüsi vähendamiseks HCl -lahust).

Hüdrolüüsiprotsessi ulatust iseloomustab hüdrolüüsimaar β :

$$\beta = \frac{\text{hüdrolüüsunud soola kontsentratsioon}}{\text{soola üldkontsentratsioon}} .$$