

VI. KEEMILISE REAKTSIOONI KIIRUS JA TASAKAAL RAUDVARA

6.1 Reaktsioonitüübid. Energia keemilises reaktsioonis

- ühinemisreaktsioon
 - $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgO}$
- lagunemisreaktsioon
 - $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- asendusreaktsioon
 - $2 \text{Na} + 2 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{H}_2$
- vahetusreaktsioon
 - $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- **eksotermiline reaktsioon**
 - energia eraldub, $\Delta H < 0$
 - tavaliselt ühinemisreaktsioonid: nt $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgO}$, raua roostetamine, vesiniku põlemine
- **endotermiline reaktsioon**
 - energia neeldub, $\Delta H > 0$
 - tavaliselt lagunemisreaktsioonid, nt lubja põletamine $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

6.2 Keemilise reaktsiooni kiirus ja selle mõjutegurid

Keemilise reaktsiooni kiirus näitab ajaühikus ruumalaühiku kohta tekkinud saadusainete või reageerinud lähteainete ainehulka.

See tähendab, keemilise reaktsiooni kiirus näitab seda, kui kiiresti kasvab saadusainete kontsentratsioon ja kahaneb lähteainete kontsentratsioon.

Et toimuks reaktsioon, peavad vastavad aineosakesed piisava energiarikkusega kokku pörkama: nii kujunevad ümber keemilised sidemed.

Reaktsiooni **kiiruse kasvu** põhjustavad seega järgmised tegurid:

- temperatuuri tõstmine – aineosakeste ja seega nende kokkupõrgete energiarikkus kasvab;
- segamine – kokkupõrgete tõenäosus suureneb
- kontsentreerimine – aineosakeste hulk ruumalaühikus suureneb, nende kokkupõrked on tõenäolisemad juhtuma;
- tahke aine peenestusastme suurendamine – suureneb pind, millel võivad toimuda kokkupõrked;
- gaaside puhul rõhu suurendamine – suureneb gaasi kontsentratsioon;

Katalüsaator muudab reaktsiooni kiirust, osaledes aktiivse vaheühendi moodustamisel, aga eraldub reaktsiooni lõpus algses koguses. Inimorganismis katalüüsivad biokeemilisi reaktsioone ensüümid. Negatiivsed katalüsaatorid ehk reaktsiooni aeglustajad (nt korrosiooni aeglustamiseks) on inhibiitorid.

6.3 Pöörduvad ja pöördumatud reaktsioonid

Eristatakse pöördumatuid ja pöörduvaid reaktsioone.

Pöördumatud reaktsioonid kulgevad ühes suunas ja lõpuni.

Magneesiumi põlemisel $2 \text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgO}$ kulgeb reaktsioon lõpuni valge magneesiumoksiidi tekkeni.

Reaktsioonis $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ kulgeb reaktsioon lõpuni, sest tekib väga nõrk elektrolüüt vesi. (NaCl ja H_2O aga ei reageeri omavahel kunagi tagasi NaOH-ks ja HCl-ks.)

Pöörduvad reaktsioonid, seevastu, toimuvad mõlemas suunas ja ei kulge lõpuni.

Nii võib suletud anumas lagundada kuumutamisel kaltsiumkarbonaati $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, ent moodustunud kaltsiumoksiid ja süsihappegaas võivad aluselise ja happelise oksiidina tagasi soolaks reageerida. (Reaktsioon muidugi ei ole pöörduv avatud anumas, sest siis läheb gaasiline CO_2 jalga ega saa astuda CaO-ga uuest reaktsiooni!)

Pöörduv reaktsioon on näiteks ka $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{SO}_3$, kus leiab samaaegselt aset nii SO_3 teke kui lagunemine.

6.4 Keemilise reaktsiooni tasakaal

Mõtiskleme tasakaalu olemusest ammoniaagi saamise alusel: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$

Kui paneme reageerima lämmastiku ja vesiniku, hakkab tasapisi tekkima ammoniaaki. Alguses on ühinemisreaktsioon kiire, sest vesinikku ja lämmastikku on võrdlemisi palju, ent see aeglustub tasapisi, kui võrd lähteainete kontsentratsioon reaktsiooni kulgemisel väheneb;

Niipea, kui ammoniaak on hakanud tekkima, hakkab see ka tasapisi lagunema. Alguses on see lagunemisreaktsioon aeglane, aga mida rohkem on ammoniaaki tekkinud (mida suurem on tema kontsentratsioon), seda kiiremini ta laguneb;

Ühel hetkel muutuvad aeglustuva ühinemisreaktsiooni ja kiireneva lagunemisreaktsiooni kiirused võrdseks – saabub keemiline tasakaal. Ammoniaaki laguneb täpselt sama palju, kui teda tekib juurde. ☺

Tasakaalumoment saabub siis, kui **päri- ja vastassuunalise reaktsiooni kiirus muutuvad võrdseteks**. See tasakaal on **dünaamiline**: pidevalt toimuvad mõlemasuunalised protsessid!

6.5 Keemilise reaktsiooni tasakaalu mõjutamine. Le Chatelier' printsiip

Keemilise reaktsiooni tasakaalu (st tasakaalu saabumise punkti reaktsiooni ulatuse suhtes) on võimalik nihutada. See on tööstuses rakenduslikult oluline, et tõsta reaktsiooni saagist. Tasakaalu nihutame vastavalt **le Chatelier' printsiibile**: pöörduva protsessi tasakaal nihkub alati vastassuunas tekitatud muutusele, soov on säilitada tasakaaluolekut.

Järeldused sellest printsiibist:

- Lähteainete **kontsentratsiooni** suurendamisel saaduste tekke suunas
Kui kasvatatakse lähteainete kontsentratsiooni, siis süsteem kahandab seda neid ära reageerima pannes.
- Lähteainete **kontsentratsiooni** vähendamisel lähteainete tekke suunas
Kui kahandatakse lähteainete kontsentratsiooni, siis süsteem kasvatab seda saadusi lagundades.
- **Temperatuuri tõstmisel** endotermilise reaktsiooni suunas
Kui väljast antakse energiat juurde, siis süsteem üritab vaba energia hulka vähendada seda endasse neelates.
- **Temperatuuri alandamisel** eksotermilise reaktsiooni suunas
Kui väljast võetakse antakse energiat ära, siis süsteem üritab seda tagasi juurde anda, eraldades energiat.
- **Rõhu tõstmisel** väiksema gaasi moolide arvu suunas
Kui väljast tõstetakse rõhku, vähendab süsteem enda rõhku (võtab väiksema ruumala).
- **Rõhu vähendamisel** suurema gaasi moolide arvu suunas
Kui väljast alandatakse rõhku, suurendab süsteem enda rõhku (võtab suurema ruumala).

Tahke aine kontsentratsioon, peenestuste, segamine või katalüsaatori kasutamine mõjutavad vaid reaktsiooni kiirust, mitte aga tasakaalu!

6.6 Sissejuhatus elektrokeemiasse

Mõned üldised kokkulepped:

- Elektrodid on põhimõtteliselt laenguga plaadikesed/pulgakesed
- **Anoodil** toimub alati **oksüdeerumine** ehk elektronide loovutamine
- **Katoodil** toimub alati **redutseerumine** ehk elektronide liitmine

6.7 Elektrolüüs

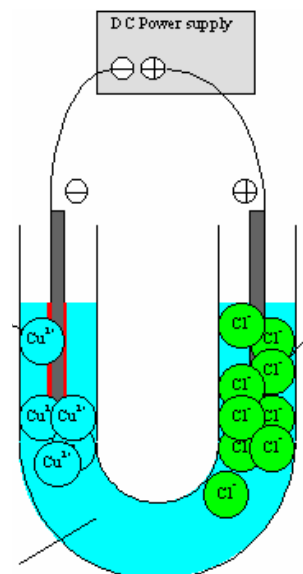
Elektrolüüs on redoksreaktsioon, mis toimub elektrolüüdi lahuses või sulas elektrolüüdis elektrodide pinnal. See reaktsioon toimub elektrivoolu toimel, selles muundub elektrienergia keemiliseks energiaks!

Võtame näiteks vask(II)kloriidi CuCl_2 vesilahuse. Et vask(II)kloriid on sool (tugev elektrolüüt), esinevad tema vesilahuses vee molekulide kõrval vask(II)ioonid ja kloriidioonid.

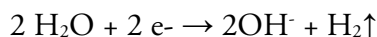
Kui juhtida vesilahusest läbi elektrivoolu, siis:

Katioonid (+) liiguvad **negatiivse laengu** ehk elektronide liiaga katoodile (-): seal nad **liidavad puuduolevad elektronid** ehk **redutseeruvad** (nagu katoodil ikka!): $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu} \downarrow$

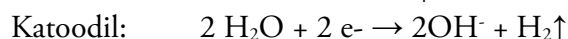
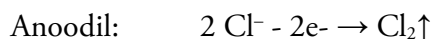
Anioonid (-) liiguvad **elektronide defitsiidiga anoodile** (+): seal nad **loovutavad liigsed elektronid** ehk **oksüdeeruvad** (nagu anoodil ikka!): $2 \text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow$
Summaarselt toimub reaktsioon: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$



Aktiivsete metallide soolalahuste elektrolüüsil liiguvad küll katioonid negatiivselt laetud katoodi poole, ent nad ei hakka seal elektrone liitma ehk **redutseeruma**. Seda teeb **hoopis vesi**.



Keedusoola vesilahuse elektrolüüsil:



Elektrolüüsi kasutatakse:

- aktiivsete metallide tootmiseks, nt Na saadakse sula NaCl elektrolüüsil ja Al saadakse sulatatud Al_2O_3 elektrolüüsil
- toormetallide puhastamine
- keemiatööstuse toorainete saamiseks, nt NaCl vesilahuse elektrolüüsil saadakse vesinikku, kloori ja naatriumhüdrosiidi:

6.9 Korrosioon

Korrosioon on metallide hävimine ümbritseva keskkonna toimel. Metall on redutseerija rollis: loovutab elektrone ja oksüdeerub oksüdeerija toimel.

Eristatakse:

- **Keemiline korrosioon**
 - otsene reaktsioon oksüdeerijaga;
 - kuivades gaasides kõrgel temperatuuril
 - nt rauatagi Fe_3O_4 teke raua pinnal kuivas õhuhapnikus kõrgel temperatuuril
- **Elektrokeemiline korrosioon**
 - toimub metalli pinnal olevad elektrolüüdikihis;
 - neutraalses keskkonnas on oksüdeerija õhuhapnik O_2 , happelises keskkonnas on oksüdeerija vesinikioon H^+
 - nt raua roostetamine: $4 \text{Fe} + 3 \text{O}_2 + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (hüdraatunud oksiid või osaliselt vett kaotanud hüdroksiid, põhimõtteliselt FeOOH)

Raua roostetamist soodustavad tegurid

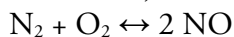
- kontakt vähemaktiivsema lisandiga (Cu, Sn, süsinik...), päris puhas raud roostetab kehvasti
- kõrgem temperatuur
- erinevad katalüsaatorid (sh kloriidioonid sooladest)
- keskkonna happelisus (happevihmad)

Korrosioonikaitse võimalused

- Metalli isolatsioon:
 - värvimine, lakkimine, õlitamine,
 - vastupidavama metalli kihiga katmine
- Elektrokeemiline kaitse – protektorkaitse:
 - metalli külge pannakse aktiivsema metalli tükk (Fe korral nt Zn või Mg),
 - mis hakkab oksüdeeruma põhimetalli asemel
- Korrosiooniinhibiitori kasutamine
 - keemiline aeglustaja, negatiivne katalüsaator
- Erisulamite kasutamine
 - roostevaba teras sisaldab lisandina kroomi

Näiteülesanded – vaata kindlasti läbi!

1. Kuidas mõjutavad allpool loetletud tegurid gaaside vahel kulgeva reaktsiooni kiirust?



- Rõhu tõstmine
- Jahutamine
- Õhu asendamine puhta hapnikuga
- Efektiivsema katalüsaatori kasutamine
- Kuumutamine

- 1) Rõhu tõstmine – kuna reaktsioonist võtavad osa gaasilised ained, siis reaktsiooni kiirus suureneb. Mida kõrgem on rõhk, seda suurem on reaktsiooni kiirus.
- 2) Jahutamine – temperatuuri alandamine aeglustab alati reaktsiooni (ja temperatuuri tõstmine kiirendab).
- 3) Õhu asendamine puhta hapnikuga – kuna õhu asendamisel puhta hapnikuga kasvab hapniku kontsentratsioon (sest O_2 on õhus vaid 1/5), siis see kiirendab reaktsiooni.
- 4) Efektiivsema katalüsaatori kasutamine – kiirendab.. mida parem katalüsaator, seda suurem kiirus.
- 5) Kuumutamine – temperatuuri tõstmine alati kiirendab reaktsiooni.

2. Kuidas muutuvad reaktsiooni $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ ($\Delta H > 0$) kiirus ja tasakaal järgmiste tegurite toimetel?

- Temperatuuri alandamine
- C peenestamine
- Rõhu tõstmine
- CO_2 lisamine

- 1) Temperatuuri alandamisel reaktsioon aeglustub.
Tasakaal nihkub eksotermilise reaktsiooni suunas. Antud juhul on pärisuunaline reaktsioon endotermiline ($\Delta H > 0$), seega vastassuunaline reaktsioon oleks eksotermiline ($\Delta H < 0$). Nii nihkubki temperatuuri alandamisel tasakaal vastassuunalise reaktsiooni suunas ehk lähteainete suunas ehk vasakule.
- 2) Süsiniku peenestamine tõstab reaktsiooni kiirust. Tasakaalule see tegur mõju ei avalda.
- 3) Rõhu tõstmine kiirendab reaktsiooni (lähteainetes on gaasiline CO_2)
Tasakaal nihkub rõhu tõstmisel selles suunas, kus gaasilisi aienid on vähem. Et lähteainetes on üks mool gaasilisi aineid ja saadusainetes kaks mooli gaase, siis nihkub tasakaal rõhu tõstmisel lähteainete suunas ehk vasakule.
- 4) CO_2 lisamisel suureneb reaktsiooni kiirus, sest suurendatakse reageeriva aine kontsentratsiooni.
Tasakaal nihkub paremale ehk saadusainete suunas, sest lisatav aine (ehk aine, mille kontsentratsiooni suurendatakse) on lähteaine.

Kui sa oled nii kaugelt oma lugemisega juba jõudnud, väärivad kontrolltööst täpsemat infot.

1. ülesanne – antud on kolme keemilise reaktsiooni võrrandid ja seejärel väited keemilise tasakaalu nihkumisest (nt temperatuuri tõstmisel nihkub reaktsiooni tasakaal paremal, st saaduste suunas). Sinu ülesanne on valida, milliseid reaktsioone need väited iseloomustavad.
2. ülesanne – antud on graafik, mis näitab eralduva gaasi koguse muutust kahes keemilises reaktsioonis. Sinu ülesanne on kirjutada toimuva reaktsiooni võrrand (lähteainete nimetused ette antud, kommenteeritud ka saadusi), samuti hinnata, millises reaktsioonis on kiirus suurem/väiksem (st eraldub sama aja jooksul rohkem/vähem gaasi) ja pakkuda variante, miks võiks üks reaktsioon olla kiirem/aeglasem.
3. ülesanne – soola elektrolüüs. Tuleb osata kommenteerida, millised osakesed on sulatatud soolas, mis liiguvad anoodile, mis katoodile ja mis seal toimub. Kui tegemist on aktiivse metalli soolaga, tuleb ka kommenteerida seda, mille poolest erineks vesilahuse elektrolüüs sula soola elektrolüüsist.
4. ülesanne – raua korrosioon – tuleb valida, millised tegurid soodustavad raua korrosiooni
5. ülesanne – raua korrosioon 2 – tuleb valida, millise detaili korrosioon algab kõige varem (erinevate vigastatud kattekihtidega detailid)