

Eesti Kunstiakadeemia
Restaureerimisteaduskond
Muinsuskaitse ja restareerimise eriala

Õppeaine: **Konserveerimiskeemia**

Õppejõud: Heige Peets

Ennistuskoda Kanut, tel 6 44 25 63, 52 97142

heige.peets@evm.ee

Loeng: **13.09.05**

Lugemiseks "Üldine keemia" (erinevad aastakäigud)

H.Karik, K.Kuiv, K.Truus Keemia, Ilo miniteatmik, Tallinn 2001

Mõned mõisted meeldetuletuseks

- **Keemia aine**

Keemia on teadus, mis käsitleb *ainete koostist, ehitust, omadusi ja muundumist.*

Keemia uurib keemilisi elemente ja nende ühendeid.

- **Molekulaar-atomistlik teooria-** molekul on aine väikseim osake, millel säilivad selle aine keemilised omadused

- **Füüsikalised ja keemilised nähtused:**

H_2O --- $0^{\circ}C$	H_2O --- $100^{\circ}C$	H_2O --- $2000^{\circ}C$	H_2 O_2
jää	vedel vesi	veeaur	

.....
füüsikaline nähtus

.....
keemiline nähtus

- **Lihtaine** on kindlate füüsikaliste ja keemiliste omadustega:

Tihedus, keemistemperatuur; sulamistemperatuur; värvus, kõvadus; lahustuvus vees; reageerimisvõime hapniku, hapete või teiste ainetega.

- **Keemilisel elemendil** ei ole nimetatud füüsikalisi ja keemilisi omadusi, need avalduvad ainult lihtainete ja ühendite puhul, milles vaadeldav element on üheks koostiselemendiks.

- **Liitaineks** ehk **keemiliseks ühendiks** nimetatakse ainet, mis koosneb erinevate *elementide* aatomitest. Üks ja sama keemiline *element* võib esineda mitme lihtainena- niisugust nähtust nimetatakse **allotroopiaks./ allotroopsed teisendid/** näiteks süsinik võib esineda nii grafidi, teemandi kui ka söena (nimetatakse vahel ka mustaks süsinikuks).

- **Puhtad ained ja segud:**

Kui aine ei sisalda lisandina teisi aineid, siis nimetatakse teda puhtaks (puhas vesi, puhas NaCl, puhas raud).

Kui aine koosneb mitmest erinevast ainest, siis on tegemist seguga.

- **Keemiliste elementide perioodilisussüsteem**

Eestis on alates 1990. aastast kasutusel poolpikk tabelikuju. SRÜ riikides ja endises NL-s on käibel lühike tabelikuju ehk nn Mendelejevi tabel.

Tabeli struktuur. Iga elemendi tähis on eraldi lahtris.

Periood on elementide rida, mis algab s-elementiga (vesinik või leelismetall) ja lõpeb vääriskaasiga. Süsteemis on 7 perioodi. Perioodis ühelt elemendilt teisele üleminekul lisandub aatomituuma 1 **prooton** ja elektronkattesse 1 **elektron**.

Rühmad. Perioodilisussüsteemis on 18 rühma, mis rahvusvaheliselt nummerdatakse 1-18 (IUPAC - süsteem).

Paralleelselt on tabelis tähistatud A-rühmad IA -VIII-A ja B-rühmad: IB-VIIIB.

A-rühmade 7 esimese rühma iga rühma 2 esimest elementi on **tüüpelemendid**.

B-rühmade elemente nimetatakse **siirdeelementideks**.

s-, p-, d- ja f-elementid paigutuvad plokkidena:

s-elementid - IA ja IIA -rühma elementid;

p-elementid - IIIA kuni VIIIA -rühma elementid

d-elementid on kõik B-rühmade elementid

f-elementid on lantanoidid ja aktinoidid.

Ühte rühma kuuluvatel elementidel on **väliselektronikihi ehitus** ühesugune.

Nii on kõikidel IA rühma elementidel väliselektronikis 1 elektron, **valem s^1** ; 14 rühma ehk IVA - elementidel **s^2p^2** jne.

Perioodis toimub üleminek

metall → siirdemetall → poolmetall → mittemetall

- **Aatomi ehituse seos perioodilisussüsteemiga.**

Elemendi järjenumber Z = aatomnumber = aatomituuma laeng = prootonite arv tuumas = elektronide koguarv elektronkattes.

Perioodi number näitab elemendi aatomi elektronkihtide arvu.

Kui element asub A-rühmas, siis rühma number näitab elektronide arvu väliselektronikis. B-rühma elementidel on väliskihis 2 või 1 elektron.

Aatom koosneb keskmis asuvast väga väikesest positiivselt laetud aatomituumast ja negatiivselt laetud elektronkattest.

Elektron on teatud massiga osake, mis liigub suure kiirusega. Samal ajal on elektronil ka laine omadused: ta liigub kogu aatomi ruumalas ja võib olla aatomi tuuma ümbritseva ruumi mistahes osas. Suuruseks, mis iseloomustab elektroni olekut aatomis, on tema energia. Aatomis pole kahte täpselt ühesuguste omadustega elektroni. Kohandamiseks aatomimudeleid selle asjaoluga, jagatakse elektronkihte

(alates 2.kihist) **alakihtideks** ja tähistatakse tähtedega **s, p, d ja f** (väikseima energiaga on s-alakiht) ja nende kuju iseloomustatakse orbitaalide abil.

Orbitaalid väljendavad elektronpilve kuju aatomis. See on tõenäosuslik mudel- ta kujutab ruumiosa, kus elektroni esinemissagedus on küllalt suur. Aatomorbitaalil võib olla 1 või kaks elektroni. Üksikut elektroni nimetatakse **paardumata elektroniks**,

2 ühel orbitaalil olevat elektroni moodustavad ühise elektronpilve ja esinevad elektronpaarina (**paardunud elektronid**).

Elektronide jaotus kihtides ja alakihtides. / elektronvalemid/

Elektronide maksimaalse arvu elektronikis määrab üldvalem **$2n^2$** (kus **n** on elektronikihi number vt. perioodi number)

Oksüdatsiooniaste (o-a) on tinglik suurus. Arvuliselt mõistetakse o-a all elemendi aatomi laengut ühendis. **$Cu^{I, II}$**

Valentsi all mõistetakse keemiliste sidemete arvu, millega elemendi aatom on seotud teiste aatomitega. Valentsi väljendatakse struktuurvalemites valentsikriipsukestega (valentsmudelid) H_2 e **H - H**

Iooni laengu tähistusviis erineb o-a. tähistusviisist .

$Cu^{1+, 2+}$ vask (I; II)ioon, vask(I) **katioon**; vask(II)**katioon**

H^+ vesinikioon e vesinikkatioon

O^{2-} oksiidioon, e hapnikuanioon

Fe^{III} o-a tähis

Fe^{3+} laetud osakese e iooni tähis

Kirjutusviis **Fe +3** märgib laengu suurust, mida omab laetud osake ioon (**Fe^{+3}**)

Radikaal on aatom, mis sisaldab vähemalt ühe paardumata elektroni. Tähis - **R•** ; Cl• O• jne.

- **Keemiline side**

Aatomite reageerimisel moodustub keerukam osake - molekul, ioon, kristall ning tavaliselt vabaneb seejuures energiat. Moodustunud osake on energeetiliselt stabiilsem kui üksikud aatomid.

Aatomite liitumine molekuliks ja molekuli püsimine toimub keemilise sideme abil.

Keemiline reaktsioon on protsess, mille käigus kujunevad ümber keemilised sidemed.

Keemiline side moodustub aatomite vahel sel teel, et reageerivad aatomid loovutavad või liidavad elektrone. Neid elektrone nimetatakse valentselektronideks.

Oktetiprintsiip: keemilise sideme moodustumisel püüavad aatomid elektronide loovutamise või liitmise teel saavutada olukorda, et nende aatomite väliselektronkihil oleks kaheksa (või kaks) elektroni (püsiv oktett nagu vääriskaaside aatomites).

- **Keemilise sideme tüübid**

1. kovalentne side

- mittepolaarne
- polaarne
- koordinatiivne

2. iooniline side
3. vesinikside
4. metalliline side

- **Keemiline reaktsioon on protsess, mille käigus kujunevad ümber keemilised sidemed.**

Et keemilistel sidemetel on energia, siis kaasneb sidemete ümberkujundamise protsessiga e keemilise reaktsiooniga alati **energeetiline efekt**.

Ümberkujunevate (lõhustuvate ja moodustuvate) sidemete energiavahekorras keemilistes reaktsioonides sõltub, kas energiat eraldub või neeldub.

Endotermilised reaktsioonid - soojus neeldub; reaktsiooni toimumiseks vajatakse soojust väljastpoolt)

Eksotermilised reaktsioonid - soojus eraldub reaktsiooni käigus.

- **Keemiliste reaktsioonide klassifikatsioon**

Looduses, keemiatööstuses ja bioloogilistes protsessides kulgevad keemilised reaktsioonid jaotatakse kaheks:

- reaktsioonid, milles reageerivate ainete aatomite *oksüdatsioonastmed ei muutu*
- reaktsioonid, milles aatomite *oksüdatsioonaste muutub*- nn. **redoksreaktsioonid**.

1. Sõltuvalt ainete olekust eristatakse *homogeenseid* ja *heterogeenseid* reaktsioone.

Homogeneous reaktsioonid kulgevad ühtlases keskkonnas: reaktsioonid gaasiliste ainete vahel või vedelas keskkonnas (lahustes).

Heterogeneous reaktsioonid kulgevad ebahetlases keskkonnas- tahke aine reageerimine gaasi, vedeliku või teise tahke ainega.

2. Reaktsioone saab klassifitseerida neist osavõtivate *ainete osakeste* põhjal.

- **molekulaarreaktsioonid**, mis kulgevad molekulide vahel
- **ahelreaktsioonid**, mis kulgevad vabade radikaalide või aatomite osavõtul
- **ioonireaktsioonid**, mille puhul reaktsioonis osalevad ioonid.

3. Reaktsioonide jaotus *lähteainete* ja *saaduste* keerukuse ja arvu järgi.

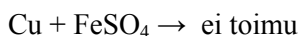
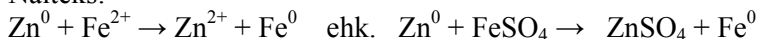
- **ühinemisreaktsioonil** tekib liht- või lihtainetest uus ühend.
- **lagunemisreaktsioon**
- **asendusreaktsioon**: reaktsioonikäigus asendavad lihtaine aatomid lihtaine koostisesse kuuluva teise elemendi aatomeid: peamiselt esineb metallide reageerimine metallisooladega .

- **Metallide pingerida**

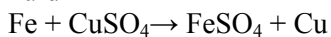
Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Cd, Ni, Sn, Pb, **H₂** Cu, Ag, Hg, Pt, Au.

Iga metall selles reas tõrjub kõigi temale järgnevate metallide ioonid lahusest välja, kuid ei suuda tõrjuda välja temale eelnevaid metalle.

Näiteks:



kuid



Metallide reageerimine vee ja hapetega sõltub metalli asukohast pingereas.

Reageerimine veega

Tõrjuvad veest välja vesinikku (H ₂)	Tõrjuvad veeaurust välja vesinikku (H ₂)	Ei reageeri veega
---	---	----------------------

K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Sn Pb H₂ Cu Ag Hg Au

Tõrjuvad *lahjendatud hapetest* (HCl, H₂SO₄)
välja vesinikku

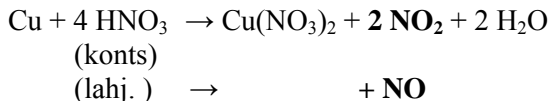
Ei tõrju
välja vesinikku

Reageerimine hapetega

Oksüdeerivatest hapetest (konts. H_2SO_4 , HNO_3) ei tõrju metallid välja vesinikku.

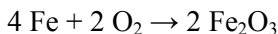
Vask **ei reageeri** lahjendatud HCl ja H_2SO_4 -ga.

Vask **reageerib** väga kergesti **lämmastikhappega** ja kuumutamisel ka **konts. H_2SO_4 -ga**.



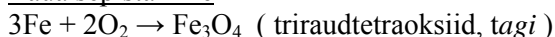
Raud /Fe/ passiveerub konts. HNO_3 ja H_2SO_4 -ga :pinnale tekib õhuke kaitsekiht, mis muudab metalli püsivaks; kont. hapete transportimisel kasutatakse rauast vaate. Lahjendatud hapetega raud reageerib.

Raua roostetamine niiskes õhus (rooste põhikomponent on diraudtrioksiid)

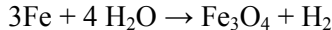


Kõrgemal temperatuuril reageerib raud hapnikuga

Raua sepistamine



Hõõguva raua reageerimine veeauruga:



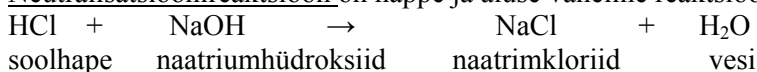
- **vahetusreaktsioon**, kulgeb kahe liitainet vahel, kusjuures tekib kaks uut liitainet.

Vahetusreaktsioonide lõpuni kulgemise puhul peab olema täidetud üks alljärgnevatest tingimustest; kui ühtki märgitud neljast tingimusest ei ole täidetud, siis reaktsioon ei toimu.

- a) tekib raskesti lahustuv aine (**sade**)
- b) tekib kergesti lenduv aine (**gaas**)
- c) tekib nõrk elektrolüüt, näiteks **vesi**
- d) tekib **lahustuv kompleksühend**

Vahetusreaktsioonide hulka kuulub **neutralisatsioon**- ja **hüdrolüüsireaktsioon**.

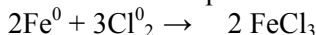
Neutralisatsioonireaktsioon on happe ja aluse vaheline reaktsioon, mille käigus tekib sool ja vesi



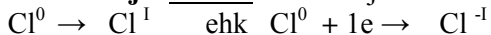
- **redoksreaktsioonid**

Redoksreaktsioonide hulka kuuluvad paljud ühinemis-, lagunemis- ja asendusreaktsioonid.

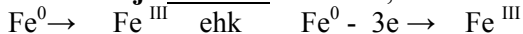
Reaktsiooni omapäraks on see, et selle käigus muutub elemendi oksüdatsiooniaste.



oksüdeerija seob elektrone ja tema *o-a väheneb*



redutseerija loovutab elektrone, tema *o-a suureneb*



oksüdeerumine on elektronide *loovutamisprotsess*

redutseerumine on elektronide *liitumisprotsess*

- **Keemiliste reaktsioonide kineetika**

Keemilised reaktsioonid kulgevad väga erineva kiirusega.

Happe ja aluse neutralisatsiooni reaktsioon kulgeb silmapilkselt, raua roostetamine saab ilmsiks päevade jooksul; turba, kivisöe jms, tekkeks on kulunud miljoneid aastaid.

Keemilise reaktsiooni kiirus iseloomustab ainete kontsentratsiooni muutust ajaühikus.

Mida suurem on reaktsiooni kiirus, seda kiiremini vastav aine moodustub.

Seepärast püütakse keemias ja keemiatööstuses kasutada selliseid reaktsiooni tingimusi, mis võimaldaksid reaktsiooni suunata kiiresti vajalike ühendite moodustamiseks.

Keemilise reaktsiooni kiirust mõjutavad tegurid:

1. Reageerivate ainete iseloom

Näit: Cu ei reageeri soolhappega, kuid HNO₃-ga toimub reaktsioon väga energiliselt.

Au ei reageeri veega, **Fe** korrodeerub aeglaselt, kuid **Na** plahvatab momentaalselt veega kokkupuutel.

Materjalide vananemine ja kahjustused on seotud nende materjalide koostis olevate elementide omadustega.

Säilitusnormatiivid museaalidele on väljatöötatud just lähtudes materjali omadustest ja võimest reageerida teiste ainetega (keskkonna mõjutused).

2. Reageerivate ainete kokkupuutepinna mõju.

Näit: tsiingi tükk reageerib happesega aeglasemalt kui pulber. Peenestatult on ta pind suurem kui tükil.

Silikageeli (modifitseeritud ränioksiid) kasutamine kuivades ruumides- vee aurumispind on suurem kui veevannis. Geelide kasutamine pinnapuhastusel: mustuse lahustumine kemikaali otsekontaktil pinnaga on efektiivsem.

3. Sõltuvus temperatuurist

Paljud keemilised reaktsioonid nii laborites kui ka keemiatööstuses viiakse läbi kõrgematel temperatuuridel.

Konserveerimises ei saa tööprotsessides seda eriti kasutada, sest vanade materjalide puhul tuleb kõrgeid temperatuure vältida.

Puhastus- ja töölahuseid ning kuumaspaatleid kasutada vahemikus 25⁰ - 50⁰C.

Kõrgemal temperatuuril kiirenevad ka materjalide vananemisprotsessid - säilitusnormatiivides soovitatud hoiutemperatuur on vahemikus 14 - 18⁰C.

4. Ainete kontsentratsiooni mõju

Mida suurem on aine kontsentratsioon, seda rohkem on osakesi ühes ruumalaühikus ja seda suurem on reageerivate ainete osakeste kokkupõrkamise tõenäosus.

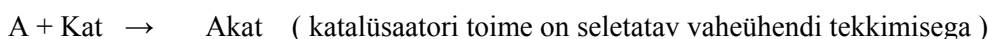
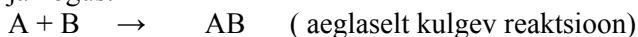
Konserveerimises: Puhastussegude kontsentratsioon ei saa liialt suur olla, sest ainete "väljapesemine" objektist on raskendatud ja kemikaali jääk võib põhjustada materjali destruktsioone.

- **Katalüüs**

Reaktsiooni kiiruse muutumist katalüsaatori toimel nimetatakse **katalüüsiks**.

Katalüsaator on aine, mis suurendab reaktsiooni kiirust ning mille koostis ja kogus on reaktsiooni lõpus sama kui enne reaktsiooni.

Katalüsaator suurendab *võimaliku* reaktsiooni kiirust, mitte et tema toimel kulgeksid reaktsioonid, mis muidu on võimatud. Katalüsaator reageerib osavõtvate ainetega, kuid pärast reaktsiooni lõppu taastub tema esialgne koostis ja kogus.



Katalüsaatori toime on **spetsiifiline** st. konkreetne katalüsaator soodustab teatud kindlaid reaktsioone.

Ained, mis aeglustavad keemilisi reaktsioone, nim. negatiivseteks katalüsaatoriteks e. *inhibiitoriteks*. (metallide korrosiooni aeglustamine)

Enamus tööstuslikke sh. sünteesireaktsioone on katalüütilised reaktsioonid.

Mõnikord võivad olla katalüsaatoriks anuma seinad, **vesi (niiskus!)**

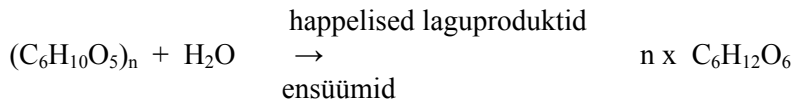
Elusorganismides toimuvaid protsesse katalüüsivad valgulised biokatalüsaatorid- **ensüümid**.

Kõik organismisisesed reaktsioonid on ensüümreaktsioonid, mis toimuvad vastava spetsiifilise ensüümi osavõtul. Ensüüme iseloomustab väga suur aktiivsus suhteliselt madalal temperatuuril (kehatemperatuur).

Näide:

Looduslikud polümeerid - rasvad, valgud, süsivesikud - lagunevad lihtsamateks ühenditeks.

Tselluloosi (glükoosijäägid, mis on ühendatud -O- sillakestega makromolekuliks) polümeerse ahela lagunemine monomeerideks.



tselluloos katalüütiline lagunemine glükoos

happelised laguproduktid (HCl, HNO₃...) ja ensüümid on siin **promootoriteks** (ained, mis lisaks katalüsaatorile veelgi kiirendavad reaktsiooni).

Ensüüme kasutatakse konserveerimisel spetsiifilistes puhastussegudes (valgulised maali kattekihid, vanad liimained jms.)