

ÁLTALÁNOS ÉS SZERVETLEN KÉMIA

Jókainé Szatura Zsuzsanna

**Előadásanyag
2005/2006**

Élelmiszermérnök BSc levelező hallgatóknak

Az anyagban található ábrák forrásai :

- **Dr. Tóth Árpád : Általános és szervetlen kémia , Előadási segédanyag
Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar , Alkalmazott Kémia Tanszék,
Budapest, 2000.**

- **Dr. Fodor Marietta : Kémia I.
Budapesti Corvinus Egyetem, Budapest, 2005.**

MÉRTÉKEGYSÉGEK, FIZIKAI MENNYISÉGEK

A fizikai és kémiai mennyiségek mértékegységei

A **mennyiség** két egymástól független tényező, a számérték és a mértékegység szorzata. A **mértékegység** a fizikai mennyiség megállapodás szerinti értéke, a **mérőszám** azt fejezi ki, hogy a mért mennyiség a mértékegység hányszorosa.

A **dimenzió** a mennyiség fizikai definíciója. (pl. a sűrűség dimenziója : tömeg/térfogat, mértékegysége lehet g/cm^3 , vagy kg/dm^3). A fizikai mennyiségek jelölései a tudomány fejlődésével együtt alakultak ki, és folyamatosan változtak, pl a munka mint fizikai mennyiség jele volt a L, A, ma W-nek jelöljük.

Ezzel együtt a mértékegységek száma szinte áttekinthetlenné vált, ezek országonként és időben is nagyon eltértek. Pl. néhány régi magyar térfogategység : bécsi akó, magyar ako, magyar icce. Az angolszász egységek erősen különböztek a kontinensen használtaktól pl : 1 barrel = 1.588 m^3 .

A fizikai mennyiségekkel való műveletekre is érvényesek a matematikai szabályok, a megoldás a számérték mellett a mértékegységet is megadja, pl : $V \text{ dm}^3$ térfogatú, $p \text{ kg/dm}^3$ sűrűségű anyag tömege : $m=pV = (\text{kg/dm}^3) \cdot \text{dm}^3 = \text{kg}$.

A nemzetközi tudományos és szabványosítási szervezetek által kidolgozott mértékegységrendszer (Systeme International d'Unités, rövidítve **SI**) egységesíti és definiálja a mértékegységeket, azok jelölését és a mérőszámok használatát is szabályozza. Mo-on ezek használata 1980 óta kötelező.

A gyakorlati életben használt sokféle mennyiség egységeit az alapegységekből algebrai műveletekkel vezették le, több száz származtatott egységet használnak.

Az alap és származtatott egységek gyakran túlságosan nagyok, vagy kicsik a mérendő mennyiséghez képest, ezért azok többszöröseit, vagy törtrészeit vesszük egységnek. **Prefixumnak** nevezzük azt a decimális szorzót, mellyel a mértékegységet szorozva olyan egységhez jutunk, mellyel a mérendő mennyiség mérőszáma sem túl nagy sem túl kicsi. Célszerűen úgy választjuk a prefixumot, hogy a mérőszám ne legyen kisebb 0.001-nél és ne legyen nagyobb 1000-nél. A prefixum jele és a mértékegység közé írásjelet nem teszünk.

Nagyon kis koncentrációk kifejezésére ma is használatosak a következő nem SI egységek :

- ppm** (part per millia): milliomod rész, $10^{-6} \text{ g/g} = 1 \mu\text{g/g}$
- ppb** (part per billia) : billiomod rész : $10^{-9} \text{ g/g} = 1 \text{ ng/g}$
- ppt** (part per trillia) : trilliomod rész : $10^{-12} \text{ g/g} = 1 \text{ pg/g}$

A mennyiségek egy része független annak az anyagi rendszernek a mennyiségétől, tömegétől, kiterjedésétől, amelyre hat. Ezek az **intenzív mennyiségek** (nyomás, erő, elektromos potenciál, hőmérséklet). A mennyiségek másik része függ a rendszer mennyiségétől, ezek az **extenzív mennyiségek** (térfogat, tömeg, mólszám), ezek mérőszámai összeadhatók. Az extenzív mennyiségek neve előtti **moláris** szó az anyagmennyiséggel való osztást jelenti, azaz egységnyi anyagmennyiségre vonatkozik. Pl a V_m a moláris térfogatot

jelenti. Az extenzív mennyiség neve előtt a **fajlagos**, egységnyi tömegre vonatkoztatott értéket jelöl.

A mennyiségek különbségének vagy változásának leírására a következő jelöléseket használjuk: d kis változás, Δ véges változás, vagy különbség.

Log, vagy $\lg = 10$ -es alapú logaritmus, $\log_a = a$ alapú logaritmus, $\ln =$ természetes alapú logaritmus, ahol $e \sim 2.7183$.

Néhány állandó:

név	jele	számértéke	mértékegysége
Avogadro állandó	N_A	$6.022 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Boltzmann állandó	k	$1.38 \cdot 10^{-23}$	JK^{-1}
Faraday állandó	F	96480	Cmol^{-1}
Moláris térfogat (normal állapot)	V_m	$2.2414 \cdot 10^{-2}$	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
Egyetemes gázállandó	R	8.314	$\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$

A hét alammennyiség és SI mértékegység

<u>ALAPMENNYISÉG</u>		<u>SI EGYSÉG</u>	
NEVE	JELE	NEVE	JELE
Hosszúság	l	méter	m
Tömeg	m	kilogram	kg
Idő	t	másodperc	s
Elektromos áramerősség	i	amper	A
Hőmérséklet	T	kelvin	K
Anyagmennyiség	n	mól	mol
Fényerősség	I_v	kandela	cd

Néhány származtatott SI mennyiség		A származtatott SI mennyiségek mértékegységeinek		
megnevezése	jele	neve	jele	kifejezése
Erő	F	newton	N	$N = \text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
Munka (Energia)	W, w, q, E	joule	J	$J = \text{N} \cdot \text{m}$
Nyomás	p, P	pascal	Pa	$\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
Elektromos töltés	Q	coulomb	C	$C = \text{A} \cdot \text{s}$
Elektromos feszültség	$U, \Delta V, \Delta \phi, \phi$	volt	V	$V = \text{W} \cdot \text{A}^{-1}$
Elektromos ellenállás	R	ohm	Ω	$\Omega = \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$
Teljesítmény	P	watt	W	$W = \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
Sűrűség	ρ			$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Relatív sűrűség	d			1
Móltört	x_B, y_B			1
Molaritás	c_B			$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
Molalitás	m_B			$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Hőmérséklet	t, τ			$^{\circ}\text{C}$
Ion töltésszáma	z_B			1
Rendszám	Z			1
Térfogat	V			$\text{m}^3, (\text{dm}^3)$

Származtatott SI mennyiségek

NEM SI. EGYSÉGEK

Mérendő mennyiség	Mértékegység
Térfogat	liter (l)
Tömeg	tonna (t)
Idő	perc (min), óra (h), nap (d), hét, hónap, év
Sebesség	kilométeróra (km/h)
Hőmérséklet	Celsius-fok (°C)
Munka, energia	watt-óra (Wh)
Földterület	hektár (ha)
Nyomás (gáz, vagy folyadék)	bar

Gyakran használt nem SI egységek

A decimális szorzó számértéke	A neve	prefixum jele
10^{18}	exa-	E
10^{15}	peta-	P
10^{12}	tera-	T
10^9	giga-	G
10^6	mega-	M
10^3	kilo-	k
10^2	hekto-	h Csak: hl
10^1	deka-	da Csak: dag, dkg
10^{-1}	deci-	d Csak: dm, dl
10^{-2}	centi-	c Csak: cm, cl, cg
10^{-3}	milli-	m
10^{-6}	mikro-	μ
10^{-9}	nano-	n
10^{-12}	piko-	p
10^{-15}	femto-	f
10^{-18}	atto-	a

Prefixumok

AZ ATOM

Az elnevezés az „oszthatatlan” szóból származik és Demokritosz révén vált ismertté. A technika fejlődésével sikerült bizonyítani, hogy az atom valóban a legkisebb anyagi részecske, amely még hordozza az elem tulajdonságait, de az oszthatatlanság elmélete megdőlt, amikor a 19.század végén a kísérleti tapasztalatok az atomok belső összetettségére utaltak.

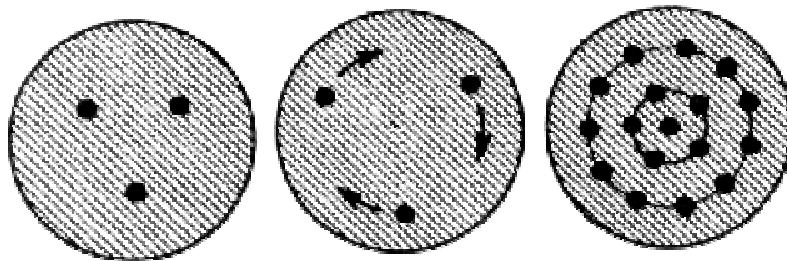
Az atomok pozitív töltésű atommagból és negatív töltésű **elektronokból** ($e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$, $m_e = 9.109 \cdot 10^{-28} \text{g}$) állnak. Az atom tömege a kis méretű atommagban összpontosul, kémiai szempontból két egységből áll : **proton (+) és neutron(0)**. Az elem jellemző kémiai sajátságait az atommag ezen belül is a proton hordozza, így az atomban található protonok száma adja az elem rendszámát.. Az atom kifelé semleges, így a mag protonjainak száma = a mag körüli elektronok száma. A tömegszám = protonok + neutronok száma, kisebb rendszámok esetében protonok száma megegyezik a neutronok számával (kiv H), a rendszám növekedésével a neutronok többen lesznek a protonoknál (atommag stabilizálás).

Izotópok :kémiailag azonos atomok, de tömegük eltérő, vagyis azonos protonszám mellett különböző számú neutronot tartalmaznak. Miután egy elem több izotópja is előfordul a természetben, ezért az elemek relatív atomtömege nem egészszám, hiszen ezt úgy kapjuk meg, hogy a tömegszámot az izotópok tömegének előfordulási valószínűségével súlyozzuk és átlagoljuk.

A protonokat és a neutronokat a magban erős kölcsönhatás tartja össze (magerők). Azt az energiát, ami a magok képződése során szabadul fel, képződési energiának nevezzük. A mag tömege mindig kisebb valamennyivel mint a magot felépítő **nukleonok** (proton + neutron) tömege, vagyis a nukleonok maggá való egyesülése során a rendszer veszít a tömegéből. Magyarázat : **Einstein** : $E = mc^2$, ahol c a fénysebesség, és az összefüggés szerint a szabadrádió energiája tömeg ekvivalenciájával azonos a tömeghiány (tömegdefektus). Kémiai reakciókban (ahol csak az elektronhéj vesz részt, ezt kísérő E-k sokkal kisebbek mint a magfolyamatok energiája, ezért a tömegdefektus sem észlelhető gyakorlatilag kémiai folyamatok során.

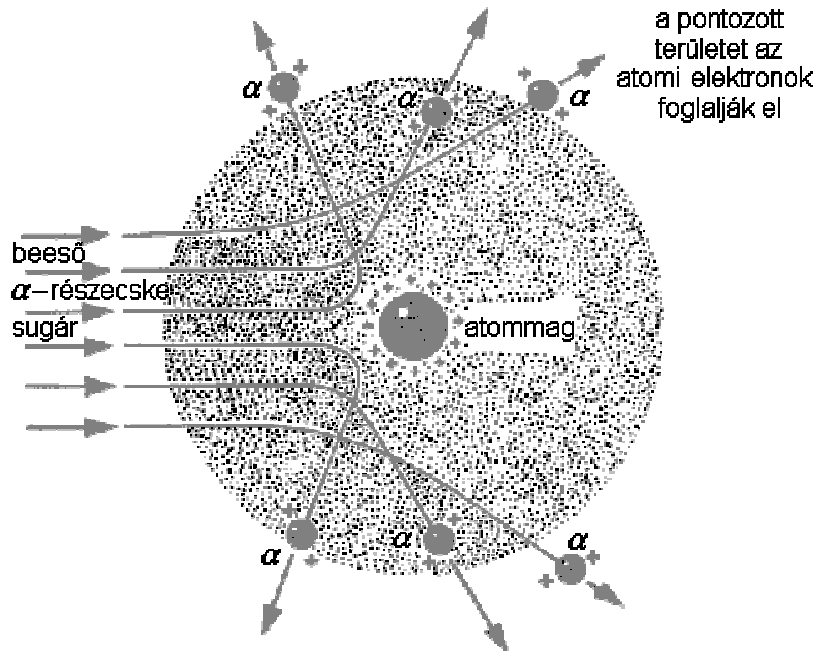
Az atomok szerkezetéről sok elképzelés született, ezeket **atommodelleknek** nevezzük.

- **Thomson** : (1904) : mazsolás puding elmélet : az atom pozitív töltésű, melyben pontszerűen vannak az elektronok – nem magyarázza az atomok spektrumvonalának létét



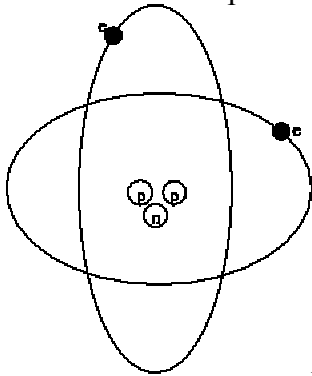
A Thomson-féle atommodell

- Rutherford : naprendszer : középen a mag körülte keringenek az elektronok, a pozitív töltések száma = a rendszám



A Rutherford-féle atommodell

- Niels Bohr (1913) : az elektronok mozgása és a kibocsátott fény is kvantált, így az elektron átmenete az atomban egy magasabb kvantált E szintről egy alacsonyabbra, egy olyan fénykvantum kibocsátását eredményezi, amelynek $h \cdot \nu$ energiája a két szint közötti E különbséggel egyenlő. A diszkrét E értékek kitüntetettsége közvetlenül megnyilvánul az atomok vonalas spektrumában.



A Bohr-féle atommodell He atomra

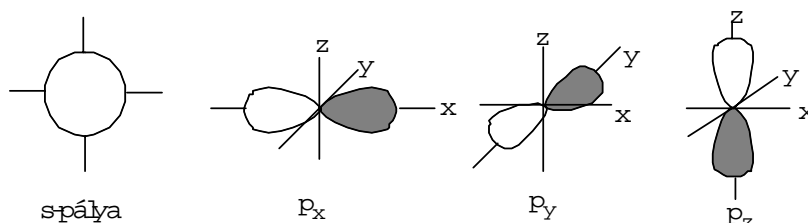
Az elektrónhéj

Ha az anyagokat gerjesztünk világítani fognak, a kibocsátott fény meghatározott frekvenciájú és jellemző a kibocsátó elemre. A kibocsátott frekvenciák összessége a **színkép**, mely atomok esetében diszkrét hullámhosszú sugarakból épül fel, ezért **vonalas szerkezetű**. Az adott ν frekvenciájú fénysugarat alkotó részecskék (fotonok) mindegyike $h \cdot \nu$ energiájú. (h Planck állandó)

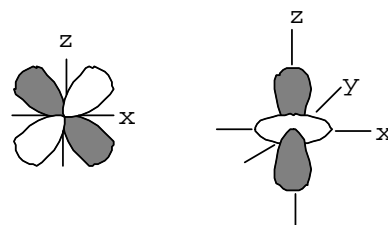
A vonalas szerkezet azzal magyarázható, hogy az elemek külső héján lévő elektronok a gerjesztés következtében magasabb E-jú pályára kerülnek és az alapállapotba való visszatérés során E-t bocsátanak ki fény formájában. Az atomok azonban csak diszkrét (kvantált) E kibocsátására és elnyelésére képesek. A diszkrét energiasávok a **kvantumelmélettel** magyarázhatók. E szerint az elektront mint hullámot az atomban egy Ψ hullámfüggvényként írhatjuk le (**Schrödinger egyenlet**). Az elektron tartózkodási valószínűségét az atomban Ψ^2 , a hullámfüggvény négyzete adja meg minden pontra. A különböző pályák E szintje más és más, átjutás egy másikra $E = h \cdot \nu$ vagy ennek többszöröse energiájú fotonok elnyelése vagy kibocsátása révén lehet.

Az atomban az elektronok atompályákon (olyan térrész az atomban belül, ahol az elektronok megtalálási valószínűsége 90%) vannak, az atompályák azonosítása kvantumszámokkal történik:

- **Főkvantumszám** (n) : a magtól való távolságot fejezi ki, értéke 1-7, az azonos főkvantumszámú pályák héjakat alkotnak, a mag körül tehát max. 7 héj épülhet ki. (n=1) a K, (n=2) a L, (n=3) a M héj jelölése.
- **Mellékvantumszám** (l) : az atompálya alakját, szimmetriáját hat meg, értéke 0-(n-1), (l=0) az s, (l=1) a p, (l=2) a d pálya



Lehetséges p-pálya orientációk



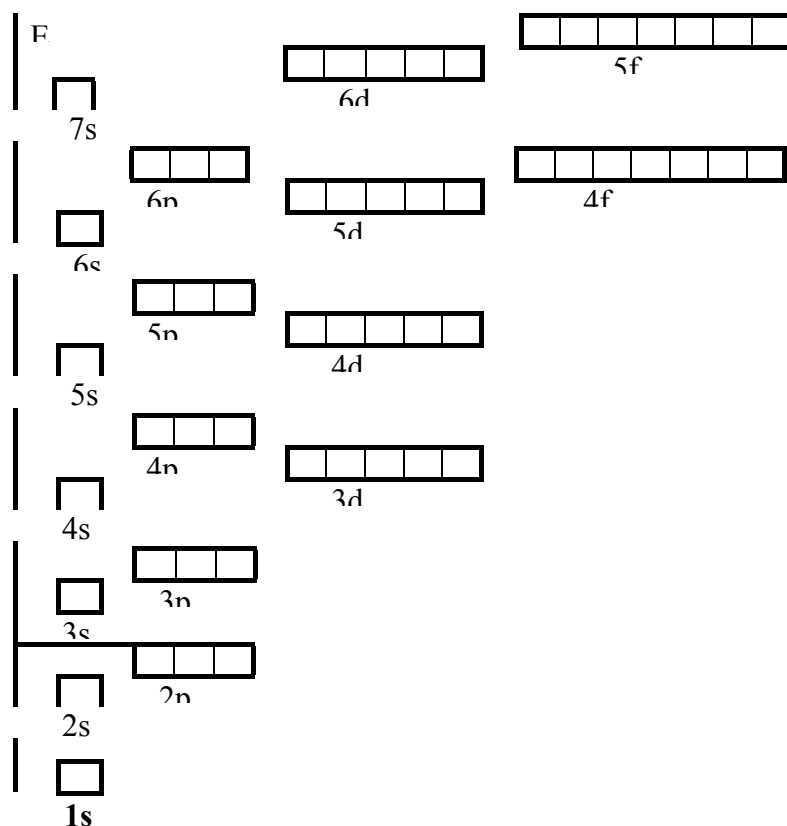
kétpélda a d-pálya orientációkra

Néhány példa az atompályák lehetséges alakjaira

- **Mágneses kvantumszám** (m) : a pálya orientáltságát, térbeli elrendeződését szabja meg, értéke : $-l - +l$

Heisenberg- féle bizonytalansági elv, a kvantummechanika egyik alaptörvénye : az elektron impulzusa és tartózkodási helye egyidőben nem határozható meg abszolút pontossággal : $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq h$.

Az egyes E szintek a mellékvantumszám szerint is felhasadnak, ami azt jelenti, hogy a második héj **s és p alhéjakra**, a harmadik már **s, p, és d** alhéjakra hasad, és ezek különböző E-jú szintek.



A különböző főkvantumszámú pályák energiasorrendje

A pályák feltöltődésének sorrendje nem az elvárt logikai sorrendben történik tehát, mert a magtól távolodva a héjak E nivói „összezsúsznak”, megszűnik a szabályos emelkedés.

K héj :

$n=1, l=0$, (s pálya, gömbszimmetrikus, $m=0$ (vagyis térben egyféle elhelyezkedése van

L héj :

$n=2, l=1$ és 2 (a héj alhéjakra hasad, az s pálya mellett van tengelyszimmetrikus p pálya is), $m=0$ az s pálya esetében, $m=-1, 0, +1$ a p pálya esetében (vagyis ez a térben háromféleképpen (px, py, pz) helyezkedhet el, ezen **3 pálya energiaszintje azonos**, vagyis a p pálya **háromszorosan degenerált**).

M héj :

$n=3, l=0,1,2$, vagyis s, p, d alhéjakra hasad, d pálya esetén a $m= -2,-1,0,+1,+2$, vagyis a d pályák már **ötszörösen degeneráltak**

Az atompályák energiáját (pályaenergia) a fő és mellékkvantumszám határozza meg.

- **Spinquantumszám (m_s):** az elektron saját mágneses tulajdonságára utal, értéke kétféle lehet : $+1/2$, és $-1/2$

Energiaminimum elv : az atompályák feltöltődésekor az elektronok először mindig a legalacsonyabb E szintű pályákat töltik fel.

Pauli elv : 1 atompályán max két ellentétes spinű elektron lehet, mivel az atomban nem lehet két olyan elektron, amelynek mind a négy kvantumszáma megegyezik.

Hund szabály (maximális multiplicitás elve): degenerált E állapotok esetén (egy alhéj kiépülése során) az elektronok először azonos spinnel épülnek be egyesével az atompályákra, majd az adott alhéjon lévő összes atompálya betöltése után indul meg a párképzés.

Elektronkonfiguráció : az elektronok cellás ábrázolása egy-egy elem esetén

Az atompályák elektronokkal való feltöltődésének szabályszerűségeinek segítségével írjuk fel néhány egyszerű elem **elektronkonfigurációját**:

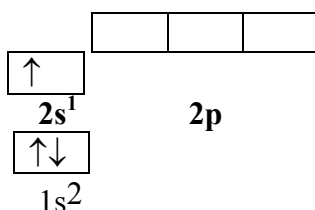
A hidrogén egyetlen pályáján 1 s elektron tartózkodik, tehát az elektronkonfigurációja **1s¹**



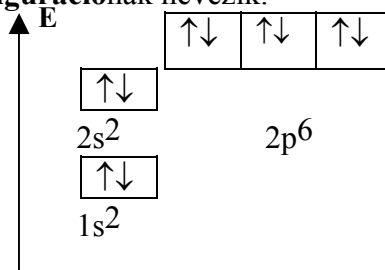
A hélium egyetlen pályáján **spin-kompenzációval** 2 s elektron van, az elektronkonfiguráció



A lítium első pályáján 2 s állapotú elektron található, a harmadik s elektron a második pályára lép be



A neon rendszáma 10. A tíz elektron közül kettő s állapotban az első pályát foglalja el. A maradék nyolc közül 2 s pályára, 6 p pályára lép be. A kialakuló **s²p⁶** konfigurációt **nemesgáz konfigurációnak** nevezik.



Vizsgáljuk meg részletesen a leírt törvényszerűségek érvényesülését az oxigén atom esetében.

Az oxigén rendszáma 8, vagyis a mag 8 protonja mellett 8 elektront találunk az atomban.

Hogyan építik fel ezek az elektronok az oxigén atomszerkezetét?

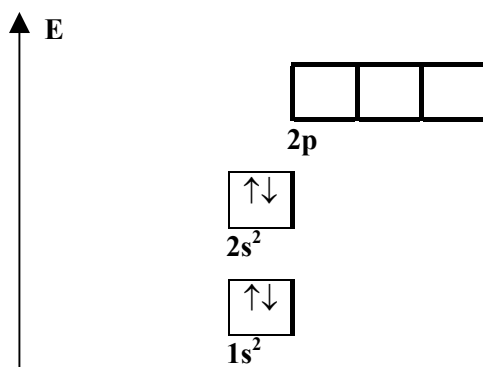
Az **n=1** pályára jellemző, hogy **l=0**, vagyis s szimmetriájú pálya alakul ki, és **m=0**, vagyis ebből csak **egy** lehet. Ezen az 1s pályán maximálisan 2 elektron helyezkedhet el (Pauli féle tilalmi elv):



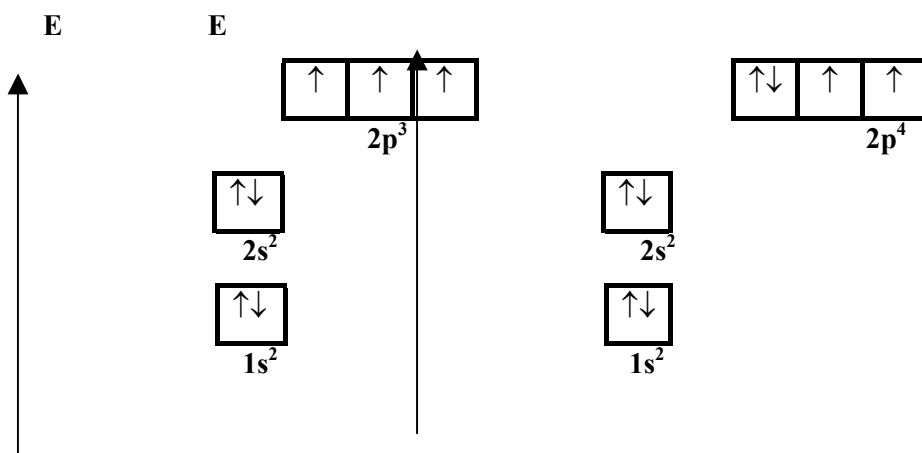
De ezzel az első pálya (a maghoz legközelebb eső) le is zárul, több elektron nem fér el. Ahhoz, hogy a maradék 6 elektron is el tudjon helyezkedni, újabb héj épül ki, az **n=2**.

Ehhez a pályához **l=0** és **1** tartozik, vagyis kiépül az **s** és a **p** pálya. Az s pályáról tudjuk, hogy csak m=0, vagyis csak egyféle alakulhat ki, a p pálya esetében (l=1) m= -1, 0, +1, vagyis háromféle

alakulhat ki: a fennmaradó hat elektrontól az energiaminimumra törekvés miatt kettő belép a 2s pályára, amely ezáltal telítődik:



Ezt követően a maradék négy elektron a 2p pályán tud csak elhelyezkedni, s itt érvényesül a *Hund* szabály: először a 2p pályára azonos spin-állással lépnek be az elektronok, s csak ez után kezdődik meg az elektronpárok kialakulása.



Az atomok energiája

A kémiai kötés kialakításában nem vesz részt az atomok összes elektronja, csak a külső vegyértékhéjon lévő elektronok. Ezeket hívjuk **vegyértékelektronoknak**.

Ionizációs energia : azzal a munkával egyenlő, amely ahhoz szükséges, hogy az elektront az atomból kiszakítsuk és a végtelenbe távolítsuk. Ennek során pozitív töltésű kationt kapunk.

Az atomban az elektronok az atommag erőterében tartózkodnak. Ez az erőter vonzza a szabad elektronokat, ugyanakkor a jelenlevő többi elektron taszítja őket. Sok atom esetén egy újabb elektronnak a maghoz való vonzási E-ja meghaladja a semleges atom elektronhéjának taszítási E-át. Ezek az atomok elektront tudnak megkötni, miközben stabilis negatív ion, anion képződik. Azt az energiát ami akkor szabadul fel, vagy tűnik el, amikor egy egyszeres negatív töltésű ionból semleges atom keletkezik, **elektronaffinitásnak** nevezzük.

A PERIÓDUSOS RENDSZER

A 19.század második felében Meyer és Mendelejev egymástól függetlenül próbálta csoportosítani az elemeket. Meyer inkább fizikai, Mendelejev inkább kémiai tulajdonságokat vette alapul, s ez utóbbi bizonyult helyesnek. Zseniális tudós volt, hiszen egyes helyeket, amely elemeket akkor még nem ismertek kihagyott, és valóban ezeket a rendszámú elemeket később felfedezték.

A periódusos rendszer az elemek természetes rendszere, melyből hasznos információkat kapunk az elemek, szerkezetéről, kémiai tulajdonságairól, reakciókészségükről.

s mező		d mező										p mező												
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA									
1 H	2 He									3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne							
11 Na	12 Mg									13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr							
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe							
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn							
87 Fr	88 Ra	89 Ac																						
Lantanoidák		58 Ce										59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Aktinoidák		90 Th										91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

A ma használatos periódusos rendszer

Oszlopok és sorok (periódusok) vannak, periódusok száma megadja, hogy a mag körül hány héj épült ki, az oszlopok száma pedig a külső elektronok számára utal. Egy csoportban egymás alatt vannak a hasonló tulajdonságú elemek.

Elemkonfiguráció alapján mezőkre osztjuk a periódusos rendszert. A második ábrán lévő rendszerben szerepel az egyes elemeket felfedező tudósok neve is : 72-es hafnium (Hevesy György), és 52-es tellúr (Müller Ferenc) felfedezése.

- **s mező :**

alkáli fémek és alkáliföldfémek tartoznak ide. Külső héjakon csak s elektronok vannak, 1 vagy 2, könnyen képeznek egyszeres vagy kétszeres kationokat, ionizációs energiájuk igen kicsi, céziumé a legkisebb.

- **p-mező :**

földfémek (IIIA), szénsoport (IVA), nitrogénsoport (VA), oxigénsoport (VIA), halogének (VIIA)-ezeknél a külső héjon p elektronok is vannak, és végül a **nemesgázok (VIIIA)**. Kation képződés csak a IIIA csoport tagjainál fordul elő, mivel a külső elektronok száma balról jobbra nő, így egyre nagyobb E kellene a leszakításukhoz.

Az elektronaffinitás a perióduson belül nő, legnagyobb a halogéneké, így ők képeznek legkönnyebben aniont.

¹ H hidrogén 1766 Cavendish	⁴ Be berillium 1781 Vauquelin	¹² Mg magnézium 1808 Humphry Davy	²⁵ Mn mangán 1774 Sveele Gahn	az elem rendszáma	az elem vegyjele	az elem neve	az elem előállítás éve	az elem előállító neve						
³ Li lítium 1817 Arvidson	⁹ F fluór 1771 Molton	¹¹ Na nátrium 1807 Humphry Davy	¹³ Al aluminium 1825 Berzelius	⁶ C szén dör	⁷ N nitrogén dör	⁸ O oxigén dör	¹⁰ Ne neon dör	¹⁶ S kén dör	¹⁷ Cl klór dör	¹⁸ Ar argon dör	³⁶ Kr krónium dör	⁵⁴ Xe xenon dör	⁸⁶ Rn radon dör	
¹⁹ K kálium 1808 Humphry Davy	²¹ V vanádium 1801 Sefström	²³ Cr króm 1797 Vauquelin	²⁶ Fe vas dör	²⁸ Ni nikkél dör	²⁹ Cu réz dör	³⁰ Zn cink dör	³² Ge germánium dör	³⁴ Se szelén dör	³⁵ Br brom dör	⁵² Te tellur dör	⁵³ I jód dör	⁸⁴ Po polónium dör	¹⁰⁰ Fm fermium dör	
³⁷ Rb rubidium 1828 Königsberg	⁴⁰ Zr cirkónium 1789 Klaproth	⁴² Mo molibdén 1781 Berzelius	⁴⁴ Ru rúdium 1844 Kunze	⁴⁶ Pd palládium 1803 Wollaston	⁴⁷ Ag ezüst dör	⁴⁸ Cd kadmium dör	⁴⁹ In indium dör	⁵⁰ Sn olaj dör	⁵¹ Sb antimon dör	⁸² Pb olaj dör	⁸³ Bi bizmut dör	⁸⁵ At aszénium dör	¹⁰¹ Md mendeléjevium dör	¹⁰³ Lr lawrencium dör
⁵⁵ Cs cezium 1851 Königsberg	⁵⁷ La lanthan 1803 Möndler	⁷⁴ W volfrám 1781 Berzelius	⁷⁶ Os ozmium dör	⁷⁸ Pt platina dör	⁷⁹ Au arany dör	⁸⁰ Hg higanj dör	⁸¹ Tl tallium dör	⁸³ Bi bizmut dör	⁸⁴ Po polónium dör	⁸⁵ At aszénium dör	⁸⁶ Rn radon dör	¹⁰² No nobelium dör	¹⁰⁴ Rf rutherfordium dör	¹⁰⁶ Sg seaborgium dör
⁸⁷ Fr francium 1939 Morgan	⁸⁹ Ac aktínium 1899 Debierne	¹⁰¹ Md mendeléjevium dör	¹⁰³ Lr lawrencium dör	¹⁰⁴ Rf rutherfordium dör	¹⁰⁶ Sg seaborgium dör	¹⁰⁸ Hs hassium dör	¹¹⁰ Ds darmstadtium dör	¹¹² Cn copernicium dör	¹¹⁴ Fl flerovium dör	¹¹⁶ Lv livermorium dör	¹¹⁸ Og oganeszonium dör	¹²⁰ Uu unbinilium dör	¹²² Cu copernicium dör	¹²⁴ Nh nihonium dör

⁵⁸ Ce cérium dör	⁵⁹ Pr praezodórium dör	⁶⁰ Nd neodórium dör	⁶¹ Pm prométdium dör	⁶² Sm szamárdium dör	⁶³ Eu europium dör	⁶⁴ Gd gadólium dör	⁶⁵ Tb terbium dör	⁶⁶ Dy diszodórium dör	⁶⁷ Ho holmium dör	⁶⁸ Er erbitium dör	⁶⁹ Tm títanium dör	⁷⁰ Yb itterbium dör	⁷¹ Lu lutécium dör
⁹⁰ Th tórium dör	⁹¹ Pa protaktinium dör	⁹² U uránium dör	⁹³ Np neptúnium dör	⁹⁴ Pu plutónium dör	⁹⁵ Am amerícium dör	⁹⁶ Cm kérium dör	⁹⁷ Bk berkelium dör	⁹⁸ Cf kalifornia dör	⁹⁹ Es einsteinium dör	¹⁰⁰ Fm fermium dör	¹⁰¹ Md mendeléjevium dör	¹⁰² No nobelium dör	¹⁰³ Lr lawrencium dör

A periódusos rendszer történelmi szemszögből

- **d mező :**

az **átmeneti fémek** tartoznak ide (IIIB-VIIIB-IIB), ezek lezárt s pályákkal rendelkeznek, de ezek alatt betöltetlen d pályák vannak. Ezek az elemek kémiai viselkedésüket tekintve igen hasonlóak. A betöltetlen d pályák révén elektron akceptorként komplexképződési reakciók gyakori szereplői. Elektronjaik már a látható fény hatására gerjesztődnek, ezért általában színesek. A szín mélysége kapcsolatban van az oxidációs állapotukkal is (pl. Mn^{2+} színtelen, Mn^{4+} rózsaszín, Mn^{7+} sötét lila).

- **f mező :**

ritka földfémek : **lantanoidák, aktinoidák**. A lezárt s és p pályák alatt f pályák töltődnek, s miután külsőkét pályájuk elektronkonfigurációja azonos tulajdonságait tekintve még nagyobb a hasonlóság mint a d mező fémjeinél. Sok közülük a természetben nem fordul elő, csak mesterségesen lehet előállítani, gyakran rövid élettartamúak.

Az atomok mérete

Nincs határozott méretük, mert az elektronok tartózkodási valószínűsége az atomot körülvevő térben nem csökken hirtelen 0-ra, ezért az atomok méretének a kísérletileg meghatározott **kovalens atomsugarat** tekintjük. Ezt a molekuláris vegyületekben a kovalens kötéssel összekapcsolódó atomok távolságából számítják.

Az atomok méretét két tényező szabja meg : a főkvantumszám, ezért az atomméret oszlopon belül fentről lefele nő, a másik pedig az effektív magtöltés (ez az atommag protonjaiból az elektronokra hat. Ez a perióduson belül balról jobbra nő, így az atomok mérete viszont ilyen irányban csökken.

Az ionok mérete : az ionkristályban szereplő két atommag távolsága az ionsugarak összege.

Az atomok és ionok méretét Å-ben szokták megadni, ez nem SI egység, $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}$.

A kationok mérete mindig kisebb, az anionoké mindig nagyobb az illető atoménál.

Ionizációs energia

Ahhoz szükséges E, hogy szabad atomokból szabad kationok képződjenek, . Attól függően, hogy hány elektron szakad le az atomról, első, második és harmadik ionizációs energiáról beszélünk.

Az első ionizációs energiát összehasonlítva az egy perióduson belül nő, mert a magtöltés is nő, kilógnak a sorból az alumíniumcsoport elemei, mert első ionozációs energiájuk kicsit kisebb mint az előző csoportoké, mert itt nem s hanem p elektronokat kell eltávolítani.

Csoporton belül lefelé csökken, mert az atomok mérete nő.

Elektronaffinitás

Akkor szabadul fel, ha a szabad állapotú atom elektron felvétellel szabad negatív töltésű ionná alakul. Stabil anion akkor képződik, ha az elektronaffinitás nagy, legnagyobb a oxigéncsoporté és a halogéneké.

KÉMIAI KÖTÉSEK

Az atomtörzs elektronjai nem vesznek részt a kémiai reakciókban, a kémiai kötés kialakulását döntően a vegyértékelektronok elektron konfigurációja szab meg. Kétféle kémiai kötést különítünk el :

- **elsőrendű kémiai kötés** : kovalens, ionos, fémes – ezek mélyreható elektronszerkezeti változással járnak
- **másodrendű kémiai kötés** : Van der Waals kötés, H-kötés, ezek nem okoznak az elemek elektronszerkezetében változást

Elektronnegativitás

Az atom körüli tér töltését a mag pozitív és az elektronok negatív töltései együttesen határozzák meg. A mag + töltését az elektronok többé-kevésbé árnyékolják. S az ún. árnyékolási faktor, ezért az atom messziről nézve semleges ugyan, de felületén $Z^*=Z-S$ effektív felületi magtöltés van. Az s elektronok árnyékolnak a legjobban (a mag közelében is előfordulnak), utána a p elektronok, végül a d-k. A belső héjakon lévő elektronok árnyékolását 1-nek vehetjük, a külsőhéjakon lévők kevésbé árnyékolnak. Pl klór esetében a Z^* olyan nagy, hogy még egy elektron képes beépülni. Az elektronnak azt a tulajdonságát, hogy vonzódik az atommaghoz fejezi ki az elektronegativitás.

Ha egy elektront el akarunk távolítani, ahhoz kapcsolódik az ionizációs energia, a második eltávolításához már több E kell, mivel Z^* növekszik, a magtöltés egyre jobban köti az elektronokat.

Elmondható tehát, hogy ha Z^* nő, akkor ionizációs energia is nő, az **elektronegativitás** pedig csökken. Az ionizációs energiának és az elektronegativitásnak valamilyen kombinált mennyisége lehet alkalmas arra, hogy az effektív magtöltést összefüggésbe hozzuk az atomnak az elektronnal szembeni viselkedésével.

Mullikan szerint e két mennyiségből számított mennyiséget **elektronegativitásnak** nevezzük. Nyilvánvalóan az elektronegativitásnak csak a kötésben lévő atom esetében van értelme. Szerinte az atomok abszolút elektronegativitása az ionizációs E és elektronegativitás különbségének fele.

Az atomok elektronszerkezete meghatározza, hogy közöttük milyen típusú kötések alakulnak ki. Ezen kötések erősségét **kötési energiának** nevezzük, az az E befektetés, amely az adott kötés felszakításához szükséges.

Pauling levezetett egy mennyiséget, amely a kötésben lévő atomnak a kötést létrehozó atomra gyakorolt hatását vizsgálta és ezt nevezte el elektronegativitásnak...

Van az alábbi folyamat : $A + B = AB$,
 ehhez megelőző feltétel, hogy : $A_2 = 2A$ ($E_{(A-A)}$)
 $B_2 = 2B$ ($E_{(B-B)}$), vagyis az A_2 és B_2 molekulának is atomjaira kell bontódni, azaz a kötéseknek fel kell szakadni, amihez kötésenergia szükséges. Pauling szerint az AB molekulában lévő kötés energiája ($E_{(A-B)}$) számítható az alábbi képlet segítségével :

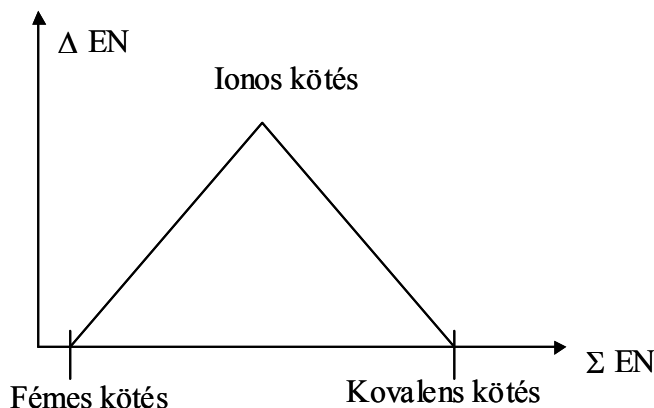
$$E_{(A-B)} = \frac{(E_{(A-A)} + E_{(B-B)})}{2} + k \cdot (X_A - X_B)^2, \text{ ahol } X_A \text{ és } X_B \text{ a két atom}$$

elektronegativitása, $k=98.6$ konstans szám. Ebből a képletből látható, hogy a két atom közti kötés E -jének számolásához elég csak a két atom EN különbsége, az abszolút értékének ismerete nem fontos.

Több EN skála létezik, de általában a Pauling-félét használjuk. Ő azt mondta, hogy a legnagyobb a F-é legyen 4.0, a hidrogénéé 2.1, és ehhez viszonyította a többit.

Az elektronegativitás az az erő, amivel az atom a kötést létesítő elektronokat vonzza.

Az atomok közti kötés milyenségét alapvetően a EN különbsége és összege határozza meg.



Az elektronegativitás és az elsőrendű kötések kapcsolata

Minél nagyobb a ΔEN a kötés annál polárisabb, a molekula dipólusos lesz, melynek nagyságát a dipólusmomentum adja meg, nagy ΔEN esetben molekuláról már nem is beszélhetünk a kötés ionos lesz.

- Ált. ionos a kötés, ha $\Delta EN > 2$.
- Ha $\Delta EN = 0$, vagy ≤ 0.5 akkor apoláris a kovalens kötés
- Ha $0.5 \leq \Delta EN \leq 2.0$ a kovalens kötés polaritása nő, ionosba megy át.
- A fémes kötés olyan elemek, atomok között alakul ki, melynek ΔEN kicsi és a ΣEN is kicsi.

A kötetést létesítő atomok EN összege azt az erőt jellemzi, amely a kötetést létrehozó elektronpárt a két atom közé rögzíti, lokalizálja. Nagy ΣEN esetén stabil kétatomos molekulák jönnek létre, ha ΣEN kicsi, akkor delokalizált kötés, többatomos molekulák jönnek létre.

A ΣEN -t tekintve van olyan eset mikor ez az érték nagy, de a ΔEN kicsi, ilyenkor kovalens a kötés.

Ionos kötés, rácsenergia

Olyan elemek között alakul ki, amelyek közül az egyik kis ionizációs E-val rendelkezik (+ ion képzésére hajlamos) a másiknak nagy az elektronegativitása, tehát könnyen képez aniont. A kationt és aniont elektrosztatikus vonzóerő tartja össze, ez az ionos kötés.

A + töltésszám növekedésének határt szab az a tény, hogy a 2., 3., stb. elektron leszakítása egyre nagyobb energiát kíván. Gyakran előfordul, hogy ugyanaz a fémes elem különböző töltésű kationokat képez (d mező).

Elektronegativitás : 1 mól gázhalmazállapotú szabad atomból 1 mol elektron felvételével 1 mol negatív ion lesz, ez az E az elektronegativitás.

Rácsenergia : az az energia amely felszabadul, ha gázállapotú ionjaiból 1 mol szilárd kristályos vegyület jön létre.: $Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} = NaCl_{(sz)}$ Ezek az E változások számíthatók a **Born-Haber ciklus** gondolatmenete alapján

- 1. lépés Na szublimációja : $+108 \text{ kJ/mol}$ $Na_{(sz)} \rightarrow Na_{(g)}$

- 2. lépés klórmolekula disszociációja atomokká : $E(\text{köt Cl-Cl}) = +240 \text{ kJ/mol}$, az egy Cl atomra jutó : 120 kJ $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$
- 3. lépés : Na ionizációja : $+496 \text{ kJ/mol}$ $\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + e^-$
- 4. lépés : klorid ion képződése , klór elektronaffinitása : -349 kJ $\text{Cl}(\text{g}) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$
- 5. lépés : szilárd NaCl képződése ionokból : rácsenergia : $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{sz})$

Összegezve az 5 lépés E-it, azt kapjuk, hogy $\text{Na}(\text{sz}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{sz})$

$\Delta H_r = 375 - \Delta H_{\text{rác}}$ ennek a reakciónak (közvetlen reakció) az entalpiaváltozása könnyen mérhető : -411 kJ , tehát Hess törvénye alapján : $375 - \Delta H_{\text{rác}} = -411$, ebből : $\Delta H_{\text{rác}} = +786 \text{ kJ}$.

Kovalens kötés

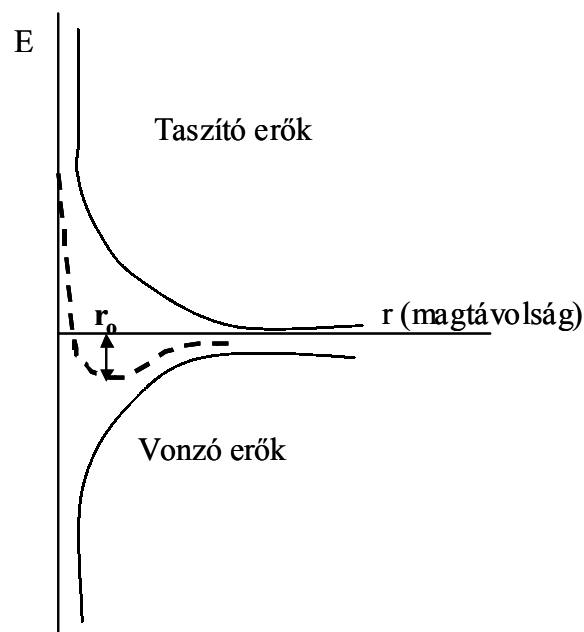
A kovalens kötést az atomok közös elektronpárjai hozzák létre, így jönnek létre a **kötő elektronpárok** és még vannak **nemkötő elektronpárok** is.

Ha az atomok EN értékei eltérnek, az elektronok nagyobb valószínűséggel vannak az elektronegatívabb atom környezetében, kialakul a **poláris kovalens kötés**, a molekula az egyenlőtlen töltéseloszlás miatt **dipólusos** lesz, a molekulán belüli töltéskülönbséget δ^- és δ^+ jelekkel szokás jelölni.

A molekulán belüli töltéskülönbség nagyságát a vegyület **dipólusmomentumával** adjuk meg. Ennek SI mértékegysége a Cm.

Ha kettőnél több, eltérő EN -sú atom alkot molekulát, akkor a molekula egészének polaritását az atomok között fellépő dipólusok vektori összege adja, tehát a teljesen szimmetrikus molekulák **apolárisak** lesznek annak ellenére, hogy az egyes kötések polárisak (PL : a tetraéderes CH_4 molekula).

Ha mindkét kapcsolódó atom ad elektront a kötésbe, akkor kolligációról beszélünk. Koordinatív vagy datív kötés esetén pedig a kötő elektronpár mindkét tagját a donor atom adja, a másik az akceptor atom (pl: NH_4^+).



Egyensúlyi kötéstávolság elsőrendű kötések kialakulásánál

A kovalens kötések energiája

Az az átlagos entalpia változás, amely ahhoz szükséges, hogy 1 mol gázállapotú molekulában két adott atom közti kötés felszakadjon. Általában átlagos **kötési energiákról** beszélünk, mert két adott atom közti kötés felszakításához kissé más-más E kell, ha azok más molekulában vannak. A kötési E -ből számítható egy reakció entalpiaváltozása (reakcióhő) : (felszakított összes kötés E -jének összege) – (létrejött kötések E -jének összege).

A kovalens kötés kvantummechanikai értelmezése (LCAO-MO módszer)

A **molekulapálya** (molekula orbitál MO) az a burkoló felület, melyen belül az elektronpár 90%-os valószínűséggel megtalálható. Míg az **atompályák monocentrikusak**, addig a **molekulapályák bicentrikusak** (több is lehet). Természetesen a molekulapályák betöltésére ugyanúgy érvényes a Pauli elv, a Hund szabály és az energiaminimumra való törekvés elve, mint az atompályák esetében. Ahogy az atompályákat, úgy a molekulapályákat is ψ sajátfüggvénnyel tudom jellemezni.

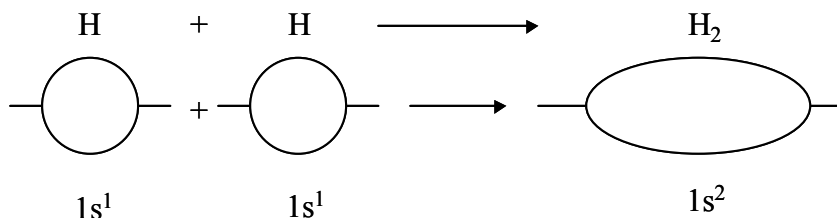
A molekulák sajátfüggvénye lineáris kombinációval képezhető a molekulapályát kialakító atompályák sajátfüggvényeiből. Ezt a módszert nevezik LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals) módszernek.

Ahogy korábban már láttuk a H atom esetén a pályae energiát a főkvantumszám határozza meg, több elektromos rendszereknél a mellékvantumszám is. Molekulapályák esetén a pályae energia mindhárom kvantumszám függvénye (n, l, m).

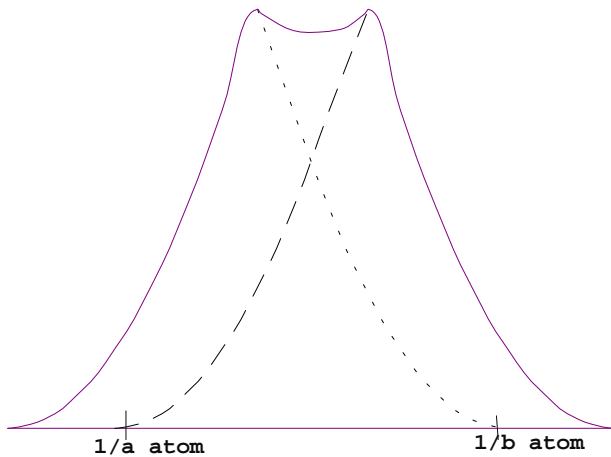
A mágneses kvantumszám különböző értékeinél különböző szimmetriájú molekulapályák jöhetnek létre.

H₂ molekula kialakulása

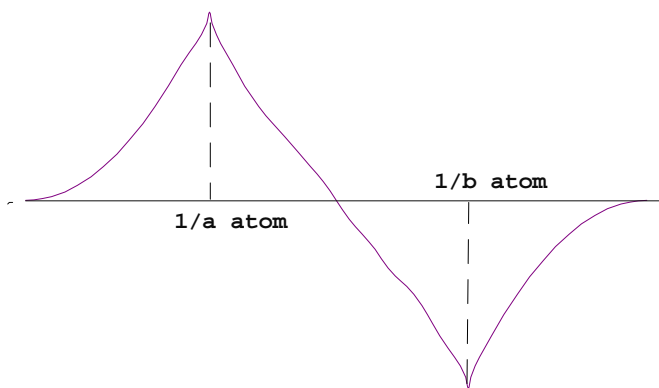
Induljunk ki két egymástól távol lévő H atomból (a és b):



A H atomban az elektron az $1s$ pályán van, a pályát leíró (ψ) értéke csak a magtól való távolságtól függ, a magtól távolodva exponenciálisan csökken (ψ_a, ψ_b). Ha a két mag távol van egymástól, a pályák nem fedik egymást, a két mag között az elektronsűrűség zérus. Ha a két mag közel kerül egymáshoz, a pályák átfednek, a két elektron ellentétes spinnel közös molekulapályára kerül. Az MO elmélet szerint a molekulapályák leírhatók a két atompálya (ψ_a, ψ_b) lineáris kombinációjával. Kombinálhatunk úgy is, ha a két függvényt összeadjuk ($\psi_{a+b} = \psi_a + \psi_b$), de úgy is hogy kivonjuk ($\psi_{a-b} = \psi_a - \psi_b$).



Két H atom (a és b) 1s atompályáinak lineáris kombinációja összeadásként : $\psi_{a+b} = \psi_a + \psi_b$



Két H atom (a és b) 1s atompályáinak lineáris kombinációja kivonásként : $\psi_{a-b} = \psi_a - \psi_b$

Összeadásnál történő kombinációnál a két hullám erősíti egymást, megnő az elektronsűrűség (ψ_{a+b}^2) a két mag között. A két mag közötti térben megnövekedett gyakorisággal előforduló elektronok mindkét magra vonzó hatást gyakorolnak. Amikor a két mag távolsága azonos a H₂ molekula egyensúlyi kötéstávolságával, a vonzóerő éppen kiegyenlíti a két mag közötti taszítóerőt. Az ellentétes hatások a két magot r_0 távolságra tartják egymástól, ez a molekulák **egyensúlyi kötéstávolsága**. A lazító szint kialakulását eredményező vonzó-taszító hatások eredője egy hiperbolikusan lefutó görbe, amely mindenhol magasabban halad, mint az atomi szintnek megfelelő energia.

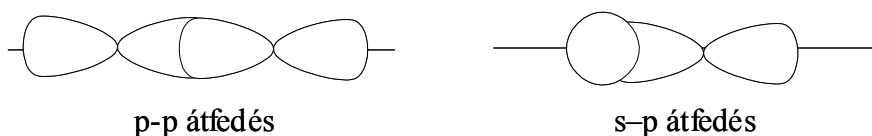
A ψ_{a+b} molekulapályát **kötő molekulapályának** nevezzük, energiaszintje alacsonyabb mint az atompályák E szintje volt. Ezért a H₂ molekula képződésekor tekintélyes, 436kJ/mol E szabadul fel. Pont ez a kémiai kötés lényege, hogy a kötés felszakításához éppen ekkora E-t kell befektetni.

Az atompályák ellentétes előjelű kombinációjánál nemhogy erősítés nincs, de részleges kioltás következik be, sőt a két atommag közti felezőponton a kioltás teljes, ott az eredő ψ_{a-b} függvény előjelet vált, értéke zérus. A két atommag közti térrészben az elektronsűrűség (ψ_{a-b}^2) is csökken. A két atom között nem vonzás, hanem taszítás lép fel. Ezt a pályát **lazító molekulapályának** hívjuk. Energiaszintje magasabb mint az összetevő atompályák E szintje.

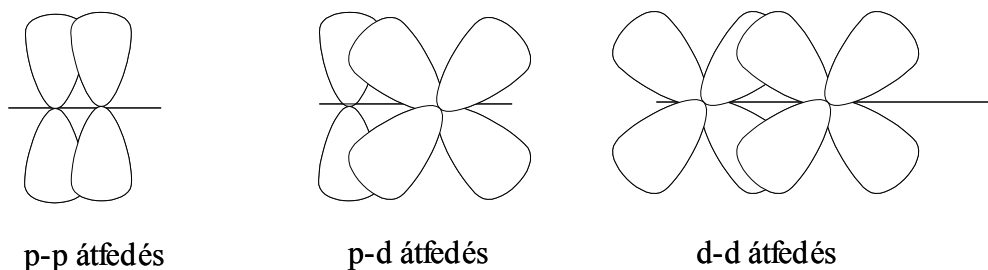
A két H atom 1s pályáinak kölcsönhatása az energiaszint felhasadását eredményezi úgy, hogy egy alacsonyabb szintű kötő és egy magasabb E szintű lazító molekulapálya alakul

ki. Az elektron eloszlás mindkét pálya esetén a két atommagot összekötő tengelyre vonatkozóan hengersizmetrikus. Az ilyen kötést σ (szigma) kötésnek hívjuk, a kötő molekulapályát σ -pályának a lazító molekulapályát σ^* -pályának nevezzük.

Magasabb rendszámú atomok esetén a σ - és a σ^* -pálya nemcsak két s pályából, hanem s és p pályából, vagy két p pályából (p, p) is létrejöhet, ha az átfedés úgy jön létre, hogy a pályák tengelyei egybeesnek, és csomósíkjaik párhuzamosak. Ha azonban az átfedésbe kerülő p-pályák csomósíkjai esnek egybe, és tengelyeik csak párhuzamosak, a kialakuló molekulapályákat π pályáknak, illetve π^* pályáknak nevezzük. A π pályák a kötéstengelyre nézve már nem hengersizmetrikusak, hiszen a kötéstengely beleesik az összetevő p-pályák csomósíkjába. A π pálya csak akkor alakul ki, ha szigma már jelen van, a π pálya kétszeresen degenerált, a kötéstengelyre merőlegesen orientált.



A szigma kötés kialakulásának lehetőségei



A π -kötés kialakulásának lehetőségei

A molekulapályák felépítése során nem közvetlenül az atompályákat kombinálják egymással. Az atompályákat megszorozzák egy-egy együtthatóval és úgy adják össze, illetve vonják ki egymásból. $\psi_{a+b} = c_a\psi_a + c_b\psi_b$

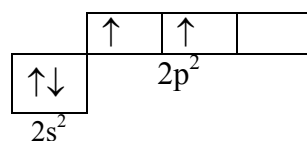
Az együtthatók (c_a és c_b) azt mutatják, hogy az egyes atompályák milyen súllyal szerepelnek az egyes molekulapályában. Értéküket úgy választják meg, hogy a molekula E tartalma minimális legyen.

Az atompályák kölcsönhatásából eredő energiaszint felhasadás akkor a legnagyobb, ha a kölcsönhatásba kerülő pályák energiaszintjei közel vannak egymáshoz, vagy éppen azonosak, mint pl. a H atomok esetében. Ha az atompályák E szintjei nagyon eltérnek egymástól, a kölcsönhatás köztük elmarad, energiaszint felhasadás nincs. Az egyik atom magasabb energiaszintű atompályájáról elektron mehet át a másik atom alacsonyabb energiaszintű atompályájára. Ezzel értelmezhető az ionok képződése, az ionos kötés. A további magyarázattól eltekintünk.

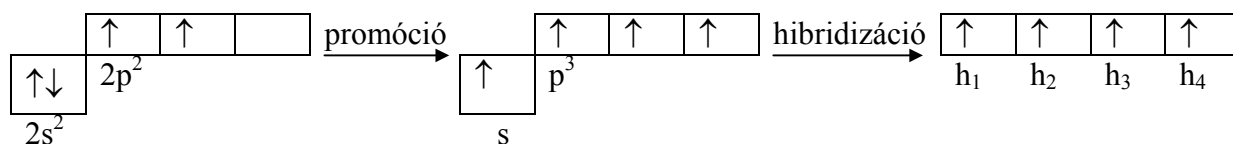
Hibridizáció

A molekulák kialakulásának vizsgálatánál gyakran gondot okoz egy-egy molekula szerkezetének indoklása.

Nézzük pl a **C atomot**, melynek vegyértékhéj konfigurációja : $2s^2, 2p^2$. vagyis a C atom egy nemkötő e párral és két magányos elektronnal rendelkezik, mégis vegyületeiben **4 kovalens kötés kialakítására képes. Hogy lehet ez???**



Magyarázat : a szénatom külső s pályáján lévő két elektron közül egy a pályák keveredésével létrejött új atompályára lépve alkot kötést. A folyamat neve pályahibridizáció. A C atom 2s pályáján lévő egyik elektron tehát promóció révén felkerül az üres p pályára. Ekkor azonban nem lennének azonos E szinten az elektronok- ennek azonban ellentmond az, hogy a C 4 kovalens kötése teljesen egyenrangú (pl a metánban.). Feloldható az ellentmondás ha feltételezzük, hogy promóció után 4 azonos E-jú **hibridpálya** jön létre. A hibridpályákkal kialakult állapotot vegyértékállapotnak hívjuk.



A szén hibridizációjának folyamata

A metánban a kialakult **hibridpálya** $\frac{1}{4}$ részben s karakterű, $\frac{3}{4}$ részben p karakterű, ezért a C a metánban sp^3 hibridállapotban van. Minden olyan vegyületben, ahol a C csak szigma kötéssel kapcsolódik, sp^3 hibridállapotban van.

A promóció E-t igénylő folyamat, melyet a kötés kialakulásánál felszabaduló E bőven fedez. A kialakult hibridpályák félig betöltöttek (maximális multiplicitás elve), így csökken az elektronok közötti taszító erő, megnő a c kötési kapacitása, és ez növeli a stabilitást.

Mi a helyzet az **etilén(C₂H₄)** esetén, ahol a C atom 3 másik atommal hoz létre kötést? Ilyenkor 3 darab sp^2 hibridpálya jön létre, amiben a 2s pálya mellett csak 2 db p pálya vesz részt, a harmadik p pálya változatlanul megmarad. A 3db sp^2 hibridpálya közül 2 H atommal 1 pedig a másik C atommal kapcsolódik. Ezek a kötések hengersizmetrikus σ kötések, egy síkban vannak és 120 fokos szöget zárnak be egymással.

A két C atom megmaradt p pályáján(ami a hibridizációban nem vesz részt) lévő elektronok a C-C szigma kötés síkja alatt és felett hozzák létre a π kötést.

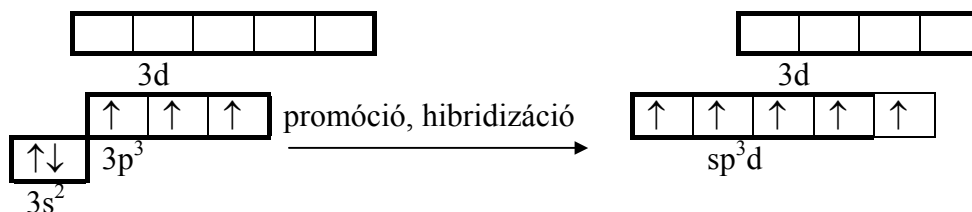
Acetilén (C₂H₂), ahol a C 2 másik atommal létesít kötést. Itt két sp hibridpálya van, és 2 p pálya nem vesz részt a hibridizációban. Az egyik sp hibridpályával a másik C atomhoz, a másikkal egy H atomhoz kötődik, a két megmaradt p pálya pedig a másik C ugyanezen pályáival két π kötést hoznak létre, a C-C szigma kötés síkja alatt és felett, előtt és mögött.

A 3.periódustól a d pályák is bekapcsolódhatnak a hibridizáció folyamatába, d mező elemeinél lehetséges ez.

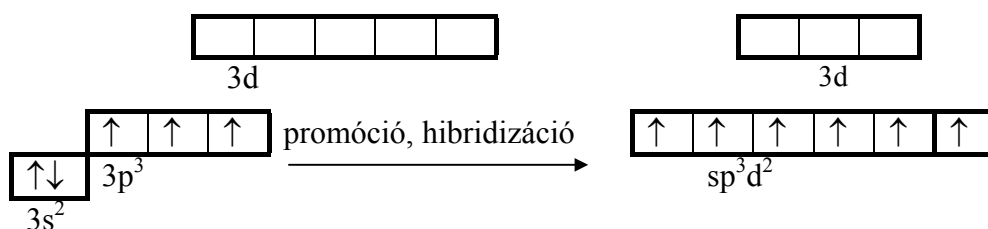
A főcsoportok elemei azért vesznek részt hibridizációs folyamatban, hogy minél több magányos elektronhoz jussanak, minél több kötési lehetőséget alakítsanak ki.

A d mező fémek esetén is minél több kötési lehetőség a cél, de ezek a fémek komplexképzés miatt teszik ugyanezt. A komplex molekulára jellemző a központi fém és a ligandum közti

datív kötés, amelyben a ligandum nemkötő elektronpárja adja a kötést létesítő e párt, a fém szabad d pályáira pedig befogadja azt, vagyis itt minél több üres hely kialakítása a cél úgy, hogy a hibridizáció során a fém elektronszerkezetében a d pályán eredetileg magányos elektronokból elektronpárok alakulnak ki, hogy ezáltal biztosítsák az üres helyet.



Az sp^3d hibridállapot kialakulása



Az sp^3d^2 hibridállapot kialakulása

Fémes kötés

A fémek a vegyértékelektronjaikat beadják a „közösbe”, mely delokalizált felhőként végigvonul az atomtörzsek mentén. A fémek vezetik az áramot.

Delokalizált kovalens kötés

Az a feltételezés, hogy a kötő elektron pár a két atom közötti térben helyezkedik el, nem mindig egyezik meg a kísérleti adatokkal. Nézzük pl. a kén-dioxid molekulát : A kötő elektronpárok közül az egyik delokalizálódik, így két teljesen egyenértékű kötés jön létre a kén és az oxigén atomok között. (egy elektronpár több atomhoz egyaránt tartozik).

Az olyan molekulákban fordul ez leggyakrabban elő, ahol több kettős kötés van, ezek lehetnek kumulált (szomszédos), vagy konjugált (váltott) helyzetben. A σ kötés síkjára merőleges p pályák átfedhetnek egymáson, s ekkor a p pályán lévő elektronok mozgása nem korlátozódik a két atomra hanem a molekula teljes hosszában megengedett. Delokalizált rendszerek csak konjugált rendszerű π kötések esetén alakulhat ki. Nézzünk néhány szerves kémiai példát :

o **CO₂ molekula**

A C sp hibridállapotban van, két σ kötést alakít ki a két O atommal. A C-O kötéstengelyre merőlegesen és egymásra merőlegesen is van 1-1 p pálya 1-1 elektronnal. Az O esetében 1-1 elektronjával kötést alakítanak ki a C-nel, 2-2 elektron magányos elektronpárként szigma

kötést képvisel. A megmaradó pálya egyikén 1, a másikon 2 elektron vesz részt a π kötések kialakításában. A 3 atom egy síkban lévő p pályái között átfedés teszi lehetővé, hogy a négy e mozgástere kiterjedjen mind a 3 atomra, ez a 3 centrumos 4 elektronos delokalizált rendszer.

○ **Karbonát ion (CO_3^{2-})**

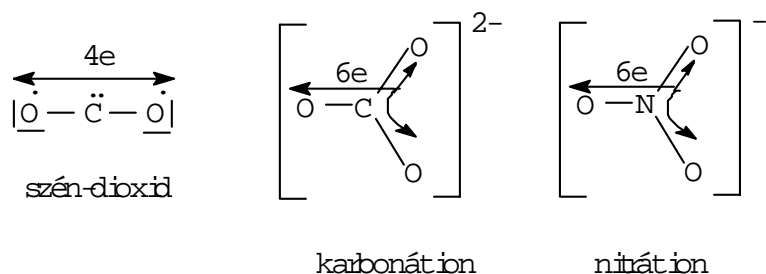
A kp C atom 3 kötést alakít ki a 3 O-el, a C sp^2 hibridállapotban van, a σ kötések által alkotott váz megadja a molekula alakját. A 4 atom egy síkban van, 120° kötésszögek vannak. Az O 6 külső e közül 1-1 a szigma kötés kialakításában vesz részt, 2-2 magányos e párként szigma kötést képviselnek. A molekula síkjára merőleges p pályákon mindegyik atomnál 1-1 elektron van. A molekula planáris, így lehetőség van a p pályák átfedésének, delokalizált pi rendszer létrejöttének. 4 centrumos 6 elektronos rendszer (mert a két negatív töltés miatt az anion két elektronnal gazdagabb).

○ **Nitrát ion (NO_3^-)**

A N 5 külső e közül 3-al szigma kötést alakít ki 3 O-val, a N sp^2 hibridállapotban van. Az O-ek 1-1 elektronnal részt vesznek a N-O szigma kötés kialakításában, és 4 e-jük magányos szigma kötést képvisel. A molekula síkjára merőleges p pályákon így 5 p elektron van, mely a negatív töltés miatt még eggyel gazdagodik, így 4 centrumos 6 elektronos delokalizált rendszer jön létre.

○ **Szulfát ion (SO_4^{2-})**

A S révén már a d pályák is részt vehetnek a kötések kialakulásában. A S 4 elektronja σ kötést alakít ki az oxigénekkal. A S 6 külső e közül kettő előzetes promócióval d pályára jut, így az s és p pályán négy párosítatlan e marad (sp^3d hibridállapot). Az O-nak négy e-ja magányos párként 2 szigma kötést képvisel. A S maradék 2 e-ja az O-nak 1-1 e-val és a negatív töltést okozó 2 elektronnal összesen 5 centrumos 8 elektronos delokalizált rendszer jön létre. Itt a pi kötés p és d pályák átfedéséből jött létre.



Egyszerűbb szervesetlen delokalizált molekulák szerkezete

○ **Benzol (C_6H_6)**

A C itt 3 elektronnal szigma kötést alakít ki két másik C-el és 1 H-el. sp^2 hibridállapotú a C. A maradék e (6db) a gyűrű síkjára merőleges p pályán helyezkednek el, 6 centrumos 6 elektronos delokalizált rendszert hoznak létre. A nagyméretű delokalizáció miatt a molekula rendkívül stabil.

Azokat a zárt gyűrűs rendszereket nevezzük aromásoknak, amelyekben a delokalizált elektronok száma $4n+2$, ahol n a gyűrűk száma. Ez a **Hückel szabály**.

MÁSODRENDŰ (INTERMOLEKULÁRIS) KÖTÉSEK

I. , *Van der Waals erő* : semleges molekulák között hat és két fajtája van : a dipól-dipól, és a diszperziós erő (London-féle)

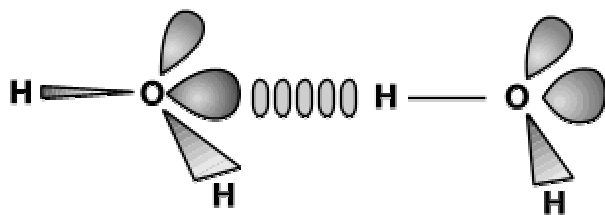
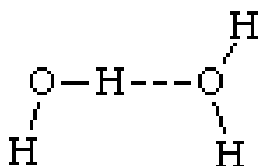
1. **dipól-dipól kölcsönhatás (orientációs):** poláris molekulák között hat, dipólus molekulák ellentétes töltésű végeikkel fordulnak egymás felé (a dipólus mértékét a dipólusmomentummal jellemezzük, SI mértékegysége a coulomb-méter C.m)

2. **diszperziós kölcsönhatás** : a molekulák között fellépő gyenge összetartó erő, pillanatokra dipólusosokká váló molekulák között fellépő gyenge vonzóerő. A diszperziós erő nő a molekulatömeggel, hiszen minél nagyobb a molekula annál több elektronja van.

A felületi feszültség is nő az intermolekuláris erőkkel.

3. **indukciós kölcsönhatás** : szomszédos részecskék polarizálhatósága miatt alakul ki..

II. **Hidrogénkötés**, a másodrendű kötések közötti legerősebb kötés, mely nagy EN atomhoz (F,O,N) kovalens kötéssel kötődő H atom és egy másik molekula nemkötő elektronpárja között jön létre., Op, Fp, magasabb, vízdoldhatóság jó.




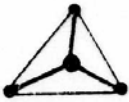












Hidrogén kötés kialakulása a vízmolekulák között

Az intermolekuláris erők sokkal kisebbek a kémiai kötés energiájánál : a van der Waals kb : 0.1-10 kJ/mol, a H-kötésé : 10-40 kJ/mol, míg az ionos és kovalens kötésé : 100-1000 kJ/mol.

A MOLEKULÁK TÉRSZERKEZETE

A molekulák alakját a központi atomhoz kapcsolódó kötő,- és nem kötő elektronpárok száma szabja meg. Az elektronpárok igyekeznek a lehető legtávolabb elhelyezkedni egymástól, a nemkötő párok térigénye nagyobb, tehát ezek torzítják a kötő párok által kialakított szerkezetet.

Lényeges különbség az e párok elrendeződése és a molekula alakja között : hogy a geometriát az atommagok helyzete határozza meg, ez az amit röntgensugár-diffrakciós módszerrel látunk, de a molekula geometriájának kialakításában a magányos elektronpárok elhelyezkedése ugyanolyan fontos. A lineáris, trigonális planáris, tetraéderes, trigonális bipiramis, oktaéderes molekula formák a legismertebbek.

Összes elektronpár száma	Nemkötő elektronpárok száma			Vegyértékszög (fokban)
	0	1	2	
2	 lineáris BeCl_2			180
3	 háromszög BCl_3	 V-alak SnCl_2		120
4	 tetraéder CH_4	 trigonális piramis NH_3	 V-alak H_2O	109,5
5	 trigonális bipiramis PCl_5	 szabálytalan tetraéder TeCl_4	 T-alak ClF_3	180 120 90
6	 oktaéder SF_6	 négyzetes piramis IF_5	 négyzet $[\text{ICl}_4]^-$	180 90
7	 pentagonális bipiramis IF_7	 szabálytalan oktaéder $[\text{SbBr}_6]^{3-}$		180 90 72

28. ábra A molekulák térszerkezete

ANYAGI RENDSZEREK, HALMAZÁLLAPOTOK

Az anyagi világ viszont különböző szerveződési szintekre tagolódik, mint az elemi részecskék szintje (proton, neutron, elektron), az atomok szintje, a következő a molekulák, ionok szintje- ahol az elsőrendű kötőerők működnek, végül az anyagi halmazok, ahol az atomok, ionok, molekulák nagy számban közel kerülnek egymáshoz, hogy egymásra hatást gyakorolnak. Ennek a hatásnak a minőségétől és mértékétől függően új tulajdonságok jelennek meg, mellyel az alkotó részecskék önmagukban nem rendelkeznek. Az általunk észlelhető makroszkopikus anyagok tulajdonképpen az anyagi halmazok. A legfeltűnőbb megnyilvánulása a részecskék közti kölcsönhatásoknak a rendszer halmazállapota.

A klasszikus mechanika szerint a halmazokat négy fő csoportba sorolhatjuk: **légnemű** (gáz, gőz), **folyékony**, **szilárd**, **plazma** (újabb irányzatok sorolják ide a plazmát is-ez magas hőmérséklettel jellemezhető plazmaállapot). Vannak olyan rendszerek, amelyek nem sorolhatók a három fő csoportba pl. szuperfolyékony, szupravezető anyagok (atomok halmaza rendkívül alacsony hőmérsékleten).

A halmaz részecskéi 0 K feletti hőmérsékleten **állandó mozgásban** vannak.

1. Transzlációs (haladó) mozgás: a részecskék állandóan ütköznek, emiatt zezugos pályán haladnak (*Brown mozgás*)

2. Rotáció (forgás): egy kitüntetett irány, mint tengely körül forog az egész molekula vagy annak egy csoportja (konformációs izomerek alakulhatnak ki *nyitott vagy fedő állás* mint pl. a ciklohexán esetében.

(az egyszeres kötések mentén a különböző ligandumok elfordulhatnak _ciklohexán kád és szék konformációja)

3. Vibráció (rezgés): az atomok vagy atomcsoportok egymáshoz viszonyított rezgése.

A felsoroltak alapján nyilvánvaló, hogy a halmazállapot nem anyagi tulajdonság, a halmazállapotot jellemző fizikai mennyiségeket **állapotfüggvényekkel** adjuk meg, melyek az **állapothatározóktól** függenek. Állapothatározók például: **térfogat**, **anyagmennyiség** – **extenzív** (összeadódó) mennyiségek,- vagy **nyomás**, **hőmérséklet** – **intenzív** (anyagi mennyiségtől független, kiegyenlítődsre törekvő) mennyiségek.

A halmazokat az állapothatározókon kívül még számos egyéb adattal jellemezhetjük pl:

viszkozitás a foly. belső súrlódásának következménye. A dinamikai viszkozitás mértékegysége Pa's, a kinematikai viszkozitás: dinamikai viszkozitás/sűrűség.

Felületi feszültség (J/m²)

A halmazállapotok jellemző tulajdonságai

Tulajdonság	Gáz	Folyadék	Szilárd
Szabad úthossz	Nagy	Kicsi	Nincs
Mozgás			
Transzláció	+	±	-
Rotáció	+	+	-
Vibráció	+	+	+
Alaktartás	Nincs	Igen kicsi	Nagy
Összenyomhatóság	Nagy	Kicsi	Igen kicsi
Összetartó erő	van der	van de Waals	Kémiai vagy

	Waals	(esetleg kémiai)	van der Waals (molekularács)
Kohézió	Kicsi	Közepes	Nagy
Viszkozitás	Igen kicsi	Kicsi	Igen nagy
Szerkezet	Rendezetlen	Rendezetlen	Rendezett

GÁZOK

1. Tökéletes gázok

A standard állapothoz közeli gázok fizikai tulajdonságai hasonlóak, nem függenek az anyagi minőségtől. Az ilyen állapotban lévő gázok a tökéletes gázok. A molekulákat kiterjedés nélküli pontoknak tekintjük, melyek egymásra hatást nem gyakorolnak. A részecskék állandó rendezetlen mozgása jellemző, mind a három mozgásforma előfordul (transzlációs pl. az illat terjedése). A gázmolekulák **átlagos szabad úthossza nagy** (az a távolság, amit a molekula megtesz addig, amíg nem találkozik egy másikkal) (atmoszférikus nyomáson és szobaT-n kb. $6 \cdot 10^{-6}$ cm), kevés ütközés van. A molekulák transzlációs mozgásának átlagos sebességét a

hőmérséklet és a molekulatömeg szabja meg : $u_{\text{atl}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ A gázmolekula átl.sebessége

elég nagy, szobaT-n 10^2 - 10^3 m/s.

A gázmolekulák rendezetlen mozgása következtében a gázok tökéletesen elegyednek- ez a **diffúzió**. Mivel a könnyebb molekulák gyorsabban mozognak (lásd egyenlet), a könnyebb gáz gyorsabban diffundál.

Egyéb tulajdonságok : kitöltik a rendelkezésre álló teret

Összenyomhatók (komprimálhatók)

Nincs állandó alakjuk

A mozgás következtében a rendszer kinetikus E-ja nagy

Teljes rendezetlenség(nagy a rendszer entrópiája S-az entrópia egy olyan termodinamikai állapotfüggvény, ami az elszigetelt rendszer rendezetlenségét fejezi ki)

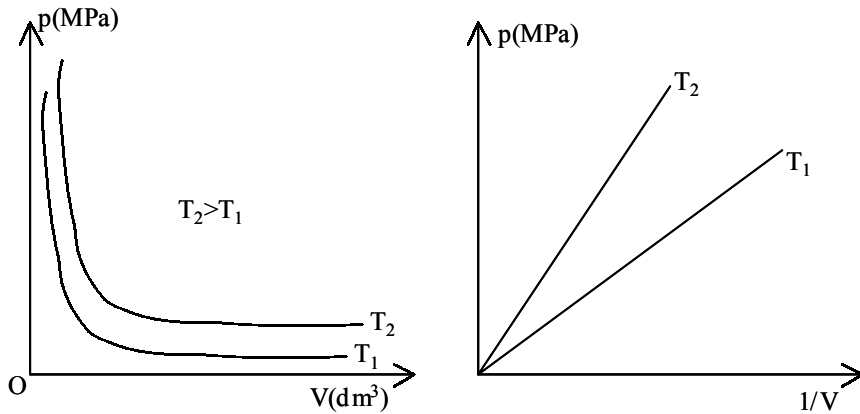
Gáztörvények

A gázok viselkedésének törvényszerűségeit attól függnek milyen gázzal van szó. A forrponjtjuknál magasabb hőm., kis nyomású gázok nagy térfogatúak, a molekulák közötti kölcsönhatások elhanyagolhatók, a molekulák saját térfogata elhanyagolható a gáz egészének térfogatához képest, a molekulák pontszerűek – ezek az **ideális gázok**.

Az ideális gázok törvényei :

1. Boyle-Mariotte törvény

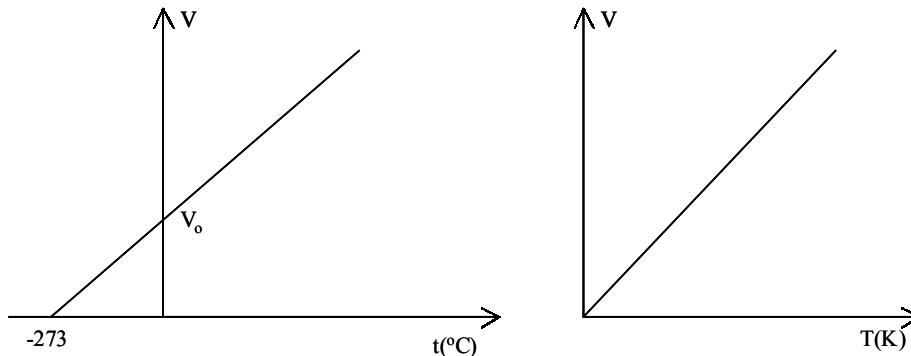
Áll. Hőm-en (**izoterm** viszonyok között)az ideális gázok $p \cdot V = \text{áll.}$



Az ideális gázok izotermái

2. Gay-Lussac törvény

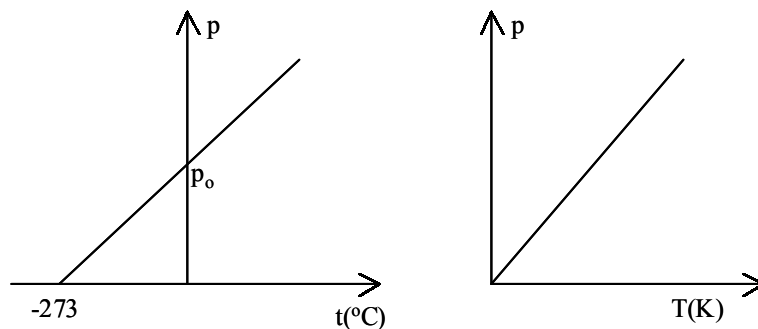
Áll.nyomáson (**izobár** körülmények között) adott gázmennyiség térfogata 1°C hőm.emelkedés hatására a 0°C-on mért térfogat(V_0) 1/273-ad részének növekedésével jár



Ideális gázok izobár görbái

$V = V_0 + \frac{V_0}{273} \cdot t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$ a termodinamikai hőmérsékletet bevezetve $t + 273 = T$, és $T_0 = 273$ °C, a kifejezés a következő alakra írható át : $\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$

Áll. térfogaton (**izochor**) hasonló összefüggés állapítható meg :



Az ideális gázok izochór görbái

$p = p_0 + \frac{p_0}{273} \cdot t = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right), \Leftrightarrow \frac{p}{p_0} = \frac{T}{T_0}$

3. A két törvény egyesítésével jutunk az **egyesített gáztörvényhez** :

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}, \text{ ha ebbe a } 0 \text{ }^\circ\text{C, légköri nyomás és a moláris térfogat adatait}$$

behelyettesítjük : $p_0 \cdot \overset{\rightarrow}{V_0} / T_0 = 101\,325 \text{ Pa} \cdot 22.41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 / 273 \text{ K} = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{K} \cdot \text{mol}$
R = 8.314 J / K · mol az egyetemes gázállandó

A kinetikus gázelmélet szerint a gáz nyomása arányos az ütközések gyakorisága szorozva az ütközési erővel. Az átl.ütközési erő : a molekula **m** tömege szorozva az **u** átl.sebessége (**m · u**). Az ütközések gyakorisága arányos az **u**-val és fordítva arányos a **V** gáztérfogattal, és arányos az adott térfogatban lévő molekulák számával is (**N**) .

Összegezve : **p** arányos (**u · 1/V · N**)·**m**·**u**,
V-t másik oldalra : **p · V** arányos **Nmu²** , ahol **mu²** m tömegű u átl.sebességű molekula **mozgási (kinetikus) energiája**. A molekulák száma (**N**) arányos a mólszámmal (**n**), a molekulák átl.kinetikus energiája pedig arányos az abszolút hőmérséklettel(**T**), akkor :

p · V arányos **n · T** és ha az arányossági tényezőt **R**-el jelöljük, akkor **p · V = n · R · T**, ahol **R** az előbb már levezetett egyetemes gázállandó, az összefüggés pedig a **4. gáztörvény, mint a gázok állapotegyenlete**.

Graham törvénye

Két különböző minőségű, állandó nyomású és hőmérsékletű gázt összeengedve azok egyenletesen keverednek el a rendelkezésre álló térben, diffúzióval keverednek, homogén elegyet alakítanak ki. A diffúzió sebessége Graham törvénye értelmében fordítva arányos a

gázok sűrűségének négyzetgyökével $\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{s_2}}{\sqrt{s_1}}$.

Dalton törvénye

Tökéletes gázok elegyeiben az egyes komponensek **parciális nyomásainak** összege adja meg a gázelegy nyomását, vagyis a több komponensből álló gázelegy nyomása az egyes alkotók (A,B,C és I) parciális nyomásának matematikai összege lesz :

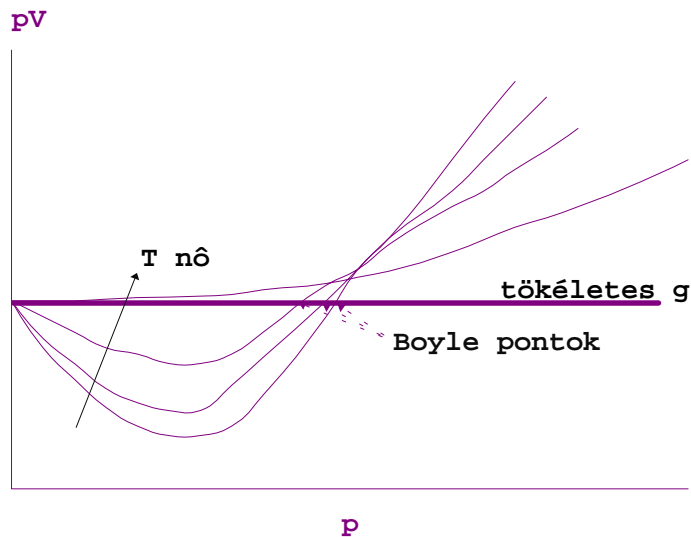
$$p = p_A + p_B + p_C + \dots + p_I$$

$p_B = y_B \cdot p$, ahol y_B a B gáz móltörtje az elegyben.

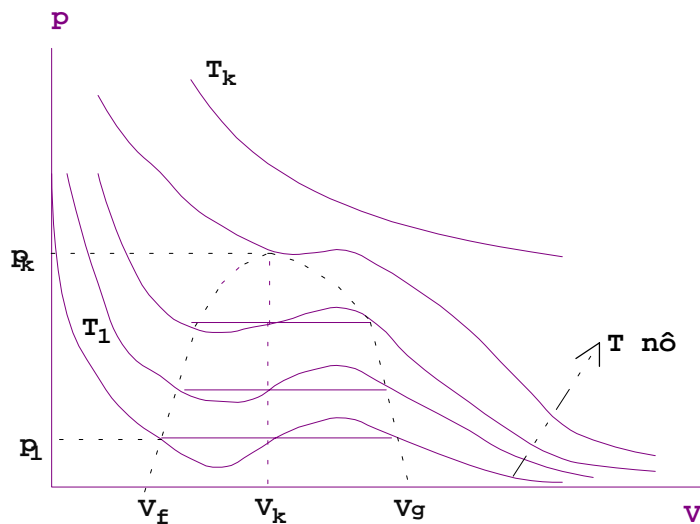
A tökéletes gázok mólnyi mennyiségének térfogata, az **móltérfogat** std. Állapotban (10^5 Pa , $25 \text{ }^\circ\text{C}$) $24,5 \text{ dm}^3/\text{mol}$., normálállapotban ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 10^5 Pa) $22,41 \text{ dm}^3/\text{mol}$.

2. Reális Gázok

Minél távolabb kerülünk a std.állapottól (hőmérsékletet és a nyomást növeljük) a gázok viselkedése egyre inkább függ az anyagi minőségtől, a molekulák már nem pontszerűek, saját térfogatuk van és a kölcsönhatás köztük úgy hat (kohézió), mintha a gáz saját térfogata csökkenne. A reális gázok állapotegyenletének felírására számos kísérlet történt, legismertebb a **Van der Waals-féle állapotegyenlet** : **(p + α)(V-β) = nRT**, ahol **α** a molekulák közötti vonzóerőt kifejező tag, **β** a molekulák saját térfogatát kifejező tag. Mivel a tapasztalat szerint reális gázok esetében még ez sem írja le a tényleges összefüggést, emiatt a legtöbb esetben feltételezzük hogy a rendszer ideális gázként viselkedik.



A Boyle-Mariotte törvény reális gázokra



Reális gázok izotermái

FOLYADÉKOK

A fizikai tulajdonságok erősen függenek az anyagi minőségtől (mol.méret, polaritás)

A részecskék közti távolság kisebb, jelentős a kohéziós(molekulákat összetartó) erő.

A molekulák mozgására a vibráció és rotáció jellemző, transláció elhanyagolható, a molekulák szabad úthossza kicsi, gyakoriak az ütközések. Teljes a rendezetlenség, a rendezettség csak lokálisan jellemző.

Jellemző fizikai adatuk a **felületi feszültség** (J/m^2)- a folyadék belsejében lévő molekulára minden irányból azonos erők hatnak, a felületen levőkre csak a belseje felé húzó erők, ennek hatására a folyadék felületét igyekeznek a lehető legkisebbre csökkenteni.

Intermolekuláris erők folyadék állapotban

A folyadék belsejében a molekulák közti kölcsönhatás egyik legnyilvánvalóbb jele a párolgáshő, hiszen energiát kell befektetni a párolgáshoz.

III. van der Waals erő : semleges molekulák között hat és két fajtája van : a dipól-dipól, és a diszperziós erő (London-féle)

1. dipól-dipól kölcsönhatás : poláris molekulák között hat, dipólus molekulák ellentétes töltésű végeikkel fordulnak egymás felé (a dipólus mértékét a dipólusmomentummal jellemezzük, SI mértékegysége a coulomb-méter C.m)

2. diszperziós kölcsönhatás : a molekulák között fellépő gyenge összetartó erő, pillanatokra dipólusokká váló molekulák között fellépő gyenge vonzóerő. A diszperziós erő nő a molekulatömeggel, hiszen minél nagyobb a molekula annál több elektronja van.

A felületi feszültség is nő az intermolekuláris erőkkel.

IV. Hidrogénkötés, a másodrendű kötések közötti legerősebb kötés, mely nagy EN atomhoz (F,O,N) kovalens kötéssel kötődő H atom és egy másik molekula nemkötő elektronpárja között jön létre.

Az intermolekuláris erők sokkal kisebbek a kémiai kötés energiájánál : a van der Waals kb : 0.1-10 kJ/mol, a H-kötés : 10-40 kJ/mol, míg az ionos és kovalens kötés : 100-1000 kJ/mol.

SZILÁRD ANYAGOK

Kis távolság a részecskék között, transláció egyáltalán nincs, részecskék csak rezegnek, itt a legnagyobb a kohéziós erő a részecskék között, állandó alak és térfogat.

A **kristályos anyagok** belső szerkezete teljesen rendezett. A rácspontokon elhelyezkedő részecskék alapján a következő ráctípusok vannak : fémcs rác, ionrác, atomrác, molekularác.

Ráctípusok

Ráctípus	Rácspontokban levő részecskék	Összetartó erő
Fémcs rác	pozitív fémkationok	szabadon mozgó elektronok
Ionrác	pozitív/negatív ionok váltakozva	erős elektrosztatikus erő
Atomrác	atomok	kémiai erő
Molekularác	molekulák	gyenge elektrosztatikus erő

A kémiailag azonos anyagú, de kül kristályszerkezetű szilárd anyagokat **módosulatoknak** nevezzük, a jelenség a **polimorfia**. Közismertek a szén, kén, vagy arzén módosulatai.

Az amorf anyagoknak nincs határozott belső szerkezetük, túlhűtött folyadékoknak tekinthetők (pl. üveg), mások nagy molekuláik miatt nem képesek kristályba rendeződni (pl. a cellulóz, gumi).

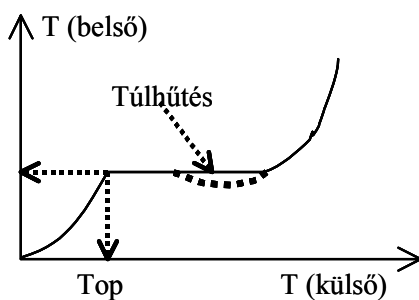
A szilárd anyagok jellemző adata az olvadáspont, amely kristályos anyagoknál élesen, amorf anyagoknál elhúzódva egy lágyulási szakasz után jelentkezik.

HALMAZÁLLAPOTVÁLTOZÁSOK

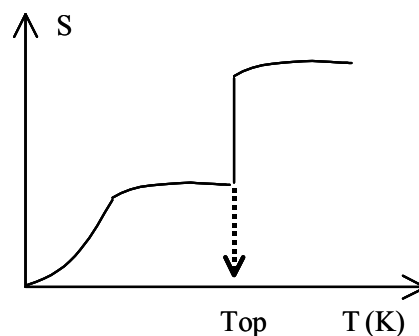
1. Olvadás, fagyás

Szilárd állapotból folyadék állapotba való átmenet, illetve fordítva. A szilárd anyag részecskéi rezegnek, T növelésével egyre gyorsabban, majd egy jellemző T -nél megbomlik a rács szerkezet, az anyag megolvad. Ez a hőm. az **olvadáspont**. Az Op -ben az anyag hőm. mindaddig állandó, amíg a teljes olvadás le nem játszódik. Az Op . Anyagi minőségre jellemző, azonosításra is alkalmas. Minden fázisátalakulást E változás és a rendszer rendezetlenségének változása kíséri. Az Op -n a rendszer **rendezetlensége (S) ugrásszerűen megnő. Olvadáshő** : 1kg Op -jű hőm-en lévő anyag megolvasztásához szükséges hőmennyiség (J/kg). Ált. A nyomás növelésével nő az Op , kivéve víz

Az olvadás folyamata



Az entrópia változása az olvadás során



2. Párolgás, lecsapódás

Folyadék állapotból gázhalmazállapotba való lépés. A folyadékok és szilárd anyagok **gőztenzióval** (a folyadék elpárolgott molekuláinak gőztérben kialakult parciális nyomása) jellemezhetők. A párolgás a folyadék felületéről lévő molekulák kilépése gőztérbe, a **kondenzáció** az ellenkező irányú folyamat. A párolgás és kondenzáció között dinamikus egyensúly áll fenn.

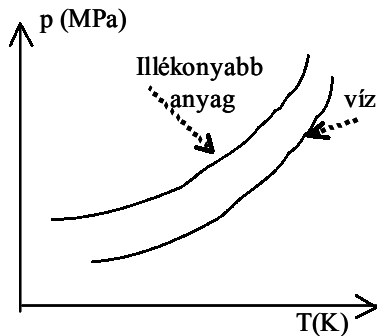
Adott T -n a folyadék belsejében is megindul a párolgás, a folyadék gőztenziója eléri a külső légköri nyomást, a folyadék **forrni** kezd. A 0.1 Mpa külső p -nak megfelelő forráshőmérséklet a **forráspont**. Egy folyadékot Fp -je alatti T -n is el lehet párolgztatni, hiszen ha eltávolítjuk a foly felől folyamatosan a keletkezett gőzt, a dinamikus egyensúly eltolódik a párolgás felé. Egy folyadék telített gőznyomása (tenziója) csak a hőmérséklet függvénye.

A gőznyomás a hőmérséklettel nem lineárisan növekszik, az összefüggést a **Clausius-Clapeyron egyenlet** írja le : $\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{pár} (T_2 - T_1)}{2.3RT_2 \cdot T_1}$ azaz adott T-n a gőznyomás csak az anyagi minőségtől függ.

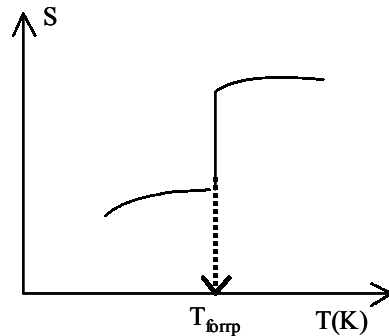
Párolgáshő : 1 kg folyadék azonos T-jű gőzzé való átalakításához szükséges energia (J/kg). A párolgáshő és a forrpoint jelentősen függ a nyomástól, ezzel az összefüggéssel később fogunk foglalkozni, a párolgás alatt is nő a rendszer rendezetlensége. A moláris párolgáshő : 1 mol folyadék ugyanolyan T-jű gőzzé való alakításához szükséges hő.

Trouton szabály : moláris párolgáshő és forrpoint közti összefüggés : $\Delta H_{forr} / T_{fp} = 9.2 \text{ J/mol} \cdot \text{°C}$, csak 0-200 °C közötti forrásponitú folyadékokra érvényes

Késleltetett forrás : Fp-n nem indul meg a buborékképződés jelensége az oldat belsejében, hanem tovább melegszik, túlhevül, aztán később mégis robbanásszerűen megindul. E káros folyamat ellen van a forrkő, forrást könnyítő anyag.



A párolgás tenziógörbéje

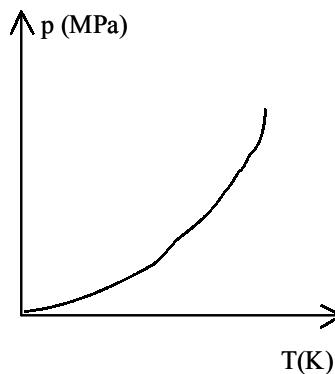


Az entrópia változása a párolgás során

3.Szublimáció

Szilárd anyag közvetlenül gőzállapotba kerül. Az ilyen anyagok rendes körülmények között nem léteznek folyadék állapotban. Feltétel : a szublimációra jellemző T (T_{szub}) és nyomás (p_{szub}) az anyag fázisdiagramján -lásd később- a hármaspont alá eszen. Pl. CO_2 , jód, HgCl_2 (szublimát), naftalin, kámfor.

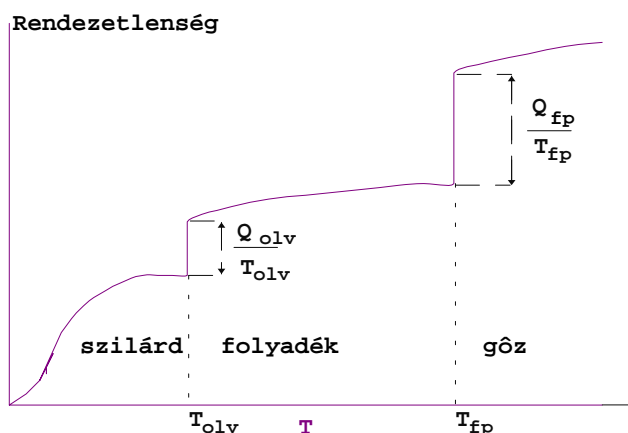
Szublimációs hő : 1kg szilárd anyag azonos T-jű gőzzé való átalakításához szükséges hő (J/kg), (az Olvadáshő és párolgáshő összege.)



A szublimáció tenziógörbéje

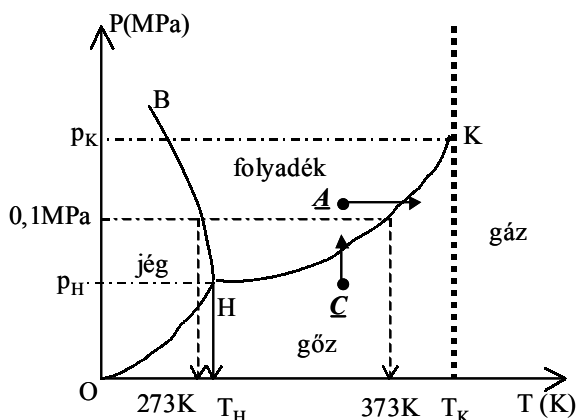
FÁZISDIAGRAM

A halmazállapotváltozások során történő entrópiaváltozást ábrázolhatjuk egy diagramon, melyet a következő ábra mutat :



A rendszer rendezetlenségének változása a hőmérséklet függvényében

A gőztenzió hőmérsékletfüggését is egyesíthetjük a halmazállapotváltozások során, és akkor egy olyan diagramot ún. fázisdiagramot kapunk, ami mutatja, hogy a p és T függvényében melyik fázis a stabil (gáz, foly, szilárd), illetve, hogy a fázisátmenetek mikor következnek be.



A víz fázisdiagramja

A fázisdiagram kezdeti szakasza a **szublimációs görbe**(O-H), amely meredekebb mint a **gőznyomásgörbe** (H-K).A diagram harmadik része az **olvadásgörbe** (B-H), mely a szilárd és folyadék fázis egyensúlyi görbéje. Víz esetében ennek irántangense negatív, vagyis az O_p csökken a p növelésével. Az ábra közepén van a **hármaspont** (H), ahol mindhárom halmazállapot jelen van. Ha kiindulunk A-ból és izobár kör.között melegítjük a rendszert, elérjük a H-K görbét és a rendszer forni kezd, végül gőz állapotba kerül..stb. $0,1\text{ Mpa}$ nyomásértéknél a B-H metszésponat megadja az O_p -t, a H-K metszésponat az F_p . A hármaspont csak az anyagi minőség függvénye.

A fázisdiagramról tehát leolvashatjuk, hogy az anyag adott T-n és p-n milyen halmazállapotban létezik, mennyi az Op és Fp-je, és ezek hogyan változnak a nyomással. De mit jelent az ábrán a K pont?

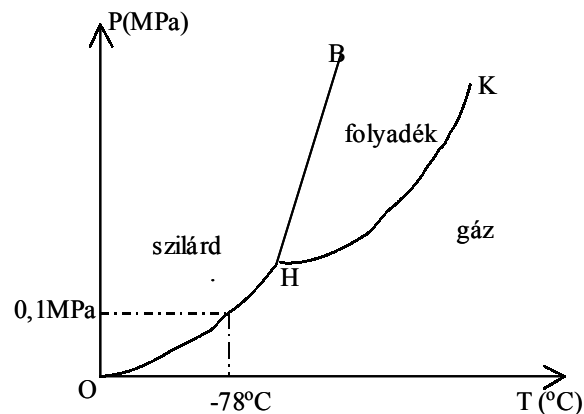
Kritikus állapot

Ha egy folyadék hőmérsékletét zárt térben emeljük, a gőznyomás, vagyis a gőz sűrűsége nő, a folyadéké pedig csökken. Végül eljutunk egy pontig ahol a két fázis sűrűsége megegyezik, és minden fizikai tulajdonság is, eltűnik a fázisok közötti különbség, egy opálos inhomogén anyag jön létre. Ez az állapot a **kritikus állapot**, jellemző hőmérséklete a kritikus T nyomása a kritikus p. Vízesetében $T_{kritikus} = 374\text{ °C}$.

Tovább növelve a hőmérsékletet tiszta homogén fázis jön létre, mely semmilyen körülmények között nem cseppfolyósítható. **Guldberg-Guy szabály** szerint a kelvinben kifejezett Fp és kritikus T hányadosa kb 2/3 :

$$\frac{T_{forr}}{T_{kr}} = \frac{2}{3}$$

A víz fázisdiagramjától eltérő a jellegzetesen szublimáló anyag, a CO₂ fázisdiagramja.



A CO₂ fázisdiagramja

Bár az ábra nem méretarányos, de egyértelműen látni a szublimáció jelenségének feltételét, miszerint a szublimációra jellemző hőmérséklet ($T_{szub.} = -78\text{ °C}$) és nyomás ($p_{szub.} = 0,1\text{ MPa}$) az anyag fázisdiagramján a hármaspont alá esik.

Vannak olyan oldatok, amelyek megolvastva anizotróp folyadékká alakulnak. Általában hosszú molekulák, amelyek kristályszerű csoportokba rendeződnek, majd szétesnek és újra rendeződnek- ezek a kristályos folyadékok.

OLDATOK, FOLYADÉKELEGYEK TÖRVÉNYEI

Elegy : legalább két komponensű homogén rendszer, melynek fiziko-kémiai tulajdonságai egységesek, alkotói halmazállapota std.körülmények között gáz vagy folyadék.

Oldat : olyan elegy, amiben az egyik alkotórész (oldószer) nagy feleslegben van jelen a másik alkotóhoz képest (oldott anyag). Legalább egyik komponense tiszta állapotban is folyadék standard körülmények között. Tágabb értelemben véve az oldatok mindhárom

halmazállapotban léteznek. Ha szilárd halmazállapotú amorf anyagban a komponensek elrendeződése olyan, mint az oldatokban, akkor szilárd oldatról beszélünk.

Híg oldat : Ha az oldószer mennyisége több nagyságrenddel nagyobb az oldott anyaghoz képest. (móltört $<0,01$)

Koncentráció

Az oldatok speciális állapotjelzői az oldatot felépítő komponensek koncentrációi, ami nem más mint az oldatban lévő egyik komponens mennyiségének aránya a többi komponens mennyiségéhez, vagy az oldat egészének mennyiségéhez képest.

SI mértékegységei : **móltört** (X_B vagy Y_b , dimenzió nélküli szám) mól oldott anyag / mól oldat

Molaritás (c_B) mol / dm³

Molalitás (Raoult konc, m_B , mol / kg oldószer)- ezt elsősorban híg oldatok számolásánál használjuk.

Ismertek még a százalékos kifejezések :

- **Tömegszázalék** (m/m%)
- **Térfogatszázalék** (v/v%)
- **Mólszázalék** (n/n%)
- **Vegyesszázalék** (m/v%)-ez az elnevezés azonban helytelen, mert dimenziója van, ezért pontosabb a g/100cm³ kifejezés. Használják még a tömegtört fogalmát , amely g oldott anyag/g oldat, vagyis a tömegszázalék 100-ad része.

Elsősorban az angolszász szakirodalomban gyakran találkozunk a **ppm** (1µg oldott anyag/g), illetve **ppb** (1ng oldott anyag/g), ezeket elsősorban nyomelemek, szennyeződések konc-jának kifejezésére használunk az analitikában.

Korlátlan oldódás : az oldott anyag az oldószerrel minden arányban elegyedik pl.:alkohol-víz.

Korlátolt oldódás esetén egy adott T-n elérhető egy maximális koncentráció érték, a **telítési koncentráció**. Ez csak a T és anyagi minőség függvénye. A gyakorlatban a telítési konc helyett az oldhatóság fogalmát T és anyagi minőség függvénye. A gyakorlatban a telítési koncentráció helyett az **oldhatóság** fogalmát használják, amely azt fejezi ki, hogy 100g oldószer az adott oldott anyagból hány g-ot képes max feloldani.

Az oldatok típusai

Vannak **valódi oldatok és kolloid oldatok** az oldatban lévő részecskék mérete szerint. A valódi oldatban a részecskék a kémiailag lehetséges legkisebb formájukban vannak jelen(ionok, molekulák), ezek homogén rendszerek. A kolloidokban vagy sok molekula alkot együttesen egy részecskét (pl.szappanoldat), vagy makromolekulák vannak az oldatban (fehérje vagy keményítő oldat).

Telített oldat : az az oldat, mely adott T-n több oldott anyagot már nem képes feloldani.

Az ionos oldatok

A kristályban lévő ionok és vízmolekulák között hidrátburok alakul ki (nem víz oldószer esetén szolvátburok), amely tulajdonképpen egy ion-dipol típusú kölcsönhatás. Az ionok hidratációja szilárd anyagokban is érvényesül, ez a kristályvíz.

A hidratációt kísérő E változás exoterm, ennek ellenében hat a rácsenergia, ami endoterm mennyiség.

A szilárd anyagok oldáshője tehát e két folyamatból tevődik össze.

Az oldhatóság hőm függését a **Clausius-Clapeyron egyenlet** írja le :

$$\lg c_2/c_1 = \Delta H_{\text{old}}(T_2-T_1) / 2.3RT_2 \cdot T_1$$

, ahol c_2 és c_1 az oldhatóság T_2 és T_1 hőm-en. Látható, ha az oldáshő negatív akkor az oldhatóság csökken, ha pozitív akkor nő a hőmérséklet emelésével. Az oldáshő a rácsenergia (+) és a hidratációs hő (-) algebrai összege.

A molekuláris oldatok

Az apoláris anyagok között gyenge diszperziós kölcsönhatások alakulnak ki, melynek erőssége a különböző anyagoknál nem különbözik lényegesen.

Poláris és apoláris anyagok egymásban való oldásánál a poláris molekulák közötti viszonylag erős kapcsolatoknak fel kellene szakadni, hogy a gyengébb London-féle kölcsönhatás alakuljon ki, ezért az eltérő polaritású anyagok egymásban rosszul oldódnak.

A gázok folyadékban történő oldására döntő hatása a gáz nyomásának van. Oldékonyságuk egyenesen arányos az oldat feletti gáztérben lévő gáz parciális nyomásával **Henry törvény** :

$H = p_A / x_A$, ahol p_A a parciális nyomás a folyadékfázis felett, x_A az oldódott gáz móltörtje a folyadékban., H a gázra jellemző állandó.

EXTRAKCIÓ

Olyan elválasztási módszer, melynek során a vizsgált anyag alkotórészeit egy megfelelő oldószerrel (extrahálószerrel) szelektíven kioldjuk. A kinyert alkotórészt tartalmazó extrahálószer az extraktum. Az extrakciós eljárásokat több szempont alapján lehet csoportosítani pl. hőmérséklet szerint van hideg extrakció (macerálás), meleg extrakció(digerálás). Fázisok szerint milyen fázisból milyen közeggel végezzük : szilárd/folyadék, foly/foly, szilárd/gőz..stb. Pl. kávéfőzés, teakészítés

Az extrakciós eljárások alapja, hogy a kérdéses komponens jobban oldódik az extrahálószerben, mint az eredeti fázisban. A foly dinamikus egyensúlyra vezet.

Megoszlási hányados : egyensúlyban az adott komp konc-jának hányadosa az

extrahálószerben (c_e) és az eredeti fázisban (c_a) : $D = \frac{c_e}{c_a}$

Az extrakciós hatások függ a - megoszlási hányadostól,

- extrakciós lépések számától
- az érintkező fázisok térfogatarányától.

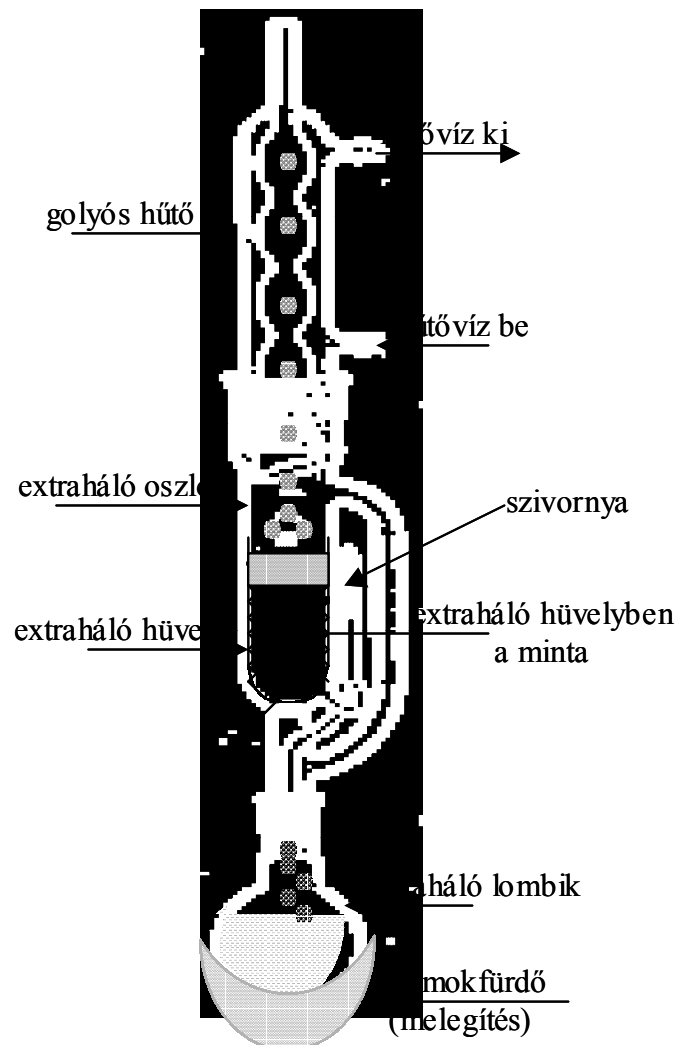
Az extrahált komponens százalékos mennyisége (R) és a megoszlási hányados között az alábbi összefüggés áll fenn :

$$R(\%) = \frac{100D}{D + \frac{V_f}{V_{sz}}}, \text{ ahol } V_f \text{ és } V_{sz} \text{ az egymással érintkező}$$

eredeti és extraháló fázisok térfogata. Analitikai szempontból akkor mennyiségi az extrakció, ha a komponenst 99.9%-ban át tudjuk vinni a másik fázisba. Ez ritkán sikerül egy lépésben, célszerű kis oldószertérfogattal többször ismételni (szukcesszív extrakció), ilyenkor az előbbi

$$\text{összefüggés : } R(\%) = \left[\frac{100D}{D + \frac{V_f}{V_{sz}}} \right]^n$$

Az extrakció gyakorlati jelentősége : pl gyógynövények hatóanyagtartalmának kinyerése, drog extrakció, talajanalízis, színyanyagok kinyerése...stb.



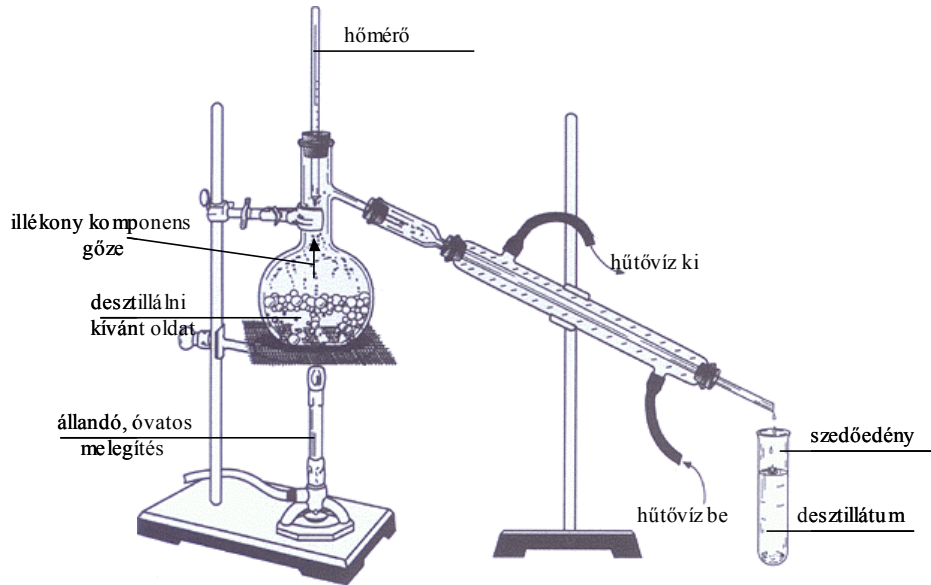
Soxhlet-féle extraháló berendezés

A Soxhlet-féle extraháló készüléket szilárd anyagok komponenseinek kinyerésére használják. Ezzel a módszerrel viszonylag kis oldószertérfogattal folyamatos extrakciót lehet megvalósítani.

DESZTILLÁCIÓ

Binér folyadékegyet (kétkomponensű), ahol a komponensek illékonysága kellően eltér desztillációval lehet szétválasztani.

Lényege : a folyadékot folyamatosan gőzzé alakítjuk és a gőzöket más helyen hűtéssel kondenzáljuk, ez a desztillátum.



Egyszerű desztilláló készülék

Egykomponensű, tiszta folyadékot melegítve a T-je eleinte lassabban, majd gyorsabban nő addig amíg forráspontját el nem éri, aztán állandó marad, míg a folyadék forrásban van.

Binér elegyek forráspontja az összetételtől függ : az illékonyabb komp. Fp-je alacsonyabb, így az elegy Fp-je a komponensek mennyiségi arányától függ. A folyadékegyet forrása akkor indul meg, ha a foly.T-je eléri az adott összetételű elegy légköri nyomáshoz tartozó egyensúlyi forráshőmérsékletét (T_x). Folyadékegyet esetében a telített gőztér T-je a forrás alatt sem állandó, hanem emelkedik, mert a desztilláció előrehaladtával a folyadékfázis egyre szegényebb az illékonyabb komponensre nézve, feldúsul a maradék oldatban a kevésbé illékony komponens, aminek magasabb a Fp-je.

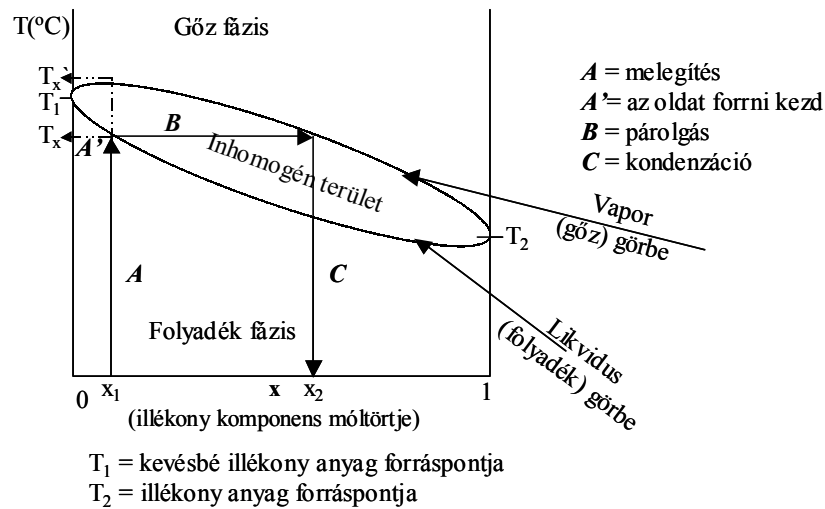
Konovalov I.törvénye : az illékonyabb komp konc-ja a gőztérben mindig nagyobb, mint a

vele egyensúlyban lévő folyadékfázisban : $\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{x_A \cdot p_A^0}{x_B \cdot p_B^0}$, ahol x_A és x_B az a és B

komponensek móltörtjei a folyadékfázisban, y_A és y_B a móltörtök a gőzfázisban, p_{A0} és p_{B0} a komponensek gőznyomása tiszta állapotban.

Ha az illékonyabb komponens móltörtjének függvényében ábrázoljuk a különböző összetételhez tartozó forráspontokat (**likvidusz**(folyadékörbe)) és harmatpontokat

(vapor(gőzgörbe)) az elegy desztillációs görbéjéhez jutunk., amely gyakorlatilag egy fázisdiagram. (harmatpont : az a T, ahol a folyadék gőzei az adott nyomáson kondenzálódnak)



Ideális binér folyadékelegy desztillációs görbéje

A desztilláció során tehát a maradék folyadékban a kevésbé illékony komponens feldúsul a desztillátum pedig az illékony komponensben lesz gazdagabb. Többször ismételve a desztillációt ideális elegy esetében szinte teljes lehet a szétválasztás. Ha párlatokat azok forráshőmérsékletétől függően külön-külön felfogjuk akkor **frakcionált desztillációról** beszélünk., Adott összetételű elegy Fp-je (T_x) mindig alacsonyabb, mint ugyanehhez összetételhez tartozó harmatpont (T_x').

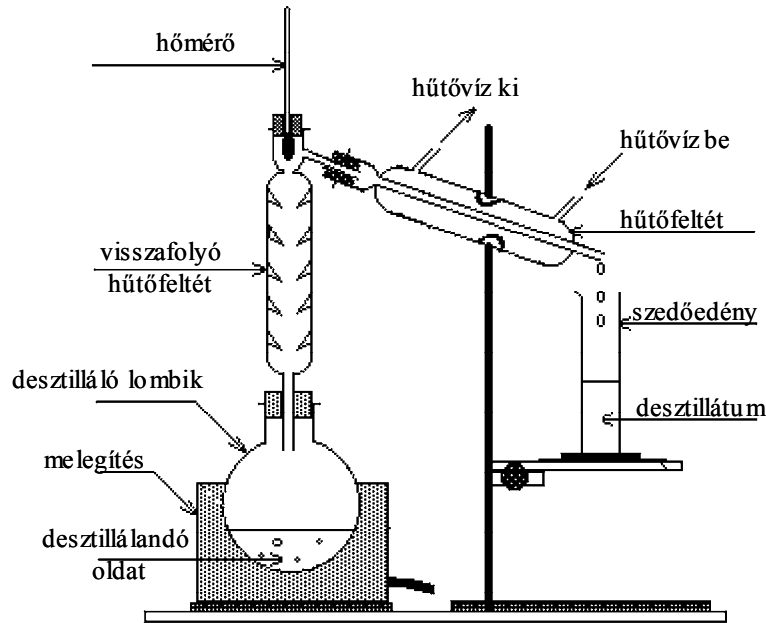
Ha az ábra T tengelyén kiválasztunk egy hőmérsékletet, és ebből a pontból az abcisszával párhuzamos egyenest húzunk, akkor ezen egyenes és a likvidusgörbe metszéspontja megadja azt a folyadékösszetételt, amely az adott T-n forr. Az előbbi egyenes és a vapor görbe metszéspontja pedig azt a gőzösszetételt, amely az adott T-hez tartozik. Az ábrán az is látszik, hogy adott forráshőmérséklet más összetételt jelent folyadék és gőz fázisban.

Rektifikálás : a desztilláló lombik és a hűtőfeltét közé egy visszafolyó feltétet raknak –ez javítja a desztillátum minőségét (illékonyabb komponensre nézve nagyobb konc. Érhető el), azonban a mennyiségét csökkenti. A gőzárám és folyadékárám jó hosszan érintkezik, így lehetőség van a folytonos anyagáramra, így a gőzfázis az illékonyabb, a folyadékfázis a kevésbé illékony komponensben dúsul fel.

Vákuumdesztilláció : Sok főleg szerves vegyület már forráspontja elérése előtt bomlik, vagy ha nem is bomlik, de a magas forráspontú desztillálás sok energiát igényel, ezért ilyenkor csökkentett nyomáson végzik a desztillációt, ugyanis ismert hogy a forrás akkor következik be, ha a folyadék gőznyomása eléri a külső nyomást, tehát a folyadékra ható nyomás csökkentésével a forráspont is csökkenthető.

Vízgőzdesztilláció : egymással nem keveredő folyadékelegyek elválasztásáról van szó, ilyenkor a Fp függetlenül a komponensek arányától állandó és alacsonyabb a tiszta komponenseknél. Az ilyen folyadékelegyekre nem érvényes a Raoult törvény, és az ilyen elegy gőznyomása egyenlő a tiszta komponensek parciális gőznyomásainak összegével : $p =$

$p_A^0 + p_B^0$. Mivel a gáztörvények értelmében $\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0}$. Ha figyelembe vesszük a komponensek móltömegeit (M_A , M_B), akkor ki lehet fejezni a gőz térfogat egységében a komponensek tömegeit (m_A , m_B): $\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A^0 \cdot M_A}{p_B^0 \cdot M_B}$. Ha az egyik komponens nagy gőznyomású, de kis molekulatömegű (pl víz), akkor a gőzben feldúsul a másik komponens, melynek molekulatömege nagy, de kicsi a gőznyomása. A desztillátum összetétele a desztilláció során állandó. Ált. nagy forrponú, nagy molekulatömegű szerves folyadékokat kevernek vízzel, így a szerves folyadék forrponójánál lényegesen alacsonyabb T-n lehet desztillálni.

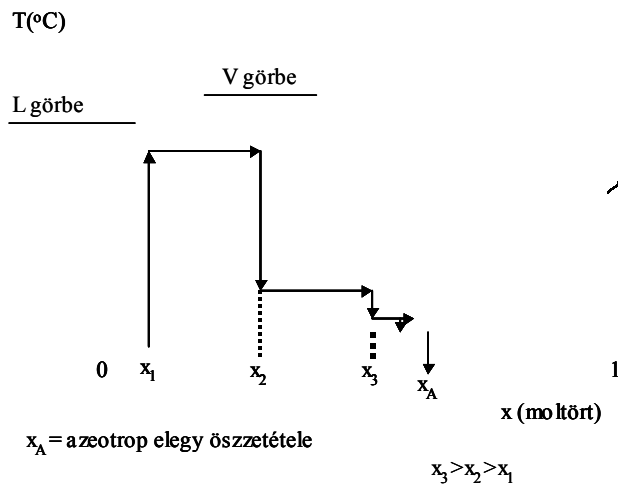


Desztillációs készülék rektifikáló oszloppal

Azeotróp elegyek

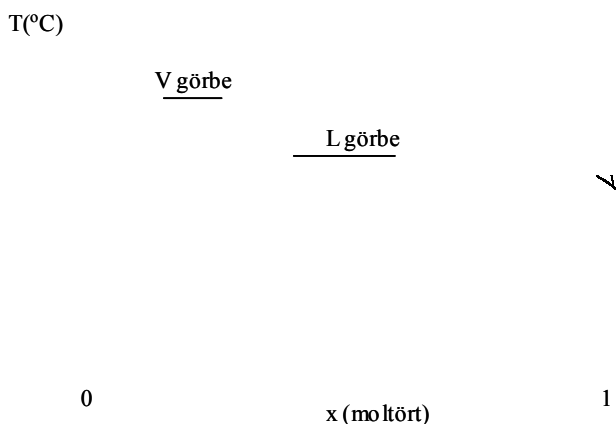
Olyan elegyek, amelyek a desztilláció során egy jellemző összetételhez eljutva úgy viselkednek mintha a folyadék és gőzfázis összetétele megegyezne egymással. Kialakulásuk a molekulák közötti kölcsönhatásra vezethető vissza. Az ilyen elegyek forrponögörbéjén maximum vagy minimum van.

Ha forrponójta alacsonyabb mint az illékonyabb komponensé, akkor **minimális forrponú azeotróp elegy (pl. alkohol-víz elegy)**.



Minimális forráspontú azeotróp elegy desztillációs görbéje

Ha az azeotróp elegy forráspontja magasabb mint a kevésbé illékony komponensé, akkor **maximális forráspontú azeotróp elegyről van szó (pl.víz-sósav, víz-salétromsav).**



Maximális forráspontú azeotróp elegy desztillációs görbéje

Az azeotróp összetételt elérve az elegyek forráshőmérséklete állandó és az azeotrópos összetételnek megfelelő összetételű oldat távozik (**Konovalov II. törvénye szerint**), így **normál körülmények között az azeotrópos elegyek nem választhatóak szét teljesen.** Megváltoztatva a desztilláció körülményeit (pl.nyomás, egyéb vegyszer adagolása) a szétválasztás nagyobb hatásfokú lehet.

HÍG OLDATOK TÖRVÉNYEI

1. Tenziócsökkenés

Raoult ismerte fel azt a törvényszerűséget, hogy ha egy oldószerben nem illékony oldott anyagot oldunk fel (híg oldatról van szó), akkor az oldat tenziója kisebb lesz, mint a tiszta oldószeré. A törvényszerűség : $\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n_B}{n_0}$, ahol Δp a tiszta oldószer és az oldat tenziójának

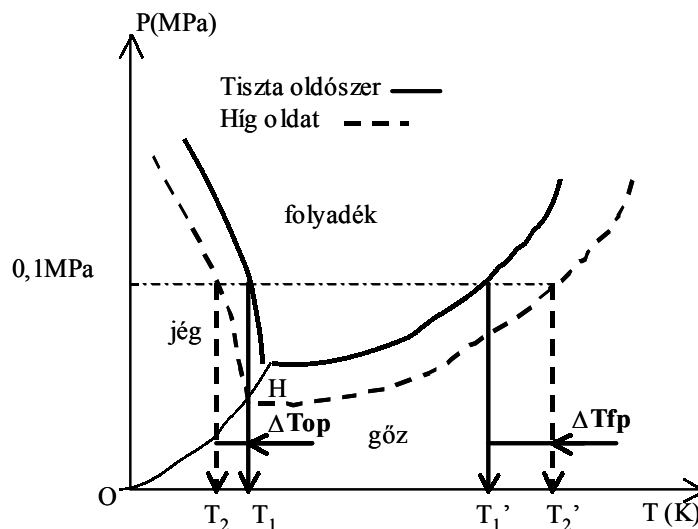
különbsége (relatív tenziócsökkenés), p_0 a tiszta oldószer gőznyomása, n_0 az oldószer mólszáma, n_B az oldott anyag mólszáma. Ez a jelenség lehetőséget ad arra, hogy az adott anyag molekulatömegét kiszámítsuk az alábbi összefüggés alapján :

$M_B = \frac{g_B}{g_0} M_0 \frac{p_0}{\Delta p}$, g_B oldott anyag tömege, g_0 oldószer tömege, M_B oldott anyag molekulatömege, M_0 oldószer molekulatömege.

2. Forráspontemelkedés, fagyáspontcsökkenés

A híg oldatok gőznyomáscsökkenése **forráspontemelkedést** eredményez, melynek mértéke : $\Delta T_{fp} = T_{fp(oldat)} - T_{fp(oldszer)} = K_{fp} \cdot m_B$, ahol K_{fp} a molális forráspontemelkedés (ennek mértéke az oldószertől függ, értékét az oldószer 1000g-ban oldott 1 mól oldott anyagra vonatkoztatva adják meg), m_B pedig az oldott anyag molalitása.

Híg oldatok fagyáspontja mindig alacsonyabb mint a tiszta oldószeré (ez abban az esetben igaz, ha az oldott anyag nem fagy ki az oldószerral együtt. (Pl.K és a Na szobaT-n szilárdak, 10-50% Na-ot tartalmazó keverékük folyékony-fagyáspontcsökkenésre jó példa.), a fagyáspontcsökkenés mértéke : $\Delta T_{fagy} = T_{fagy(oldszer)} - T_{fagy(oldat)} = K_{fagy} \cdot m_B$, ahol K_{fagy} az oldat molális fagyáspontcsökkenése.



Az olvadáspont csökken: A forráspont nő:

$$T_1 - T_2 = \Delta T_{fp} \quad T_2' - T_1' = \Delta T_{fp}$$

A híg oldatok fázisdiagramja a tiszta oldószerhez képest

Az oldott anyag koncentrációja és a forráspontemelkedés ill.fagyáspontcsökkenés között matematikai kapcsolat áll fenn : $\frac{g_B}{M_B} = \frac{\Delta T}{K}$, ahol g_B oldott anyag tömege, M_B oldott anyag

molrulatömege, ΔT a mért forráspontemelkedés vagy fagyáspontcsökkenés, K pedig ezek molális értékei. Ezen képlet lehetőséget ad az oldott anyag molekulatömegének meghatározására, vagyis annak azonosítására.

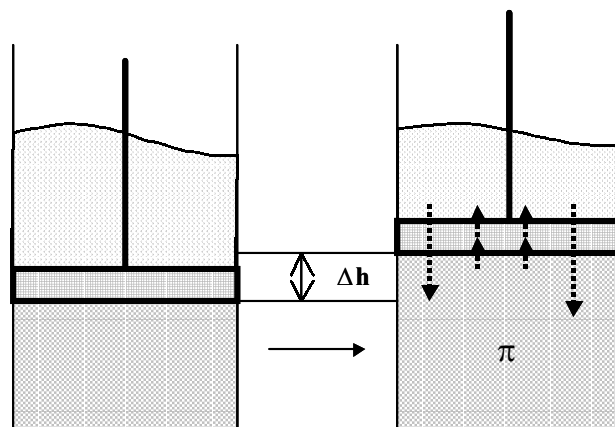
A forráspontemelkedés és fagyáspontcsökkenés csak az oldott anyag koncentrációjától függ, az oldott anyag minőségétől nem, ezért ezek **kolligatív sajátságok**.

3. Ozmózis

Egy féligáteresztő hártya (csak az oldószer molekuláit engedi át, az oldott anyagét nem) két oldalán ugyanazon oldószer eltérő koncentrációjú oldatai vannak, és a hártyán át addig áramlik oldószer a hígabb oldatból a töményebb felé amíg a koncentrációk kiegyenlítődnek. Nézzük ezt hogy lehet megvalósítani : van egy dugattyús henger. Egy adott koncentrációjú oldatot öntünk a hengerbe, majd rátesszük a féligáteresztő anyagból készült dugattyút, mely

úszik a felületén, ezután a dugattyú felszínére az előző oldatnál kisebb konc-jú oldatot öntünk. Bizonyos idő elteltével a dugattyú feljebb emelkedik az eredeti helyéhez képest (Δh). (lásd az ábrán)

Magyarázat : Amelyik irányba áramlik az oldószer, arra az oldalra nyomást fejt ki, ezt nevezzük **ozmózisnyomásnak** (π). Mértéke : $\pi = c_B RT$, mivel $c_B = \frac{n_B}{V}$, behelyettesítve azt kapjuk, hogy $\pi \cdot V = n_B RT$, ami a tökéletes gázok állapotegyenletére nagyon hasonlít, és azt jelenti, hogy bármely oldott anyag ozmózisnyomása akkora, mint amekkora gáznyomása lenne, ha a rendelkezésre álló térfogatot (V) gázállapotban töltené ki. (**Van't Hoff törvény**) Természetesen a diffúzió nem egyirányú, a töményebb oldatból is lépnek át vízmolekulák a hígabb felé, csak ennek sebessége sokkal kisebb, végül beáll a dinamikus egyensúly, a két irányú diffúzió sebessége egyforma lesz, ebben az állapotban mérhető nyomás az ozmózisnyomás, a féligáteresztő hártán át történő diffúzió pedig az **ozmózis** jelensége. Az ozmózis is kolligatív sajátság.



A kísérlet kezdeti pillanata

Beállt a dinamikus egyensúly

Az ozmózis jelensége

Az ozmózisnyomásnak a fiziológiában van nagy jelentősége, az élettanban a sejttel azonos konc-jú sóoldat (0.9%-os) **izotóniás**, a töményebb **hipertóniás** (ilyen oldatba kerülve a sejt vizet veszít és zsugorodik), a hígabb oldat **hipotóniás** (ilyen oldatba kerülve a sejt vizet vesz fel megduzzad, szétreped a sejtfal, *plazmolízis*).

IDEÁLIS ÉS REÁLIS OLDATOK

Elektrolit : olyan anyagok, melyeket vízben oldva az oldat vezeti az áramot. Ha a feloldott elektrolitok teljes mértékben ionokra disszociálnak akkor **erős elektrolitok**, ha részlegesen és egyensúly alakul ki, **gyenge elektrolitok**.

Ha az oldat nem híg akkor az erős elektrolitok oldatában sem teljes a disszociáció, ugyanis az ionok között kölcsönhatások működnek, melyet az **ionerősséggel** jellemezhetünk :

$I = \sum c_i \cdot z_i^2$, ahol I az ionerősség, c_i az ionok molaritása, z_i pedig az egyes ionok töltésszáma.

Az ionerősség az oldat egészére vonatkozik, azt hogy az egyes ionok hogy viselkednek az **aktivitási koefficiens** (γ) fejezi ki : $\lg \gamma_i = 0.505 z_i^2 \cdot \sqrt{I}$, minél kisebb az γ , minél kisebb az erős elektrolit oldat konc-ja az ionaktivitás annál közelebb van 1-hez.

Ionaktivitás : az aktivitási koefficiens és a molaritás szorzata : $f_i = \gamma_i \cdot c_i$.

Valamely oldott anyag szempontjából akkor ideális az oldat, ha az oldatban lévő részecskék egymásra hatása elhanyagolható.

Az oldatok viselkedése fénnyel szemben

A fényelnyelés

A fény mint energia kölcsönhatásba léphet azzal az anyaggal amin áthalad. A fény energiája a frekvencia (ν , dimenziója 1/s, mértékegysége Hz)) függvénye : $E=h\nu$

A fény hullámhossza (λ) a frekvencia reciprokával arányos, az ultraibolya, a látható és a infravörös fény hullámhosszát általában nm-ben adjuk meg.

Az elektromágneses sugárzásokat hullámhosszuk szerint a következő típusokra osztjuk :

Hullámhossz (nm)	elnevezés
< 0.01	Gamma sugárzás
0.01 - 10	Röntgen sugárzás
10 - 100	Távoli ultraibolya
100 - 390	Közeli ultraibolya
390 - 760	Látható
760 - 50 μ m	Közeli infravörös
50 μ m - 1mm	Távoli infravörös
1mm - ~1m	Radar hullámok
~1m -	TV- és rádió hullámok

Ha a fény energiája (azaz hullámhossza) megfelel ahhoz, hogy valamely vegyület molekulapályáin, vagy ionok külső pályáin lévő elektronokat gerjessze, akkor annak a fénynek az energiája az adott elektronok gerjesztésére fordítódik, az anyag az adott fényt elnyeli. A kémiai kötésekben lévő elektronok gerjesztési E-jének az ultraibolya, látható és infravörös fény energiája felel meg. A kötés milyenségétől függően más-más energia képes az elektronokat gerjeszteni, tehát a gerjesztő fény E-ja, hullámhossza jellemző az egyes kötésekre, azaz a vegyület minőségére.(pl. az aromás gyűrűs vegyületek az ultraibolya fényt erősen elnyelik.

Lambert-Beer törvény : $A = \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot l$, ahol I a vizsgált anyagon áthaladt, I_0 a

beeső fény intenzitása, ε a moláris abszorpciós koefficiens (amennyiben c koncentrációt mol/dm³-ben számoljuk), az A értéket abszorbcianának nevezzük. (ha a konc-t %-ban számoljuk, akkor ε érték neve fajlagos abszorbancia). Ez a törvény azt fejezi ki, hogy a vizsgált térben lévő azonos molekulák az adott hullámhosszúságú fényből a számukkal (koncentrációjukkal) arányos fényt nyelnek el.

Az infravörös fényelnyelés mérése alkalmas a vizsgált vegyületben lévő funkcionális csoportok azonosítására és mennyiségi mérésére, míg a látható és UV fényelnyelés mérése

vegyületek azonosítására és mennyiségi mérésére alkalmas. Természetesen az oldatban lévő anyagok fényelnyelését csak abban a hullámhossz tartományban tudjuk elvégezni, ahol az oldószer nem nyel el fényt.

A fénytörés

Ha a fény két eltérő fázisban lévő közeg határfelületére nem merőlegesen esik akkor haladási irányától eltér. Ha a beesése merőlegeshez képest a fény α szögben (beesési szög) esik be, akkor a másik közegben a beesési merőlegeshez képest β szögben (törési szög) halad tovább. Az α és a β szögek nagysága jellemző a két közeg anyagi minőségére, és ezt ($n_{1,2}$) hívjuk a

második közeg elsőre vonatkoztatott törésmutatójának : $\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_{1,2}$.

Az abszolút törésmutató valamely közegnek vákuumra vonatkoztatott törésmutatója, a gyakorlatban a levegőre vonatkoztatjuk a törésmutatókat. A törésmutatókat refraktométerekkel lehet mérni, és gyakorlati jelentősége az, hogy oldatok koncentrációjának mérésére, illetve anyagok azonosítására lehet felhasználni.

Viszkozitás (belső súrlódás)

Ha valamely test belsejében az anyag egy része a többihez képest elmozdul (pl.keverés) akkor ahhoz energia szükséges. Ha valamely test belsejében két párhuzamos, egymástól Δl távolságra lévő q területű rétegek egymáshoz képest Δv sebességgel elmozdulnak, akkor az elmozdulással szemben ható súrlódási erő : $F = \eta \cdot q \frac{\Delta v}{\Delta l}$, ahol η a viszkozitás. Az oldatok viszkozitását az ugyanolyan T-jű oldószer viszkozitására (η_0) szokták vonatkoztatni, ez a relatív viszkozitás : $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$.

A viszkozitás nagymértékben függ a halmazállapottól, T-től (T emelésével a gázok viszkozitása nő, a folyadékoké csökken). A gázok viszkozitása kb. $10^{-5} - 10^{-3}$, folyadékoké : $10^{-3} - 10$. A gyakorlatban oldatok töménységének, illetve oldott makromolekulák molekulatömegének meghatározására is használható.

A folyadékok viszkozitása függ a részecskék között ható intermolekuláris erőktől, azok növekedése a viszkozitást növeli, de növeli a viszkozitást a folyadékban oldott nagy láncmolekulák esetleges összegubancolódása is.

Adszorpció

Ha az egységnyi tömegű anyag felülete, az ún. **fajlagos felület** igen nagy (m^2/g nagyságrendű), akkor az ilyen anyag felülete speciális tulajdonságokkal bír. A felületi részecskék erőterét nem kötik le a többi részecskék minden oldalról, így a az a szomszéd fázisra irányul, a szomszéd fázis felülethez közeli részén koncentráció növekedés lép fel, **adszorpció**. (az a legjobb ha a szomszéd fázis gáz)

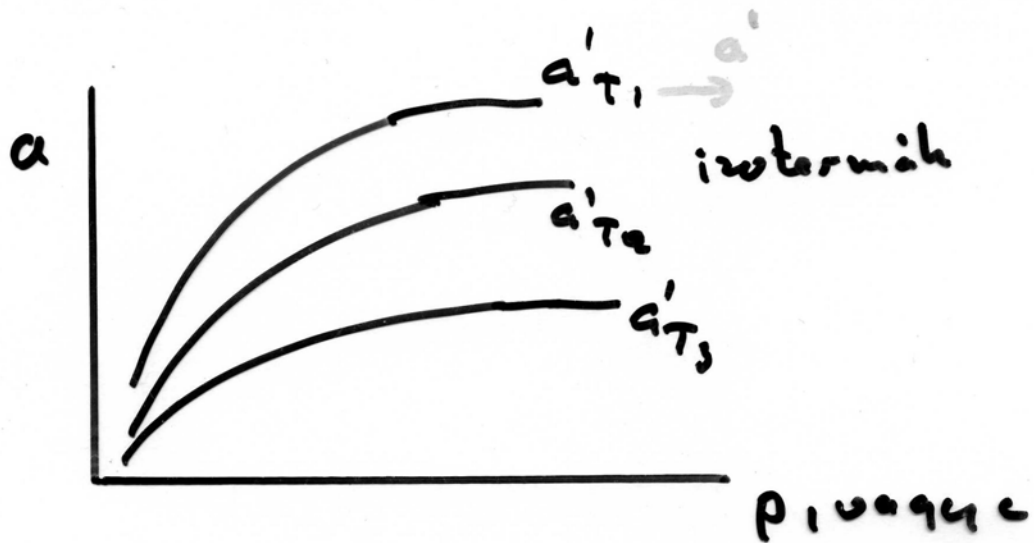
A nagy fajlagos felületű anyag az **adszorbens**, a felületén kötődő anyag az **adszorptívum**.

Nagyobb nyomáson vagy nagyobb adszorptívum koncentráció mellett az adszorbens felülete telítődik. A T növelésével az adszorbeált mennyiség csökken, mert a gázok adszorpciója szilárd felületen mindig exoterm folyamat. Ha ábrázoljuk az egységnyi tömegű adszorbensen megkötött adszorptívum mennyiségét (a) az adszorptívum nyomásának (p) vagy koncentrációjának függvényében, akkor adszorpciós izotermákhoz jutunk.

Az adszorbeált anyag mennyisége és az adszorptívum nyomása közötti összefüggést a

Langmuir-féle adszorpciós izoterma írja le : $a = \frac{a' \cdot p}{(p + b)}$, ahol a' az a telítési értéke, b

pedig az anyagi minőségtől függő állandó. Az adszorpciós izotermák gyakran eltérő alakúak, mert az adszorpciós folyamatot sok tényező (adszorbens felülete, felületi pórusok száma és mérete, az adszorptívum és az adszorbens közötti kölcsönhatások milyensége) befolyásolja. Ha az adszorptívum kémiaiilag kötődik, az a **kemisorpció**.



a = adszorbeált anyagmennyiség

Langmuir:

$$a = a' \frac{p}{p + b}$$

Freundlich:

$$a = k \cdot p^n$$

Langmuir izotermák: gázok szilárd felületen történő adszorpciós folyamatára

KOLLOIDOK

Többkomponensű rendszerek molekuláinak eloszlása alapján a rendszereket **homogén** (tökéletes elegyedés, egyetlen fázis) rendszerek és **heterogén** rendszerek (makroszkopikus elkülönülés, pl. csapadékot tartalmazó oldat) csoportjára tudjuk felosztani.

A gyakorlatban azonban vannak olyan rendszerek, amik nem tartoznak egyik kategóriába sem, ezek a rendszerek a kolloidok, melyek 1-200 nm (esetleg 500 nm) szemcseméretű részecskét tartalmaznak. A kolloidok, bár méretük alapján átmenetet képeznek a homogén és heterogén rendszerek között, valójában mégsem jelentenek átmenetet, mert **szemcseméretük miatt sok csak a kolloidokra jellemző tulajdonsággal bírnak. Az új és egyedi tulajdonságok megjelenése a rendszer fajlagos felületének (felület/térfogat) jelentős növekedésével indokolható.**

Kolloidoknak nevezzük egy anyagnak (diszpergált fázisnak) egy másik fázisban (diszperziós közegben) való egyenletes eloszlását, oly módon, hogy a diszpergált részecskék mérete sokkal nagyobb az ionok, vagy a különálló molekuláknál, de nem képeznek külön fázist.

A kolloid rendszerek csoportosítása

Többféleszempontra alapján lehet, lehet a

- **diszpergált fázis és a diszperziós közeg halmazállapota** szerint,

Rendszer	A diszpergált részek halmazállapota		
	Gáz	Folyékony	Szilárd
<i>aeroszol</i>	-	kolloid köd (pl: légköri köd)	kolloid füst (pl: dohányfüst)
lioszol	kolloid hab (szappanhab)	emulzió (pl: tej)	szuszpenzió (pl: kolloid kénoldat)
xeroszol	szilárd hab (zárványokban)	folyadékzárva ny (pl: a vaj)	szilárd szől (rubinüveg, ötvözetek)

A szolok csoportosítása

- **előállítás** szerint : *diszperz rendszerek* (szolok) és *difform rendszerek* (habok, hárták, adszorbensek)
- **részecskék mérete** szerint : *valódi kolloid oldatok*, és *szemikolloid oldatok* (átmenet a valódi oldatok és a kolloidok között)
- **részecskék alakja** szerint : *korpuszkuláris* (kockaszerű), *lamináris* (lapszerű), *fibrilláris* (fonalszerű)
- **részecskék belső szerkezete** szerint : *molekuláris* (1-1 részecske elsőrendű kötással egy nagy kolloid molekulát alkot pl. fehérje), vagy *micelláris* (amikor a részecskék között másodlagos kötések alakulnak ki, pl. szappan)

Az olyan kolloidokat, melyeknek a diszperziós közege gáz, **aeroszoloknak**, melyeknek közege folyadék **lioszoloknak**, melyeknek szilárd **xeroszoloknak** hívjuk.

A kolloidok tulajdonságai

Optikai tulajdonságok.

- átlátszóság : áteső fényben homogén rendszernek tűnnek, ráeső fényben opalizál
- színhatás : áteső fényben színtelenek, ráeső fényben színesek (kékes), mert a kék komponens sugarai nagyobb elhajlást szenvednek
- Tyndall jelenség : a beeső fény a kolloid részecskéken elhajlik, ezért a fény útjában finom tejszerű sáv válik láthatóvá

Kinetikai tul.

- Brown mozgás : a részecskék szabálytalan rezgőmozgást végeznek, állandóan ütköznek egymással

Elektromos tul.

- Elektroforézis : áram hatására a kolloid részecskék is elmozdulnak, ez a jelenség az elektroforézis, mely mindig egyirányú, szemben az elektrolízissel, mely kétirányú. Ha a kolloidok többsége negatív töltésű akkor anaforézisről beszélünk, ellenkező esetben kataforézisről. Az elektroforézist mint elválasztástechnikát alkalmazzák (gél-elektroforézis)
- Elektroozmózis : kolloid oldatok esetén nem csak a diszpergált részecskék, hanem áram hatására az oldószer is képes a féligáteresztő hártán átjutni.
- Elektromos kettősréteg : a szilárd kolloid részecske felületén-ha ionokat tartalmazó oldatba merül- az ionok közül az egyik típust megköti a felületén, míg az oldatban maradt ellentétes töltésű másik ionok az elektrosztatikus vonzás miatt ezek körül helyezkedik el, így alakul ki a kolloid részecske elektromos kettős rétege.
- Izelektromos pont : sav vagy lúg hozzáadására megszűnik a kolloid részecske felülete és a diszperziós oldat belső felülete között fennálló potenciálkülönbség, megszűnik a kettős réteg. Ez a kolloidok izoelektromos pontja. Negatív töltésű kolloidok sav hozzáadásáram, pozitív töltésű kolloidok lúg hozzáadására vihetők az izoelektromos állapotba. Az izoelektromos pont tehát az a pH érték, amelynél a kolloid izoelektromos állapotba vihető.

A kolloid rendszerek stabilitása

Azokat a kolloidokat, melyeknek diszperziós közege víz, **hidrofil és hidrofób** kolloidokra osztjuk. A **hidrofil kolloidok** esetén erős a kölcsönhatás a diszpergált részecskék és a víz között, hidrátburok alakul ki a részecskék között, ami stabilizálja azokat. Sok ilyen kolloid makromolekulákból áll, ilyenek pl. a **fehérjék**. Ha ezt a hidrátburkot tömény sóoldattal megszüntetjük, akkor a kolloid részecskék összetapadnak, kiválnak az oldatból. Ez a folyamat a **kisózás**. Hőhatásra, pH változásra, röntgen vagy UV sugárzás hatására irreverzibilis kicsapás figyelhető meg. Az így kapott denaturált kolloid többé oldatba már nem vihető.

A **hidrofób kolloidoknál** hiányzik a kölcsönhatás a vízmolekulákkal, hosszabb idő után az ilyen kolloid részecskék egymással **aggregálódnak** és kiválnak az oldatból. Öregedésüket befolyásolja, hogy a Brown mozgásuk nagy sebességű. Gyakran olyan módon jönnek létre hidrofób kolloidok, hogy egy anyag túltelített vizes oldatból igen gyorsan kristályosodik ki, így kicsi kolloidális méretű kristály jön létre. Gyakran ilyen kolloidot képez a vas(III)-hidroxid. Ezen részecskék felületén Fe^{3+} ionok vannak, mely körül az oldatban lévő egyéb ionok (pl. Cl^- ionok) egy laza, diffúz réteget alkotnak, amely nem közömbösíti sztöchiometrikan a részecske felületén lévő pozitív töltést, így a pozitív felületi töltésű kolloid részecskék nem tudnak összekapcsolódni. Ha az oldatban foszfát ionok is vannak, azok a Fe^{3+} ionokhoz

közel kerülve közömbösítik a részecske pozitív töltését, egymáshoz tapadnak és kiválnak az oldatból. Ez a jelenség a **koaguláció**. Elektrolitok jelenlétében tehát könnyebben kicsaphatók, mert ezek hatására megszűnik az elektromos kettősréteg, a kolloid rendszer izoelektromos pontba kerül, itt a legkönnyebb kicsapni. A tej alvadásánál a tejcukorból képződő tejsav ionjai felelősek a koagulációért, a tejben lévő kolloidoknak ugyanis felületi töltésük van, mely megakadályozza az összetapadást. A képződő ionok ezt a felületi töltést kötik le.

Ha egy hidrofób kolloid felületén hidrofil kolloid adszorbeálódik, a részecske már hidrofilként viselkedik, ez a kapcsolat a **védőkolloid hatás**.

A kolloidok öregedése az a lassú folyamat, melynek során a Brown-féle mozgás miatt egymással ütköző részecskék összetapadnak, koagulálnak, és a kolloid oldat szemmel vagy optikai mikroszkóppal látható részecskéket tartalmazó **durva diszperz rendszerré** alakul.

A **disszolúció** a koaguláció ellentétes folyamata, vagyis a részecskék mérete oldás során csökken, ez folytatódhat olyan kis részecskeméretig amikor oldatunk kolloidból valódi oldatba megy át.

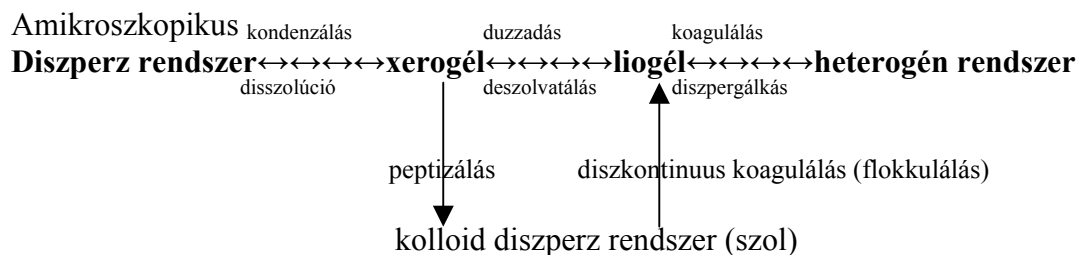
A mikor vizes oldatban olyan molekulák vannak, melyek poláros és apoláros résszel is rendelkeznek (**amfipatikus molekulák**), azok a koncentrációjuktól függően vagy valódi oldatot vagy kolloid részecskéket képeznek. Az ilyen molekulák úgy alkotnak csoportokat, hogy a részecske belseje felé apoláros végeiket, a víz felé poláros végeiket fordítják. Az ilyen kolloid részecskéket **micelláknak**, és azt a kolloid rendszert, mely diszperz fázisa micellákból áll, **asszociációs kolloidoknak** nevezzük. Ha az amfipatikus molekulák koncentrációja túl nagy, a micellák összetapadnak, kiválnak és megszűnik a kolloid állapot. Ez a koncentráció a **kritikus micella koncentráció (CMC)**.

Az amfipatikus molekulák a víz felületi feszültségét csökkentik, a felületi fesz-t csökkentő anyagok a **tenzidek**. Vannak anionaktív tenzidek (szappanok), kationaktív tenzidek (piridinium-halogenidek), és nemionos tenzidek (polialkohol származékok). A tenzideket gyakran használjuk kolloid oldatok létrehozására is. Az emulziókat stabilizáló tenzideket **emulgeátoroknak**, a szuszpenziókat stabilizálókat **szuszpendáló szernek** nevezik.

A tenzidek olyan nagymolekulájú anyagok, melyek kémiai összetétele nem teljesen egységes, képlete nem írható fel. A ma használt több ezer tenzid közötti eligazodást megkönnyíti a tenzidek ún.HLB értéke(Hydrophil-Lyphopil Balance), mely felvilágosítást ad az adott tenzid felhasználhatóságára. A V/O (víz az olajban) típusú emulziókban poláros anyagot emulgeálunk apoláros oldószerben, az O/V típusúban (olaj a vízben) apoláros anyagot poláris oldószerben.

A kolloidok másik fontos megjelenési formája a gélek. Ezek félig szilárd halmazállapotú, kocsonyás rendszerek. Szolokból az oldószer óvatos elpárologtatásával állíthatók elő (**flokkulálás**) vagy a szolt a gélesedés állapotáig hűtik (kocsonya készítése). Ha az oldószer teljesen elvonjuk xerogélhez jutunk., melyek nagy felülete adszorpcióra képes. Oldószerrel érintkezve megduzzad, kolloid oldathoz jutunk. A gél állapotból a szol állapotba való átmenet a **peptizáció**.

A gélek idővel öregednek, micellák zsugorodnak, fajlagos felületük és más kolloidokra jellemző tulajdonságuk csökken ,majd eltűnik. A zsugorodás következtében kiszorítják magukból az oldószert, ez a folyamat a szinerézis. (aludttej és a savó szétválík.) A szol-gél átalakulást az alábbi ábra szemlélteti :



ADSZORBENSEK

Olyan spec.tul-gal rendelkező anyagok, melyek felületükön olyan részecskék találhatók, melyek egyoldalú erőhatásnak vannak kitéve a fázis belseje felé ható vonzó hatásnak, így saját vonzóerejük egy része szabadon marad, melyek más anyagok megkötését teszik lehetővé. A megkötő felület az **adszorbens**, a megkötött anyag az **adszorptívum**.

Az adszorpciót befolyásoló tényezők :

- hőmérséklet (T emelésével nő a részecskék hőmozgása, csökken az adszorpció)
- nyomás (növelése növeli az adszorpciót)
- adszorbens minősége (lyukacsos , érdes felület kedvez, illetve a felület polaritása is befolyásol, „hasonló a hasonlót köt meg” elv)
- adszorptívum minősége : előzőekkel analóg
- adszorptívum mennyisége : minél nagyobb, annál jobb
- oldószer minősége : részint ő maga is lehet adszorptívum, részint az adszorbeálódó anyag oldhatóságát befolyásolja. Azokat a kolloidokat, melyek felületükön oldószer molekulákat képesek megkötni, azok a liofil kolloidok, amelyek oldószer molekulákat nem képesek adszorbeálni, azok a liofób kolloidok.

KÉMIAI REAKCIÓK

Kémiai reakció : a résztvevő anyagok szerkezetének és összetételének változásával járó folyamat. Minden kémiai folyamat a kiindulási anyagok és termékek között egyensúlyra vezet, ha ezen egyensúly erősen el van tolva a termékek képződése felé, akkor gyakorlatilag egyirányú (nem egyensúlyi) folyamatról beszélünk.

A kémiai reakciót **egyenlettel** írhatjuk fel, melyet rendeznünk kell **tömegmegmaradás, energiamegmaradás és töltésmegmaradás** szempontjából : így az egyenletbe együtthatók, azaz **sztoichiometriai számok (a,b,c,d)** kerülnek : $aA + bB = cC + dD$.

Csoportosítás

- **Energetika szerint** :
 - A, *exoterm* reakciók (égések)
 - B, *endoterm* reakciók

- **halmazállapot szerint** :
 - a. *homogén* reakciók (partnerek azonos fázisban vannak) pl. oldatfázisban lejátszódó reakciók
 - b, *heterogén* reakciók (különböző fázisban vannak) pl. gázképződéssel, csapadékképzéssel járó reakciók

- **reakciók iránya szerint** :
 - a, *irreverzibilis* (reakció egyirányú, pl. csapadékképződés)
 - b, *reverzibilis* (egyensúlyi reakciók, pl. Észterképződés, sav-bázis reakciók)

- **rendűség** (reakciósebességi egyenletben szereplő kiindulási anyagok konc-jának együtthatóinak összege Pl. az előbbi példa alapján : $a+b$) és **molekularitás** (hány molekula között játszódik le a reakció) szerint (a két szám nem feltétlenül azonos, lehet pl. *Elsőrendű reakció bimolekuláris*, ha az egyik partner nagy mennyiségű víz melynek konc változásától eltekintünk.)

Vannak *0-ad rendű reakciók* : a reakciósebesség független a koncentrációtól pl. szilárd fázis felületén lejátszódó reakciók

Látszólagos 0-ad rendű : valamelyik komp konc olyan nagy, hogy a változása a reakció során nem észlelhető, emiatt úgy tűnik mintha a reakciósebességet nem befolyásolná.

- **Reakció típusa szerint** :
 - addíció (egyesülés), polimerizáció, bomlás (disszociáció), szubsztitúció, csapadékképződés, észterképződés, hidrolízis, kondenzáció, sav-bázis, redox

- **Több lépésből álló reakciók esetén** :
 - A, szimultán (párhuzamosan lejátszódó, pl. fenol nitrálása)
 - B, konszekutív (egymást követő lépésekből áll pl. enzimreakciók)
 - C, láncreakciók (nagy sebességű, gyökös mechanizmusú reakciók, pl. robbanás, égés)

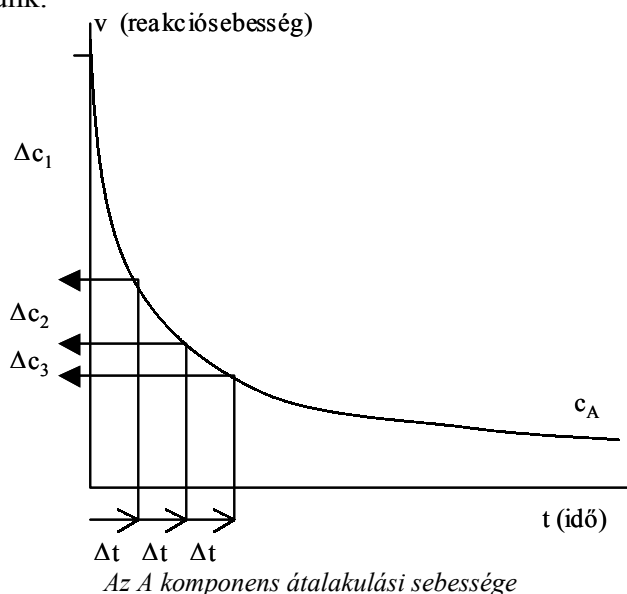
Reakciósebesség

A termodinamika felvilágosítást ad arra, hogy egy adott kémiai reakció végbe megy-e, vagy nem, mekkora a foly során az E változás, de arra hogy a folyamat milyen sebességgel zajlik le arra nem. A kémiai reakciók sebességével a reakciókinetika foglalkozik. A kémiai reakciókat **sztoichiometriai egyenletek** írják le, de a reakciók nagy többsége összetett folyamat, a részfolyamatok összessége, amelyen keresztül a kiindulási anyag végtermékké alakul a reakciómechanizmus, melynek vizsgálata nagyon bonyolult folyamat, ismerni kell a termodinamikai állapotfüggvényeket, molekulák atomok energetikai és sztereokémiai tulajdonságait, de a reakciósebesség tanulmányozásával jutunk a legértékesebb információhoz. A reakciósebesség az időegység alatt keletkezett anyagok koncentrációjának növekedése, vagy az elfogyott anyagok koncentrációjának csökkenése, mértékegysége : $\text{mol/dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Egy reakció : $A \rightarrow B$, $v_A = \frac{dc_A}{dt}$ a sebesség az A komponens átalakulására, és

$$v_B = \frac{dc_B}{dt} \quad \text{a sebesség a B komp. keletkezésére, mivel a résztvevő}$$

anyagok koncentrációi az időben nem egyenletesen változnak (azaz egységnyi idő alatt nem egyforma a konc változás a reakció előrehaladtával), így az egységnyi időre jutó végleges differencia (Δ) helyett az **infinitesimális** (nagyon kicsi) **dt időre vonatkoztatott differencia hányadossal** számolunk.



A konc változás sebessége a reakció során egy adott pillanatban arányos a résztvevő anyagok pillanatnyi koncentrációjával : $v = k \cdot [A_t][B_t][C_t]$, ahol az adott konc-k a résztvevő anyagok koncentrációi adott t időpillanatban, k pedig a reakciósebességi állandó. Az elsőrendű reakciók sebessége (egy anyag koncentrációjától függ : $v = k \cdot [A_t]$
Az elsőrendű reakció során a t időpillanatban az A anyag konc-ja, ha a kiindulási konc $[A_0]$ volt : $[A_t] = [A_0] \cdot e^{-kt}$,

A másodrendű reakciók sebessége : $v = k \cdot [A_t][B_t]$, a másodrendű reakciók során a t időpillanatban az A anyag koncentrációja, ha A és B anyag kiindulási konc-ja azonos volt :

$[A_t] = \frac{[A_0]}{k \cdot t \cdot [A_0] + 1}$ Az előbbi egyenletekből látható, hogy a rendüségétől függetlenül kiindulási

anyagok konc-ja időben nem lineárisan változik.

A kémiai reakciók sebessége a hőmérséklettel növekszik. Ez az **Arrhenius-féle tapasztalati törvény**.

A k hőmérsékletfüggése : $\ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT}$, ahol E^* az aktiválási energia, A pedig a folyamatra jellemző állandó.

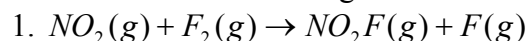
A reakciósebességet befolyásoló tényezők

1. **Koncentráció** : minél nagyobb annál nagyobb a sebesség
2. **Hőmérséklet** : a reakciósebességet növeli a T emelése, hiszen gyakoribbak lesznek az ütközések a reakciópartner molekulái között
3. **Fény** : aktiváló hatása van
4. **Nyomás** : elsősorban a másod , és harmadrendű reakciók sebességét növeli
5. **Katalizátorok**

Reakció feltétele : résztvevő molekulák ütközése, de nem minden ütközés vezet reakcióhoz, csak a hasznos ütközések jók, vagyis amik energiája egy adott energiaküszöbnél (**aktiválási E**) magasabb. Az aktiválási E a reakciók döntő többségénél hőmozgásból származik. A sikeres kémiai reakcióhoz fontos kérdés még a **molekulák térbeli szerkezete, orientációja**. A sikeres ütközést követően nagy E-jú intermedier, az **aktivált komplexum** jön létre átmenetileg, melyben a kötések átrendeződnek.

Példa :

$2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F$, a reakció trimolekuláris, 2 nitrogén dioxid és egy flór molekula ütközik látszólag. A reakció azonban két lépésben játszódik le :



2. $NO_2(g) + F(g) \rightarrow NO_2F(g)$ és mindkét reakcióhoz bimolekuláris ütközés vezet. A két részreakció sebessége eltérő, az **első sokkal lassabban** játszódik le, **így ez fogja megszabni** az egész reakció sebességét.

Katalízis

A termodinamikailag lehetséges, de kinetikailag gátolt (nagyon lassú) folyamatokat teszik lehetővé.

- **Növelik a reakciósebességet**
- **Új, kisebb aktiválási E-vel járó reakció utat nyit meg**
- **Mennyiségük állandó (nem reakciópartnerek, nem vesznek részt a folyamatban)**
- **Hatásuk arányos a mennyiségükkel**
- **Csak a sebességet növeli, az egyensúlyt nem tolja el**
- **A reakció végén változatlan formában újra rendelkezésre áll**

Kémiában pl. vízgőz az ammónia-sósav reakciókor, Pt az oxigén és hidrogén robbanásszerű reakciójakor,...stb.

Közismert reakció, amikor oxigént állítanak elő kálium-klorát hevítésével :

$2\text{KClO}_3(\text{sz}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{sz}) + 3\text{O}_2(\text{g})$, ez a reakció igen lassan megy végbe. De kevés MnO_2 jelenlétében igen felgyorsul.

Enzimek : élő szervezet biokatalizátorai, ált csak egy folyamatra specializálódtak : pl. lipázok-lipid bontás, hidrolázok-hidrolízis folyamatait, ---jellemzően **szelektívek**, vagyis molekulára, reakcióra és reakciókörülményekre is specifikusan viselkednek.

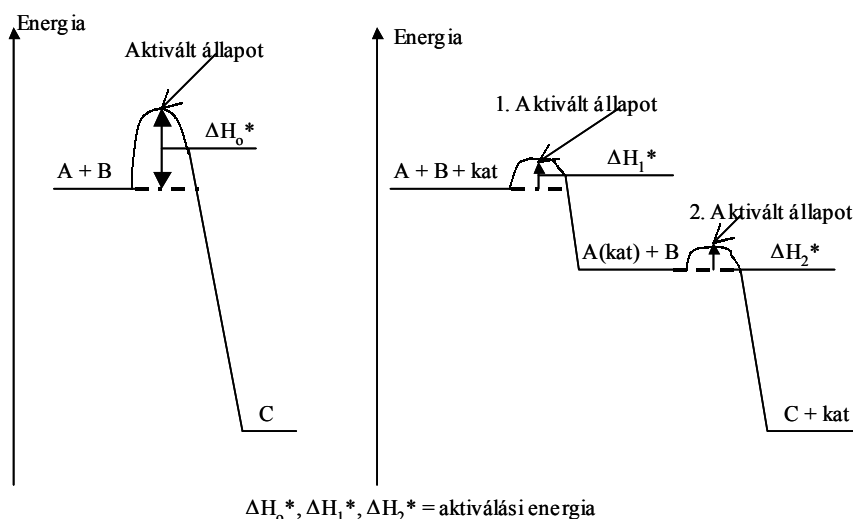
Homogén katalizátorok : azonos fázisban vannak a reakció eleggyel

Heterogén . külön fázisban van, általában a katalizátor szilárd és a reakciópartnerek gáz vagy folyadék halmazállapotban vannak. Pl Haber-féle ammóniaszintézis :

$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$, ahol kat : fémvas, vagy K,-és Al-oxid, vagy kénsav gyártásnál : $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$, ahol a kat : V_2O_5 .

Hatásmechanizmus

- Valamelyik kiindulási anyaggal átmenetileg egyesül, majd a végtermék kialakulása után a katalizátor felszabadul : $A + \text{kat} = A(\text{kat})$ és $A(\text{kat}) + B = C + \text{kat}$., így csökkenti a közvetlen reakció aktiválási E-ját.



A katalizátorok hatása az aktiválási energia értékére

- Heterogén esetben : nagy a szerepe van az **adszorpciónak** (felületen való megkötődés)



A reagáló anyag konc-ja nagyobb lesz a két fázis határfelületén, mint homogén fázisban

A felületi adszorpció lazítja az adszorbeált molekula kötéseit, pl.Pt katalizátor a hidrogénesési folyamatokban, ezért a heterogén katalizátorokat **aktív felülettel** szokták jellemzni.

Inhibítorok

Ezek lassítják a reakciókat, de általában nem közvetlenül, hanem a katalizátort gátolják (katalizátormérgek) úgy, hogy nagy stabilitású vegyületet hoznak létre, vagy a katalizátorral vagy a kérdéses anyaggal.

Promotorok : a katalizátor működését elősegítő anyagok.

Egyes reakciók a folyamat katalizátorát a reakció során maguk termelik :

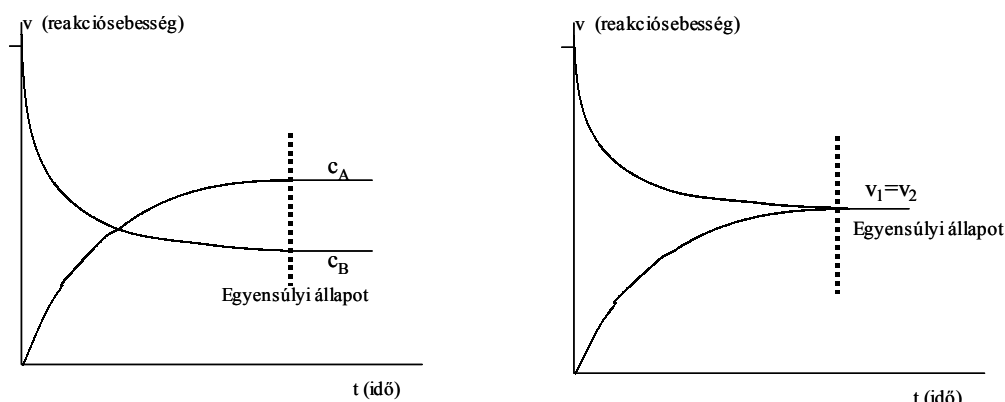
$4KMnO_4 + 2H_2O \leftrightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4KOH$, ahol a termelődő MnO_2 katalizálja a $KMnO_4$ további bomlását.

KÉMIAI EGYENSÚLYOK

Megfordítható reakciók : $CH_3COOH + C_2H_5OH \leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$,

$v_1 = k_1 [CH_3COOH][C_2H_5OH]$ ez az észterképződés sebessége,

$v_{-1} = k_{-1} [CH_3COOC_2H_5]$ ez pedig a bomlás sebessége. Kezdetben v_1 maximális, v_{-1} nulla, aztán a reakció előrehaladtával változnak.



A koncentráció és a reakciósebesség változása egyensúlyi reakcióban

Egyensúlyban $v_1 = v_{-1}$, és ha a hányadosukat képezem $\therefore \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[eszter][viz]}{[sav][alkohol]} = K_{(T,p)}$

egyensúlyi állandó, mely T és p függvénye (egy adott reakcióra adott T-n és p-n állandó), a törvény pedig : **Guldberg-Waage –féle tömeghatástörvény**.

Állandó nyomáson egy folyamat egyensúlyi állandója csak a T függvénye, a hőmérsékletfüggést a **Clausius-Clapeyron egyenlet** írja le : $\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2.3 \cdot RT_1 \cdot T_2}$, ahol

$T_2 > T_1$.

Ha a reakcióban a kiindulási anyagok és a termékek is gázok, akkor K-t fel lehet írni a komponensek egyensúlyi parciális nyomásával is : $aA + bB \leftrightarrow dD + eE$,

$$K_p = \frac{(p_D)^d \cdot (p_E)^e}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b} . \text{ Nyilván a } K_p \text{ (parciális p-kkel kifejezett K) és a K}$$

(molaritással kifejezett K) értéke számértékben különbözik, az átszámolás : $K_p = K \cdot (RT)^{\Delta n}$,

ahol a Δn a keletkezett anyagok mólszám összegének és a kiindulási anyagok mólszám összegének a különbsége.

Az egyensúly megzavarása

1. **Koncentráció** : ha növeljük a kiindulási anyagok mennyiségét, az egyensúly az odaalakulás irányában tolódik el, ha elvonjuk az elegyből pl. a vizet, akkor ugyanez a helyzet

Ha növelem a termékek mennyiségét pl. vizet adunk még hozzá, hígítjuk a rendszer, akkor a bomlás irányába tolódik el a reakció

Magyarázat : K adott T-n és p-n állandó, azaz bármelyik konc-ót változtatom a tömeghatástörtbe, a rendszer úgy reagál hogy kompenzálja azt, vagyis K értéke változatlan maradjon.

2. **Nyomás** : elsősorban gázreakciók esetében van hatása, ott ahol mólszámcsökkenéssel jár a reakció. Pl. Haber-Bosch-féle ammónia szintézis : $N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3$

2. **Hőmérséklet** : T emelése az endoterm, csökkentése az exoterm reakciónak kedvez

Le Chatelier és Braun-féle elv (legkisebb kényszer elve) : egyensúly megzavarása esetén a rendszer úgy reagál, hogy a zavaró hatást ellensúlyozza. Az élőszervezetekben lejátszódó reakciók mégis gyakran egyirányúak, mert pl. a végtermék CO₂ elmegy a rendszerből így gyakorlatilag egyirányúvá válik a reakció.

HOMOGEN EGYENSÚLYOK

Ha a reagáló anyagok mindegyike azonos fázisban van, akkor beszélünk homogén egyensúlyról.

Elktrolit oldat : olyan oldat, amelyben szabadon mozgó, töltéssel rendelkező részecskék, ionok vannak feloldva, vezetnek az áramot.

Azt tapasztalták azonban, hogy a „**tiszta**” víz is vezet az áramot, vagyis *Arrhenius* szerint őt is gyenge elektrolitnak kell tekintenünk, és az történik, hogy :

$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$ egyenlet értelmében disszociál (igazából H⁺ nincs, csak H₃O⁺, de az egyszerűség kedvéért így jelöljük)

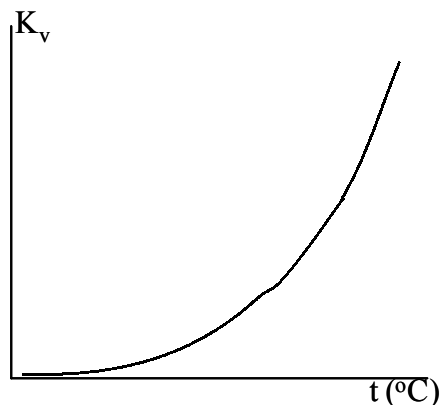
Mivel a termékek között a savas karakter ionja és a bázikus karakter ionja is jelen van, a víz kémiai szempontból gyenge savnak és gyenge bázisnak tekinthető.

$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O}$ a kismértékű disszociáció miatt a H₂O koncentráció viszonylag állandó

55.5mól. 25°C-on VÍZ DISSZOCIÁCIÓS FOKA KICSI ($\alpha=1.8 \cdot 10^{-9}$), ha helyettesítünk K_d egyenletébe : $K_d=(1.8 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55.5 = 1.8 \cdot 10^{-16}$

$K_d \cdot [H_2O] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.5 = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} = K_v$ – **vízionszorzat 25 oC-on**

K_v a T emelésével exponenciálisan nő, hiszen T emelésével nő a molekulák disszociációjának mértéke, hiszen egy endoterm folyamatról van szó.



A víz ionszorzatának hőmérséklet függése

Tiszta víz esetén $[H^+] = [OH^-]$, tehát 25°C-on $= 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$, vagyis semleges kémhatású oldatban ezen ionok konc-ja mindig $: 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$.

Az az oldat, ahol $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$ az savas, ahol $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$ az lúgos.

A kémhatás egyszerűbb kifejezésére vezették be a **pH fogalmát** : $pH = -\lg[H^+]$, $pOH = -\lg[OH^-]$, $pH + pOH = 14$.

Ezek a kifejezések csak bizonyos koncentráció határok között használhatók, túl tömény ($c > 1M$) oldatok esetében a disszociáció nem teljes ($\alpha < 1$), ilyenkor a disszociációfokot is figyelembe kell venni. Túl híg oldatoknál ($c < 10^{-8} M$) a sav vagy bázis mennyisége olyan kicsi, hogy már nem elhanyagolható a vízből származó ionok mennyisége sem, ilyenkor pl : $\Sigma[H^+] = [H^+]_{\text{sav}} + [H^+]_{\text{víz}}$

Élelmiszer	pH	Biológiai anyagok	pH
Alma	2.9 - 3.3	Bélnedv	8.0 - 8.3
Borok	2.8 - 3.8	Epe	6.8 - 7.0
Citrom	2.2 - 2.4	Gyomorsav	0.9 - 2.5
Ecet	2.4 - 3.4	Nyál	6.5 - 7.5
Tehéntej	6.3 - 6.6	Anyatej	6.6 - 7.6
Ivóvíz	6.5 - 8.0	Vérplazma	7.3 - 7.5
Lekvárok	3.5 - 4.0	Vérsavó	7.3 - 7.4
Paradicsom	4.0 - 4.4	Vizelet	4.8 - 8.4

Néhány élelmiszer és biológiai anyag pH-ja

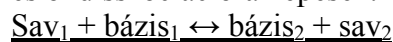
Sav-bázis elméletek

1. **Arrhenius** : sav : disszociációja során H^+ iont ad le, a bázis OH^- iont. Probléma sok olyan vegyület is rendelkezik sav-bázis tulajdonsággal, amik nem felelnek meg ennek .
2. **Brönsted- Lowry** : sav minden olyan vegyület, amely proton leadásra képes, a bázisok proton felvételére képesek. Protolitikus elmélet!
Minél erősebb sav valami, annál gyengébb bázis a protonleadás során belőle képződött anion. Ez alapján a sav-bázis jelleg relatív fogalom, a reakciópartnertől függ a dolog. Pl. HSO_4^- savként : $HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$



Amfoter jelleg, öndisszociáció

Ugyanaz a molekula vagy ion egyszer viselkedhet savként, máskor bázisként, vagyis kettős jellemű, **amfoter**. Ezek ezen tulajdonságaikból adódóan egymással is kapcsolatba léphetnek és öndisszociációra képesek.



Probléma az, hogy vannak esetek, amikor a protolitikus elvvel nem magyarázható a folyamat, például az ammónia víz reakciójában az ammónia párosítatlan elektronpárja teszi lehetővé a protonfelvételt.

3. Lewis-féle elmélet

Sav minden olyan vegyület, ami elektronpár felvételére képes (elektronpár akceptor), a bázisok elektronpár donorok, így a savak elektrofilek, a bázisok nukleofilek. Pl.

Bázisanhidrid és víz reakciójában bázis képződik: $\text{CaO}_{\text{sz}} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{sz})}$, ahol a CaO a Lewis bázis

Savanhidrid vízben oldásakor sav képződik : $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$, SO_2 Lewis sav – itt az O sokkal elektronegatívabb mint a kén, így a S elektronban szegényebb, amihez a hidroxid ion elektronban gazdag O-ja hozzákapcsolódhat.

4. Pearson :

A Lewis féle savakat és bázisokat soft (lágy) és hard (kemény) csoportba osztotta. Lásd az alábbi táblázatot!

Lényeg, hogy a soft savak soft bázisokkal , a hard savak hard bázisokkal képeznek nagyobb stabilitású komplex vegyületet. Ebből következik, hogy a hard savak O, F, N donoratomokkal, míg a soft savak S , P, I donoratomokkal adják a legstabilisabb vegyületeket. Ezért képez pl az Al(III) szívesebben oxidot, a Cu(I) szulfidot.

Azon fémek melyek többféle oxidációs állapotban fordulnak elő (Fe, Cu), a magasabb oxidációs állapotú formájuk a hard savakhoz, alacsonyabb ox.formájuk a soft savakhoz tartoznak. Jól magyarázható néhány soft bázis ligandum mérgező hatása (cianid, szén-monoxid), ezek ugyanis erősen kötődnek egyes létfontosságú fémionhoz és teljesen elvonhatják a fémiont a metalloenzimekből. Sok fémion (Hg, Pb, Cd) mérgező hatása annak tudható be, hogy a soft savként jelenlévő kéntartalmú ligandumhoz erősen kötődnek (fehérjék cisztein maradékához), így blokkolják az enzim működését.

A haemoglobin oxigénszállító szerepe magyarázható a Pearson elmélettel. A molekula hem része Fe^{2+} iont tartalmaz, ami soft donorcsoportokkal van körülvéve, a környezet stabilizálja az oxidációs állapotot, így az O-szállítás közben nem oxidálódik Fe^{3+} -vá.

SAVVAK (elektrofil reagensek)					
	Kemény savak	Lágy savak	Határeset	Tulajdonság	
	Képviselek	Képviselek	Képviselek	polarizálhatóság	
	H ⁺ , K ⁺ Na ⁺ , Mg ²⁺ Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺	Elektromeg (EN)	kicsi
				töltés	nagy
				méret	kicsi
				kötés	ionos
					kovalens

A Pearson-féle soft,- és hard savak illetve bázisok

Erős savak, bázisok

Teljes mértékben disszociálnak vizes oldatban. Erős savak : sósav, kénsav, salétromsav, perklórsav.

Erős bázisok : alkáli, -és alkáliföldfém-hidroxidok.

Gyenge savak és bázisok

Egy egyértékű gyenge sav disszociációs egyensúlya felírható úgy : $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$, egyensúlyi állandóját , a **savdisszociációs állandót** K_s -el jelöljük, és a tömeghatástört értelmében :

$K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$, ahol a nevezőben a disszociálatlan sav **egyensúlyi koncentrációja** szerepel.

Ha a disszociáció kis mértékű ($K_s < 10^{-3}$), akkor az egyensúlyi savkoncentráció nem sokkal tér el a kiindulási savkoncentrációtól, ilyenkor : $[H^+] \approx \sqrt{[HA]_0 \cdot K_s}$, ahol $[HA]_0$ a gyenge sav kiindulási koncentrációja.

Hasonló az eset egyértékű gyenge bázis esetében is : $[OH^-] \approx \sqrt{[BOH]_0 \cdot K_b}$, a K_b a gyenge bázis disszociációs állandója.

Kétértékű gyenge savak esetén a disszociáció két lépésben megy végbe :



$AH^- \Leftrightarrow A^{2-} + H^+$, mindkét folyamathoz tartozik egy-egy disszociációs állandó (K_{s1} , K_{s2}), akkor :

$$[H^+] \approx \sqrt{[AH_2]_0 \cdot K_{s1} + K_{s2}}$$

Gyenge savak elegye :

$[H^+] \approx \sqrt{[AH]_0 \cdot K_{sA} + [BH]_0 \cdot K_{sB}}$, ahol a koncentrációk a két gyenge sav kiindulási koncentrációi.

A disszociációs állandók függenek a hőmérséklettől, de híg oldatban a koncentrációtól függetlenek. A disszociációs állandókat gyakran nem exponenciális formában, hanem az állandók negatív logaritmusaként (pK_s , pK_b)adják meg.

A második disszociációs állandó mindig kisebb az elsőnél.

Az elektrolitoknál a disszociáció mértékét **disszociációfokkal** (α) jellemezzük, ami nem más, mint a disszociált molekulák koncentrációja osztva az oldatba vitt molekulák koncentrációjával. A disszociációs állandó és a disszociációfok közti összefüggés :

$$Kd = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Saját ion hatás a disszociációra

Ha gyenge sav vagy bázisnak az oldata a gyenge sav vagy bázis valamelyik ionjával megegyező ion tartalmaz, akkor a gyenge sav vagy bázis disszociációja csökken. Pl. ha az ecetsav oldatához sósavat adunk : $HCl \Leftrightarrow H^+ + Cl^-$

$CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$, akkor a jól disszociáló sósav sokkal több H^+ iont küld oldatba, mint a rosszul disszociáló ecetsav. A sósavból származó H^+ ionok megnövelik a fenti (második) egyenlet jobb oldalán a H^+ koncentrációt, így a tömeghatás törvénye értelmében az ecetsav disszociációs egyensúlya balra tolódik el, vagyis a disszociáció visszaszorul.

A sók hidrolízise

“A” anionból és “M” kationból álló só vizes oldatban gyakorlatilag teljesen disszociál :

$AM \Rightarrow A^- + M^+$, ugyanakkor a víz csak kismértékben disszociál : $H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$, ($K=1.8 \cdot 10^{-16}$, és $[H^+]=[OH^-]=10^{-7}$).

A sóoldatban az ellentétes töltésű ionok találkozásának eredménye kétféle lehet :

$A^- + H^+ = AH$ és $M^+ + OH^- = MOH$, vagyis a só felépítő sav (A anionból és H disszociálabilis hidrogénből álló AH sav) és a só felépítő bázis (az M kationból és disszociálabilis OH ionból álló MOH bázis) keletkezik.

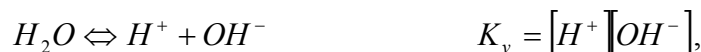
Ha a sav gyenge és a bázis az erős, akkor az előbbi egyensúly ($A^- + H^+ = AH$) az AH savmolekulák irányába tolódik el, azaz a vizes oldatban lévő H^+ ionok „eltűnnek” az oldatból az AH molekulák formájában, ezáltal a vízdisszociációs folyamat ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) is eltolódik a disszociáció irányába, de szabadon marad az e disszociációból származó OH^- ion, emiatt az oldat lúgossá válik, hiszen az M^+ és OH^- közti folyamat nem köti le a keletkezett OH^- ionokat, mert az MOH erős bázis, disszociációja teljes.

Gyenge bázisból és erős savból felépülő só esetében fordított a helyzet, a só oldata savas kémhatású lesz.

Közömbösítés

1. **Erős sav + erős bázis** : $HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$ **semleges** lesz az oldat
2. **Erős sav + gyenge bázis** : $HCl + NH_4OH \rightleftharpoons NH_4Cl + H_2O$ **savas** lesz az oldat, mert a képződött só savasan hidrolizál : $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$ (NH_4NO_3 -al is ez a helyzet, mint gyenge bázissal)
3. **Erős bázis + gyenge sav** : $CH_3COOH + NaOH = CH_3COONa + H_2O$ **lúgos** lesz az oldat, lúgos hidrolízis : $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
(karbonát és hidrokarbonát sók esetében is ez a helyzet : $CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2OH^-$)

A Na-acetát hidrolízisekor lejátszódó folyamatok egyensúlyi viszonyaira leírhatók a következő összefüggések : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ $K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$



a hidrolízisre folyamata :



$$K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-][H_2O]} = \frac{[CH_3COOH]K_v}{[CH_3COO^-][H^+]} = \frac{K_v}{K_d} \quad \text{ebből következik, hogy minél}$$

erősebb egy sav (K_d minél nagyobb) annál kisebb a hidrolízis állandó, vagyis annál kevésbé hidrolizál a só.

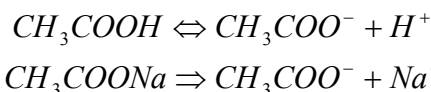
Gyenge savak és gyenge bázisok sóinak pH-ját nem tudjuk előre megmondani, az erőviszonyoktól függ, általában ez a pH rosszul definiált.

$$\text{Savasan hidrolizáló sók pH-ja : } [H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot c_{so}}{K_d}}$$

$$\text{Lúgosan hidrolizáló sók pH-ja : } [OH^-] = \sqrt{\frac{K_v \cdot c_{so}}{K_d}}$$

Pufferoldatok

Ha gyenge sav és annak erős bázissal alkotott sóját együttesen oldjuk fel vízben, akkor a tömeghatás törvénye miatt a gyenge sav disszociációja visszaszorul. Pl : ecetsav-Na acetát rendszer



mivel az ecetsav disszociációja igen kismértékű a Na-acetáthoz képest, ezért az oldatban lévő acetát ion mennyisége gyakorlatilag azonos a Na-acetátból származó acetát ionok mennyiségével, azaz : $[CH_3COO^-] \sim [CH_3COONa]$. Az ecetsav disszociációjára igaz, hogy

$K_s = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ és hogyha az acetátion helyett a vele gyakorlatilag azonos

$[CH_3COONa]$ koncentrációt írjuk be és a fenti egyenletből H^+ konc-ót kifejezzük, akkor :

$$[H^+] = \frac{K_s [CH_3COOH]}{[CH_3COONa]}$$
 azt kapjuk, hogy a pufferrendszer H^+

koncentrációja arányos a savi disszociációs állandóval és a sav/só aránnyal. Általánosítva

leírhatjuk, hogy : $[H^+] = \frac{K_s [sav]}{[so]}$.

Gyenge bázis és annak erős savval alkotott sója esetében : $[OH^-] = \frac{K_b [lug]}{[so]}$.

Kivételes esetnek említjük azokat a pufferoldatokat, amelyek különböző mértékű savanyú sók elegyéből állnak : Na_2HPO_4 és NaH_2PO_4 elegye.

Ezen egyenletekből jól látható, hogy a pufferrendszerek alkalmasak igen pontos pH értékű oldatok készítésére, mert pH-jukat mérhető anyagmennyiségek aránya és a fizikai állandó (Kd) szabja meg.

Erős savak vagy bázisok hígításával lehetetlen semlegeshez közeli pontos pH-jú oldatot készíteni, pufferrel lehet.

Ha egy pufferhez erős savat vagy bázist adunk. Akkor annak pH-ja sokkal kisebb mértékben változik, mintha a savat vagy bázist tiszta vízhez adtuk volna. Ennek oka, hogy a H^+ ionokat, illetve az OH^- ionokat a pufferoldatban lévő só valamelyik ionja rosszul disszociáló gyenge sav vagy gyenge bázis formájában megköti. Például, ha az előbb felírt acetát pufferhez kevés erős savat öntünk, ez a Na-acetáttal reagálva ekvivalens mennyiségű NaCl-dá és ecetsavvá alakul át, hiszen az erősebb sav kiszorítja sójából a gyengébbet. Ennek hatására nem nő a H^+ ion koncentráció (az ecetsav csak igen kismértékben disszociál), csak a sav-só arány tolódik el egy kicsit. Erős bázist adva a pufferhez, az a gyenge savval sót képez, ezzel csökkenti a sav koncentrációt, ugyanakkor nő a só koncentráció, így megint csak a sav-só arány tolódik el egy kicsit, de a H^+ ion koncentráció nem változik észrevehetően.

Annak az erős savnak vagy bázisnak a mólokban kifejezett mennyiségét, amely az adott oldat 1 liter pufferrendszer pH-ját 1 egységgel eltolja, **pufferkapacitásnak** nevezzük.

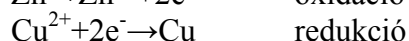
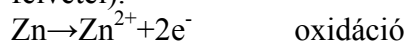
REDOXIREAKCIÓK, REDOXEGYENSÚLYOK

A reakcióban részt vevő két vagy több elem **oxidációs száma megváltozik**. Az oxidációs szám : egy adott atom töltése lenne, ha valamennyi kötő e pár az elektronegatívabb atomhoz tartozna. Ionos vegyületekben az ionok töltéseit tekintjük oxidációs számnak. A fémek oxidációs száma mindig pozitív, a nemfémeké lehet + vagy-. A semleges molekulákban az ox számok algebrai összege nulla.

ion	oxidációs szám	ion	oxidációs szám
halogenidek	-1	alkáli fémek	+1
oxigén	-2 ¹	alkáli földfémek	+2
hidrogén	+1 ²	alumínium	+3

Néhány ion oxidációs száma

Az ox szám növekedése az **oxidáció** (e leadás), az ox szám növekedése a **redukció** (e felvétel).



A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy ha a Cu²⁺ só oldatába fém Zn-t teszünk a cink oldatba megy, a réz kiválik. Ha e két folyamatot térben elválasztjuk, és a két térrészben az elektronok áramlását fémes vezetővel lehetővé tesszük, a fémes vezetőben elektronok áramlanak (áram folyik) és a két térrész között elektromos **potenciálkülönbség** jön létre. Az ilyen berendezést galvánelemnek nevezzük. A galvánelem két galváncellából áll, melyben az oxidáció van az az **anódtér**, a másik a **katódtér**. A két cellában fémionokat tartalmazó oldat van, melybe az fémionokkal azonos **fém-elektrodok** merülnek. A két elektródot összekötő **fém-es vezetők** keresztül áramlanak az elektronok. Az áramkör **sóhídon** zárul, melyen keresztül az elektromos töltést ionok továbbítják.

A redoxpotenciál

A galváncellában a fém-elektrod és a saját ionok között elektromos potenciál, ún. **elektrodpotenciál** alakul ki. Az elektrodpotenciál kialakulásának feltétele a redox rendszer létrejötte, azaz ugyanazon anyag redukált (fém) és oxidált (fémion) formájának jelenléte, ezért az elektrodpotenciál általános jelölése $\varepsilon_{\text{red/ox}}$, pl konkrét esetben : $\varepsilon_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$.

Az elektrodpotenciál nagysága függ a redukált és oxidált formák anyagi minőségétől, az ionkoncentrációtól:

$$\varepsilon_{\text{red/ox}} = \varepsilon_{\text{red/ox}}^0 + RT \frac{\ln c}{z \cdot F}, \quad \text{ahol } \varepsilon_{\text{red/ox}}^0 \text{ a rendszer anyagi minőségétől függő}$$

érték, melyet **standard redoxpotenciálnak [V]** nevezünk, z a folyamat során az oxidációs szám változás, F pedig a Faraday állandó (96500 C/mol), c pedig az oxidált forma konc. Ebből következik, hogy akkor $\varepsilon_{\text{red/ox}}^0 = \varepsilon_{\text{red/ox}}$ ha az elektrolit oldat konc-ja egységnyi.

¹ kivétel a hidrogén-peroxid, amelyben -1

² kivétel a sósszerű (fémekkel alkotott) hidridek, amelyben -1

Ha ez utóbbi egyenletet standard állapotra vonatkoztatva írjuk fel és áttérünk a 10-es alapú logaritmusra, akkor az egyenlet: $\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg c$, tehát egy redoxrendszer elektródpotenciálja, egy a rendszertől függő állandótól (ε^0), amelyet standard redoxpotenciálnak nevezünk és az oldatban lévő ionkoncentrációtól függ.

Az eddigi egyenletek csak akkor helyesek, ha az rendszerben a redukált forma fém, de ha a redukált forma is fémion (pl Fe^{2+} , Fe^{3+}) rendszerben, akkor a redoxpotenciált meghatározó egyenlet:

$$\varepsilon_{red/ox} = \varepsilon^0_{red/ox} + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}, \text{ std állapotra felírt formája: } \varepsilon$$

$$\varepsilon_{red/ox} = \varepsilon^0_{red/ox} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}}. \text{ Ez a kifejezés a Nernst egyenlet.}$$

Ha a redukált forma alapállapotú fém, akkor c_{red} -et egységnyinek vehetjük, vagyis akkor visszajutottunk a $\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0.059}{z} \cdot \lg c$ egyenlethez, ilyen esetben definiált potenciált hívjuk **elektródpotenciálnak**. A redoxpotenciál tehát tágabb fogalom mint az elektródpotenciál. A redox normálpotenciálok ismeretében tehát kiszámítható a rendszer redoxpotenciálja.

Ha a potenciált létrehozó redoxfolyamatban az oxidált és redukált formák sztöchiometriai száma nem egyaránt 1, akkor a Nernst egyenletben azokat is figyelembe kell venni. A sztöchiometriai számok azok az egész számú együtthatók az egyenletben, amelyek megmutatják, hogy az adott folyamatban résztvevő anyagok hány mólnyi arányban vesznek részt. A sztöchiometriai szám jele ν , a redukált forma mólszáma ν_{red} , az oxidált formáé: ν_{ox} ,

akkor a Nernst-féle egyenlet: $\varepsilon_{red/ox} = \varepsilon^0_{red/ox} + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{ox}^{\nu_{ox}}}{c_{red}^{\nu_{red}}}$, ahol $\varepsilon^0_{red/ox}$ az adott rendszer std. redoxpotenciálja, z az oxidációs szám változás, c_{ox} az oxidált, c_{red} a redukált forma molaritása.

Ha egy redoxreakcióban a H^+ is szerepel, akkor a rendszer redoxpotenciálja függ a pH-tól:

$\varepsilon_{red/ox} = \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_{ox}^{\nu_{ox}} \cdot c_{\text{H}^+}^{\nu_{\text{H}^+}}}{c_{red}^{\nu_{red}}}$, ahol c_{H^+} a hidrogénionok molaritása, ν_{H^+} pedig a sztöchiometriai száma.

A redoxpotenciál mérése

Mérni csak potenciálkülönbséget lehet, potenciált nem. Galvánelemet állíthatunk össze tetszőleges galváncellákból, és az ezek között kialakult sokféle potenciálkülönbséget mérhetjük. Mindegyik cellában egy-egy redoxrendszer van, tehát ezek redoxpotenciál különbségét, a galvánelem elektromotoros erejét, a **galvánelem feszültségét** mérjük:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

Egy redoxrendszer (galváncella) potenciálját önkényesen nullának választva, a többi redoxrendszer potenciálját ehhez viszonyítjuk. A standard hidrogén elektród- amelyben a H_2/H^+ rendszer a redoxrendszer $-$ potenciálját választották nullának, és a többi redoxrendszer potenciálját ehhez képest adjuk meg. (A H_2/H^+ jelölés a $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ folyamatot jelöli).

Mindig a magasabb redoxpotenciálú rendszer oxidálja az alacsonyabb redoxpotenciálú rendszert, ez alapján bármikor eldönthető, hogy egy folyamat önként végbe megy-e vagy nem.

A redoxpotenciálok előjele önkényes, akkor kapjuk meg a fenti módon a redoxpotenciálok elfogadott előjelét, ha a redoxfolyamatot mindig a redukált forma → oxidált forma irányban írjuk fel.

A H_2/H^+ rendszer std.redoxpotenciálja megállapodás szerint nulla. A H^+ ion H_2 gázzá való átalakulása redukció, mely akkor mehet végbe, ha a jelenlévő másik redoxrendszerben oxidáció történik, vagyis a másik redoxrendszer redoxpotenciáljának kisebbnek kell lenni nullánál. Ez azt jelenti, hogy a savoldatból akkor fejlődik H_2 gáz, ha olyan fémeket teszünk bele, amelyben a fém/fémion redoxrendszer redoxpotenciálja negatív.

A redoxpotenciálok ismeretében következtetni tudunk a rendszer várható kémiai viselkedésére, ugyanis ha a redox normálpotenciál értéke:

	>	+1,5 V	erős oxidálószer	(MnO_4^-)
1,5	-	+1,0 V	közepes oxidálószer	(Cl_2)
1,0	-	0,5 V	gyenge oxidálószer	(Fe^{3+} , I_2)
0,5	-	0 V	gyenge redukálószer	(Sn^{2+})
0	-	- 0,5 V	közepes redukálószer	(H_2)
- 0,5	-	- 1,0 V	erős redukálószer	(Zn, Al, Na)

Általában tehát erős oxidálószernek tekintjük azokat az anyagokat, melyek standard redoxpotenciálja nagyobb +1V-nál (pl MnO_4^- esetében +1.5V, közepes oxidálószer Cl_2 1.5-1V, gyenge ox szer I_2 , Fe^{3+} : 1-0.5V) , erős redukálószernek pedig azokat, melyek std.redoxpotenciálja kisebb -1V-nál (pl. Zn, Al, Na , közepes redukálószer a H_2 : 0V).

Figyelembe kell venni, hogy a std.redoxpotenciálok ismerete csak arra ad választ, hogy lejátszódhat-e a reakció, de e reakció redoxpotenciál értékét számos tényező befolyásolja : reakció sebessége, kísérleti körülmények, pH, esetleges csapadékképzés, komplexképzés.

A galvánelemeket tehát a bennük önként végbemenő kémiai reakciók révén elektromos áramot termelnek. Azok a galvánelemek, amelyek kisülés után feltölthetők, azok az akkumulátorok.

1. Ólomakkumulátor

Ólománód és fémlapra rögzített ólomdioxid katód, melyek 30m/m%-os kénsavoldatba merülnek. Anódreakció : $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \leftrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

Katódreakció : $PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \leftrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O(f)$

A cellafeszültség : 2V. A galvánelemekkel ellentétben az ólomakkumulátor újratölthető, külső feszültség hatására a fenti folyamatok ellentétes irányban mennek végbe (alsó nyíl). Az akkumulátor áramtermelő folyamata : $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$, tehát a kénsav hígul.

Cathode	Cathode Reaction	Standard Potentials
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⁻ ⇌ Li	-3.04
K ⁺ K	K ⁺ + e ⁻ ⇌ K	-2.92
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ca	-2.76
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⁻ ⇌ Na	-2.71
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Mg	-2.38
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Al	-1.66
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Zn	-0.76
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Cr	-0.74
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Fe	-0.41
Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cd	-0.40
Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Ni	-0.23
Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn	-0.14
Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Pb	-0.13
Fe ³⁺ Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ ⇌ Fe	-0.04
H ⁺ H ₂ Pt	2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ H ₂	0.00
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ ⇌ Sn ²⁺	0.15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ ⇌ Cu ⁺	0.16
ClO ₄ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , OH ⁻ Pt	ClO ₄ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ ClO ₃ ⁻ + 2OH ⁻	0.17
Cl ⁻ AgCl Ag	AgCl(s) + e ⁻ ⇌ Ag(s) + Cl ⁻	0.22
Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Cu	0.34
ClO ₃ ⁻ , ClO ₂ ⁻ , OH ⁻ Pt	ClO ₃ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ ClO ₂ ⁻ + 2OH ⁻	0.35
IO ⁻ , I ⁻ , OH ⁻ Pt	IO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ I ⁻ + 2OH ⁻	0.49
Cu ⁺ Cu	Cu ⁺ + e ⁻ ⇌ Cu	0.52
I ⁻ I ₂ Pt	I ₂ (s) + 2e ⁻ ⇌ 2I ⁻	0.54
ClO ₂ , ClO ⁻ , OH ⁻ Pt	ClO ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ ClO ⁻ + 2OH ⁻	0.59
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	0.77
Hg ₂ ²⁺ Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2Hg	0.80
Ag ⁺ Ag	Ag ⁺ + e ⁻ ⇌ Ag	0.80
Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg	0.85
ClO ⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ Pt	ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ Cl ⁻ + 2OH ⁻	0.90
Hg ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ Pt	2Hg ²⁺ + 2e ⁻ ⇌ Hg ₂ ²⁺	0.90
NO ₃ ⁻ , H ⁺ NO Pt	NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ ⇌ NO + 2H ₂ O	0.96
Br ⁻ , Br ₂ Pt	Br ₂ (l) + 2e ⁻ ⇌ 2Br ⁻	1.07
H ⁺ O ₂ Pt	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	1.23
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , Cr ³⁺ , H ⁺ Pt	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ ⇌ 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1.33
Cl ⁻ Cl ₂ Pt	Cl ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2Cl ⁻	1.36
Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ Pt	Ce ⁴⁺ + e ⁻ ⇌ Ce ³⁺	1.44
MnO ₄ ⁻ , Mn ²⁺ , H ⁺ Pt	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻ ⇌ Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1.49
H ₂ O ₂ , H ⁺ Pt	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 2H ₂ O	1.78
Co ³⁺ , Co ²⁺ Pt	Co ³⁺ + e ⁻ ⇌ Co ²⁺	1.82
H ⁺ O ₃ , O ₂ Pt	O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ O ₂ + H ₂ O	2.07
F ⁻ F ₂ Pt	F ₂ + 2e ⁻ ⇌ 2F ⁻	2.87

Table 21.1
Standard Electrode
(Reduction) Potentials
Aqueous Solution at 25°C

and the emf is

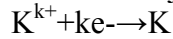
$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{cathode}}^{\circ} - E_{\text{anode}}^{\circ} \\ = 0.80 \text{ V} - (-0.40 \text{ V}) = 1.20 \text{ V}$$

Here the emf is the **standard emf** and is designated by a superscript degree sign.

Standard redoxpotenciállok

Az elektrolízis

Ha az elektrolit oldaton át elektromos áramot (egyenáramot) vezetünk, és ennek hatására kémiai változás megy végbe, akkor elektrolízisről beszélünk. Az oldatban lévő K^{k+} kationból és A^{a-} anionból álló vegyület ionjai az elektrosztatikus vonzás hatására az ellentétes töltésű elektródhoz jutnak, és ott töltésüket elvesztik:



$A^{a-} \rightarrow A + ae^{-}$. Azt az elektródot, ahol a redukció van az a katód a másik az anód.

Az elektrolízis mennyiségi viszonyait **Faraday I** ($m = kIt$, ahol I áramerősség, t idő, a kivált alkotórészek tömege arányos e két mennyiséggel). és **II. törvényei** írják le. Ez utóbbi lényege, hogy 1 mol ($6 \cdot 10^{23}$ elektron) átmeneteléhez 96494C töltés szükséges.

Bár Faraday megalkotta az előbbi törvényeket, magyarázatot nem tudott adni arra nézve, hogy hogyan vezetik az elektrolit oldatok az áramot, és mi az elektrolízis magyarázata. Planté felfedezte az akkumulátort, s így bizonyossá vált, hogy kémiai folyamatokkal áramot lehet előállítani. A folyamatot végül Arrhenius elektrolitos disszociációs elméletével sikerült magyarázni. Ennek lényege, hogy oldás során a molekulák ionokká esnek szét mindenféle külső beavatkozás (pl elektromos áram) nélkül.

Elég ritka eset az, amikor az elektrolízis termékei nem lépnek további reakcióba, pl. CuI_2 elektrolízise.

Sokkal gyakoribb eset, amikor az elektrolízis termékei további reakcióba lépnek pl : Na_2SO_4 elektrolízise.

Gyakori eset, hogy az elektrolízishez nagyobb feszültség kell, mint amennyi az ellentétes folyamat standard redoxpotenciálja. Ezt a jelenséget **túlfeszültségnek** nevezzük. Az $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^{-} = 2H_2O(l)$ reakció standard redoxpotenciálja 1.23V, ami elvileg azt jelenti, hogy vizes oldatot 1.23V-nál nagyobb feszültséggel elektrolizálva, a víz O_2 gázra és hidrogénionokra bomlik. A valóságban ez nem következik be. Pl a Cl^{-} ionok vizes oldatban 1.36V-nál nagyobb feszültséggel elektrolizálva, klórgázt adnak, anélkül, hogy a vízből oxigén fejlődne. (Az oxigén túlfeszültsége kiemelkedően magas).

Korrózió

Az anódon a fém oxidálódik, a katódfolyamat a levegőben található oxigén molekula és H^{+} ion redukciója ($0.5O_2 + H_2O + 2e^{-} = 2OH^{-}$). A reakcióban OH^{-} ionok alakulnak ki, ezek a keletkezett fémionokkal szolgáltatják a végterméket ($Fe(OH)_2$ és $4Fe(OH)_2 + O_2 = 2Fe_2O_3 \cdot H_2O + H_2O$). Pl vas rozsdásodása.

Bioelektromos elemek

Minden izomműködés során elektromos áram termelődik. Ez különösen ismert a szív esetében. A megfelelő szívmot ingerelve összehúzódik és ez a rész a többivel szemben negatív töltésű lesz. A szív ilyen esetben mérhető akciópotenciálja kb. 100mV, melyet a testszövetek a test felszínére vezetnek. Az áramok ott elektródokkal elvezethetők és regisztrálhatók. Ez az elektrokardiogram (**EKG**). Az agyban mérhető potenciál ingadozása kb. 1mV, és ez is mérhető. Ez az elektroencefalogram (**EEG**), melyből az agy működésére lehet következtetni.

KOMPLEXKÉPZŐDÉSI EGYENSÚLYOK

Komplexek

A komplex vegyületek egyensúlyi viszonyai előtt tekintsük át a komplex vegyületek szerkezetét.

CuSO₄ vizes oldatához kis részletben NH₄OH oldatot adunk, először világoskék csapadék keletkezik : CuSO₄+2NH₄OH=Cu(OH)₂+(NH₄)₂SO₄, további NH₄OH hozzáadására az oldat színe mélykékre változik : Cu(OH)₂+ SO₄²⁻+2NH₄⁺+2 NH₄OH=[Cu(NH₃)₄]²⁺+ SO₄²⁻+4H₂O.

A folyamatba keletkezett [Cu(NH₃)₄]²⁺ kation nem disszociál ionjaira, és a kémiai reakcióban is stabilnak mutatkozik. Ez egy komplex vegyület, melyben a fémion a **központi fémion** (Cu²⁺), melynek elektronszerkezete lehetővé teszi, hogy betöltetlen pályáira egy vagy több elektront (ligandumot NH₃) fogadjon be, vagyis ő maga elektron akceptor.

Központi fémion : elsősorban a d mező fémei lehetnek (betöltetlen d pályáik miatt). Az alkáli fémekek nem képeznek komplexeket, a földfémek közül a Ca és Mg komplex vegyületei már ismertek.

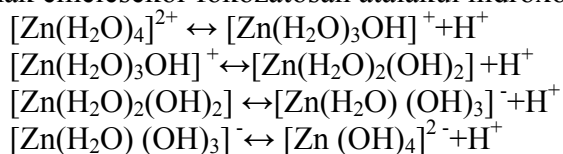
Ligandum : olyan nemkötő elektrópárral rendelkező molekula vagy negatív ion mely donálható elektrópárjai révén be tudja tölteni a kp. Fémion üres pályáin lévő helyeket. Pl : H₂O-akvakomplexek, CN⁻-cianid komplexek, OH⁻-hidroxi komplexek, NH₃-aminokomplexek, CO-karbonil komplexek, halogenidek (Cl⁻, F⁻).

A ligandumok és a központi fémion között úgy alakul ki kötés, hogy a nem kötő elektrópárok beépülnek a központi fémion üres pályáira. Ezeknek a pályáknak az energiái közeli, s, p, d pályák hibridizációjával hibridpályák jönnek létre. A ligandumok és a fémionok közötti hibridpályával létrehozott kötést **koordinatív, vagy komplex kötésnek** nevezzük.

A komplexek kialakulásánál a fém ligandum arányt elsősorban azok mérete, valamint elektrónkonfigurációja szabja meg. Azt a számot amely azt fejezi ki, hogy egy mol fém hány mol egyfunktós ligandummal képes komplexet kialakítani, **koordinációs számnak** nevezzük. Leggyakoribb a 2,4,6, ritkábbak az 5,7,8. A hibridpályákon lévő viszonylag nagyszámú delokalizált elektron miatt a komplexek általában színesek.

A komplexben ligandumok igyekeznek egymástól minél távolabb elhelyezkedni, ezért a 4 –es koordinációs szám esetén tetraéder, 6-os oktaédes forma alakul ki.

A fémek akva és hidroxokomplexei protolitikus reakcióban folyamatosan átalakulnak egymásba. Pl a Zn erősen savas közegben [Zn(H₂O)₄]²⁺ formában van jelen, mely az oldat pH-jának emelésekor fokozatosan átalakul hidroxokomplexé :



A komplex ionok töltése azok vizes oldatban tartását segíti elő, a semleges komplexek viszont rosszul oldódnak és vízvesztés mellett hidroxid csapadékot képeznek : [Zn(H₂O)₂(OH)₂]_(aq) ↔ Zn(OH)₂(sz)+2H₂O(f).

A komplexek kötésrendszere

A d mező elemei közül is a Cr, Co, Ni, és Pt-nak a legváltozatosabb komplexei stabilisak. Ezek az ionok különösen stabilis komplexet alkotnak cianiddal, ammóniával esetleg halogenidekkel.

Ha központi fémion többféle oxidációs állapotban is létezhet akkor elképzelhető, hogy egyes ligandumokkal az egyik, másokkal a másik oxidációs állapot képez stabilis komplexet. Pl Co^{2+} esetén az akvakomplex $([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+})$ meglehetősen stabil, viszont a hexamin $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ komplex bomlékony,- míg a Co^{3+} akvakomplexe nem tartható el, de az aminkomplex $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})$ rendkívül stabilis.

Az is lehetséges, hogy a megfelelő ligandumok jelenlétében az ion olyan oxidációs állapotokat is felvehet, amelyeket egyébként nem, mert a komplexképződés ezeket a „rendellenes” állapotokat stabilizálja.pl : Ni normálisan csak +2-es ionokat képez, így lehetnek +1 ($\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$) és 0 ($\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$).

Akvakomplexek

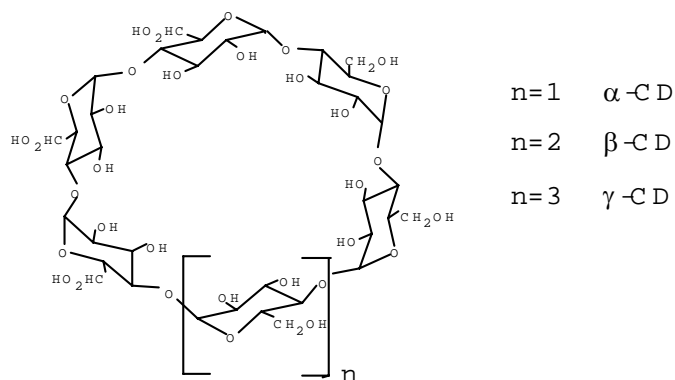
A vas(III) és az alumínium akvakomplexei kiemelkednek stabilitásukkal.

Karbonil komplexek

A központi fémionhoz ligandumként semleges CO kapcsolódik.pl a semleges : $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, vagy a semleges $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, ezekben a fémionnak szokatlan az oxidációs száma.

A kialakult komplexekben nem tudjuk felfedezni az eredeti molekula egyedi tulajdonságait, kémiailag teljesen új vegyület jött létre, amely gyakran sokkal kedvezőbb fiziko-kémiai, élettani hatással rendelkezik, mint az kiindulási komponensek önállóan. Ezt a tudomány hasznosítja, hiszen számos elem komplexként adagolva esszenciális vagy jótékony hatású (korszerű táplálkozás).

Számos olyan nem klasszikus komplex is ismert , melynek szerkezetük speciális. Pl.**ciklodextrin zárványkomplexek**, melyek üreges szerkezetük révén, mint **gazdamolekulák** képesek különböző **vendégmolekulákat** üregükbe bezárni, ilyenkor a vendég és a gazdamolekula között másodlagos kötőerők alakulnak ki. (Számos gyógyszer hatóanyagát zárják így be, hogy megvédjék az idő előtti bomlástól, hogy el tudjon jutni a célszervhez.



A ciklodextrin szerkezete

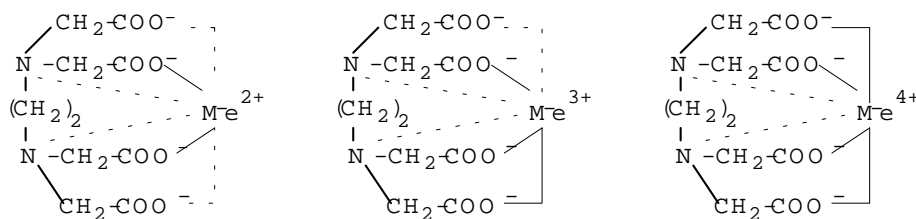
Többfunkciós ligandumok

Ha egy ligandum nem csak egy, hanem több elektrópárt képes donálni, többfunkciós ligandumnak nevezzük. Pl (EDTE, EDTA) etilén-diamin-tetraecetsav. (lásd a mellékelt ábrát)

Az EDTE esetében a két N és 4O donál e párokat a fémionokhoz., így **kelátkomplexek** jönnek létre, meglehetősen stabilisak., ami abból adódik, hogy képződésük nyomán az entrópia jelentősen növekszik. :

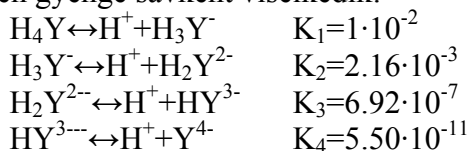
$[Me(H_2O)_x]^{z+} + Y = MeY + xH_2O$, ahol Me^{z+} fémion X vízmolekulával alkot komplexet és Y a ligandum. Ha a Y többértékű sav volt (pl EDTE), akkor disszociábilis H-jei a komplexképzés során szintén szabaddá válnak, így a rendszerben a részecskék száma megnő, ami viszont a rendezetlenséget (entrópiát) növeli. (ΔS előjele pozitív). Ugyanakkor a komplexképzési reakció entalpiaváltozása kicsi (ΔH_r), így a folyamat az alábbi egyenlet szerint nagy szabadentalpia (ΔG)csökkenéssel jár : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, tehát az egyensúly a komplexképződés irányába tolódik el.

Az EDTE komplexei oktaéderez szerkezetűek. A komplex tartalmaz koordinatív, illetve kovalens kötések. **A kelát komplexekben 1 fémion 1 ligandummal alkot komplexet.**



Az EDTA komplex szerkezete különböző töltésű kationok esetén

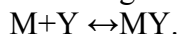
Az EDTE négyértékű sav, mely 4 lépésben disszociál (az 1. és 2. lépésben erős a másik két lépésben gyenge savként viselkedik:



A komplexképző anion tulajdonképpen a Y^{4-} , amely savdisszociációban kis mennyiségben képződik, savas közegben a disszociáció még jobban visszaszorul, ezért kell lúgos közeg a folyamathoz, mely elősegíti a ligandum disszociációját. Ha az oldatban H^+ ionok és fémionok is jelen vannak, akkor két folyamat zajlik egyidejűleg (a komplexképzés, és a H^+ és disszociált ligandumokat disszociálatlan formára alakítják). Az ilyen reakciók a **kompetitív reakciók**.

A komplexek stabilitása

A fémion és a ligandum közti reakció lényege :



Erre a folyamatra felírva az egyensúlyi állandót : $K_{st} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$, ami nem más mint a

komplexek **stabilitási állandója**.

A stabilitást befolyásoló tényezők : -központi fémion tulajdonságai

-ligandumok minősége(hány funkciós)

-oldószer minősége

-a kialakult komplex térszerkezete

A több ligandumos komplexek kialakulása lépcsőzetesen történik, minden ligandum beépülése egyensúlyi folyamat, melynek van ún.**lépcsőzetes stabilitási állandója** (Kst1, Kst2...). A teljesen felépült komplex **bruttó stabilitási állandója** (Kst) a lépcsőzetes stabilitási állandók szorzata. E módon definiált stabilitási állandó nem veszi figyelembe pl a H⁺ koncentráció (pH) fent leírt hatását, és **valódi stabilitási állandónak** hívjuk.

A komplexek stabilitását azonban sok tényező befolyásolja, és a komplexképződést különböző mellékreakciók kísérhetik. A mellékreakciók hatását együttesen a **látszólagos stabilitási állandóval** (K')fejezzük ki.

- **pH** : ilyenkor a pH stabilitási állandóra gyakorolt hatását α_H faktorról vesszük figyelembe. Ilyenkor a pH-tól függő látszólagos stabilitási állandó ($K_{st}'_H$) $K_{st}'_H = K_{st} / \alpha_H$, ahol

$\alpha_H = 1 + [H^+]/K_4 + [H^+]^2/K_3 \cdot K_4 + [H^+]^3/K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 + [H^+]^4/K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$, ez a négy lépésben disszociáló EDTE-re vonatkozik.

- Egyéb komplexképző anyagok hatása: az oldatban jelenlévő egyéb anyagok mellékreakcióban kapcsolatba lépnek a fémionokkal, így azok komplexképzésben lévő mennyisége ezáltal csökken. Az oldatban jelenlévő egyéb vegyületek komplexképzésre való hatását egy β_A faktorról vesszük figyelembe, akkor $K_{st}'_A = K_{st} / \beta_A$
- A mindennapi élet során ezek a hatások sokszor együttesen lépnek fel :
 $K_{st}'_{AH} = K_{st} / \beta_A \alpha_H$.

A komplexképzés hatása az oldhatóságra

Ha egy kation valamely sója vízben rosszul, de komplex vegyülete jól oldódik, akkor szintén egy kompetitív reakcióval találkozunk a csapadékképződési és komplexképződési reakciók között. Az oldhatóság megnő : $L' = \alpha \cdot L$, ahol L' az oldhatósági szorzat a komplexképző ligandum jelenlétében, az α pedig azt fejezi ki, hogy hányszorosára nő az oldhatóság n számú ligandum beépülése esetén :

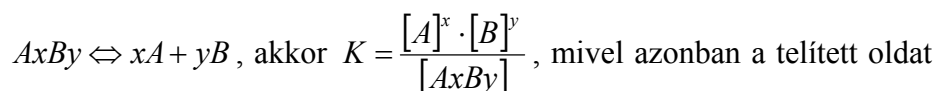
$\alpha = 1 + K_{st1} \cdot [Y] + K_{st2} \cdot [Y]^2 + \dots + K_{stn} \cdot [Y]^n$, ahol $K_{st1}, K_{st2}, \dots, K_{stn}$ a lépcsőzetes stabilitási állandók, [Y] pedig a ligandum koncentrációja.

HETEROGÉN EGYENSÚLYI RENDSZEREK

Akkor beszélünk heterogén egyensúlyról, ha az egyensúlyban résztvevő egyik anyag a többitől eltérő fázisban van.

Az **oldhatóság** az adott mennyiségű oldószerben az adott hőmérsékleten maximális feloldott anyagmennyiséget jelenti. Az oldhatóságot legegyszerűbben az oldott anyag max elérhető koncentrációjának megadásával jellemezhetjük, de a gyakorlatban 100g oldószerben feloldható grammot is meg szoktak adni.

A tömeghatás törvényét alkalmazhatjuk rosszul oldódó sók oldhatóságával kapcsolatos számításokra is. Van egy A_xB_y összetételű csapadékunk, akkor a disszociációja az alábbi egyensúlyi folyamat:



ionjai szilárd anyag kristályaival egyensúlyban vannak, és a csapadék oldhatósága rendkívül kicsi (és az egyensúly miatt állandó), a nevező beolvasztható a K egyensúlyi állandóba, az így nyert új állandó az **oldhatósági szorzat (L)**:

$$L(A_xB_y) = [A]^x \cdot [B]^y$$

A csapadékok oldékonyságára jellemző az oldhatóság is (mol/dm^3). Ha egy A_xB_y csapadékból 1 dm^3 vízben S mol oldódik, akkor a disszociáció révén a rendszerben lévő koncentrációk: $[A]=xS$ és $[B]=yS$ vannak. S a csapadék oldhatósága (mol/dm^3), melyre igaz, hogy:

$$S = [A_xB_y] = \frac{[A]}{x} = \frac{[B]}{y}$$

Az oldhatóság és oldhatósági szorzat között is levezethető az összefüggés:

$$S = [A_xB_y] = \frac{1}{y} \cdot \sqrt[x+y]{\frac{L}{\left(\frac{x}{y}\right)^x}}$$

Nézzük például a Bi_2S_3 vizes közegben való oldhatóságának kiszámítását, az $L=10^{-72}$:

$$L = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 \quad S = \frac{[\text{Bi}^{3+}]}{2} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{3} \Rightarrow [\text{Bi}^{3+}] = 2S \text{ és } [\text{S}^{2-}] = 3S, \text{ vagyis}$$

$$L = [2S]^2 \cdot [3S]^3$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{10^{-72}}{2^2 \cdot 3^3}} = 10^{-14} \text{ mol/dm}^3$$

Az oldhatósági szorzat adott hőmérsékleten állandó, számértéke a csapadék minőségétől függ. Egy A_xB_y csapadék akkor kezd el leválni az oldatból, ha a csapadékot alkotó komponensek koncentrációjának megfelelő hatványon vett szorzata ($[A]^x \cdot [B]^y$) eléri az adott csapadékra jellemző oldhatósági szorzatot. A csapadékok oldhatósági szorzatait táblázat tartalmazza.

Az oldhatóságot több tényező befolyásolja.

- **Hőmérséklet**: a T növelése általában növeli az oldhatóságot

- **Saját ion jelenléte** : ezzel a hatással kell számolni, ha olyan oldószert használunk, amely valamely komponense megegyezik a csapadékunk egyik komponensével (pl AgCl csapadékot sósavas (Cl-) oldattal mosunk). Ilyenkor túlsúlyba kerül a kérdéses ion, ami az egyensúlyt visszafelé tolja el, vagyis az oldhatóság visszaszorul. Ilyenkor ugyanis $L_{AgCl}=[Ag^+]\cdot[Cl^-+Cl^-]$, ilyenkor tehát L akkor marad változatlan, ha $[Ag^+]$ csökken.
- **Idegen ion jelenléte** : általában ebben az esetben nő a csapadékok oldhatósága, ami a ionok aktivitásával magyarázható.
- **Komplexbépződés** : az oldhatóság nő akkor, ha olyan oldószert alkalmazunk, mely komplex vegyületet képez a csapadék valamely komponensével. Ez azzal magyarázható, hogy a kellően nagy stabilitású komplex kiszippantja az oldatból a csapadékot, amely komplexet képezve vízben oldhatóvá válik. Ezzel felborul a csapadék szilárd és oldott ionjai között az egyensúly, s ahhoz, hogy újra helyreálljon, pótolni kell az oldatban az oldott ionok mennyiségét, vagyis az oldhatóság nő.
- **Oldószert-, részecskeméret** : az 1-2 μ m alatt az oldhatóság a részecskeméret további csökkentésével rohamosan nő.
- **Redox rendszerek jelenléte** : akkor, ha a leváló csapadék kation vagy anion része oxidálódni vagy redukálódni képes, akkor a redox rendszer jelenléte javítja az oldhatóságot.

TÉRFOGATOS ANALITIKA (TITRIMETRIA)

A klasszikus analitikában (titrimetria) minőségileg ismert komponenst egy alkalmasan megválasztott, pontosan ismert koncentrációjú **mérőoldattal** megfelelő kémiai reakcióba visszük (**titrálás**). A reakció végét, a folyamat **ekvivalencia pontját** (vagy egyenértékpont) a reakció típusának megfelelően megválasztott indikátor színváltozása jelzi. Az ekvivalenciapontig fogyott mérőoldat mennyisége és koncentrációja, valamint a minta mennyisége alapján a minta vizsgált komponensének koncentrációja kiszámítható.

Csak bizonyos feltételeknek elegettevő kémiai reakciók alkalmasak arra hogy titrálás alapjául szolgáljanak :

- A reakció pillanatszerű legyen (kellően nagy sebességű)
- A reakció egyértelmű legyen, sztöchiometrikus (mellékreakciók ne legyenek)
- A mérőoldat állandó hatóértékű és pontosan ismert koncentrációjú legyen
- A reakció végpontjelezhető legyen.

A kémiai reakció típusa alapján a következő módszerek vannak :

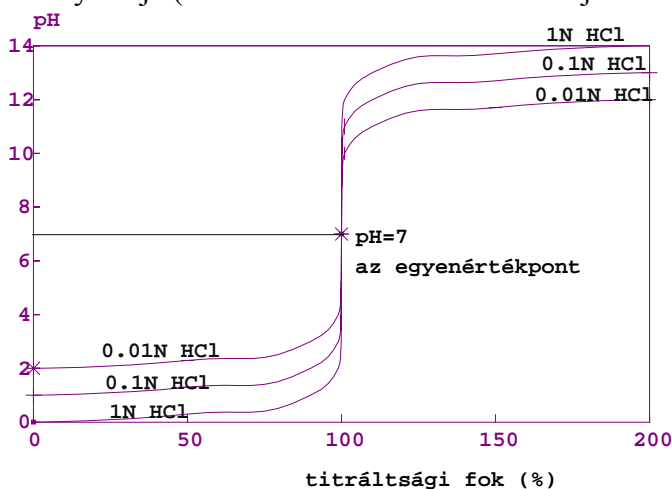
1. acidi-alkalometria (sav-bázis)
2. argentometria (csapadékképzési reakció)
3. redoximetria (redoxi reakció) pl permanganometria, jodometria)
4. komplexometria (komplekképzési reakció)

I. Acidi-alkalometria

Sav bázis reakción alapul, a titrálás folyamatát a pH változásával követjük nyomon. A titráltság előrehaladtát a **titráltsági fokkal** vagy százalékkal fejezzük ki. Ha a folyamat során a pH változást ábrázoljuk a titráltság előrehaladtának (százalékának) függvényében a **titrálási görbéhez** jutunk, melynek inflexiós pontja az egyenértékpont.

1. Erős sav titrálása erős bázissal (HCl-NaOH)

Az egyenértékpontig az oldat pH-ját az erős sav mennyisége szabja meg, hiszen az oldat az erős savon kívül annak disszociáló sóját is tartalmazza, ez utóbbi azonban a pH-t nem befolyásolja (hiszen erős sav és erős bázis sója semleges só).



Erős sav - erős bázis titrálási görbéje

Az **egyenértékpon**tban csak a disszociáló só van jelen, így az egyenértékpon egybeesik a neutrális ponttal (**pH=7**) pH=7 ztán a feleslegbe kerülő bázis mennyisége szabja meg a pH emelkedését. A görbe menetét az egyenértékpon felé haladva először lineárisan nő, majd hirtelen exponenciális növekedés figyelhető meg, amely egy meredeken felfutó egyenesbe torkollik. Tovább haladva a titrálásban egy telítési görbe típusú szakaszhoz jutunk. A titrálás egyenértékponja a meredeken felfutó szakasz inflexiós ponja.

A görbe annál meredekebb, minél nagyobb koncentrációjú oldatokkal dolgozunk. Amennyiben erős bázist titrálunk erős savval a görbe lefutása ennek ellentéte.

2. Gyenge sav titrálása erős bázissal (ecetsav-NaOH)

Ha gyenge savat erős bázissal titrálunk a következő vegyületek vannak jelen oldatunkban a titrálás során :

Kiindulás : a gyenge sav, a pH-t csak ez befolyásolja

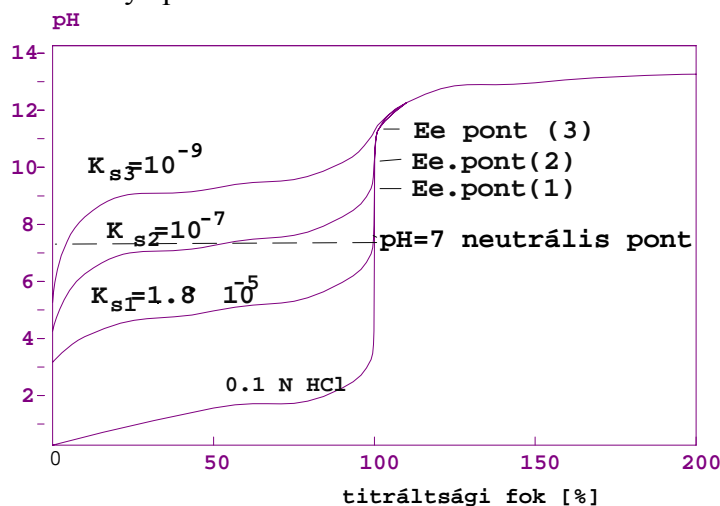
Titráltság 0-100% között : az oldatban jelen van a gyenge sav maradéka és a semlegesítési reakcióban keletkezett lúgosan hidrolizáló só, a kettő együtt pufferrendszert alkot.

Ekvivalencia pontban : csak a gyenge savból és erős bázisból képződött lúgosan hidrolizáló só van

100% felett : a hidrolizáló só és az egyre inkább feleslegbe kerülő erős bázis. Miután a só lényegében nem befolyásolja az oldat pH-ját, lényegében csak a bázis jelenlétét kell figyelembe venni.

A gyenge sav titrálási görbéje –azonos koncentráció viszonyok mellett– mindig magasabb induló pH-jú, mint az erős sav. A görbe kezdeti szakasza sem olyan lineáris lefutású, mint az első esetenél volt, hanem inkább a enyhe ívű exponenciális emelkedés a jellemző. Az ekvivalenciapont közelében a meredek felfutó szakasz magassága a K_s -tól függ. Minél nagyobb a K_s , annál magasabb ez a szakasz.

Az egyenértékpon a lúgosan hidrolizáló só miatt $pH > 7$, így az egyenértékpon nem esik egybe a neutrális ponttal. Ilyenkor olyan indikátort kell találni, amelynek átcsapási tartománya $pH > 7$.

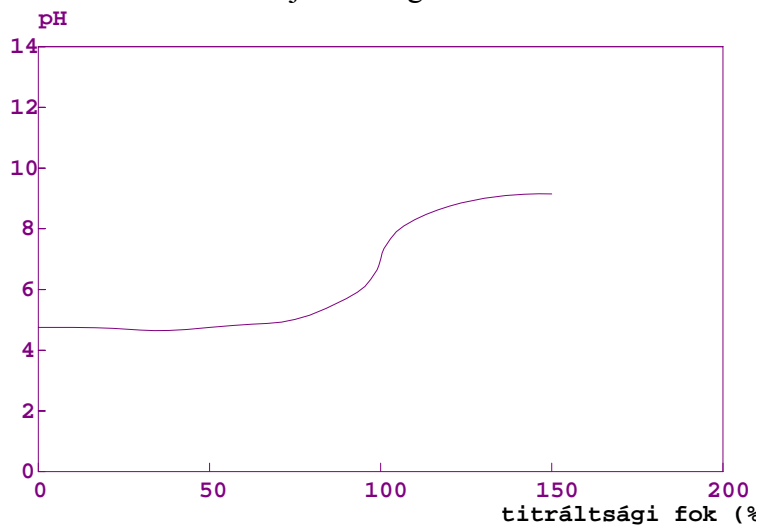


Gyenge sav - erős bázis titrálási görbéje

3. Gyenge sav titrálása gyenge bázissal

A görbe exponenciálisan felívelő szakasza laposan, gyenge íveléssel megy át a felfutási szakaszba, amelyre megint csak a lapos felfutás jellemző, iránytangense kicsi. Az

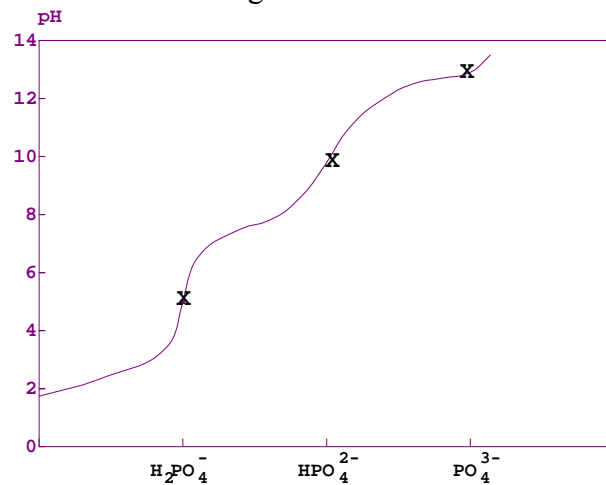
inflexiós pont meghatározása nagyon nehéz, és csak nagy hibával lehet, emiatt gyenge sav ill. bázis koncentrációjának meghatározására csak erős bázist, ill. savat alkalmaznak. :



Gyenge sav - gyenge bázis titrálási görbéje

4. Többértékű savak titrálása

Többértékű savak titrálási görbéjét több határozott pH ugrás jellemzi. Ezekkel tovább részletesen nem foglalkozunk.



Három értékű foszforsav titrálási görbéje

Sav-bázis indikátorok

Olyan vegyületek, melyek az oldat pH változásának hatására **változtatják színüket**. Ezek a vegyületek olyan szerves savak vagy bázisok, melyek színüket egy adott pH-n reverzibilisen megváltoztatják. A színváltozás oka, hogy a szerves vegyületek szerkezete pH változás hatására bekövetkező disszociációjuk miatt megváltozik. A végső szín a diisszociációs egyensúlytól függ, ez pedig a pH függvénye.

A színváltozást akkor kezdjük észlelni, ha az indikátor 10%-a átalakult, és befejezettek érzékeljük, ha a disszociálatlan festékmolekula már csak 10%-ban van jelen.

A két szélsőséges pont között (**átcsapási tartomány, vagy indikátorexponens**) a disszociált és disszociálatlan molekula színkeverékét észleljük, ez általában 2 pH egységre terjed ki. **Az indikátort mindig úgy kell kiválasztani, hogy a várt ekvivalencia pont beleessen az indikátor átcsapási tartományába.**

Milyen hatások befolyásolják a színátcsapást?

Indikátor koncentráció :pl. fenoftaleinből nem kell sok, különben nem látjuk)

CO_2 : a vízben oldott szén-dioxid a szénsavérzékeny indikátorok (metilnarancs, metilvörös) színátcsapását zavarja, mert a keletkező szénsav miatt előbb jelez az indikátor, ami hamis eredményt produkál

Egyéb anyagok : pl.nagy koncentrációban jelenlévő semleges elektrolit hatására a savas tartományban színváltó indikátorok alacsonyabb pH értéknél, míg bázikus tartományban színváltók magasabb pH értéknél jelzik az egyenértékpontot. **Fehérjék és nagy molekulájú vegyületek** adszorbeálják az indikátor molekulákat, s ezáltal megváltoztatják az átcsapási tartományukat

Hőmérséklet : megváltoztatja az átcsapási tartományt, hiszen T növekedésének hatására megnő a vízionszorzat. Pl metilnarancs magasabb hőmérsékleten savasabb tartományban csap át.

Az analitikában természetesen nem csak egyszerű, hanem keverék indikátorokat is használnak (pl. komplementer színű indikátorokat : vörös-zöld), ezáltal a színátcsapás élességét meg tudják növelni, valamint fluoreszcenciás sav-bázis indikátorokat is használnak.

A sav-bázis folyamatokat lehet műszeresen is végpontjelezni (pH méréssel)-ez a **potenciometria**.

II. Csapadékos titrálások

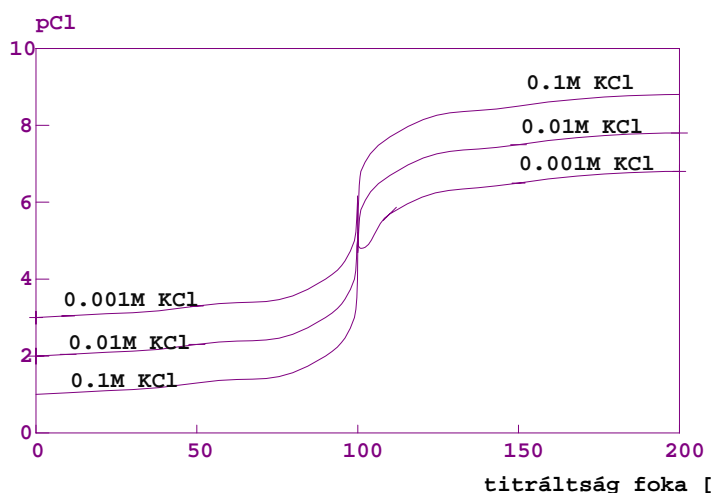
A vizsgálandó anyag koncentrációját olyan mérőoldattal mérjük, mely csapadékot képez a vizsgálandó komponenssel. Feltételek : -csapadék leválása gyors legyen, a leváló csapadék sztöchiometrikus legyen, a csapadék oldhatósága kicsi legyen, és a reakció végpontjelezhető legyen. Az olyan csapadékos titrálást, ahol a mérőoldat ezüst-nitrát, az **argentometria**.

A titrálási görbék rajzolásánál a pH analógiájára az y tengelyen pX van, ami az ionkoncentráció negatív logaritmusát ezt ábrázoljuk a titráltság előrehaladásának függvényében.

Az egyenértékpontig az oldatban jelenlévő , még csapadékként meg nem kötött kloridion koncentrációja szabja meg a görbe menetét. Minél kisebb koncentrációjú oldatokkal dolgozunk, a görbe annál magasabban fut (pCl értékek, tehát a negatív logaritmus ábrázolás miatt).

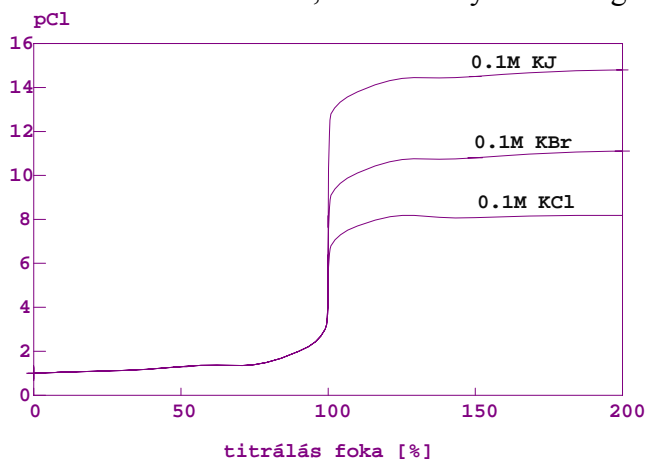
Az egyenértékpontban csak a csapadék van jelen, így az egyenértékpont helyét a csapadék minősége, pontosabban oldhatósági szorzata szabja meg.

Az egyenértékpont után a mérőoldat feleslegbe kerül, s miután a mérőoldat egyik komponense (Ag) azonos a csapadék egyik komponensével, sajátion hatással számolunk, tehát az oldhatóság tovább csökken.



Argentometriás titrálási görbe különböző koncentrációjú oldatot esetében

Hasonlítsuk össze 3 különböző oldékonyságú elektrolit titrálási görbét! Az AgCl, AgBr, és AgI titrálási görbét. $L_{AgCl}=1.56 \cdot 10^{-10}$, $L_{AgBr}=7.7 \cdot 10^{-13}$, $L_{AgI}=1.5 \cdot 10^{-16}$. Egyenértékpontra mindhárom görbe együtt fut, hiszen ilyenkor 0-100% között csak a jelenlévő még szabad halogenid ion koncentrációja szabja meg a pX értékét. Az egyenértékpontra helye már másutt jelentkezik, hiszen különbözők az oldhatósági szorzatok, minél kisebb az L, az egyenértékpontra annál magasabb pX értékeknél jelentkezik, annál meredekebb a felfutási szakasz, annál könnyebb elvileg az ekvivalencia pont meghatározása.



Argentometriás titrálási görbe különböző oldhatósági szorzatú csapadékok esetében

Előfordulhat, hogy az oldatunkban nemcsak egyféle halogenid ion van, ekkor olyan görbét kapunk, mely kettő egyenértékpontra tartalmaz. Eleinte a görbe úgy fut, mintha csak a rosszabbul oldódó só lenne jelen (hiszen először a rosszabbul oldódó só kezd kiválni). Az első egyenértékpontra közelében a titrálás menetét már a két csapadék L-jeinek hányadosa szabja meg (L_{AgCl}/L_{AgI}). A második egyenértékpontra már úgy alakul, mintha a jobban oldódó só (AgCl) valóban egyedül lenne jelen. Ilyen számításokkal nem foglalkozunk.

Végpontjelzési módszerek

Indikátor nélkül : a mérőoldatot kis részletekben adagolva addig megy a reakció, míg a reakció teljesen végbe nem megy és a csapadék felett levő oldat teljesen ki nem tisztul.

Színes komplex vegyület képződése : olyan vegyületet adunk ami a mérőoldat feleslegével színes komplexet ad, csak akkor jó, ha a képződő színes komplex disszociációja elég nagy ahhoz, hogy valóban csak a végpontban a mérőoldat feleslegével reagáljon.

Színes csapadék képződése : ha a mérendő komponens fehér vagy világos színű csapadékot képez, az indikátor viszont sötét színű csapadékot képez a mérőoldat feleslegével. A meghatározás feltétele, hogy a két képződő csapadék oldhatósági szorzata között jelentős eltérés legyen (Mohr-féle klorid meghatározás).

Adszorpciós indikátorok : a kiváló csapadék felületére adszorbeálódnak, s a csapadék felületi viszonyainak változását színváltozással jelzik.

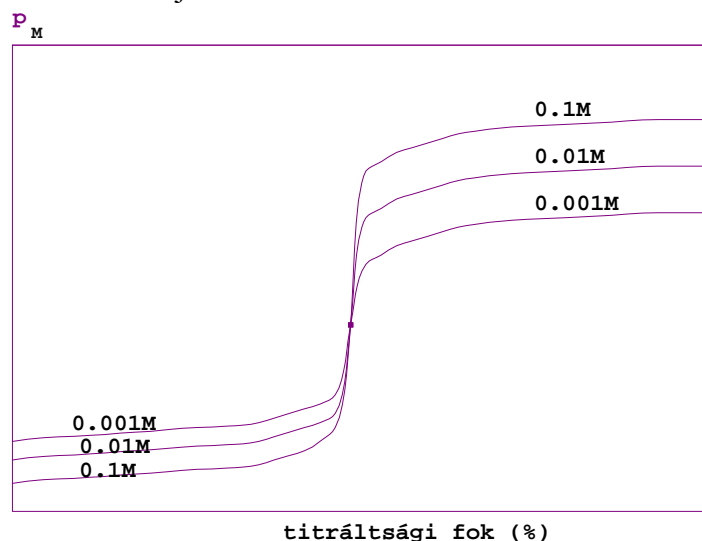
Redoxi indikátorok : Redoxi folyamatok végpontjelzésére használatos indikátorok közül néhány alkalmas csapadékos titrálások indikálására is. A csapadék képződésekor jelentkező hirtelen redoxpotenciál változás hatására a redox indikátorok színt váltanak.

Műszeres végpontjelzés (potenciometria)- a fejezet végén tárgyaljuk

III. Komplexometria

A meghatározandó komponens a mérőoldat hatóanyagával kellően nagy stabilitású komplexet képez.

Feltételek : a szükséges magas pH-n nem válik le hidroxid csapadékként a meghatározandó fémion, gyors a komplexképződési reakció, nagy stabilitású komplex jön létre, végpontjelezhető a folyamat. Különösen alkalmas az EDTA mérőoldatnak hiszen majdnem minden fémionnal stabilis komplexet ad, és a komplexben a fémion/EDTA arány mindig 1/1. Az ilyen meghatározásokhoz lúgos pH-jú közeget kell biztosítani, mert az EDTA lúgos pH-n disszociál teljesen.

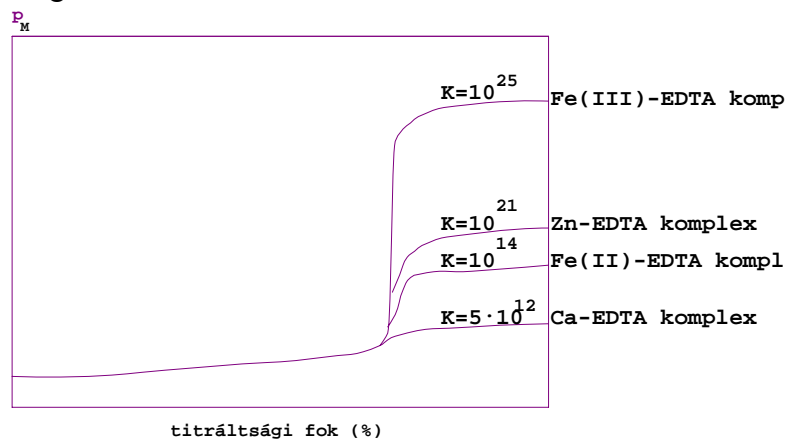


*Komplexometriás titrálási görbék
különböző koncentrációjú oldatoknál*

A titrálási görbén a szabad fémion koncentráció negatív logaritmusát (pM) ábrázoljuk a titráltsági fok vagy a fogyott mérőoldat függvényében.

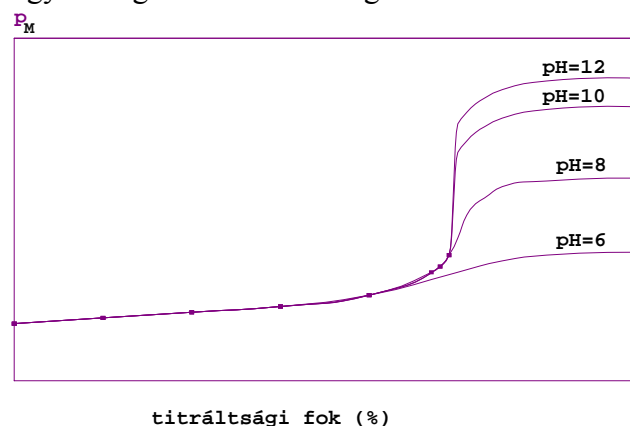
Minél nagyobb a titrálandó oldat koncentrációja, annál meredekebb a görbe felfutása. Minél stabilabb komplex jön létre, a felfutás annál meredekebb, a meghatározás annál pontosabb.

A különböző fém-EDTA komplexek stabilitási állandójának ismerete lehetőséget ad annak megállapítására is, ha ugyanazon oldatban többféle fémion is található egymás mellett, meghatározhatók-e ezek szelektíven.



Különböző fémionok EDTA-val való titrálásának görbái

A komplexometriás titrálások általában nem szelektívek, hiszen az EDTA az alkálifémek kivételével lényegében minden fémmel komplexet képez. Általános szabály : ha az oldatban található két fém (M1 és M2) kellően stabil komplexet képez a mérőoldattal, egymás mellett **szelektíven 0.1%-os pontossággal** akkor határozhatók meg, ha $K_{M1}/K_{M2} = \min. 10^6$, ez a feltétel gyakorlatban ritkán teljesül, de a vizsgálati körülmények ügyes megválasztásával mégis szelektívvé tehető :



*0.01M-os Ca oldat titrálási görbéje
stabilitási állandó függvényében (EDTA mérőoldat) a pH függvényében*

- pH változással (stabilitási állandót tudom megváltoztatni)
 - segéd komplexképző, mely az egyik komponenst olyan vegyületté alakítja, amely stabilisabb komplex mint a mérőoldattal alkotott komplexe lenne
- vegyértékváltó fémek stabilitása függ az oxidációs állapotuktól, környezetvédelmi növényi minták makroelem meghatározásánál a Fe(III) jelenléte gyakran okoz problémát,

mert stabilis komplexet alkot EDTA-val. A zavarás megszüntethető, ha redukálószerrel Fe(II)-vé alakítjuk, mert ennek EDTA komplexe jóval kisebb stabilitású.

Olyan vegyületet adunk az oldathoz, mely az egyik fémionnal csapadékot képez, így az oldatból leválasztható.

Azokat a vegyületeket, melyek komplex,- vagy csapadékképzés révén a jelenlévő zavaró iont megkötik, s ezáltal a mérendő másik komponens meghatározását szelektívvé teszik, **maszkírozó szereknek** nevezzük.

Végpontjelzési módszerek

Fémindikátorok: maguk is komplexképző ligandumok, melyek a meghatározandó fémionnal kisebb stabilitású komplexet alkotnak, mint a fémion-EDTA komplex, így a titrálás során az EDTA fokozatosan kiszorítja a fémion-indikátor komplexből (melynek színe eltér a indikátor saját színétől) a fémiont és ő maga képez komplexet vele. Az egyenértékponthoz nincs átmeneti szín az indikátor saját színe jelenik meg. Pl. eriokrómfekete-T, murexid indikátorral vízkeménység komplexometriás meghatározása.

A fémindikátorok közvetett mérésre (indirekt titrálás) is lehetőséget adnak, avgyis olyan esetben, amikor a komponens egyébként nem képez komplexet EDTA-val. Ilyen pl. a szennyvizek komplexometriás szulfáttartalmának meghatározása.

Fénykibocsátó indikátorok : fluoreszcenciás, és kemilumineszcenciás indikátorok. Az egyenértékponthoz megszűnik a fényjelenség, mert a fénykibocsátást a szabad fémionok katalizálták.

Redoxi indikátorok : komplexképzés hatására a rendszer redoxpotenciálja megváltozik, melyet a redoxi indikátorok színváltozással jeleznek.

Műszeres végpontjelzés : potenciometria, egyenértékponthoz a potenciálugrás mértéke annál nagyobb, minél stabilabb komplex alakul ki.

IV. Redoximetria

A redoxi titrálásokat a mérőoldat redoxi tulajdonságai alapján oxidimetria és reduktometria módszerére szoktuk felosztani. A mindennapi életben az oxidimetria módszerével szoktak foglalkozni, vagyis amikor a mérőoldat erős oxidálószer.

Az **oxidimetria módszerei közül a permanganometria és a jodometriát** fogjuk kiemelni.

Permanganometria

Mérőoldat : KMnO_4 . Ő az egyik legerősebb oxidálószer, oxidatív hatását a közeg pH-ja jelentősen befolyásolja :

Erősen savas közegben : $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, tehát $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ öt elektromos redukciója játszódik le. Az erősen savas közeg kénssavval vagy esetleg

salétromsavval állítjuk be (sósav nem jó, mert a mérőoldat oxidatív hatására klór gáz fejlődik belőle).

Semleges vagy gyengén bázikus közegben : $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, tehát $\text{Mn}^{7+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ három elektromos redukciója játszódik le.

A KMnO_4 -ból nem készíthető pontos beméréssel mérőoldat, a szilárd KMnO_4 ugyanis MnO_2 szennyezést tartalmaz, amely ráadásul napfény hatására katalizálja a KMnO_4 bomlását.

A módszert gyakorlatban elterjedten alkalmazzák : Fe^{2+} , As^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_2$, Mn^{2+} , NO_2^- , valamint természetes vizek oxigénfogyasztásának (szerves szennyezők) meghatározására.

Jodometria

A jód/jodid redoxi rendszeren alapulnak.

Ha közvetlenül mérőoldatként használjuk, akkor olyan rendszerrel reagálhat, amelynek redoxpotenciálja kisebb, mint a jód/jodid rendszeré (+0.62V). Ekkor ugyanis oxidálószerként reagál és a $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$ reakció játszódik le. **A módszer a közvetlen jodometria, ez oxidimetriás módszer.**

Erősen oxidáló anyagokkal szemben redukálószerként viselkedik és a $2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$ reakció szerint reagál. **A módszer a közvetett jodometria, ez reduktometriás módszer.**

Gyakorlati szempontból ez utóbbi, az **indirekt jodometria** elterjedtebb. Mérőoldatként Na-tioszulfátot ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) alkalmazunk. A mérés alapja, hogy a meghatározandó komponens ekvivalens mennyiségű jódot tesz szabaddá, s a felszabaduló jód mennyiségét mérjük $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mérőoldattal.

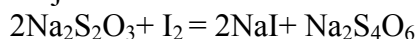
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ból nem készíthető pontos koncentrációjú oldat. A faktorozás szükségességét indokolja, hogy instabil az oldat, mert pl. a beleoldódott CO_2 -dal reagál :

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{NaHCO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{S}$ hatására hatóérték növekedést tapasztalunk (nem magyarázzuk most ezt meg), valamint hosszabb állás után az oldatból kén válik ki.

A pontos koncentráció meghatározását (faktorozást) szilárd $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ kálium-bijodát, vagy K-jodát (KIO_3) titeranyagra végzik. A faktorozási reakció :



alapján I_2 szabadul fel és ezt mérjük a titrálás során :



Az egyenértékponthoz a I_2 jellegzetes sárgás-barna színének eltűnését észleljük. A jód színének érzékelése keményítő adagolásával jelentősen javítható. A jód a keményítő laza komplex-kapcsolatot alakít ki, melynek jellegzetes kék színe a jód jelenlétére utal. Az egyenértékponthoz a jód \rightarrow jodid átalakulás miatt a keményítő komplex meg bomlik, pillanatszerűen eltűnik a kék szín. A gyakorlatban jodometriás módszerrel határozzák meg pl. : oldatok Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , NO_2^- tartalmát.

Schoorl-féle redukálócukor meghatározás

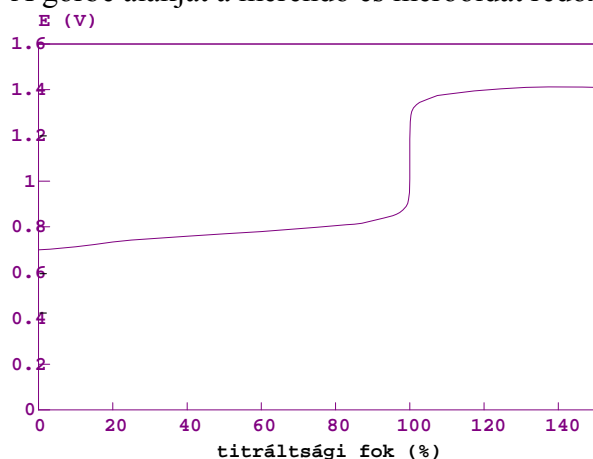
A meghatározás alapja a Fehling reakció : $R-CHO + 2Cu^{2+} + NaOH + H_2O = Cu_2O + R-COONa + 4H^+$ vagyis a cukor aldehid csoportja lúgos közegben oxidálódik, miközben a $Cu(II) \rightarrow Cu(I)$ redukálódik. A titrálás során pontosan ismert mennyiségben és feleslegben adjuk a Fehling reagenst, és a fenti reakció után feleslegben maradt $Cu(II)$ ionokat titráljuk savas közegben jodometriásan.

KI-t adunk a rendszerhez, akkor a $Cu(II)$ mennyiségével ekvivalens I_2 szabadul fel : $2CuSO_4 + 4KI = I_2 + 2CuI + 2K_2SO_4$ a felszabadult I_2 -t Na-tioszulfát mérőoldattal mérjük. Az összesen hozzáadott $Cu(II)$ és a mért $Cu(II)$ felesleg mennyiségének ismeretében kiszámíthatjuk, mennyi vett részt a redox reakcióban.

Az oxidimetriás mérések között meg kell említenünk a kromatometriát, mely $Cr(VI)$ mérőoldatot használ, a bromometriát, mely $KBrO_3$ mérőoldatot használ.

Titrlási görbék

A görbe alakját a mérendő és mérőoldat redoxpotenciálja szabja meg.



Redoximetriás titrlási görbe

Az egyenértékponban az oxidáló és redukáló komponensünk egyenértékű, a rendszer potenciálja csak a redox normálpotenciálok és a töltésszám-változás (elektronszám-változás) függvénye:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}, \text{ ahol } E \text{ redoxpotenciál, } E_1^0 \text{ és } E_2^0 \text{ a mérendő és a}$$

mérő komponens redoxpotenciálja, n_1 és n_2 a redox reakcióban a komponensek töltésszám változása. A titrlási görbén két jól elkülöníthető szinte vízszintes szakasz különböztethető meg, az egyenértékpont előtti és utáni szakasz. Az egyenértékponban hirtelen bekövetkező potenciál változás mértéke annál nagyobb, minél nagyobb a mérendő és a mérő rendszer normálpotenciálja közötti különbség. Ez a különbség legalább 0.2V-nak kell lennie, a kellően pontos méréshez.

Végpontjelzési módszerek

Indikátoros :nem feltétlenül szükséges minden esetben indikátor ugyanis előfordulhat, hogy a mérőoldat oxidált és redukált formájának színe eltér egymástól. Pl.a permanganometriában : MnO_4^- lilaszínű, Mn^{2+} színtelen.

A redoxi indikátorok maguk is redox rendszerek, melyek adott potenciálértéknél megváltoztatják színüket. Oxidálószerre bekövetkező színváltozás szerkezeti változásával jár együtt, **kromofór szerkezet** alakul ki.

Egyensúlyi állapotban az indikátor redoxpotenciáljára is felírható a Nernst-Peter egyenlet :

$$E_{ind} = E^0_{ind} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[ind_{ox}]}{[ind_{red}]}$$

A redox indikátoroknak számos követelménynek eleget kell tenniük : ne legyenek érzékenyek levegőre, fényre, oldódjanak vízben, színváltozásuk éles legyen , mellékreakciókat ne jelezzenek. Ezek a vegyületek elsősorban szerves vegyületek : aminok, azoszínezékek, indofenolok, szerves komplexek.

Műszeres végpontjelzés : potenciometrikus titrálásnak is nevezzük. Sokszor fontos, mert a hagyományos indikátoros valami miatt nem mehet : pl. olyan az oldatunk alapszíne, hogy nem látszik benne az indikátor színváltozása,... stb.

A potenciometria az elektródpotenciál illetve, az elektromotoros erő (EME) mérésén alapuló elektroanalitikai módszer. A vizsgálandó oldatból (**mérőelektród**) és a **vonatkoztatási elektródból** galvánelemet állítunk össze, és ennek mérjük az EME-t. Reverzibilis elektródfolyamat esetén az elektródpotenciál és a meghatározandó komponens konc.között a **Nernst egyenlet** adja meg az összefüggést :

$$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln c, \quad \text{ahol } E \text{ elektródpotenciál, } E_0 \text{ H-elektrodra}$$

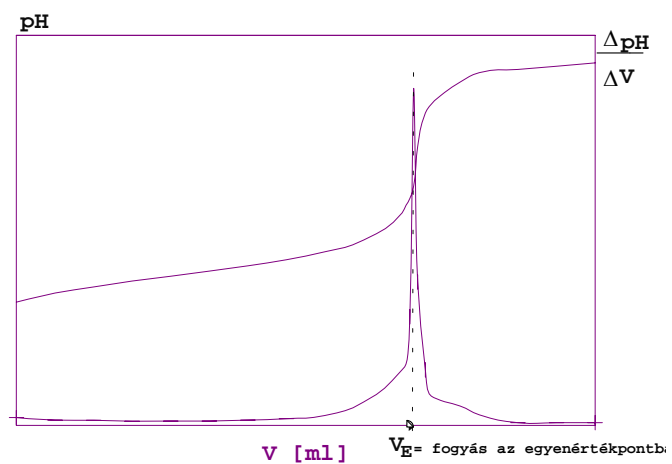
vonatkozó standard potenciál, R egyetemes gázállandó, F Faraday szám, c mérendő komponens koncentrációja., T hőmérséklet K-ban, z töltésszám változás., áttérve 10-es alapú logaritmusra : $E = E_0 + \frac{0.059}{z} \lg c$.

Miután az elektródpotenciált önmagában nem tudjuk mérni, csak az elektródok potenciálja közti különbséget, vagyis az EME-t , erre felírva a Nernst egyenletet :

$$EME = E_1 - E_2 = (E_{01} - E_{02}) + \frac{0.059}{z} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

A galvánelem összeállításához két elektródra van szükségünk : egy mérő és egy vonatkoztatási elektródra. A mérőelektród potenciálja arányos az elektródreakcióban résztvevő komponens koncentrációjával, addig a vonatkoztatási elektród potenciálja a mérendő komponens koncentrációjától független és állandó. A gyakorlatban a mérőelektród minőségét az elvégzendő feladat függvényében választjuk ki .: sav-bázis folyamat esetén : kombinált üvegelektrodát használunk, melynek potenciálja a pH függvényében változik, csapadékos ill.redox titrálásnál ionszelektív mérőelektródot alkalmazunk, mely a pX (X a mérendő ion konc) függvényében változtatja a potenciálját. A potenciometrikus titrálás során lényegében titrálási görbét veszünk fel (pl sav-bázis titrálás során folyamatosan mérjük az

oldat pH-ját a titrálás előrehaladtával, és adatainkat ábrázoljuk), és a görbe inflexiós pontjának megállapításával határozzuk meg az egyenértékpont helyét. Az inflexiós pontot grafikus deriválással határozzuk meg.



Potenciometrikus titrálási görbe és grafikus deriváltjapotenciometrikus titrálási görbéje

SZERVETLEN VEGYÜLETEK

A szervetlen vegyületeket sokféleképpen lehet csoportosítani, mi azon elv szerint végezzük, hogy kiválasztjuk azon elemeket, amik sok más elemmel képeznek vegyületet, és az egy-egy kiválasztott elemhez tartozó vegyületcsoport tagjainak tulajdonságait általános szabály szerint tudjuk áttekinteni.

Sanderson az EN figyelembevételével számította ki a molekulát felépítő atomok **relatív parciális töltését**. Ez a molekulán belüli viszonylagos töltéskülönbségnek a számszerű értéke, melynek oka az EN különbségek. Azon atomok esetében, amiknél ez az érték viszonylag nagy pozitív érték, azok elektronban szegények, képesek magányos elektronpárokkal kapcsolatot létesíteni, míg a nagy negatív parciális töltésű részek könnyen adnak elektront egy kötés kialakításához. A töltés nélküli molekulákban a relatív parciális töltések összege nulla.

Binér vegyületek : kétféle atomból álló vegyületek pl: HCl, KBr, H₂O, C₉H₂₀.

A molekulán belüli jelentős parciális töltések jelenléte nem feltétlenül jelenti azt, hogy a molekula poláros. Pl CO nem poláros, mert a töltések súlypontjai egy lineáris molekula két ellentétes végén vannak, és az egész molekulára nézve egymás hatását kiegyenlítik.

A hidridek

A hidrogén binér vegyületei, 3 csoportjuk van

- 1.-ionos (sószerű) hidridek:** a H parciális relatív töltése < -0.25 → alkáli és alkáliföldfém hidridek (H ox.szám : -1)
- 2.-kovalens hidridek** : a H parciális relatív töltése > -0.25 ,
ha < -0.06 , de > -0.25 , akkor polimer hidridek alakulnak ki H:
ha > -0.06 , de kisebb $+0.25$, akkor molekuláris hidridek alakulnak ki H:

3.-intersticiális hidridek (d mező fémeivel)

A polimer és ionos hidridek szobahőmérsékleten szilárdak, a molekulárisak gázok.

A kovalens hidridek

A kovalens hidridek egyik csoportja a hidrogénkötéseket is tartalmazó molekuláris hidridek, a halogének, az oxigén, és a nitrogén hidridjeinek egy része (NH₃, H₂O, H₂O₂, H₂F₂). Standard állapotban gázok, vagy alacsony Fp-tű folyadékok.

A másik csoport nem tartalmaz H- kötést, ide tartoznak a többi nem fém ill. 4-7 oszlopban lévő átmeneti fémek (Si, Ge, As, Te,...)hidridjei. Ezek alacsony Fp-ú gázok.

A 3 csoport : B, Ga, In hidridjei, ezek dimer hidridek.

A 4.csoport a polimer hidridek, ezek szilárdak.

A helyenként magasabb Fp.a kialakuló H-kötés eredménye.

A szén hidridjei – ezek a szénhidrogének

A C-nek nagyszámú hidridje van, mert a C atom elektronszerkezete szimmetrikus, 4 teljesen azonos kovalens kötést képes kialakítani a hibridizáció eredményeképpen, mint azt korábban tárgyaltuk.

A hidridek

Intersticiális hidridek

<p>Sószzerű hidridek Ha a hidrogén relatív parciális töltése kisebb, mint</p>	<p>Kovalens hidridek Ha a hidrogén relatív parciális töltése nagyobb, mint</p>	<p>(a d-mező fémeivel) H⁺ + e⁻</p>
- 0.25	- 0.25	
<p>Alkáli- és alkáliföld- fémekkel a hidrogén</p>	<p>Ha a H rel. parc. töltése kisebb - 0.06-nál,</p>	<p>Ha a H rel parc. töltése nagyobb - 0.06-nál, de kisebb + 0.25-nél,</p>
<p>lont képez</p>		

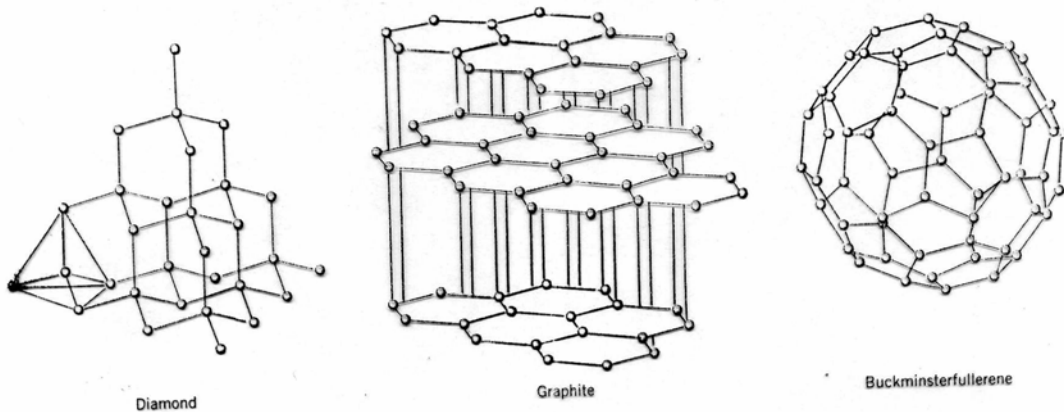
<p>H⁻ polimer hidridek- alakulnak ki</p>	<p>nél, molekuláris hidridek alakulnak ki</p>
--	---

H: **H:**

Fullerének

Az 1996 évi kémiai Nobel-díjat az angol Sir Harry Kroto és az amerikai Richard Smalley és Robert Curl kapták. A C-ről úgy tudtuk, hogy két módosulata van a grafit és a gyémánt. Az Smalley olyan radiospektroszkópiai módszert dolgoztak ki, melyek segítségével félvezető szilíciumvegyületek szerkezetét lehetett vizsgálni. Nagy energiájú lézerrel a mintát vákuumban plazma-állapotba vitték, és az így kapott spektrum alapján következtettek a minta szerkezetére.

Kroto ezt a berendezést grafit vizsgálatára használta, és az eredmények kizárólag C atomokból álló „atomfürtök” keletkezését mutatták. Ezek kb.60 vagy 70 C atomot tartalmaztak. Ez a szerkezet a rétegrácsos grafit egymáshoz illeszkedő hatszögletes elemeiből alakult ki lézeres párologtatás (magas T) hatására. A három tudós ennek alapján felépített egy molekulát, melyben hatszögek és ötszögek is vannak és elnevezték fullerénnek. Előállítottak már teljesen hidrogénezett fulleréneket (C₆₀H₆₀). Felhasználásukat gátolja, hogy rendkívül drágák, de szupravezetőként, kenőanyagként, sőt antivirális anyagként is használhatók. A széngömböcskék belsejébe töltött fémek tulajdonságai rendkívüli módon megváltoznak.



A szilánok

A Si hidrogénvegyületei, az alkánoknál kevésbé stabilak, így a szilán sornak csak 5 tagja ismert, stabilitásuk a Si atomok számával csökken. A monoszilán (SiH₄) kivételével levegőn spontán SiO₂-vé és vízzé égnek el. Víz hatására hidrogénné és SiO₂-vé alakulnak.

A hidrogén-halogenidek

A molekuláris hidridek közé tartoznak, standard állapotban gázok, nyomással cseppfolyósíthatók. Vízben jól oldódnak, azzal azeotróp elegyet képeznek. A vízmolekulákkal reagálnak : $HX+H_2O=H_3O^++X^-$, vizes oldatuk erős sav.

A (HF)_n polimerizálódik, gőz állapotban H₄F₄, folyadékként H₄F₄ és H₆F₆ molekulákat tartalmaz, 85°C felett már csak HF molekulákból áll. A viszonylag magas Op. És Fp. az erős H-kötések miatti molekula disszociáció következménye.

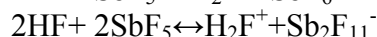
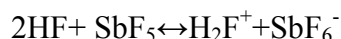
A szupersavak

A tömény savak pl. kénsav vizes oldatának vezetőképességét vizsgálva a vezetőképesség a kénsav koncentráció növelésével maximumon megy át. A kénsav vízben való oldásakor lesz az oldatban : H₃O⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, H₂SO₄(aq), tehát a vezetőképességét

ezen ionok adják. A vezetőképesség maximuma azt mutatja, hogy a kénsav disszociációjának maximuma van.

Ugyanakkor a kénsav protont donáló képessége (pl a szerves kémiai reakciók) a savkoncentrációval egyenletesen nő. A savak erősségét ebben az esetben nem oldataik H_3O^+ koncentrációja, hanem azok protondonor képessége jellemzi. Tehát a sav erőssége és H_3O^+ koncentrációja nem mindenzempontból azonosak.

Az utóbbi években olyan savakat fedeztek fel, melyek erőssége több milliószorosa a tömény kénsavénak. Ezek a **szupersavak**. Többségük fluorvegyületet is tartalmaz. Ilyenek pl. $\text{HF} \cdot \text{SbF}_5$ elegyei :



A szupersavakat nem vizes közegben alkalmazva, a szerves kémiában óriási lehetőségek nyíltak olyan reakciók megvalósítására, melyre eddig nem volt lehetőség. Ilyen például a rendkívül reakcióképes karbónium ionok (R_3C^+ , ahol R alkil csoportot jelöl) előállítására :
 $(\text{CH}_3)_3\text{CF} + \text{SbF}_5 \leftrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ \cdot \text{SbF}_6^-$

A hidrogén-kalkogenidek

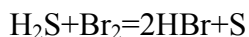
A H-nek az oxigéncsoport elemeivel képzett vegyületei. A víz kivételével diszkrét molekulákból állnak

H_2O : a vízmolekulák erősen polárosak, ezért folyékony állapotban molekula asszociátumokból állnak. H_2O molekulák csak gőz állapotban vannak. Ez a magyarázata a magas Op., Fp.-nak.

A víz asszociációja $+4^\circ\text{C}$ -on a legnagyobb, a vízmolekulák tetraédes, szoros illeszkedésben helyezkednek el, ez magyarázza azt az anomális jelenséget, hogy a víz sűrűsége ezen a hőfokon a legnagyobb.

H_2O_2 : A két O atomot peroxid kötés tartja össze, molekulája a vízhez hasonlóan igen poláros, molekulái között H-kötés van ezért Op. (-1°C), Fp. (116°C) magas. A forráspont közvetlenül nem mérhető, mert magasabb T-n a molekula már bomlik. Vízzel minden arányban keveredik. Bomlásakor víz és oxigén keletkezik : $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, ezért erélyes oxidálószer.

H_2S (kénhidrogén) : vízben jól oldódik, bár kevésbé poláros, ezért nem asszociálódnak. A benne lévő kén könnyen oxidálódik, ezért redukálószer :

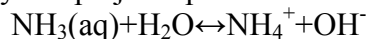


Erős mérgező, igen gyenge sav, a klasszikus minőségi analitikában használják kationok kimutatására, mert a fémszulfidok oldékonysága igen eltérő.

A nitrogéncsoport hidridjei

A csoport minden eleme képez XH_3 (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3) összetételű vegyületet, de a N és P más összetétellel is alkot hidridet. Valamennyi kovalens, diszkrét molekulákból áll, ezért Op., Fp. alacsony.

NH_3 : vízben jól oldódik, az többi oldhatósága igen kicsi. Az ammónia vízben oldva magányos e párjával protont köt meg, azaz bázisként viselkedik :



Hidrazin (H₂N-NH₂) : levegőn füstölő folyadék, vizes oldata az ammóniához hasonlóan gyenge, de kétértékű bázis, mert két magányos e párja van. Lúgos közegben erős redukálószer : $\text{H}_2\text{N-NH}_2 + \text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

Az oxidok

Az oxigénnél csak a F EN-a nagyobb, ezért a binér oxidokban az OF₂-ben lévő O kivételével az oxigén parciális relatív töltése mindig negatív.

A nagy EN és az a tény, hogy két páratlan elektronja van, azt okozzák, hogy a nemesgázokon kívül az összes többi elemmel stabil vegyületet képez.

A második periódusban lévő elemeknek elég nagy az EN, és kicsi az atomsugaruk, ezért az oxigénnel alkotott vegyületükben a kötő e párok erősen lokalizáltak, így többszörös kötések alakulnak ki.

A legkisebb EN-ú elemekkel az oxigén ionos vegyületet képez (alkálifém-, és alkáliföldfém oxidok).

A közepes EN-ú elemekkel, főleg a p-mező félfémeivel (B,P,Al,Si) képzett oxidokban a EN összeg még nem elég nagy ahhoz, hogy delokalizálni tudja a nem kötő e párt, így polimer molekulák jönnek létre, melyek esetleg ionos jellegű, de kovalens kötések tartalmazznak.

Az átmeneti fémek (d mező) oxidjai közül azok az oxidok, ahol a fém oxidációfoka alacsony, ionos jellegűek. Az oxidációs számmal nő az elem EN-a, az oxigénhez képest a EN különbség csökken, az oxid egyre kovalensebb jellegű lesz.

A p mező nagy elektronegativitású elemei és a oxigén EN összege nagy, az EN különbség kicsi, tipikusan kovalens típusú molekulák jönnek létre. (CO, CO₂ NO₂, NO, O₂)

Az oxidokban az oxigén negatív parciális töltésének növekedésével az oxidok bázisos jellege nő, ezért az oxidokat gyakorlati szempontból **bázisos** (alkálifémek, alkáliföldfémek oxidjai, azon átmeneti fémek oxidjai, melyekben a fém oxidációs száma alacsony FeO, MnO), **savas** (p mező elemeinek oxidjai és az átmeneti fémek közül azon oxidok, ahol a fém oxidációs száma magas : CrO₃, P₂O₅, SO₂, SO₃) és **semleges oxidokra** (H₂O, CO, OsO₄, SiO₂) szokás felosztani.

OXIDOK

Az oxigén relatív parciális töltése <0

Az oxidációfok -2

Bázisos oxidok	Savas oxidok	Semleges oxidok
----------------	--------------	-----------------

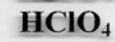
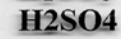
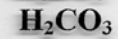
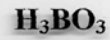


m = n gyenge sav

m = n + 1 középérs sav

m = n + 2 erős sav

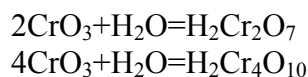
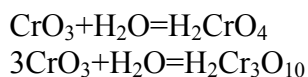
m = n + 3 igen erős sav



Az oxidok csoportosítása

Az oxosavak

A d mező elemeinek magas oxidációs számú oxidjaiból készült savak (pl. H_2CrO_4 , a krómsav, H_2MoO_4 , a molibdénsav) általában nem stabilak, de sóik (a kromátok, molibdátok) stabil vegyületek. Polimerizációra hajlamosak, pl. ilyenek a krómsavak :



A savas oxidok általában felírhatók a H_nXO_m képlettel, és a savak erőssége a vegyületben levő oxigén-hidrogén arány növekedésével nő :

$m=n$	gyenge sav	HOCl , H_3BO_3
$m=n+1$	középerős sav	H_2SO_3 , H_3PO_4
$m=n+2$	erős sav	H_2SO_4 , HNO_3
$m=n+3$	igen erős sav	HClO_4

A különböző oxidációs számú központi atomot tartalmazó savas oxidok (pl. SO_2 , SO_3) különböző savakat képezhetnek (pl. H_2SO_3 , H_2SO_4), ilyenkor a leggyakrabban előforduló, közismert savat úgy nevezzük el, hogy a központi atom neve után tesszük a sav szót. (pl. kénsav, salétromsav, HClO_3 -klórsav). Ezek az alapsavak.

Az ún. **persavakat** akkor kapjuk, ha a savmaradék ionban az alapsav ionjához képest több oxigén atom van, pl. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -perkénsav, HClO_4 -perklórsav. Ha a savmaradék ionban az alapsav ionjához képest eggyel kevesebb O van, akkor a sav nevét az alapsav nevéhez tett –es, vagy –os végződéssel kapjuk. Pl. H_2SO_3 -kénessav, HClO_2 -klórossav, HNO_2 -salétromossav. Ha a savmaradék ionban az alapsav ionjához képest kettővel kevesebb O atom van, akkor a sav nevét az alapsav neve elé tett –hipo, és az alapsav neve mögé tett –es vagy –os végződéssel kapjuk. Pl.: HClO -hipoklórossav.

Az oxosavak anionjainak (oxoanionok) a nevét a következők szerint képezzük :

- amikor az alapsav valamennyi savhidrogénjét eltávolítottuk, a savmaradék név –át végződést kap : PO_4^{3-} -foszfát ion.
- amikor az –es, -os végződéssel elnevezett (kevesebb O-t tartalmazó) sav valamennyi H-jét eltávolítottuk, a savmaradék neve –it végződést kap. pl. SO_3^{2-} -szulfít ion.
- Amikor a több savhidrogént tartalmazó oxosavból úgy képzünk aniont, hogy egy, - vagy több, de nem az összes H-t távolítjuk el, a savmaradék anionban megmaradt H-ek számát jelölni kell. Pl. H_2PO_4^- dihidrogén –foszfát.

Egyes oxosavak képesek víz leadására úgy, hogy továbbra is oxosavak maradnak. Pl. $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, az így keletkezett savak a **pirosavak**, vagyis ez a pirofoszforsav. További víz leadásával keletkeznek a **metasavak** (metafoszforsav): $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Ha hangsúlyozni akarjuk, hogy valamely savnak vízben leggazdagabb formájáról van szó, azt **ortosavnak** nevezzük : H_3PO_4 – ortofoszforsav. A orto,- para,- és meta megjelöléseket a savból származó anionoknál is használni kell, pl. $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ pirofoszfát ion.

Az oxosavakból az összes vizet elvonva végül a központi atom megfelelő savas oxidjához jutunk : $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3$, stb.

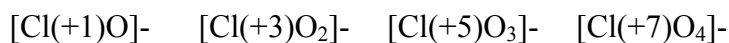
A peroxidok

A **normális oxidokban** az O atom mindkét párosítatlan elektronjával kapcsolódik, tehát oxidációs száma : -2. A **peroxidokban** O-O kötés van, az O oxidációs száma :-1. A ritkán előforduló hiperoxidok, vagy szuperoxidok egyértékű hiperoxid ionokat tartalmaznak, pl. KO_2 .

Az oxosavak között is találunk olyanokat, melyekben megvan az O-O kötés, ezeket **peroxosavaknak** nevezzük. Ilyenek pl. H_2SO_5 -peroxo-monokénsav, vagy $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -peroxo dikénsav. A peroxo savak sói erős oxidálószerrek.

Az oxokomplexek

Az oxokomplexek a komplex oxoionokat tartalmazó vegyületek. Ismerünk sok oxoaniont (CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) és néhány oxokationt (UO_2^{2+} , TiO_3^{2+}). Ezekben az ionokban -2-es oxidációs számú oxigénionok egy központi atomhoz kapcsolódnak kovalens kötéssel, így összetett ionok jönnek létre. Minél nagyobb a központi atom oxidációs száma, annál több O kapcsolódik hozzá :



A kettőnél több atomból álló molekuláknál vagy ionoknál mindig van olyan atom, mely legalább két másik atomhoz kapcsolódik. Ezt tekintjük központi atomnak, a hozzá kapcsolódókat pedig ligandumnak.

Az oxoionokban az oxigén ligandumoknak azok az elektronjai, melyek nem a központi atommal létesítenek kötést, az egész anionra kiterjedő **delokalizált elektronrendszer** hoznak létre, emiatt igen stabilisak ezek az oxoionok.

Az egyszerű (1 központi atommal) oxoanionok összekapcsolódásával jönnek létre a polinukleáris oxoionok.

Az egyszerű oxoionok egy része, ha összekapcsolódásuk két-két oxigéneken át történik, rétegrácsú óriá-ionná kapcsolódik össze.

A halogén-oxidok és oxosavak

A F kivételével valamennyinek lehet +1, +3, +5, +7 oxidációfoka. A halogén oxidok kovalens kötésű, alacsony Fp., molekula-vegyületek. Nem túl stabilak mivel az O és a halogének EN különbsége kicsi.

Vízzel halogén-oxosavakká alakulnak, azok az oxosavak, melyekben a halogén oxidációs száma +1, vagy +3 igen bomlékonyak, de sóik (halogénátok) stabilabbak. Mind a halogén oxosavak, mind a halogénátok erős oxidálószerrek. Legfontosabbak a klór oxosavai :

HClO	+1 ox.szám-Cl	hipoklorit a só neve
HClO ₂	+3	klorit
HClO ₃	+5	klorát
HClO ₄	+7	perklorát

A kén oxidjai, oxosavai

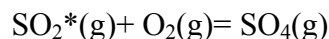
A kén oxidjai valódi savanhidridek, mert vízzel a megfelelő oxosavvá alakulnak. Legfontosabb a SO_2 és SO_3 , illetve a megfelelő savak : H_2SO_3 és H_2SO_4 .

Azok a kén oxosavak, ahol a kén oxidációfoka alacsony (<4) redukálószer, míg a peroxo-monokénsav és a peroxidiszulfátok a legerősebb oxidálószer. A kéndioxid a molekulájában lévő π kötések és a nemkötő e pár miatt igen reakcióképes, erős redukálószer. A kéntrioxid molekulák polimerizálódnak, emiatt szilárd a SO_3 a SO_2 -től eltérően.

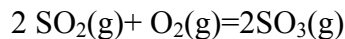
A savas esők kialakulása : A levegőbe került kéndioxid többféleképpen oxidálódhat.

Az ózon hatására : $\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{SO}_4(\text{g})$

A fény hatására a molekula gerjesztődik : $\text{SO}_2(\text{g}) + h\nu = \text{SO}_2^*(\text{g})$, majd lejátszódnak a következő reakciók :



$\text{SO}_4(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$, a levegőben lévő por és szilárd részecskék heterogén katalizátorként hatnak és :

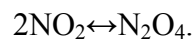


A kéndioxid és kéntrioxid a levegő nedvességével kénessavat, illetve kénsavat alkot.

A nitrogén oxidjai és oxosavai

Standard körülmények között az oxidok gázok (kiv: N_2O_5), a nitrogén többféle oxidációs állapota miatt többféle savat és sókat alkot. Ezek közül a salétromsav és salétromossav valamint ezek sói fontosak.

A N oxidjai egymásba könnyen átalakulnak :



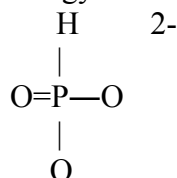
Sok esetben bomlékonyak : $\text{N}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$

Vízzel reagálva salétromossavat és salétromsavat adnak, Míg a salétromossav már vizes oldatban is bomlik, sói a nitritek stabilak.

A foszfor oxidjai és oxosavai

A sokféle közül gyakorlati jelentősége csak a $(\text{P}_2\text{O}_3)_2$ -nek és a P_2O_5 -nek van., és a nekik megfelelő savaknak, melyeket vízzel való reakciójukban kapunk :

$\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_3$, az így kapott ortofoszforsav valójában csak kétértékű, mert az egyik H-atom közvetlenül a foszforatomhoz kapcsolódik, nem tud disszociálni :



Könnyen oxidálódik foszforsavvá.

A P_2O_5 is dimer molekula, tehát képlete valójában P_4O_{10} , erősen nedvszívó, vízzel fokozatosan metafoszforsavvá (HPO_3), pirofoszforsavvá ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), majd ortofoszforsavvá (H_3PO_4) egyesül. Sói a foszfátok, melyek savanyú illetve szabályos foszfátok lehetnek.

A szén oxidjai és oxosavai

A CO molekulában az elektronok elrendeződése a nitrogénhez hasonló, semleges oxid. Fémionokkal koordinatív kötést létesít.

A CO₂ vízzel egyesül : CO₂+H₂O=CO₂(aq)=H₂CO₃, szénsav lesz, sói a karbonátok.

A C O₂ elektronszerkezete elvileg <O=C=O>, de a mért kötéstávolság kisebb mint a várt, amire az a magyarázat, hogy a C és O atom között a két π kötés delokalizálódik.

Gyakorlati szempontból fontos a karbamidsav : NH₂—COOH, illetve ennek savamidja, a karbamid : NH₂—CO—NH₂.

A szilícium-dioxid és a kovasavak

A Si nem hajlamos pi kötések létesítésére, és SiO₂ molekula sem képződik. A Si-ban már vannak d pályák is, a C-hez hasonló pályahibridizáció nem lehetséges.

SiO₂ térhálós atomrács, melyben az atomok ionos jellegű kovalens kötéssel kapcsolódnak össze SiO₄ tetraéderek formájában.

A SiO₂ hálóalkotó oxid, a Na₂O, K₂O, CaO, a PbO pedig hálómódosító oxidok, melyek ionjai „beleoldódnak” a Si-O láncokba, azokat rendezetlenné teszik, így a szabályos felépítésű kvarc helyett amorf üvegeket kapunk.

Az ortokovasavból (H₄SiO₄) spontán vízkiválással jönnek létre a különböző összetételű polikovasavak, melyek sói a **szilikátok**. A szilikátok sziloxán-lánc vázú polimerek.

A szilikon vegyületek egy része oljaszerű, vagy zsírszerű anyag, széleskörűen használatosak az ásványi olaj származékok helyett, mert nem tűzveszélyesek és kémiailag ellenállók. Más részük gumyszerű, vagy szilárd, kémiai ellenállóságuk és hőállóságuk a guminál jobb.

A szervesetlen vegyületek másik csoportosítási szempontja : **savak, bázisok és sók** kategóriába való besorolás.

A savakat és bázisokat erősségük alapján jellemezzük : annál erősebbek minél több oxóniumion vagy hidroxidion képződik vízzel való reakciójuk során.

A sók ionokból állnak, oldatuk erős elektrolit, vezeti az áramot.

Azokat az oxidokat melyek vízzel reagálva oxosavakat/bázisokat képeznek **savanhidridnek/bázisanhidrideknek** nevezzük. Vannak olyan oxidok is, melyekhez vizet írva savakat kapunk, de a reakció a valóságban nem játszódik le (pl.CO)-ezek a **pszeudoanhidridek**.

A megismert három fő vegyülettypust tovább tudjuk csoportosítani :

Savak : oxosavak, tiosavak, hidridsavak

Bázisok : oxobázisok, tiobázisok, egyéb(nem tartalmaznak sem O-t sem S-t)

Sók : szabályos sók, savanyú sók, bázikus sók, illetve más szempontok alapján : vegyes só, kettős só, komplex só.

Oxosavak és anhidridjeik

Savképző oxidok a nagy EN elemek oxidjai : SO_2 , SO_3 , P_2O_5 , P_2O_3 , N_2O_3 , N_2O_5 , CO_2 . Ezek vízzel reagálva oxosavakká alakulnak.

	Sav	só
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$	kénssav	szulfit
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$	kénsav	szulfát
$\text{P}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_3$	foszforossav	foszfit
$\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{PO}_4$	foszforsav	foszfát
$\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$	salétromossav	nitrit
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$	salétromsav	nitrát
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	szénsav	karbonát

Előfordul, hogy a savanhidrid különböző mennyiségű víz felvételére képes, ennek függvényében megkülönböztetünk meta(H_2O), piro($2\text{H}_2\text{O}$) és ortosavat($3\text{H}_2\text{O}$). A jelenség elsősorban a foszforsavnál figyelhető meg.

Ha nagy EN elem nemcsak kétféle oxidációs állapotban létezhet, akkor az általa képzett oxosavakat : hipo,-hiper,- persavaknak nevezzük. Elsősorban a halogéneknél ismertek ezek :

HClO -hipoklórossav, HClO_2 -klórossav, HClO_3 -klórsav, HClO_4 -perklórsav.

Ha az oxosavakból elvonjuk a H-t, akkor savmaradékhoz jutunk.

A savak értékűsége azt fejezi ki, hogy hány H tartalmaz, amely fémmel helyettesíthető.

Tiosavak

O-t részben vagy egészben S helyettesíti. Legismertebb képviselője az analitikában jelentős tiókénsav ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) Na sója a Na-tioszulfát ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Hidridsavak

Elsősorban a halogének csoportjában ismertek ezek, O-t nem tartalmazznak. Pl : HCl , HBr , HF , HI , H_2S , HCN . Ezeknek savanhidridjük nincs.

Bázisok

Közülük az oxobázisok a legismertebbek, melyek bázisanhidrid és víz reakciójából képződnek : $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$.

Fontosak azok, melyek sem O-t sem S-t nem tartalmazznak, ilyen az ammónia, de heterociklusos vegyületek a piridin, pirimidin és purin is.

Sók

Szabályos sók

A savak minden kicserélhető H -jét fémmre cseréljük (Na_2SO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

Savanyú sók

A savmaradék ionon és fémen kívül meg tartalmaz helyettesíthető H-t (NaHSO_4 , KHCO_3 , NaH_2PO_4) csak többértékű savak esetén van jelentősége.

Bázisos sók

A fémen és savmaradék ionon kívül OH^- iont is tartalmaz ($\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ -bázisos kalcium-klorid).

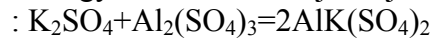
Más szempontok alapján csoportosítva :

Vegyes sók

A savak H-jeit nem egyfajta fém helyettesíti (KNaSO₄, Na(NH₄)HPO₄)

Kettős sók

Két egyszerű só addíciójával jön létre, a kettős só kristályszerkezete eltér az kiindulási sóéktól



Komplex sók

A komplex vegyületek komplex savmaradékot vagy komplex kation tartalmaznak. Előfordulhat, hogy mindkét alkotórész komplex. Példa a komplex egyensúlyok körében található.

TERMODINAMIKA

Az anyagi rendszerek bármilyen változása E változással jár együtt.

A **környezetétől elszigetelt rendszerben** (ahol sem anyag sem E átadás nincs a rendszer és környezete között) nem mehet végbe kémiai reakció.

A potenciál és munka

Bármilyen átalakulás során a rendszer és a környezete között kölcsönhatás történik, mely anyagnak anyagra való hatását jelenti. A kölcsönhatás során változás áll be mindkét rendszerben, melyek közül az egyik az általunk éppen vizsgált rendszer, a másikat pedig környezetnek hívjuk. Kölcsönhatás olyan rendszerek között jöhet létre, melyek valamilyen intenzív, potenciáljellegű mennyisége eltér. A **„potenciál” tehát kölcsönható képességet, energiát jelent**. Pl. a feltöltött akkumulátor sarkai között elektromos potenciál van, és rendelkezik a tárolt töltésmennyiséggel. Ha ez a töltésmennyiség vezetón áramlik, mindaddig munkát tud végezni, míg a potenciálkülönbség meg nem szűnik.

A **munka az anyagi rendszerek E-jának megváltozása**, a munkának tehát két feltétele van :.

- A környezet és a rendszer között legyen potenciálkülönbség (intenzív paraméterek között legyen különbség)
- Ennek hatására változzon meg a rendszer valamilyen extenzív paramétere

A munka előjele egységes megállapodás szerint +, ha a környezet végez munkát a rendszeren, azaz a rendszer E-ja nő, és -, ha a rendszer E-át veszíti.

A **hő is energia**, de **fizikai kémiai szempontból az E változásnak azt a részét, mely hő formában jelentkezik, nem tekintjük munkának**.

- **Mechanikai munka** : $W_{\text{mech}}=F \cdot \Delta l$, ahol F erő, l az út amelyen az erő hat.
- **Térfogati munka** : térfogatváltozással járó folyamatoknál lép fel : $W_{\text{térf}}=-p \cdot \Delta V$, vagyis ha a rendszer végez munkát a külső nyomással szemben, tehát a munka előjele negatív kell legyen, ugyanakkor a ΔV pozitív, ezért van a képletben a negatív jel.
- **Elektromos munka** : $W_{\text{el}}=\varphi \cdot \Delta Q$

A munka tehát mindig egy extenzív mennyiség változásának (Δl , ΔV , ΔQ) és egy intenzív mennyiségnek (F, p, φ) szorzata.

A belső energia

A rendszer állapotát az **állapotjelzőkkel** jellemezzük. A leggyakrabban használt állapotjelzők : a rendszer anyagi minősége, koncentrációja, térfogata, nyomása, hőmérséklete. Az állapotjelzők statikus összefüggései az **állapotegyenletek**., melyek az állapotjelzők egymással való összefüggéseit írják le. (pl : $pV=nRT$, tökéletes gázok esetén)

Az anyagi rendszerek E-jának egyik része a rendszer egészének helyzeti és mozgási E-ja. Ezekkel a mechanika tudománya foglalkozik. A rendszer E-jának másik része a rendszer nyugalmi E-ja, a rendszer **belső energiája**(U), melynek összetevői :

- **Magenergiák** (U_{mag}): az atommagban lévő energiák, ezzel kémiai folyamatok során számolni nem kell

- **Nullpont E-k** (U_0): a rendszer E-ja 0K hőmérsékleten, kémiai folyamatnál ennek sincs szerepe
- **Kinetikus E** (U_{kin}) : a részecskék rendezetlen hőmozgásának E-ja
- **Térfogati munka** ($U_{térf}$) : az a munka amely akkor valósul meg, ha a rendszer térfogata változik
- **A részecskék kölcsönhatási E-ja** ($U_{köt}$) : mely két részből áll : 1.kémiai kötések E-ja, 2.fizikai fázisra jellemző energiák (rácsenergia, olvadáshő, párolgáshő).

Ha az állapotjelzők megváltoznak, a rendszer egészének állapota is változik, a belső energia is változik, ha a rendszer 1.állapotból 2.állapotba kerül : $\Delta U = U_2 - U_1$. A belső E-nak az abszolút értéke nem mérhető, csak a változása, mértékegysége : J.

A rendszer belső energiájának megváltozása hő és munka formájában valósul meg. Ez a termodinamika I.főtétele : $\Delta U = q + \Sigma w_i$, ahol Σw_i a rendszeren vagy rendszer által végzett különféle munkák összege.

Az anyagi (kémiai) munka

Természetesen munkavégzés történik akkor, ha a rendszerbe új anyag kerül. Ha a rendszerbe az i-ik komponens mólszám változása Δn_i és 1 mól i anyagnak a rendszerbe kerülése μ_i munkavégzéssel jár, akkor az anyagi munka : $W_a = \mu_i \Delta n_i$

Az 1 mól i anyagnak a rendszerbe kerülésénél végzett munkát **kémiai potenciálnak** nevezzük.

Az állapotváltozásoknál gyakran előforduló munkákkal felírva a belső E változását :

$$\Delta U = q - p \Delta V + \phi \cdot \Delta Q + \Sigma \mu_i \cdot \Delta n_i$$

Hangsúlyozni kell, hogy a folyamatok E változásai kapcsán az elsődleges cél a belső E összetevői közül a kémiai reakcióval kapcsolatos energiák vizsgálata, a hő és térfogati munka kevésbé érdekes, és ha nincs elektromos töltésátmenet sem akkor az elektromos munka sem érdekes.

Az entalpia

A belső E összetevői közül a térfogati munka nyitott rendszerben (állandó nyomáson) nem hasznosul, nem a vizsgált rendszer, hanem a környezet energiátartalmát befolyásolja, vagyis átrendezhetjük az előbbi egyenletet : $\Delta U + p \Delta V = q + W_a$, ahol W_a az anyagi munka, és az egyenlet bal oldalán **új állapotfüggvényt hoztunk létre, melyet entalpiának hívunk, és H-val jelölünk :**

$$\Delta H = q + W_a$$

Az entalpia tehát a belső E-nak az a része, amely nem tartalmazza a térfogati munkát, más szóval az entalpia az az E változás, mely akkor lép fel, ha a rendszer átalakulása nyílt rendszerben (állandó nyomáson) megy végbe. Abszolút értéke ennek sem mérhető, csak a változása, mértékegysége : J.

Exoterm folyamatok esetében a rendszer hőt ad a környezetének (ΔH az negatív), míg endoterm esetben fordítva van. Tekintve, hogy a továbbiakban az állandó nyomáson

lejátszódó folyamatokkal foglalkozunk, amikor a rendszer E változását entalpiának nevezzük, ezért a reakcióhőt ΔH_r -el jelöljük.

A reakcióhők könnyen mérhetők, tehát a reakcióban résztvevő rendszer reakcióhőjét mérva, a kezdeti és végállapot entalpiakülönbségét mérjük.

Reakcióhő (ΔH_r): akkor mérhető, ha egy folyamat a leírt egyenlet szerint játszódik le az abban szereplő sztöchiometriai számokkal mint arányokkal. A reakcióhő a sztöchiometrikusan helyesen felírt egyenletekben szereplő anyagmennyiségekre vonatkozik, mértékegysége így :J.

Képződéshő ΔH_f° : a vegyületek szabad állapotú elemeiből való képződésnél fellépő entalpiaváltozás. Standard állapotú elemek képződéshőjét önkényesen nullának vesszük. A képződéshőket mindig 1 mol std.állapotú anyagra adják meg (J/mol), és moláris képződési entalpiának nevezik.

Néhány, kémiai folyamatok során fellépő energiaváltozás

A **reakcióhő**=keletkezett anyagok entalpiáinak összege-kiindulási anyagok entalpiáinak összege : $\Delta H = \sum \nu_Z H_Z - \sum \nu_A H_A$, ahol Z a keletkezett anyagok, A a kiindulási anyagok, ν a sztöchiometriai szám. Az endoterm reakciók hőt igényelnek, reakcióhőjük pozitív előjelű, az exotermek hőt termelnek, a reakcióhő negatív szám

Az **atomizációs energia** (disszociációs energia): olyan folyamat entalpiaváltozása, mely folyamat során gáztérbeli molekulából gyökből, vagy nem molekuláris kristályos anyagból önálló atomok lesznek : $\text{CHCl}_3(\text{g}) = \text{C}(\text{g}) + \text{H}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$, az atomizációs energia egy kötésre eső része a **kötési energia**.

A **kötési energia** : 1 mól gázállapotú molekula esetében egy adott kötés felszakításához szükséges E, mindig pozitív.. : $\text{HCl}(\text{g}) = \text{H}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$

Ionizációs E : 1 mol gázállapotú pozitív ionnak gázállapotú atomokból való képződéséhez szükséges E : $\text{Na}(\text{g}) = \text{Na}^+(\text{g}) + e^-$

Gázhalmazállapotú ionok képződéshője : 1 mol gázállapotú ionnak std állapotú elemeiből való képződésénél fellépő E változás : $\text{Na}(\text{sz}) = \text{Na}^+(\text{g}) + e^-$

Elektronaffinitás : 1 mol gázállapotú anyagból 1 mol e felvételével 1 mol negatív ion képződésénél fellépő E változás, így fogalmazva negatív előjelű. : $\text{Cl}(\text{g}) + e^- = \text{Cl}^-(\text{g})$

Rácsenergia : az az E, ami akkor felszabadul, ha gázállapotú ionokból 1 mol szilárd kristályos anyag keletkezik, mindig pozitív szám : $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) = \text{NaCl}(\text{sz})$

Oldáshő : 1 mol anyagnak nagy mennyiségű vízben való oldásánál bekövetkező energiaváltozás : $\text{CaCl}_2(\text{sz}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

A **hidratációs E** : az az E, mely akkor szabadul fel, ha 1mol szabad állapotú ion vizes oldatba kerül, ennek előjele mindig negatív. Az oldáshő a rácsenergia és a hidratációs hő algebrai összege.

Az entalpia változása a hőmérséklettel

Az entalpia mint állapotfüggvény függ az állapotjelzőktől, így a T-től is. Az entalpia T-függését leírja :

$$\Delta H/\Delta T=c_p,$$

így kapjuk a **moláris hőkapacitást**, ez az a J-ban kifejezett hőmennyiség, mely 1 mol anyag hőmérsékletét 1oC-al növeli. A p alsó index az állandó nyomásra vonatkozik.

Ha feltételezzük, hogy a mólhő független a T-től, akkor ismerve az entalpia értéket std.állapotban, egy tetszőleges T hőmérsékleten az entalpia értéke :

$$H_T=H^0+c_p(T-298)$$

Állandó térfogaton végbemenő folyamatoknál természetesen belső energia változással számolunk, ilyenkor a belső E hőmérsékletfüggését az alábbi egyenlet írja le :

$\Delta U/\Delta T=c_v$, ebben a kifejezésben a c_v az állandó térfogaton mért moláris hőkapacitás.

A $c_p-c_v=R$, ez adja meg az egyetemes gázállandót, melynek értéke : 8.314 J/molK.

Az egyatomos gázok moláris hőkapacitása független a T-től, többatomos gázok esetében a hőmérséklettel nő. Kéttomos gázoknál T emelésével kismértékben nő, és konstans értéket ér el.

Az entalpia állapotfüggvény, tehát az entalpia változását egyértelműen megadja a folyamatban szereplő anyagok kezdeti és végállapota, ezért a reakcióhő független az úttól, amelyen a rendszer a kiindulási állapotból a végállapotba jut. Ez **Hess-tétele**.

Az entrópia

A hő nem alakítható át más energia fajtává veszteség nélkül, viszont a többi energiaátalakulás mindig hőfejlődéssel jár.

Az anyagi rendszerek állapotváltozásaival együttjáró energiaváltozások kifejezésében mindig szerepel valamilyen intenzív mennyiség, „hajtóerő” (pl.térfogati munkánál a nyomás, elektromos munkánál az elektromos potenciál, anyagi munkánál a kémiai potenciál). Termikus munkánál a potenciál jellegű mennyiség a hőmérséklet (hő átadásának feltétele a hőmérsékletkülönbség), de mi lehet az extenzív szorzótényező a termikus munkánál?

A hő felvétele a molekuláris rendezetlenséget növeli, vagyis minél nagyobb a rendszer rendezetlensége, annál nagyobb a hőenergiája. **Ha az E hő formájában megy át, akkor a folyamatban az intenzív paraméter a hőmérséklet, az extenzív paraméter pedig a rendezetlenség.** Ha molekuláris rendezetlenséget mérhető számszerű formában ki tudjuk fejezni, akkor a rendezetlenséget is mennyiségi adattá tettük, és a hőenergiát ugyanúgy tudjuk kezelni, mint a többi energiafajta.

A rendezetlenség mértékét W-vel jelölve (W a **termodinamikai valószínűség**, mely megadja, hogy az adott makroállapotot hányféle mikroállapottal lehet létrehozni, azaz

hányféle, helyzetében és energiájában különböző mikroállapot létezhet az adott rendszerben) Boltzmann valószínűség számítási módszerekkel az **entrópia-függvényt** definiálta :

$$S=k \cdot \ln W$$

Az alábbi egyenletben k a Boltzmann állandó, mely a gázállandó és az Avogadro szám hányadosa : $k=R/N_A$.

Az entrópia tehát extenzív mennyiség, melynek változása arányos a rendszer által felvett, vagy leadott hővel. : $q=T \cdot \Delta S$,

Az entrópia mértékegysége J/K

Ezen egyenlet alapján az entrópiát úgy is definiálhatjuk, hogy ΔS -t kifejezve, az entrópia az energiának az a része, amely sem munkaként sem hőként nem jelenik meg, hanem a rendszer rendezetlenségét növeli. Erre példát találunk a fázisátalakulások során.

Természetesen az entrópia is állapotfüggvény, de ennek abszolút értéke is számítható.

A termodinamika második és harmadik törvénye

A spontán végbemenő különböző folyamatok mindig a rendezetlenség növekedésével mennek végbe. Amikor a rendezettség növekszik, rendezettebb szerkezet jön létre, ez csak úgy történhet ha közben másutt a rendezetlenség nő. Bármely folyamatban az entrópiaváltozások nettó eredménye a rendezetlenség növelése.

A **termodinamika II. törvénye** : bármely önként lejátszódó folyamatban a rendszer entrópiája nem csökkenhet, a rendszernek és környezetének össz-entrópiája önként lejátszódó folyamatban mindig nő. Más szóval a folyamatok önként abban az irányban játszódnak le, hogy a folyamat entrópiánövekedéssel járjon.

Másként fogalmazva : a valóságos (termodinamikailag irreverzibilis) folyamatoknál a folyamat által végzett munka mindig kisebb az elvileg lehetségesnél, azaz a folyamat hatásfoka nem 100%. A folyamat hatásfoka (η) :

$$\eta \leq -q \cdot (T_2 - T_1) / T_2$$

$T_2 > T_1$, ami azt jelenti, hogy a hő önként a magasabb T-jű helyről megy át az alacsonyabb T-jű helyre, és a folyamat hatásfoka akkor lenne 100%, ha $T_2 - T_1 = T_2$, azaz $T_1 = 0$, tehát a rendszer egyik állapotában a hőmérséklete 0K. Mivel a folyamat hatásfoka nem lehet 100%, a rendszer hőmérséklete nem lehet 0K, azaz az abszolút zéruspont nem érhető el. Ez a termodinamika II. főtételenek másik megfogalmazása.

A **termodinamika III. törvénye** : kristályos tiszta anyagok entrópiája 0K-en 0. Tetszőleges T hőmérsékletre úgy számítjuk ki az entrópiát, hogy az anyagot 0K-ről a kívánt T-re melegítjük igen lassan, elméletileg csak egyensúlyi állapoton keresztül. 1 mol anyagnak a hőmérsékletét 1oC-kal növelni, a moláris hőkapacitásnak megfelelő hő szükséges, így kiszámítható, hogy 0K-ről kiindulva, a kívánt T eléréséig mennyi J energia szükséges.

Ezzel a módszerrel kellő pontossággal az entrópia értékét nem lehet, mert a moláris hőkapacitás a T-től is függ, és értéke a melegítés során változik. Ezért 1 mol anyag hőmérsékletének dT-vel való emeléséhez $c_{p(T)} \cdot dT$ hőmennyiség szükséges, és ez alatt az entrópiaváltozás : $dS = c_{p(T)} \cdot dT / T$, és az S értékét T hőmérsékleten ennek a függvénynek az integrálja adja meg.

Az entrópia jellemzői :

- Az entrópia nő, ha nő a részecskék száma, mert ez növeli a lehetséges mikroállapotok számát, az **entrópia** tehát **extenzív mennyiség**.
- Az entrópia nő, ha nő a rendszer energiája.
- Az entrópia nő, ha a rendszer a nem-egyensúlyi állapot felől afelé tart.
- Az abszolút zérusponton (0K), ahol minden anyag szilárd, és nincs termikus energia, az entrópia elvileg 0. A valóságban csak az egykomponensű anyagok entrópiája 0 0K-en, hiszen a többkomponensű anyagoknál a kristályos állapotban is különböző lehet a részecskék elhelyezkedése.

A szabadentalpia

Az entrópia bevezetésével valamennyi energiafajtát egy extenzív és egy intenzív mennyiség szorzataként fel lehet írni : $\Delta U = q - p \Delta V + \varphi \Delta Q + \sum \mu_i \Delta n_i$, elhagyva a térfogati munkát az entalpiafüggvényt kapjuk :

$\Delta H = q + \varphi \Delta Q + \sum \mu_i \Delta n_i$, ha a folyamatban nincsen elektromos munka, akkor : $\Delta H = q + \sum \mu_i \Delta n_i$. A hőenergia helyére a $T \cdot \Delta S$ -et behelyettesítve :

$\Delta H = T \cdot \Delta S + \sum \mu_i \Delta n_i$, és ez azt fejezi ki, hogy állandó nyomáson és hőmérsékleten a folyamat során fellépő energiaváltozás egy része a hő, másik része kémiai (anyagi) munkaként jelentkezik, A kémiai munkát kifejezve :

$$\sum \mu_i \Delta n_i = \Delta H - q$$

És ezen egyenlet jobb oldala egy új állapotfüggvényt, a szabadentalpiát (G) definiál :

$$\Delta G = \Delta H - q = \sum \mu_i \Delta n_i$$

A szabadentalpia változása nem hőként, hanem munkaként jelentkezik. A szabadentalpia változása (az állandó nyomáson lejátszódó folyamatoknál) a folyamat összes munkáját jelenti, amiben nincs benne a térfogati munka, a hő, és az entrópia változása.

Az önként végbemenő folyamatok iránya és egyensúlya

Nyitott rendszerben az önként végbemenő folyamatok irányát két törvény szabja meg : az energiaminimumra való törekvés és az entrópia növekedése. Általános érvényű az energia megmaradás törvénye.

Az energiaminimumra való törekvés a szabadentalpia csökkenésével valósul meg. A szabadentalpia mind a entalpiát, mind az entrópiát tartalmazza : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Az adott rendszer energiájának csökkenését, mind az entalpia mind az entrópia változása megszabja. A változások addig folytatódnak, míg az adott állapotfüggvény változik. **Amikor az adott állapotfüggvény konstans értéket ér el, beáll az egyensúly.**

Amikor azt mondjuk, hogy a folyamatok önként arra tartanak, hogy a rendszer entrópiája nőjön, vagy szabadentalpiája csökkenjen, akkor nem egymást kizáró vagy egymást kölcsönösen feltételező dolgokat állítunk. A konstans állapotjelzők határozzák meg, hogy az adott folyamat végbemenetelét az szabadentalpia csökkenése, vagy az entrópia növekedése szabja meg.