

## I. BEVEZETÉS

### I.1 Bevezetés a fizikai kémiába

Az anyagok kémiai sajátosságai és fizikai tulajdonságai között sokszor elválaszthatatlan kapcsolat van. Ezt a tapasztalatot leginkább az támasztotta alá, hogy sok tulajdonság kísérletileg csak fizikai módszerekkel határozható meg. E szoros kapcsolat felismerése alapján fogalmazta meg Lomonoszov a fizikai kémia mint tudományág tartalmát. Szerinte „*a fizikai kémia az a tudomány, amely a fizikai tételek és kísérletek alapján magyarázza meg az összetett testekben lejátszódó kémiai átalakulások okait*”.

A fizikai kémia tehát a kémiai és fizikai mozgásformák kapcsolataival és kölcsönös átalakulásuk vizsgálatával foglalkozik, kapcsolatot teremtve a természettudomány két ága, a kémia és a fizika között:

- tanulmányozza a kémiai mozgásformákkal kapcsolatos jelenségeket olyan módszerek segítségével, amelyekre a fizikai mozgásforma jellemző;
- vizsgálja a két mozgásforma kapcsolatát, valamint azok átalakulásainak a lehetőségeit és
- kidolgozza a törvények matematikai összefüggéseit.

A fizikai kémiai kutatáshoz a következő három módszer áll rendelkezésünkre:

- *Kinetikus elméleti módszer.* E módszer alkalmazásakor egy modellt képzelünk el, amelyből levezetett törvényt a gyakorlati tapasztalattal összehasonlítjuk. Ezekből a szemléleti módszerekből kapott eredmények nem eléggé hitelesek.
- *Termodinamikai módszer.* Ez a módszer az anyagi rendszerek állapotát állapotjelzők segítségével írja le és azok összefüggéseit állapotegyenletek formájában adja meg. Csak mérhető mennyiségekkel számol és ezért eredményei mindig hitelesek, de nem szemléletesek.
- *Atomfizikai módszer.* Az atomi folyamatokra a mai ismereteinknek megfelelő legtökéletesebb magyarázatot adó módszer. Hiteles kifejezéseket szolgáltat magas szintű matematikai eszközökkel.

### I.2 A Mértékegységek Nemzetközi Rendszere

A **Mértékegységek Nemzetközi Rendszere**, röviden **SI** (*Système International d'Unités*) modern, nemzetközileg elfogadott mértékegységrendszer, mely hét kiválasztott alapmennyiség mértékegységén, illetve a 10 hatványain alapul.

Alapmennyiség	Jele	Mértékegysége	Mértékegység jele
hosszúság	<i>l</i>	méter	m
tömeg	<i>m</i>	gramm	g
idő	<i>t</i>	másodperc	s
elektromos áramerősség	<i>I</i>	amper	A
termodinamikai hőmérséklet	<i>T</i>	kelvin	K
fényerősség	<i>I<sub>v</sub></i>	kandela	cd
anyagmennyiség	<i>n</i>	mól	mol

I.1. táblázat

Az SI rendszer hét kiválasztott alapmennyisége és mértékegységeik

Az alapmennyiségek segítségével lehet több a természettudományos területeken és iparban is használt mennyiséget származtatni (I.2. táblázat).

Származtatott mennyiség	Mértékegysége	Jele	Átváltás
Elektromos töltés	coulomb	C	A · s
Energia	joule	J	N · m
Erő	newton	N	m · kg · s <sup>-2</sup>
Ellenállás	ohm	Ω	V · A <sup>-1</sup>
Nyomás	pascal	Pa	N · m <sup>-2</sup>
Elektromos vezetés	siemens	S	A · V <sup>-1</sup>
Elektromos feszültség	volt	V	J · s <sup>-1</sup> · A <sup>-1</sup>

I.2. táblázat  
Származtatott mennyiségek és mértékegységeik

A régebbi kiadású szakkönyvekben találkozhatunk olyan mértékegységekkel melyek már nem, vagy korlátozással használhatók, illetve napjainkban is ebben a formában használatosak:

Mennyiség	Mértékegysége	Jele	Átváltás	Használata
Villamos töltés	amperóra	Ah	A · 3600 s	ipar
Hosszúság	Ångström	Å	10 <sup>-10</sup> m	már nem használható
Hőmérséklet	Celsius-fok	°C	x °C = (x + 273,15) K	korlátozás nélkül használható
Energia	kalória	cal	4,1868 J	már nem használható
Úrtartalom	liter	l	10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup>	korlátozás nélkül használható
Nyomás	Torricelli	Torr (Hgmm)	7,501 · 10 <sup>-3</sup> N · m <sup>-2</sup>	már nem használható
	technikai atmoszféra	at	1,020 · 10 <sup>-5</sup> N · m <sup>-2</sup>	már nem használható
	fizikai atmoszféra	atm	101 325 Pa	már nem használható
	bar	bar	10 <sup>5</sup> Pa	csak szakterületen használható

I.3. táblázat  
Egyéb mértékegységek

A számítások során gyakran olyan számértékekkel találkozunk, amelyek alakjukból adódóan nehezen kezelhetők, s ez magában hordozza a számítási hiba lehetőségét. Ezt elkerülendő alkalmazzuk gyakran az *I.4. táblázatban* felsorolt prefixumokat.

exa	E	trillió	10 <sup>18</sup>	atto	a	trilliomod	10 <sup>-18</sup>
peta	P	billiárd	10 <sup>15</sup>	femto	f	billiárdod	10 <sup>-15</sup>
tera	T	billió	10 <sup>12</sup>	piko	p	billiomod	10 <sup>-12</sup>
giga	G	milliárd	10 <sup>9</sup>	nano	n	milliárdod	10 <sup>-9</sup>
mega	M	millió	10 <sup>6</sup>	mikro	μ	milliomod	10 <sup>-6</sup>
kilo	k	ezer	10 <sup>3</sup>	milli	m	ezred	10 <sup>-3</sup>
hekto	h	száz	10 <sup>2</sup>	centi	c	század	10 <sup>-2</sup>
deka	da	tíz	10 <sup>1</sup>	deci	d	tized	10 <sup>-1</sup>

I.4. táblázat  
Prefixumok

### I.3 A halmazállapotok általános tulajdonságai

Az anyagnak igen sok fajtája és több mozgásformája lehetséges, melyeket érzékszerveinkkel vagy megfelelő műszerrel észlelhetünk. Egyik legjellemzőbb sajátosság adott feltételek között az anyagi testek megjelenési formája, a halmazállapot. Ennek kialakulásában két, egymásnak ellene működő hatást kell mindig figyelembe venni.

- Az egyik a részecskék állandó és a hőmérséklettől függő *hőmozgása*. Ez a részecskéket teljes fokú eloszlásra kényszeríti, és végső fokon a tökéletes rendezetlenséget hozza létre. Az ilyen állapotú anyagokat **tökéletes gázállapotúnak** nevezzük.
- A másik hatás a részecskék közötti kölcsönhatást jellemző *kohéziós erő*. Igyekszik egymáshoz közel tartani a részecskéket, és végső fokon maximális rendezettséget hoz létre. Ezt az állapotot **ideális szilárd állapot**nak nevezzük.

A két hatás eredménye határozza meg az anyag halmazállapotát. Mivel az adott anyag esetében a kohéziós erő állandó, ezért a hőmérséklettől függő hőmozgás nagyságától függ a halmazállapot.

A belső szerkezet szempontjából legegyszerűbb a **gázhalmazállapot**. Ebben a molekulák állandó mozgásban vannak, egymásba és az edény falába ütközhetnek.

A gázoknak két fajtáját különböztetjük meg: *tökéletes* (ideális) és *reális* gázokról beszélünk.

A tökéletes gázállapotban a pontszerűként kezelt molekulák az ütközés esetétől eltekintve, nem hatnak egymásra és a saját térfogatuk a köztük lévő nagy távolságok miatt elhanyagolható, a gáz számára rendelkezésre álló térfogat mellett. Ezt az állapotot magas hőmérsékleten és kis nyomáson valósíthatjuk meg; ez a gázállapot szélső határeset.

A reális gázokban a molekulák közötti kölcsönhatás már jóval nagyobb, de azért még nem elegendő ahhoz, hogy azokat összetömörítse. A molekulák saját térfogata sem hanyagolható el a szabad mozgásukhoz rendelkezésre álló térfogat mellett.

Nagyon sok kísérlet igazolja, hogy a **folyadékokban** a molekulák között olyan minőségű és nagyságú erők hatnak, amelyekről elmondhatjuk, hogy:

- a) olyan határozott vonzóerő, amely a molekulák szabad mozgását már megakadályozza (az elmozdítással szemben ellenállás lép fel, ami a folyadékok belső súrlódásában jelenik meg), és
- b) még nem elég nagy ahhoz, hogy a molekulákat helyhez rögzítse (a hőmozgás tehát még képes legyőzni az alaktartó erőket).

A **tökéletes kristályállapot** a másik szélsőséges eset: ezt a teljes rendezettség jellemzi. Bennük atomok, ionok vagy molekulák meghatározott geometriai alakzatban helyezkednek el. Ez az állapot azonban ritkán valósítható meg. A valóságban előforduló kristályos anyagok reálisak: bennük rácshibák találhatók.

A **nemkristályos szilárd anyagokról** is kiderült (a folyadékokhoz hasonlóan), hogy valamilyen rendezettség bennük szintén előfordulhat. Két fajtájuk van:

- a) *üvegszerű anyagok* (ezek kristályos alakban is előállíthatók; például a kvarcüveg) és
- b) *amorf anyagok* (ezek kristályos állapotba nem hozhatók; például a műanyagok).

### I.4 Az állapotjelzők

Az anyagok állapotait jellemző mennyiségeket **állapotjelzőknek** nevezzük. Kémiai szempontból egységes anyag állapotát az alábbi négy állapotjelzővel jellemezhetjük: a nyomás (**p**), a térfogat (**V**), a hőmérséklet (**T**), a tömeg (**m**).

	Jele	Definíciója	Mértékegysége	Megjegyzés
nyomás	p	az egységnyi felületre ható nyomóerő  $p=F/A$	$N \cdot m^{-2}$	A fizikai kémiában használt egyéb nyomás mértékegységek: $1 Pa = 1 N \cdot m^{-2}$ $1 bar = 10^5 N \cdot m^{-2}$ $1 atm = 101\,325 N \cdot m^{-2}$ $760 Hgmm = 101\,325 N \cdot m^{-2}$ $760 Torr = 101\,325 N \cdot m^{-2}$ Gyakran a 101 325 érték helyett 101 000-rel számolunk ( <b>0,1 MPa</b> ).
térfogat	V	a test térkitöltését mutatja meg	$m^3$	A fizikai kémiában használt egyéb térfogat mértékegységek: $1 m^3 = 1\,000 dm^3$ $1 m^3 = 1\,000\,000 cm^3$
hőmérséklet	T	a test hőállapotát jellemző mennyiség	K (nem °K)	<b>T (K) = t (°C) + 273,15</b>
tömeg	m	a test tehetetlenségének mértéke	kg	A fizikai kémiában használt egyéb tömeg mértékegységek: <b>1 kg = 1000 g</b>

I.5. táblázat  
Az állapotjelzők

## I.5 Az anyagi rendszerek

Az anyagi világnak azt a testből, illetve testekből álló részét, amelyet kísérletezés és a megfigyelés tárgyává teszünk, **rendszernek** nevezzük. Ezeket a gondolatban mindig elhatároljuk a környezettől.

A rendszerek egyik legfontosabb **csoportosítása** a *hőmozgás* és a *kohéziós erő* viszonylagos nagysága alapján lehetséges. Mivel a kohéziós erő adott anyag esetében állandó, a hőmozgás viszont hőmérséklet-függő, ezért a hőmérséklet nagysága alapján gázokról, folyadékokról és szilárd testekről beszélünk.

Csoportosítási lehetőséget teremt a felépítő komponensek száma is. Ezen az alapon egy-, két- és többkomponensű rendszerekről beszélünk. **Komponenseknek** a rendszer felépítésében résztvevő atom- vagy molekulafajtákat nevezzük.

A rendszernek az egymástól jól észlelhető határfelületekkel elválasztott fizikai és kémiai tulajdonságaikban megegyező részeit **fázisoknak** hívjuk. A fázisok számát figyelemmel követve beszélhetünk egyfázisú, vagyis homogén, illetve többfázisú, vagyis heterogén rendszerekről. Ezeket az I.6. táblázat teszi áttekinthetővé:

Fázisok száma Komponensek száma	egy (homogén)	több (heterogén)
egy	gázok, folyadékok, szilárd anyagok	egykomponensű heterogén rendszerek
több	gázelegyek, folyadékelegyek, szilárd elegyek	többkomponensű heterogén rendszerek

I.6. táblázat  
Az anyagi rendszerek csoportosítása

## II. AZ ANYAGI RENDSZEREK

### II.1 Homogén egykomponensű rendszerek

#### II.1.1 A gázállapot és törvényei

A gázhalmazállapotú anyagoknál a hőmozgás mellett a kohéziós erő nagysága elhanyagolható. Emiatt a gázoknak nincs önálló alakja és saját térfogata; jelentős külső erőhatás nélkül a rendelkezésre álló teret egyenletesen töltik ki. A molekulák helyzete és kölcsönös távolságuk nem meghatározott.

A gázoknak két fajtáját különböztetjük meg: **tökéletes (ideális)** és **reális gázokról** beszélünk.

A **tökéletes gázállapotban** az ütközés esetétől eltekintve a molekulák nem hatnak egymásra és a saját térfogatuk a köztük lévő nagy távolságok miatt elhanyagolható, a gáz számára rendelkezésre álló térfogat mellett. Ezt az állapotot magas hőmérsékleten és kis nyomáson valósíthatjuk meg; ez a gázállapot szélső határeset. Ilyenek az alacsony forráspontú gázok, pl. a hidrogén, a hélium, az oxigén, a nitrogén még a normálállapotban is (0 °C-on).

A **reális gázokban** a molekulák közötti kölcsönhatás már jóval nagyobb, de azért még nem elegendő ahhoz, hogy azokat összetömörítse. A molekulák saját térfogata sem hanyagolható el a szabad mozgásukhoz rendelkezésre álló térfogat mellett.

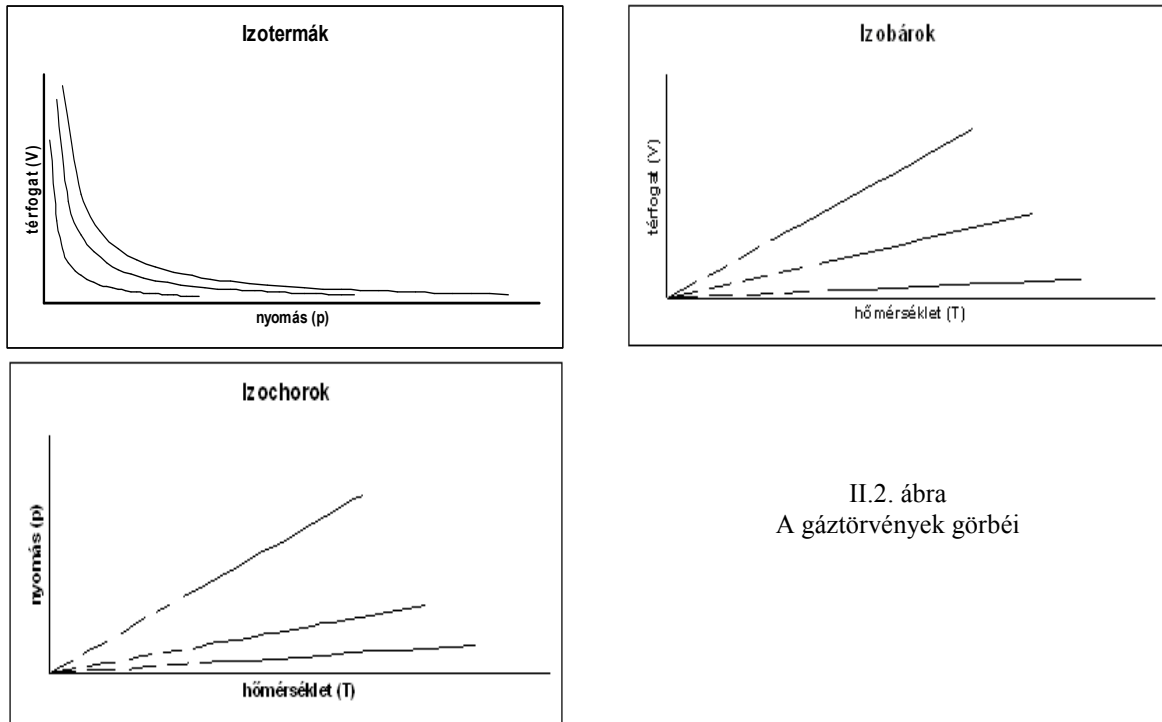
A kémiaiilag egységes gáz állapotát az állapotjelzők egyértelműen jellemzik. Azok viszont nem függetlenek egymástól. A köztük lévő kapcsolatot az **állapotegyenlet** adja meg. A tökéletes gázoknál az állapotjelzők közötti összefüggés független az anyagi minőségtől, mert a gázmolekulák saját térfogatától és a köztük működő erőhatásoktól eltekintünk. Ennek megfelelően minden tökéletes gázra ugyanaz az állapotegyenlet érvényes.

Az állapotegyenlet fő mondanivalója, hogy bármelyik állapotjelző megadható a másik három állapotjelző ismeretében. Azonban nehéz lenne a négy adat közötti összefüggést egy-szerre felírni, ezért egyszerűsítő feltételként a tömeget állandó értéken tartjuk. Így már csak két független értékkel rendelkező állapotjelzőt kell megadnunk ahhoz, hogy a harmadik meghatározható legyen.

Még tovább egyszerűsíthetjük a feladatot: a maradék három állapotjelző (p, V és T) közül még egyet tartunk állandó értéken, s a másik kettő közötti kapcsolatot próbáljuk megkeresni. Ilyen úton három egyszerű összefüggést, **gáztörvényt** kapunk. Ide soroljuk R. Boyle és E. Mariotte; valamint Gay-Lussac által felismert természettörvényeket.

Jellemzők	Gáztörvények		
	Boyle-Mariotte	Gay-Lussac	
		I. törvény	II. törvény
Állandó értéken tartott állapotjelző	m és T	m és p	m és V
Az állapotváltozás neve	izotermikus (állandó hőmérséklet)	izobár (állandó nyomás)	izochor(izoszter) (állandó térfogat)
A törvény általános alakja	$p = f(V)$	$V = f(T)$	$p = f(T)$
A törvény konkrét alakja	$p \cdot V = \text{állandó}$	$\frac{V}{T} = \text{állandó}$	$\frac{p}{T} = \text{állandó}$
A törvény két állapotra felírt alakja	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$	$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}$
A diagramok görbéinek (egyene-seinek) neve	<b>izoterma</b>	<b>izobár</b>	<b>izochor</b>

II. 1. táblázat  
Az egyszerű gáztörvények



II.2. ábra  
A gáztörvények görbéi

### II.1.2 Az egyesített gáztörvény

Általánosabb érvényű összefüggéshez jutunk akkor, ha az állapotváltozás során csak a tömeg állandóságát engedjük meg.

Először állandó nyomáson ( $p_1 = \text{állandó}$ ) megváltoztatjuk a gáz hőmérsékletét  $T_1$ -ről  $T_2$ -re. Ekkor Gay-Lussac I. törvénye értelmében a közbenső állapothoz tartozó  $V$  térfogat:

$$V = V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1}.$$

Ezt követően állandó  $T_2$  hőmérsékleten változtatjuk meg a gáz nyomását  $p_1$ -ről  $p_2$ -re. A Boyle-Mariotte törvény alapján:

$$p_1 \cdot V = p_2 \cdot V_2.$$

Ha  $V$  előbbi értékét behelyettesítjük és rendezzük a kapott összefüggést, akkor

$$p_1 \cdot V_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} = p_2 \cdot V_2.$$

Átrendezve azonos oldalra az azonos állapothoz tartozó állapotjelzőket, akkor

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2}$$

Az egyenlet a tökéletes gáz bármelyik két állapota közötti állapotváltozásra igaz, ha közben nem változik meg a gáz tömege. Általánosítva:

$$\frac{p \cdot V}{T} = \text{állandó} = k.$$

Ez utóbbi összefüggés az **egyesített gáztörvény** általános alakja. A benne szereplő  $k$  állandót egyedi gázállandónak nevezzük. Értékét a gáz tömege határozza meg.

### II.1.3 A tökéletes gázok állapotegyenlete

Általános, a gázok minden állapotára jellemző összefüggéshez csak úgy juthatunk, ha az állapotváltozás során a rendszer tömegének a változását is megengedjük. Egyszerű megfontolásokból kitűnik, hogy a tömegnek a gázok nyomása és térfogata szempontjából jelentősége van. Ha ugyanis a gáz tömegét megnöveljük, akkor azzal arányosan növekszik a gáz térfogata (állandó nyomáson), vagy a gáz nyomása (állandó térfogaton).

Ha tömeget úgy választjuk meg, hogy az éppen a moláris tömegnek megfelelő érték (1 mol tömege), akkor a  $V$  térfogatának helyére a  $V_m$  moláris térfogatot kell helyettesíteni. Ekkor a  $k$  állandó minden gázra azonos értékű lesz. Ha  $R$ -rel jelöljük, akkor

$$\frac{p \cdot V_m}{T} = R.$$

Ismerve a  $V_m = \frac{V}{n}$  összefüggést, tetszőleges térfogat esetén

$$\frac{p \cdot V}{T \cdot n} = R$$

amiből

$$\boxed{p \cdot V = n \cdot R \cdot T}$$

formára módosul az előző összefüggés. Ezt az új összefüggést a **tökéletes gázok állapotegyenletének** nevezzük. Azokat a gázokat, melyek kielégítik az egyenletet, **tökéletes gázok**-nak nevezzük. Az  $R$  állandót pedig **egyetemes** (vagy moláris) **gázállandónak** (vagy **Regnault-állandónak**) nevezzük. Értéke könnyen megadható, ha a következő értékekkel számolunk:

$$\begin{aligned} p &= 101\,325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \\ V_m &= 0,0245 \text{ m}^3 \\ n &= 1 \text{ mol} \\ T &= 298,15 \text{ K}. \end{aligned}$$

$$\boxed{R = 8,314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

### II.1.4 A gázok sűrűsége

A gázok sűrűségének megadásához az előzőekben már megismert összefüggéseket használjuk:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \qquad n = \frac{m}{M}$$

Ha az állapotegyenletbe az  $n$  helyére az  $m/M$ -et helyettesítjük be, akkor

$$p \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$$

összefüggés kapjuk, melyet átrendezve az **abszolút sűrűség** ( $\rho$ ) is kiszámolható:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{p \cdot M}{R \cdot T}$$

A mindennapi gyakorlatban többnyire a **relatív sűrűséggel** ( $d$ ) számolunk. Figyelembe kell vennünk, hogy *csak azonos állapotú gázok abszolút sűrűségeit viszonyíthatjuk egymáshoz!*

$$d = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}.$$

A relatív sűrűség tehát független a nyomástól.

Gyakori jelenség, hogy a levegőhöz viszonyított sűrűséget adnak meg. A levegő esetében az átlagos moláris tömeg **28,98 g/mol**-nak megfelelő érték.

## II.1.5 Szállítási jelenségek gázokban

Ha tömeg- vagy energiakülönbség van a gáz két helye között, önként olyan irányú folyamat indul meg, amelynek eredményeként a fennálló különbségek kiegyenlítődnek.

A kiegyenlítődés valamilyen fizikai mennyiség szállítása révén megy végbe, ezért ezeket a jelenségeket **szállítási (transzport) jelenségeknek** nevezzük.

Három ilyen lehetőség van:

- a **belső súrlódás** vagy **viszkozitás** esetén *lendület* (impulzus) megy át az egészében áramló gáz nagyobb sebességű helyeiről a kisebb sebességű helyek felé;
- a **diffúzió** során *tömeg* áramlik a nagyobb koncentrációjú helyről a kisebb koncentrációjú hely felé;
- a **hővezetés** eredményeként a gáz két helye közötti hőmérsékletkülönbség *mozgási energia* áramlásával egyenlítődik ki.

A **belső súrlódás** mértékét minden olyan hatás növeli, amely a rétegeknek behatolását és ezen túl a molekulák ütközéseinek számát növeli. Ebből a szempontból a hőmérséklet és a nyomás szerepe jelentős.

A hőmérséklet emelkedésével a gázok belső súrlódása növekszik, mert a hő hatására megnövekedett sebességű molekulák a szomszédos rétegekből nagyobb sebességgel hatolhatnak egymás rétegeibe.

A nyomástól (és az azzal meghatározott sűrűségtől) a gázok belső súrlódása független.

A nagyobb nyomás növeli ugyan az ütközések számát, de ugyanakkor a közepes szabad úthossz csökkenése miatt a behatolás kisebb mértékűvé válik.

A gázok belső súrlódása gyakorlatilag fontos jelenség: könnyen mérhető, ezért az ilyen jellegű vizsgálatok lehetővé teszik a molekulák átmérőjének meghatározását.

Ha egy válaszfalal ellátott edény részeibe két különböző minőségű, de azonos nyomású és hőmérsékletű gázt helyezünk el, akkor a válaszfal eltávolítása után mindkét gáz áthatol a másik térbe mindaddig, amíg a rendelkezésre álló teret egyenletesen ki nem töltik. Ezt az *önként végbemenő folyamatot* nevezzük **diffúzió**nak.

A jelenség végbemenetelének feltétele az, hogy az állandó össznyomású gázelegyenletben az egyes komponensek koncentrációi különbözők legyenek.

A diffúzió nagyságát meghatározza:

- a koncentráció-különbség, melynek növelésével növekszik a diffúzió sebessége;
- a hőmérséklet, melynek emelésével szintén növekszik a diffúzió sebessége;
- a nyomás, melynek növelése lassítja a diffúziót.

Kis koncentrációjú gázok esetén a

$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

összefüggéshez jutunk, mely szerint a diffúziósebességek fordítottan arányosak a moláris tömegek négyzetgyökével. Ezt a megállapítást **Graham törvényének** nevezzük.

*Az egyenlet jelentése:*

Ha a diffúziót olyan pórusos fal közbeiktatásával valósítjuk meg, amelynek pórusátmérője a közepes szabad úthosszhoz képest kicsi, akkor az azon átjutó gázban több van a nagyobb moláris tömegű összetevőből. Többszöri ismétléssel a gázelegyenlet komponenseit egymástól gyakorlatilag szétválaszthatjuk.

Ha a gáz két helye között hőmérséklet-különbséget hozunk létre, akkor a magasabb hőmérsékletű hely nagyobb mozgási energiájú molekulái hőmozgás útján az alacsonyabb hőmérsékletű helyre jutnak, és energiájuk egy részét a kisebb mozgási energiájú molekuláknak



adják. A jelenséget **hővezetésnek** nevezzük, melynek eredményeként hőmennyiség áramlik mozgási energia formájában a magasabb hőmérsékletű helyről az alacsonyabb hőmérsékletű hely felé.

A hővezetés nagysága a kinetikus gázelmélet értelmében

- erősen függ az anyagi minőségtől (szilárd testek és gázok esetében is egészen eltérő);
- független a gáz nyomásától;
- arányos a fajhővel;
- fordítottan arányos a moláris tömeg négyzetgyökével.

### II.1.6 A folyadékállapot és általános jellemzése

Nagyon sok kísérlet igazolja, hogy a folyadékokban a molekulák között olyan minőségű és nagyságú erők hatnak, amelyekről elmondhatjuk, hogy:

- a) olyan határozott vonzóerő, amely a molekulák szabad mozgását már megakadályozza (az elmozdítással szemben ellenállás lép fel, ami a folyadékok belső sűrűlődsében jelenik meg), és
- b) még nem elég nagy ahhoz, hogy a molekulákat helyhez rögzítse (a hőmozgás tehát még képes legyőzni az alaktartó erőket).

A nagy közelségbe kerülő molekulák között nemcsak vonzó-, hanem taszítóerők is működnek. Ezeknek szerepét sem szabad figyelmen kívül hagyni. Jelenlétüket a folyadékok igen kis összenyomhatósága is bizonyítja. A taszítóerő a molekulák összetartása ellen működik: ilyen a hőmozgás is, amely a molekulákat egymástól eltávolítani igyekszik. A nagy közelségbe kerülő molekulák elektronburkai is taszítják egymást.

Ezen erők következményei a következő tulajdonságok:

- a) A molekulák közel vannak egymáshoz (vonzóerők), és állandó mozgást végeznek (hőmozgás).
- b) Nincs állandó alakjuk (hőmozgás), de van saját térfogatuk, illetve kicsi az összenyomhatóságuk (taszítóerők).
- c) Külső erőhatás nélküli folyadékok gömb alakúak (vonzóerők).
- d) Külső hatásra könnyen „folynak” (hőmozgás) (vonzóerők).

A folyadékok átmenetet jelentenek a gázok és a szilárd halmazállapotú anyagok között.

A gázok és a folyadékok közötti hasonlóságok, illetve különbségek a következők:

- a) A folyadékokban a molekulák többnyire rendezetlenül helyezkednek el.
- b) Különösen nagyfokú a hasonlóság a komprimált (nagy nyomás alatt lévő) gázok és a folyadékok között, ha az utóbbiak hőmérsékletét emeljük.
- c) A folyadékok esetén is beszélhetünk termikus energiáról, amelynek értékét elsősorban az atomok rezgése és a molekulák forgása határozza meg.
- d) A folyadék-molekulák is különféle energiájúak, ami például a párolgás jelenségében döntő tulajdonság.
- e) Lényeges különbség az, hogy a folyadékokban a szorosan egymás mellett lévő molekulák csak akkor mozdulhatnak el a helyükből, ha a hőmozgás következtében a szoros illeszkedés fellazul, és egy „lyuk” keletkezik. Ebbe a folyadék-molekula átugorhat. A molekuláris nagyságú lyukképződés teszi lehetővé a folyadékokban oldott anyagok részecskéinek elmozdulását (diffúzióját) is.

A folyadékok a szilárd testekhez is hasonlóak:

- a) A részecskék nagy közelségben vannak.
- b) A fagyásponthoz közel a folyadékokban is lehet kisebb-nagyobb rendezettség.
- c) A folyadékok termikus energiájában a molekulák rezgései is részt vesznek.

- d) *Különbség* azonban, hogy a folyadékokban a molekulák rezgéseinek középpontja nem állandó, hanem mindig változik.

A folyadékok belső szerkezetét vizsgálva azt tapasztaljuk, hogy a fagyáspont környékén a rendezettség sokkal határozottabban megnyilvánul, a forráspont környékén ellenben már teljes fokú rendezetlenséget tételezünk fel.

### II.1.7 A folyadékok molekulái között működő erők

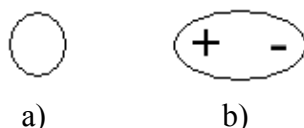
Ha az anyagi halmaz részecskéinek elektromos töltésük lenne (tehát például a folyadék ionokból épülne fel), akkor közöttük a Coulomb-féle erő hatna. Az azonos elektromos töltésű ionok között taszítóerő, a különböző elektromos töltésű ionok közötti vonzóerő a Coulomb-törvény értelmében

- a) az elektromos töltések nagyságával egyenesen és  
 b) a tömegközéppontok távolságának négyzetével fordítottan arányos. Ez az erő sokszorososa a tömegvonzásnak megfelelő erőnek, de csak ionok közötti kölcsönhatás esetén számolhatunk vele.

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

A folyadékok részecskéinek kifejezetten elkülönült elektromos töltésük (általában!) nincs. Esetükben a Coulomb-féle erő nem lép fel.

A folyadékok molekulái között működő vonzóerők minőségének és nagyságának vizsgálatakor a molekulák szerkezeti felépítéséből adódó tulajdonságokra kell figyelemmel lennünk. A molekulákban található kémiai kötésekben résztvevő elektronok ugyanis vagy egyenletesen, vagy egyenlőtlenül elosztva találhatók az atomok között. Így a molekulák kétpólusú, ún. dipólusú részecskékké alakulhatnak. A dipólusok kis „mágnesként” működnek, egymáshoz igazodnak, ellenkező pólusokkal egymás felé fordulva. A rendeződés nagysága annak függvénye, milyen „erősek” a dipólusok. Ennek a nagyságát a *dipólus momentummal* jellemezzük, melyet  $\mu$  betűvel jelölünk. Ez alapján az *apoláris* molekuláknak a dipólus momentuma általában nulla, míg a *polárisoknál*  $\mu > 0$ . A molekulák poláris vagy apoláris tulajdonsága azonban „jellegként” kezelendő, nem kizárólag a  $\mu$  függvénye.



II.3. ábra

Az apoláris (a) és a poláris (b) molekulák jelölése

Az apoláris molekulákban a pozitív és a negatív elektromos töltések eloszlásának középpontjai egybeesnek, s ezért azok rajzban egyszerűen egy körrel jelölhetők. Ilyen például a metán molekulája, mert

- a) a molekulát felépítő atomok a térben szimmetrikusan helyezkednek el;  
 b) a szén- és a hidrogénatomok kötéseiben résztvevő elektronok egyenletesen oszlanak el az egyes atomok között.

Hasonlóan apoláris molekulájú, szimmetrikus felépítésű a  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CS_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $CCl_4$ ,  $SnCl_4$  stb.

A poláris molekulákban a molekulán belül a pozitív és a negatív elektromos töltések eloszlásának középpontjai nem esnek egybe. Ennek okai:

- a) a molekulákat alkotó atomok közötti kötést létesítő elektronok időben tovább tartózkodnak a nagyobb elektronegativitású atom körül, így a molekulának azt a részét negatív töltésűvé te-szik. Ilyen molekulájú például a hidrogén-klorid;
- b) a molekula térben nem szimmetrikus felépítésű. Ez a jelenség jól megfigyelhető a víz molekulájának szerkezetén: a molekulát alkotó három atom nem egy vonalban, hanem egy egyenlő szárú háromszög csúspontjaiban helyezkedik el.



II.4. ábra

A víz molekulájának szerkezete

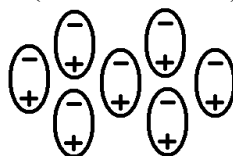
A poláris molekulákat rajzban a pozitív és negatív töltések feltüntetésével jelöljük, hasonlóan, mint a mágnes, a Föld vagy az akkumulátor két pólusa. Ezeknek a molekuláknak állandóan két pólusuk van, ezért *dipólusmolekuláknak* is nevezzük őket.

A két pólus közötti távolság és a töltések nagysága szabja meg a molekula polaritásának mértékét: minél nagyobbak, a molekula annál polárisabb. A folyadékállapotú anyag belső szerkezetét az apoláris és a poláris molekulák viselkedése, a közöttük kialakuló erőhatások határozzák meg.

### II.1.7.1 A van der Waals-féle erők

A folyadékok molekulái között működő vonzóerőket általánosan van der Waals-féle erőknek nevezzük. Ezen erőket okozó hatásoknak három csoportját különböztetjük meg:

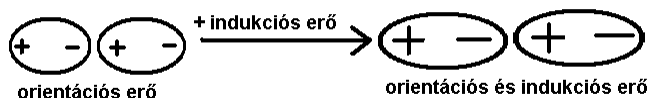
1. **A dipólus-dipólus (orientációs) hatás.** Ez a poláris molekulák között nyilvánul meg úgy, hogy azok az ellentétes töltésű végeik vonzása, az azonos töltésű végeik taszítása miatt irányítottan (orientáltan) igyekeznek elhelyezkedni. Így a molekulák között elektrosztatikus vonzóerő (orientációs erő) alakul ki.



II.5. ábra

A dipólus-dipólus kölcsönhatás eredménye

2. **A dipólus-indukált dipólus (indukciós) hatás.** Ez a szintén poláris molekulák között kialakuló kölcsönhatás onnan származik, hogy a „töltések” a szomszédos molekulákban töltéseltolódást indukálnak (idéznek elő). A molekulák így nem csak irányítottan igyekeznek elhelyezkedni, hanem közben megnövekszik a dipólus momentumuk is, ami miatt a vonzóerő is nagyobb lesz a molekulák között. Ezt a növekedést fejezi ki az indukciós erő.



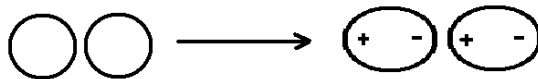
II.6. ábra

Az indukciós erő

Hasonlóan működik az ionok és dipólus molekulák között kialakuló kölcsönhatás, az *ion-indukált dipólus* kölcsönhatás is.

3. **A diszperziós hatás.** Ez az apoláris molekulák között kialakuló kölcsönhatás az atomokban és a molekulákban az atommag és az elektronburok egymáshoz képest végzett rezgései miatt átmenetileg képződő dipólusok között jön létre. Az így keletkezett vonzóerő mértékét diszperziós erőnek nevezzük.

A hatás kialakulása a *II.7. ábrán* figyelhető meg. A kezdetben apoláris molekulák ideiglenesen dipólussá alakulnak át, amelyek irányítottan igyekeznek elhelyezkedni. Annak ellenére, hogy a keletkezett dipólusok csak rövid ideig maradnak meg, az orientáció minden további esetben is megmarad.



II.7. ábra  
A diszperziós kölcsönhatás

Összefoglalva: a három erő között az a különbség, hogy

- apoláris molekulák esetén csak a harmadik erővel, poláris molekuláknál mindhárommal számolnunk kell,
- az első és a harmadik mellett a második erő hatása nem jelentős,
- az orientációs erő függ a hőmérséklettől, a másik kettő azonban attól független.

Hasonlóság közöttük az, hogy előre meg nem határozható számú molekulát kapcsolnak össze (éppen ez a sajátosság különbözteti meg a van der Waals-féle erők által létesített kötést a meghatározott számú atom között kialakuló kémiai kötéstől).

A van der Waals-féle erők okozzák

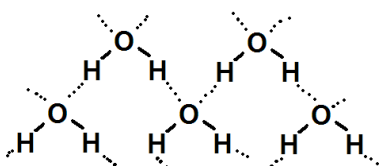
- a reális gázoknak a tökéletes gázokétól eltérő viselkedését,
- a gázok cseppfolyósodását,
- a nem ionokból álló folyadékok és a molekulákat tartalmazó szilárd testek összetartását.

### II.1.7.2 A hidrogénkötés

A folyadékok belső szerkezetében tapasztalható rendezettség kialakulásáért a van der Waals-féle erők és a hidrogénkötések a felelősek. A hidrogénkötésben az egy vegyértékű hidrogénatom két másik (például F, O, N, – nagy elektronegativitása, kis méretű, nemkötő elektronnal rendelkező atomok) atomhoz kapcsolódik.

A kötés kialakulása például a **víz** (jég) esetében a következőképpen magyarázható:

Az oxigén- és a hidrogénatomok közötti kapcsolatot létesítő elektronpárok az oxigénatom felé eltolódnak a nagyobb elektronegativitása miatt. Emiatt az oxigénatom részben negatív („elektrontöbbletes” lesz), a hidrogénatom pedig részben pozitív („elektronhiányos” lesz) elektromos töltésre tesz szert. E töltések miatt a hidrogénatom egy másik vízmolekula oxigénatomjával lép kölcsönhatásba (a különböző töltések vonzása miatt). A szerkezetben így egy hidrogénatom két oxigénatomot köt össze. Innen ered a hidrogénkötés, vagy hidrogén-híd elnevezés. Az oxigénatomot hídfőatomnak nevezzük.



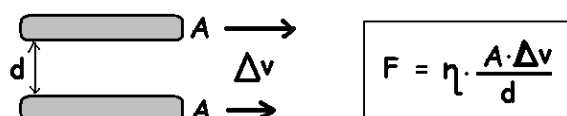
II.8. ábra  
A jégben kialakuló hidrogénkötések

A hidrogénkötés erőssége a hídfőatom elektronegativitásától függ: minél nagyobb az elektronegativitás, annál polárisabb a kovalens kötés, annál nagyobbak a kialakuló töltések, annál erősebb a hidrogénkötés. Leggyengébb a  $\text{H-N}\cdots\text{H}$ , közepes erősségű a  $\text{H-O}\cdots\text{H}$  és legerősebb a  $\text{H-F}\cdots\text{H}$  kötés.

Ha a hidrogénkötés két molekula között alakul ki, akkor *intermolekuláris* (ilyen van a vízmolekulák között), ha molekulán belül alakul ki, akkor *intramolekuláris* hidrogénkötésről beszélünk (ilyen van a például a DNS-láncban is).

### II.1.8 A folyadékok belső súrlódása (viszkozitása)

Legyen egymástól  $d$  távolságban egyenként  $A$  nagyságú folyadékfelület, amelyeket egymáshoz képest  $\Delta v$  relatív sebességgel el akarunk mozdítani. Az ehhez szükséges erő számításához a következő összefüggés használható:



II.9. ábra  
A folyadékok belső súrlódása

Az egyenletben szereplő  $\eta$  arányossági tényező értékét elsősorban a folyadékok anyagi minősége határozza meg, és belső súrlódási együtthatónak vagy dinamikai viszkozitásnak nevezzük.

A dinamikai viszkozitás azt a fajlagos erőt jelenti, amelyet az egymástól egységnyi távolságban lévő egységnyi nagyságú felületeknek egységnyi relatív sebességű elmozdításához be kell fektetnünk.

Az  $\eta$  mértékegysége:  $1 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} \div \frac{\text{m}}{\text{s}} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

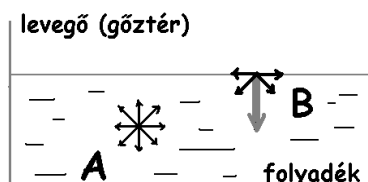
A dinamikai viszkozitás mellett beszélünk kinematikai viszkozitásról is ( $\nu$ ), amely a dinamikai viszkozitásnak és a sűrűségnek a hányadosa:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

A  $\nu$  mértékegysége:  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

A folyadékok viszkozitása a hőmérséklet emelkedésével csökken, míg a nyomás emelkedésével növekszik.

### II.1.9 A folyadékok felületi feszültsége



II.10. ábra  
A felületi feszültség

(**A**: a szomszéd részecskék gömbszimmetrikus erőhatása miatt az eredő erő nulla; **B**: az aszimmetrikus erőhatás miatt az eredő erő a folyadék belseje felé mutat; a befelé húzó erő miatt a felszínen levő molekulák eltávolítása, kiszakítása energiát, munkabefektetést igényel.)

Felületi feszültségnek a folyadékfelület 1 m-es vonaldarabjára merőlegesen, a felületben ható erőt nevezzük. A felületi feszültség az a munka, amelyet 1 m<sup>2</sup> új folyadékfelület izoterm és reverzibilis kialakításához be kell fektetnünk.

A felületi feszültség független a folyadékfelület nagyságától, így mivel a folyadékhártyának két felülete van, egy felület 1 m-es vonaldarabjára  $\frac{F}{2 \cdot 1}$  erő jut, így a felületi feszültség:

$$\sigma = \frac{F}{2 \cdot 1}, \text{ amiből a mértékegység is megadható: } [\sigma] = \frac{\text{N}}{\text{m}}.$$

A felületi feszültség függ:

- a folyadékkal érintkező közeg minőségétől,
- a hőmérséklettől (növekedésével a felületi feszültség csökken) és
- a folyadékban oldott idegen anyagtól.

A felületi feszültség jelenségét használják ki a víz felületén mozgó élőlények is (vízipók, molnárka).

### II.1.10 A folyadékok párolgása

A folyadékok molekulái rendezetlen hőmozgást végeznek és nem azonos energiájúak: a hőmérséklettől függő átlagértéket megadhatunk ugyan, de ezen belül annál kisebb és nagyobb energiájú molekulák is vannak. Az átlagosnál nagyobb energiaállapotú molekulák állandó mozgásuk miatt nemcsak a folyadékok felületéhez jutnak, hanem a felületi feszültség visszatartó erejét legyőzve kijuthatnak a szomszédos fázisba, a gőztérbe. Ezt a jelenséget **párolgás**-nak nevezzük. Nyitott térben a párolgás következtében a teljes folyadékmennyiség gőzzé alakul. Zárt térben egy idő múlva a gőztér telítetté válik. Ennek nyomását *telített gőznyomásnak* vagy **tenzió**nak nevezzük és *p*-vel jelöljük. Ennek értéke a hőmérsékleten kívül kizárólag az anyagi minőség és a folyadékfelület alakjának függvénye. Ha a párolgás zárt edényben megy végbe, akkor a folyamat előrehaladásával a gőztérben található molekulák száma növekszik. Ezzel együtt mind nagyobb mértékben bekövetkezik a gőz kondenzációja (lecsapódása) is: a gőztér molekulái – a gázokhoz hasonlóan – állandó mozgásuk következtében beleütközhetnek a folyadék felületébe, és a felületi erők következtében ott maradhatnak. A párolgás sebességét az anyagi minőség és a hőmérséklet, a kondenzáció sebességét viszont a gőztér nyomása határozza meg. Ezért a két sebesség között alapvető különbség, hogy

- a párolgás sebessége adott hőmérsékleten állandó,
- a kondenzáció sebessége az időben növekvő gőznyomás miatt állandóan növekszik.

Ennek szükségszerű következménye az, hogy bizonyos idő elteltével a két sebesség azonos nagyságú lesz. Ekkor az időegység alatt elpárolgott molekulák száma megegyezik az ugyanazon időegység alatt kondenzálódott molekulák számával. A folyadék és a telített gőze tehát egyensúlyban lesz. A kialakult egyensúlyt *dinamikus egyensúly*nak nevezzük. A dinamikus jelző azt jelenti, hogy az egyensúlyi helyzetben, amely látszólagos állandósult változatlanság, a részecskék továbbra is folytonos mozgásban maradnak. Csak zárt edényben végbemenő párolgás esetén beszélhetünk tenzióról, mint a dinamikus egyensúlyi helyzet következményéről. Nyitott edény alkalmazása esetén az egyensúlyt a párolgás irányában eltoljuk. A párolgás során az átlagosnál nagyobb energiájú molekulák elhagyják a folyadékot, így a folyadék átlagenergia-tartalma csökken, a folyadék lehűl. Hogy ez ne következzen be, a folyadékkal hőt kell közölnünk.

Azt a hőmennyiséget, amelyet mólnyi folyadékkal állandó hőmérsékleten és nyomáson közölnünk kell ahhoz, hogy azonos hőmérsékletű gőzzé alakuljon, moláris párolgási entalpiának (régen: párolgáshő) nevezzük és  $\Delta H_p$ -vel jelöljük. Mértékegysége az 1 J/mol (1 Nm/mol).

A párolgási entalpia függ az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől. A hőmérséklet emelésével a párolgási entalpia értéke csökken és a kritikus hőmérsékleten értéke nulla lesz.

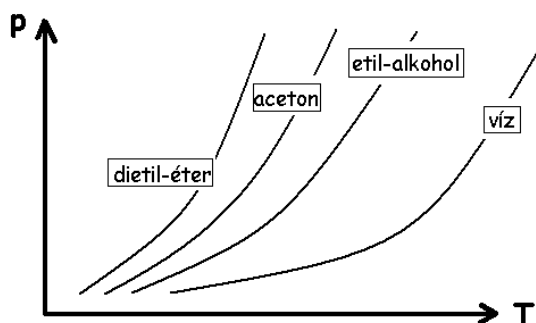
### II.1.11 A tenzió

A tenzió függ az anyagi minőségtől, a hőmérséklettől és a folyadékfelület alakjától, független a gőztér és a folyadékfelület nagyságától. Az utóbbtól csak a párolgás sebessége függ.

*A felülről nézve homorú felületek tenziója mindig kisebb, a domború felületekhez tartozó pedig mindig nagyobb, mint az azonos hőmérsékletű sík felületekhez tartozó tenzió.*

Ezt bizonyítja, hogy pl. a likacsos anyagok (pl. szivacs) nehezen száríthatók ki, de azokban a gőz könnyebben kondenzálódik (kapillárkondenzáció).

Minden folyadék tenziója exponenciálisan növekszik a hőmérséklet emelkedésével.



II.11. ábra  
p-T diagram

### II.1.12 A forráspont

A hőmérséklet emelésével mind több folyadékmolekula tesz szert az átlagosnál nagyobb energiátartalomra, ezért a tenzió a hőmérséklet emelkedésével növekszik. Ha a telített gőznyomás eléri a külső nyomás értékét, akkor a gőzképződés nemcsak a folyadék felületi rétegében, hanem a folyadék belsejében is megindul gázbuborékok keletkezése közben. Ezt a jelenséget *forrásnak*, azt a hőmérsékletet, amelyen ez bekövetkezik, forráspontnak nevezzük és  $T_f$ -fel jelöljük. A forráspont értékét az anyagi minőségen kívül egyértelműen a külső nyomás határozza meg: kisebb külső nyomás esetében alacsonyabb, nagyobb külső nyomásnál pedig magasabb hőmérsékleten forrnak a folyadékok.

Külső nyomás	Hőmérséklet
1 atm	78,3 °C
9,7 atm	150 °C
42,4 atm	220 °C

II.12. táblázat

Az etanol forráspontjának változása a külső nyomás függvényében

Clausius-Clapeyron-egyenlet felírható a forráspont és a külső nyomás kapcsolatára:

$$\frac{dT_f}{dp} = \frac{T_f \cdot \Delta V}{\Delta H_p}$$

Az összefüggésben a  $dT_f$  a végtelen kis nyomásváltozáshoz ( $dp$ ) tartozó végtelen kis forráspontváltozást, a  $\Delta V$  pedig a gőz- és folyadékfázis moláris térfogatának a különbségét ( $\Delta V = V_g - V_f$ ) jelenti. A  $\Delta V$  a párolgáskor bekövetkező térfogatváltozás. Mivel az előbbi egyenletben a párolgási entalpia pozitív előjelű (a folyadékkal mindig hőt kell közölni ahhoz, hogy elpárologjon), és a térfogatváltozás is az, ezért a  $dT_f/dp > 0$ . Ez pedig azt jelenti, hogy a nyomás növelésével a forráspont is növekszik. Általánosan megállapítható, hogy a nyomás

növelésével minden térfogat-növekedéssel járó folyamat egyensúlya a magasabb hőmérséklet felé tolódik el vagy a nyomás növekedésével minden térfogatcsökkenéssel járó folyamat egyensúlya az alacsonyabb hőmérséklet felé tolódik el.

A fizikai és kémiai egyensúlyi folyamatokra a sokkal általánosabb *Le Chatelier-elv* vagy *a legkisebb kényszer elve* érvényesül, amely szerint *ha egy egyensúlyi rendszer valamelyik állapotjelzőjét külső hatással (melegítéssel, hűtéssel, nyomás- vagy térfogatváltozással) meg akarjuk változtatni, akkor az egyensúlyi rendszerben olyan folyamatok játszódnak le, melyek ezen külső kényszer hatásait csökkentik.*

A forráspont az anyagi minőségnek is függvénye. Ezért nem lehet olyan törvényt megállapítani, amelynek segítségével a folyadékok forráspontját előre ki lehetne számítani. Csak hozzávetőleges becsléseket végezhetünk tapasztalat alapján.

### II.1.13 A folyadékok túlhevítése

A tiszta folyadékok forráspontjukon rendszerint nem forrnak, mert a folyadékok túlhevíthetők. A jelenség a görbült felületek eltérő tenzióértékeivel magyarázható. Forráskor ugyanis gőzbuborékoknak kell keletkeznie a folyadék belsejében, amelynek homorú felületéhez kisebb tenzió tartozik, mint a folyadék sík felületéhez. Ilyen körülmények között *a forrásponton a buborék a külső nyomással szemben nem alakulhat ki.* Csak akkor keletkezhet, ha a folyadékot a forráspontnál magasabb hőmérsékletre melegítjük, csak ekkor éri el a buborékban uralkodó tenzió a külső nyomás értékét. Ilyenkor azonban a buborékok gyorsan növekednek, felületük görbültsége csökken, ami a gőznyomás nagy mértékű növekedését eredményezi; a tenzió a külső nyomásnál nagyobb lesz, a folyadék hirtelen, robbanásszerűen felforr. A gyors párolgás nagy hőveszteséget jelent, a folyadék lehűl, a forrás is megszűnik; a folyadékot tovább kell melegíteni, így a forrás egyenetlen, lökészerű. A túlhevülés, az egyenetlen forrás gyakorlati szempontból előnytelen jelenség. Megszüntethető, ha a folyadékba ún. *forráskönnyítő anyagot* (pl. horzsakövet) helyezünk, amely nagy mennyiségű kötött levegő tartalmaz. A hőmérséklet emelésekor a levegő ezen anyagokból nagy buborékok formájában távozik. Ezért a folyadékokban nem kell buborékoknak képződniük, a folyadék egyszerűen a levegőbuborékba párologhat. A forráskönnyítő anyagok szerepe az is, hogy *felületükön a buborékképződés kisebb energiával megy végbe.*

### II.1.14 A szilárd halmazállapot általános jellemzése

A szilárd anyagok idegen test behatolásával és alakjuk megváltoztatására irányuló külső hatásokkal szemben ellenállást fejtenek ki, mert nagy alak- és térfogati energiájuk van. Önálló alakjuk van, de ez nem azt jelenti, hogy különleges körülmények között (például magas hőmérsékleten) az meg nem változtatható (pl. forgácsolás nélkül hengerelhetők, kovácsolhatók stb.). A külső erő nagyságától függően különféleképpen viselkednek. Ha rövid ideig tartó vagy kis igénybevételnek tesszük ki a testeket, akkor *rugalmasan* viselkednek: a hatóerő megszűnése után a szilárd test visszanyeri eredeti alakját. Hosszabb ideig tartó vagy nagyobb igénybevétel esetén a szilárd test maradandó *plasztikus* (képlékeny) alakváltozása jön létre úgy, hogy közben a részecskék közötti összetartó erő továbbra is megmarad. Igen nagy igénybevételek esetében a szilárd test eltörik vagy elszakad. Az ehhez szükséges erőt **szakítószilárdságnak** nevezzük. Ezek a sajátságok a szilárd testek makroszkopikus mechanikai tulajdonságát, a szilárdságát jellemzi. Másik lényeges tulajdonságuk a kristályos megjelenési forma. Ez teszi lehetővé, hogy a szilárd anyagokat a folyadékoktól élesen elhatárolhassuk (az alakosság megváltoztathatósága ugyanis ezt a megkülönböztetést nem teszi lehetővé). A szilárdság minden szilárd testre jellemző, függetlenül annak belső szerkezetétől. A kristályos meg-



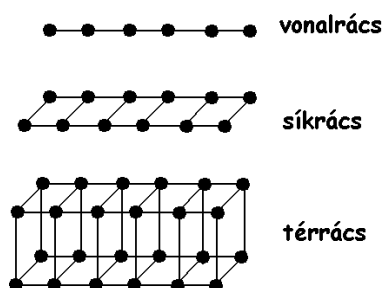
jelenési forma azonban csak a kristályos testeket jellemzi és egyben kiindulópont ahhoz, hogy a szilárd anyagokat **kristályos** és **amorf testek** csoportjaira osszuk fel.

A kristályos testekben a részecskék meghatározott, a tér különböző irányában periodikusan ismétlődő rendben helyezkednek el és ún. kristályrácsot alkotnak. A kristályos szerkezet következménye, hogy ezek a testek anizotropok: a fizikai és kémiai tulajdonságok (pl. optikai sajátságok, a kristály növekedése és hasadása stb.) az iránytól függenek. A kristályos szerkezet nem jelenti azt, hogy ezek a testek szükségképpen kristályos formában jelennek meg. Vannak olyan szilárd testek, amelyeket apró kristályok építenek fel. Ezeket *mikrokristályos*nak tekintjük. Az amorf testekben azok egészére kiterjedő rendezettség nincs, csak – a folyadékokhoz hasonlóan – kisebb rendezett körzetek találhatóak bennük. Az ilyen anyagokat *tűlhűtött folyadékok*nak is nevezzük. A kristályos testekkel szemben ezek izotropok: tulajdonságaik az iránytól függetlenek.

Fizikai értelemben csak a kristályos testeket soroljuk a szilárd halmazállapot körébe.

### II.1.15 A kristályos testek szerkezete

A kristályos testek szerkezetének vizsgálatakor azt állapíthatjuk meg, hogy a kristályok elemi részecskék szabályszerű egymás mellé rendeződésével alakulnak ki. A részecskék térbeli ismétlődésével **vonalrács**, **síkrács** vagy **térrács** alakulhat ki. A részecskék által a térben elfoglalt helyeket **rácspont**oknak, míg a rács két azonos részecskéje közötti távolságot **rácsállandónak** nevezzük.



II.13. ábra  
A rács típusok

A térrácsnak tovább nem osztható legkisebb részét **elemi cellának** nevezzük.

A rácspontokban található részecskék minősége és a közöttük működő erőhatások alapján négyféle kristályrács típus lehetséges. Ezek az ionrács, az atomrács, a molekularács és a fémrács. A rácsok jellemzésére alkalmas a **koordinációs szám** és a **rácsenergia**.

**Valamely atomot vagy iont körülvevő atomok vagy ionok számát koordinációs számnak** nevezzük.

**A rácsenergia egy molnyi kristályos szilárd testet összetartó energia, amely felszabadul, ha a molnyi mennyiségnek megfelelő ion azok méretéhez képest a végtelenből kristályá egyesül.**

Az **ionrács** rácspontjaiban pozitív és negatív elektromos töltésű ionok találhatóak. Az összetartást a különböző ionok között működő, kitüntetett irány nélküli elektrosztatikus vonzóerő hozza létre, amely nagyobb, mint az azonos töltésű ionok közötti taszítóerő.

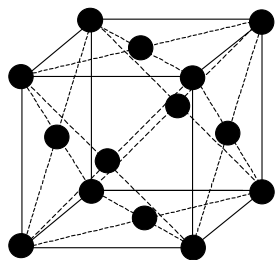
Az ionkristályos anyagok rendszerint közepes keménységűek, olvadáspontjuk többnyire nem nagyon magas, azonban a rácsenergiájuk nagy. Vízben disszociálva oldódnak, látható fényben átlátszóak, az elektromos energiát olvadt állapotban jól vezetnek. Tipikus példa a NaCl (koordinációs szám: 6) vagy a CsCl (koordinációs szám: 8).

Az **atomrács** rácspontjaiban töltés nélküli, a kovalens vegyértéknek megfelelő számú kovalens kötással összetartott atom található. A rácslemek vegyértéke egyben megadja a koordinációs számot is. Nagy a rácsenergiájuk és a párolgási entalpiájuk, olvadáspontjuk magas, kemények, nagy a törésmutatójuk és rendszerint oldhatatlanok. Az elektromos áramot (a félfémes elemek kivételével) nem vezetnek. Az egész kristályrács egyetlen makromolekulának tekinthető. Tipikus példa a gyémánt vagy a cink-szulfid.

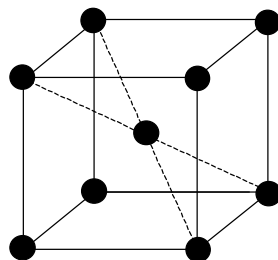
A **molekularács** rácspontjaiban egymástól jól megkülönböztethető molekulák vannak. A molekulák között gyenge van der Waals-féle erő hat. Illékonyak, olvadáspontjuk, párolgási ental-

piájuk, szilárdságuk kicsi. Példa: jód, kén, jég, szárazjég, naftalin, kámfor, a szerves vegyületek nagy többsége molekulárcsos.

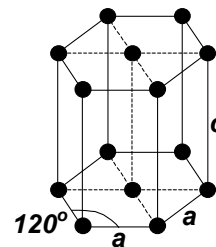
A **fémrács**ban a rácspontokat fématomtörzsek alkotják, és közöttük többé-kevésbé szabadon mozognak a fématomokról leváló vegyértékelektronok. Kis feszültség-különbség hatására ezek mozgása irányítottá válik, ezáltal a fémes rácsú anyagok az elektromos áramot jól vezetik. A fémes anyagok elemi rácsai gyakran a legegyszerűbbek.



II.14. ábra  
A lapcentrált kockarács



II.15. ábra  
A tércentrált kockarács



II.16. ábra  
A hatszöges rács

A **lapon középpontos kockarács** a legszorosabb illeszkedésű, 12-es a koordinációs szám. Jól megmunkálható anyagok. Ilyen rácsot alkot a Cu, az Au, az Ag, a Pt stb.

A **térben középpontos kockarács** esetében különböző tulajdonságú fémekről van szó. Így a késsel vágható Na és K-tól egészen a Fe, Cr, Mo-ig változatos sajátságokkal rendelkező csoportról beszélhetünk.

A **hatszöges rács** kristályrácsa a rideg Mg, Zn, Cd jellemzője. Törékeny, nehezen megmunkálható fémek tartoznak ebbe a csoportba.

A kristályos anyagok között több olyan is található, amelynek különféle kristályalakja lehetséges. A jelenséget **polimorfíának**, az egyes módosulatokat **polimorf módosulatoknak** nevezzük. Elemek esetén **allotrópiáról**, illetve **allotróp módosulatokról** beszélünk. A különféle módosulatok eltérő fizikai és kémiai tulajdonságúak.

A kristályos szilárd testek esetében az **izomorfia** jelensége is megfigyelhető. Izomorfian a különböző vegyületeknek azt a tulajdonságát értjük, hogy egymással elegykristályt tudnak képezni. Az elegykristály szilárd oldatnak tekinthető. Ez különösen az ásványok esetében gyakori jelenség.

### II.1.16 Olvadás és kristályosodás

A kristályos anyag rácselemei rezgő mozgást végeznek: minél magasabb a hőmérséklet, annál nagyobb kilengésű a rezgés. Megfelelő hőmérsékleten olyan nagy lehet a rezgés, hogy a rácselemek összeütköznek és ezzel a rácsot szétrombolják: a szilárd test megolvad. Azt a hőmérsékletet, melyen ez bekövetkezik, **olvadáspontnak** ( $T_0$ ) nevezzük.

A tökéletes kristályos testekben minden rácselem azonos helyzetben van, ezért energiájuk is azonos. Minden rácselem azonos hőmérsékleten éri el a folyékony állapotra jellemző energiaértéket, ezért a kristályos test egészen megolvad. Az amorf anyagok azért lágyulnak fokozatosan, mert részecskéik nem azonos energiaállapotúak.

**Olvadáspontnak** azt a hőmérsékletet nevezzük, amelyen a szilárd és folyékony fázis egyensúlyban van.

A folyadékok energiaállapota magasabb, mint a szilárd testeké, ezért az olvadáshoz hőre van szükség.

Azt a hőmennyiséget, amelyet molnyi szilárd anyaggal állandó nyomáson kö-zölnünk kell ahhoz, hogy szilárd halmazállapotból cseppfolyósba menjen át, **moláris olvadási entalpiának** (régebben: olvadáshő) nevezzük és  $\Delta H_o$ -val jelöl-jük. Mértékegysége: J/mol (N·m/mol)

Az olvadás során a rácselemeknek nemcsak az energiaállapota, hanem a köztük lévő átlagos távolság is megnő. Ezért a szilárd testek többségének olvadt állapotban nagyobb a móltér-fogata, mint szilárd állapotban. Kivétel a víz és a bizmut.

Az olvadáspont az anyagi minőségen kívül a külső nyomástól is függ: a nyomás növelésével az olvadáspont növekedhet vagy csökkenhet. A változás mértékére a **Clausius-Clapeyron-egyenlet** ad felvilágosítást:

$$\frac{dT_o}{dp} = \frac{T_o \cdot \Delta V}{\Delta H_o}$$

Az egyenletben szereplő olvadási entalpia mindig pozitív előjelű (hőt kell a rendszerrel közölni, hogy olvadni kezdjen, vagyis endoterm folyamat), ezért a  $\Delta V$  előjele határozza meg a  $dT_o/dp$  előjelét. Két eset van tehát:

1. Ha a  $\Delta V > 0$ , akkor  $dT_o/dp > 0$ , tehát a nyomás növelésével nő az olvadáspont;
2. ha a  $\Delta V < 0$ , akkor  $dT_o/dp < 0$ , tehát a nyomás növelésével csökken az olvadáspont.

Az olvadással ellentétes folyamat a **fagyás**. Adott külső nyomás mellett ez a fizikai átalakulás a **fagyásponton** következik be, amely elsősorban az anyagi minőség függvénye. Az olvadás- és fagyáspont *elvileg* azonos hőmérséklet. A gyakorlatban azonban ritkán egyenlők, mert az olvadékok túlhűthetők. A fagyás során a fagyási entalpia szabadul fel, mely az olvadási entalpiával megegyező nagyságú, de ellentétes előjelű.

Az olvadék akkor fagy meg, ha az olvadékban rendezetlen mozgást végző részecskék a kristályrács rendezettségének megfelelő helyzetbe jutnak. A fagyás akkor indul meg, ha elő-zőleg apró kristályképződmények, **kristálygócok** keletkeztek. A túlhűtés során keletkezett gócok már irányító hatást fejtenek ki az olvadék további molekuláira, ezért a gócok tovább növekedhetnek. A keletkezett anyag kristályszerkezete attól függ, hogy milyen a góképződés és a gócnövekedés sebességének viszonylagos nagysága.

A **góképződés sebessége** megadja az időegység alatt keletkezett kristálygócok számát.

A **gócnövekedés sebességén** a kristálygóc élhosszának időegység alatti növekedését értjük.

Ha a góképződés sebessége nagyobb, mint a gócnövekedés sebessége, akkor *mikrokristályos anyagot* kapunk, míg ellenkező esetben *makrokristályos testhez* jutunk.

### II.1.17 A szilárd testek párolgása (szublimáció)

Azt a jelenséget, hogy a szilárd anyagok olvadás nélkül gőzzé alakulnak, **szublimációnak** nevezük. A jelenség minden vonatkozásában a folyadékok párolgásához hasonló, csak az azt jellemző fizikai mennyiségeket másként nevezzük el. Szublimáló anyagoknak csak azokat a szilárd testeket tekintjük, amelyek **szublimációs nyomása** már szobahőmérsékleten is jól mérhető. Ilyen anyagok a naftalin, a kámfor, a higany(II)-klorid (szublimálnak is nevezik) stb. A szublimáció is dinamikus egyensúlyra vezető folyamat.

## II.2 Homogén többkomponensű rendszerek

### II.2.1 Elegyekről általában

Elegyek tekinthetők a csak gázokból vagy csak egymással korlátlanul elegyedő folyadékokból felépülő anyagi rendszerek, valamint a telítetlen és telített oldatok.

Két vagy több kémiai egységes anyagból álló rendszert akkor nevezünk **elegynek**, ha az homogén, vagyis az alkotórészek sem mikroszkóppal, sem más hasonló felbontóképességű eszközzel meg nem különböztethetők.

Az elegyítés során létrejövő változások alapján **ideális** és **reális elegyről** beszélhetünk.

Ideális elegyet kapunk, ha

- a) az alkotórészek tömegviszonyai tetszőlegesen változtathatók és
- b) az elegyítés során energetikai változások nem következnek be.

Az utóbbi feltétel többoldalú, mert egyszerre azt jelenti, hogy elegyképződés során

- felmelegedés vagy lehűlés,
- térfogatnövekedés vagy –csökkenés és
- kémiai reakció nem következik be.

Az előbbi feltételek csak akkor teljesülnek, ha az elegyet alkotó különféle molekulák és az összetevők azonos molekulái közötti kölcsönhatások egymástól jelentősen nem különböznek. Mindig ideális elegyet képeznek a gázok vagy az olyan folyadékok, amelyek molekulaszervezete igen hasonló (például egy homológ sorba tartozó szerves vegyületek).

Ha az ideális elegyképződés valamelyik feltétele nem teljesül, akkor reális elegyről beszélünk. Ilyen például az etil-alkohol és a víz, a kénsav és a víz, a szén-dioxid és a víz stb. elegye.

Azokat az elegyeket, amelyeknél valamelyik komponens (általában ezt nevezzük oldószernek) túlsúlyban van a többihez (oldott anyagok) képest, **oldatoknak** nevezzük. Gyakorlati szempontból jelentősek a **híg oldatok**, amelyeknél az oldott anyag móltörtje 0,01-nél kisebb.

Az elegyítés során a komponensek egymásban korlátlanul vagy korlátozottan oldódhatnak. A korlátozott oldódás eredményeként telített oldathoz jutunk. Arra nincs pontos szabály, hogy melyik anyag milyen oldószerben oldódik korlátlanul vagy korlátozottan. Rendszerint a kémiai azonos szerkezetű anyagok (pl. a benzol és a toluol) korlátlanul oldják egymást.

A továbbiakban nem teszünk különbséget az oldatok és elegyek között, mivel az elválasztást csak mennyiségi viszonyok alapján tettük.

Az elegyek hat csoportját különböztetjük meg:

Elegyek	Példák
gáz-gáz	PB-gáz
folyadék-folyadék	pálinka
szilárd-szilárd	sárgaréz
gáz-folyadék	szódavíz
gáz-szilárd	palládiumban oldott hidrogéngáz
szilárd-folyadék	sóoldat

II.17. táblázat  
Elegyek típusai

### II.2.2 Koncentráció-egységek

Az elegyek állapotának leírásához a megismert állapotjelzők (nyomás, térfogat és hőmérséklet) nem elegendők, hanem a mennyiségi viszonyokat kifejező adatra is szükség van. Elegyek esetén ezt a mennyiségi viszonyt kifejező adatot **összetételnek** vagy **koncentrációnak** ne-

vezzük. Fizikai kémiai szempontból három, a mól fogalmán alapuló koncentráció-egység alkalmazása előnyös:

- móltört**,
- Raoult-féle koncentráció** vagy **molalitás** és
- kémiai koncentráció** vagy **anyagmennyiség-koncentráció** (vagy molaritás).

Ezek kívül empirikus összetétel-egységeket is használunk. Ezek a:

- tömegkoncentráció**,
- tömegszázalék**,
- térfogatszázalék**,
- mólszázalék**.

**Móltört**nek az adott komponens anyagmennyiségének és az összetevők anyagmennyiségeinek összegének a hányadosát nevezzük és **x** betűvel jelöljük.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}$$

Elegy esetében a móltört egynél mindig kisebb, mértékegység nélküli szám. Az elegy esetében a móltörtök összege mindig 1.

Ha a móltörtet 100-zal megszorozzuk, úgy a **mólszázalékot** (**%(n/n)**) kapjuk.

A **molalitás** megadja az 1 kg oldószerben feloldott összetevő anyagmennyiségét. Gyakori az **m**-mel való jelölése, mértékegysége mol/kg. Rendszerint oldatok esetén alkalmazzuk.

A móltört és a molalitás között híg oldatok esetén egyszerű összefüggés van:

$$x \approx \frac{m \cdot M_0}{1000}$$

Az  $M_0$  az oldószer moláris tömegét jelenti.

A **kémiai koncentrációt** (**c**) is oldatokra alkalmazzuk, amely az oldat 1 m<sup>3</sup>-ében található oldott alkotó anyagmennyiségét jelenti. Mértékegysége: mol/m<sup>3</sup>. Helyette a gyakorlatban inkább a mol/dm<sup>3</sup> egységet használjuk.

Egy  $\rho$  sűrűségű oldat esetén a molalitás és molaritás közötti összefüggés:

$$c \approx \rho \cdot m$$

**Tömegkoncentráció** (**c<sub>m</sub>**) az oldat 1 m<sup>3</sup>-ében található oldott alkotó tömegét jelenti. Mértékegysége: kg/m<sup>3</sup>. Helyette a gyakorlatban inkább a g/dm<sup>3</sup> vagy mg/dm<sup>3</sup> egységet használjuk.

$$c_m = \frac{m_{oa}}{V_o}$$

**Tömegszázalék**nak az adott komponens tömegének és az összetevők tömegeinek összegének a hányadosát nevezzük 100-zal megszorozva és **%(m/m)**-vel jelöljük.

$$\%(m/m) = \frac{m_{oa}}{m_o} \cdot 100$$

**Térfogatszázalék**nak az adott komponens térfogatának és az összetevők térfogatainak összegének a hányadosát nevezzük 100-zal megszorozva és **%(V/V)**-vel jelöljük.

$$\%(V/V) = \frac{V_{oa}}{V_o} \cdot 100$$

A móltört és a molalitás gyakorlati szempontból jobban alkalmazható koncentráció-egységek, mert tömegviszonyokat fejeznek ki, így függetlenek a hőmérséklettől. Ezekkel szemben a molaritás hőmérsékletfüggő.

### II.2.3 Gáz-gáz elegyek

Mind a tökéletes, mind a reális gázok egymással minden arányban elegyíthetők, kölcsönös „oldhatóságuk” korlátlan. A tökéletes gázok állapotegyenlete a gázelegyekre is alkalmazható, mert a különféle molekulák közötti erőhatások és a molekulák saját térfogatai az elegyekben is elhanyagolható értékűek. Ezért minden egyes komponens úgy viselkedik, mintha a többi jelen sem lenne. A gázelegyek a tiszta tökéletes gázoktól elsősorban abban különböznek, hogy itt az alkotók össznyomásával kell számolnunk. Az **össznyomás** ( $p_{\text{össz}}$ ) **Dalton törvénye** alapján az összetevők parciális nyomásainak összegzésével adható meg,  $k$  komponensű elegy esetében:

$$p_{\text{össz}} = p_1 + p_2 + \dots + p_k$$

Dalton megállapítása szerint

**parciális nyomásnak** azt a nyomást nevezzük, amelyet valamelyik összetevő akkor fejtene ki, ha a gázelegy rendelkezésére álló teret azonos hőmérsékleten egyedül töltené ki.

Ha a gázelegy térfogata  $V$ , hőmérséklete  $T$  és az összetevőkből  $n_1, n_2, \dots, n_k$  mol van jelen, akkor a parciális nyomások:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \dots, p_k = \frac{n_k RT}{V}$$

Ha azt tudjuk, hogy  $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ , az össznyomás ( $p_{\text{össz}}$ ) a következőképpen adható meg:

$$p_{\text{össz}} = \frac{n_{\text{össz}} RT}{V}$$

Ez az egyenlet azt fejezi ki, hogy a tökéletes gázok állapotegyenlete a tökéletes gázok elegyeinek egyes összetevőire külön-külön és az egészére is egyaránt alkalmazható. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy

a gáznyomás csak a térfogategységben található anyagmennyiségtől függ, és független az anyagi minőségtől.

Ez a következő összefüggést jelenti:

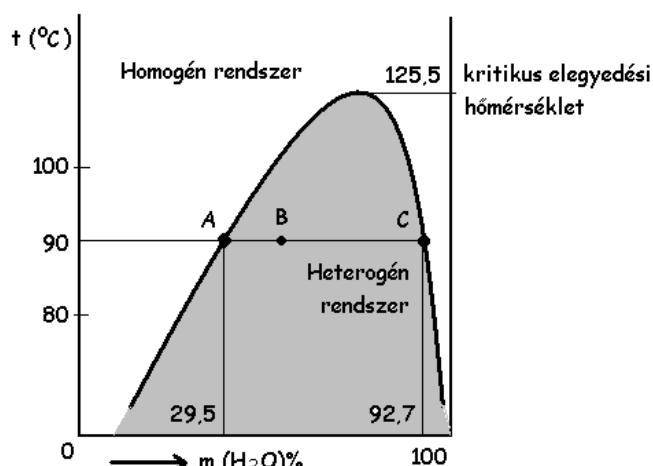
$$p_i = x_i \cdot p_{\text{össz}} = \frac{\%(n/n)}{100} \cdot p_{\text{össz}}$$

Bár az egyenletben mólszázalék szerepel, a gázokat pedig térfogatszázalékkal szoktuk jellemezni, az összefüggés könnyen alkalmazható annak ismeretében, hogy a gázelegyek esetében **a mólszázalékos és a térfogatszázalékos összetétel megegyezik**.

A tökéletes gázok elegyeinek **átlagos moláris tömegét** megkapjuk, ha az egyes összetevőkre képzett móltört és moláris tömeg szorzatokat összegezzük.

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_k M_k$$

## II.2.4 Folyadék-folyadék elegyek



II.18. ábra  
Folyadékok kölcsönös oldhatósága

A folyadékok kölcsönös oldhatósága sokszor korlátlan, tehát belőlük bármilyen összetételű folyadékelegyet készíthetünk (például etil-alkohol és víz, benzol és toluol stb.). Ismerünk azonban olyan folyadékpárokat is, amelyek egymásban korlátozottan oldódnak, adott hőmérsékleten meghatározott összetételű telített oldat állítható elő belőlük. Ez a helyzet például a n-butil-alkohol és a víz esetében.

Reális folyadékelegyek általában hőfejlődés és térfogatcsökkenés közben alakulnak ki (például víz és etil-alkohol, víz és kénsav stb.).

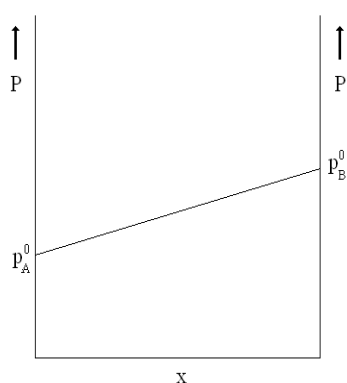
A II.18. ábrán látható, hogy az n-butanol-víz elegyben 29,5 % (m/m)-ig növelve a víz mennyiségét, 90 °C-on az addig homogén rendszer kétfázisúvá válik, majd elérve a 92,7 % (m/m)-ot ismét homogénné válik. Az A pontig az n-butanol oldódását nézzük vízben, 92,7 % (m/m) felett pedig a víz oldódását követjük az n-butanolban. Az A és C értékek között az oldhatósági viszonyok miatt kétfázisú a rendszer.

### II.2.4.1 A folyadékelegyek gőznyomása

Vannak olyan sajátságok, amelyek mind a tiszta folyadékokra, mind a folyadékelegyekre egyaránt érvényesek. Ilyen elsősorban a párolgás jelensége. Elegyek esetén a gőznyomás az anyagi minőségen és a hőmérsékleten kívül a folyadékelegyet összetételétől is függ. Egy adott komponens a folyadékelegyben „felhígul”, tehát időegység alatt kevesebb molekula jut a gőztérbe, mint tiszta állapotban. Ezért a komponens telített gőznyomása, az ún. parciális tenzió mindig kisebb, mint a tiszta állapothoz tartozó tenzió ugyanazon a hőmérsékleten.

Ideális folyadékelegyben a parciális tenzió a tiszta folyadék tenziójához képest a folyadékállapothoz tartozó móltört arányában csökken.

Ezt a megállapítást **Raoult általános tenziótörvényének** nevezzük.



II.19. ábra  
A nyomás változása a móltört függvényében

A és B komponensekből álló folyadékelegy felett a  $p_A$  és  $p_B$  parciális tenziók:

$$p_A = x_A p_A^0 \quad \text{és} \quad p_B = x_B p_B^0$$

ha a komponensek móltörtjeit  $x_A$ -val és  $x_B$ -vel, a tiszta állapotú komponensek tenzióit  $p_A^0$ -lal és  $p_B^0$ -lal jelöljük.

A folyadékelegy felett az össznyomást (a gázelegyekhez hasonlóan) a parciális tenziók összegzésével kapjuk:

$$P = p_A + p_B = x_A p_A^0 + x_B p_B^0$$

Figyelembe véve az  $x_A + x_B = 1$  összefüggést és elvégezve az átalakítást a következő összefüggést kapjuk:

$$P = p_B^0 + x_A \cdot (p_A^0 - p_B^0)$$

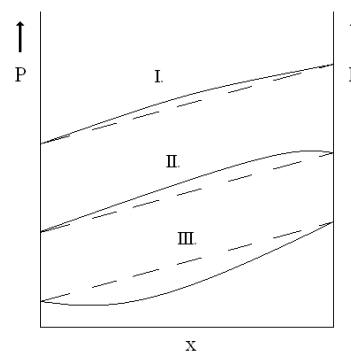
Jelentése: ideális folyadékelegy felett az össznyomás lineárisan változik a móltörttel.

A reális folyadékelegyek nem követik az általános tenziótörvényt. Kétirányú eltérés figyelhető meg.

- Ha a különböző molekulák közötti kölcsönhatás kisebb, mint az azonos molekulák közötti, akkor a parciális tenziók nagyobbak az általános tenziótörvény által meghatározhatónál. Az össznyomás ebben az esetben az összetételnek nem lineáris függvénye; a tenziógörbének maximuma is lehetséges. Ilyen tulajdonságú az etil-alkohol és a víz elegye: az etil-alkoholban eredetileg megtalálható asszociátumok hígítás során felbomlanak, tehát könnyebben párolognak.
- Ha a különböző molekulák közötti kölcsönhatás nagyobb, mint az azonos molekulák közötti, akkor a parciális tenziók kisebbek, mint a számíthatók; a tenziógörbének minimuma is lehetséges. Ez fordul elő a kloroform–aceton folyadékelegy esetén.

A tenziógörbék alapján a reális folyadékelegyeknek három csoportját különböztetjük meg:

- A tenziógörbe eltér az ideális egyenestől, de nincs maximuma vagy minimuma (I. görbe)
- A tenziógörbe maximummal rendelkezik (II. görbe). Ez azt jelenti, hogy az ahhoz tartozó összetételű elegy tenziója nagyobb, mint bármelyik tiszta komponensé.
- A tenziógörbének minimuma van (III. görbe). Az ahhoz tartozó összetételű elegy tenziója a kisebb tenziójú alkotóénál is kisebb.



II.20. ábra  
Reális elegyek tenziógörbéje

#### II.2.4.2 Konovalov törvényei

A tenziógörbék esetében azt vizsgáltuk, hogy a folyadékelegy összetételével hogyan változik az össztenzió. Gyakorlati szempontból (például desztilláció során) azt is tudnunk kell, hogy

- milyen összefüggés van a folyadékelegy és a gőzelegy összetétele között, valamint
- a gőzelegy összetételével hogyan változik az össztenzió.

A folyadék- és a gőzelegy összetétele **Konovalov I. törvénye** értelmében nem egyezik meg:

a gőzelegy az illékonyabb összetevőből többet tartalmaz, mint a vele egyen-súlyban levő folyadékelegy.

A reális folyadékelegyek II. és III. típusai (maximummal és minimummal rendelkező görbék) esetén megfigyelhetjük, hogy egy olyan összetétele mindegyiknek létezik, amelyben a gőz- és a folyadékelegy összetétele megegyezik. Az ilyen összetételű folyadékelegyeket **azeotrópos elegyeknek** nevezzük. Ezekre vonatkozik **Konovalov II. törvénye**:

Az azeotrópos összetételű folyadékelegyek változatlan összetétellel párolognak.

A folyadékelegyek – a tiszta folyadékokhoz hasonlóan – azon a hőmérsékleten forrnak, amelyen a felettük lévő telített gőznyomás eléri a külső nyomás értékét.

A gyakorlat szempontjából jelentősek az ún. **forráspont-diagramok**. Ezekhez annak figyelembevételével juthatunk, hogy a kisebb tenzióhoz magasabb forráspont tartozik. Az ábrázo-



lásban az egyik görbe a folyadékelegy forráspontjának változását mutatja a folyadékelegy összetételének függvényében. Emiatt **forráspontgörbének** nevezzük. Az ábrázolás másik görbéje pedig felvilágosítást ad arról, hogy az adott forrásponton milyen a gőz összetétele, vagyis adott összetételű gőz milyen hőmérsékleten kezd cseppfolyósodni. Ezért ezt a görbét **harmatpontgörbének** nevezzük. A harmatpontgörbe mindig a forráspontgörbe felett helyezkedik el.

### II.2.4.3 A folyadékelegyek elválasztása desztillációval

A desztilláció műveletét felhasználhatjuk

- a) folyadékok tisztítására és
- b) folyadékelegyek komponenseinek szétválasztására (frakcionálásra).

A folyadékelegyek szétválasztásának alapja a komponensek forráspontjainak különbsége. Az elválasztás igazi alapja viszont az, hogy a folyadék- és a gőzelegy összetétele különböző. A gőzelegy az illékonyabb komponensben, a folyadékelegy pedig a kevésbé illékony komponensben lesz gazdagabb. Ez a különbség a desztilláció során pedig mind jelentősebb lesz.

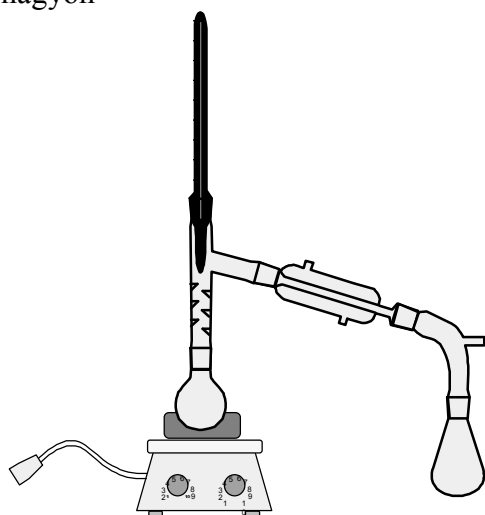
A szétválasztás mindig lehetséges, de az

- a) vagy tökéletes és mennyiségében teljes,
- b) vagy teljes, mennyiségében azonban részleges.

Ez azt jelenti, ha például 50-50 kg-ot tartalmaz az egyes komponensekből, akkor

- az a) esetben 50 kg-ot kapunk az elválasztás végén az egyik és 50 kg-ot a másik összetevőből;
- a b) esetben például 10 kg tiszta komponenst kapunk és 90 kg azeotróp elegyet.

Egyszeri desztillációval a folyadékelegyeket komponenseikre nem lehet szétválasztani. Az elválasztás hatásosságának növelésére kezdetben a desztillátumot (a desztillálás terméke), illetve a desztillációs maradékot ismételt lepárlásnak vetették alá. Ezzel a művelettel a hozam és a termékek tisztasága nagyobb lett, de az ismételt műveletek miatt a költségek nagyon



II.21. ábra  
Egyszerű desztillációs berendezés

megnövekedtek. A forralás és a kondenzálás ismételt alkalmazásával a komponensek egymással teljesen elválaszthatók. Ezt az eljárást **frakcionált desztillációnak** nevezzük. A forráspontokban mutatkozó különbség határozza meg a lepárlás lépéseinek a számát.

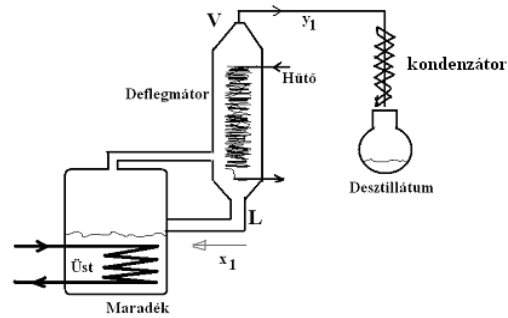
Tiszta komponensek előállítására az iparban többfokozatú lepárlást alkalmaznak. Ezt megvalósíthatjuk úgy, hogy a lepárló üstöket lépcsőzetesen egymás fölé helyezzük. A koncentrációkat úgy választjuk meg, hogy a lentebbi üstökből felszálló gőzök hőmérséklete magasabb legyen, mint az üst feletti üstben található folyadékelegy forráspontja. Ennek eredményeként a hűtőfelületet jelentő fűtőkigyókba vezetett gőzök a folyadékelegyeket forrásba hozzák. Közben a gőzök lecsapódnak és gyűjtőkben felfoghatók.

Azt a folyamatot, amelynek során a folyadékelegyekből eltávozó gőzök egy részét hűtőfelülettel cseppfolyósítjuk, **deflegmálásnak** nevezzük. Azt a hűtőt, a-

mellyel a deflegmálást végezzük, deflegmátornak hívjuk.

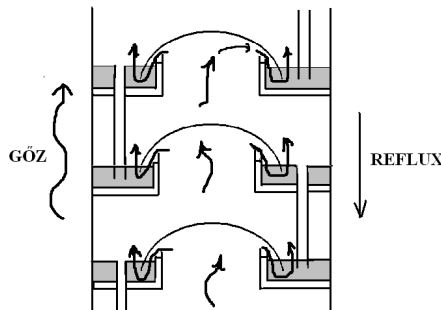
Ha az üstöket nem lépcsőzetesen, hanem egymás felett helyezzük el és gondoskodunk arról,

- a) hogy a gőz a folyadékba áramoljon és
- b) hogy a folyadék visszavezethető legyen, akkor a **szakaszos rektifikálás** elvét valósítjuk meg.



II.22. ábra  
Deflegmálás

Azt a folyamatot, amellyel ugyanazt a folyadékmennyiséget többször egymás után elpárologtatjuk, a felfelé haladó gőzök egy részét a visszafolyó folyadék réteggel cseppfolyósítjuk úgy, hogy az a folyadékból az alacsonyabb forráspontú komponenst felszabadítja, **rektifikálás**nak nevezzük.



II.23. ábra

Buboréksapkás rektifikáló oszlop részlete

A rektifikálás a deflegmálást és az ismételt desztillációt egyesítő művelet, amelyet rektifikáló oszlopokban végeznek. Ezeknek az elválasztási hatásfokát a **tányérszámmal** adjuk meg. Ez a szám kifejezi, hogy hány ideálisan működő tányérnak kell az oszlopban lennie ahhoz, hogy a kívánt szétválasztás megvalósuljon. Minél nagyobb a tányérszám, annál hatékonyabb a szétválasztás.

A desztillációs kolonna segítségével többkomponensű folyadékelegyet is szétválaszthatunk: a fejtermék a legalacsonyabb forráspontú összetevő, az oszlopon lefelé haladva mind magasabb forráspontú komponensek vezethetők el. A frakciók kémiaiilag nem mindig egységes anyagok, hanem egymáshoz közeli, adott hőmérséklet-tartományba eső forráspontú folyadékok elegye (pl. a kőolaj desztillációja esetén a benzín, a petróleum stb.).

Vannak olyan folyadékok, illetve folyadékelegyek, amelyek légköri nyomású forráspontjukon bomlanak. Ezért ezeket csak **kíméletes desztillációval** lehet tisztítani, illetve komponenseikre szétválasztani. Egyik ilyen lehetőség a **vákuumdesztilláció**, amelynek során a kolonnákat csökkentett nyomáson működtetik, s így a folyadék a normális forráspontnál lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten kezd forni. Például a *sztírol forráspontján polimerizálódik*.

Egy másik módszer a **vízgőzdesztilláció**. Ezt vízzel nem elegyedő folyadékok esetében alkalmazzuk. Ennél a módszernél a folyadékok azon tulajdonságát hasznosítjuk, hogy keverékeik feletti gőznyomásuk ugyanakkora, mint tiszta állapotban. Ezért az összes gőznyomást az alkotók tiszta állapotához tartozó tenzióinak összegeként kapjuk meg. A keverék akkor forr, ha az összes gőznyomás megegyezik a külső nyomással: tehát a keverék forráspontja alacsonyabb, mint bármelyik tiszta komponensé, és mindaddig állandó, míg valamelyik komponens el nem párolog. Így a viszonylag nagy moláris tömegű szerves folyadékok vízzel gazdaságosan desztillálhatók, a kondenzátumban a két anyag önként elválik egymástól. A művelet nagy előnye, hogy egyszerűbb eszközökkel megvalósítható, mint a vákuumdesztilláció, de energiaszükséglete nagy.

## II.2.5 Gázok oldódása folyadékokban

A gázok oldódását folyadékokban általában **abszorpciónak** nevezzük. Az oldódás korlátolt, mértéke a gázok nagy többségénél kis értékű. Az oldhatóság **Henry törvénye** értelmében a gáznak az oldat feletti  $p$  nyomásától függ:

$$c = K \cdot p$$

Az összefüggésben a  $K$  állandót oldhatósági vagy **abszorpciós együtthatónak** nevezzük. Értéke az oldószer és az oldandó gáz anyagi minőségétől függ. **Dalton** kísérletileg bebizonyította, hogy *gázelegyekben az adott komponens oldhatósága független a többi jelenlevőtől*, értéke ugyanannyi, mintha egyedül lenne jelen a gáztérben:

a tökéletes gázok oldhatósága a gáz oldat feletti parciális nyomásával arányos.

Ez utóbbi megállapítást **Henry-Dalton-törvénynek** nevezzük.

Az abszorpció egyensúlyra vezető folyamat. A gáz koncentrációja mindaddig növekszik a folyamatban, amíg időegység alatt ugyanannyi gázmolekula nem lép az oldatba a gáztérből, mint amennyi az oldatból a gázfázisba. Ha ez bekövetkezik, akkor elértük a telítettséget, az oldhatóságnak megfelelő koncentrációt. A Henry-Dalton-törvény csak ideális gázok esetén érvényes. A reális gázok ezt nem követik: az oldhatóság nem arányos a gáz parciális nyomásával, hanem annál jóval nagyobb. Ez annak tulajdonítható, hogy a fizikai oldódás mellett az oldhatóságot növelő kémiai kölcsönhatás is létrejön az oldott gáz molekulái és az oldószer részecskéi között (pl. víz oldószer esetén a kén-dioxidból kénessav, a szén-dioxidból szénsav keletkezik). **Mindegyik gáz oldhatósága csökken a hőmérséklet emelésével**, ami azt jelenti, hogy kellő magas hőmérsékleten az oldhatóság nullává válhat, a gáz a folyadékból kiűzhető. Ez a kérdés gyakorlati szempontból rendkívül jelentős, mert a gázok nagy többsége forralással az oldatból maradéktalanul eltávolítható (pl. az oxigén, a nitrogén, a hidrogén, az ammónia, a szén-dioxid stb. gázok a vízből). Nem az a lényeges, hogy tökéletes-e a gáz vagy nem, és az sem, hogy a gáz és a folyadék molekulái között létrejött-e kémiai kölcsönhatás. Például a HCl-gáz forralással nem távolítható el teljes egészében vizes oldatból, a CO<sub>2</sub> pedig igen. Ennek oka, hogy a HCl-gáz esetében azeotróp összetétel fog kialakulni a párolgás következtében. Általánosítva azt mondhatjuk, hogy egy gáz akkor űzhető ki forralással a folyadékból, ha az oldat össztenziója (az oldószer adott hőmérsékletre tartozó tenziójának és a gáz parciális nyomásának összege) az összetétellel egyenletesen változik, a görbének sem maximuma, sem minimuma nincs.

Az abszorpció jelensége gyakorlati szempontból igen fontos. Például a HCl-szintézis során keletkező gázt hideg vízben hőszigetelt körülmények között (adiabatikus) nyeletik el. Ha ugyanis nem szigetelnék a rendszert, akkor a gáz oldódása során felszabaduló hőmennyiség hatására az oldat hőmérséklete emelkedne, tehát a gáz oldhatósága csökkenne.

## II.2.6 Szilárd anyagok oldódása folyadékokban

Ha a mindennapi életben oldatról hallunk, általában szilárd anyagok oldataira gondolunk. Pedig az oldat-fogalom sokkal általánosabb. A szilárd testek oldódása folyadékokban a szilárd testek szublimációjához hasonló jelenség: ahogyan a gőzérbe jutó molekulák igyekeznek a rendelkezésre álló teret egyenletesen kitölteni, úgy az oldatba jutó szilárd test részecskéi az oldat teljes térfogatában oszlanak el. A jelenségek abban is hasonlítanak, hogy a telített gőznyomás, valamint a telített oldat kialakulásakor létrejövő egyensúly dinamikus jellegű.

Ezen egyensúlyhoz tartozó koncentrációt nevezzük **oldhatóságnak**. A két jelenség között lényeges különbség a kiváltó okban van: a szublimáció energiaszükségletét csak a termikus mozgás energiája fedezi, az oldódás során ehhez az oldandó anyag és az oldószer részecskéi közötti kölcsönhatás is hozzájárul. Ez rendszerint fizikai jellegű, **szolvatációnak** (vizes oldatok esetén **hidratációnak**) nevezzük és energia-felszabadulással jár (exoterm hőszínezetű). Ez az oka annak, hogy

- az oldhatóság adott oldószerben lényegesen nagyobb is lehet, mint a szublimációs nyomás azonos hőmérsékleten,
- az oldódás folyamata végeredményben exoterm is lehet.

A szolvatáció (hidratáció) eredményeként oldatba jutó szilárd test részecskéit az oldószer molekulái körbeveszik és **szolvát- (illetve hidrát) –burkot** alakítanak ki.

Az oldási entalpia (régebben: oldáshő) két, egymással ellentétes értelmű energiából tevődik össze:

- a kristályrács megbontásához szükséges és
- a szolvatáció során felszabaduló hőből (energiából).

$E_{\text{rács}}$ (+)	Ha		$E_{\text{szolvatáció}}$ (-)	akkor a $\Delta H_o$	
	<	>		negatív	pozitív
	>			értéke nulla	
	=			nincs oldódás	
	>>				

II.24. táblázat

Az oldási entalpia függése a rács- és a szolvatációs energiáktól

A két hőmennyiség viszonylagos nagyságától függően a reális oldatok képződését hőfelszabadulás vagy -elnyelés kíséri. A hőváltozást **moláris oldási entalpiának** (régebben: moláris oldáshő) nevezzük, amely 1 mol szilárd test feloldásakor állandó hőmérsékleten a környezetből felvett vagy a környezetnek átadott hővel egyezik meg. Mértékegysége az 1 J/mol (1 N·m/mol).

A szilárd testek oldhatósága folyadékokban szinte mindig korlátolt és nagymértékben függ **az oldószer és oldandó anyag minőségétől**. Állandó hőmérsékleten és nyomáson a telített oldat koncentrációja adott oldószerben állandó érték, független a szilárd anyag mennyiségétől és fizikai állapotától. A szilárd test mennyisége és szemcsemérete az oldandó anyag és az oldószer érintkezési határfelületét, így **az oldódás sebességét** határozza meg.

**Idegen anyagok** jelenlétében csak akkor változik az oldhatóság, ha az az oldott anyag vagy az oldószer részecskéivel erős kölcsönhatásba lép. Így ha az idegen anyag az oldott anyaggal lép kölcsönhatásba, akkor az oldhatóság növekszik, amennyiben az idegen anyag az oldószerrel lép kölcsönhatásba, akkor az oldhatóság csökken. A szilárd testek oldhatósága mindig függ a **hőmérséklettől**. Az oldhatóság növekedhet és csökkenhet is a hőmérséklet emelésével, illetve az oldhatóság változása a különböző szilárd testek esetén nem azonos mértékű. A szilárd testek oldása során a térfogat alig változik, ezért **az oldhatóság a külső nyomástól** gyakorlatilag **független**.

## II.2.7 Megoszlás két oldószer között

Vizsgáljuk azt az esetet, amikor valamely anyag két, egymással nem elegyedő folyadékban egyidejűleg oldódik. Például ha a jód vizes oldatát kloroformmal rázzuk össze, akkor a jód mindaddig oldódik a kloroformban, amíg az ún. **megoszlási egyensúly** be nem áll. Ebben a dinamikus egyensúlyi állapotban

a két oldószerben mért koncentrációk hányadosa adott hőmérsékleten állandó, és független a koncentrációk abszolút értékétől.

Ezt a megállapítást **Nernst-féle megoszlási törvénynek** nevezzük. Ha  $c_1$  az egyik,  $c_2$  pedig a másik oldószerben mért koncentrációkat jelenti, akkor

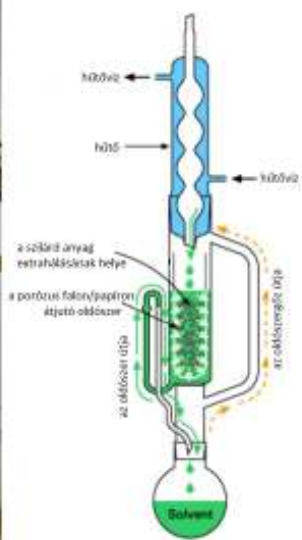
$$\frac{c_1}{c_2} = K.$$

A  $K$  állandót **megoszlási hányadosnak** nevezzük. Értéke kizárólag a hőmérséklettől és az alkalmazott anyag minőségétől függ, független az oldott anyag minőségétől (mértékegység nélküli viszonyszám).

A megoszlási törvény csak híg oldatokban és akkor érvényes, ha az oldott anyag molekuláris állapota mindkét oldószerben ugyanaz; sem disszociáció, sem asszociáció nem következik be. A megoszlási törvény gyakorlati szempontból jelentős összefüggés, mert ez játszik szerepet az **extrakciókban**. Nagy térfogatú oldatban található hatóanyagot úgy töményíthetünk, hogy azt egy olyan oldószer kis térfogatával rázzuk össze (extrahálás), amely az előbbi oldószerrel nem elegyedik, és benne a hatóanyag jobban oldódik. A megoszlási hányados nagysága által meghatározott számú „kirázással” a hatóanyag gyakorlatilag teljes egészében kinyerhető. Ezt az eljárást a vegyiparban nemcsak értékes anyagok (főleg szerves vegyületek, például gyógyszerek) kinyerésére alkalmazzuk, hanem szennyeződések eltávolítására is.

Az extrakciós műveletek két nagy csoportra oszthatók:

1. szilárd–folyadék és
2. folyadék–folyadék extrakciókra.



A **szilárd–folyadék extrakció** során a szilárd anyag egy vagy több komponensét kioldással folyadékfázisba visszük át. Az elválasztás után kapott oldatot más műveletekkel (például bepárlással, desztillálással stb.) választjuk szét komponenseire. Az extrakciós művelet időtartamát a szilárd test szemcsenagysága, a hőmérséklet és az oldószer anyagi tulajdonsága, mennyisége, valamint áramlási sebessége határozza meg. Ezt a kioldásos műveletet alkalmazzuk a cukor- és a növényolaj-gyártásban, szervesetlen sók előállításakor stb.

II.25. ábra

Soxhlet-extraktor szilárd-folyadék extrakció kivitelezésére

A **folyadék–folyadék extrakciót** folyadékrendszerek szétválasztására alkalmazhatjuk, ha az oldat összetevői nem illékonyak, az oldat híg, és a komponensek hőérzékenysége miatt szétválasztásukra például a desztillálás nem alkalmazható. Az extrakciónak ez a fajtája alkalmazható híg oldatok töményítésére, növényolajok finomítására, antibiotikum-gyártásra stb. A megoszlási törvény az alapja a **megoszlásos kromatográfiának**, amely ionok és vegyületek elválasztására és egymás melletti meghatározására alkalmas analitikai módszer.

## II.2.8 A híg oldatok jellemzői és törvényei

Az oldatok az elegyek egyik csoportját alkotják: bennük az egyik alkotó mennyisége rendszerint nagyobb a többinél. Amennyiben az egyik összetevő móltörtje 0,01, vagy annál kisebb, akkor az oldatot **hígnak** nevezzük. Ezt a komponenst **oldott anyagnak**, a (leggyakrabban) többségi összetevőt pedig **oldószernek** nevezzük. **A híg oldatok az oldószer viselkedésére nézve mindig ideálisak**, mert további hígítással (az oldószer mennyiségének növelésével) sem térfogat-, sem energiaváltozás nem következik be. A hígítással ugyanis csak azoknak az oldószer-molekuláknak a számát növeljük, amelyek a szolvátburok kialakításában nem vesznek részt. **Az oldott anyag viselkedésére azonban a híg oldatok nem** szükség-szerűen **ideálisak**, mert újabb oldandó anyag hozzáadásakor új szolvátburok képződésével, így energia- vagy térfogatváltozással is számolni kell. A híg oldatok viselkedése aránylag egyszerű összefüggésekkel írható le. Mennyiségi megállapításokat először **Raoult** és **van't Hoff** tettek.

Megállapították, hogy

a híg oldatok sajátságai egyenes arányban változnak a feloldott anyag részecskéinek számával, azaz annak koncentrációjával.

Emiatt lehetőség kínálkozik olyan anyagok moláris tömegének meghatározására, amelyek hőérzékenyek, és mert ezek moláris tömegének meghatározása más módszerrel nem valósítható meg. A híg oldatok sajátságainak vizsgálata alkalmas koncentrációk számítására, valamint felvilágosítást nyújtanak az oldott anyag molekuláris állapotára vonatkozóan is. Hátrányuk, hogy csak híg oldatok esetén alkalmazhatók a felírásra kerülő formájukban, azoknál is csak akkor, ha az oldott anyag nem disszociálódik vagy nem asszociálódik.

A híg oldatokra érvényes összefüggések:

- *a relatív gőznyomáscsökkenés,*
- *a forráspont-emelkedés,*
- *a fagyáspontcsökkenés és*
- *az ozmózis*

jelenségeivel kapcsolatosak.

### II.2.8.1 A relatív gőznyomáscsökkenés törvénye

A híg oldatok egyik legjellegzetesebb tulajdonsága, hogy *az oldat feletti gőznyomás kisebb, mint a tiszta oldószer tenziója*. Ha az oldott anyag nem illékony, akkor a gőztér nyomását csak az oldószer molekulái alakítják ki. A gőznyomáscsökkenés konkrét bizonyítéka annak, hogy az oldott anyag és az oldószer molekulái között kölcsönhatás alakult ki. Ennek következtében az oldószer molekuláinak az oldat koncentrációjától függő kisebb-nagyobb része a párolgás dinamikus egyensúlyra vezető folyamatában nem vehet részt. Így adott hőmérsékleten a gőz- és folyadékfázis közötti egyensúly kisebb gőznyomáson áll be. A híg oldatokban az oldott anyag anyagmennyisége az oldószeré mellett elhanyagolható. A következő összefüggés adható meg:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n}{n_0}$$

Az összefüggésben a  $p$  az oldószer gőznyomása az oldat felett ( $p = x_0 \cdot p^0$ , ahol  $x_0$  az oldószer móltörtje),  $p^0$  az oldószer gőznyomása a tiszta oldószer felett,  $n$  az oldott anyag anyagmennyisége,  $n_0$  pedig az oldószer anyagmennyisége. Az összefüggést a  $p^0 - p = \Delta p$  reláció ismeretében átalakíthatjuk:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{n}{n_0}$$

Ezt az összefüggést a **gőznyomáscsökkenés törvényének** nevezzük. Ennek értelmében

a viszonylagos tenziócsökkenés az oldott anyag és az oldószer anyagmennyiségeinek hányadosával egyenlő.

A törvény, az  $n = m/M$  és az  $n_0 = m_0/M_0$  összefüggések felhasználásával és megfelelő átalakítással, lehetőséget teremt az anyag moláris tömegének meghatározására:

$$M = \frac{m \cdot M_0 \cdot p^0}{m_0 \cdot \Delta p}$$

A gőznyomásmérés azonban nehézkes, így ezt a módszert ritkán alkalmazzuk.

A gőznyomáscsökkenéssel magyarázható egyes szilárd testek elfolyósodása a levegőn. Ezek az anyagok vízben nagyon jól oldhatók, ezért a levegő páratartalmának egy része felületükön lecsapódik, és ott vékony rétegben oldatot képez. Mivel a keletkezett oldathoz tartozó gőznyomás kisebb, mint a levegőben található vízgőz parciális nyomása, további gőz csapódik le. Ez a szilárd test folyamatos oldásához vezet. A jelenség mindaddig folytatódik, amíg az oldathoz tartozó gőznyomás a vízgőz parciális nyomásával egyenlő nem lesz.

A **nedvszívó (higroszkópos)** szilárd anyagok (NaOH, KOH, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> stb.) közül egyik legismertebb a kalcium-klorid. E tulajdonsága miatt használják exszikkátorokban szárítóanyagként.

### II.2.8.2 A forráspont-emelkedés törvénye

Egy oldat forráspontja mindig magasabb, mint a tiszta oldószeré. Raoult felismerte, hogy a **forráspont-emelkedés nagysága az oldat térfogategységében oldott részecskék számával** (az oldat koncentrációjával) **arányos**. A forráspont-emelkedés meghatározására a következő összefüggés alkalmas:

$$\Delta T_{fp} = m \cdot \Delta T_m$$

Az összefüggésben a  $\Delta T_{fp}$  a forráspont-emelkedés mértékét, az  $m$  az oldat molalitását, a  $\Delta T_m$  pedig a **molális forráspont-emelkedést** jelöli. Ez utóbbi értéke az oldószerre jellemző adat. (Például a vízé 0,52 kg·K/mol, a benzolé 2,64 kg·K/mol.)

Ha ismerjük a molalitás megadásához szükséges képletet:

$$m = \frac{1000 \cdot m_{oa}}{m_{osz} \cdot M_{oa}}$$

és azt behelyettesítjük az előbbi összefüggésbe, akkor a következő összefüggéshez jutunk:

$$\Delta T_{fp} = \frac{1000 \cdot m_{oa}}{m_{osz} \cdot M_{oa}} \cdot \Delta T_m$$

Ez utóbbi egyenlet alkalmas az oldott anyag moláris tömegének meghatározására.

### II.2.8.3 A fagyáspontcsökkenés törvénye

Az oldat fagyáspontja mindig alacsonyabb, mint a tiszta oldószeré. A fagyáspontcsökkenésre ugyanolyan összefüggések érvényesek, mint a forráspont-emelkedésre:

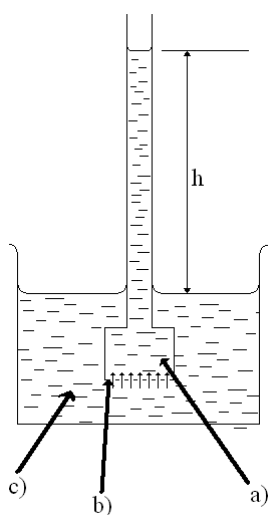
$$\Delta T_{op} = m \cdot \Delta T_m$$

$$\Delta T_{op} = \frac{1000 \cdot m_{oa}}{m_{osz} \cdot M_{oa}} \cdot \Delta T_m$$

Az összefüggésben a  $\Delta T_{op}$  a fagyáspontcsökkenés mértékét, a  $\Delta T_m$  pedig a **molális fagyáspontcsökkenést** jelöli. Ez utóbbi értéke az oldószerre jellemző adat. (Például a vízé  $1,86 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$ , a szén-tetrakloridé  $29,8 \text{ kg} \cdot \text{K/mol}$ .)

A molális forráspont-emelkedés, illetve fagyáspontcsökkenés értékeit összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy az utóbbiak a nagyobbak. Ez gyakorlati szempontból azért jelentős, mert a fagyáspontcsökkenést mérő eszközök ugyanazon összetételű oldatok esetén nagyobb hőmérséklet-különbségek mérése miatt pontosabb eredményeket adnak.

### II.2.8.4 A híg oldatok ozmózisnyomása



II.26. ábra  
Az ozmózisnyomás  
modellezése

A II.26. ábra egy kísérleti berendezést mutat be, mely külső edénye eredetileg vizet (c), a féligáteresztő hártáival (b) elzárt belső része pedig telített vizes cukoroldatot (a) tartalmazott. A rendszer instabilis: a hártá két oldalán a két folyadék részlet között koncentráció-különbség van. Ezért olyan irányú folyamatnak kell megindulnia, amely ezt a különbséget igyekszik megszüntetni.

Erre két lehetőség kínálkozik:

1. cukormolekulák mennek át a vízbe, és
2. vízmolekulák diffundálnak az oldatba.

Az 1. lehetőséget kizárjuk, ha az alkalmazott hártá **féligáteresztő**, vagyis olyan szerkezetű, hogy rajta csak a kisebb oldószer-molekulák juthatnak át. A 2. lehetőség eredményeként az oldat állandóan hígul, így a térfogat növekszik.

Ez a jelenség akkor is végbemegy, ha két különböző koncentrációjú oldatot helyezünk el a hártá két oldalán.

Ezt, az előbbi feltételek esetén mindig bekövetkező jelenséget **ozmózisnak** nevezzük.

**Ozmózisnak** azt az egyoldalú diffúziót nevezzük, amely folyadék oldószerrel készült oldat és az oldószer között fellép, ha azokat egymástól féligáteresztő hártá választja el.

Ez önként végbemenő folyamat: a koncentráció-különbségnek ki kell egyenlítődnie! A hígabb oldatból időegység alatt több oldószer-molekula érkezik a féligáteresztő hártához, mint a töményebb oldatból. A jelenség megindulásakor tehát a beáramlás nagyobb értékű, mint a kiáramlás. A be- és kiáramlás eltérő nagysága miatt a belső edényhez kapcsolódó kapilláris csőben a folyadék emelkedni kezd. Ez a folyadékmennyiség nyomást gyakorol a belső edényben lévő oldatra, ezáltal növeli a kiáramlás nagyságát. Egy adott  $h$  magasságnál a be- és kiáramlás egyenlő nagyságúvá válik, stabilis dinamikus egyensúlyi helyzet alakul ki. Ezt az állapotot **ozmotikus egyensúly**nak nevezzük. Ennek is jellemzője, hogy dinamikus, ezért makroszkopikusan a rendszer állapota tovább nem változik.

Azt a nyomást, amelyet a belső edényben lévő folyadékokra kell gyakorolnunk ahhoz, hogy az ozmotikus egyensúly előálljon, **ozmózisnyomásnak** nevezzük és  $\pi$ -vel jelöljük.

Az ozmózisnyomás mint hidrosztatikai nyomás számítható ki. Ha  $\rho$  az oldat sűrűsége, akkor

$$\pi = \rho \cdot g \cdot h$$

A  $g$  a nehézségi gyorsulás ( $9,8 \text{ m/s}^2$ ).



Híg oldatok esetén az ozmózisnyomásra a gáztörvényekhez hasonló összefüggések érvényesek: az oldott anyag ozmózisnyomása akkora, mint amennyi a gáznyomása lenne, ha az oldat térfogatának megfelelő teret gázállapotban töltené ki. Ezt a megállapítást **van't Hoff-törvénynek** nevezzük. (Az 1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldat ozmózisnyomása szobahőmérsékleten ezért kb. 24 x 0,1 MPa = 2,4 MPa.) A törvény alapján a tökéletes gázok állapot-egyenletéhez hasonló,

$$\pi \cdot V = R \cdot T$$

alakú összefüggés írható fel az ozmózisnyomásra. Az egyenletben V a **hígítást** jelenti: megadja a molnyi feloldott anyagot tartalmazó oldat térfogatát. (Megfelel a gázok moláris térfogatának.) Mértékegysége a m<sup>3</sup>/mol, de a gyakorlatban a dm<sup>3</sup>/mol az elterjedt. A hígítás és a molaritás között egyszerű az összefüggés:

$$V = \frac{1}{c}$$

Az ozmózisnyomás tehát:

$$\pi = c \cdot R \cdot T$$

Ez az egyenlet felhasználható

- koncentráció ismeretében az ozmózisnyomás kiszámítására és
- az ozmózisnyomás mérésével, az oldott anyag tömegének ismeretében annak moláris tömege kiszámítására. (Ritkán alkalmazott moláris tömeg meghatározási módszer, mert az ozmózisnyomás pontos mérése nem egyszerű.)

Az ozmózis jelenségének számos gyakorlati vonatkozása van. Különösen az élő szervezetekben jelentős, mivel a sejtek falai, hártyái féligáteresztő tulajdonságúak.

Az egyenlő ozmózisnyomású oldatokat **izotóniás oldatoknak** nevezzük. (A 0,9 %-os NaCl-oldat a vérplazmával izotóniás.) Az oldatok lehetnek **hiper-** és **hipotóniásak** attól függően, hogy a környező oldat nagyobb vagy kisebb ozmózisnyomású-e, mint a vizsgált oldat.

Összehasonlítást tehetünk az ozmózis és az oldott anyag két, egymással nem elegyedő oldószer közötti megoszlása között. A két jelenség annyiban hasonlít egymáshoz, hogy

- kezdetben a rendszer nincs stabilis dinamikus egyensúlyban;
- mindegyikben „hártya” választja el a két oldatot egymástól (az ozmózis esetén ez mesterséges, a másikon pedig természetes).

A két jelenség között lényeges különbség, hogy

- ozmózis során az oldószer,
- megoszlás során az oldott anyag molekuláinak mozgása igyekszik a stabilis dinamikus egyensúlyi helyzetet létrehozni.

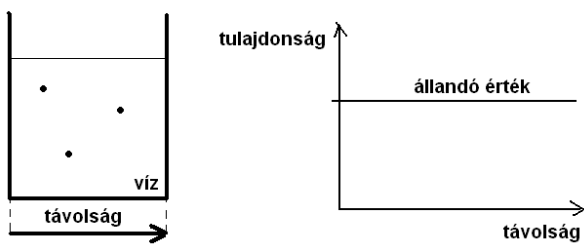
## II.3 Heterogén rendszerek

**Rendszereknek** nevezzük a természet azon részét, melyet vizsgálunk, és a környezetétől elkülönítünk; a **környezetnek** nevezünk mindent ami a rendszeren kívül van. A rendszer és környezet anyag és energia átmenet szempontjából lehet:

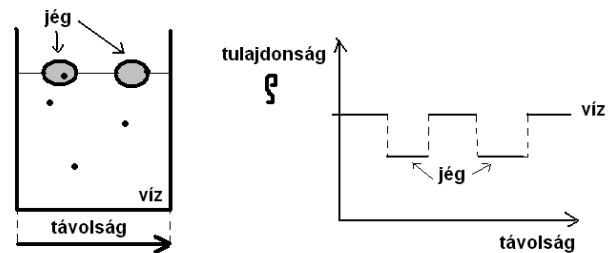
	anyagátmenet	energiaátmenet
<b>Nyitott rendszer</b>	van	van
<b>Zárt rendszer</b>	nincs	van
<b>Elszigetelt rendszer</b>	nincs	nincs

II.27. táblázat  
A rendszerek csoportosítása

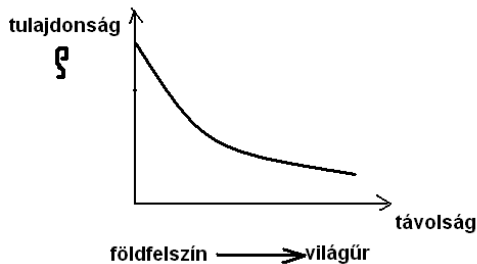
**Homogén** a rendszer, ha bármely tulajdonsága állandó a távolság függvényében, nincs benne határfelület és egyfázisú. **Heterogén** rendszerről pedig akkor beszélünk, ha találhatóak benne fizikai határfelületekkel elválasztott részek, fázisok, a tulajdonságok a határfelületnél ugrászerűen változnak. **Inhomogén rendszer** esetén nincs határfelület, a tulajdonságok a távolsággal változnak, pl. levegő sűrűségének változása a magassággal.



II.28. ábra  
Homogén rendszer



II.29. ábra  
Heterogén rendszer



II.30. ábra  
Inhomogén rendszer

### II.3.1 A fázisok, a komponensek és a szabadsági fokok száma

A heterogén rendszereket alapvetően három mennyiséggel, a fázisok, a komponensek és a szabadsági fokok számával jellemezhetjük.

A heterogén rendszer azonos fizikai és kémiai tulajdonságú, egymástól fizikai határfelületekkel elválasztott tartományait **fázisoknak** nevezzük. A fázisok számát **F**-fel jelöljük. Egy heterogén rendszerben mindig eggyel több fázis van, mint ahány határfelület (egy határfelület két fázist választ el). A fizikai határfelületek, a **fázishatárok** többnyire szabad szemmel jól kivehetők. A fázisok ezért egymástól egyszerű fizikai módszerekkel (szűrés, centrifugálás stb.) el is választhatók.

A fázisok fogalmából következik, hogy

- a rendszer azonos kémiai és fizikai tulajdonságú részei azonos fázist alkotnak (pl. olvadó jégdarabok);

- a különböző fázisok fizikai tulajdonságokban térnek el egymástól, de nem szükségszerű, hogy a kémiai tulajdonság is különböző legyen (pl. víz és jég).

A gáznemű és folyékony anyagokat együttesen **fluid fázisúak**nak nevezzük. Ez a megkülönböztetés arra utal, hogy az ilyen halmazállapotú anyagok könnyen változtatják alakjukat, könnyen folynak. A szilárd és folyékony halmazállapotú anyagokat együttesen **kondenzált fázisúak**nak nevezzük. Ezek sajátosságai – ellentétben a gázokkal – alig változnak a nyomással, és a kémiai átalakulás során térfogatuk rendszerint állandónak tekinthető.

A rendszert alkotó fázisok számának meghatározása egyszerű feladat:

- gázok esetében mindig egy a fázisok száma, mert a gázok egymással korlátlanul elegyednek;
- folyadékok esetében az egymással nem elegyedő, egymástól fázishatárral elváló folyadékok száma adja a fázisok számát;
- szilárd testekből felépített rendszerben mindig a kémiaiilag egységes anyagok száma adja a fázisok számát. Viszont egyetlen kémiaiilag egységes szilárd halmazállapotú anyag is lehet többfázisú: ugyanaz a szilárd test a fizikai körülményektől függően más rácstípussal és rácsmérettel polimorf módosulatokban is előfordulhat.

Az anyagok az egyik fázisból a másikba fázisátalakulással mennek át úgy, hogy közben a kémiai összetétel nem változik meg.

A heterogén rendszerekkel kapcsolatos másik adat a **K**-val jelölt **komponensek száma**, melyen azon kémiaiilag egységes anyagok legkisebb számát értjük, amelyekkel a heterogén rendszer összes fázisa felépíthető úgy, hogy közben a fázisok tömegviszonyai tetszőlegesen változtathatóak legyenek. A komponensek számát úgy kapjuk meg, hogy a heterogén rendszert felépítő valamennyi molekulafaj számából levonjuk az adott körülmények között lehetséges reakciók számát. A komponensek száma is lehet alapja a heterogén rendszerek felosztásának. Így beszélhetünk egy-, két-, három-, ill. többkomponensű heterogén rendszerekről, vagyis  $K = 1, 2, 3, \dots, n$ .

A heterogén rendszerekkel kapcsolatos harmadik adat az **Sz**-szel jelölt **szabadsági fokok száma**, amely azon állapotjelzők együttes száma, amelyek a heterogén rendszer állapotát egyértelműen jellemzik, és adott határok között szabadon változtathatók anélkül, hogy meglévő fázis eltűnne, vagy új fázis keletkezne.

Állapotjelzőként a hőmérséklet, a nyomás és a móltörtben kifejezett koncentráció jöhet számításba.

A szabadsági fokok számától függően

nonvariáns vagy invariáns ( $Sz = 0$ ),

monovariáns vagy univariáns ( $Sz = 1$ ),

bivariáns ( $Sz = 2$ ) és

trivariáns ( $Sz = 3$ ) rendszerekről beszélhetünk.

A heterogén rendszereket jellemző előbb megismert adatok között egyszerű összefüggés állapítható meg:

$$\boxed{Sz + F = K + 2}$$

Ezt az egyenletet a **Gibbs-féle fázistörvénynek** nevezzük.

A rendszerek fázisok és komponensek száma szerinti csoportosításáról az *I.6. táblázatban* már korábban beszéltünk.

### II.3.2 Egykomponensű rendszerek – a víz fázisdiagramja

A fázisdiagram görbéi két fázis egyensúlyát tüntetik fel, a görbék által határolt tartományok egyfázisú rendszerek, két görbe metszéspontja pedig a három fázis egyensúlyának felel meg.

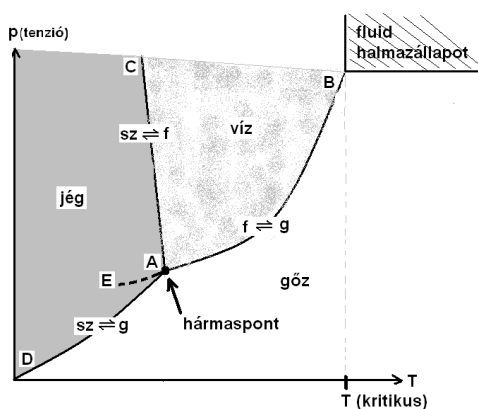
$K = 1$  esetén a Gibbs-féle fázistörvény szerint  $SZ + F = 3$ , vagyis

ha $F = 1$ , akkor $Sz = 2$	ha $F = 2$ , akkor $Sz = 1$	ha $F = 3$ , akkor $Sz = 0$
<b>felülettel</b> adhatók meg	<b>görbével</b> adhatók meg	<b>ponttal</b> adhatók meg
két állapotjelzővel jellemezhető	két fázis van egyensúlyban	maximálisan három fázis lehet egyensúlyban egymással

II.31. táblázat

Egykomponensű heterogén rendszer jellemzése

Az egykomponensű rendszerek legegyszerűbbje egyetlen kémiai anyag különböző halmazállapotainak egyensúlya. Így például a víz a nyomástól és a hőmérséklettől függően különféle halmazállapotokban fordulhat elő. Meghatározott nyomás- és hőmérséklet-értékeken két halmazállapota egyensúlyt tarthat fenn. Megadható olyan egyetlen nyomás- és hőmérséklet-adat, amelyek esetén mindhárom halmazállapotban egyszerre van jelen.



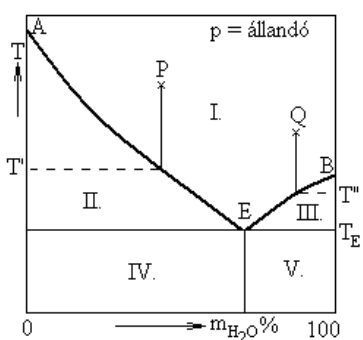
II.32. ábra  
A víz fázisdiagramja

Az AD görbén például a rendszer csak monovariáns, mert bármelyik állapotjelző szabad megválasztásával a másik értéke már meghatározott. Ez bármelyik e-gyensúlyi görbére igaz. Az A-val jelölt ún. **hármaspont**ban a rendszer nonvariáns: jég, víz és gőz tart fenn egyensúlyt. A hármaspont tehát nem általunk választható, hanem meghatározott nyomás- és hőmérséklet-érték tartozik hozzá ( $Sz = 0$ ).

A víz fázisdiagramján figyeljük meg a következőket:

- Az AB tenziógörbe a kritikus hőmérséklettel jellemzett B pontban végződik. E hőmérsékleten eltűnik a különbség a folyadék és a gőze között; magasabb hőmérsékleten a rendszer nem lehet kétfázisú.
- Az AC olvadásgörbe hajlása konkrét bizonyítéka a Le-Chateliér-elvnek.
- A tenziógörbe folytatásaként szaggatottan van meghúzva az AE görbe. Ez a túlhűtött víz tenziógörbéje. Metastabilis állapotot fejez ki, tehát a stabilis egyensúlyi rendszert jelentő AD szublimációs görbe fölött halad. Ebben a metastabilis állapotban is fenn tartható két fázis között egyensúly, a fázistörvény azonban már nem alkalmazható.

### II.3.3 Kétkomponensű rendszerek – vizes sóoldatok fázisdiagramja



II.33. ábra

A II.31. ábrán a nátrium-nitrát és a víz egyensúlyi viszonyait tüntettük fel a T-m diagramban: az abszcisszán a tömegszázalékos összetételt, az ordinátán a hőmérsékletet ábrázoltuk állandó, légköri nyomáson.

Az A hőmérséklet a tiszta vízmentes nátrium-nitrát olvadáspontját (317 °C), az AE görbe a só oldhatósági görbéjét jelenti. A B hőmérséklet a víz fagyáspontját (0 °C), a BE görbe pedig a sóoldat fagyáspontcsökkenését mutatja.

A P ponttal jelölt, adott összetételű és hőmérsékletű rendszer körülményei mellett az oldat telítetlen. Ha ezt hűtjük, akkor

$\text{NaNO}_3$ -oldat fázisdiagramja  $T'$  hőmérsékleten nátrium-nitrát kristályok kezdenek kiválni, az oldat összetétele az  $AE$  görbének megfelelően változik (az oldat vízre nézve töményedik, ezért fagyáspontja csökken). A szilárd nátrium-nitráttal egyensúlyban levő rendszer kétfázisú (a gőzfázist, amelyben levegő is van, nem számítjuk a rendszerhez).

A Gibbs-féle fázistörvény miatt a szabadsági fokok száma kettő: a szilárd nátrium-nitrát és a telített oldat adott határok között szabadon változtatható nyomás- és hőmérséklet-értékeken lehet egyensúlyban.

A fagyáspont az  $AE$  görbe mentén addig csökkenhet, míg az oldat vízre is telítetté válik. Ez az állapot az  $E$  pontnak megfelelő hőmérsékleten ( $T_E = 257,4 \text{ K}$ ) következik be, amelyen az oldat további hőelvonás hatására teljes egészében megfagy. A  $T_E$  hőmérsékletet **eutektikus hőmérsékletnek** nevezzük. A  $T_E$  az a legalacsonyabb hőmérséklet, amelyen két szilárd és egy folyékony fázis az adott nyomáson még egyensúlyban lehet egymással.

Ha a  $Q$  pontnak megfelelő telítetlen oldatból indulunk ki, akkor hasonló jelenséget figyelhetünk meg. A különbség csak annyi, hogy a  $T''$  hőmérsékleten jégkristályok válnak ki. Ezáltal az oldat nátrium-nitrátra töményedik (összetétele balra tolódik el), fagyáspontja pedig a  $BE$  görbe mentén csökken. Az  $E$  pont elérésekor az oldat sóra nézve is telítetté válik, további hőelvonás hatására a jégkristályok mellett a sókristályok is kiválnak. Az együttesen kiváló jég-só kristálykeverék az  $E$  pontnak megfelelő összetételű.

A fagyás eredményeként keletkezett szilárd kristályos anyag összetétele attól függ, hogy milyen a kiindulási telítetlen oldat összetétele:

- ha nem az  $E$  ponthoz tartozó összetételű oldatból indultunk ki, akkor az eutektikumba só- vagy jégkristályok is keverednek;
- ha az eredeti összetétel az  $E$  pontnak megfelelő, akkor a hűtés eredményeként  $T_E$ -nél mikrokristályos eutektikum kristályosodik ki.

Ennek ismeretében magyarázatot kaphatunk a fázisdiagram egyes tartományainak jelentésére is. Az I. megfelel a telítetlen oldat, a II. a sókristályok és a telített oldat, a III. a jégkristályok és a telített oldat, a IV. a sókristályok és az eutektikum és az V. a jégkristályok és az eutektikum együttes jelenlétének. Az  $AEB$  görbe tehát a folyékony fázis, a  $T_E$  hőmérsékletnél meghúzott egyenes pedig a szilárd fázis határgörbéinek felel meg.

A só-víz rendszer alkalmas hűtőkeverékek készítésére. Ha az eutektikum összetételnek megfelelő mennyiségben darált jeget megszóunk, akkor annak hőmérséklete lesüllyed az eutektikus hőmérsékletre. A jég felületi vízrétegében ugyanis a só oldódik, és a keletkezett telített oldat nincs egyensúlyban az alatta levő, eredetileg  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékletű jéggel. Ezért a jég olvadásnak indul, az ahhoz szükséges hőt a környezetből fedezi: az eutektikus hőmérséklet eléréséig hűl le.

## II.4 Kolloid rendszerek

A heterogén rendszereket felépítő fázisokban a fizikai és kémiai tulajdonságok nagymértékben különböznek. A tulajdonságok a fázishatárnál található, több molekula vastagságú ún. *határréteg*ben folytonosan alakulnak át. A határrétegek energiatartalma tehát más, mint a homogén fázis belsejére jellemző energiatartalom. Ezt az energiát *felületi energiának* nevezzük. A heterogén rendszereknek a szubmikroszkopikus (1-500 nm méret között) részecskéket tartalmazó csoportját **kolloid rendszereknek** nevezzük. Ezek tulajdonságai minőségileg különböznek a nagyobb, ún. *mikroszkopikus* vagy *makroszkopikus* részecskéket tartalmazó heterogén rendszerek (emulziók és szuszpenziók), illetve a kisebb, ún. *amikroszkopikus* részecskéket tartalmazó homogén rendszerek (*valódi oldatok*) tulajdonságaitól.

A kolloid rendszerek maximális fajlagos felülettel (egységnyi tömegű anyag felülete) és így maximális felületi energiával rendelkező rendszerek.

Rendszer		Homogén	Kolloid	Heterogén
Tulajdonság				
Elnevezés		valódi oldat	kolloid oldat	szuszpenzió vagy emulzió
A részecskék	mérete	< 1 nm amikroszkopikusak	1 – 500 nm szubmikroszkopikusak	> 500 nm mikroszkopikusak vagy makroszkopikusak
	láthatósága	semmilyen eszközzel	ultramikroszkóppal	mikroszkóppal
	önkéntes ülepedése	nincs	nincs	jól mérhető
	Brown-féle mozgása	nem észlelhető	élénk	nagyon élénk
	atomszáma	$1 - 1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^9$	$> 1 \cdot 10^9$
a szűrőpapír pórusain		átmennek	átmennek	nem mennek át

II.34. táblázat

A kolloid rendszerek helye az anyagi rendszerek között

A kolloid rendszerekre olyan törvényszerűségek érvényesek, melyek sem a homogén, sem a heterogén rendszerekre jellemző törvényekkel nem értelmezhetők. Méret alapján ugyan a homogén és a heterogén rendszerek között foglalnak helyet, de mind a homogén és a kolloid, mind pedig a heterogén és a kolloid rendszerek között vannak átmeneti rendszerek is. A kolloid rendszer megnevezés nem az anyagok jellegzetes fajtáját jelenti, hanem állapotot fejez ki: elvileg minden anyag kolloid állapotúvá tehető.

A kolloid rendszerek fizikai és kémiai tulajdonságaival egy külön tudományág, a **kolloidika** foglalkozik. A következő rendszereket tárgyalja:

- kolloid diffúz rendszerek;
- kolloid diszperz rendszerek;
- gélek és
- kettős kolloid rendszerek.

A kolloidika eredményeit a mezőgazdasági kémia, a biokémia, a biológia stb. is felhasználja, azonban számos olyan ipar van, amelyik ezen alapul: textilipar, fotóipar, bőripar, cellulóz- és papíripar, műanyagipar, élelmiszeripar stb.

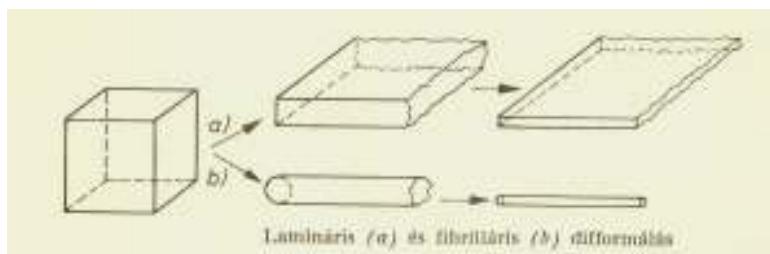
A kolloid rendszereket két fő csoportra, a *difform* és a *diszperz rendszerekre* osztjuk fel. Ez a felosztás a rendszer elosztására utal: azokat difformálással vagy diszpergálással lehet előállítani.

A **difform rendszereket** difformálással, alakváltoztatással állítjuk elő. Olyan alakváltoztatást hajtunk végre, amelynek eredményeként

- a) a test egy vagy két mérete nagyságrendileg nagyobb, mint a másik kettő vagy a harmadik és
- b) a test felülete összefüggő marad.

A difformálás kétféle lehet:

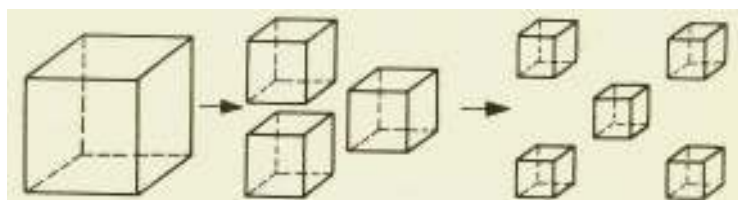
1. *Lamináris difformálás*. Ennél a test alakját úgy változtatjuk meg, hogy a tér két irányában növekszik, a harmadik irányban pedig csökken, vagyis hártákat vagy filmeket állítunk elő. Mivel a kolloid méret csak a tér egy irányában alakul ki, ezért az ilyen rendszer *egydimenziós*. A felület azonban így is megnövekszik.
2. *Fibrilláris difformálás*. Ennél az előállításnál csak a tér egy irányában növekszik a test mérete, két irányban viszont csökken, vagyis fonalakat, szálakat állítunk elő. Az ilyen rendszer *kétdimenziós*. Itt is jelentős a felület növekedése.



II.35. ábra  
Lamináris és fibrilláris difformálás

Difform rendszereket nemcsak a már említett difformálással – tehát makroszkopikus méretű test deformálásával – állíthatunk elő. Gyakran alkalmazott módszer a *kondenzálás* is, amelynél a valódi oldatokból kiindulva a molekulák tömörítésével hozzuk létre a kolloid rendszert.

A **diszperz rendszereket** diszpergálással, aprítással állítjuk elő. Így nemcsak a fajlagos felületet növeljük, hanem egymástól független részecskéket hozunk létre. Ezeknél a kolloid méret a tér három irányában megvalósul, tehát a rendszer *háromdimenziós*.



II.36. ábra  
Diszperz rendszerek előállítása

Az előállított apró részecskéket valamilyen közegben szétoszlatjuk. A diszperz rendszerek tehát két részből,

*diszperziós közegből* és *diszperz részből* állnak.

Diszperziós közeg	Diszperz rész	Példa
Gáz (aeroszol)	folyadék	köd, gőz
	szilárd	füst, por
Folyadék (lioszol vagy kolloid oldat)	gáz (gázlioszol)	hab
	folyadék (emulzió)	tej
	szilárd (szuszpenzió)	festék
Szilárd (xeroszol)	gáz (szilárd gázdiszperzió)	palládiumban oldott hidrogén
	folyadék (szilárd emulzió)	víz a vajban
	szilárd (szilárd szuszpenzió)	rubinüveg

II.37. táblázat  
Tipikus példák kolloid rendszerekre

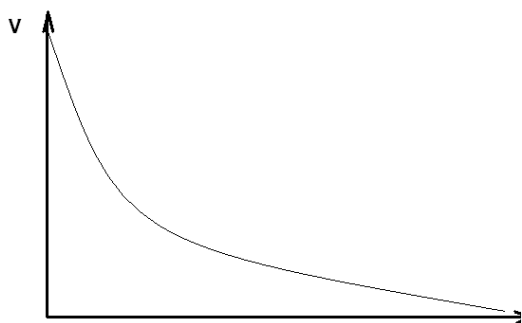
### III. KÉMIAI REAKCIÓK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE

#### III.1 Reakciókinetika

##### III.1.1 A reakciósebesség

A laboratóriumban eddig számos kémiai reakciót valósítottunk meg, felírtuk a reakcióegyenletüket, feltüntetve abban a kiinduló anyagokat és a reakciótermékeket. A legtöbb esetben a kiinduló anyagok nagyon rövid idő alatt átalakultak terméké. A kémiai reakciók alaposabb vizsgálata során viszont kiderül, hogy más esetekben néha nagyon hosszú időre van szükség ahhoz, hogy elérjük a végállapotot (pl. vas rozsdásodása). Így megállapítható, hogy a kémiai reakciók időben lejátszódó folyamatok. Minden időben lejátszódó folyamat jellemezhető **sebességével**. Ahhoz, hogy egy kémiai reakció időbeni lefolyását kimutassuk, elegendő, hogy valamelyik kiindulási anyag (reaktáns) vagy reakciótermék koncentrációját különböző időpillanatokban megmérjük. A kiindulási anyagok átalakulásának a sebességéről fogalmat alkothatunk, ha megmérjük az illető anyagok időegység alatt bekövetkező koncentráció-változását.

A kiindulási anyagok vagy a reakciótermékek időegység alatt bekövetkező koncentráció-változását **reakciósebességnek** nevezzük.



A kiindulási anyagok mennyisége az idő előrehaladtával csökken, a keletkezett anyagoké pedig növekszik. A koncentráció tehát nem állandó. A koncentráció változása miatt a reakciósebesség is változik az idővel.

Állandó  $v$  értéket kapunk azonban, ha a végtelen kis időtartamhoz ( $dt$ ) tartozó szintén végtelen kis koncentrációváltozást ( $dc$ ) vesszük figyelembe. Ezekkel ugyanis a reakciósebesség:

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

III.1. ábra  
A reakciósebesség változása az idő függvényében

A reakciósebességet pozitív előjelűnek tekintjük, ha azt a termék(ek)re írjuk fel. Ellenkező esetben negatív előjelű.

Egy általános,  $A + B = C + D$  egyenlettel felírt reakció esetén a reakciósebesség a következőképpen írható fel:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt}$$

A szögletes zárójel az adott anyag mol/dm<sup>3</sup>-ben kifejezett kémiai koncentrációját (molaritását) jelöli. Tehát a kiindulási anyagok koncentrációjának növekedése a reakciósebesség növekedéséhez vezet. Ezt az elvet **tömeghatásnak**, vagy más néven tömeghatás törvényének nevezzük.

A **reakció sebességi egyenletét** az  $aA + bB = cC + dD$  egyenletre a következőképpen írhatjuk fel elemi kémiai reakciót feltételezve:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

A  $k$  arányossági tényezőt **reakciósebességi állandónak** nevezzük, amely adott kémiai reakcióra állandó hőmérsékleten állandó.



A reakciósebesség kísérleti meghatározására csak olyan eljárást alkalmazhatunk, amely segítségével úgy tudunk koncentrációkat meghatározni, hogy közben a kémiai reakció végbemene-  
 tetelét ne befolyásoljuk. Alkalmazható kémiai és fizikai módszer egyaránt, melyek közül ez  
 utóbbi kényelmesebb lehetőséget teremt. Ilyen módszer a sűrűségmérés, a pH-mérés, optikai  
 forgatóképesség-mérés, fotometriás meghatározás stb. Ezek nagy előnye, hogy idegen anya-  
 got nem viszünk be a reakciótérbe és az egymást követő időpillanatokban a mérés magában a  
 reakciótérben végezhető el.

Elemi reakciónál, ha a sebességi egyenletben szereplő koncentrációk kitevőit összeadjuk,  
 akkor a kémiai reakciók **kinetikus bruttó rendűségét** kapjuk:

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b$$

$a + b + \dots = r$ , **kinetikus bruttó rendűség**

(mely nem mindig egyezik meg a sztöchiometriai együtthatókkal)

Ezen az alapon beszélünk

**kinetikus elsőrendű:** ha  $r = a = 1$   $v = k \cdot [A]^1$

**kinetikusán másodrendű:** ha  $r = a + b = 2$   $v = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1$   
 $v = k \cdot [A]^2$

**kinetikusán harmadrendű ....**

stb. reakciókról.

A reakcióegyenletek egy másik csoportosítást is lehetővé tesznek. Az elemi reakciók egyenle-  
 tének bal oldalán található együtthatók összege alapján megadható a reakció **molekularitása**:

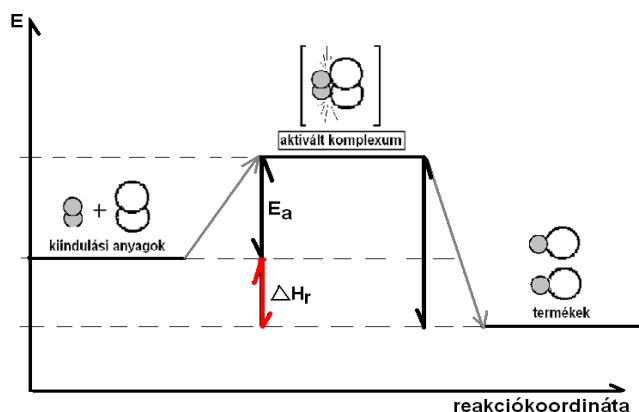
Így lehet **monomolekuláris:**  $A \rightarrow \dots$   
**bimolekuláris:**  $2A \rightarrow \dots$   
 $A + B \rightarrow \dots$   
**trimolekuláris:**  $\dots\dots\dots$

stb. kémiai átalakulás.

Reakciókinetikai szempontból a kémiai reakciók **homogén** és **heterogén** csoportokba is  
 sorolhatók attól függően, hogy a reakcióban részt vevő anyagok azonos vagy különböző  
 fázisban találhatók-e.

### III.1.2 Ütközési elmélet. Aktiválási energia

A kémiai reakció definíciószerűen a kiindulási anyagokban levő régi kötések felszakadását és  
 a termékek létrejöttékor kialakuló új kémiai kötések megjelenését jelenti. Ahhoz azonban,  
 hogy a reakció lejátszódjon sok, megfelelő energiával rendelkező részecske jó helyzetben  
 való ütközése szükséges. Tekintve, hogy a részecskék különbözőek, számolnunk kell azzal,  
 hogy az ütközések egy része nem hatásos, azaz nem felelnek meg az energetikai és orientációs  
 feltételeknek.



**Aktivált komplexum(†):** energiában gazdag átmeneti asszociátum.

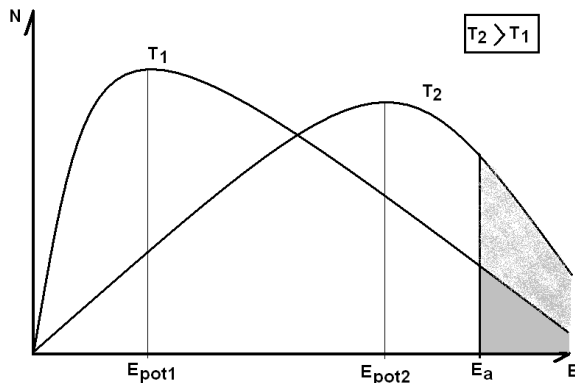
**Aktiválási energia ( $E_a$ ):** az az ener-  
 giatöbblet amit az átlagos energiatar-  
 talmú molekulákkal közölni kell,  
 hogy átalakulásra képes, aktív mole-  
 kulákká váljanak.

III.2. ábra

Az aktivált komplexum és az aktiválási ener-  
 gia

### III.1.3 A reakciósebességet befolyásoló tényezők

A kémiai reakciók túlnyomó többsége magasabb **hőmérsékleten** nagyobb sebességgel játszódik le. A hőmérséklet emelése megnöveli a reakcióba lépő részecskék sebességét, így megnöveli az időegységankénti hatékony ütközések számát, megnövelve ezáltal a reakció sebességét.



III.3. ábra  
A részecskék energiájuk szerinti eloszlása a hőmérséklet függvényében

A hőmérséklet a reakciósebességet a  $k$  sebességi állandón keresztül befolyásolja. A sebességi állandó hőmérsékletfüggését az Arrhenius-egyenlet írja le:

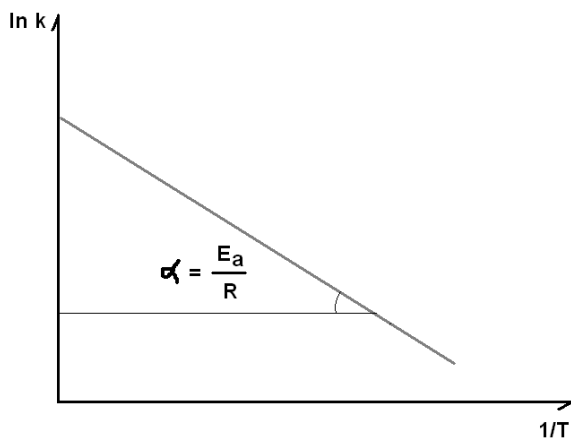
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

ahol  $E_a$  az aktiválási energia,  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $R$  az egyetemes gázállandó, az  $A$  pedig a reakcióra jellemző állandó.

Logaritmálva az egyenletet, lehetőség nyílik az aktiválási energia grafikus meghatározására:

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot \ln e \quad \text{DE!} \quad \ln e = 1$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (\text{az egyenes egyenlete: } y = a - bx)$$



III.4. ábra  
Az aktiválási energia grafikus meghatározása

Az aktiválási energia meghatározása történhet két különböző hőmérséklet ( $T_2 > T_1$ ) segítségével is:

$$T_1: \quad \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_1}$$

$$T_2: \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T_2}$$

Ha a két egyenletet egymásból kivonjuk, akkor:

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \ln A - \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

amit a logaritmusok azonosságainak segítségével átalakíthatunk a következő formára:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Az egyenlet átalakításával pedig az aktiválási energia számítására alkalmas összefüggéshez jutunk:

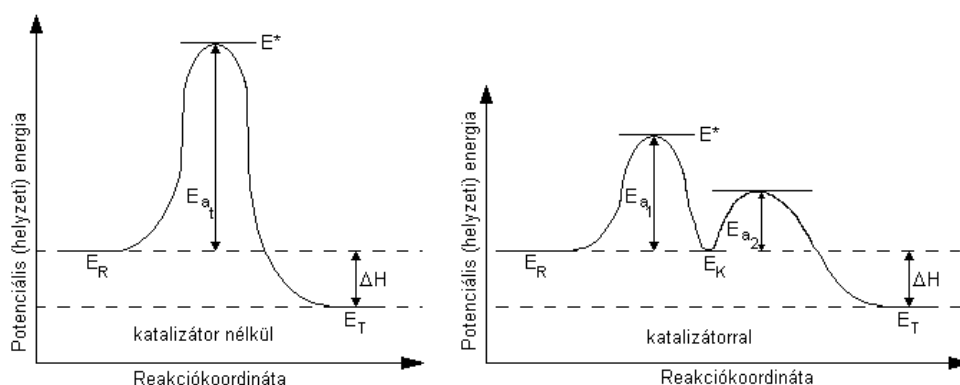
$$E_a = -R \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2}\right) \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Az **érintkezési felület** olyan tényező, mely heterogén rendszerekben jelentős mértékben befolyásolja a kémiai reakciók sebességét. Minél nagyobb ez a felület, a reakció annál gyorsabb. Folyadékban a részecskék mozgása viszonylag könnyű, így valószínűbb a részecskék ütközése. Por alakban csak az érintkezési felületen keresztül mehet végbe a reakció, tehát lassabb, mint oldatban. Kristályok esetében, mivel még kisebb az érintkezési felület, még kisebb a sebesség. A sebességi egyenletből kiolvasható, hogy a **kiindulási anyagok koncentrációja** is hatással van a reakció sebességére. A reakció sebességére a **katalizátorok** is hatással vannak. A **katalizátor** olyan anyag, amely részt vesz a reakcióban, befolyásolja a reakciósebességet és a reakció irányát, azok mechanizmusára gyakorolt hatásuk révén, de a reakció végén változatlan mennyiségben megmarad. Vannak olyan katalizátorok is, amelyek lassítják a reakciót. Ezeket **negatív katalizátoroknak**, vagy **inhibitoroknak** nevezzük (pl. az *alma bebar-ulását tirozináz enzim segíti, C-vitamin inhibálja*). A **promotorok** pedig olyan anyagok, amelyek önmagukban nem katalizálják a reakciót, de fokozni képesek a katalizátor sebességre gyakorolt hatását (pl. *ammónia szintézise vas katalizátorral, promotora az  $Al_2O_3$* ).

### III.1.4 Katalízis

A **katalízis** katalizátor jelenlétében lejátszódó folyamat. Ha a reagáló anyagok és a katalizátor egy fázisban vannak, **homogén katalízisről**, ha két fázisban vannak, **heterogén katalízisről** beszélünk. (fázis: a rendszer határfelületekkel elválasztott része, melyen belül a fizikai tulajdonságok azonosak)

**Homogén katalízis** esetén azonos fázisban vannak jelen a katalizátor és a reagáló anyagok. Ha összehasonlítjuk a közvetlen és a katalizált reakciót, látható a *III.5. ábrán*, hogy a katalizátor a reakció aktiválási energiáját csökkenti, ezúton „könnyíti meg”, a reakció lejátszódását. Ilyen eset pl. hidrogén-peroxid kimutatása permanganometriásan  $Mn^{2+}$ -ionok mellett. A reakcióban a  $Mn^{2+}$ -ionok autokatalizátorként is szerepelnek. A katalizátor nélküli (közvetlen) és katalizátorral működő (katalizált) reakciót aktiválási energia szempontjából összehasonlítva megállapítható, hogy a katalizátor a reakció aktiválási energiáját csökkenti, ezúton „könnyíti meg” egy reakció lejátszódását.



III.5. ábra

A potenciális energia változása katalizált kémiai reakció során:  $E^*$  - aktivált komplexumok energiái;  $E_R$  - reaktáns(ok) energiája;  $E_T$  - termék(ek) energiája;  $E_{at}$  - alapreakció aktiválási energiája;  $E_{a1}$  - katalizátorral alkotott átmeneti vegyület képződésének aktiválási energiája;  $E_{a2}$  - átmeneti vegyület termékké való alakulásának aktiválási energiája;  $E_{at} > E_{a1} + E_{a2}$ ;  $\Delta H = E_T - E_R$  (entalpiaváltozás) (NEM VÁLTOZIK!).

Tisztán homogén katalitikus folyamat, különösen a gázfázisúak között, elég ritka. Ez annak tulajdonítható, hogy egyrészt a reakcióelegyet határoló edény fala, másrészt a reakció termékeként keletkező folyadékseppék vagy kristálygócok miatt a folyamatok inkább heterogén-

nek tekinthetők. Éppen ezért a folyadékfázisú katalitikus reakciók a jelentősebbek; ezeknél az edény falának gyakorlatilag nincs szerepe.

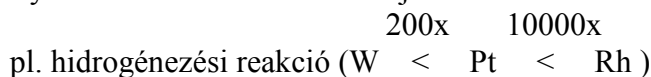
Nagy fontosságúak azok a folyamatok, amelyekben hidrogén- vagy hidroxidionok a katalizátorok. Az ilyen katalízist sav-, illetve báziskatalízisnek nevezzük. Különösen a szerves vegyületek esetében jelentős hidrolízisek és kondenzációk játszódnak le nagy sebességgel sav- vagy báziskatalizátor jelenlétében.

Egy savkatalizált reakció a következő lépésekben megy végbe:

1. A reagáló anyag a savtól protont (hidrogéniont) vesz fel,
2. a molekula átrendeződik vagy más molekulával (például vízzel) reagál és
3. a pozitív töltésű átmeneti termék protonvesztéssel végtermékké alakul.

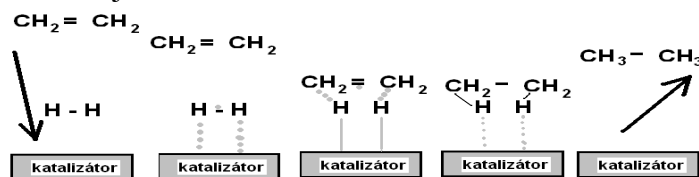
Szintén homogén katalízisnek tekinthetők az autokatalitikus folyamatok is. Ezeknél a katalizátor nincs jelen a kiindulási reakcióelegyben, hanem a reakcióban keletkezik. Mivel mennyiségük az idő előrehaladtával növekszik, ezért az ilyen folyamatok állandóan növekvő sebességgel mennek végbe. Így katalizálják például a kálium-permanganát további bomlását a reakció közben keletkezett mangán(II)ionok.

**Heterogén katalízis** esetén a katalizátor és a reagáló anyagok különböző fázisban vannak. A legjelentősebb közülük a szilárd ún. **kontakt katalízis** alkalmazása; (*kontakt = érintkezés*), ahol a katalitikus folyamat a katalizátor felületén játszódik le.



A kontakt katalitikus folyamatok sebességét a katalizátor felületén keletkezett vegyületek száma határozza meg, az pedig a felület aktív helyeinek számától függ.

Az etén hidrogénezési reakciójának mechanizmusa a III.6. ábrán látható módon játszódik le:



III.6. ábra

Az etilén (etén) katalitikus hidrogénezése

A folyamat során kölcsönhatás jön létre a katalizátor és a reagáló anyagok között. Születtek elméletek arra vonatkozóan, hogy a kölcsönhatás milyen jellegű lehet, aktivált adszorpciós vegyület létrejöttével (**adszorpciós elmélet**) vagy felületvegyület létrejöttével (**átmeneti vegyületképződés elmélete**) magyarázható.

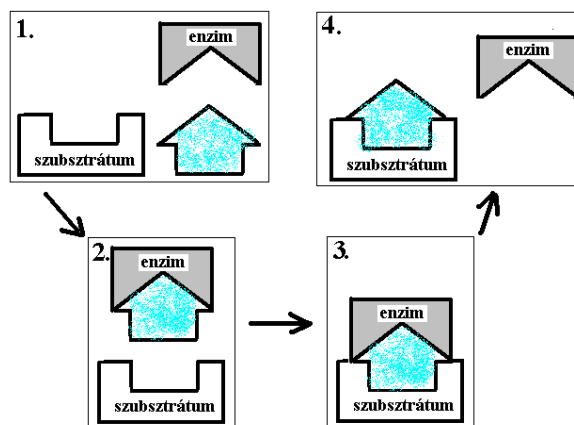
A kontakt katalitikus reakciók kinetikai szempontból öt részfolyamatból állnak:

1. a reagáló anyagok a felülethez diffundálnak;
2. adszorbeálódnak;
3. lejátszódik a kémiai reakció;
4. a termék(ek) deszorbeálódnak;
5. a termékek eltávolodnak a felülettől.

A katalizátorok és katalízis jelentősége igen nagy, megkönnyíti és gazdaságosabbá teszi az ipari folyamatok lejátszódását, pl. kontakt kénsavgyártás, kőolajbontás, de jelentkezik a hétköznapi életünkben is pl. a katalizátoros autók esetén is. Ha a katalízis során biokémiai katalizátor vesz részt a reakcióban, akkor **enzimkatalízis**ről beszélünk.

Pl.	zimáz	(cukorbontás, tejsavas és alkoholos erjedés)
	pepszin	(gyomor, emésztés)
	glükokináz	(cukorfelhasználás - inzulin)
	glikogénfoszforilláz	(cukoranyagcsere - adrenalin)

Fontos tudni, hogy a pH, a hőmérséklet (35-40 °C) döntően befolyásolja az enzimek specifikitását, működését. Az alábbi ábrán követhető az enzim működési mechanizmusa:

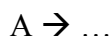


III.7. ábra

Az enzimek működési mechanizmusa

### III.1.5 Kinetikusan elsőrendű reakciók

Ide tartoznak a jelentős sebességű gáz-, gőz- vagy folyadékfázisú reakciók. Ez utóbbi történik oldatokban is. De kinetikusan elsőrendű reakciók a bomlási reakciók, az izomerizációs folyamatok, vagy a radioaktív bomlások. Általánosan a következő reakcióegyenlettel írhatjuk le:



Erre felírva a sebességi egyenletet:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A].$$

A  $k$  mértékegysége  $s^{-1}$ .

A reakciók kinetikus rendjének eldöntése, valamint a reakció végbemenetelének megítélése szempontjából fontos ismernünk a **reakció felezési idejét** ( $t_{1/2}$ ).

**Felezési időn** azt az időtartamot értjük, amelynek során az átalakuló anyag koncentrációja a kezdeti értékének a felére csökken. Kinetikusan elsőrendű reakciók felezési ideje FÜGGETLEN a kiindulási koncentrációktól.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

Amennyiben nem a felezési idővel, hanem adott időpillanattal kívánunk számolni, úgy a következő összefüggés alkalmazható:

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{c_0}{c_0 - x \cdot c_0} \implies k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{1}{1-x}$$

Az  $x$  az átalakulás fokát jelöli.

### III.1.6 Az összetett reakciók

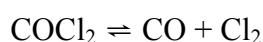
A reakciókinetika egyik feladata, hogy a reakciómechanizmus felderítése érdekében megismerje az elemi folyamatokat, meghatározza azok reakciósebességi állandóját és tisztázza, hogy milyen tényezők befolyásolják. A feladat megoldásakor a reakciókinetika abból indul ki, hogy az elemi reakciók önállóan mennek végbe és azok kinetikus rendje pozitív egész szám. Az összetett reakciók között jelentősek a megfordítható, a sorozatos és a párhuzamos reakciók.

### III.1.6.1 Megfordítható reakciók

Elvileg minden kémiai reakció megfordítható! A gyakorlatban mégis sok meg nem fordítható, egyirányú reakcióval találkozunk. Ilyennek tekintjük azokat a kémiai reakciókat, melyekben a reakció végén a kiindulási anyagok gyakorlatilag kimutathatatlan mennyiségben vannak jelen. Egyirányú a reakció akkor, ha

- a termékek egyike szilárd anyag vagy gáz formájában kicsapódik vagy távozik a rendszerből, illetve
- a termékek nagy energia-felszabadulással keletkeztek és
- nagy a különbség a két ellentétes irányú reakció sebessége között.

Megfordítható reakciókban az ellentétes irányban lejátszódó reakciók összemérhető nagyságú sebességgel mennek végbe. A bruttó folyamat sebessége a két ellentétes irányú reakció sebességének a különbsége. Ezért az ilyen reakciókat nem lehet egyetlen sebességi állandóval jellemezni. Példa ilyen reakcióra a foszgén bomlása:



A bomlás kinetikusan elsőrendű:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{COCl}_2],$$

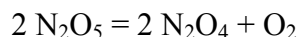
míg az egyesülés kinetikusan másodrendű:

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2].$$

Kezdetben ( $t = 0$  időpontban)  $v_1$  maximális,  $v_2 = 0$ . Majd a reakció előrehaladtával  $v_1$  csökken,  $v_2$  pedig nő. Adott idő elteltével a két sebesség egyenlővé válik ( $v_1 = v_2$ ), így dinamikus egyensúly alakul ki.

### III.1.6.2 Sorozatos reakciók

Gyakoriak az olyan kémiai átalakulások, amelyekben a kiindulási anyagok egymást követő kinetikusan első- vagy másodrendű reakciókban alakulnak át végtermékké. Sorozatos reakciókban bomlik a nitrogén-pentoxid kloroformos oldatban a bruttó egyenlet alapján:



Azt várjuk, hogy ez a bimolekuláris reakció kinetikusan másodrendű legyen. A kísérleti eredmények azonban azt bizonyítják, hogy valójában csak elsőrendű reakció. Az ellentmondás annak feltételezésével oldható fel, hogy a reakció nem a fenti módon, hanem az

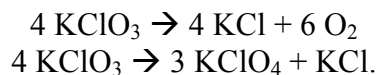
1.  $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  és
2.  $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{N}_2\text{O}_4$

egyenletekkel felírt egyszerű elemi reakciókkal megy végbe. A 2. elemi reakció nagyon nagy sebességű átalakulás, ezért az egész reakció sebességét a lényegesen kisebb sebességű 1. reakció sebessége határozza meg. Mivel az 1. reakció kinetikusan elsőrendű, ezért a bruttó folyamat is az.

Az egymást követő elemi reakciókból álló összetett reakció sebességét és rendjét mindig a leglassúbb részfolyamat sebessége és rendje határozza meg.

### III.1.6.3 Párhuzamos reakciók

A reakciók e típusánál a kiindulási anyagokból egymás mellett végbemenő reakciókban különböző, vagy ritkább esetben azonos termékek keletkeznek. Gyakori reakciófajta a szerves kémiában, de ilyen például a következő bomlás is:



A párhuzamos reakciók sebessége rendszerint eltér egymástól, de különbségek mutatkozhatnak a kinetikus rendűségben is.

A párhuzamos reakciók sebességét és kinetikus rendűségét a legnagyobb sebességű részreakció sebessége és rendűsége határozza meg.

A körülmények megváltoztatásával gyorsítható a lassú reakció, így a korábbi lassú reakció lehet a meghatározó. Adott reakciókörülmények között a CO és H<sub>2</sub> reakciója zömében metánt és vizet termel:



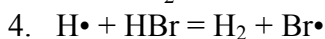
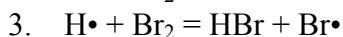
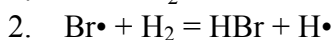
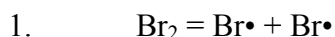
De a folyamat-együttesben a körülmények megváltoztatásával (ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátor, 250-300 atm, kb. 400 °C alkalmazásával) a fő- és mellékreakció szerepet cserél, mivel megváltozik az elemi reakciók sebessége.

### III.1.6.4 Láncreakciók

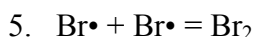
Számos olyan kémiai reakciót ismerünk, melynek a kinetikus rendűsége nem fejezhető ki egész számmal. Ez a tapasztalat csakis azzal magyarázható, hogy a reakciók nem úgy játszódnak le, ahogyan azt a reakcióegyenletek kifejezik.

#### *Egyszerű láncreakciók*

Vegyük a  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$  látszólag kinetikusán másodrendű reakciót. A valóságban a reakciósebesség csak bonyolult összefüggéssel számítható ki. A reakciómechanizmus kinetikai vizsgálata alapján megállapítást nyert, hogy a folyamat végtelen nagy számú elemi reakció lányszerű kapcsolódásából áll. Ezek a részreakciók:



:

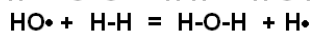
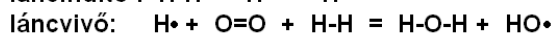


Az 1. reakció a lánccindító, a 2., 3., 4. reakciók a láncvivő, míg az 5. reakció a láncczáró folyamat. A láncreakció kialakulásának feltétele, hogy a lánccindító reakcióban olyan szabad atom, vagy gyök keletkezzen, mely ciklikusan ismétlődő láncczárókat hozzon létre.

#### *Elágazásos reakciók*

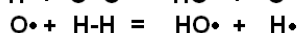
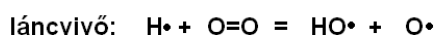
Ebben a láncreakció típusban olyan reakciók mennek végbe, melynek termékei közt több olyan szabad atom, vagy gyök van, mely ciklikusan ismétlődő láncczárókat hozhat létre.

alacsonyabb hőmérsékleten:



.....

magasabb hőmérsékleten elágazás:



A hőmérséklet növelésével az elágazásos reakciók száma nő ami robbanáshoz (explózió) vezet. Közöséges robbanás esetén néhány m/s-os sebességgel és vezetéssel terjed a fejlődött

hő, hangsebességgel a nyomáshullám, míg a detonációnál a nyomáshullám okoz felmelegedést és robbanást, néhány km/s-os sebességű lökéshullámot idézve elő.

A **robbanás** olyan exoterm, nagy sebességű reakció, amelyben a gáznemű termékek miatt nagy nyomásnövekedés és hangjelenség alakul ki.

**Termikus robbanásról** beszélünk, ha csak hőtorlódás, **láncrobbanásról**, ha láncelágazással egybekötött hőtorlódás játszódik le. A láncreakció sebessége csökken, ha láncvívőt kivonunk a rendszerből vagy láncvívő ütközik idegen molekulával (inertté alakul).



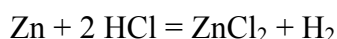
## III.2 Kémiai egyensúlyok

### III.2.1 A megfordítható reakciók és a kémiai egyensúly

A gyakorlati körülmények között megfordítható reakciókkal foglalkozik a kémiai egyensúly témaköre, amely mind az általános, mind a fizikai kémiának alapvetően fontos része. Ez a tudományág

- a megfordítható kémiai reakciók egyensúlyát jellemzi,
- az egyensúly feltételeit vizsgálja és
- az egyensúlyt meghatározó külső tényezőket tanulmányozza.

A reakciók megfordíthatósága, illetve meg nem fordíthatósága mindig a külső körülményektől függ. Például a



reakció közismerten nem megfordítható: szobahőmérsékleten és légköri nyomáson pillanatszerűen, teljesen végbemegy. Ha azonban a cink-klorid gyengén sósavas oldatába nagy nyomású hidrogéngázt vezetünk, akkor fém cink válik ki; ilyen feltételek mellett az előbbi folyamat éppen ellentétes irányban játszódik le.

A homogén folyadék- és gázfázisú reakciók nagy többsége megfordítható folyamat. Ezek „nyugalmi helyzetbe kerülnek” anélkül, hogy az egymásra ható anyagok teljes egészében átalakulnának végtermékekké. A változatlanságnak ezt az állapotát **kémiai egyensúlynak** nevezzük.

A kémiai egyensúly egy kétkarú mérleggel hasonlítható össze. Közös tulajdonságuk, hogy érzékenyek külső hatásokra: súly feltételére vagy levételére, illetve koncentráció-, hőmérséklet- vagy nyomásváltoztatásra.

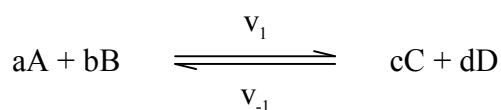
*Minden esetben olyan átalakulás következik be, melynek eredményeként az adott körülményekre jellemző mennyiségi viszonyok alakulnak ki.*

Az egyensúlyi állapot legfontosabb tulajdonságai:

- *Dinamikus*, mert az egyensúlyban megtalálható bármelyik anyag hozzáadása során „kibillen” a rendszer egyensúlyi állapotából. Ezzel egy időben azonban az a folyamat játszódik le nagyobb sebességgel, melyben a hozzáadott anyag felhasználódik és az egyensúly ezáltal ismét visszaáll.
- *Külső tényezők* (hőmérséklet és nyomás) az egyensúlyt megváltoztatják, *az egyensúlyt eltolják*.
- *Az egyensúly bármelyik oldalról elérhető.*

### III.2.2 A tömeghatás törvénye

1862-ben **Berthelot** figyel fel arra, hogy az ecetsav- etil-alkohol észterezési reakcióban a koncentráció változása befolyásolja az egyensúlyt. 1867-ben **Guldberg és Waage** kimondják a kémiai egyensúly (tömeghatás) törvényét: zárt rendszerben a reakciótermékek koncentrációinak szorzata osztva a kiindulási anyagok koncentrációinak szorzatával, állandó értéket ad. Ezt az alábbi reakcióra levezetve a következőképpen kapjuk meg:



$$\begin{aligned} \vec{v}_1 &= k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b \\ \overleftarrow{v}_{-1} &= k_{-1} \cdot [C]^c \cdot [D]^d \end{aligned}$$

mivel

$$\vec{v}_1 = \overleftarrow{v}_{-1}$$

ezért

$$k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_{-1} \cdot [C]^c \cdot [D]^d$$

amit átrendezve

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

ahol **K** az egyensúlyi állandó.

A tömeghatás törvényének jellemző tulajdonsága, hogy

- a kémiai egyensúly *alaptörvénye*,
- a kémiai egyensúly *számszerű megfogalmazása*,
- a *dinamikus egyensúly* kifejezője és
- *homogén egyensúlyra vonatkozik*, mely csak megfelelő módosításokkal terjeszthető ki heterogén egyensúlyokra.

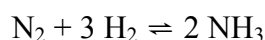
A fenti összefüggés gyakorlati alkalmazásával kapcsolatban a következőket kell szem előtt tartani:

1. Az egyenletben szereplő egyensúlyi koncentrációk mol·dm<sup>-3</sup>-ben megadott kémiai koncentrációkat jelentenek.
2. Segítségével kiszámítható az egyensúlyi állandó.
3. Lehetőséget teremt az egyensúlyban megtalálható bármelyik anyag egyensúlyi vagy kezdeti koncentrációjának kiszámítására.
4. Az egyensúlyi koncentrációk kitevői mindig egész számokat jelentenek.
5. A számlálóban mindig az exoterm hőszínezetű keletkezett anyagok egyensúlyi koncentrációi szerepelnek.
6. A nagy feleslegben alkalmazott anyagok (például oldószer) egyensúlyi koncentrációit nem kell figyelembe venni. Ezek koncentrációinak változása ugyanis elhanyagolható és mint ilyen, bevonható az egyensúlyi állandó értékébe.
7. Nagy gyakorlati jelentősége a reakciók teljesebbé tétele lehetőségeinek eldöntésében van.

A felsoroltak közül az 1., 4. és 5. esetek megfelelnek a tömeghatás törvényének alkalmazásával kapcsolatos előzetes megállapodásnak.

### III.2.2.1 A tömeghatás törvényének felírása konkrét példára

- kémiai egyensúly kialakulása az ammónia példáján:



- $v_1 = k_1 \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$
- $v_{-1} = k_{-1} \cdot [\text{NH}_3]^2$
- egy idő után  $v_1 = v_{-1}$
- valójában a folyamatok nem állnak meg, hanem dinamikus egyensúlyi állapot jelenik meg

– ha

$$v_1 = v_{-1}, \text{ akkor } k_1 \cdot [N_2]_e \cdot [H_2]_e^3 = k_{-1} \cdot [NH_3]_e^2$$

– átrendezve:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[NH_3]_e^2}{[N_2]_e \cdot [H_2]_e^3}$$

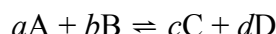
– két állandó aránya is állandó, így megkaptuk az egyensúlyi koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandót, jele  $K_c$ .

$$K_c = \frac{[NH_3]_e^2}{[N_2]_e \cdot [H_2]_e^3} \quad (\text{tömeghatás törvénye})$$

### III.2.3 Az egyensúlyi állandó

A tömeghatás törvényében megadott  $K_c$  egyensúlyi állandó mellett indexként szerepel a  $c$  jelölés. Ezzel azt kívánjuk kifejezni, hogy az egyensúlyi állandót a kémiai koncentrációk segítségével adjuk meg. Ezt azonban (például gázfázisú reakciók esetében) ritkán alkalmazzuk. Emiatt a *kémiai koncentráció* mellett az egyensúlyi állandót kifejezzük a *móltörtök* és a *parciális nyomások* segítségével is. Az újabb állapotokat  $K_x$ -szel, illetve  $K_p$ -vel jelöljük.

A három egyensúlyi állandó közötti kapcsolat felírásához válasszunk egy



egyenlettel megadható reakciót. A reakcióban bekövetkező  $\Delta n$  anyamennyiség-változás (mól-számváltozás), melynek értéke:

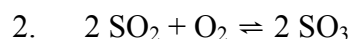
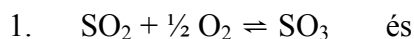
$$\Delta n = (c + d) - (a + b).$$

Ennek figyelembevételével:

$$\boxed{K_c = \frac{K_p}{(R \cdot T)^{\Delta n}} = K_x \cdot \left( \frac{P}{R \cdot T} \right)^{\Delta n}} \quad K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b} \quad K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Az egyensúlyi állandók alkalmazásával kapcsolatban mindig szem előtt kell tartanunk a következő megállapodásokat:

- Ha a reakció anyagmennyiség-változás nélkül megy végbe, akkor a három egyensúlyi állandó megegyezik. Ebben az esetben ugyanis  $\Delta n = 0$ .
- Az egyensúlyi állandóhoz mindig meg kell adnunk a reakcióegyenletet is. Ha ezt nem tesszük, akkor könnyen tévedhetünk számításaink során. Például az



reakciók egyensúlyi állandói nem azonosak, hanem  $K_2 = K_1^2$ . Ennek elkerülése végett minden olyan egyensúlyi állandó, melyhez a reakcióegyenletet nem adjuk meg, a legkisebb egész számú sztöchiometriai számra vonatkozik.

- c) *A tömeghatás törvényét kifejező összefüggés számlálójába a keletkezett anyagok, a termékek koncentrációit írjuk. A nevezőbe pedig az egymásra ható anyagokét. Ha fordítva kerülnének behelyettesítésre, az egyensúlyi állandó reciprokl értékét kapnánk.*
- d) *Az egyensúlyi állandók a megadott alakban csak akkor alkalmazhatók, ha az egyensúlyi rendszer ideális folyadék- vagy tökéletes gázelegyenek tekinthető.*
- e) Könnyen bebizonyítható, hogy ha
1. *a kémiai átalakulás anyagmennyiség-változással nem jár vagy*
  2. *az egyensúlyi állandót a móltörtek segítségével fejezzük ki, akkor az egyensúlyi állandó mértékegység nélküli. Minden más esetben azonban a  $\Delta n$  értékétől és attól függő mértékegységgel rendelkezik, hogy kémiai koncentrációval vagy parciális nyomással fejeztük-e ki azt.*

### III.2.3.1 Az egyensúlyi állandó függése a hőmérséklettől

Az egyensúlyi állandó hőmérsékletfüggését a van't Hoff-egyenlet írja le:

$$\lg \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H}{19147} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}$$

Az összefüggésben a  $\Delta H$  a hőmérséklettől független reakcióhőt jelöli.

### III.2.4 Az egyensúly eltolásának lehetőségei



Az iparban fontos kémiai reakciók nagy többsége adott körülmények között megfordítható, egyensúlyra vezető átalakulás. Mivel minden ipari termék árát döntően befolyásolja a kitermelés nagysága (a kiindulási anyagokat milyen arányban lehet végtermékké alakítani), ezért gyakorlatilag fontos feladat azoknak a lehetőségeknek a tisztázása, melyekkel a megfordítható folyamatokat valamelyik irányban közel teljessé lehet tenni.

A kémiai egyensúlyokra mindazok a tényezők hatással vannak, melyek az oda- és a visszaalakulás sebességét nem azonos mértékben változtatják. Így a *koncentráció*, a *nyomás* (gázfázisú reakciók esetében) és a *hőmérséklet*. Ha ezek közül bármelyik értékét megváltoztatjuk, akkor az egyensúly megbomlik. Ezzel egy időben azonban a koncentrációk is megváltoznak úgy, hogy az egyensúlyi állapot ismét előáll. *Az egyensúlyi állapot megbomlásakor előállt koncentrációváltozást az egyensúly eltolásának nevezzük.*

Az egyensúly eltolásakor a változás irányára vonatkozó *minőségi tájékoztatást nyújt a legkisebb kényszer elve*. Ez az elv (a **Le Chatelier-elv**) a fizikai és kémiai egyensúlyi folyamatokra általánosan érvényesül. E szerint *amennyiben egy egyensúlyi rendszer valamelyik állapotjelzőjét külső hatással (melegítéssel, hűtéssel, nyomás- vagy térfogatváltozással) meg akarjuk változtatni, akkor az egyensúlyi rendszerben olyan folyamatok játszódnak le, melyek csökkentik a külső hatás mértékét.*

#### III.2.4.1 Az egyensúly eltolása koncentrációk segítségével

A koncentrációk megváltoztatásakor az a reakció fog nagyobb sebességgel lejátszódni, amely az eredeti koncentrációviszonyokat állítja vissza. Például:

Változás	Melyik reakció?	Reakcióirány
<b>N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> koncentrációjának növelése</b> vagy <b>az NH<sub>3</sub> koncentrációjának csökkentése</b>	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$	
<b>N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> koncentrációjának csökkentése</b> vagy <b>az NH<sub>3</sub> koncentrációjának növelése</b>	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftarrow 2 \text{NH}_3$	

III.8. táblázat

A kémiai egyensúly eltolása a koncentrációk változtatásával

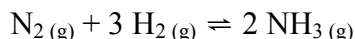
Ezzel a lehetőséggel többféleképpen élhetünk:

- a keletkezett terméket igyekezünk eltávolítani a rendszerből desztilláció, csapadékképzés, adszorpció stb. segítségével, vagy
- az olcsóbb kiindulási anyagot feleslegben alkalmazzuk.


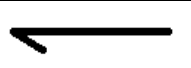
A legkisebb kényszer elve valóban érvényesül, mert a tömegnövelés vagy csökkentés hatására az egyensúly úgy tolódik el, hogy annak értékét csökkentse.

### III.2.4.2 Az egyensúly eltolása a nyomás változtatásával

Vizsgáljuk meg a nyomásváltoztatás hatását a



egyensúlyra vezető reakció esetében. Mivel gázelegyeknél a parciális nyomás a koncentrációval egyenesen arányos, ezért az egyensúly eltolásának lehetőségeiről ugyanazt mondhatjuk, mint a koncentrációkkal kapcsolatban. Vagyis nyomásnövelés hatása alól a rendszer úgy tér ki, hogy az anyagmennyiség-csökkenés irányába tolódik el az egyensúly. Az anyagmennyiség-csökkenés ugyanis gázok esetében egyben térfogatcsökkenést is jelent.

Változás	Melyik reakció?	Reakcióirány
nyomásnövelés	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ térfogatcsökkenés	
nyomáscsökkentés	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftarrow 2 \text{NH}_3$ térfogatnövekedés	


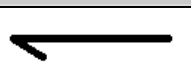
III.9. táblázat

A nyomásváltoztatás hatása a kémiai egyensúlyra

### III.2.4.3 Az egyensúly eltolása a hőmérséklet változtatásával

A hőmérsékletnek az egyensúlyi állapotra gyakorolt hatása szintén a legkisebb kényszer elvével értelmezhető. Általánosan megállapítható, hogy

- exoterm hőszínezetű egyensúlyi reakciók a hőmérséklet csökkentésével,
- az endoterm hőszínezetűek pedig a hőmérséklet emelésével tehetőek teljesebbé.

Változás	Melyik reakció?	Reakcióirány
hőelvonás (hűtés)	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ exoterm	
hőközlés (melegítés)	$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftarrow 2 \text{NH}_3$ endoterm	

III.10. táblázat

A hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyi rendszerre

### III.2.4.4 Egyéb lehetőségek az egyensúly eltolására

Az egyensúlyi reakciók eltolásának gyakran alkalmazott lehetőségét teremti meg az *adszorbensek*. Ezek segítségével ugyanis a keletkezett termékek koncentrációját csökkenthetjük. Például az ammóniaszintézis egyensúlyát az ammóniaképződés irányába tolhatjuk el aktív szén alkalmazásával. Ennek felületén ugyanis nagyobb mennyiségű ammónia tart a gáztér hidrogén- és nitrogéngáz-tartalmával egyensúlyt, mint amennyi az egyensúlyi gázelegyben van.

*Katalizátorok alkalmazásával az egyensúly nem tolható el!* Ezek megnövelik ugyan a reakciósebességet, de az egyensúlynak megfelelő állapotban mindkét irányú reakcióét ugyanolyan mértékben.

### III.2.5 Adszorpciók egyensúlyok

Szilárd test felületén a vele érintkező gázból molekulák kötődnek meg, és ott összefüggő „hártát” alakítanak ki. Ezt a jelenséget, amely szinte mindig bekövetkezik, ha különféle fázisok érintkeznek egymással, **adszorpciónak** nevezzük. Mivel nagymértékű adszorpcióra csak kolloid rendszerek képesek, ezért a jelenséget a kolloidika körében kell részletesen vizsgálni.

A szorpciók jelenségek egyik közös tulajdonságaként valamely szilárd anyag jelenlétét jelöljük meg. Ezeknek az anyagoknak további jellemzője az, hogy igen nagy felületük van.

A hatás szerint négy fajtájuk lehetséges:

- a) *Fizikai adszorpció.* Gázok, gőzök, folyadékok vagy folyadékban oldott anyagok megkötődnek a szilárd test külső és belső felületén és ott felhalmozódnak.
- b) *Kémiai adszorpció* vagy *kemisorpció.* A megkötött és a szilárd anyag között kémiai átalakulás megy végbe.
- c) *Abszorpció.* A megkötött anyag részecskéi behatolnak a szilárd test belsejébe és ott egyenletesen eloszlának.
- d) *Kapillárkondenzáció.* A gázok, de többnyire a gőzök a szilárd test belső üregeiben kondenzálódnak.

A **deszorpció** az adszorpcióval ellentétes irányú és ellentétes hőszínezetű folyamat: az adszorbeált anyagmennyiség eltávoztása az adszorbens (az az anyag, amelynek a külső és a belső felületén valamilyen anyag felhalmozódik) felületéről.

A fizikai adszorpció egyik jellegzetes sajátossága a megfordíthatóság: az adszorpció és a deszorpció egymás mellett, ellentétes irányban játszódik le. Ennek az eredménye, hogy dinamikus egyensúly alakul ki. Az adszorpció megindulásakor csak adszorpció megy végbe, majd az idő előrehaladtával a deszorpció is mind inkább előtérbe kerül. Adszorpciók egyensúlyban mindkét folyamat azonos sebességgel játszódik le.

Az adszorpció mértékét a kemisorpció is meghatározza. Ha ugyanis az adszorptívum (az az anyag, amelynek koncentrációja az adszorpció során megváltozik azáltal, hogy az adszorbens felületén megkötődik) többfajta molekulát tartalmaz és azok közül valamelyik az adszorbenssel kémiai átalakulásra képes, akkor az kötődik meg elsősorban a felületen. Ha a molekulák mindegyike képes kemisorpcióra, akkor elsősorban az kötődik, amelynek megkötődésekor nagyobb hő szabadul fel. Tehát az, amelyik stabilabb vegyület képez az adszorbenssel.

A gáz- és gőzadszorpciót gyakran alkalmazzuk, mert felhasználható gázok és gőzök tisztítására, gázelegyekből értékes komponensek kinyerésére, tiszta gázok felhalmozására és a vákuum maradék gázainak eltávolítására. A gázadszorpció fontos alkalmazása a levegő mérgező gázainak, gőzeinek, ködjeinek és füstjeinek eltávolítására szolgáló *gázálarc*.

Ha az adszorbent, az adszorptívum koncentrációját, valamint az oldószert alkalmas módon választjuk meg, akkor több vegyületet oldva tartalmazó oldatokkal *szelktív adszorpciót* érhetünk el. Ez a módszer (a kromatográfias anyagelválasztás) különféle gyakorlati megvalósítással alkalmas:

- anyagok tisztaságának vizsgálatára,
- oldott anyag kinyerésére híg oldatokból,
- anyagok azonosítására,
- minőségi elemzésre és
- több oldott anyagot tartalmazó oldatok komponenseinek szétválasztására.

Erős elektrolitok különféle adszorbensek felületén *ekvivalensen* és *nem ekvivalensen* adszorbeálódhatnak. Ekvivalensnek akkor tekinthetjük, ha az elektrolitot alkotó kationok és anionok azonos mennyiségben adszorbeálódnak. Az ilyen adszorpció lehet *poláris* és *apoláris* is. Nem ekvivalens az adszorpciója, ha annak kationjai és anionjai nem azonos mennyiségben adszorbeálódnak. Az ilyen adszorpció eredményeként ionkicserélődés megy végbe és ezért ezt az adszorpciót ioncsere-adszorpciónak is nevezzük. Ez az adszorpció *mindig poláris* jellegű.

### III.3 Elektrolit-egyensúlyok

#### III.3.1 Az erős és a gyenge elektrolitok

A disszociáció, vagy megfordítható bomlás egyik csoportja az elektrolitos disszociáció. Ez a jelenség az elektrolitokkal van szoros kapcsolatban. Az *elektrolitok* a vegyületeknek azon csoportjai, amelyekben az elektromos áramot a potenciálkülönbség hatására elmozduló ionok vezetik.

Az elektrolitokat a valódi és a potenciális elektrolitok csoportjaiba soroljuk.

- A valódi elektrolitok szilárd, olvadt és oldott állapotban ionokat tartalmaznak és gáz-állapotú ionmolekuláikat is az ionok között működő ionos kötés tartja össze. Ilyenek a bázisok és a sók.
- A potenciális elektrolitok tiszta cseppfolyós vagy szilárd állapotban nem tartalmaznak ionokat, hanem csak kovalens kötésű molekulákat. Belőlük az oldószerrel való kölcsönhatás eredményeként keletkeznek ionok. Ilyen elektrolitok a savak.

Az oldott elektrolitokból elektrolitos disszociációval ionok keletkeznek. Általában:

Az *elektrolitos disszociáció* egy vegyületnek reverzibilis bomlása, amelynek során az oldószer hatására elektromos töltéssel rendelkező ionok keletkeznek.

A termikus (hő hatására végbemenő) és az elektrolitos disszociáció között alapvető hasonlóság, hogy mindkettő

- reverzibilis, egyensúlyra vezető folyamat és
- azonos mennyiségekkel (disszociációfok ( $\alpha$ ) és disszociáció-állandó ( $K$ )) jellemezhető.

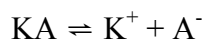
$$\alpha = \frac{n_{\text{disszociált}}}{n_{\text{kiindulási}}}$$

ha	$\alpha = 1$	teljes disszociáció	(100 %)
	$0 < \alpha < 1$	valamilyen fokú disszociáció	(0-100 %)
	$\alpha = 0$	nincs disszociáció	(0 %)

Lényeges különbség viszont, hogy

- az elektrolitos disszociáció pillanatszerű, a termikus bomlás pedig időigényes folyamat,
- a termikus disszociációnál elektromos töltés nélküli atomok vagy molekulák, az elektrolitosnál pedig elektromos töltésű ionok keletkeznek és
- a termikus disszociáció endoterm hőszínezetű folyamat, ugyanakkor az elektrolitos csak elvileg endoterm, de az oldószerrel való kölcsönhatás miatt a gyakorlatban lehet endoterm és exoterm hőszínezetű is.

Egy KA általános tapasztalati képletű biner elektrolit (olyan elektrolit, amely molekulája két ionra, egy kationra és egy anionra disszociál) vizes oldatában a



egyensúlyi folyamatban disszociál. Az erre felírt tömeghatás-törvény a **disszociáció-állandó** értékét adja:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}$$

Ha az elektrolit  $c$  koncentrációjú oldatban  $\alpha$  mértékben disszociál, akkor

$$[K^+] = [A^-] = \alpha \cdot c \quad \text{és} \quad [KA] = (1 - \alpha) \cdot c$$

Ezek segítségével az Ostwald-féle hígítási törvénnyel megadható a **disszociáció-állandó**:

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

Ha az  $\alpha$  értéke egynél lényegesen kisebb (nagyon kis mértékű a disszociáció), akkor  $1 - \alpha \approx 1$  miatt

$$K_d \approx \alpha^2 c$$

A számítási feladatok megoldásánál gyakran használjuk az úgynevezett táblázatos módszert. A fenti összefüggéshez jutunk el ezzel a módszerrel is:

	KA	$\rightleftharpoons$	K <sup>+</sup>	+	A <sup>-</sup>
Kezdeti koncentráció	c		-		-
Átalakult	$\alpha c$		$\alpha c$		$\alpha c$
Egyensúlyi koncentráció	$c - \alpha c$ illetve: $(1 - \alpha) \cdot c$		$\alpha c$		$\alpha c$

III.11. táblázat

Táblázatos módszer az elektrolitokkal történő számoláshoz

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

A disszociáció-állandó értékétől függően az elektrolitokat három csoportba soroljuk:

- ha  $K_d > 1$ , erős,
- ha  $1 > K_d > 10^{-3}$ , középerős és
- ha  $K_d < 10^{-3}$ , gyenge

elektrolitról beszélünk. Legfontosabb az erős és a gyenge elektrolitok csoportja. A középerős elektrolitok az előbbieket között átmenetet képeznek.

### III.3.1.1 Gyenge elektrolitok

A gyenge elektrolitok csoportjába soroljuk a legtöbb szerves savat és bázist, valamint néhány szervetlen sót is (pl.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  vagy  $\text{FeF}_3$ ). A kismértékű disszociáció miatt a gyenge elektrolitok oldataiban kevés ion található és ezért ezeknek az egymásra gyakorolt hatásától eltekinthetünk. Az ilyen oldatok *ideálisnak tekinthetők* és az azokra érvényes törvények alkalmazhatók rájuk. A disszociáció miatt azonban mindenképpen nagyobb részecskeszámmal kell számolnunk. A termikus disszociációhoz hasonlóan, a megnövekedett anyagmennyiség miatt az *i van't Hoff-faktort* kell figyelembe vennünk. A *híg oldatok törvényei* tehát csak *i*-vel módosítva alkalmazhatók a gyenge elektrolitokra.

$$i = 1 + \alpha \cdot (v - 1)$$

- ahol:
- $i$  = van't Hoff-féle faktor
  - $\alpha$  = disszociációfok
  - $v = 1$  mol kiindulási anyagból keletkezett mólok száma

Például az alumínium-szulfát esetében:

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  a képlet, vagyis 5 mol ion fog keletkezni  $\Rightarrow v = 5 \Rightarrow i = 1 + \alpha \cdot (5 - 1) = 1 + 4\alpha$



A következő törvények érvényesek ekkor:

$$\Delta p = i \cdot x \cdot p^0$$

$$\Delta T = i \cdot \frac{1000 \cdot m_{oa}}{m_{osz} \cdot M_{oa}} \cdot \Delta T_m$$

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

A második összefüggés a fagyáspontcsökkenésre és a forráspont-emelkedésre egyaránt vonatkozik. Az összefüggések a híg oldatok törvényeinek újabb alkalmazási lehetőségét bizonyítják. Eddig ugyanis azokat az oldott anyag moláris tömegének kiszámítására használtuk fel. Újabb alakjukban a disszociációfok kísérleti meghatározására is lehetőséget adnak, mivel  $i$  értéke attól függ.

### III.3.1.2 Erős elektrolitok

Az elektrolitok ezen csoportjánál gyakorlatilag teljes disszociáció valósul meg. Ide tartoznak az erős savak és bázisok, valamint csaknem minden só. Az erős elektrolitok oldataiban a gyakorlatilag teljes disszociáció miatt nagyon sok ion található. Az ezek közötti elektrosztatikus egymásra-hatás már nem hanyagolható el. Ennek eredményeként minden ion nagyszámú ellentétes iont vonz magához. Az utóbbiak a központi iont szimmetrikus eloszlásban veszik körül és *ionfelhőt* alakítanak ki. Az ionfelhőben található ionok kémiai reakciókban nehezebben vesznek részt: többletmunka szükséges, hogy azokat az ionfelhőből eltávolítsuk. A kémiai reakció szempontjából tehát az adott ionnak csak egy része hatásos. Ezt a részt **aktivitásnak** nevezzük és  $a$ -val jelöljük. Az aktivitás a kémiai koncentráció függvénye és az

$$a = f \cdot c$$

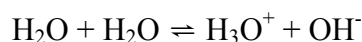
összefüggéssel számítható ki. Az egyenletben  $f$  az aktivitási koefficienst (együtthatót) jelenti, amely mértékegység nélküli szám. Az aktivitás értéke nagy hígítású oldatokban a koncentrációval egyezik meg, vagyis  $f = 1$ . Töményebb oldatokban viszont annyiban tér el attól, amennyiben az oldat eltér az ideális viselkedéstől. Ekkor  $f < 1$  vagy  $f > 1$ .

Erős elektrolitok oldataira a disszociáció-állandó értékét aktivitások segítségével kell felírunk. A KA biner elektrolit esetében

$$K_a = \frac{a(K^+) \cdot a(A^-)}{a(KA)}$$

### III.3.2 A víz disszociációja, a pH

A víz többszörös desztillációval annyira megtisztítható, hogy az gyakorlatilag minden oldott anyagtól mentes. Ennek ellenére vezet az elektromos áramot. Ez a tapasztalat annak feltételezésével értelmezhető, hogy a víz gyenge elektrolit és a



egyenlet alapján ionjaira (oxóniumionra és hidroxidionra) disszociálhat.

Nagyon gyakori az olyan típusú kémiai átalakulás, melynek során a vegyület egy protonja egy másik vegyületre megy át. Az ilyen folyamatokat protolízisnek nevezzük. Amennyiben ugyanannak a vegyületnek a molekuláira kerül át a proton, akkor autoprotolízisről beszélünk. Az előbbi folyamatra, a víz autoprotolízisére alkalmazható a tömeghatás törvénye:

$$K_d = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]^2}$$

A nemdisszociált víz koncentrációja gyakorlatilag állandónak tekinthető, ezért az bevonható a  $K_d$  értékébe. Az így kapott új állandót  $K_v$ -vel jelöljük és a *víz ionszorzatának* nevezzük:

$$K_v = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \text{ (mol/dm}^3\text{)}^2 \text{ (22 °C-on)}$$

Mint minden egyensúlyi állandó, a  $K_v$  is hőmérsékletfüggő. A *III.12. táblázatban* néhány adat látható erre vonatkozóan:

Hőmérséklet (°C)	$K_v$
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$
<b>22</b>	<b><math>1,00 \cdot 10^{-14}</math></b>
25	$1,27 \cdot 10^{-14}$
50	$5,95 \cdot 10^{-14}$
100	$74,00 \cdot 10^{-14}$
200	$400,00 \cdot 10^{-14}$

III.12. táblázat

A vízionszorzat hőmérsékletfüggése

A víz ionszorzata azt jelenti, hogy tiszta vízben az oxóniumionok és a hidroxidionok koncentrációinak szorzata adott hőmérsékleten állandó.

A víz autoprotolízise miatt márpedig a vízben mindig van oxóniumion és hidroxidion. Tiszta vízben a két koncentráció megegyezik, vagyis 22 °C-on

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_v} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3.$$

Ha a vízhez savat adunk, akkor az oxóniumionok koncentrációja (ezáltal az aktivitása) növekszik, a hidroxidionoké pedig csökken úgy, hogy szorzatuk továbbra is az adott hőmérsékletre tartozó  $K_v$  legyen. Ha valamilyen bázist adunk a tiszta vízhez, akkor a hidroxidionok koncentrációja (ezáltal aktivitása) növekszik az oxóniumionok koncentrációjának (aktivitásának) rovására. Általánosan tehát azt mondhatjuk, hogy

savas kémhatású az az oldat, amelyben  $[H_3O^+] > 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  és bázikus kémhatású az oldat, ha  $[OH^-] > 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$  22 °C hőmérsékleten.

A számok normál alakjával elég körülményes számolni, ezért **Sørensen** dán kémikus javaslatára bevezették a pH fogalmát.

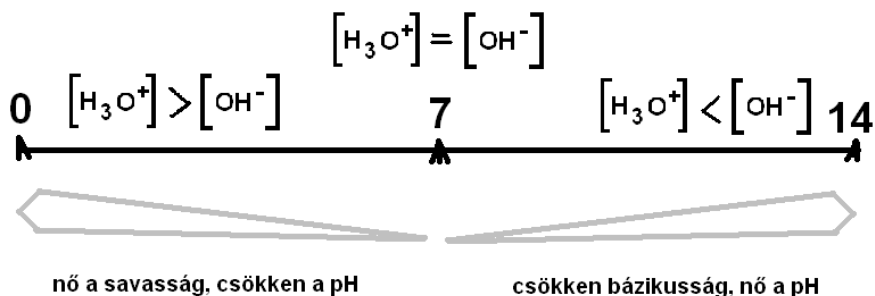
A **pH** vagy hidrogénkitevő az oldat oxóniumion-aktivitásának tízes alapú logaritmusának -1-szerese, vagyis

$$pH = -\lg a(H_3O^+).$$

Híg oldatokban az aktivitások helyett számolhatunk a koncentrációval is.

A pH értéke vizes oldatokban 0 és 14 között változik:

savas kémhatású oldatoknál	$0 \leq pH < 7$
semleges kémhatású oldatoknál	$pH = 7$
lúgos kémhatású oldatoknál	$7 < pH \leq 14$ .



Sem nullánál kisebb, sem 14-nél nagyobb pH érték nem lehet: ilyen értékekhez olyan nagy sav-, illetve báziskoncentrációk tartoznak, hogy azoknál az elektrolitok disszociációfokát nem lehet még közel sem egynek tekinteni.

Mind gyakrabban számolunk a hidroxidion-aktivitás tízes alapú logaritmusának -1-szeresével, a pOH-val, illetve a vízionszorzat tízes alapú logaritmusának -1-szeresével, a  $pK_v$ -vel.

$$\begin{aligned} pK_v &= -\lg K_v \\ pOH &= -\lg a(OH^-) \\ pK_v &= pH + pOH = 14. \end{aligned}$$

### III.3.3 Az erős és gyenge elektrolitok pH-ja

#### III.3.3.1 Az erős elektrolitok pH-ja

Az előzőekben említettük, az erős elektrolitok esetén gyakorlatilag teljes disszociáció valósul meg. Ide tartoznak az erős savak és bázisok, valamint csaknem minden só. Az erős elektrolitok oldataiban a gyakorlatilag teljes disszociáció miatt nagyon sok ion található. Az ionfelhőben található ionok kémiai reakciókban nehezebben vesznek részt: többletmunka szükséges, hogy azokat az ionfelhőből eltávolítsuk. A kémiai reakció szempontjából tehát az adott ionnak csak egy része hatásos. Ezt a részt **aktivitásnak** nevezzük és  $a$ -val jelöljük. Az aktivitás értéke nagy hígítású oldatokban a koncentrációval egyezik meg. A teljesen ionizált erős egybázisú savak (HA) oldataiban az  $[H_3O^+]$  egyenlő lesz a sav koncentrációjával, vagyis a pH megadható a következő összefüggéssel:

$$pH = -\lg [HA]$$

Hasonló megfontolások alapján, a teljesen ionizált bázisok (BOH) esetén a  $[OH^-]$  megegyezik a bázis kezdeti koncentrációjával, vagyis a pOH megadható a következő összefüggéssel:

$$pOH = -\lg [BOH]$$

A megkapott pOH érték pedig a  $K_v$  érték ismeretében pH-ra alakítható.

#### III.3.3.2 Gyenge elektrolitok pH-ja

A gyenge savak (HA) és a gyenge bázisok (BOH) disszociációi a következő egyensúlyra vezető folyamatokkal fejezhetők ki:



A disszociáció-állandók (savi disszociációs állandó és bázisállandó):

$$K_s = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad \text{és} \quad K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}.$$

A gyenge savak disszociáció-állandóját  $K_s$ -sel, a gyenge bázisokét pedig  $K_b$ -vel jelöljük. A többértékű savak és a többértékű bázisok több lépésben disszociálnak. Az első lépésben az első, a következőben a második stb. proton, illetve hidroxidion disszociál. Ebben az esetben több disszociációs állandóval számolunk. Gyenge savak pH-jának számításánál figyelembe kell venni, hogy a sav koncentrációja nem egyezik meg az  $[H_3O]^+$ -val. Bármilyen egyértékű gyenge sav (HA) esetében érvényes összefüggés:

$$[H_3O^+] = \sqrt{[HA] \cdot K_s}$$

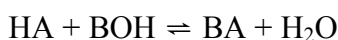
Egyszerűbb számítások érdekében híg oldatokban az aktivitás helyett koncentrációval számolunk és a kismértékű disszociáció miatt a nemdisszociált gyenge sav koncentrációját a sav eredeti koncentrációjával helyettesítjük. Az előbbihez hasonló módon számítható a gyenge bázisok (BOH) hidroxidion-koncentrációja.

$$[OH^-] = \sqrt{[BOH] \cdot K_b}$$

### III.3.4 A sók hidrolízise

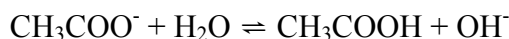
Minden olyan folyamatot, melyben valamely vegyület víz hatására kémiai reakcióban elbomlik, hidrolízisnek nevezzük. A sók hidrolízisének folyamata a következő jellemző tulajdonságokkal rendelkezik:

- a) A hidrolízis *megfordítható, egyensúlyra vezető* olyan *folyamat*, mely a közömbösítés ellentétes reakciója. A HA sav és a BOH bázis közötti



reakció tehát közömbösítés a felső, hidrolízis az alsó nyíl irányában. A két folyamat egymástól elválaszthatatlan, mindkettő egyidejűleg zajlik le.

- b) A hidrolízis *alapvető komponense a víz*. Általános szabály, hogy minél gyengébb a hidrolízis során felszabaduló sav vagy bázis, annál nagyobb mértékű a hidrolízis.  
c) A hidrolízisre *alkalmazható a tömeghatás törvénye*. Például a nátrium-acetát



egyenlettel leírható hidrolízisnél

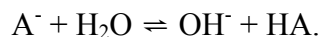
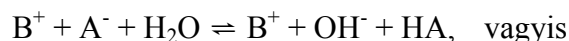
$$K_c = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]}$$

Ebből következik, hogy a hidrolízis visszaszorítható, ha az oldathoz például megfelelő mennyiségű NaOH-ot adunk.

Sók hidrolízise csak akkor következhet be, ha az oldatban szereplő sav vagy bázis, vagy mindkettő gyenge. Erős savakból és erős bázisokból keletkezett sók nem hidrolizálnak (pl. NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub> stb.). A gyenge bázisból és gyenge savból keletkezett só hidrolízisekor figyelembe kell venni a sav- és a bázis disszociáció-állandóinak arányát. Amelyik nagyobb, olyan lesz a kémhatás.

### III.3.4.1 Gyenge savból és erős bázisból keletkezett só hidrolízise

A BA általános tapasztalati képletű só hidrolízise:



A savmaradékion reagál tehát a vízzel és a keletkezett szabad hidroxidionok miatt az oldat bázikus kémhatású lesz. A tömeghatás törvény alapján

$$K_c = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H_2O]}$$

Mivel a hidrolízis csekély mértékű,  $[A^-]$  a só kiindulási koncentrációjával ( $c_{s\acute{o}}$ ) egyenlő, a  $[H_2O]$  pedig állandó, a hidrolízis-állandó ( $K_h$ ) a következőképpen adható meg:

$$K_h = \frac{[OH^-] \cdot [HA]}{c_{s\acute{o}}}$$

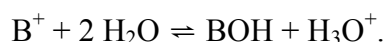
Az említett sóoldat hidrogénion-koncentrációja illetve pH-ja az alábbi összefüggések segítségével adhatók meg:

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot K_s}{c_{s\acute{o}}}}$$

$$pH = \frac{pK_v + pK_s + \lg c_{s\acute{o}}}{2}$$

### III.3.4.2 Gyenge bázisból és erős savból keletkezett só hidrolízise

A folyamat a gyenge bázis kationja és a víz között játszódik le:



A keletkezett oxónium-ionok hatására savas kémhatást tapasztalunk. A tömeghatás-törvény alapján

$$K_c = \frac{[H_3O^+] \cdot [BOH]}{[B^+] \cdot [H_2O]^2}$$

Mivel a hidrolízis csekély mértékű,  $[B^+]$  a só kiindulási koncentrációjával ( $c_{s\acute{o}}$ ) egyenlő, a  $[H_2O]$  pedig állandó, a hidrolízis-állandó ( $K_h$ ) a következőképpen adható meg:

$$K_h = \frac{[H_3O^+] \cdot [BOH]}{c_{s\acute{o}}}$$

Az említett sóoldat pH-ja az alábbi összefüggés segítségével adható meg:

$$pH = \frac{pK_v - pK_b - \lg c_{s\acute{o}}}{2}$$

### III.3.5 A puffer-oldatok és pH-juk

Gyakorlati szempontból igen fontosak azok az elektrolit-egyensúlyok, amelyek

- gyenge sav és annak erős bázissal alkotott sójának, vagy
- gyenge bázis és annak erős savval alkotott sójának

vizes oldataiban állnak elő. Ezek az egyensúlyi rendszerek igyekeznek kiegyenlíteni a pH-juk megváltoztatására irányuló külső hatásokat (sav vagy bázis hozzáadása, hígítás) és ezért kiegyenlítő vagy **puffer-oldatok**nak nevezzük azokat.

Ilyen oldat az ecetsavat és nátrium-acetátot egyidejűleg tartalmazó oldat.

Ha az oldathoz kis mennyiségű sósavat adunk, akkor az oldatba jutó oxóniumionok az ott található acetát-ionokkal kismértékben disszociáló ecetsavat alkotnak. Az oldat pH-ja emiatt igen kis mértékben fog csak megváltozni, hiszen az oxóniumionok gyenge savvá egyesülnek.

Kis mértékű bázis hatására a pH szintén csak kismértékben változik meg, mert a bázis az ecetsavval sót és vizet alkot.

A számításokhoz alkalmazott összefüggések:

$$[H_3O^+] = K_s \frac{[sav]}{[só]} \qquad pH = pK_s - \lg \frac{[sav]}{[só]}$$

$$[OH^-] = K_b \frac{[bázis]}{[só]} \qquad pH = pK_v - pK_b - \lg \frac{[só]}{[bázis]}$$

### III.3.6 Az oldhatósági szorzat

A tömeghatás törvénye szilárd–folyadék heterogén egyensúlyi rendszerekre is kiterjeszhető. Ezt az teszi lehetővé, hogy *minden szilárd test egyensúlyban van az oldatában található ionjaival, ha a telített oldattal érintkezik.*

Induljunk ki a vízben nagyon rosszul oldódó ezüst(I)-bromid biner elektrolitból. A vízben annyi oldódik belőle, mint amennyi az oldhatósága. Ez adott hőmérsékleten állandó:  $[AgBr] = \text{állandó}$ . Ugyanakkor az oldott ezüst(I)-bromid ionjaira disszociál:



A tömeghatás törvényének alkalmazásával:

$$K_c = \frac{[Ag^+] \cdot [Br^-]}{[AgBr]}$$

Az  $[AgBr] = \text{állandó}$ , így az bevonható a  $K_c$  egyensúlyi állandóba. Az új állandót **L**-lél jelölve:

$$L = [Ag^+] \cdot [Br^-]$$

Az így kapott **L** ionszorzatot nevezzük az ezüst(I)-bromid **oldhatósági szorzatának**.

Tetszőleges összetételű  $B_m A_n$  összegképlettel felírható, nehezen oldódó só esetén:

$$L = [B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Általánosítva megállapíthatjuk, hogy

kevésbé oldódó elektrolitok telített oldatában az elektrolit ionjai megfelelő hatványon vett koncentrációinak szorzata állandó hőmérsékleten állandó számot, az **oldhatósági szorzatot** adja.

Az oldhatósági szorzattal kapcsolatban meg kell jegyezni:

- a) A fenti összefüggés megközelítően érvényes, mert csak akkor alkalmazható, ha a telített oldat híg. Ebben az esetben az ionok aktivitási együtthatói egynek vehetők.
- b) A telített oldatban csak az ionkoncentrációk szorzata állandó; az egyes ionfajták koncentrációi állandó hőmérsékleten is változhatnak. Ha például bárium-szulfát telített vizes oldatához bárium-klorid-oldatot adunk, akkor bárium-szulfát válik ki. A megnövekedett báriumion-koncentráció miatt ugyanis a szulfátion-koncentrációnak csökkennie kell. Ez pedig az oldhatóság csökkenését jelenti. Általánosítva:

minden elektrolit oldhatósága csökken, ha oldatához közös iont tartalmazó elektrolitot kis mennyiségben hozzáadunk.

- c) Az oldhatósági szorzat, és így az oldhatóság is növekszik a hőmérséklet emelésekor.

Az oldhatóság az anyagi minőségen és a hőmérsékleten kívül a jelenlévő elektrolit tulajdonságától is függ.

Saját iont

- a) kis koncentrációban tartalmazó elektrolit jelenlétében csökken és
- b) nagy koncentráció alkalmazása esetén pedig növekszik vagy csökken az oldhatóság.

Idegen ionokat tartalmazó elektrolitok jelenlétében

- a) nem változik az oldhatóság, ha annak koncentrációja kicsi és
- b) növekszik az oldhatóság értéke, ha azt töményebb oldatban alkalmazzuk.

### III.4 Nemegyensúlyi jelenségek elektrolitoldatban

#### III.4.1 Az első- és másodfajú vezetés

Az elektrokémia a fizikai kémiának az a része, amely az elektromosság és a kémiai folyamatok kapcsolatával foglalkozik. Olyan sajátságokat tanulmányoz, amelyek

- makroszkopikus elektromosság hatására bekövetkező kémiai átalakulás és
- kémiai változások hatására bekövetkező makroszkopikus elektromosság

jelenségeiben nyilvánulnak meg.

Az elektrokémia egyik alapvető és kísérletileg könnyen tanulmányozható jelensége az *elektromos áram vezetése*. Az anyagokat az elektromos áram vezetése szempontjából **vezetők** és **szigetelők** csoportjaira osztjuk. A két csoport között éles határvonal nem húzható: vannak olyan rossz vezetők, amelyek egyben rossz szigetelők is. Ilyenek a **félvezetők**.

A vezetők ismét két, az elsőfajú és a másodfajú vezetők csoportjaiba sorolhatók.

##### Elsőfajú vezetők

Az elsőfajú vezetőkben (elektronvezetőkben, fémvezetőkben) az elektromos áramot a potenciálkülönbség hatására egy irányban rendezetten elmozduló szabad elektronok hozzák létre. Az elektromos áram bennük kémiai változást nem idéz elő. Ellenállásuk a hőmérséklet emelkedésével növekszik, vezetőképességük pedig ennek megfelelően csökken.

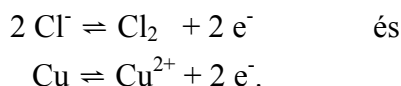
Ide tartoznak a fémek, az ötvözetek és a grafit. (Az utóbbi ellenállása a hőmérséklet emelkedésekor csökken.) Bizonyos ötvözetek ellenállása gyakorlatilag nem függ a hőmérséklettől.

##### Másodfajú vezetők

A vezetők kémiai szempontból fontosabb csoportját a másodfajú vezetők (ionvezetők, elektrolitok) alkotják. Ezekben az elektromos áramot az elektrolitos disszociáció eredményeként keletkezett ionok vezetik. Ezek ellenállása a hőmérséklet emelkedésével csökken, tehát vezetőképességük növekszik.

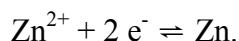
Az elektromos áram vezetésében mindkét ionfajta részt vehet. A vezetésnek ezt a fajtáját *bipoláris vezetésnek* nevezzük. Olvadt vagy oldott állapotban minden elektrolit ilyen vezető. Néhány szilárd sóban azonban az elektromos potenciálkülönbség hatására csak az egyik ionfajta mozdulhat el. Ezt a jelenséget *unipoláris vezetésnek* nevezzük. Ilyen tulajdonságú például a *kationvezető* ezüst-klorid és ezüst-szulfid (csak a kationok mozdulnak el) és például az *anionvezető* ólom(II)-fluorid és bárium-klorid (csak az anionok vezetnek). Az unipoláris vezetők nagymértékben különböző nagyságú ionokból épülnek fel: a kisebb átmérőjű ionok mozdulnak el a nagyobbak által alkotott ionrács hézagaiban.

Az ionvezetők belsejében az elektromos áram vezetése nem jár kémiai átalakulással. Azokon a helyeken azonban, ahol az elektromos áram az ionvezetőből fémvezetőbe, vagy a fémvezetőből ionvezetőbe lép (az ionvezetők és az azokba merített elsőfajú vezetők, az elektródok érintkezési felületénél), kémiai változás áll elő. A vezetés minőségének megváltozása ugyanis ionok semlegesítődésével vagy ionok keletkezésével jár együtt. Például:



Azt az elektródot, melynél az elektronáram az ionvezetőbe lép (tehát negatív elektromos töltésű), katódnak nevezzük, melynél az elektronok az ionvezetőből lépnek a fémvezetőbe, anódnak nevezzük. Ez utóbbi a pozitív töltésű elektród.

A kémiai átalakulás azért következik be, mert az elektronok nem mehetnek át az ionvezetőbe, az elektrolit ionjai pedig nem léphetnek be az elektródba. A katódnál elektronok csak úgy juthatnak az ionvezetőbe, ha az odaérkezett kationokat atomokká alakítják át. Például



Hasonló okok miatt az anódnak az anionok átadják elektronjaikat. Például





### III.4.2 A fajlagos vezetés és befolyásoló tényezői

A vezetők jellemzése történhet *vezetőképességük* segítségével is. Ez alatt az ellenállás ( $R$ ) reciprok értékét, vagyis *egységnyi felülethez tartozó áramerősség értékét* értjük. Egységnyi tehát a vezetőképesség akkor, ha 1 V feszültség hatására éppen 1 A áramerősséget hoz létre. Az elektrolitok esetében gyakrabban használjuk a fajlagos vezetést (*fajlagos vezetőképességet*), amely a fajlagos ellenállás ( $\rho$ ) reciprok értéke. Jele:  $\kappa$ ; és az  $l$  hosszúságú, valamint  $A$  keresztmetszetű elsőfajú vezetők számítására szolgáló

$$\boxed{R = \rho \frac{l}{A}} \quad \rightarrow \quad \boxed{\rho = \frac{R \cdot A}{l}}$$

összefüggésből könnyen megadhatjuk értékét:

$$\boxed{\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A \cdot R}}$$

A **fajlagos vezetés** az egymástól 1 cm távolságban lévő 1–1 cm<sup>2</sup> felületű elektród közötti (azaz 1 cm<sup>3</sup>) elektrolit-oldat ellenállásának reciprok értéke, ha az áram az elektródokra merőlegesen halad.

Mértékegysége:

$$\boxed{[\kappa] = \text{ohm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} = \text{S} \cdot \text{m}^{-1}}. \text{ (siemens)}$$

Gyakorlati egységként a S·cm<sup>-1</sup>-t alkalmazzuk.

A fajlagos vezetőképesség értékét az alábbi tényezők határozzák meg:

- a hőmérséklet: emelésekor az esetek többségében növekszik a fajlagos vezetés;
- az ionok száma (koncentráció);
- az ionok töltésszáma;
- az ionok között működő erőhatások;
- az ionok vándorlási sebessége.

### III.4.3 A moláris fajlagos vezetés

A fajlagos vezetés értéke a koncentrációval változik, ez a változás azonban nem egyértelmű. Egyszerűbbé válik a helyzet akkor, ha a fajlagos vezetést azonos (például moláris tömegnyi) anyagmennyiséget magában foglaló oldatra vonatkoztatjuk. Az ilyen feltételek mellett mérhető vezetést *moláris vezetésnek* (moláris fajlagos vezetésének) nevezzük.

Az egymástól 1 cm távolságban lévő elektródok között moláris tömegnyi elektrolitot tartalmazó oldat vezetőképességét moláris vezetésnek (moláris fajlagos vezetésnek) nevezzük és  $\Lambda_c$ -vel jelöljük.

A moláris vezetés V-szerese ( $V =$  hígítás; a koncentráció reciprok értéke, vagyis  $V = 1/c$ ) a fajlagos vezetésnek:

$$\boxed{\Lambda_c = \kappa \cdot V}$$

Mértékegysége, ha a hígítást m<sup>3</sup>/kmol-ban adjuk meg:

$$\boxed{[\Lambda_c] = \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kmol}^{-1}}.$$

A gyakorlatban többnyire a  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  egységet használjuk. Ennek alkalmazásakor azonban  $\text{cm}^3/\text{mol}$ -ban megadott hígítással kell számolni! Az ebben az egységben megadott hígítás és a  $\text{mol}/\text{dm}^3$ -ben kifejezett kémiai koncentráció ( $c$ ) közötti

$$V = \frac{1000}{c}$$

összefüggés felhasználásával a következő képletet kapjuk:

$$\Lambda_c = \frac{1000 \cdot \kappa}{c}$$

Minden elektrolit-oldat moláris vezetése növekszik a hígítással és egy határérték felé közeledik. Ezt a határértéket a **végtelen híg oldat moláris vezetése**nek (végtelen híg oldat moláris fajlagos vezetéseinek vagy határvezetésnek) nevezzük és  $\Lambda_\infty$ -nel jelöljük. Értéke az elektrolit erősségétől függ: legnagyobb (közel  $40 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kmol}^{-1}$ ) a savak oldatainál, kisebb (körülbelül  $25 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kmol}^{-1}$ ) bázisokat tartalmazó oldatokban és legkisebb ( $10 \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kmol}^{-1}$  körüli) sók oldatainál.

A moláris vezetőképesség hígításfüggése két alapvető okra,

- az *elektrolitos disszociációra* (a hígítással növekszik a disszociáció mértéke és ezzel elektromos vezetésben részt vevő ionok száma) és
- az *ionok közötti kölcsönhatásokra* (adott ion vezetése attól függ, hogy milyen és mennyi másféle ion van még jelen az oldatban)

vezethető vissza.

A „végtelen híg” erős elektrolit-oldatok moláris vezetését gyakorlatban nem lehet úgy meghatározni, hogy megmérjük az oldat vezetését, mert nagyon sok szennyeződés is lehet az oldatban, ami helytelen eredményt ad. Ehelyett néhány, különböző koncentrációjú oldat esetében meghatározzuk a moláris vezetést, azt a koncentráció négyzetgyökének függvényében ábrázoljuk és extrapolációval grafikusán határozzuk meg  $\Lambda_\infty$  értékét. Erős elektrolitok esetében ugyanis érvényes a Kohlrausch-féle szabály, amely szerint az oldat koncentrációja és annak moláris vezetése között a

$$\Lambda_\infty - \Lambda_c = A \cdot \sqrt{c}$$

összefüggés áll fenn (az  $A$  egy, az oldatra jellemző állandó).

Gyenge elektrolitok esetében a moláris vezetés növekszik a hígítással, kísérletileg nem határozható meg  $\Lambda_\infty$  értéke, a Kohlrausch-féle szabály nem használható. Ezért kizárólag számítással adható meg a  $\Lambda_\infty$  értéke.

A moláris vezetéssel kapcsolatosan általánosan megállapítható, hogy a hőmérséklet emelésekor értéke

- erős elektrolitoknál mindig növekszik, míg
- gyenge elektrolitok esetében pedig vagy növekszik vagy csökken.

A moláris vezetés hőmérsékletfüggése három hőmérsékletfüggő tényezőre vezethető vissza:

- az *ionok mozgékonyasága*,
- a *vezetőképességi koefficiens* és
- a *disszociációfok*.

A disszociációfok megadható a következő egyszerű összefüggéssel:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$$

Ezt az összefüggést felhasználva a disszociáció-állandó megadható az Ostwald-féle hígítási törvény segítségével:

$$K_d = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_\infty \cdot (\Lambda_\infty - \Lambda_c)}$$

#### III.4.4 Az ionok mozgékonyága

Ha az elektrolit-oldatokba merített elektródok közé potenciálkülönbséget kapcsolunk, akkor az ionok elmozdulnak: a kationok a katód, az anionok pedig az anód felé. Az ionoknak ezt az elmozdulását *ionvándorlásnak* nevezzük.

Az ionvándorlás nagysága függ

- az ionok anyagi minőségétől,
- az elektromos térerő nagyságától és
- az ionok és az oldószer közötti súrlódástól.

Az ionvándorlás nagysága az ionvándorlás sebességével jellemezhető. Ez azzal a sebességgel adható meg, melyre az ionok  $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  (vagyis egységnyi) potenciálkülönbség hatására tesznek szert.

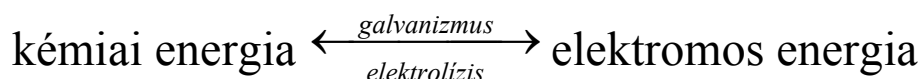
Abszolút mozgékonyágnak az  $1 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$  potenciálkülönbség esetén mért ionsebességet akkor nevezzük, ha az oldat végtelen híg és a hőmérséklet  $18 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Az ionmozgékonyágot kizárólag a kérdéses ion anyagi tulajdonsága határozza meg és független minden más, az oldatban található ion minőségétől. Ezt a megállapítást az *ionok független vándorlásának Kohlrausch-féle törvényének* nevezzük.

## III.5 Elektrokémia

### III.5.1 Az elektródpotenciál és a standardpotenciál

A kémiai energia alkalmas berendezésben bármilyen energiatípusra átalakítható. Ez az átalakítás meg is fordítható: megfelelő körülmények között a különféle energiák átalakíthatók kémiai energiává. Az energiák közül a továbbiakban kiemeljük az elektromos energiát és ennek, valamint a kémiai energia kölcsönös átalakulásának lehetőségeivel fogunk foglalkozni. A két ellentétes folyamatot galvanizmusnak, illetve elektrolízisnek nevezzük:



#### III.5.1.1 Az elektródpotenciál

Az elektromotoros erő ( $E_{ME}$ ) kialakításában minden olyan potenciálkülönbség szerepet játszik, amely eltérő összetételű anyagok érintkezési felületénél, a fázishatároknál alakul ki. Az elektrolit-oldat és az abba merülő fém érintkezési felületénél kialakuló potenciálkülönbséget *elektródpotenciálnak* ( $\epsilon$ ), a két oldat érintkezésénél kialakuló pedig diffúziós potenciálnak ( $\epsilon_{diff}$ ) nevezzük. Ezek segítségével a galvánelemek elektromotoros ereje:

$$E_{ME} = \epsilon_1 - \epsilon_2 + \epsilon_{diff}$$

Egyszerűbben kapjuk az elektromotoros erő értékét, ha

- mindkét elektród azonos összetételű oldatba merül,
- mindenütt azonos összetételű oldattal kötjük össze az elektródokat és
- a cella állandó hőmérsékletű.

Ebben az esetben ugyanis a cella egyensúlyi rendszer: az oldatban nem lép fel potenciálkülönbség. Ezért a diffúziós potenciál mellett elhanyagolható. Tehát

a galvánelem elektromotoros erejét két elektródpotenciál különbségként kapjuk meg:

$$E_{ME} = \epsilon_1 - \epsilon_2.$$

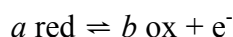
*Elektromotoros erőnek egy feszültségforrás két pólusa között fellépő potenciálkülönbséget akkor nevezzük, ha*

- azokat végtelen nagy ellenálláson keresztül zárjuk rövidre (nyitott áramkör) és
- a pólusok egyensúlyban vannak a környező anyagokkal.

$E_{ME}$ -vel jelöljük és e.m.e.-ként rövidítjük. Mértékegysége: 1 V.

#### III.5.1.2 Az elektródpotenciál kiszámítása

Egy redoxi folyamat az



általános egyenlettel írható fel. Ennél a *red* és az *ox* a redukált, illetve az oxidált alakot, az *a* és *b* pedig a sztöchiometriai számokat jelenti. Ezen reakció alapján T hőmérsékleten az elektródpotenciált a következőképpen írhatjuk fel:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_T^0 + 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \lg \frac{[ox]^b}{[red]^a}$$

Ezt az összefüggést Nernst-féle elektródpotenciál-egyenletnek nevezzük. Az egyenletben a szögletes zárójelben lévő kifejezések az elektródreakcióban részt vevő anyagok aktivitását (híg oldatok esetében koncentrációját) jelentik,  $\varepsilon_T^0$  pedig egy anyagi minőségtől és hőmérséklettől függő állandót.

Behelyettesítve 25 °C hőmérsékleten az egyetemes gázállandó, valamint a Faraday-állandó (96 485 C/mol) értékeit, az egyenlet egyszerűbbé válik:

$$\varepsilon_{25} = \varepsilon_{25}^0 + 0,0591 \cdot \lg \frac{[ox]^b}{[red]^a}$$

A normálpotenciál az egységnyi ionaktivitású oldatban mérhető elektródpotenciállal egyezik meg. A gyakorlatban úgy járunk el, hogy az úgynevezett *normál hidrogénelektrod elektródpotenciálját választjuk nullának* és erre vonatkoztatjuk a többi elektród normálpotenciálját.

A normálpotenciál a hőmérséklet függvénye, ezért célszerű azt valamely konkrét hőmérsékletre megadni. A 25 °C hőmérsékleten mért normálpotenciálokat **standardpotenciáloknak** nevezzük és  $\varepsilon_{25}^0$ -al jelöljük.

### III.5.2 Az elektródok

**Elektródnak** nevezzük az elektrolitoldattal érintkezésben lévő olyan elektronvezetőt,

- melynek felületénél kialakuló potenciálkülönbség feszültségforrás alapjaként szolgálhat (galvanizmus) és
- amely az elektromos áramnak az elektron- és az ionvezető közötti áthaladását közvetíti (elektrolízis).

Az elektródok osztályozhatók:

I. csoportosítás	II. csoportosítás	III. csoportosítás
<p><b>Reverzibilis</b> az elektrolitoldattal egyensúlyban lévő olyan elektród, melynek felületén kialakult elektrokémiai változások ellentétes irányú áram segítségével megfordíthatók.</p> $Zn_{(fém)} \rightleftharpoons Zn^{2+}_{(oldat)}$	<p><b>Oldódó</b> elektródnak tekinthető például elektrolíziskor a rézanód réz(II)-szulfát-oldatban, mert ekkor a réz ionok formájában oldódik.</p>	<p><b>Elsőfajú</b> elektród a saját ionjait tartalmazó oldatával vagy olvadáskával érintkező reverzibilis elektród, melynek potenciálját az ionaktivitáson kívül csak a hőmérséklet határozza meg.</p>
<p><b>Irreverzibilis</b> az az elektród, melynél ellentétes irányú elektromos áram egymástól különböző átalakulásokat eredményez.</p>	<p><b>Nem oldódó</b> vagy <b>indifferens</b> elektród például az anódként vagy katódként kapcsolt platina-elektrod.</p>	<p>A <b>másodfajú</b> elektród olyan fémből készül, mely kevésbé oldódó sójával és a só anionját meghatározott aktivitásban tartalmazó elektrolitoldattal érintkezik. Ilyen például a kalomel-elektrod.</p>

III.13. táblázat

Az elektródok osztályozásának lehetőségei

Mivel az áramvezetés mechanizmusa a fázishatárnál megváltozik, ezért az elektródoknál mindig kémiai átalakulások, ún. *elektródfolyamatok* játszódnak le. Ez a kémiai átalakulás az **anódon mindig oxidáció, a katódon pedig mindig redukció.**

	Anód (oxidáció)	Katód (redukció)
<b>Galvanizmus</b>	–	+
<b>Elektrolízis</b>	+	–

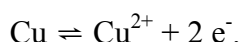
III.14. táblázat

Az elektródok neve és töltése az elektrokémiai cellákban

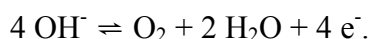
Az elektródfolyamatok olyan kémiai átalakulások, melyek az elektródokon külső feszültségforrás hatására, vagy galvanikus folyamatokban az elektromos áram termelése közben játszódnak le.

Elektródfolyamat lehet:

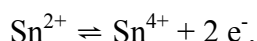
- a) kationok keletkezése vagy töltésvesztése, például:



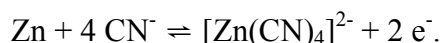
- b) anionok keletkezése vagy töltésvesztése, például:



- c) ionok töltésszámának változása, például:



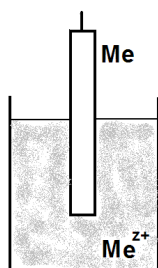
- d) komplexionok képződése, például:



### III.5.2.1 Elsőfajú elektródok

Ezek az elektródok elemi elektródnak tekinthetők: valamilyen elemből és az elem ionját tartalmazó oldatokból állnak. A potenciálmeghatározó folyamat lehet valamilyen fém- vagy gázatom (molekula) ionizációja, illetve oldott ionok fém- vagy gázatomokká (molekulákká) alakulása. Ezért két típusú elsőfajú elektródot különböztetünk meg: fém- és gázelektrodot.

A *fémlektrodok* potenciálmeghatározó folyamata tetszőleges, Me-vel jelölt fém esetében:



III.15. ábra

Egy fémlektrod sematikus rajza

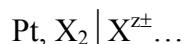


A fémlektrodok félcelladiagramja:

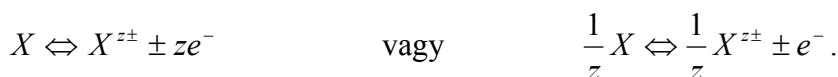


A *gázelektrodoknál* a potenciálmeghatározó folyamat valamilyen gáz ionizációja, illetve gázionok semlegesítődése. Ezért a folyamatokat indifferens elektródok közvetítik. Ilyen például a platina.

Egy  $\text{X}_2$  gázzal készült gázelektrod félcelladiagramja:

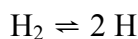


A potenciálmeghatározó folyamat pedig:

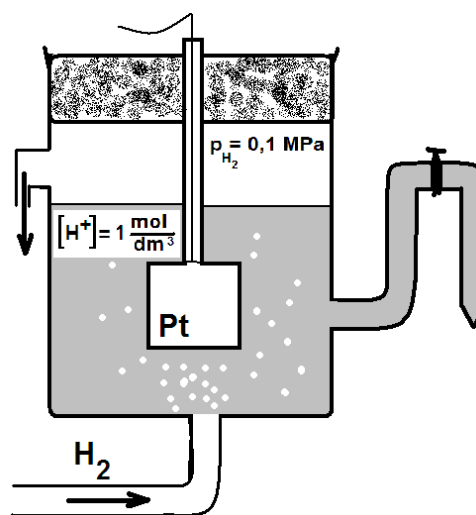
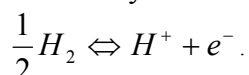


A gázelektrodok általában egyszerű felépítésűek. Rendszerint olyan üvegedény, melyet a kérdéses gáz ionjait tartalmazó elektrolitoldattal töltöttek meg és az abba indifferens elektródot az alulról bevezetett gáz buborékai veszik körül. A gyakorlatban legfontosabb a hidrogén-elektrod.

A hidrogénelektrod olyan reverzibilis elektród, melynek elektródpotenciálját az oldat oxóniumion- (hidrogén) aktivitása határozza meg. Az oldatba platinakorommal bevont platina merül, amelyet  $p$  nyomású hidrogéngáz vesz körül. A platina oldja a hidrogéngáz egy részét, és hidrogénatomok keletkeznek. Tehát a platina katalizálja a



folyamatot. A platinában oldott hidrogén ionok formájában oldatba tud jutni. Így a potenciálmeghatározó folyamat:



III.16. ábra  
Egy hidrogénelektrod

### III.5.2.2 Másodfajú elektródok

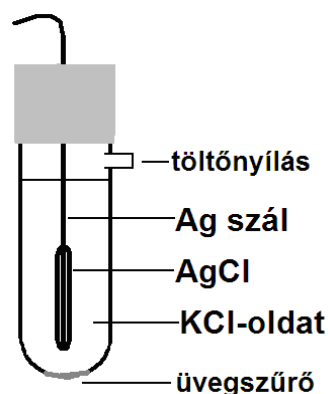
Az egyik legismertebb másodfajú elektród az ezüst-klorid elektród, amelynek félcelladiagrammja:



Az oldat az ezüst-klorid oldódása miatt kis mennyiségű ezüstiont tartalmaz. Az elektród tehát egy ezüstelektrodnak is tekinthető.

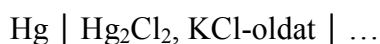
Általános tapasztalatként elmondható, hogy minden másodfajú elektród a nehezen oldódó só anionjára nézve reverzibilis elektródként működik.

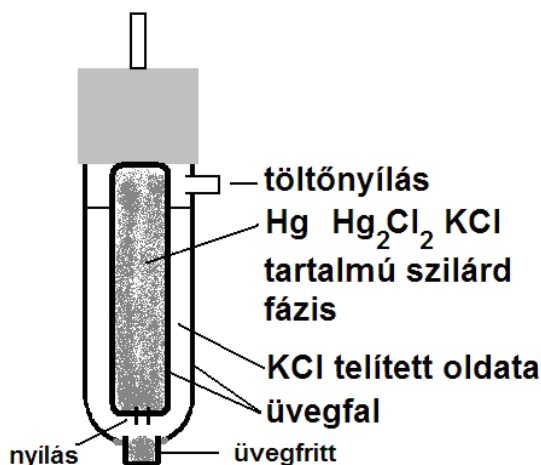
A másodfajú elektródok állandó elektródpotenciállal rendelkeznek. Éppen ezért összehasonlítható elektródként alkalmazhatóak.



III.17. ábra  
Az ezüst-klorid elektród

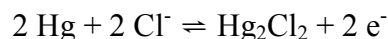
Erre a célra az ezüst-klorid-elektrodon kívül leggyakrabban a kalomelektrod használatos, melynek félcelladiagrammja a következő:





III.18. ábra  
A kalomel elektród

A potenciál-meghatározó folyamat:



A másodfajú elektródok jelentősek, mert

- állandó és reprodukálható elektródpotenciállal rendelkeznek és
- az egyetlen elektrolitoldat alkalmazása miatt az elektromotoros erőt az

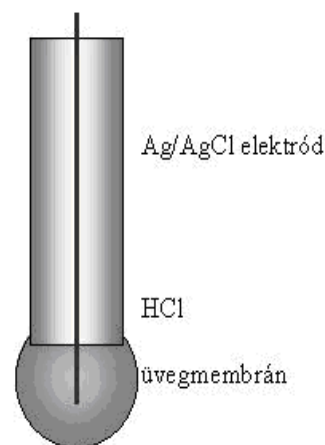
$$E_{\text{ME}} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

összefüggéssel meghatadjuk.

### III.5.2.3 Különleges elektródok

#### III.5.2.3.1 Az üvegelektrod

Ez az elektród egy üvegcső, melynek egyik végét különleges üvegből készült hártával, úgynevezett *membránnal* zárnak le. Fontos tulajdonsága, hogy vizes oldatokba merítve a membrán és az oldat között potenciálkülönbség alakul ki. Ez a potenciálkülönbség megfelelő összetételű üvegnél az oldat oxóniumion-aktivitásával éppen úgy változik, mint a hidrogén-elektrodoké. Mivel a membrán és az elektrolitoldat közötti potenciálkülönbség függ az oldat pH-jától, ezért annak mérésére használható. A meghatározás egyszerű, gyors, pontos, reprodukálható, vegyszert nem igényel, széles pH-tartományban használható, elektródmérgek, oxidáló anyagok nem zavarják. Hátránya, hogy nagyon savas, fluoridion-tartalmú és forró oldatokban nem használható és az üveg nagy elektromos ellenállása miatt érzékeny műszer alkalmazása szükséges.



III.19. ábra  
Az üvegelektrod

#### III.5.2.3.2 A redoxielektrod

Azokat a rendszereket, melyekben két komponens egymásból redukcióval, illetve oxidációval maradandó változás nélkül keletkezik, redoxirendszereknek nevezzük.

Ha egy redoxirendszerbe olyan sima felületű fémet mártunk, melynek elég pozitív az elektródpotenciálja, akkor ez

- nem vesz részt az oxidációs-redukciós folyamatban és
- az átalakulás töltésváltozását érzékeli (mintegy indikátorként viselkedik).

Ezeket az elektródokat redoxielektrodoknak nevezzük. A redoxielektrod a redoxirendszerben található oxidált és redukált állapotú anyagok kémiai tulajdonságától, azok aktivitásától és a hőmérséklettől függő, jól meghatározott potenciálkülönbségre tesz szert. Ezt a potenciálkülönbséget, mint elektródpotenciált, *redoxipotenciálnak* nevezzük.



### III.5.3 A galvánelemek

A galvánelemekben a kémiai energiát alakítjuk át elektromos energiává. A kémiai reakciók végbemenetelekor elektromos energia keletkezik a reakcióhő helyett, ha

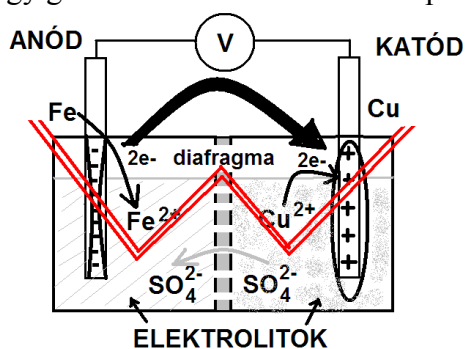
- a kémiai reakció ionreakció,
- a reagáló anyagok térben egymástól elválasztottak,
- az elkülönített anyagok átalakulásai oxidációs, illetve redukciós folyamatoknak tekinthetők és
- a reakcióterekben fém- és ionvezetők érintkeznek egymással.

Galvánelem csak abban az esetben készíthető, ha az előbbi négy feltétel teljesül.

A galvánelemekkel szemben támasztott követelmények:

- nagy legyen az elektromotoros erejük,
- nagy legyen a kapacitásuk, a belőlük kinyerhető töltésmennyiség,
- nagy legyen a tömegegységükre vonatkoztatott kapacitásuk,
- a kapcsolófeszültség értéke lassan csökkenjen és
- olcsó hatóanyagokból előállíthatók legyenek.

Egy galvánelem szerkezete és felépítése:



III.20. ábra

Egy galvánelem szerkezete

A galvánelem két félcellából áll, melyet sóhíd vagy diafragma köt össze. Jelen van még

- a negatív elektród – **ANÓD**  
 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$   
 elektronleadás → **OXIDÁCIÓ**;  
 saját ionját tartalmazó oldatába merülve;
- a pozitív elektród – **KATÓD**  
 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$   
 elektronfelvétel → **REDUKCIÓ**;  
 saját ionját tartalmazó oldatába merülve;

A két félcella egy *galváncellát* alkot, melynek a *celladiagramját* a következőképpen írjuk fel:



A fenti galvánelem nagy hátránya a hordozhatóság, az elektrolit folyékonyasága miatt.

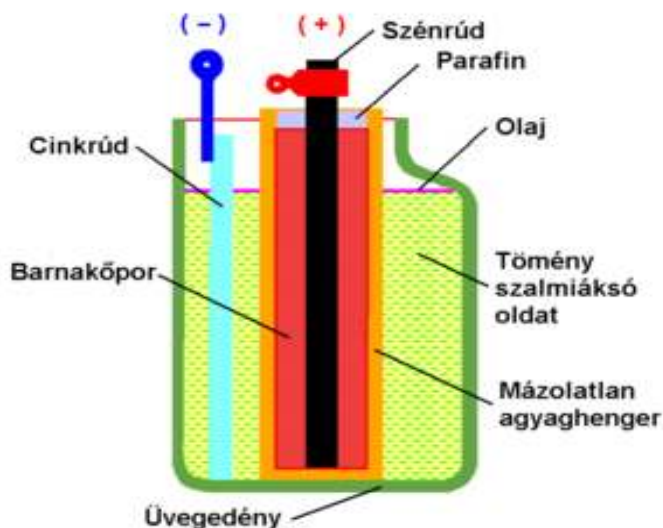
#### III.5.3.1 Primer elemek

A galvánelemeket két, a primer és a szekunder elemek csoportjaira osztjuk fel. A primer elemek közé azok a galvánelemek tartoznak, amelyek

- a hatóanyagok átalakulása után ellentétes irányú áram segítségével sem hozhatók ismét működőképes állapotba,
- két elektrolitot tartalmaznak és
- viszonylag kis teljesítményűek.

Igen nagy előnyük, hogy helyhez nem kötöttek és ezért gyakorlati felhasználási lehetőségeik szinte korlátlan.

A primer elemek készítésében az jelentette a továbbfejlődést, hogy szilárd depolarizátort kezdtek alkalmazni a cseppfolyós helyett. Így jutottak el a különböző *szárazelemek*hez. Egyik legismertebb példája a **Leclanché-féle elem**.

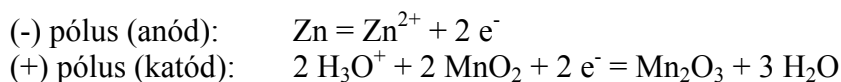


III.21. ábra  
A Leclanché-féle elem

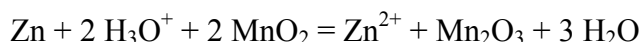
A Leclanché-féle elem negatív pólusa lapos fenekű cinkhenger, pozitív pólusa pedig depolarizátor-masszába (60 %  $\text{MnO}_2$ , 20 % korom, 10 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  és 10 % víz) ágyazott szénrúd. Az elektrolit gél állapotú; vizet,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ot,  $\text{ZnCl}_2$ -ot és keményítőt tartalmaz. A cella diagramja:



Működés közben a cinkhenger oldódik, a szénelektrodon pedig hidrogén fejlődik. Az utóbbit a mangán-dioxid vízzé oxidálja és így nem alakulhat ki nagyobb mértékű polarizáció. A potenciálmeghatározó folyamatok tehát:



A potenciálmeghatározó bruttó folyamat:



Az elem elektromotoros ereje 1,5 V, kapcsolófeszültség a terheléstől függően 1,3-1,4 V.

### III.5.3.2 Szekunder elemek (akkumulátorok)

Az ilyen típusú galvánelemek jellemzői:

- megfordíthatóan működnek (bennük a kisütéssel ellentétes irányú töltés az elhasznált hatóanyagokat visszaalakítja),
- egy elektrolitot tartalmaznak (ebben a hatóanyagok és a kisütés során keletkezett termékek oldhatatlanok) és
- viszonylag nagy teljesítményűek.

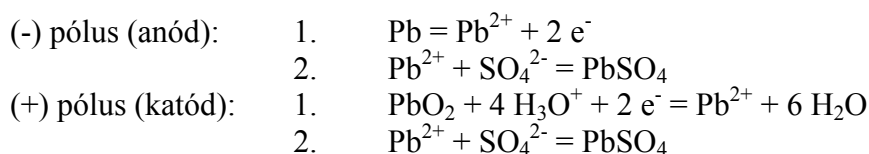
A legelterjedtebb két szekunder elem a savas ólom- és a lúgos Edison akkumulátor.

A **savas akkumulátor** üvegből, műanyagból vagy keménygumiból készített dobozban elhelyezett 30-35 % (m/m)-os kénsavoldatba merülő nagy felületű, tehát aktív ólom- és ólom(IV)-oxid-lemezekből áll. A lemezeket felváltva helyezik el a dobozban és azok közé a rövidzárlat elkerülése érdekében PVC lapokat helyeznek.

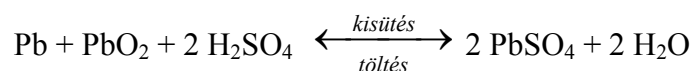
A cella diagramja:



A potenciálmeghatározó folyamatok:



A cellában végbemenő bruttó folyamat:



Az elektromotoros erő 2,0-2,2 V.

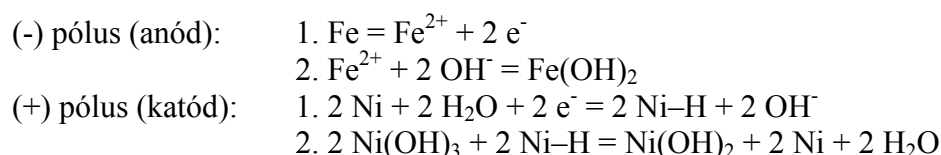
A kisütés során a sav hígul, töltéskor pedig töményedik. A savmennyiség tehát az akkumulátor töltöttségi állapotáról ad felvilágosítást.

Az ólomakkumulátor néhány jellemzője:

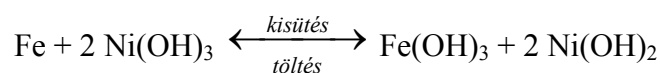
- Töményebb kénsavoldat nagyobb elektromotoros erőt biztosít. Ebben az esetben azonban növekszik a belső ellenállás és a súly.
- A frissen töltött akkumulátor kapocsfeszültsége 2,0-2,2 V, amely érték rövid idő alatt 1,95 V-ra csökken. Innen már csak lassan változik 1,8 V-ig. Az ilyen kapocsfeszültségű akkumulátort már kimerültnek kell tekinteni.
- Hátrányai: nagy súly, gondos kezelés és törékeny edényzet.

Az **Edison-akkumulátor** 20-25 %(m/m)-os KOH-oldatba merülő acélkeretbe foglalt vasporból, illetve szintén acélkeretbe foglalt finom nikkelporral kevert Ni(OH)<sub>3</sub>-ból áll. Elrendezése az ólomakkumulátoréval megegyező.

A potenciálmeghatározó folyamatok:



Az akkumulátorban végbemenő bruttó reakció:



Elektromos ereje 1,3 V, kapocsfeszültsége 1,2-1,3 V és töltőfeszültsége 1,6-1,7 V.

Néhány jellemző tulajdonsága:

- Hatásfoka 80 %-os, kisebb, mint az ólomakkumulátoré.
- Mechanikai hatásoknak jól ellenáll.
- Nagy intenzitású, lökésszerű megterhelés nem befolyásolja károsan.
- Különleges kezelést nem igényel, még raktározás során sem.

### III.5.4 A polarizáció és fajtái

Ha az elektródokon akár külső feszültségforrásból származó, akár galvánelemben termelődött elektromos áram halad keresztül, akkor az elektródpotenciál megváltozik. *Az elektromos áram hatására bekövetkező potenciálváltozást polarizációnak nevezük.* A polarizáció mindig olyan irányú, hogy elektrolízisnél növeli a szükséges feszültséget, galvánelemek esetében pedig csökkenti a kapocsfeszültséget.

A polarizáció több fajtáját ismerjük: a koncentrációs, a kémiai és az aktiválási polarizációt.

A *koncentrációs polarizáció* eredményeként az elektródokon több ion semlegesítődik vagy keletkezik, mint amennyi a diffúzió eredményeként oda-, illetve elvándorol.

*Kémiai polarizációnak* nevezük azt a jelenséget, amely során a polarizációs áramot az elektródok felületén előálló kémiai változások idézik elő.

*Aktiválási* vagy átlépési *polarizációnak* nevezzük a polarizációnak azt a fajtáját, amikor az elektródot a kationok töltésvesztéséhez negatívabbá, az anionok töltésvesztéséhez pedig pozitívabbá kell tenni.

A polarizációk mindegyike függ az áramsűrűségétől.

#### III.5.4.1 Depolarizáció

*Az elektródok polarizációját csökkentő folyamatot depolarizációnak* nevezzük. Ez végbemehet diffúzió vagy kémiai reakció által. Ez utóbbi esetben az elektródok felületének közelében szilárd vagy oldott anyagokat, ún. **depolarizátorokat** alkalmazunk.

#### III.5.5 A leválási potenciál és a túlfeszültség

Indifferens elektródok között maradandó áramerősséggel csak akkor elektrolizálhatunk, ha az elektrolizáló feszültség egy minimális értéket meghalad. Ezt a minimális feszültséget **bomlásfeszültségnek** nevezzük és  $E_b$ -vel jelöljük. A bomlásfeszültség kizárólag az elektrolit anyagi minőségétől és az elektrolit koncentrációjától függ.

A bomlásfeszültségnél kisebb elektrolizáló feszültségnél sem nulla az áramerősség értéke. Ez annak tulajdonítható, hogy a termékek nem maradnak az elektródok közvetlen környezetében, hanem eldiffundálnak onnan (depolarizáció megy végbe). Ennek pótlására kis értékű áramerősségre van szükség. Ez a kis áramerősség eredményezi a bomlásfeszültség elérése előtt az ún. **maradékáramot**. Ez csökkenti a diffúzió depolarizáló hatását és igyekszik fenntartani a polarizált állapotot.

A bomlásfeszültségnek két részből kell összetevődni: a katód és az oldat, valamint az anód és az oldat közötti potenciálkülönbségből. Az elektrolízis ugyanis csak akkor indulhat meg, ha megvan a lehetőség az egyes elektródoknál ionok semlegesítésére, illetve képződésére. Az ehhez szükséges potenciálkülönbséget **leválási potenciálnak** (leválási feszültségnek) nevezzük. A bomlásfeszültséget két leválási potenciál különbsége adja meg.

Oldataink rendszerint több kationt és több aniont tartalmaznak. Könnyen bizonyítható, hogy *negatív irányban növekvő katódfeszültség hatására először az a kation válik le, melynek legkevésbé negatív a leválási potenciálja. Az anionok közül pedig mindig a legkevésbé pozitív elektródpotenciálú válik le a pozitív irányban növekvő anódfeszültség hatására.*

A leválási potenciálnak megfelelő katód-, illetve anódfeszültségnél csak akkor válnak le az ionok az elektródokon, ha semmiféle gátló hatás nem lép fel: az elektródfolyamatok reverzibilisek. Ilyen folyamatok azonban a gyakorlat igényeit rendszerint nem elégítik ki, mert az ilyen átalakulások többnyire kis sebességűek. *Az elektródfolyamatok a különféle reakciógátlások következtében irreverzibilisek.* Ilyen esetben a számított és a tényleges leválási potenciálok között kisebb-nagyobb eltérések lehetségesek.

*A tényleges és a reverzibilis körülmények között mért egyensúlyi potenciálok különbségét túlfeszültségnek* nevezzük. A túlfeszültség a katódfeszültséget negatívabb, az anódfeszültséget pedig pozitívabb irányban tolja el, tehát növeli az elektrolízis energiaigényét. Ezzel szemben néhányszor éppen a túlfeszültség jelenségét hasznosítjuk:

- Az elektrolitikus redukció és oxidáció jó hatásfoka a túlfeszültségnek tulajdonítható.
- A túlfeszültség eredménye, hogy az ólomakkumulátorok 2,2 V-ra feltölthetők.
- Az alkálilklorid-elektrolízis esetében a hidrogén túlfeszültsége miatt a higanykatódon a nátriumionok vesznek el előbb a töltésüket.

A túlfeszültség értéke függ:

- a leválasztandó ion anyagi minőségétől és aktivitásától,
- az áramsűrűségtől,
- az elektród anyagi minőségétől, valamint felületének fizikai állapotától,

- d) a hőmérséklettől (növelésével a túlfeszültség csökken) és
- e) az elektrolízis időtartamától.

Az áramsűrűség emelésével minden esetben növekszik a túlfeszültség.

A túlfeszültség oka elsősorban az, hogy az ionleválasztásnál valamelyik részfolyamat lassú.

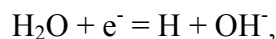
### III.5.6 Az elektrolízis

A másodfajú vezetők egyik fontos tulajdonsága az, hogy bennük az elektromos egyenáram vezetése kémiai átalakulást idéz elő.

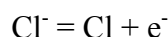
Azon jelenségek összességét, melyek akkor állnak elő, ha elektromos áram halad át elektroliton, **elektrolízisnek** nevezzük.

Az elektrolízis két fő folyamatból tevődik össze: *primer* (elsődleges) és *szekunder* (másodlagos) folyamatokból.

Az elektrolízis primer folyamatán az ionok elmozdulását az elektródok felé és azok semlegesítődését értjük. A sósav elektrolízisekor a katódnál a



az anódnál pedig a



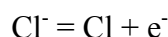
redukciós és oxidációs folyamatok játszódnak le.

Az elektrolízis szekunder folyamatában az elektródoknál levált anyagok reakcióba lépnek egymással, vagy az oldat valamelyik alkotójával. A sósav elektrolízisekor keletkezett hidrogén- és klóratomok a

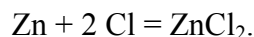


folyamatokban molekulává egyesülnek. A gázfejlődés miatt ez a jelenség jól megfigyelhető.

Más típusú szekunder folyamatokkal találkozunk, ha például cink-elektrodok között cink-kloridot elektrolizálunk. Ebben az esetben az anódon a



egyenlettel leírható primer folyamatban keletkezett klóratomok az elektród anyagával lépnek reakcióba:

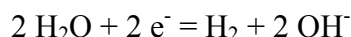


Ennek az eredményeként az anód tömege állandóan csökken. Ugyanez a jelenség figyelhető meg az alumíniumgyártáskor alkalmazott elektrolízis esetében, ahol az anódszén fogy a keletkező oxigéngáz hatására.

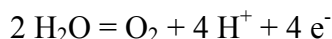
Az elektrolízis tárgyalásakor mindig figyelembe kell vennünk az alábbi szempontokat:

- c) Az elektrolízishez mindig nagyobb feszültség kell, mint a létrejött galvánelem  $E_{ME}$ -je.
- d) A katódon redukció megy és negatív töltésű.
- e) Az anódon oxidáció megy és pozitív töltésű.

- f) Vizes oldatok elektrolízise esetén a katódon csak azok fémek képesek leválni, melyek  $\varepsilon_{25^0C}^0 > -0,83 V$ . Ellenkező esetben a víz katódos bomlása valósul meg:



- g) Vizes oldatok elektrolízisekor az anódon az összetett ionok (pl. szulfát-, nitrát-, karbonátion stb.) nem képesek leválni. Ekkor anódos vízbontás megy végbe:



### III.5.6.1 Az elektrolízis mennyiségi törvényei

**Faraday I. törvénye** értelmében az elektródokon levált anyagmennyiségek egyenesen arányosak az elektroliton áthaladt töltésmennyiséggel, vagyis az áramerősséggel és az elektrolízis idejével:

$$m = k \cdot Q = k \cdot I \cdot t$$

Az összefüggésben szereplő  $k$  arányossági tényezőt **elektrokémiai egyenértéknek** nevezzük. Mértékegysége:  $kg \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$ . Gyakorlati egységként:  $mg \cdot A^{-1} \cdot s^{-1}$ -et használjuk.

Bármilyen elektrolitoldatból 1 molnyi anyagmennyiség leválasztásához a töltésszám-változással megszorozott **azonos** töltésmennyiség szükséges.

Ez a Faraday-nyi töltésmennyiség ( $F = 96485 A \cdot s \cdot mol^{-1}$ , de szokták  $C \cdot mol^{-1}$ -ként is jelölni). Ennek segítségével az I. törvény  $k$  állandója is kiszámítható:

$$k = \frac{M}{z \cdot F}$$

A fenti összefüggést felhasználva **Faraday II. törvénye** a következőképpen adható meg:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t$$

- m** – levált anyag tömege (g)
- M** – a levált anyag moláris tömege (g/mol; NEM KERÉKÍTÜNK!)
- z** – cserélt elektronok anyagmennyiségeinek száma (mol)
- F** – Faraday-állandó ( $96\ 485 C \cdot mol^{-1}$ )
- I** – áramerősség (A)
- t** – idő (s)

**Fontos összefüggés:  $1 A \cdot 1 s = 1 C$**

## III.6 Termodinamika, termokémia

### III.6.1 A termodinamika feladata és főtételei

A termodinamika a hőmozgás és más mozgásformák összefüggéseivel, illetve azok energiáinak kölcsönös átalakulásával foglalkozik. A termodinamikának a fizikai és a kémiai átalakulásokat kísérő, vagy azokat előidéző hő- vagy más energiaváltozásokkal foglalkozó ágát **kémiai termodinamikának** nevezzük.

A kémiai termodinamika elsősorban a rendszerek anyagi átalakulásait vizsgálja és az azokat kísérő energiaváltozásokat másodlagosnak, kísérő jelenségnek tekinti. Mint tudomány *az energia megmaradására, az energiák kölcsönös átalakulására, a hőenergia különleges természetére és a folyamatok irányára és egyensúlyára* vonatkozó tapasztalati megállapításokra támaszkodó természeti törvényekre, mint **főtételekre** épül.

A rendszer állapotát a fizikai és a kémiai sajátságok összessége jellemzi. Bármely sajátság változása a rendszer állapotának megváltozását eredményezi. Azokat a sajátságokat, amelyek a rendszer állapotát egyértelműen makroszkopikusan jellemzik, a termodinamikai állapot **termodinamikai paramétereinek** nevezzük, a könnyen mérhető, egyszerűbb termodinamikai paramétereket pedig (pl. nyomás, térfogat és hőmérséklet) *elemi állapotjelzőknek* vagy *állapothatározóknak*. Az állapotjelzők közötti mennyiségi összefüggés az **állapotegyenlet**.

Vannak olyan termodinamikai paraméterek, amelyek értékét a rendszer állapota egyértelműen meghatározza. Ezek az állapotjelzők, valamint változásaik csak a rendszer kezdeti és végső állapotától függenek, függetlenek a változás útjától és módjától. Ezeket a rendszerre jellemző adatokat **állapotfüggvényeknek** nevezzük. Ilyen pl. a belső energia, a hőtartalom (entalpia) stb. Az említettekkel szemben a munka és a hőenergia csak szigorúan meghatározott körülmények között állapotfüggvény, mert értékük attól függ, hogy milyen módon ment végbe a munkavégzés, illetve a hőcsere.

Az állapotfüggvények véges változását a  $\Delta$ -val, végtelen kicsi (differenciális, infinitézimális) változását pedig  $d$ -vel jelöljük (pl. az  $U$  belső energia kétféle változása:  $\Delta U$  és  $dU$ ). Ezzel szemben a nem-állapotfüggvények végtelen kicsi változását  $\delta$ -val tüntetjük fel (pl. a hőcsere véges és végtelen kicsi változása:  $\Delta Q$  és  $\delta Q$ ).

A rendszer állapotát leíró **sajátságok** két típusáról beszélünk: *extenzív* és *intenzív sajátságokról*. Az anyagok *extenzív* sajátságai homogén rendszerben arányosak az anyag mennyiségével (pl. a rendszer tömege, térfogata, belső energiája stb. annyszorosára növekszik vagy annyiad részére csökken, ahányszorosára növeltük vagy ahányad részére csökkentettük a rendszer mennyiségét a feltételek változatlan értéken tartása mellett). Az előbbivel szemben, az *intenzív* sajátságok függetlenek az egységes rendszer mennyiségétől (pl. kétszeres tömegű rendszernek ugyanolyan értékű a nyomása és a hőmérséklete).

#### III.6.1.1 A termodinamika I. főtétele

Az **energiamegmaradás és –átalakulás törvénye**: Egy környezetétől elszigetelt rendszer energiataralma állandó. Energiát semmiből teremteni vagy megsemmisíteni nem lehet.

A különböző energiafajok azonban egymásba kölcsönösen átalakíthatók.

A **termodinamika I. főtétele**: egy rendszer akármilyen úton is jut el kezdeti állapotából a végállapotába, a *munka* ( $W$ ) és a *hőmennyiség* ( $Q$ ) értékeiben beálló változások összegének állandónak kell lennie.

Ezt az összeget kizárólag a rendszer kezdeti és végállapota határozza meg és független attól, hogy az hogyan oszlik meg a munka és a hőmennyiség között. Ez az összeg tehát állapotfüggvény és ezért egyetlen állapotfüggvénnyel helyettesíthető. Ezt az állapotfüggvényt **belső energiának** ( $U$ ) nevezzük.

A rendszer belső energiája tehát megváltoztatható úgy, hogy

- a) hőt ( $Q$ ) közlünk vele vagy hőt vonunk el belőle és
- b) munkát ( $W$ ) végzünk rajta vagy munkát végeztetünk vele.

Az energiamegmaradás törvénye értelmében a rendszer belső energiájának véges változása ( $\Delta U$ ) a hőmennyiség és a munka összegeként állítható elő, vagyis

$$\Delta U = Q + W.$$

Ez utóbbi egyenlet a *termodinamika I. főtétele*nek matematikai megfogalmazása.

### III.6.1.2 A termodinamika II. főtétele

Egy fontos örök érvényű természeti törvény az a tapasztalat, hogy *a hő önként csak a magasabb hőmérsékletű helyről áramlik alacsonyabb hőmérsékletű hely felé*. Azonos hőmérsékletű helyek közötti hőcsere vagy termikus energia átvitele alacsonyabb hőmérsékletű helyről magasabb hőmérsékletű helyre csak külső munka befektetésével lehetséges.

Ezt a természeti törvényt általánosítja a **termodinamika II. főtétele**:

Másodfajú perpetuum mobile, vagyis olyan gép szerkesztése lehetetlen, ami alacsonyabb vagy azonos hőmérsékletű helyről, a környezetből felvett hő hatására munkát tudna végezni.

Ebből az is következik, hogy *hasznos munkát csak az olyan folyamatok végezhetnek, amelyekben a hő a magasabb hőmérsékletű helyről megy át az alacsonyabb hőmérsékletűre*, ugyanis csak ezek játszódhatnak le önként.

### III.6.1.3 A termodinamika III. főtétele

A hűtéshez szükséges energiát a hűtőgéphez tartozó villamos motor vagy gáz-, illetve villanyfűtés biztosítja. Ha egy hűtendő tér  $T$  hőmérsékletét csökkentjük, akkor a készülék teljesítményszáma ennek megfelelően növekszik.  $T = 0$  határesetben a teljesítményszám értéke végtelen nagy lesz: *az abszolút nullapont eléréséhez végtelen nagy munkát kell befektetnünk*. Minthogy ez nem valósítható meg, ezért

az abszolút nullapont értéke tetszőleges pontossággal megközelíthető, de soha el nem érhető.

### III.6.2 A termokémia

A kémiai reakciókat kísérő energiaváltozások, a reakcióhők rendkívül jelentősek. Ezzel a témakörrel a termokémia foglalkozik. Mivel a kémiai reakciók többnyire állandó nyomáson mennek végbe, a kémiai termodinamikában az **entalpia** a számítások alapja. Ha állandó nyomáson a rendszer nem végez hasznos munkát, akkor

$$\Delta H = Q \quad \text{vagy} \quad dH = \delta Q.$$

Ez azt jelenti, hogy a rendszerrel közölt hő, állandó nyomáson az entalpiát növeli.

#### III.6.2.1 Termokémiai egyenletek

Ha a vegyületek elemeiből képződnek, akkor energia szabadul fel vagy tűnik el. A keletkezett vegyület belső energiája, illetve entalpiája kisebb vagy nagyobb, mint a kiindulási



elemeké. Az így előálló energiaváltozást **képződéshőnek** vagy képződési entalpiának nevezük. Összegezve:

A vegyületek 1 molnyi mennyiségének belső energiája és entalpiája 1 atm nyomáson és 25 °C hőmérsékleten a képződéshővel egyezik meg, ha azok elemeiből képződtek. Az 1 atm nyomáson és 25 °C hőmérsékleten stabilis elemi módosulatok képződéshője nulla!

Minden kémiai folyamatot meghatározott nagyságú és előjelű reakcióhő jellemez. Ezért azt a reakcióegyenletekben fel kell tüntetnünk, az egyenlet valamelyik oldalához az előjel-megállapodásnak megfelelően hozzá kell írunk. Ezzel ún. **termokémiai egyenleteket** kapunk. A sztöchiometrikus egyenletekből ezek elsősorban ebben különböznek. A további eltérések és az alkalmazási lehetőségek miatt a következőket kell megjegyezni:

- a) Az egyenletben szereplő kémiai képletek nem az adott anyag mennyiségét, hanem annak moláris képződési entalpiáját jelentik.
- b) Meg kell adnunk az anyagok halmazállapotát, módosulatát, nyomását és hőmérsékletét, mert az entalpia-értékek (pl. a képződéshők) csak jól meghatározott állapotjelző-értékek mellett állandóak. Ha a hőmérsékletre és a nyomásra vonatkozóan külön megállapítást nem teszünk, akkor a 25 °C hőmérsékleten és 1 atm nyomáson állandó halmazállapottal, illetve módosulattal számolunk.
- c) A reakcióhőt – a további bonyodalmak elkerülése végett – mindig a termokémiai egyenlet jobb oldalára írjuk. *Értéke negatív előjelű, ha az egymásra ható anyagok hőfejlődéssel reagálnak egymással. Viszont pozitív előjelű a reakcióhő, ha a reakció balról jobbra olvasva endoterm hőszínezetű.* A reakcióhő mellé rendszerint annak mértékegységét is felírjuk. Ha ezt nem tesszük, akkor az mindig a reakcióegyenlet legkisebb egész számú együtthatóira vonatkozik.
- d) A termokémiai egyenletekkel ugyanazt tehetjük, mint a közönséges algebrai egyenletekkel. Tehát
  - összeadhatjuk őket,
  - kivonhatjuk őket egymásból,
  - az együtthatókat bármilyen számmal szorozhatjuk, vagy a legnagyobb közös osztóval eloszthatjuk és
  - a tagokat az egyenlet egyik oldaláról ellenkező előjellel átvihetjük a másik oldalra,
 mivel a kémiai képletekkel energiamennyiségeket fejezünk ki.

### III.6.2.2 A termokémia főtétele = Hess tétele

A **reakcióhő** állapotfüggvény, értékét a rendszer kezdeti és végállapota határozza meg és független attól az úttól, amelyen a rendszer a kezdeti állapotból a végállapotba jutott.

A Hess-tétel gyakorlati szempontból igen jelentős, mert lehetőséget teremt

- a) kísérleti úton nehezen meghatározható reakcióhők és
- b) a reakcióhő ismeretében képződéshő kiszámítására.

A reakcióhőt megkapjuk, ha a keletkezett anyagok képződéshőinek összegéből kivonjuk az egymásra ható anyagok képződéshőinek összegét.

$$\Delta H_r^{\circ} = \sum n \Delta H_k^{\circ} (\text{végtermék}) - \sum n \Delta H_k^{\circ} (\text{kiindulási})$$

vagy kötési energiákkal:  $\Delta H_r^{\circ} = \sum n \Delta U_{\text{kötés}}^{\circ} (\text{végtermék}) - \sum n \Delta U_{\text{kötés}}^{\circ} (\text{kiindulási})$

Ezekre a termokémiai adatokra például a négyjegyű függvénytáblázatokban találunk példát.

## IV. SZÓJEGYZÉK

- abszolút mozgékonyság 67  
abszolút nullapont 80  
abszolút sűrűség 7  
abszorpció 27  
adszorbens 53  
adszorpció 54  
adszorpciós egyensúly 54  
adszorpciós elmélet 44  
akkumulátor (szekunder elem) 74  
aktiválási energia 41  
aktiválási polarizáció 75  
aktivált komplexum 41  
aktivitás 57, 59  
aktivitási koefficiens 57  
állapotegyenlet 5, 79  
állapotfüggvény 79  
állapotjelző 3  
allotróp módosulatok 18  
allotropia 18  
amorf anyagok 3  
anionvezető 64  
anód 64  
anyag rendszer 4, 34  
apoláris molekulák 10  
átlagos moláris tömeg 22  
átmeneti vegyületképződés elmélete 44  
atomfizikai módszer 1  
atomrács 17  
autoprotolízis 57  
azeotrópos elegy 24
- bázisállandó 60  
belső energia 79  
belső súrlódás (viszkózitás) 8, 13  
bipoláris vezető 64  
bomlásfeszültség 76  
Boyle-Mariotte törvénye 5
- celladiagram 73  
Clausius-Clapeyron-egyenlet 15, 16, 19  
Coulomb-törvény 10
- Dalton-törvény 22  
deflegmálás 26  
depolarizáció 76  
depolarizátor 76  
deszorpció 54  
desztilláció 25  
desztillátum 25  
difform rendszerek 39  
diffúzió 8  
diffúziós potenciál 68  
dinamikai viszkózitás 13  
dipólus-dipólus (orientációs) hatás 11  
dipólus-indukált dipólus (indukciós) hatás 10  
diszpergálás 38  
diszperz rendszerek 39  
diszperziós hatás 11  
disszociáció 55  
disszociációállandó 55  
disszociációfok 55
- egyedi gázállandó 6  
egyensúlyi állandó 50  
egyensúlyi állandó a móltörttekkel 51  
egyensúlyi állandó a parciális nyomásokkal 51  
egyesített gáztörvény 6  
elágazásos reakciók 47  
elegy 20  
elektród 64, 69  
elektródpotenciál 68  
elektrokémiai egyenérték 78  
elektrolit 55  
elektrolízis 68, 77  
elektromotoros erő 68  
elemi cella 17  
ellenállás 65  
elsőfajú elektród 69, 70  
elsőfajú vezető 64  
elszigetelt rendszer 33  
emulzió 38  
energiamegmaradás és -átalakulás törvénye 79  
entalpia 80  
enzimkatalízis 44

- érintkezési felület 43  
 erős elektrolit 56, 59  
 eutektikus hőmérséklet 37  
 extenzív sajátság 79  
 extrahálás 28  
 extrakció 29  
 ezüst-klorid elektród 71
- fagyás 19  
 fagyáspont 19  
 fagyáspontcsökkenés 30  
 fajlagos vezetés 65  
 Faraday I. és II. törvénye 78  
 Faraday-állandó 69, 78  
 fázis 4, 34  
 fázisdiagram 35  
 fázishatár 34  
 félcelladiagram 70  
 felezési idő 45  
 féligáteresztő hártya 31  
 felületi feszültség 13  
 félvezető 64  
 fémelektród 70  
 fémrács 18  
 fibrilláris difformálás 38  
 fiziszorpció 54  
 fluid fázis 35  
 folyadék halmazállapot 3, 9  
 forráskönnyítő anyag 16  
 forráspont 15  
 forráspont-diagram 24  
 forráspont-emelkedés 30  
 forráspontgörbe 25  
 frakcionált desztilláció 25
- galvánelem 73  
 galvanizmus 68  
 Gay-Lussac I. és II. törvénye 5  
 gázelektród 70  
 gázlioszol 38  
 gáztörvény 5  
 Gibbs-féle fázistörvény 35  
 göcképződés sebessége 19  
 göcnövekedés sebessége 19
- gőznyomáscsökkenés (tenziócsökkenés) 30  
 Graham-törvény 8  
 gyenge elektrolit 56, 60
- halmazállapot 3  
 hármaspont 36  
 harmatpontgörbe 25  
 hatszöges rács 18  
 Henry-Dalton-törvény 27  
 Henry-törvény 27  
 Hess-tétel 81  
 heterogén 4, 33  
 hidratáció 28  
 hidrátburok 28  
 hidrogénkötés (hidrogén-híd) 12  
 hidrolízis 60  
 híg oldat 20, 29  
 hígítás 33  
 higroszkópos (nedvszívó) anyag 31  
 hipertóniás oldat 32  
 hipotóniás oldat 32  
 homogén 4, 33  
 hőmérséklet 4  
 hőmozgás 3  
 hővezetés 8  
 hűtőkeverék 36
- ideális elegy 20  
 ideális szilárd állapot 3  
 indifferens (nem oldódó) elektród 69  
 inhibitor 43  
 inhomogén rendszer 33  
 intenzív sajátság 79  
 ion-indukált dipólus hatás 11  
 ionmozgékonyosság 67  
 ionrács 17  
 ionvándorlás 67  
 irreverzibilis elektród 69  
 izomorfia 18  
 izotóniás oldat 32
- kalomelektród 71  
 katalizátor 43  
 katalízis 43

- kationvezető 64  
katód 64  
kémiai (anyamennyiség) koncentráció 20, 21  
kémiai egyensúly 49  
kémiai polarizáció 75  
kémiai termodinamika 79  
kemiszorpció 54  
képződéshő 80  
kíméletes desztilláció 26  
kinematikai viszkozitás 13  
kinetikus bruttó rendűség 41  
kinetikus elméleti módszer 1  
kohéziós erő 3  
Kohlrausch-féle szabály 66  
Kohlrausch-féle törvény 67  
kolloid rendszer 38  
komponens 4, 35  
koncentrációs polarizáció 75  
kondenzált fázis 35  
Konovalov I. és II. törvénye 24  
kontakt katalízis 44  
koordinációs szám 17  
környezet 34  
középerős elektrolit 56  
kristálygóc 19  
kristályosodás 18  
kristályrács 17
- lamináris diffúzálás 38  
láncreakció 47  
láncrobbanás 48  
lapon középpontos kockarács 18  
Leclanché-féle elem (szárazelem) 73  
legkisebb kényszer elve (Le Chatelier-elv) 16, 52  
leválási potenciál 76  
lúgos akkumulátor (Edison-akkumulátor) 75
- makrokristályos anyag 19  
maradékáram 76  
másodfajú elektród 69, 71  
másodfajú perpetuum mobile 80  
másodfajú vezető 64  
megfordítható reakció 46  
megoszlási egyensúly 28  
megoszlási hányados 29  
megoszlásos kromatográfia 29  
mikrokristályos anyag 19  
molális fagyáspontcsökkenés 32  
molális forráspont-emelkedés 31  
molalitás (Raoult-féle koncentráció) 21  
molális fajlagos vezetés 65  
molális oldási entalpia (oldáshő) 28  
molális olvadási entalpia (olvadáshő) 19  
molális párolgási entalpia (párolgáshő) 14  
molekularács 17  
molekularitás 41  
mólszázalék 21  
móltört 21  
munka 79
- negatív katalizátor 43  
nemkristályos szilárd anyagok 3  
Nernst-féle elektródpotenciál-egyenlet 69  
Nernst-féle megoszlási törvény 29  
normálpotenciál 69  
nyitott rendszer 33  
nyomás 4
- oldat 20  
oldhatóság 28  
oldhatósági szorzat 62  
oldódó elektród 69  
olvadás 18  
olvadáspont 18  
Ostwald-féle hígítási törvény 56, 67  
oxidáció 70, 73  
ozmotikus egyensúly 32  
ozmózis 30  
ozmózisnyomás 32
- összetett reakció 45  
össznyomás 21
- parciális nyomás 22  
párhuzamos reakciók 46  
párolgás 14  
pH 58  
pOH 59

- poláris (dipólus) molekulák 10  
 polarizáció 75  
 polimorf módosulatok 18  
 polimorfia 18  
 potenciális elektrolit 55  
 primer elem 73  
 promotor 43  
 protolízis 57  
 puffer-oldat 62
- rácsállandó 17  
 rácsenergia 17  
 Raoult általános tenziótörvénye 23  
 Raoult- és van't Hoff-törvények 30, 33  
 reakcióhő 81  
 reakciósebesség 40  
 reakciósebességi állandó 40  
 reális elegy 20  
 reális gázállapot 3  
 redoxielektrod 72  
 redoxipotenciál 72  
 redukció 70, 73  
 Regnault-állandó (egyetemes gázállandó) 7  
 rektifikálás 26  
 relatív sűrűség 7  
 rendűség 41  
 reverzibilis elektrod 69  
 robbanás 48  
 rugalmas viselkedés 16
- sav- és báziskatalízis 44  
 savas akkumulátor (ólomakkumulátor) 74  
 savi disszociáció-állandó 60  
 síkrács 17  
 sorozatos reakciók 46  
 standard hidrogénelektrod 71  
 standardpotenciál 69  
 szabadsági fokok száma 34  
 szakítószilárdság 17  
 szállítási jelenség 8  
 szigetelő 64  
 szilárd emulzió 38  
 szilárd gázdiszperzió 38  
 szilárd szuszpenzió 38
- szolvatáció 28  
 szolvátburok 28  
 szublimáció 19  
 szublimációs nyomás 19  
 szuszpenzió 38
- tényérszám 26  
 tenzió (gőznyomás) 14, 15  
 tenziógörbe 23  
 térben középpontos kockarács 18  
 térfogat 4  
 termikus robbanás 48  
 termodinamikai főtétel 79, 80  
 termodinamikai módszer 1  
 termodinamikai paraméter 79  
 termokémia 80  
 termokémiai egyenlet 80  
 térrács 17  
 tökéletes gázállapot 3  
 tökéletes gázok állapotegyenlete 7  
 tömeg 4  
 tömeghatás 40  
 tömeghatás törvénye 50  
 túlfeszültség 76  
 túlhevítés 16  
 túlhűtött folyadékok 17
- unipoláris vezetés 64
- ütközési elmélet 41  
 üvegelektrod 72  
 üvegszerű anyagok 3
- vákuumdesztilláció 26  
 valódi elektrolit 55  
 van der Waals-féle erők 11  
 van't Hoff egyenlet 52  
 van't Hoff-faktor 56  
 végtelen híg oldat moláris vezetése (határvezetés) 66  
 vezető 64  
 vízgőzdesztilláció 26  
 vízionszorzat 58  
 vonalrács 17  
 zárt rendszer 33

## **V. IRODALOMJEGYZÉK**

- Dr. Kopcsa J.: Fizikai kémia 1.; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.
- Dr. Kopcsa J.: Fizikai kémia 2.; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
- Dr. Kopcsa J.: Fizikai kémia 3.; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
- S. Fătu – C. Costin – A. Toescu: Kémia XI.; Didaktikai és Pedagógiai Kiadó, Bukarest, 1995.
- P. W. Atkins: Fizikai kémia I-III.; Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.
- Dr. Póta György: Fizikai kémia; Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen, 2006.

## VI. TARTALOMJEGYZÉK

<b>I.</b>	<b>BEVEZETÉS</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1</b>	<b>Bevezetés a fizikai kémiába</b> .....	<b>1</b>
<b>I.2</b>	<b>A Mértékegységek Nemzetközi Rendszere</b> .....	<b>1</b>
<b>I.3</b>	<b>A halmazállapotok általános tulajdonságai</b> .....	<b>3</b>
<b>I.4</b>	<b>Az állapotjelzők</b> .....	<b>3</b>
<b>I.5</b>	<b>Az anyagi rendszerek</b> .....	<b>4</b>
<b>II.</b>	<b>AZ ANYAGI RENDSZEREK</b> .....	<b>5</b>
<b>II.1</b>	<b>Homogén egykomponensű rendszerek</b> .....	<b>5</b>
<b>II.1.1</b>	<b>A gázállapot és törvényei</b> .....	<b>5</b>
<b>II.1.2</b>	<b>Az egyesített gáztörvény</b> .....	<b>6</b>
<b>II.1.3</b>	<b>A tökéletes gázok állapotegyenlete</b> .....	<b>7</b>
<b>II.1.4</b>	<b>A gázok sűrűsége</b> .....	<b>7</b>
<b>II.1.5</b>	<b>Szállítási jelenségek gázokban</b> .....	<b>8</b>
<b>II.1.6</b>	<b>A folyadékállapot és általános jellemzése</b> .....	<b>9</b>
<b>II.1.7</b>	<b>A folyadékok molekulái között működő erők</b> .....	<b>10</b>
	II.1.7.1 A van der Waals-féle erők .....	11
	II.1.7.2 A hidrogénkötés .....	12
<b>II.1.8</b>	<b>A folyadékok belső súrlódása (viszkozitása)</b> .....	<b>13</b>
<b>II.1.9</b>	<b>A folyadékok felületi feszültsége</b> .....	<b>13</b>
<b>II.1.10</b>	<b>A folyadékok párolgása</b> .....	<b>14</b>
<b>II.1.11</b>	<b>A tenzió</b> .....	<b>15</b>
<b>II.1.12</b>	<b>A forráspont</b> .....	<b>15</b>
<b>II.1.13</b>	<b>A folyadékok túlhevítése</b> .....	<b>16</b>
<b>II.1.14</b>	<b>A szilárd halmazállapot általános jellemzése</b> .....	<b>16</b>
<b>II.1.15</b>	<b>A kristályos testek szerkezete</b> .....	<b>17</b>
<b>II.1.16</b>	<b>Olvadás és kristályosodás</b> .....	<b>18</b>
<b>II.1.17</b>	<b>A szilárd testek párolgása (szublimáció)</b> .....	<b>19</b>
<b>II.2</b>	<b>Homogén többkomponensű rendszerek</b> .....	<b>20</b>
<b>II.2.1</b>	<b>Elegyekről általában</b> .....	<b>20</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Koncentráció-egységek</b> .....	<b>20</b>
<b>II.2.3</b>	<b>Gáz-gáz elegyek</b> .....	<b>22</b>
<b>II.2.4</b>	<b>Folyadék-folyadék elegyek</b> .....	<b>23</b>
	II.2.4.1 A folyadékelegyek gőznyomása .....	23
	II.2.4.2 Konovalov törvényei .....	24
	II.2.4.3 A folyadékelegyek elválasztása desztillációval .....	25
<b>II.2.5</b>	<b>Gázok oldódása folyadékokban</b> .....	<b>27</b>
<b>II.2.6</b>	<b>Szilárd anyagok oldódása folyadékokban</b> .....	<b>27</b>
<b>II.2.7</b>	<b>Megoszlás két oldószer között</b> .....	<b>28</b>
<b>II.2.8</b>	<b>A híg oldatok jellemzői és törvényei</b> .....	<b>30</b>
	II.2.8.1 A relatív gőznyomáscsökkenés törvénye .....	30
	II.2.8.2 A forráspont-emelkedés törvénye .....	31
	II.2.8.3 A fagyáspontcsökkenés törvénye .....	31
	II.2.8.4 A híg oldatok ozmózisnyomása .....	32
<b>II.3</b>	<b>Heterogén rendszerek</b> .....	<b>34</b>
<b>II.3.1</b>	<b>A fázisok, a komponensek és a szabadsági fokok száma</b> .....	<b>34</b>

II.3.2	Egykomponensű rendszerek – a víz fázisdiagramja .....	35
II.3.3	Kétkomponensű rendszerek – vizes sóoldatok fázisdiagramja .....	36
II.4	Kolloid rendszerek .....	38
<b>III.</b>	<b>KÉMIAI REAKCIÓK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE .....</b>	<b>40</b>
III.1	Reakciókinetika .....	40
III.1.1	A reakciósebesség .....	40
III.1.2	Ütközési elmélet. Aktiválási energia .....	41
III.1.3	A reakciósebességet befolyásoló tényezők .....	42
III.1.4	Katalízis .....	43
III.1.5	Kinetikusan elsőrendű reakciók .....	45
III.1.6	Az összetett reakciók .....	45
III.1.6.1	Megfordítható reakciók .....	46
III.1.6.2	Sorozatos reakciók .....	46
III.1.6.3	Párhuzamos reakciók .....	46
III.1.6.4	Láncreakciók .....	47
III.2	Kémiai egyensúlyok .....	49
III.2.1	A megfordítható reakciók és a kémiai egyensúly .....	49
III.2.2	A tömeghatás törvénye .....	49
III.2.2.1	A tömeghatás törvényének felírása konkrét példára .....	50
III.2.3	Az egyensúlyi állandó .....	51
III.2.3.1	Az egyensúlyi állandó függése a hőmérséklettől .....	52
III.2.4	Az egyensúly eltolásának lehetőségei .....	52
III.2.4.1	Az egyensúly eltolása koncentrációk segítségével .....	52
III.2.4.2	Az egyensúly eltolása a nyomás változtatásával .....	53
III.2.4.3	Az egyensúly eltolása a hőmérséklet változtatásával .....	53
III.2.4.4	Egyéb lehetőségek az egyensúly eltolására .....	53
III.2.5	Adszorpció egyensúlyok .....	54
III.3	Elektrolit-egyensúlyok .....	55
III.3.1	Az erős és a gyenge elektrolitok .....	55
III.3.1.1	Gyenge elektrolitok .....	56
III.3.1.2	Erős elektrolitok .....	57
III.3.2	A víz disszociációja, a pH .....	57
III.3.3	Az erős és gyenge elektrolitok pH-ja .....	59
III.3.3.1	Az erős elektrolitok pH-ja .....	59
III.3.3.2	Gyenge elektrolitok pH-ja .....	59
III.3.4	A sók hidrolízise .....	60
III.3.4.1	Gyenge savból és erős bázisból keletkezett só hidrolízise .....	61
III.3.4.2	Gyenge bázisból és erős savból keletkezett só hidrolízise .....	62
III.3.5	A puffer-oldatok és pH-juk .....	62
III.3.6	Az oldhatósági szorzat .....	62
III.4	Nemegyensúlyi jelenségek elektrolitoldatban .....	64
III.4.1	Az első- és másodfajú vezetés .....	64
III.4.2	A fajlagos vezetés és befolyásoló tényezői .....	65
III.4.3	A moláris fajlagos vezetés .....	65
III.4.4	Az ionok mozgékonyasága .....	67
III.5	Elektrokémia .....	68
III.5.1	Az elektródpotenciál és a standardpotenciál .....	68
III.5.1.1	Az elektródpotenciál .....	68



III.5.1.2 Az elektródpotenciál kiszámítása .....	68
<b>III.5.2 Az elektródok .....</b>	<b>69</b>
III.5.2.1 Elsőfajú elektródok .....	70
III.5.2.2 Másodfajú elektródok .....	71
III.5.2.3 Különleges elektródok .....	72
III.5.2.3.1 Az üvegelektrod .....	72
III.5.2.3.2 A redoxielektrod .....	72
<b>III.5.3 A galvánelemek .....</b>	<b>73</b>
III.5.3.1 Primer elemek .....	73
III.5.3.2 Szekunder elemek (akkumulátorok) .....	74
<b>III.5.4 A polarizáció és fajtái .....</b>	<b>75</b>
III.5.4.1 Depolarizáció .....	76
<b>III.5.5 A leválási potenciál és a túlfeszültség .....</b>	<b>76</b>
<b>III.5.6 Az elektrolízis .....</b>	<b>77</b>
III.5.6.1 Az elektrolízis mennyiségi törvényei .....	78
<b>III.6 Termodinamika, termokémia .....</b>	<b>79</b>
<b>III.6.1 A termodinamika feladata és főtételei .....</b>	<b>79</b>
III.6.1.1 A termodinamika I. főtétele .....	79
III.6.1.2 A termodinamika II. főtétele .....	80
III.6.1.3 A termodinamika III. főtétele .....	80
<b>III.6.2 A termokémia .....</b>	<b>80</b>
III.6.2.1 Termokémiai egyenletek .....	80
III.6.2.2 A termokémia főtétele = Hess tétele .....	81
<b>IV. SZÓJEGYZÉK .....</b>	<b>81</b>
<b>V. IRODALOMJEGYZÉK .....</b>	<b>86</b>
<b>VI. TARTALOMJEGYZÉK .....</b>	<b>87</b>