

KÉMIA I.

műszaki menedzser hallgatók részére

Készítette: dr. Horváth Viola
tudományos főmunkatárs
BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

Lektorálta: Prof. Horvai György
egyetemi tanár
BME Kémiai Informatika Tanszék

Átdolgozta: dr. Csonka Gábor István
Egyetemi tanár
BME Szervetlen és Analitikai Kémiai
Tanszék

1. AZ ANYAG SZUBMIKROSKOPIKUS SZERKEZETE, ATOMOK MOLEKULÁK, IONOK	4
1.1 AZ ANYAG SZERKEZETÉRŐL VALLOTT ISMERETEK FEJLŐDÉSE AZ ÓKORTÓL NAPJAINKIG (KIEGÉSZÍTŐ ANYAG)	4
1.1.1 A görög filozófia és Dalton atomelmélete.....	4
1.1.2 Az atom szerkezete	4
1.1.3 A klasszikus fizikától a kvantum elméletig.....	6
1.1.4 Bohr hidrogénatom modellje	8
1.1.5 Az elektron kettős természete	11
1.1.6 Kvantummechanika.....	12
1.2 AZ ATOMOK ELEKTRONSZERKEZETE	13
1.2.1 A kvantummechanika alkalmazása az atomok eletronszerkezetének leírására.....	13
1.2.2 Kvantumszámok.....	14
1.2.3 Atompályák.....	15
1.2.4 Elektronkonfiguráció.....	
1.3 A PERIÓDUSOS RENDSZER	
1.3.1 Az elemek csoportosítása a periódusos rendszeren belül	
1.3.2 A fizikai tulajdonságok periodikus váltakozása	
1.3.3 Fizikai tulajdonságok változása a periódusos rendszerben.....	
1.3.4 A kémiai tulajdonságok változása a periódusos rendszerben	
1.4 KÉMIAI KÖTÉS, MOLEKULÁK.....	
1.4.1 Ionos vegyületet képező elemek.....	
1.4.2 Az ionos vegyületek rácsenergiája.....	
1.4.3 A kovalens kötés.....	
1.4.4 Az elektronegativitás	
1.4.5 Molekulageometria	
1.4.6 A dipólusmomentum.....	
1.4.7 A kvantummechanikán alapuló kötéselméletek.....	
2. AZ ANYAG MAKROSKOPIKUS FELÉPÍTÉSE, ANYAGI HALMAZOK	
2.1 GÁZOK	
2.1.1 A gázok nyomása	
2.1.2 Gáztörvények.....	
2.1.3 A gázok kinetikus molekuláris elmélete.....	
2.1.4 Gázok diffúziója.....	
2.1.5 Eltérések az ideális viselkedéstől, reális gázok.....	
2.2 FOLYADÉKOK ÉS SZILÁRD ANYAGOK, INTERMOLEKULÁRIS ERŐK	
2.2.1 Az intermolekuláris erők	
2.2.2 A folyadék halmazállapot	
2.2.3 A szilárd halmazállapot.....	
2.3 FÁZISÁTALAKULÁSOK	
2.3.1 Víz-gőz egyensúly.....	
2.3.2 Párolgáshő, forráspont	
2.3.3 Kritikus hőmérséklet és nyomás.....	
2.3.4 Folyadék-szilárd egyensúly	
2.3.5 Szilárd-gőz egyensúly.....	
2.3.6 Fázisdiagramok	
2.4 OLDATOK FIZIKAI TULAJDONSÁGAI	
2.4.1 Az oldódási folyamat molekuláris szinten.....	
2.4.2 Folyadék-folyadék oldatok	
2.4.3 Folyadék-szilárd oldatok.....	
2.4.4 Koncentrációegységek.....	
2.4.5 A szilárd anyagok oldhatóságának hőmérsékletfüggése.....	
2.4.6 Gázok oldhatóságának hőmérsékletfüggése	
2.4.7 Nyomás hatása a gázok oldhatóságára.....	
2.4.8 Híg oldatok törvényei.....	
2.4.9 Elektrolit oldatokra vonatkozó törvények (kiegészítő anyag)	

3. KÉMIAI REAKCIÓK.....	
3.1 A KÉMIAI REAKCIÓK TÖMEGVISZONYAI.....	
3.2 TERMOKÉMIA.....	
3.2.1 Alapfogalmak.....	
3.2.2 A kémiai reakciók energiaváltozásai.....	
3.2.3 Az entalpia.....	
3.2.4 Képződéshő és reakcióhő	
3.2.5 Az oldódáshő	
3.3 ENTRÓPIA ÉS SZABADENTALPIA	
3.3.1 Spontán folyamatok és az entrópia.....	
3.3.2 A termodinamika II. főtétele	
3.3.3 A Gibbs-féle szabadentalpia.....	
3.4 A KÉMIAI EGYENSÚLY	
3.4.1 Az egyensúlyi állandó.....	
3.4.2 A kémiai egyensúlyt befolyásoló tényezők	
3.5 A KÉMIAI REAKCIÓK SEBESSÉGE	
3.5.1 A kémiai reakció sebességének kísérleti meghatározása	
3.5.2 A reakciósebesség koncentrációfüggése.....	
3.5.3 A kiindulási anyagok koncentrációjának időfüggése (kiegészítő anyag).....	
3.5.4 Az aktiválási energia és a sebességi állandó hőmérsékletfüggése	
3.5.5 Reakciómechanizmus	
3.5.6 A reakciókinetika és a kémiai egyensúly kapcsolata	
3.5.7 Katalízis	
3.6 SAVAK ÉS BÁZISOK	
3.6.1 Arrhenius savak és bázisok.....	
3.6.2 Brønsted savak és bázisok.....	
3.6.3 A víz öndisszociációja és a pH skála.....	
3.6.4 Savak és bázisok erőssége	
3.6.5 A savak erőssége és a molekulaszervezet (kiegészítő anyag).....	
3.6.6 A Lewis-féle sav-bázis elmélet (kiegészítő anyag).....	
3.6.7 Sav-bázis egyensúlyok.....	
3.7 ELEKTROKÉMIA	
3.7.1 Redox reakciók	
3.7.2 Elektrokémiai cellák.....	

1. Az anyag szubmikroszkopikus szerkezete, atomok molekulák, ionok

1.1 Az anyag szerkezetéről vallott ismeretek fejlődése az ókortól napjainkig (kiegészítő anyag)

Az anyag természetéről vallott mai elméletünk fejlődése több állomáson keresztül zajlott. Az embert mindig is foglalkoztatta, miből áll a minket körülvevő világ. A mai szemléletünknek megfelelő elképzelések gyökerei a XIX. sz. elejére nyúlnak vissza Dalton atomelméletéhez, de filozófiai előzményeket már az ókorban is találunk. Az atom szerkezetéről vallott elképzelések többlépcsős fejlődésen mentek keresztül. A mai egységes, ellentmondásmentes leírást a századunk elején alkotott kvantummechanikai elmélet segítségével lehetett felállítani.

1.1.1 A görög filozófia és Dalton atomelmélete

Az ókorban, az ie. V. sz.-ban Demokritosz, görög filozófus úgy képzelte, hogy az anyag nagyon kicsi oszthatatlan részecskékből *-atomos* (oszthatatlan)- áll. Bár kortársai, Platón és Arisztotelész nem fogadták el nézeteit, tanítása mégis fennmaradt századokon keresztül.

1808-ban egy angol tudós és tanár, John Dalton¹ felelevenítette és modern formában megújította Demokritosz tanait. Atomelmélete a modern kémia kezdeteit jelzi. Az elmélet lényegét a következőképpen foglalhatjuk össze.

- Az elemek nagyon kicsi részecskékből, atomokból állnak. Adott elem azonos atomokból áll, melyeknek azonos a mérete, a tömege, és a kémiai tulajdonságai.
- A vegyületek több különböző elem atomjaiból állnak. A vegyületekben bármely két elem atomjainak számaránya egész szám vagy egyszerű tört.
- Kémiai reakcióban az atomok elválnak, egyesülnek, átrendeződnek, de nem képződnek vagy semmisülnek meg. Ez tulajdonképpen a tömegmegmaradás törvényének egyik megfogalmazása.

1.1.2 Az atom szerkezete

1850-es évektől kezdődő kutatások kimutatták, hogy az atom nem oszthatatlan, még kisebb részecskékből tevődik össze, a protonból, a neutronból és az elektronból.

1.1.2.1 Az elektron

Az elektron felfedezése a katódsugárcső feltalálásához kapcsolódik. A katódból negatív töltésű részecskék, elektronok emittálódnak és a pozitív töltésű anódba csapódnak elektromos térerő hatására. Az anódon levő lyuk átengedi az elektronokat, és az elektronsugár, amit kezdetben katódsugárnak neveztek, a cső végének ütközik. Ez fluoreszcens anyaggal, pl. cinkszulfiddal van bevonva, ami az elektronok hatására fényt bocsát ki. Elektromos vagy mágneses tér hatására az elektronsugár elhajlik, ami azt bizonyítja, hogy az elektron negatív töltésű.

J. J. Thomson² a katódsugárcső segítségével megállapította az elektron töltés/tömeg arányát, ami a

következő értéknek adódott:
$$\frac{\text{töltés}}{\text{tömeg}} = -1,76 \cdot 10^8 \frac{\text{C}}{\text{g}}$$

1917-ben R. A. Millikan³ megállapította, hogy az elektron töltése: $-1,60 \times 10^{-19} \text{C}$. A két fenti értékből az elektron tömege: $9,09 \times 10^{-28} \text{g}$ -nak adódott.

1.1.2.2 Röntgensugárzás és radioaktivitás

¹ John Dalton (1766-1844). Angol kémikus, matematikus, filozófus. Az atomelméleten kívül nevéhez kapcsolódik gáztörvények megalkotása, valamint a színvakság első részletes leírása. Ő is ebben a betegségben szenvedett. Egyetlen kikapcsolódása a gyeptánc volt, az itt használt kis labdák az ötlet az atomelméletéhez.

² Joseph John Thomson (1856-1940). Brit fizikus, 1906-ban fizikai Nobel díjat kapott az elektron felfedezéséért.

³ R. A. Millikan (1868-1953). Amerikai fizikus, 1923-ban fizikai Nobel díjat kapott az elektron töltésének meghatározásáért.

1895-ben Wilhelm Röntgen⁴, miközben katódsugárral bombázott üveget és fémeket, egy újfajta sugárzást figyelt meg, ami nagyon nagy energiájú, behatol az anyagba, megsötétíti a fotólemezt és fénykibocsátásra készített bizonyos anyagokat. A mágnes nem téríti el, tehát nem rendelkezik töltéssel. Később ezt a sugárzást nagy energiájú elektromágneses sugárzásként azonosították.

Nem sokkal Röntgen felfedezése után Antoine Becquerel⁵, párizsi fizika professzor egy véletlen folytán észrevette, hogy egy bizonyos urán tartalmú vegyület megsötétíti a fotópapírt, anélkül, hogy bármiféle sugárzással gerjesztenék. Marie Curie⁶, Becquerel egyik tanítványa a radioaktivitás elnevezést javasolta a jelenségre. A radioaktivitás részecskék és/vagy elektromágneses sugárzás spontán kibocsátása. (A sugárzás energia kibocsátása v. átvitele a térben hullám formájában).

Marie Curie és férje, Pierre Curie később sok radioaktív elemet fedezett fel és tanulmányozott.

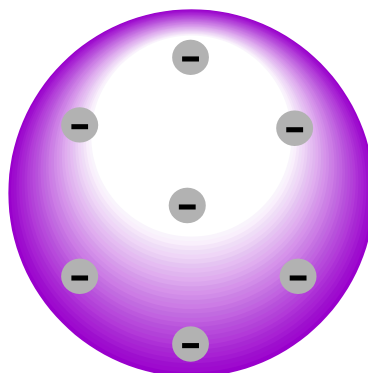
További kutatások kiderítették, hogy háromféle radioaktív sugárzás létezik. Az α sugárzás +2 töltésű részecskék (hélium ionok) árama. A β sugárzás elektron sugárzás, a γ sugárzás pedig nagyenergiájú elektromágneses sugárzás.

1.1.2.3 A proton

Az 1900-as évek elejére kiderült, hogy az atomok elektronokat tartalmaznak és elektromosan semlegesek.

J. J. Thomson az elektronokat semlegesítő pozitív töltéseket úgy képzelte el, mintha egy gömb alakú masszában lennének elszolva, ebben a masszában pedig, mint a mazsolás pudingban a mazsolák elszórva helyezkednének el az elektronok (1. ábra).

A pozitív töltések egyenletesen oszlanak el a gömbben



1. ábra

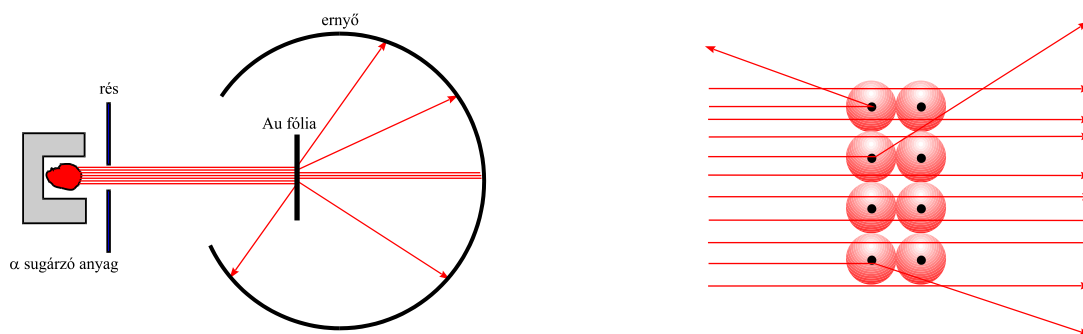
Thomson atommodelljét néha mazsolás puding modellnek is nevezik, mivel az elektronok egy egyenletes pozitív töltésfelhőben úgy helyezkednek el, mint a pudingban a mazsolák.

⁴ Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923). Német fizikus, aki 1901-ben fizikai Nobel-díjat kapott a röntgensugarak felfedezéséért.

⁵ Antoine Henri Becquerel (1852-1908). Francia fizikus, aki 1903-ban fizikai Nobel díjat kapott a radioaktivitás felfedezéséért.

⁶ Marie (Marya Skłodowska) Curie (1867-1934). Lengyel fizikus és vegyész. 1903-ban férjével Pierre Curie-vel fizikai Nobel díjat kapott a radioaktivitással kapcsolatos munkájáért. 1911-ben kémiai Nobel díjat kapott radioaktív elemek felfedezéséért. Az egyike három embernek, akik tudományos munkáért két Nobel díjban részesültek.

Thomson tanítványa Ernest Rutherford⁷, és hallgatói, Geiger⁸ és Marsden⁹ az α -sugárzás hatását vizsgálták arany és fém fóliákon. Az általuk végzett kísérlet vázlatát a 2. ábrán látható.



2. ábra

Rutherford kísérleti elrendezése α részecskék szóródásának vizsgálatára arany fólián

A részecskék nagy része áthatott a fólián és egyenesen vagy kicsit elhajolva érkezett a fólia mögött elhelyezett ernyőre. Néhány α részecske azonban nagy szögben eltért, sőt olyan is volt amely visszalökődött. Ezt a kísérletet csak úgy lehetett magyarázni, hogy az atomban levő pozitív töltések az atom közepén egy nagyon kis térrészre, az atommagba koncentrálnak. A pozitív töltésű részecskét protonnak nevezték el, tömege a mérések során $m = 1,67 \cdot 10^{-24}$ g-nak bizonyult. A töltése ugyanakkora, mint az elektroné, de a tömege 1840-szer nehezebb. Egy tipikus atomi átmérő körülbelül 100 pm, az atommag átmérője ennél jóval kisebb, mindössze kb. $5 \cdot 10^{-3}$ pm.

1.1.2.4 A neutron

A H atom egy protont tartalmaz, a He atom kettőt. A két atom tömegarányának ez alapján 1:2 kellene lennie, ezzel szemben 1:4 az arány.

A rejtélyre 1932-ben derült fény, amikor James Chadwick¹⁰ α -sugarakkal bombázott berillium fóliát. Nagy energiájú sugárzás kilépését tapasztalta, amely elektromosan semleges részecskékből állt. A részecske tömege kicsit nagyobb volt, mint a protoné. Chadwick neutronnak nevezte el ezeket a részecskéket. Ez alapján már meg lehetett magyarázni az előbbi megfigyelést, a hidrogén magja csak egy protont tartalmaz, a héliumé a két proton mellett két neutron is.

1.1.3 A klasszikus fizikától a kvantum elméletig

A klasszikus fizika alapján nem lehetett megmagyarázni, hogy az atomok alkotórészeit mi tartja össze. Sok időt vett igénybe, amíg felfedezték és elfogadták, hogy az atomok és molekulák tulajdonságait nem ugyanazok a törvények írják le, mint a makroszkopikus világot.

1900-ban kezdődött az új fizika alapjainak lerakása Max Planck¹¹ kísérleteivel, aki szilárd anyagokat hevített különböző hőmérsékletre és vizsgálta a fémek által kibocsátott sugárzás energiáját a hullámhosszuk függvényében. Kísérleti eredményeit csak úgy tudta magyarázni, ha feltételezte, hogy a felhevített anyag csak egy jól meghatározható energiamegnyiség többszörösét képes kibocsátani. Ezt az energiamegnyiséget Planck kvantumnak nevezte el.

Az energia folytonosságának hagyományos koncepciója mellett, mely a makroszkopikus világra jól alkalmazható, megjelent az atomi világ viselkedését leíró kvantált energia elmélete, és hosszas viták után a tudományos világ elfogadta a kvantumelméletet.

1.1.3.1 Az elektromágneses sugárzás

⁷ Ernest Rutherford (1871-1937). Új Zélandi fizikus. Angliában dolgozott. 1908-ban kémiai Nobel díjat kapott az atommag szerkezetének felderítéséért.

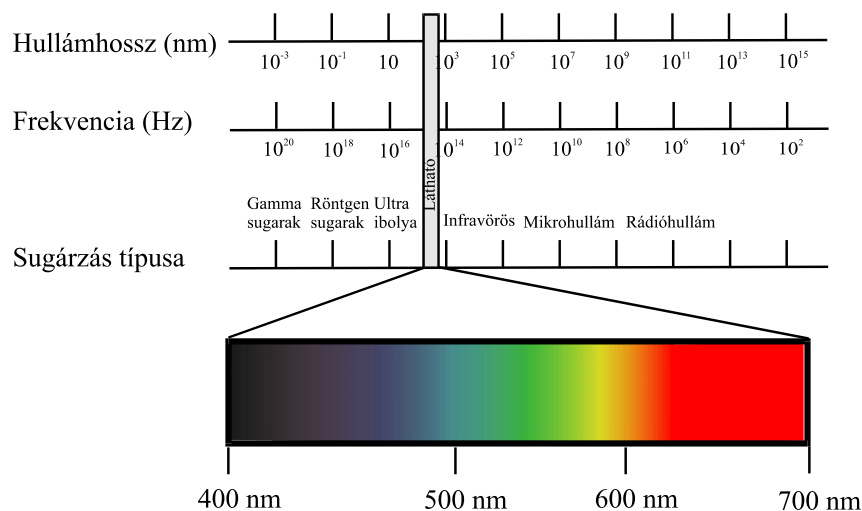
⁸ Johannes Hans Wilhelm Geiger (1882-1945). Német fizikus. Az atommag szerkezetének kutatásán kívül feltalált egy radioaktivitás mérésére alkalmas számlálóműszert, amit róla neveztek el.

⁹ Ernest Marsden (1889-1970). Angol fizikus. Egyetemi hallgatóként részt vett a később Nobel díjat eredményező kutatásban.

¹⁰ James Chadwick (1891-1972). Brit fizikus, 1935-ben a neutron létezésének bizonyításáért fizikai Nobel díjat kapott.

¹¹ Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947). Német fizikus. 1918-ban kvantumelméletéért fizikai Nobel díjat kapott. Jelentősen hozzájárult a termodinamika és a fizika más területeinek fejlődéséhez is.

1873-ban James Maxwell kimutatta, hogy az elektromágneses hullám elektromos és mágneses komponensekből tevődik össze, amelyek azonos hullámhosszúak és frekvenciájúak. Elmélete a fény viselkedésének matematikai leírását adja. Az energia sugárással terjed rezgő elektromos és mágneses mezőként. Terjedési sebessége: $3,00 \times 10^8$ m/s vákuumban, más közegben kisebb és függ a közegtől. Az elektromágneses sugárzások fajtái a γ -sugárzás, a röntgen sugárzás, az ultraibolya, látható, infravörös sugárzások, a mikrohullám és a rádióhullám. Ezek egymástól hullámhosszukban és frekvenciájukban különböznek, ahogy azt a 3. ábra mutatja.



3. ábra

Az elektromágneses sugárzás fajtái. A gamma sugárak a legrövidebb hullámhosszúak és legnagyobb frekvenciájúak, a rádióhullámok a legnagyobb hullámhosszúak és legkisebb frekvenciájúak. A látható tartomány 400-700 nm-ig terjed.

1.1.3.2 Az elektromágneses sugárzás kvantumelmélete

Planck szerint az atomok és molekulák csak diszkrét mennyiségű energiát emittálhatnak. A legkisebb emittálható energiameccs a kvantum:

$$E \sim \nu$$

azaz az emittált fény energiája arányos az elektromágneses sugárzás frekvenciájával. Az arányossági tényező: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s, a Planck állandó.

1.1.3.3 A fotoelektromos jelenség

Einstein¹² 1905-ben Planck kvantumelmélete alapján megmagyarázta a fizika egyik akkori rejtélyét a fotoelektromos jelenséget. Bizonyos fémek, megvilágítás hatására elektronokat emittálnak. A megvilágító fény frekvenciájának egy adott küszöbértéknél nagyobbak kell lennie, hogy ez az elektron emisszió bekövetkezzen. A kilökött elektronok száma a fényintenzitással arányos, de az energiájuk nem.

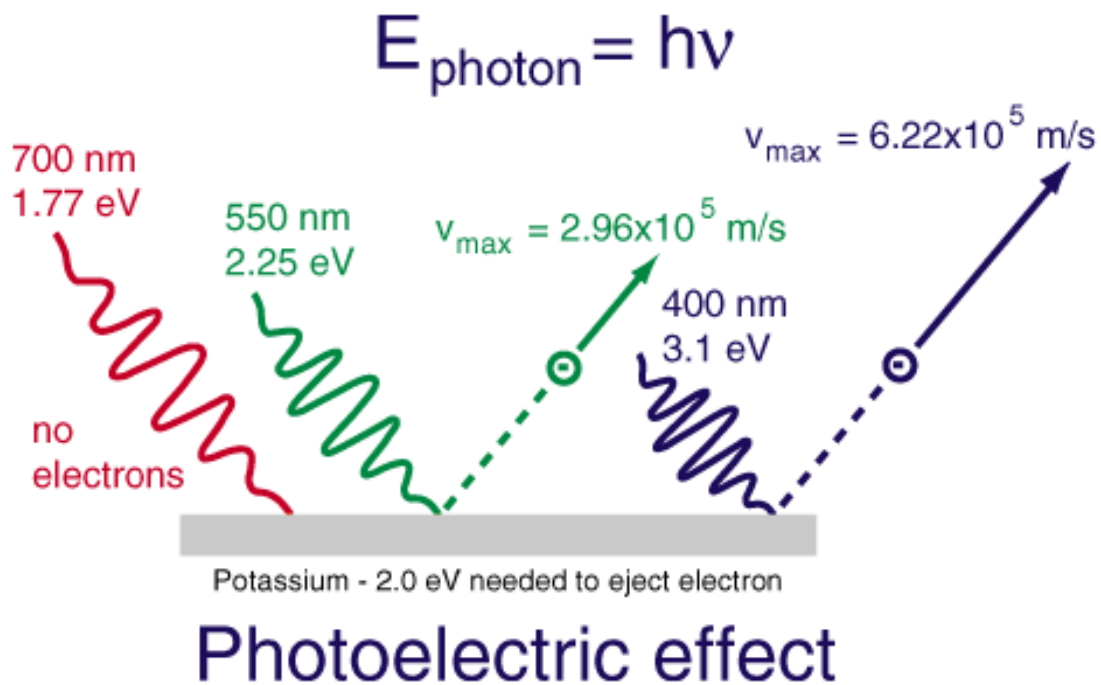
A küszöbfrekvencia alatt nem lökődnek ki elektronok a fémről, akármilyen intenzív is a megvilágító fény. Einstein azt javasolta, hogy a fényt, mint részecskeáramot (foton) képzeljük el. Planck elmélete alapján minden foton $E = h\nu$ energiával rendelkezik. A fémbe az elektronokat erős vonzóerő köti, ennek felszakításához kell a megfelelő frekvenciájú (azaz energiájú) foton.

$$h\nu = BE + KE$$

ahol BE a kötőerő, KE a kiszakított elektron kinetikus energiája. A foton energiájának egy része az elektron kiszakítására, más része a felgyorsítására fordítódik.

Ez az elmélet a fizikusok elé dilemmát állított. Egyrészt jól magyarázta a fotoelektromos jelenséget, másrészt viszont nem volt összhangban a fény más kísérletekben tapasztalt viselkedésével. Ezt az ellentmondást csak úgy lehet feloldani, ha elfogadjuk a fény hullám- és részecske-természetének kettősségét. Az adott jelenségtől, vagy kísérlettől függ, hogy a fény hullámként vagy részecskeként viselkedik-e.

¹² Albert Einstein (1879-1955). Német születésű amerikai fizikus. Az egyik legnagyobb fizikusként tartják számon a világon (a másik Isaac Newton). Három munkája, a speciális relativitás elméletéről, a Brown mozgásról és a fotoelektromos jelenségről nagyban hozzájárult a fizika fejlődéséhez. 1921-ben fizikai Nobel díjat kapott a fotoelektromos jelenség magyarázatáért.



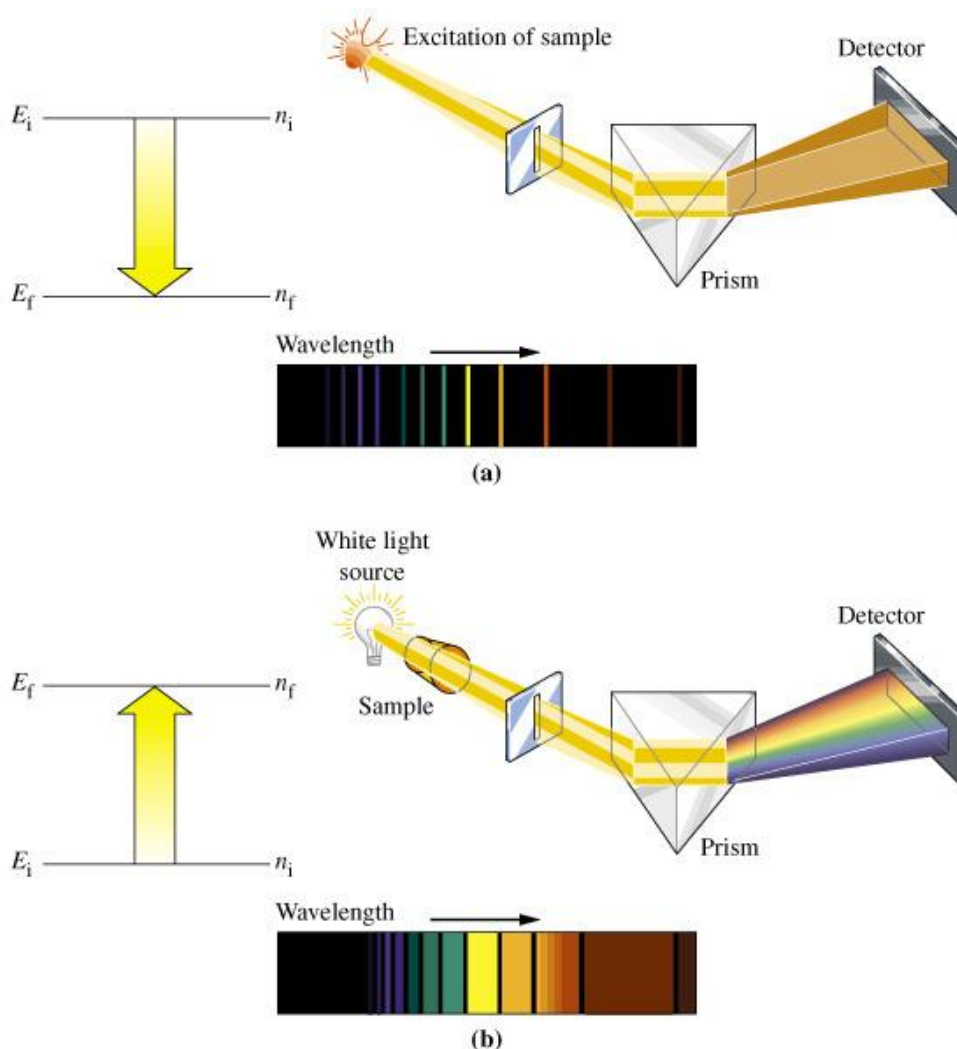
1.1.4 Bohr hidrogénatom modellje

1.1.4.1 Emissziós spektrumok

Einstein munkája hozzájárult egy másik XIX. sz.-i rejtély, az atomok emissziós spektrumának megfejtéséhez. Már Newton megmutatta a XVII. sz.-ban, hogy a napfény különböző színű komponensekből áll. Ezek a komponensek különböző hullámhosszú fénysugaraknak felelnek meg. A kémikusok és fizikusok sokat tanulmányozták különböző anyagok emissziós spektrumát. Az emissziós spektrum az anyag által kibocsátott fény intenzitása a hullámhossz függvényében. Az anyagok akkor bocsátanak ki fényt, ha energiát nyelnek el és ezáltal gerjesztett állapotba kerülnek. A gerjesztés pl. hővel vagy elektromos kisüléssel történhet.

A nap, és a hevített fémek folytonos spektrummal rendelkeznek. A gázok spektruma vonalas.

A spektrum felvételére szolgáló kísérleti elrendezést a 4. ábra mutatja.



4. ábra

Az atomok és molekulák emissziós spektrumának tanulmányozására alkalmas kísérleti elrendezés. A vizsgált gáz a kisülési csőben van, ami két elektródot tartalmaz. A negatív elektródból kilépő elektronok ütköznek a gázzal. A gáz atomjai (molekulái) gerjesztődnek és fényt bocsátanak ki. A kibocsátott fényt a prizma hullámhossz szerint felbontja komponenseire. Mindegyik komponens a fotólemez meghatározott helyére vetődik a hullámhosszának megfelelően, ahol azt megfeketíti. A kapott vonalak a színek vonalak.

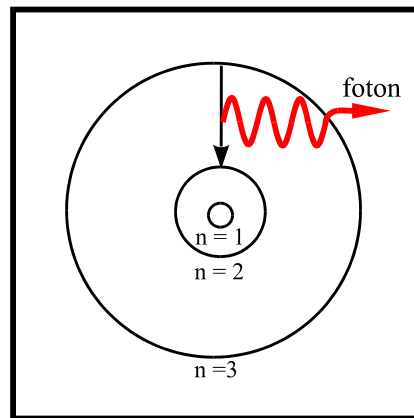
A spektrumok felvétele alkalmas kémiai analízisre, azaz anyagok minőségi ill. mennyiségi meghatározására. Bár a tudósok ezt már korán felismerték, de a vonalak eredetének magyarázatát csak a század első felében találták meg.

1.1.4.2 A H atom emissziós spektruma

1913-ban Bohr¹³ dán fizikus elméleti magyarázatát adta a hidrogén atom spektrumának. Az addigi atommodell szerint az atommag körül az elektronok körpályán keringenek nagy sebességgel hasonlóan a bolygók mozgásához a Nap körül.

Bohr feltételezte, hogy az elektron csak meghatározott sugarú pályákon mozoghat az atommag körül, amelyekhez meghatározott energia tartozik, azaz az elektron energiája kvantált. A gerjesztett hidrogén fényemissziójának magyarázata, hogy az elektron egy gerjesztett, nagyobb energiájú pályáról egy alacsonyabb energiájú pályára kerül és a két szint közti energiakülönbség kisugárzódik (ld. 5. ábra).

¹³ Niels Henrik David Bohr (1885-1962). dán fizikus. 1922-ben fizikai Nobel díjat kapott a hidrogén atom spektrumának magyarázatáért.



5. ábra

A gerjesztett hidrogén atom emissziója a Bohr modell szerint. Az eredetileg magasabb energiájú ($n=3$) pályán levő elektron visszaesik egy alacsonyabb energiájú ($n=2$) pályára. Ennek eredményeképpen egy foton emittálódik, melynek energiája pontosan a két pálya energiájának különbsége.

Az elektron energiája az atomban a következőképpen adható meg.

$$E_n = -R_H \left(\frac{1}{n^2} \right)$$

R_H – a Rydberg állandó = $2,18 \times 10^{-18}$ J

$n = 1, 2, 3, \dots$ az ún. főkvantumszám

A negatív előjel azt jelzi, hogy az elektron energiája megállapodás szerint negatív. Ez fizikailag azt jelenti, hogy az atomban kötött elektron energiája kisebb, mint a szabad elektroné. A szabad elektron energiája megállapodás szerint 0, és a főkvantumszáma, $n = \infty$, azaz az atommagtól végtelen távol helyezkedik el.

Ha a H-atomban az elektron az $n = 1$ főkvantumszámú pályán található, az atom alapállapotban van. Ez jelenti a rendszer legkisebb energiáját.

Ha az elektron az $n = 2, 3 \dots$ főkvantumszámú pályán van, az atom gerjesztett állapotban van.

A körpályák sugara n^2 -tel arányos.

A gerjesztett hidrogén által kisugárzott energia nagysága:

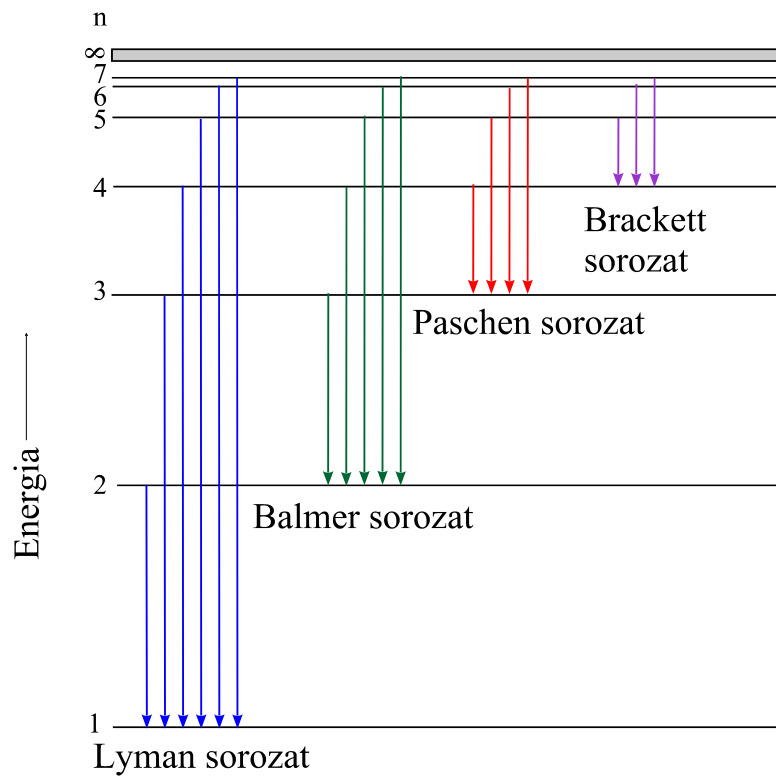
$$\Delta E = E_v - E_g$$

$$\Delta E = \left(\frac{-R_H}{n_v^2} \right) - \left(\frac{-R_H}{n_g^2} \right) = R_H \left(\frac{1}{n_g^2} - \frac{1}{n_v^2} \right) = h\nu, \text{ ahol}$$

n_g a gerjesztett energiaszintet jellemző főkvantumszám, n_v a végső energiaállapotot jellemző főkvantumszám.

A spektrum egy adott ν frekvenciánál levő vonala felel meg egy elektronátmenetnek. Ha nagyszámú H atomot tanulmányozunk minden lehetséges átmenet létrejöhet, ezért több vonalat látunk. Egy vonal erőssége, intenzitása attól függ hány azonos hullámhosszú foton emittálódott.

A H atom energiaszintjeit mutatja a következő, 6. ábra. Az energiaszinteket vízszintes vonallal jelezzük.



6. ábra

A hidrogén atom energiaszintjei és a különböző emissziós vonalsorozatok.

A hidrogén spektrumában több vonalsorozatot találunk különböző frekvenciáknál. Ezen sorozatok tagjai eltérő gerjesztett szintekről ugyanarra a végső szintre való emisszió során keletkeznek. A végső szintek alapján a következő sorozatokat különböztetjük meg.

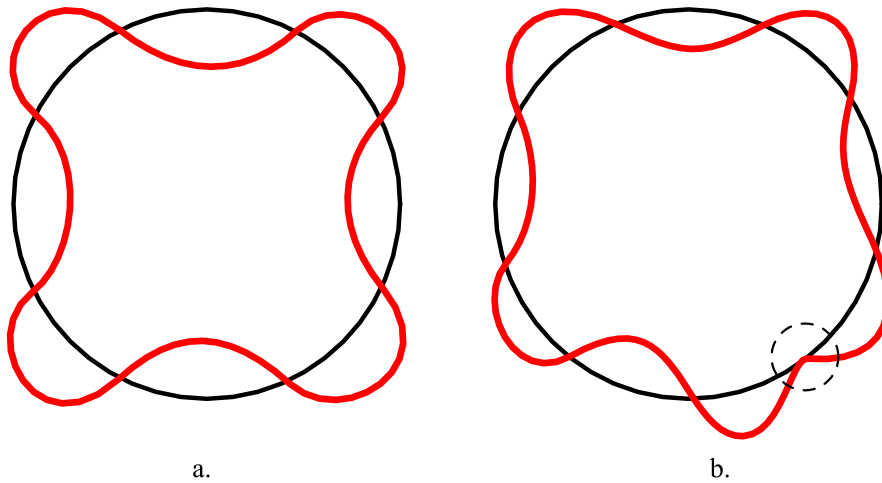
Lyman sorozat	$n_v = 1$	ultraviola tartomány
Balmer sorozat	$n_v = 2$	látható és ultraviola
Paschen sorozat	$n_v = 3$	infravörös
Brackett sorozat	$n_v = 4$	infravörös

1.1.5 Az elektron kettős természete

Felmerülhet a kérdés, mi magyarázza a Bohr-féle atommodellt. Miért csak meghatározott pályán keringhet az elektron az atommag körül?

1924-ben Louis de Broglie¹⁴ rájött, hogy az elektron is viselkedhet hullámként akár a fény. De Broglie szerint az elektronok a mag körül állóhullámot képeznek. Az elektron hullámhosszának (λ) egész számú többszöröse a körpálya kerületét ($2\pi r$) kell, hogy éppen lefedje, másként kioltaná magát (7. ábra).

¹⁴ Louis Victor Pierre Raymond Duc de Broglie (1892-1977). Francia fizikus. Nemesi család sarja, hercegi címe volt. Doktori disszertációjában azt fejtette ki, hogy az anyag is részecske és hullám sajátságokkal rendelkezik. 1929-ben ezért a munkájáért fizikai Nobel díjat kapott.



7. ábra

a.: A körpálya kerülete az elektron hullámhosszának egész számú többszöröse. Ez egy megengedett pálya. b.: A körpálya kerülete nem egész számú többszöröse a hullámhossznak. Az elektron hullám nem záródik önmagába. Ez a pálya tiltott.

Matematikailag ez a következőképpen fejezhető ki:

$$2\pi r = n\lambda$$

De Broglie azt a következtetést vonta le, hogy a hullámok részecskéként, a részecskék hullámként viselkedhetnek. A részecske és a hullámsajáttságok a következőképpen függenek össze.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u}, \text{ ahol}$$

λ , m és u a mozgó részecske hullámhossza, tömege és sebessége, h a Planck állandó.

De Broglie elméletének bizonyítását Davisson¹⁵ és Germer¹⁶, valamint G. P. Thomson¹⁷ végezték el. Elektronokat bocsátva át vékony arany fólián az ernyőn koncentrikus köröket kaptak, hasonlókat, mint fény diffrakciója esetén. Ez az elektronok diffrakcióját, azaz elhajlását bizonyítja, ami hullámsajátosság.

1.1.6 Kvantummechanika

Bohr modellje csak az egy elektront tartalmazó atomra vagy ionokra alkalmazható. Az elmélet nem tudta megmagyarázni a hidrogén spektrumában mágneses tér hatására létrejövő extra vonalakat. Egy másik probléma vetődött fel az elektron hullámsajátságainak felfedezése után. Hogyan lehet egy hullám pontos helyét meghatározni? Az anyag kettős természetének legfontosabb következménye a Heisenberg¹⁸ által megfogalmazott határozatlansági elv lett.

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

$\Delta p = m \cdot v$ (impulzus).

Az egyenlet azt fejezi ki, hogy lehetetlen egyszerre biztosan megmondani a részecske helyét és impulzusát. Minél pontosabban határozzuk meg a részecske helyét, annál bizonytalanabb lesz az impulzus meghatározás és fordítva.

1926-ban Erwin Schrödinger¹⁹ megfogalmazott egy általános egyenletet, amely a szubmikroszkopikus részecskék viselkedését és energiáját írta le. A róla elnevezett Schrödinger egyenlet megoldása magas fokú matematikai eszközöket igényel. Magába foglalja az elektron részecske viselkedését a tömege révén és a hullám viselkedését a hullámfüggvény (Ψ) révén. A hullámfüggvénynek nincs közvetlen

¹⁵ Clinton Joseph Davisson (1881-1958). Amerikai fizikus. Az elektron hullámtermészetének igazolásáért 1937-ben kapott fizikai Nobel díjat.

¹⁶ Lester Halbert Germer (1896-1972). Amerikai fizikus. Davissonnal együtt az elektron hullámtermészetének felfedezője.

¹⁷ George Paget Thomson (1892-1975). Angol fizikus. J.J. Thomson fia, 1937-ben fizikai Nobel díjat kapott az elektron hullámtermészetének felfedezéséért.

¹⁸ Werner Karl Heisenberg (1901-1976). Német fizikus. A modern kvantummechanika egyik alapítójaként fizikai Nobel díjat kapott 1933-ban.

¹⁹ Erwin Schrödinger (1887-1961). Osztrák fizikus. A hullámmechanika megfogalmazója. 1933-ban fizikai Nobel díjat kapott.

fizikai jelentése. A hullámfüggvény négyzete, Ψ^2 azonban megadja az elektron megtalálási valószínűségét egységnyi térfogatra vonatkoztatva. Schrödinger egyenlete új korszakot nyitott a fizikában és kémiában, a kvantummechanika vagy más néven hullámmechanika korszakát.

1.2 Az atomok elektronszerkezete

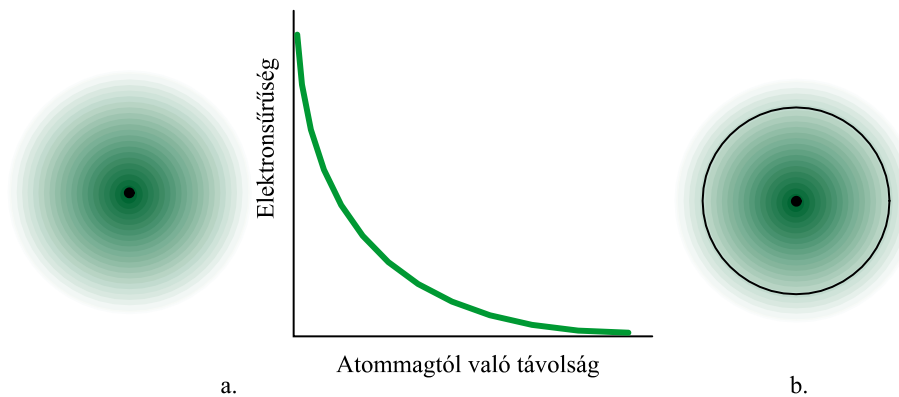
Az atomok építőkövei, a protonok neutronok és elektronok közül az elektronok játsszák az elsőrendű szerepet a kémiában. A anyagok kémiai viselkedését döntően atomjaik elektronszerkezete határozza meg. A kémiai reakciókban csak az atom elektronjai vesznek részt, miközben az atommag változatlan marad. A kvantumelmélet segítségével sikeresen tudjuk magyarázni az atomok elektronszerkezetét és választ kaphatunk olyan kérdésekre, hogy milyen energiával rendelkeznek az egyes elektronok és hol található az atomban. Elsőként tekintsük a legegyszerűbb atomot, a hidrogén atomot, mely a proton mellett mindössze egy elektront tartalmaz.

1.2.1 A kvantummechanika alkalmazása az atomok elektronszerkezetének leírására

Az atomban a mag közelében tartózkodó elektronra a pozitív töltésű mag vonzó hatása érvényesül. Ebből az következik, hogy az elektron bizonyos energiával kötve van az atomban. Ezt az is igazolja, hogy megfelelő energiát közölve az atommal, az elektron leszakítható. A Bohr elmélet kimutatta, hogy az elektron energiája kvantált, azaz nem vehet fel akármilyen értéket. A kvantummechanika segítségével meghatározhatók az elektron által elfoglalható energiaszintek.

Ezen felül a kvantummechanikai egyenletek megoldásával megkaphatjuk az elektron tartózkodási valószínűségét a mag körül. A Bohr-féle atommodellel szemben ugyanis a kvantumelmélet kimondja, hogy az elektronnak nem határozható meg teljes pontossággal a helye az atomban, statisztikusan viszont megadja, hogy adott térrészben milyen valószínűséggel található meg. Az elektron helyzetének jellemzésére ezért elektronfelhőről, vagy másképpen elektronsűrűségről beszélünk. Az elektronsűrűség megadja a valószínűségét annak, hogy az elektron az atomban egy bizonyos térrészben megtalálható. Ennek reprezentációja a 8.a. ábrán látható. A 8.a. ábra első felében a sűrűn pontozott terület azt jelöli, hogy ott az elektron nagy valószínűséggel megtalálható, míg a ritkán pontozott területeken csak kis valószínűséggel. Az ábra másik részében grafikonon ábrázoltuk az elektron megtalálási valószínűségét az atommagtól való távolság függvényében. A függvény alakjából látható, hogy a megtalálási valószínűség csak az atommagtól végtelen távolságban válik nullává, bár a magtól már viszonylag kis távolságon belül nagyon kicsire csökken.

Az atompálya (orbitál) úgy tekinthető, mint az a térrész ahol az elektron 90% valószínűséggel tartózkodik. Az atompályához tartozik egy jellemző energia és egy jellemző elektronsűrűség eloszlás.



8. ábra

- a.: A hidrogén atom elektronsűrűsége az atommagtól való távolság függvényében.
 b.: A H atom 1s pályájának felületi képe.

1.2.2 Kvantumszámok

A kvantumszámok az energiaszinteket és az atompályákat jellemzik. Kvantummechanika egyenletek megoldásával kapjuk őket.

1.2.2.1 Főkvantumszám (n)

A főkvantumszám természetes egész számok értékeit veheti fel, $n = 1, 2, 3 \dots$. A H atomban meghatározza egy orbitál energiáját. Ahogy hamarosan látni fogjuk, többelektronos atomok esetén más a helyzet, ezeknél már nemcsak a főkvantumszám határozza meg a pálya energiáját. A főkvantumszám az atommagtól való átlagos távolságot is jellemzi. Minél nagyobb n , annál távolabb van az elektron az atommagtól, annál nagyobb az orbitál és annál kevésbé stabil.

1.2.2.2 Mellékkvantumszám (l)

A mellékkvantumszám a pálya alakjára nézve ad felvilágosítást.

Az l 0-tól $(n-1)$ -ig egész számú értékeket vehet fel. A különböző mellékkvantumszámú pályákat betűkkel is jelölhetjük a következő módon.

$l=0$ 1 2 3 4 5
 s p d f g h

A szokatlan sorrendű betűkkel (s, p, d) történő jelölésnek történeti okai vannak. Az emissziós spektrumok tanulmányozásakor bizonyos vonalak élesek (angolul "sharp") voltak, mások elkenődöttek (angolul "diffuse"), megint mások nagyon erősek, ezeket angolul "principal", azaz fővonalaknak nevezték. Ezek kezdőbetűiből származnak a különböző pályákra vonatkozó mellékkvantumszám jelölések.

Az azonos főkvantumszámhoz tartozó pályákat gyakran héjnak nevezik. Az ugyanazon n és l értékű pályákat pedig alhéjoknak hívják. Például az $n=2$ főkvantumszámú héj két alhéjat tartalmaz, $l=0$ és $l=1$. Ezeket 2s és 2p alhéjoknak hívjuk.

1.2.2.3 Mágneses kvantumszám (m_l)

A mágneses kvantumszám a pálya térbeli orientációját adja meg. Egy alhéjon belül m_l értéke a mellékkvantumszám függvénye. Adott l értékhez $(2l+1)$ db mágneses kvantumszám érték tartozik: $-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (+l-1), +l$

m_l darabszáma megadja az adott alhéjon belüli pályák számát. Például, ha $n=2$ és $l=1$,

a 2p alhéjról beszélünk, ahol három darab 2p pályánk van (mivel a mágneses kvantumszám -1, 0 és +1 lehet).

1.2.2.4 Spinkvantumszám (m_s)

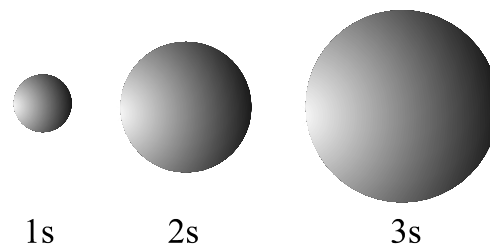
A mágneses térben tanulmányozott emissziós spektrumok szükségessé tették egy negyedik kvantumszám bevezetését is. A kísérletek kimutatták, hogy inhomogén mágneses tér hatására a hidrogén spektrumának vonalai felhasadnak. Ezt úgy magyarázták, hogy az elektronok parányi mágnesként viselkednek, mivel tengelyük körül pergő mozgást végeznek, ez a pergő mozgás pedig mágneses mezőt gerjeszt. Mivel vagy az óramutatóval megegyező irányban, vagy ellentétesen pörögnek, kétféle spinkvantumszámot rendelhetünk hozzájuk. Ezek értéke +1/2 és -1/2 lehet.

1.2.3 *Atompályák*

1.2.3.1 s pályák

Az atompályák alakjának megállapítása szigorúan véve lehetetlen, mivel a pályát jellemző hullámfüggvény az atommagtól a végtelenig terjed. A gyakorlatban az atompályákat egy felülettel jellemezzük, amelyen belül az elektron megtalálási valószínűsége 90% (8.b. ábra).

Az s pályák egy gömbfelülettel írhatók le ily módon (9. ábra).



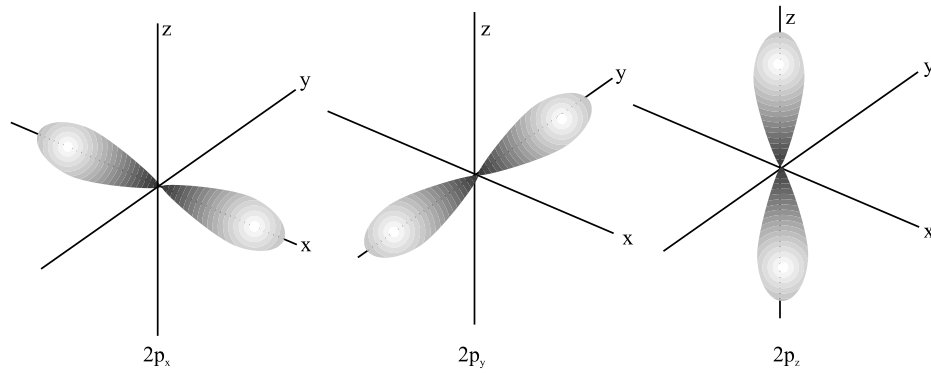
9. ábra

A H atom 1s, 2s és 3s pályáinak felületi diagramja. Az összes s pálya gömbszimmetrikus. A pálya sugara durván n^2 -tel arányos.

A főkvantumszám növekedésével nő a gömbök átmérője.

1.2.3.2 p pályák

A p pályák az $n=2$ főkvantumszámtól kezdődően léteznek. $n=2$ esetén $l=1$ és $m_l=-1, 0, +1$, azaz három különböző irányultságú p pályánk van, 2 p_x 2 p_y 2 p_z . Ezek azonos alakúak és energiájúak. Grafikus ábrázolásukat lásd a 10. ábrán.

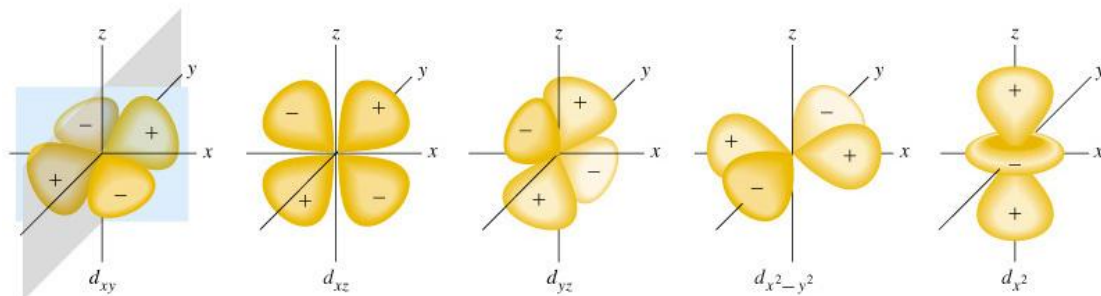


10. ábra

A három $2p$ pálya felületi képe. A nagyobb főkvantumszámú p pályák hasonló alakúak.

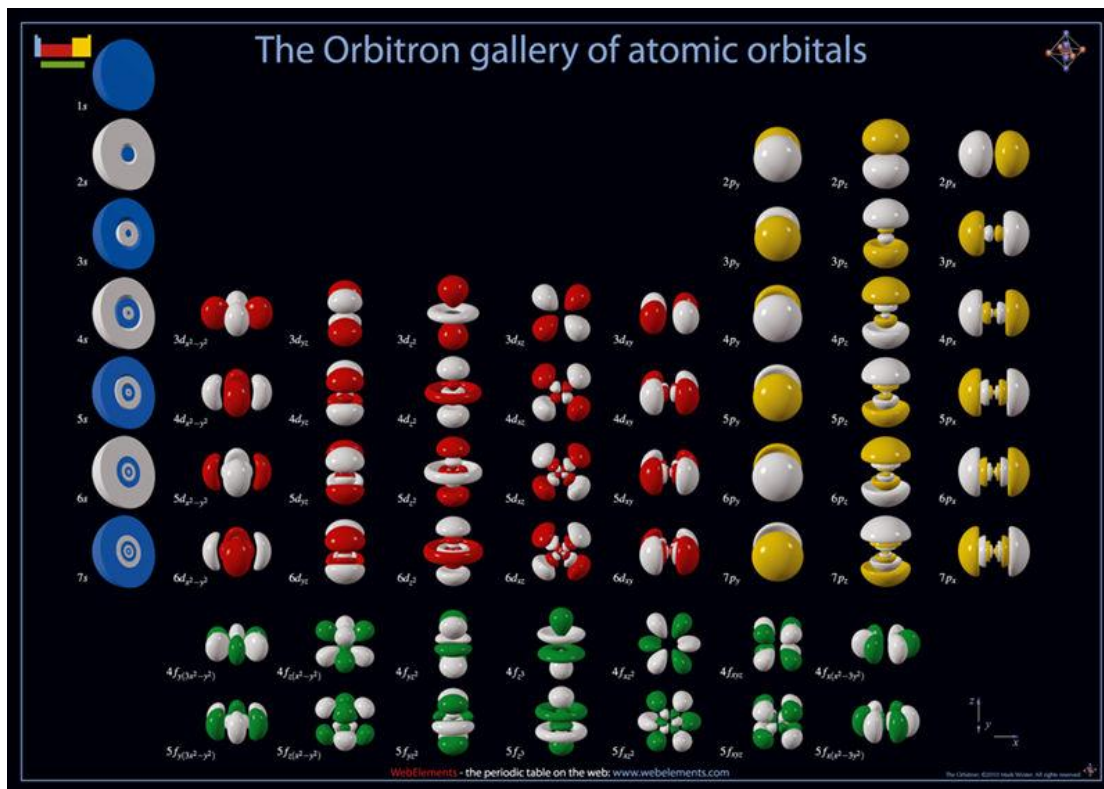
1.2.3.3 d-pályák

d pályákról az $n=3$ főkvantumszámtól kezdve beszélhetünk. $n=3$ és $l=2$ esetén a mágneses kvantumszám ötféle értéket vehet fel, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2$. Ily módon öt különböző térbeli irányú d pálya létezik, $3 d_{xy}$, $3 d_{yz}$, $3 d_{xz}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$. Ezek megint csak azonos energiájúak, de alakjuk már eltérő (11. ábra).



11. ábra

Az öt $3d$ pálya felületi diagramja. Bár a $3d_{z^2}$ pálya másképpen néz ki, mint a többi, minden másban ekvivalens a többivel.

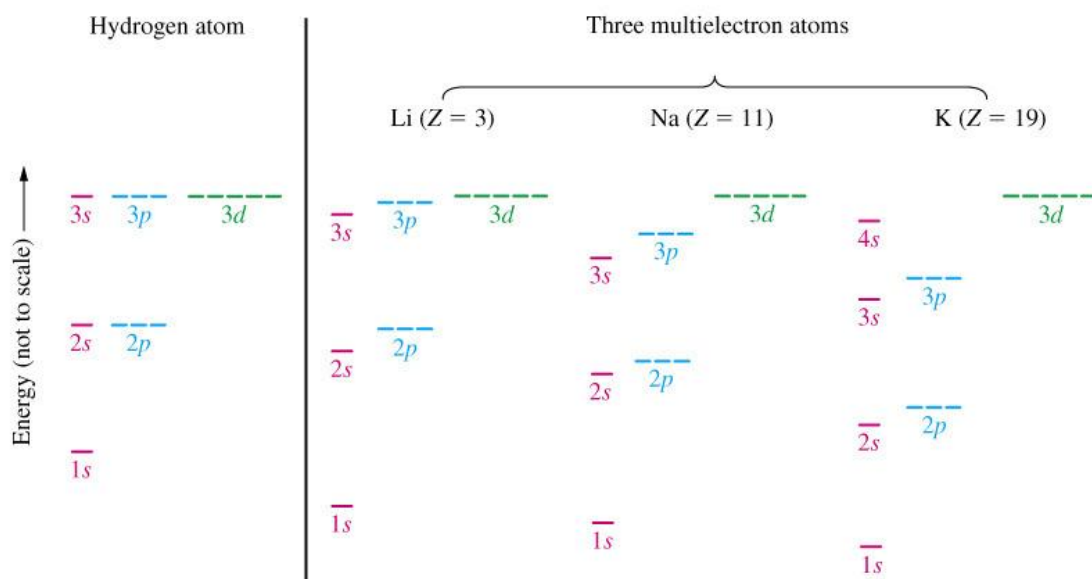


1.2.3.4 Az atompályák energiája

A H-atomban az atompályák energiáját csak a főkvantumszám határozza meg. Ezek sorrendje a következőképpen alakul.

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s \dots$$

Az azonos energiájú orbitálokat degenerált orbitáloknak hívjuk. Többeelektronos atomok esetén az atompályák energiája függ a mellékvantumszámtól is (12. ábra).



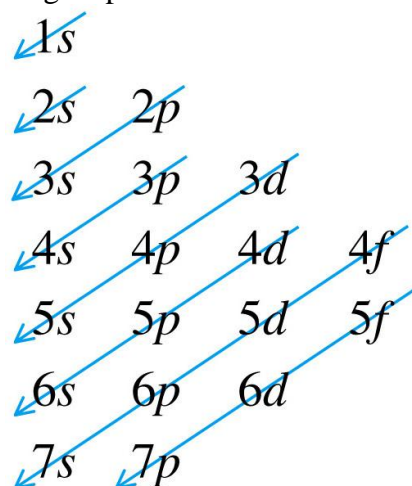
12. ábra

A bal oldali ábra a H atom energiaszintjeit mutatja. Minden vízszintes vonal egy elektronpályát szimbolizál. Az azonos főkvantumszámú pályák azonos energiájúak.

A jobb oldali ábrán a többeelektronos atomok Li, Na, K energiaszintjei láthatók. A elektronpályák energiája a főkvantumszámtól is és a mellékvantumszámtól is függ.

Ennek oka az elektronok egymás közti taszításában keresendő.

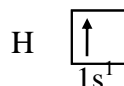
A következő diagram segítségével, a nyilak mentén sorban haladva, könnyen megállapítható a többelektronos atomok energiaszintjeinek sorrendje.



1.2.4 Elektronkonfiguráció

Az elektronkonfiguráció megadja, hogy az atompályák hogyan népesednek be, hogyan oszlanak meg közöttük az elektronok. A következőkben a periódusos rendszer első 10 elemén keresztül mutatjuk be, hogy épülnek ki az atomok atompályái.

A H atom egy elektront tartalmaz, ez az 1s pályán helyezkedik el. A H atom elektronkonfigurációja a következőképpen reprezentálható.



A négyzet az 1s orbitált szimbolizálja, a felfelé mutató nyíl az egyik lehetséges spinű elektront. Az ellentétes spinű elektront egy lefelé mutató nyíllal szimbolizáljuk.

A He atom 2 elektronja elvileg a következő módokon helyezkedhet el az 1s pályán.

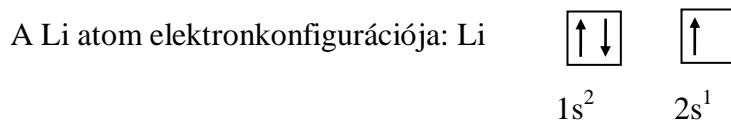


Hogy eldönthessük, melyik felel meg a valóságnak a következőket kell figyelembe vennünk.

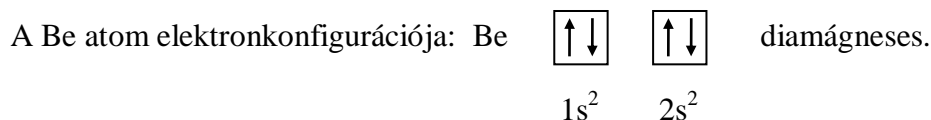
1.2.4.1 A Pauli-féle kizárási elv

A Pauli kizárási elv kimondja, hogy egy atomon belül nem lehet két olyan elektron, amelynek minden kvantumszáma megegyezik. Ez alapján kizárhatjuk az első két feltételezett elektronkonfigurációt, mivel ezekben az esetekben az 1s pályákon levő mindkét elektronnak azonos lenne a spinkvantumszáma is, a fő-, mellék- és mágneses kvantumszámok mellett. A harmadik felírt elektronkonfiguráció esetében a két elektronnak különbözik a spinkvantumszáma, tehát ez kielégíti a Pauli elvet. Ez az elv egyben azt is jelenti, hogy adott atompályán maximum 2 elektron helyezkedhet el. A Pauli elvet egyszerű megfigyelés is igazolja. Ha a két elektron spinje azonos lenne, az atomnak eredő mágneses tere volna, paramágneses lenne, azaz vonzaná a mágnes. A valóságban ezzel szemben a hidrogén atomnak nincs eredő mágneses tere, és a mágnes enyhén taszítja, azaz diamágneses. A két elektron spinje tehát ellentétes.

A páratlan számú elektront tartalmazó atomok mindig paramágnesesek, a páros számúakat tartalmazók lehetnek para-, vagy diamágnesesek.



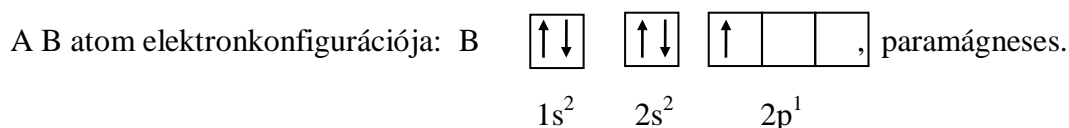
Mivel párosítatlan spinű elektront tartalmaz, ezért paramágneses.



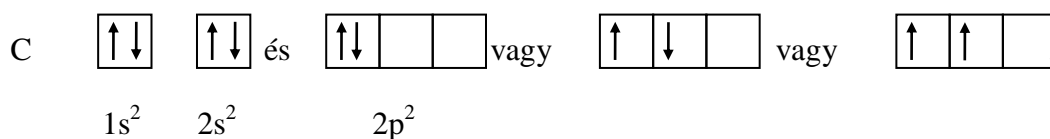
1.2.4.2 Az árnyékoló hatás többelektronos atomokban

Felmerülhet a kérdés a további atomokat tekintve, hogy miért nagyobb energiájú a 2p, mint a 2s pálya. Ennek kvalitatív magyarázata a következő. A 2s és a 2p pályák nagyobbak, mint az 1s pálya, a rajtuk levő elektronok átlagosan távolabb vannak a magtól. Így az 1s pályán levő két elektron részben leárnyékolja a mag vonzó hatását. Az elektronsűrűség a 2s illetve a 2p pályáknál különbözőképpen változik a magtól kifelé. A 2s pályáé a mag közelében nagyobb, mint a 2p pályáé. A 2s pályán lévő elektronok emiatt viszonylag több időt töltenek a mag közelében, mint a 2p elektronok. Emiatt a 2s pályát kevésbé tudják árnyékolni az 1s elektronok és jobban vonzza a rajta levő elektronokat a mag, tehát kisebb energiájúak, mint a 2p elektronok.

Hasonlóan magyarázható a többi mellékvantumszámú pálya energiasorrendje is. Adott főkvantumszám esetén ez a sorrend a következő: $s < p < d < f$.

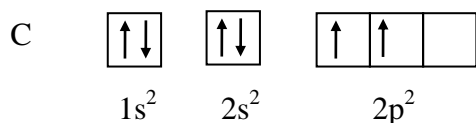


A C atom esetén megint csak több lehetséges elektronkonfigurációt tételezhetünk fel.

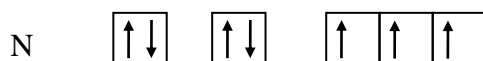


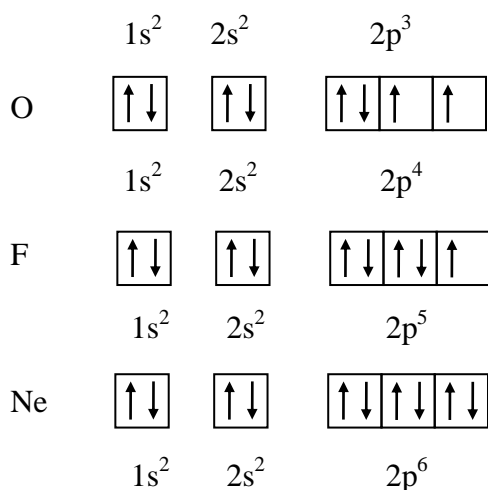
1.2.4.3 Hund szabály

A valódi elektronkonfigurációt a Hund szabály segítségével állapíthatjuk meg. Ez kimondja, hogy adott alhéjon belül az elektronok legkedvezőbb elrendeződése, ha maximális a párosítatlan spinű elektronok száma. Ily módon a szén atom elektronkonfigurációja a következő.



Kísérletileg is igazolható, hogy a C atom paramágneses, sőt az is, hogy két párosítatlan spinű elektronnal rendelkezik, ami a fenti szerkezetet igazolja. A második periódus többi elemeinek elektronszerkezete a következő.





A fent ismertetett elvek segítségével a periódusos rendszer többi elemének is felírhatjuk az elektronkonfigurációját. A második periódustól kezdve egyszerűsíthetjük az elektronkonfiguráció felírását úgy, hogy a legkülső héj alatti héjak teljes szerkezete helyett az annak megfelelő nemesgáz képletét írjuk. Például a Na elektronkonfigurációja részletesen felírva $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, egyszerűbben pedig $[\text{Ne}] 3s^1$.

A felépülési elv azt jelenti, hogy ahogy a protonokat adjuk az atommagokhoz, hogy felépítsük a különböző elemeket, úgy egy-egy elektront is adunk az atompályákhoz, ezáltal meghatározva az atomok elektronszerkezetét. Az eddig ismertetett szabályok alól néhány kivétel adódik mindössze. Pl. az átmeneti fémek esetén a szkandiumtól a rézig a 3d pályák feltöltődése figyelhető meg a Hund szabálynak megfelelően. Két szabálytalanságot is észrevehetünk azonban. A króm ($Z=24$) elektronkonfigurációja $[\text{Ar}]4s^1 3d^5$, és nem a várt $[\text{Ar}]4s^2 3d^4$. A réz pedig $[\text{Ar}]4s^1 3d^{10}$ és nem $[\text{Ar}]4s^2 3d^9$. Ezek az eltérések annak köszönhetőek, hogy a félig illetve teljesen betöltött d pályák enyhén megnövekedett stabilitást, azaz kisebb energiát jelentenek.

A hatodik periódusban a cézium és a bárium után azt várnánk, hogy a következő elemnél, a lantánál a 6s pálya betöltődése után a 4f pályák kezdenek el feltöltődni. Ehelyett a La elektronkonfigurációja $[\text{Xe}]6s^2 5d^1$. A lantánt követően a lantanidák, vagy más néven ritkaföldfémek esetén már a 4f pályák betöltődése folytatódik. Itt is találunk szabálytalanságot, a gadólium elektronszerkezete a $[\text{Xe}]6s^2 4f^8$ helyett $[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$, ami szintén a félig betöltött f pályák extra stabilitásából adódik.

1.3 A periódusos rendszer

1864-ben John Newlands atomtömegük alapján rakta sorba az addig ismert elemeket, és észrevette, hogy minden nyolcadik elemnek hasonlóak a tulajdonságai. Mivel azonban ez a megfigyelés a kalcium utáni elemekre nem volt érvényes, nem vált elterjedtté.

1869-ben Mengyelejev és Lothar Meyer egymástól függetlenül javasoltak egy kiterjedtebb rendszerezést a tulajdonságok ismétlődése alapján. Ez a periódusos rendszer volt a XIX. sz. legfontosabb hozzájárulása a kémiához. Lehetővé tette addig ismeretlen elemek tulajdonságainak előre jóslását. Az 1. táblázatban a Mengyelejev által megjósolt egyik elem, az eka-alumínium és a később felfedezett gallium tulajdonságait hasonlítjuk össze.

1. táblázat

Eka-alumínium (Ea)	Gallium (Ga)
Atomsúlya kb. 68.	Atomsúlya 69,9.

<i>Fém:</i> fajsúlya 5,9, alacsony olvadáspontú, nem illékony, levegővel nem reagál, savakban és lúgokban lassan oldódik.	<i>Fém:</i> fajsúlya 5,94, olvadáspontja 30,15°C, közepes hőmérsékleteken nem illékony, levegővel nem reagál, savakban és lúgokban lassan oldódik.
<i>Oxid:</i> E ₂ O ₃ képletű, fajsúlya 5,5, savakban EX ₃ só formájában oldódik. Hidroxidja savakban és lúgokban oldódik.	<i>Oxid:</i> Ga ₂ O ₃ , fajsúlya ismeretlen. savakban oldódik, miközben GaX ₃ típusú só képződik. A hidroxid savakban és lúgokban oldódik.
<i>Sói:</i> bázikus sókat képez, szulfidja oldhatatlan. Vízmentes kloridja illékonyabb, mint a ZnCl ₂ .	<i>Sói:</i> könnyen hidrolizálnak és bázikus sókat képeznek. A szulfid kicsapható H ₂ S-nel és (NH ₄) ₂ S-dal speciális körülmények között. A vízmentes klorid illékonyabb, mint a cinkklorid.
Az elemet valószínűleg spektroszkópiai úton fedezik fel.	Spektroszkópiai úton fedezték fel.

Később rájöttek, hogy az atomtömeg növekvő sorrendje nem minden esetben felel meg a tulajdonságok periódusos változásának. Pl. az $_{18}\text{Ar}$ ($M=39,95$) és a $_{19}\text{K}$ ($M=39,10$) esetén is fordított a sorrend. A helyes sorrendet a rendszám szabja meg. Rutherford α -szórásos kísérleteiből meg tudta néhány elem protonjának számát határozni. 1913-ban Henry Moseley kitalált egy általános mérési módszert a rendszám meghatározására. Nagy energiájú elektronokkal bombázva az adott elemet röntgensugárzás lép ki, amelynek frekvenciája (ν) összefüggésben áll a rendszámmal.

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b),$$

ahol a és b konstansok.

A periódusos rendszerben növekvő rendszám szerint állnak az elemek, ami egyben növekvő elektronszámot is jelent (13. ábra). Az elektronszerkezet hasonlósága segít megmagyarázni a hasonló fizikai és kémiai tulajdonságokat.

1A																		8A
1	2A											3A	4A	5A	6A	7A		2
H	He											B	C	N	O	F		Ne
3	4											5	6	7	8	9		10
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
11	12											13	14	15	16	17		18
Na	Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al	Si	P	S	Cl		Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109										
Fr	Ra	Ac-Lr	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo	Uue										

13. ábra

Az elemek periódusos rendszere

1.3.1 Az elemek csoportosítása a periódusos rendszeren belül

A periódusos rendszer vízszintes sorait periódusoknak, a függőleges oszlopait csoportoknak nevezzük.

Főcsoport elemeinek (1A-7A) hívjuk a betöltetlen s vagy p alhéjakkal rendelkező elemeket.

A nemesgázok (8A): teljesen betöltött p alhéjjal rendelkező elemek, ill. a He esetén az s alhéj teljesen betöltött.

A átmeneti fémek (1B és 3B-8B) betöltetlen d alhéjjal rendelkező elemek, vagy könnyen képződnek belőlük betöltetlen d pályájú ionok.

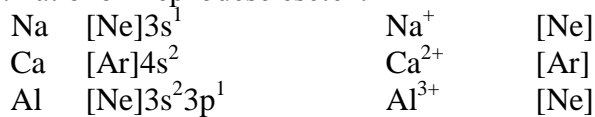
A 2B csoportban levő Zn, Cd, Hg se nem főcsoport elemek se nem átmeneti fémek, bár gyakran az utóbbiakhoz sorolják őket.

A lantanidák és aktinidák az f-csoport átmeneti fémiei, betöltetlen f-pályákkal rendelkeznek.

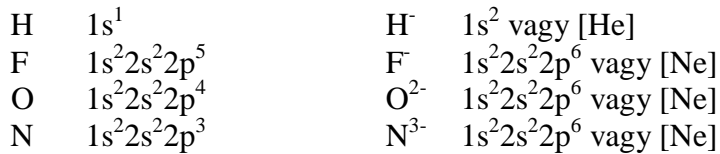
A főcsoport elemei és a nemesgázok egy csoporton belül azonos külső elektronkonfigurációval rendelkeznek. Mivel a kémiai kötésben ezek a külső elektronok, ú.n. vegyértékelektronok vesznek részt, ezért az egy csoporton belül levő elemeknek nagyon hasonlóak a kémiai tulajdonságai. Óvatosan kell azonban az elemek tulajdonságait jósolni, ha egy csoporton belül átmegyünk a nemfémes elemektől a félfémeken keresztül a fémekig (pl. a széntől a szilíciumon és germániumon keresztül az ónig és ólomig). Ekkor a tulajdonságok eléggé eltérőek lehetnek. Bár az átmeneti fémek külső elektronszerkezete nem mindig azonos egy csoporton belül, és egy perióduson belül sem teljesen szabályosan változik, mégis ezek az elemek nagyon hasonló tulajdonságokkal rendelkeznek, mivel mindannyian betöltetlen d pályákat tartalmaznak. Ugyanígy a lantanidák és aktinidák is hasonlóan egymásra a betöltetlen f alhéjak miatt.

1.3.1.1 Az ionok elektronszerkezete

A főcsoport elemeiből képződő ionok képződésekor stabil nemesgázszerkezet alakul ki. Pl. kationok képződése esetén:



vagy anionok esetén:



Azokat az ionokat, vagy atomokat és ionokat, amelyek alapállapotban azonos elektronszerkezetűek izoelektronosnak nevezzük.

Az átmeneti fémek esetén, az ionok képződésekor először az ns alhéjról lépnek ki elektronok és nem az (n-1)d héjról, mint azt a beépülés sorrendje alapján feltételeznénk. Ez annak köszönhető, hogy az ionban a d pályák stabilabbak, mint az s pályák. Pl. Mn [Ar]4s²3d⁵ Mn²⁺ [Ar]3d⁵
és nem Mn²⁺[Ar]4s²3d³.

1.3.2 *A fizikai tulajdonságok periodikus váltakozása*

A periódusos rendszeren belül mind a fizikai, mind a kémiai tulajdonságok periodikus változását könnyen megérthetjük, ha bevezetjük az effektív magtöltés fogalmát.

1.3.2.1 Az effektív magtöltés

Az effektív magtöltés magyarázatához tekintsük a He atomot. A He magtöltése +2, de ennek a töltésnek a teljes vonzóerejét csökkenti a két 1s elektron egymást taszító hatása. Így az elektronokat tekintve a magtöltés látszólag valamivel kisebb, mint +2, ezt a látszólagos töltést hívják effektív magtöltésnek (Z_{eff}).

$$Z_{\text{eff}} = Z - \sigma,$$

σ az árnyékolási tényező.

Az elektronok árnyékoló hatását jól illusztrálja a He két elektronjának eltávolításához szükséges energia. Az első elektronhoz 2373 kJ, a másodikhoz több, mint kétszer akkora, 5248 kJ energia kell. Ez azt jelenti, hogy az első elektron eltávolítása a magtól sokkal könnyebb, vagyis az effektív magtöltés, a mag vonzó hatása az elektronra sokkal kisebb, mint amikor már csak egy elektron van He⁺-ionban. Ekkor már ugyanis nem hat az elektronok közötti taszító hatás, és az elektron a mag teljes töltésének vonzását "érzi".

Adott héjban levő elektronokat csak az alattuk levő héjakon levő elektronok árnyékolnak, a kijjebb levők nem.

A belső héjak elektronjai sokkal hatásosabban árnyékolnak, mint az azonos héjban levők.

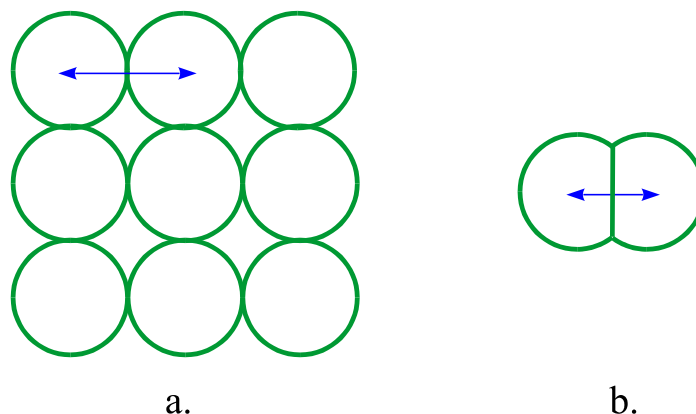
1.3.2.2 Az atomsugár

Az elemek sok fizikai tulajdonsága, mint pl. a sűrűség, a forráspont vagy az olvadáspont az atomok méretétől függ. Elvileg az elektronsűrűség az atommagtól végtelen távolságban válik nullává. Gyakorlati szempontból az atom méretét a következő módon definiáljuk: az a térfogat, amelyen belül az elektronsűrűség 90 %-a

megtalálható.

Az atomsugarat fémek esetén a két szomszédos fématom közti távolság felével definiálhatjuk (14.a. ábra).

Kéttomos molekulákként létező elemek esetén az atomok középpontjának a féltávolsága az atomsugár (14.b. ábra).



14. ábra

a.: Fémekben az atomsugár a két egymás melletti atom középpontjának féltávolsága.

b.: Kéttomos molekulák esetén az atomsugár a molekulában levő atomok középpontjainak féltávolsága.

Egy perióduson belül, pl. a második periódusban a Li-tól a F-ig csökken az atomsugár. A belső héj elektronszáma változatlan. A magtöltés (Z) balról jobbra haladva nő. Az elektronok ugyanarra a külső héjra lépnek be, ezek egymást árnyékoló hatása sokkal kisebb, mint az alatta levő héjak elektronjaié, ezért az árnyékolási tényező (σ) csak kis mértékben nő. Nő az effektív magtöltés (Z_{eff}), emiatt csökken az atomsugár.

Egy csoporton belül felülről lefelé haladva, pl. a Li-tól a Cs-ig nő az atomsugár. Mivel egyre nagyobb főkvantumszámú pályák épülnek be, és közben az effektív magtöltés változatlan marad, nő az atomok sugara.

1.3.2.3 Az ionsugár

Az ionsugár az ionos vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságait befolyásolja.

Az anionok esetében az ionsugár nagyobb, mint az atomsugár, mivel ugyanolyan magtöltés több elektronra hat, a megnövekedett számú elektron jobban taszítja egymást és nagyobb térrészt foglal el.

A kationok sugara viszont kisebbek, mint az eredeti atomé volt, mivel ugyanaz a magtöltés kevesebb elektronra hat, csökken az elektronok közti taszítás és összehúzódik az elektronfelhő.

Egy csoporton belül felülről lefelé haladva az ionátmérők is nőnek.

Ha az anion és kation izoelektronos, azaz azonos számú elektront tartalmaznak, mint pl. a F^- és a Na^+ , a kationok kisebbek, mint az anionok, mivel a magjuk több protonot tartalmaz.

Az izoelektronos kationok közül minél nagyobb az ion töltése, annál kisebb a sugara, pl. $Al^{3+} < Mg^{2+} < Na^+$. Anionok esetén fordított a sorrend, pl. $F^- < O^{2-}$, mivel az oxid ionnak kevesebb protonja, van, mint a fluorid ionnak.

1.3.3 Fizikai tulajdonságok változása a periódusos rendszerben

Ahogy egy perióduson belül balról jobbra megyünk, átmenetet figyelhetünk meg a fémektől a félfémeken keresztül a nem fémekhez.

Az alábbi táblázat a fizikai tulajdonságok változását mutatja be a harmadik periódus elemeire.

2. táblázat

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Elem típusa	Fém			Félfém	Nem fém			
Szerkezet	Kiterjedt háromdimenziós				P ₄	S ₈	Cl ₂	atomos
Sűrűség (g/cm ³)	0,97	1,74	2,70	2,33	1,82	2,07	1,56*	1,40*
Olvadáspont (°C)	98	649	660	1410	44	119	-101	-189
Olvadáshő (kJ/mol)	2,6	9,0	10,8	46,4	0,6	1,4	3,2	1,2
Forráspont (°C)	883	1090	2467	2355	280	445	-34,6	-186
Párolgáshő (kJ/mol)	89,0	128,7	293,7	376,7	12,4	9,6	10,2	6,5
Elektromos vezetőképesség	jó	jó	jó	közepes	rossz	rossz	rossz	rossz
Hővezető-képesség	jó	jó	jó	közepes	rossz	rossz	rossz	rossz

*A Cl₂ és az Ar esetén a folyadék sűrűségét adtuk meg a forrásponton.

Az átmeneti fémek, a lantanidák és az aktinidák nem mutatják ezt a periodikus váltakozást.

A periodikus trendek ismeretében könnyen megjósolhatunk bizonyos fizikai tulajdonságokat. Pl. egy csoporton belül egy elem forráspontját közelítően kiszámíthatjuk a közrefogó elemek forráspontjaiból, ha vesszük ezek átlagát.

A következőkben tárgyalandó két fogalom, az ionizációs energia és az elektronaffinitás az elemek kémiai tulajdonságairól ad felvilágosítást, meghatározzák, hogy egy adott elem ionos, vagy molekula vegyületeket képez-e inkább.

1.3.3.1 Ionizációs energia

Az ionizációs energia az a minimális energia, ami a gáz halmazállapotú alapállapotú atomból egy elektron eltávolításához szükséges.



·
·

stb.

$I_1 < I_2 < I_3 \dots$, mivel az elektron eltávolításával csökken a maradék elektronok egymást taszító hatása, nő az effektív magtöltés, tehát egyre nagyobb energia szükséges a megmaradó elektronok eltávolítására. Az ionizációs energia mindig pozitív érték, amit be kell fektetni az elektron eltávolításának érdekében.

Kis szabálytalanságoktól eltekintve az ionizációs energia a periódusokon belül nő, mivel nő az effektív magtöltés (ld. atom átmérő csökkenése a perióduson belül). A nemesgázoknál kiugró csúcs van, ami azt jelenti, hogy ezekről az atomokról rendkívül nehéz egy elektront leszakítani. Ez összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy a nemesgázok kémiai inerte, nem, vagy csak nagyon nehezen reagálnak kémiai reakciókban. Az alkálifémek ionizációs energiája a legkisebb. A külső héjon levő ns¹

elektront hatékonyan árnyékolják a belső héjak elektronjai, ezért ezek nagyon gyengén vannak kötve. Az alkáliföldfémeké kicsit nagyobb, mert itt két elektron van ugyan a vegyértékhéjon, de ezek nem hatékonyan árnyékolják egymást, viszont a magtöltés nagyobb.

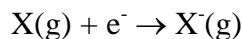
Általánosan a fémek ionizációs energiája viszonylag kicsi, a nem fémeké nagyon nagy. A félfémek a kettő közé esnek. Ez magyarázza, hogy a fémek miért képeznek gyakran kationokat, és a nem fémek anionokat ionos vegyületeikben.

Egy csoporton belül az ionizációs energia felülről lefelé csökken, mivel a vegyértékelektronok távolabb kerülve a magtól, kevésbé erősen vannak kötve. Ezért a fémes jelleg adott csoporton belül lefelé erősödik. Pl. $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb$.

Az ionizációs energia egy perióduson belüli változásában néhány szabálytalanság is megfigyelhető. A 2A csoportból a 3A csoportba menve (pl. Be-től B-ig, vagy Mg-től Al-ig) csökken az ionizációs energia. A 3A csoport elemeinek np pályán levő egyetlen elektronját az ns^2 és a belső elektronok jól árnyékolják. Ezeket tehát könnyebb eltávolítani, mint a párosított ns^2 elektronok valamelyikét. A másik szabálytalanság az 5A és 6A csoport elemei között figyelhető meg (pl. N-től O-ig és P-től S-ig). Az 5A csoport elemeinél (ns^2np^3) a p elektronok három különböző orbitálon helyezkednek el. A következő elektron már csak valamelyikkel párosítva léphet be, és ennek a két elektronnak a közelsége nagyobb elektrosztatikus taszítást jelent, ami a kisebb ionizációs energiában nyilvánul meg.

1.3.3.2 Elektronaffinitás

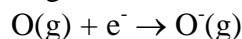
Az atomok elektron felvevő képességét az elektronaffinitással jellemezhetjük. Az elektronaffinitás az az energiaváltozás, amely egy mol gázhalmazállapotú atom elektronfelvételét kíséri.



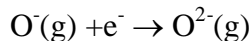
Amennyiben az elektronfelvétel energia leadással jár, az elektronaffinitás negatív értéket vesz fel. Minél nagyobb negatív érték az elektronaffinitás, annál nagyobb az atom tendenciája, hogy elektront vegyen fel.

Egy perióduson belül az elektronaffinitás értéke nő egészen a halogénekig. A halogéneké a legnagyobb, mert stabil nemesgázszerkezet alakul ki egy elektron felvételével.

Az oxigén atom elektronaffinitása negatív érték, ami azt jelenti, hogy a



folyamat energetikailag kedvező. Az O^- -ion elektronaffinitása viszont,

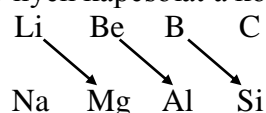


már pozitív érték (780 kJ/mol), bár stabil nemesgázszerkezet alakult ki. A második felvett elektron miatt létrejövő taszítás destabilizálja az iont. Ez a folyamat tehát a gázfázisban energetikailag kedvezőtlen. Ennek ellenére szilárd fázisban nagyon gyakran előfordul az oxidion, mert a szomszédos kationok stabilizálják.

1.3.4 *A kémiai tulajdonságok változása a periódusos rendszerben*

Egy csoporton belül a kémiai tulajdonságok nagyon hasonlóak. A csoport első tagja azonban kissé kilóg a sorból, amit annak nagyon kicsi mérete okoz.

Két-két átlóban elhelyezkedő elem is mutat hasonló tulajdonságokat, ez az ún. diagonális szabály. A legerősebb ilyen kapcsolat a következő elemek között van.

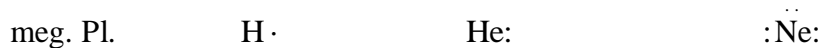


Egy csoporton belül is figyelembe kell azonban venni, hogy csak azonos fajta elemek hasonlíthatók össze, a nem fémek, félfémek és fémek egymástól eléggé eltérő kémiai tulajdonságokkal bírhatnak.

1.4 Kémiai kötés, molekulák

A kémiai kötés létrejöttében csak a külső vegyértékelektronok vesznek részt. Ezért hasonló kémiai tulajdonságúak az azonos külső elektronkonfigurációval rendelkező atomok.

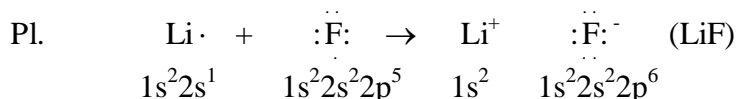
A kémiai kötések kialakulásának magyarázatok az ún. Lewis²⁰ vegyjeleket használjuk, ahol az elem vegyjele mellett minden pont egy vegyértékelektronnak felel meg.



A kémiai kötéseknek négy alaptípusa van, az ionos, a kovalens, a fémes és a van der Waals kötés. Ezek közül a Bohr-féle atommodell alapján az első kettőt már magyarázni lehet.

1.4.1 Ionos vegyületet képező elemek

A kis ionizációs energiájú és a nagy elektronaffinitású elemek, (a nemesgáz konfigurációhoz közel álló elemek), mint az alkálifémek, alkáliföldfémek, valamint a halogének és az oxigén hajlamosak ionos vegyületek létrehozására.



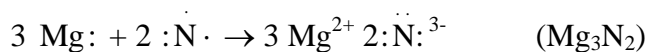
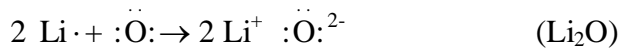
A Li atom egy elektron leadásával, a F atom egy elektron felvételével stabil nemesgázszerkezetet alakít ki.

A Li^+F^- egységet az elektrosztatikus vonzás tartja össze. A teljesség kedvéért meg kell azonban jegyeznünk, hogy jelen van a magok közti és az elektronok közti taszítóhatás is, ami azonban csak nagyon kis távolságban hat. Az ionokat összetartó vonzás, a Coulomb kölcsönhatási energia a következőképpen írható fel.

$$E = k \frac{Q_{\text{Li}^+} Q_{\text{F}^-}}{r}, \text{ ahol}$$

Q_{Li^+} és Q_{F^-} a Li^+ és F^- ionok töltése, r a két ion középpontja közti távolság, k arányossági tényező. Mivel a kation töltése pozitív, az anioné negatív, E negatív érték, azaz az ionos kötés képződése energia felszabadulással járó folyamat.

Más példák ionos vegyületek képződésére:



²⁰ Gilbert Newton Lewis (1875-1946) amerikai kémikus volt, a kémiai kötéselméletek és a sav-bázis elméletek kialakításában, valamint a spektroszkópiában játszott kiemelkedő szerepet, mindezek ellenére sohasem kapott Nobel-díjat.

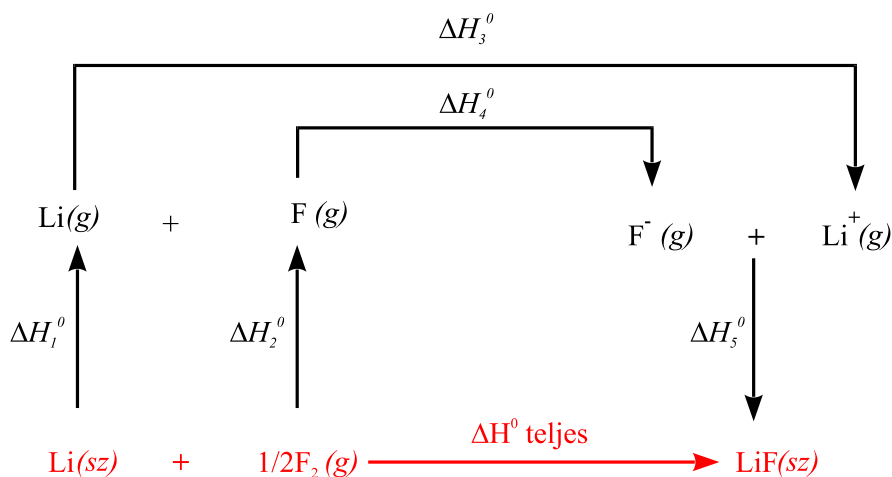
1.4.2 Az ionos vegyületek rácsenergiája

A szilárd halmazállapotban levő ionos vegyületek képződésének magyarázatára nem elegendő ionizációs energia és az elektronaffinitás figyelembe vétele. Ezek a mennyiségek ugyanis gáz halmazállapotú részecskékre vonatkoznak. Szilárd halmazállapotban viszont minden iont több ellentétes töltésű ion vesz körül és ezek kölcsönhatásától is függ a vegyület stabilitása. Ennek kvantitatív leírására szolgál a rácsenergia, (U) ami egy mol szilárd ionos vegyület gázhalmazállapotú ionokra bontásához szükséges energiamennyiség.

1.4.2.1 A rácsenergia meghatározása a Born-Haber ciklus segítségével

A rácsenergia közvetlenül nem mérhető. A Max Born²¹ és Fritz Haber²² által adott módszer Hess törvénye alapján határozza meg a rácsenergiát az ionizációs energia, elektronaffinitás és más atom ill. molekulasajátságok mérésével. (Hess törvénye kimondja, hogy a reakcióhő független attól, hogy milyen lépéseken keresztül jutunk el a kiindulási anyagoktól a végtermékekig (ld. 3.2.4. fejezet).)

A LiF képződésének példáján mutatjuk be a módszert. A LiF képződését felírjuk egy lépésben és több egymást követő lépésként. Az így kapott körfolyamatot lásd a 15. ábrán.



15. ábra

A LiF képződésének Born-Haber ciklusa.

- | | | |
|--|--|-----------------------|
| 1. $\text{Li}(sz) \rightarrow \text{Li}(g)$ | $\Delta H_1^0 = 155.2 \text{ kJ}$ | szublimációs energia |
| 2. $\frac{1}{2}\text{F}_2(g) \rightarrow \text{F}(g)$ | $\Delta H_2^0 = 75.3 \text{ kJ}$ | disszociációs energia |
| 3. $\text{Li}(g) \rightarrow \text{Li}^+(g) + e^-$ | $\Delta H_3^0 = 520 \text{ kJ}$ | ionizációs energia |
| 4. $\text{F}(g) + e^- \rightarrow \text{F}^-(g)$ | $\Delta H_4^0 = -333 \text{ kJ}$ | elektronaffinitás |
| 5. $\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \rightarrow \text{LiF}(sz)$ | $\Delta H_5^0 = ?$ | |
| 6. $\text{Li}(sz) + \frac{1}{2}\text{F}_2(g) \rightarrow \text{LiF}(sz)$ | $\Delta H_{\text{teljes}}^0 = -594.1 \text{ kJ}$ | |

Az 5. folyamat megfordítottja adja a rácsenergiát.

Hess törvénye alapján $\Delta H_{\text{teljes}}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 + \Delta H_4^0 + \Delta H_5^0$

Ebből $\Delta H_5^0 = -1012 \text{ kJ}$ -nak adódik, vagyis a rácsenergia $U = +1012 \text{ kJ}$. A rácsenergia mindig pozitív, és minél nagyobb annál stabilabb az ionos vegyület. A kétszeres töltéssel rendelkező ionokat tartalmazó vegyületek (pl. Na_2O , MgCl_2 , MgO)

²¹ Max Born (1882-1970). Német fizikus. 1954-ben fizikai Nobel-díjat kapott a részecskék hullámfüggvényének interpretálásáért.

²² Fritz Haber (1868-1934). Német kémikus. A róla elnevezett ammóniaszintézis módszer, mely a levegő nitrogénjéből állított elő ammóniát, látta el Németországot robbanóanyagokkal az I. világháború alatt. 1918-ban kémiai Nobel-díjat kapott.

stabilabbak, mint az egyszeres töltésűeket tartalmazók.

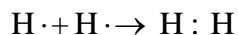
1.4.2.2 A rácsenergia és az ionos vegyületek összegképlete közötti kapcsolat

Felmerülhet a kérdés, hogy bizonyos ionok miért képeznek kétszeres töltésű ionokat vegyületeikben. Pl. a magnézium kloridja miért MgCl_2 , miért nem MgCl ? A Mg atom második ionizációs energiája sokkal nagyobb (1450 kJ), mint az első (738 kJ). Bár a Mg^{2+} -ionnak nemesgáz konfigurációja van, ez azonban önmagában nem ellensúlyozná a második ionizációs energia nagyságát. A megoldás az a tény, hogy a szilárd MgCl_2 képződése nagy energia felszabadulással járó folyamat (a rácsenergia 2527 kJ/mol). Ez a nagy rácsenergia éppen a kétszeresen pozitív Mg-ion képződése miatt van. Ez bőven fedezi a befektetendő $1450+738=2188$ kJ energiát.

Hasonló a magyarázata annak, hogy az oxigén ionos vegyületeiben miért kétszeresen negatív töltésű ionokat képez elsősorban.

1.4.3 A kovalens kötés

Bár a molekulák létezését már a XVII. században megjósolták, egészen e század elejéig nem tudtak elfogadható magyarázatot adni a tudósok az atomokat összetartó kötések mibenlétére vonatkozólag. Az első áttörést Lewis tette meg erre nézve, aki az feltételezte, hogy a kémiai kötés létrejöttkor két atom megosztja egy pár elektronnal. Pl. szerinte a H_2 molekulában a következőképpen jön létre kötés.

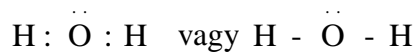


A kötésben levő mindkét elektront mindkét atommag vonzza. A kötés kialakításában a vegyértékelektronok vesznek részt. A kötő elektront párt egyenes vonallal is jelölhetjük. A felírt képleteket Lewis szerkezeteknek nevezzük.

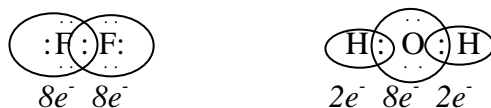
A fluor molekula létrejötté a következő módon magyarázható. A F atom $1s^2 2s^2 2p^5$ elektronjaiból az $1s^2$ pályán lévők nem vesznek részt kémiai kötés kialakításában, csak a vegyértékhéjon levő $2s^2$ és $2p^5$ elektronok. A fluor molekulát képező két fluor atom egy-egy párosítatlan elektronnal hozza létre a kovalens kötetést. A molekulában a kötetést kialakító két elektronnal egyszerre mindkét atomhoz tartozik.



A víz Lewis szerkezete



Ha megfigyeljük a fluor molekula és a víz molekula szerkezetét,

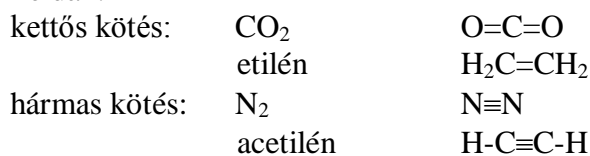


észrevehetjük, hogy minden atom körül stabil nemesgázszerkezet alakul ki az elektronok megosztása által. Ezt a megfigyelést az ún. oktett szabályként általánosíthatjuk. A H-t leszámítva, egy atom úgy hoz létre kötetéseket, hogy körülötte nyolc vegyértékelektron legyen. A H atom a He elektronkonfigurációjára törekszik, azaz két elektront szerez maga köré kovalens kötés létrehozásával.

Az oktett szabály csak a főcsoportok elemeire érvényes, azok közül is főleg a második periódusban levőkre.

Ha két atomot egy elektronpár tart össze egyes kötésről beszélünk. Ha több, akkor többszörös kötésről, pl. kettős kötésről, hármas kötésről.

Példák:



Kovalens vegyületeknek hívjuk azokat, amelyek csak kovalens kötések tartalmazzák. Ezeket két csoportra oszthatjuk, molekuláris kovalens vegyületekre, amelyek diszkrét molekulákat alkotnak (pl. H₂O, CO₂, HCl) és térhálós szerkezetű kovalens vegyületekre, amelyek kiterjedt háromdimenziós szerkezetek (pl. BeCl₂, SiO₂).

1.4.3.1 Az ionos és molekuláris kovalens vegyületek összehasonlítása

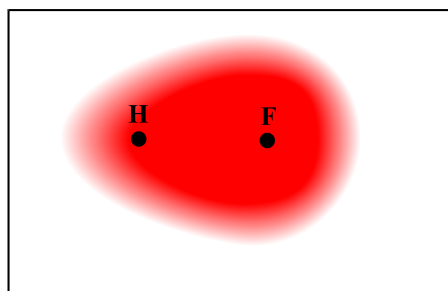
Az ionos és molekuláris kovalens vegyületek néhány fizikai jellemzőjét a 3. táblázatban hasonlítottuk össze.

3. táblázat

kovalens vegyületek	ionos vegyületek
gáz, vagy folyadék halmazállapotúak, vagy alacsony olvadáspontú szilárd anyagok	magas olvadáspontú szilárd anyagok
vízben oldhatatlanok vagy nem elektrolitok	vízben oldhatók, elektrolitok, vezetnek az elektromosságot
folyadék állapotban nem vezetnek az áramot	olvadék állapotban is vezetnek az áramot

1.4.4 *Az elektronegativitás*

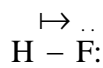
A kovalens kötés elektronpár megosztása két atom között. Az olyan molekulákban, mint pl. a H₂, ahol a két atom megegyezik, az elektronok egyenlő mértékben oszlanak meg az atomok között. Ez azt jelenti, hogy az elektronok azonos időt töltenek mindkét atom környezetében. Más a helyzet a HF molekula esetében. Kísérletileg kimutatható, hogy az elektronok többet tartózkodnak a F atom környezetében, mint a H atoméban (16. ábra).



16. ábra

Az elektronsűrűség eloszlása a HF molekulában. A fekete pontok az atommagokat jelölik.

Ilyen esetben poláris kovalens kötésről, vagy egyszerűen poláris kötésről beszélünk, szemben az előző esettel, ahol a kötés apoláris. A HF molekulában az elektronfelhő középpontja, az elektronsűrűség, eltolódott a F atom irányába. Az elektronsűrűség eltolódását a Lewis szerkezetben egy nyíllal jelölhetjük.



A poláris kötés átmenet az apoláris és az ionos kötés között. Az elektronegativitás, az elemek egyik sajátja, segít megkülönböztetni a különböző polaritású kötések. Az elektronegativitás az atom elektronvonzó képessége, amellyel a kötésben levő elektronokat vonzza. Egy elem, amelynek nagy az elektronaffinitása és nagy az ionizációs energiája, nagy elektronegativitással rendelkezik. Linus Pauling²³ kidolgozott egy módszert az elemek relatív elektronegativitásának kiszámítására. Az 4. táblázatban az általa meghatározott elektronegativitás értékek láthatók a periódusos rendszer elemeire.

4. táblázat

1A												3A					4A					5A					6A					7A					8A				
H 2,1												B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0																									
Li 1,0	Be 1,5											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0																									
Na 0,9	Mg 1,2	3B		4B		5B		6B		7B		8B					1B		2B																						
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,9	Ni 1,9	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8																									
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5																									
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2		Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2																								
Fr 0,7	Ra 0,9																																								

Az elektronegativitás egy perióduson belül balról jobbra nő, ahogy az elemek fémes jellege csökken. Az átmeneti fémek nem követik ezt a trendet. Egy csoporton belül pedig felülről lefelé haladva csökken az elektronegativitás. A legelektronegatívabb elemek - a halogének, oxigén, nitrogén és kén - a periódusos rendszer jobb felső sarkában helyezkednek el. A legkevésbé elektronegativak, az alkálifémek és alkáliföldfémek pedig a bal alsó sarokban. A nagyon különböző elektronegativitású elemek (az elektronegativitás különbség nagyobb, vagy egyenlő mint 2,0) ionos vegyületeket képeznek egymással, míg a kis elektronegativitás különbséggel rendelkezők (az elektronegativitás különbség kisebb, mint 2,0) kovalens vegyületeket. Az elektronegativitás és elektronaffinitás hasonló fogalmak, de nem ugyanazt fejezik ki. Az elektronaffinitás egy izolált atom elektronvonzó képességét számszerűsíti, míg az elektronegativitás egy kémiai kötésben levő atom elektronvonzó képességét mutatja. Az elektronaffinitás kísérletileg mérhető fizikai mennyiség, az elektronegativitás nem mérhető.

1.4.4.1 Lewis szerkezetek felírása

Az alapvető lépések a Lewis szerkezetek felírásánál a következők:

1. Írjuk fel a vegyület vázát.
2. Határozzuk meg hány vegyértékelektron van egy molekulában. Ha kationról van szó, vonjuk le a pozitív töltések számát, ha anionról, adjuk hozzá a negatív

²³ Linus Carl Pauling (1901-1995). Amerikai kémikus. 1954-ben a proteinek szerkezetvizsgálatáért kémiai, 1962-ben béke Nobel-díjat kapott. Ő az egyedüli a világon aki két, nem megosztott Nobel-díjat kapott.

töltések számát a vegyértékelektronok számához.

- Húzzunk egyszeres kötést a központi atom és a környező atomok közé. Egészítsük ki a környező atomokat körülvevő elektronok számát az oktett szabálynak megfelelően nyolcra, ill. a H esetén kettőre. Ezt magános elektronpárok berajzolásával érhetjük el. Az összes felhasznált elektronok száma a második pontban meghatározottal egyenlő.
- Ha az oktett szabály nem teljesül a központi atomra, próbáljunk kettős vagy hármas kötések berajzolni a környező atomok nemkötő elektronpárjait elvonva.

Példa: Írjuk fel a CO_3^{2-} ion Lewis szerkezetét.

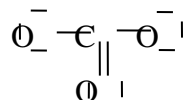
-A molekula váza:
$$\begin{array}{ccc} \text{O} & \text{C} & \text{O} \\ & & \text{O} \end{array}$$

-A C atom vegyértékhéján $2s^2 2p^2$, az O-én $2s^2 2p^4$ elektron van és a molekula két negatív töltéssel rendelkezik. A molekulában összesen $4+(3 \times 6)+2=24$ vegyértékelektron van.

-Berajzolva az egyszeres kötések és kiegészítve a környező atomok oktettjét, felhasználjuk a 24 elektront.

-A molekula váza:
$$\begin{array}{ccc} \text{O}^- & -\text{C} & -\text{O}^- \\ & | & \\ & \text{O}^- & \end{array}$$

Mivel az oktett szabály nem elégül ki a C atomra, az egyik O atom egy magános elektronpárjával még egy C-O kötést képezünk.



1.4.4.2 Rezonanciaszerkezetek

Vannak olyan molekulák, amelyek egy Lewis szerkezettel nem írhatók le. Az ózon molekulának pl. az alábbi két szerkezet bármelyike megfelelhet.



A fenti szerkezetekben két O atom egyes kötéssel, kettő pedig kettős kötéssel kapcsolódik egymáshoz. A gyakorlatból ismert, hogy a kettős kötések rövidebbek, mint az egyes kötések. A kísérleti adatok azonban azt bizonyítják, hogy az ózon molekulában minden kötés ekvivalens (128 pm), ezért egyik Lewis szerkezet sem írja le jól a molekulát. A probléma feloldására mindkét szerkezetet egyszerre használjuk az ózon reprezentálására. Ezeket a szerkezeteket rezonancia szerkezeteknek nevezzük. Jól jegyezzük meg, hogy a molekula nem alternál ide-oda a rezonancia szerkezetek között, egyik sem írja le tökéletesen a molekula valós szerkezetét, de a kettő vagy több szerkezet együttesen jobban jellemzi a molekulát, mintha csak egy rezonancia szerkezettel írnánk le.

1.4.4.3 Kivételek az oktett szabály alól

1.4.4.3.1 A nem teljes oktett

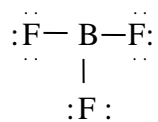
Példa a nem teljes oktett szerkezetre a berilliumhidrid molekula és a bórt trifluorid molekula.

A BeH_2 molekula Lewis szerkezete a következő:



A molekulában mindössze négy elektron veszi körül a berilliumot, és nincs is rá mód, hogy ezt nyolcra egészítsük ki.

A BF_3 molekulában a bórt csak hat elektron veszi körül.



A 3A csoport elemei, főleg a bór és az alumínium hajlamos rá, hogy kevesebb, mint nyolc elektron vegye körül vegyületeiben. Bár a BF_3 stabil vegyület, könnyen felvesz egy teljes elektronpárt más magános elektronpárral rendelkező molekuláktól, pl. az ammóniától. Így már teljesül a B atomra is az oktett szabály. Az ilyen kötést, ahol mindkét elektront ugyanaz az atom szolgáltatja, koordinációs kötésnek, vagy datív kötésnek nevezzük.

1.4.4.3.2 Páratlan számú elektront tartalmazó molekulák

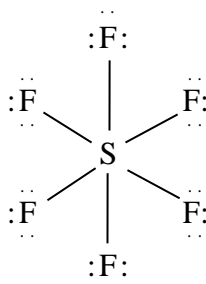
Ilyen molekulák esetében soha nem teljesülhet az oktett szabály.

Példák a nitrogén monoxid és a nitrogén dioxid.



1.4.4.4 A kiterjesztett oktett

Sok vegyületben több, mint nyolc vegyértékelektron vesz körül egy atomot. Ez akkor fordulhat elő, ha az adott elem a harmadik vagy annál nagyobb sorszámú periódusban helyezkedik el a periódusos rendszerben. Ilyenkor a 3s és 3p orbitálok kívül az atom már 3d orbitálokkal is rendelkezik, amelyek részt vehetnek a kötésben. A kénhexafluoridban például 12 elektron veszi körül a központi kénatomot. A kén mind a hat vegyértékelektronjával ($3s^2 3p^4$) kötést létesít egy-egy fluoratommal.



1.4.4.5 A kovalens kötés erőssége

A Lewis szerkezetekből nem következtethetünk a kovalens kötés erősségére. A molekula stabilitásának mérője a kötési energia, az az energiaváltozás, ami egy mol gázhalmazállapotú molekula egy bizonyos kötésének felszakadását kíséri.

A H_2 molekulára:



Egy mol gázhalmazállapotú H_2 molekula kötéseinek felszakításához 436.4 kJ energia szükséges.

Nem egyforma atomokat tartalmazó molekulákra is alkalmazhatjuk a kötési energia fogalmát,



vagy többszörös kötést tartalmazó molekulákra.



A kötési energia megállapítása többatomos molekulák esetén nehezebb. Kísérletek mutatják, hogy a víz molekulában az első O-H kötés felszakításához nem ugyanannyi energia szükséges, mint a másodikéhoz.



A két ΔH° érték különbözősége azt sugallja, hogy a megmaradó O-H kötés megváltozik, a megváltozott kémiai környezet miatt. Az OH kötés felszakításához különböző molekulákban is különböző energia kellhet. Így többatomos molekulák esetén csak átlagos kötési energiáról beszélhetünk. Megmérhetjük például ugyanannak a kötésnek az erősségét tíz különböző molekulában és ezek átlagát megadhatjuk átlagos kötési energiaként.

1.4.5 Molekulageometria

A molekulageometria az atomok térbeli elrendeződésére utal a molekulán belül. Sok fizikai és kémiai tulajdonság függ a molekula geometriájától. A kötésszögeket és kötéstávolságokat, amelyek megadják az atomok térbeli elrendeződését, kísérleti úton kell meghatározni. Van azonban egy egyszerű eljárás, amelynek segítségével jó közelítéssel jósolhatjuk a molekula alakját a központi atomot körülvevő elektronok számából. Ez a megközelítés az ún. VSEPR (valence-shell electron-pair repulsion model-vegyértékhéj elektronpár taszítási modell), ami azon alapul, hogy a központi atom körül az elektronpárok igyekeznek minél távolabb elhelyezkedni egymástól, mivel taszítják egymást.

A VSEPR modell alkalmazásának szabályai:

1. A modell szempontjából a kettős és hármas kötések egyszeres kötésként kezelendők (bár a valóságban ezek valamivel nagyobb tért foglalnak el, mivel nagyobb az elektronsűrűség).
2. Ha egy vegyületre több rezonanciaszerkezet írható fel, bármelyikre alkalmazhatjuk a VSEPR modellt.

Nézzük meg konkrét példákon, hogyan határozhatjuk meg különböző egyszerű molekulák geometriáját a VSEPR modell segítségével.

Molekulák amelyekben a központi atomnak nincs magános elektronpárja

Legyen a molekula képlete AX_x , ahol A a központi atom, és $x=2,3,\dots$

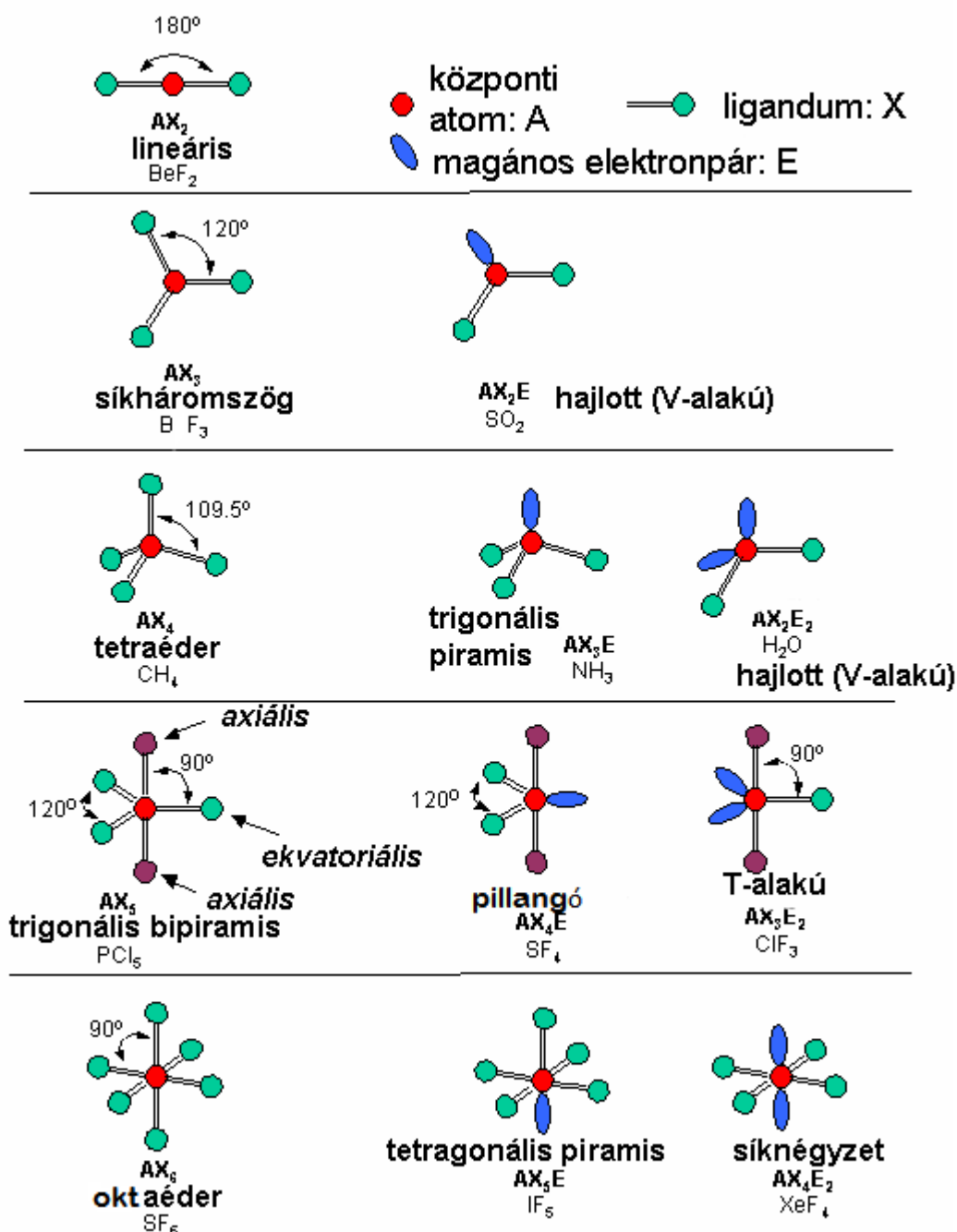
A 6. Táblázat soraiban felsoroltuk a kötő elektronpárok központi atommag körüli öt lehetséges térbeli elrendeződését a VSEPR modell szerint.

1.4.5.1 Molekulák amelyben a központi atomnak magános elektronpárja is van

Ezen molekulák esetében az elektronpárok között háromféle taszítóerő lép fel. Ezek nagyságuk sorrendjében: magános elektronpárok közötti taszítóerő > magános elektronpár és kötő elektronpár közötti taszítóerő > kötő elektronpárok közötti

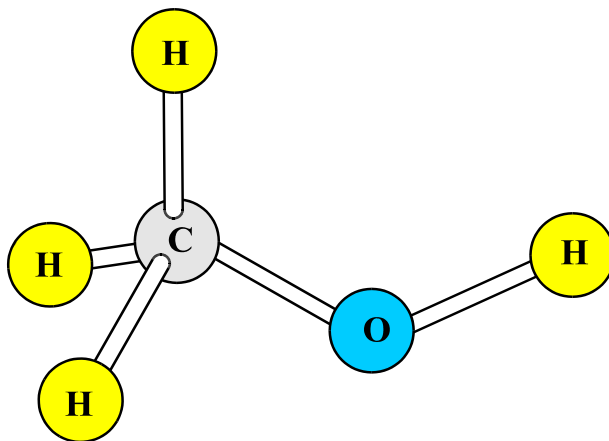
taszítóerő. A sorrend magyarázata az, hogy a magános elektronpárok nagyobb térrészt foglalnak el, mivel csak egy atommag vonzásában állnak, tehát nagyobb taszítóerőt is képviselnek. A 6. Táblázatban a leggyakrabban előforduló egyszerű molekulák geometriáját tüntettük fel. A 4. Sorban figyeljük meg, hogy az AX_5 ligandumok megkülönböztethetők a pozíciójuk alapján. Két axiális és három ekvatoriális pozíció van (a földgömb Észak-Dél tengely –axiális és egyenlítő - ekvatoriális hasonlat alapján nevezik így ezeket a pozíciókat). Az elektronpárok ekvatoriális pozícióba kerülnek. Figyeljük meg ez hogyan alakul az AX_4E_2 esetben a táblázat következő sorában. Itt az elektronpárok axiális pozíciót foglalnak el.

6. Táblázat
Néhány egyszerű kis molekula alakja a VSEPR elmélet szerint



1.4.5.2 Több központi atomot tartalmazó molekula

Több központi atomot tartalmazó molekulák esetében nehéz leírni a teljes molekula alakját. Legtöbb esetben csak az egyes központi atomok geometriáját tudjuk megadni a VSEPR modell segítségével. Például a metanolban (17. ábra) a C atom körül tetarédesen helyezkednek el a H és O atomok. A HCH és OCH kötőszögek kb. 109° . Az O atom körül geometria a vízéhez hasonlít, így a HOC rész V-alakú és a HOC kötés kb. 105° .



17. ábra
A metanol geometriája.

1.4.6 A dipólusmomentum

A molekulageometriát kísérletileg spektroszkópiai módszerekkel és röntgendiffrakciós mérésekkel határozzák meg.

Néha azonban rendelkezésünkre áll egy egyszerűbb módszer is a molekula térbeli szerkezetének felderítésére, a dipólusmomentum mérése.

Már korábban szó esett arról, hogy poláris molekulákban töltésszétválás jön létre, azaz a kötő elektrópár nem egyenlő mértékben tartozik a két atomhoz. Az egyik atom parciális pozitív töltésű lesz, a másik ugyanolyan nagyságú negatív töltésű. Ily módon egy dipólust alakítanak ki, amelynek jellemzésére a μ vektort használjuk. A vektor a negatív töltéstől a pozitív felé mutat és nagyságát dipólusmomentumnak (μ) nevezzük, amely a töltés Q , és az atommagok távolságának r szorzata.

$$\mu = Q \cdot r$$

A dipólusmomentum mindig pozitív nagyságú, mivel a Q csak a töltés nagyságát jelzi, előjelét nem. A dipólusmomentummal nem rendelkező molekulák apolárisak, a dipólusmomentummal rendelkezők polárisak. A dipólusmomentum jellemzi az adott kötés polaritását.

A dipólusmomentum a következőképpen mérhető. A molekulákat elektromos erőterbe helyezve két elektromosan töltött lemez közé, a poláris molekulák a tériránynak megfelelően állnak be, negatív végükkel a pozitív lemez felé. Az apoláris molekulákat nem befolyásolja az erőter. A lemezek közé helyezett molekulák megváltoztatják a két lemez alkotta kondenzátor kapacitását, amiből a dipólusmomentum meghatározható.

Minden azonos atomból álló kétatomos molekula apoláris, minden különböző atomból álló kétatomos molekula viszont poláris.

Többatomos molekulák esetén a dipólusmomentum a kötések polaritásán kívül függ a molekula geometriájától is.

Például bár a CO_2 molekulában a kötések polárisak, a molekula dipólusmomentuma

mégis nulla, mivel a molekula szimmetrikus. A dipólus vektormennyiség, így a szimmetrikus molekulában a kötések dipólusainak eredője 0. Ezen az alapon bizonyos esetekben a dipólusmomentum mérésével eldönthetjük egy molekula térbeli szerkezetét is. Ilyen eset például ha egy adott összegképletű molekulának kétféle lehetséges szerkezete is létezik, és ezek közül az egyik szimmetrikus, a másik nem. Ha az anyag dipólusmomentumát megmérve nullát kapunk, a szimmetrikus szerkezetéről van szó, és fordítva, ha nullától eltérő értéket kapunk, úgy az aszimmetrikusról.

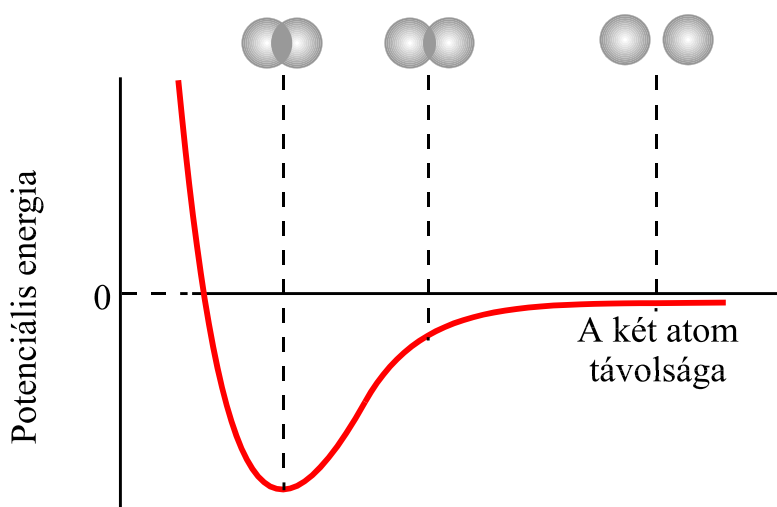
1.4.7 A kvantummechanikán alapuló kötéseleméletek

A Lewis elmélet kötő elektronpárok kialakulásával magyarázza a kémiai kötések létrejöttét, de nem ad magyarázatot arra, hogy ezek a kötések miért eltérő hosszúak és erősségűek a különböző molekulákban.

A következőkben két kvantummechanikai alapokon nyugvó elméletet ismertetünk a molekulák létrejöttére vonatkozólag.

1.4.7.1 A vegyértékkötés elmélet

Az elmélet feltételezi, hogy az elektronok a molekulában atompályákon mozognak. Az elmélet szerint pl. a H_2 molekula a következőképpen jön létre. Amíg a két atom távol van egymástól nincs közöttük kölcsönhatás. A rendszer potenciális energiája nulla. (A potenciális energia az atomok relatív helyzetétől függő energia.) Ahogy közelednek egymáshoz, mindkét elektront vonzani kezdi a másik atommag, de ugyanakkor az elektronok és az atommagok taszítani kezdik egymást. Amíg az atomok különállóak a vonzás erősebb, mint a taszítás, és a közeledéskor a potenciális energia egyre negatívabbá válik, míg el nem ér egy minimumot. Ekkor az $1s$ pályák már meglehetősen átlapolnak, stabil rendszer alakul ki, a H_2 molekula. További közeledés hatására a potenciális energia meredeken növekedni kezd, az erősödő taszítások miatt (18. ábra).



18. ábra

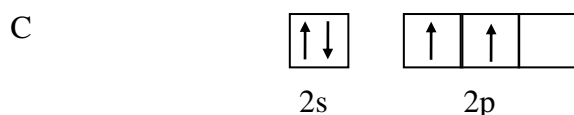
Két H atom potenciális energiájának változása az atommagok távolságának függvényében. A potenciális energia minimumánál stabil H_2 molekula képződik, a kötéshossz 74 pm.

A Schrödinger egyenlet megoldásával a H_2 molekulára a potenciális energia minimuma 74 pm atomtávolságnál adódik, ami megfelel a H_2 molekula kötéstávolságának.

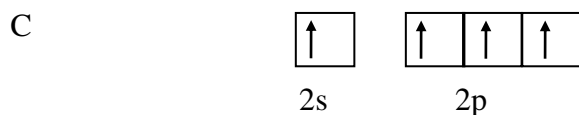
A vegyértékkötés elmélet azt mondja, hogy a reagáló atomokból akkor képződnek molekulák, amikor a rendszer potenciális energiája minimális. A Lewis elmélet nem vesz tudomást az energiaváltozásról. A vegyértékkötés elmélet nemcsak s, hanem p pályák átlapolását illetve s és p pályák, s, p és d pályák átlapolását is feltételezi. A különböző atompályák átlapolásából képződő kötések hossza és erőssége természetesen eltérő lehet.

Hogy a molekula geometriát is magyarázni tudja, a vegyértékkötés elmélet feltételezi az atompályák hibridizációját. Ezt az elvet a metán példáján mutatjuk be.

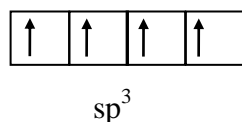
A C vegyértékelektronjait a következőképpen reprezentálhatjuk.

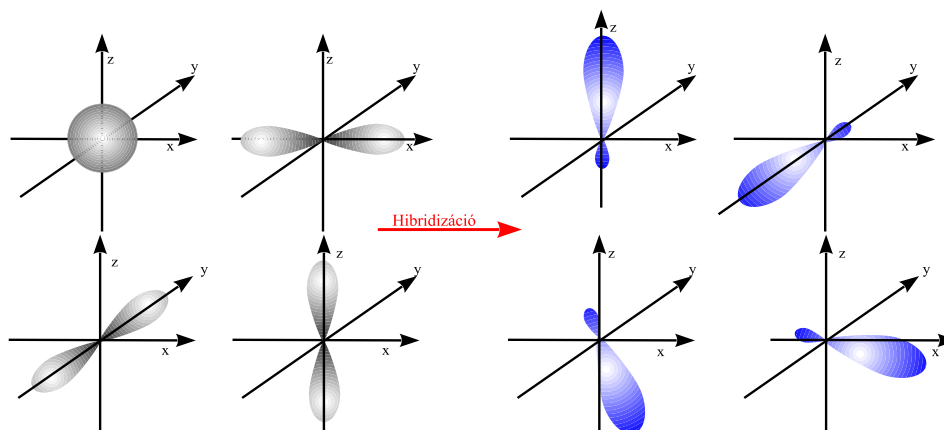


Mivel a C atomnak csak két párosítatlan elektronja van, alapállapotban csak két H atommal tudna kötést létesíteni. Hogy a CH_4 -ban levő négy C-H kötést magyarázni tudjuk a 2s pályáról egy elektront a 2p pályára gerjesztünk. Ezt a folyamatot promóciónak nevezzük.



Így már négy párosítatlan elektronnal rendelkezik a C atom és négy H-nel tud kötést létesíteni. Mivel a három p pálya egymással derékszöget zár be, a HCH kötések közül háromnak egymásra merőlegesnek kéne lenni, ami ellentmond mind a VSEPR modell feltételezésének, mind a kísérleti tényeknek. Ezek azt mutatják, hogy a kötések tetraéderesen helyezkednek el a metánban. Hogy ezt az ellentmondást feloldja, vezet be a vegyértékkötés elmélet a hibridizáció fogalmát. A hibridizáció az atompályák keveredése egy atomban (rendszerint a központi atomban) új atompályákká, melyeket hibridpályáknak nevezünk. A 2s és 2p pályákból négy ekvivalens hibridpálya keletkezik ezeket sp^3 hibridpályáknak nevezzük (19. ábra).

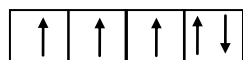




19. ábra
 sp^3 hibrid pályák képződése.

A metánban a szénatom sp^3 hibridpályái lapolnak át a hidrogénatom s pályáival négy ekvivalens kötést hozva létre. Így a metán tetraédres szerkezetű. Bár a hibridizáció létrejöttéhez energia befektetés szükséges, ezt bőven fedezi a kötés létrejöttkor felszabaduló energia.

Az sp^3 hibridizációra másik példa az ammónia molekula. Ismert, hogy a négy elektrópár elrendeződése a metánban szintén tetraédres, így itt is feltételezhetjük a N atompályáinak sp^3 hibridizációját. A nitrogén alapállapotú vegyértékheja a következő szerkezetű: $2s^2 2p^3$. A hibridizált pályák tehát,



sp^3

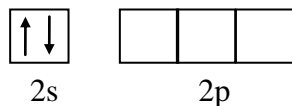
Három hibridpálya a négyből kovalens kötést létesít a H atomokkal, a negyedik hibridpályán magános elektrópár van.

A hibridizációt akkor tételezzük fel, ha a VSEPR modell által megjósolt molekulageometriát enélkül nem tudjuk magyarázni.

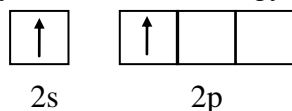
1.1.1.1.1 sp hibridizáció

Tekintsük a $BeCl_2$ molekulát, amely a VSEPR modell szerint lineáris molekula.

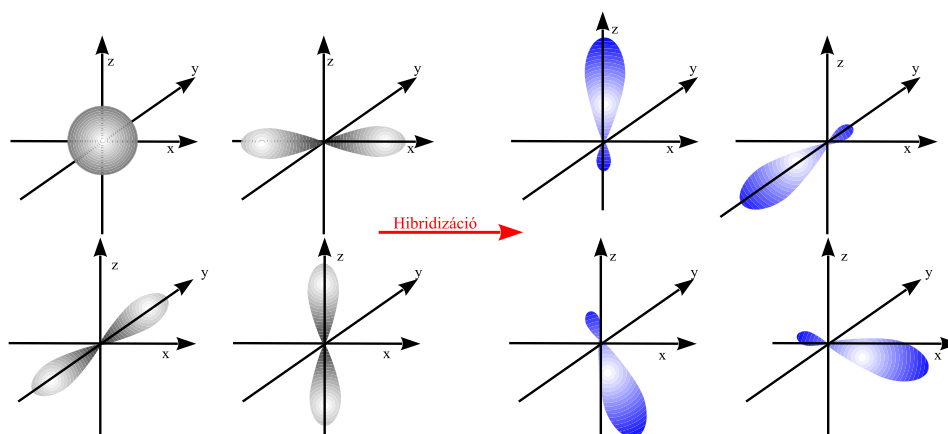
Az atompályák cellás ábrázolása a Be atom vegyértékelektronjaira:



Alapállapotban a Be nem tud kötést létesíteni a Cl atommal, mivel nincs párosítatlan elektrónja. Az egyik 2s elektront az egyik 2p pályára gerjesztjük.



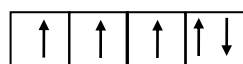
Most két különböző pálya áll rendelkezésre a kötéshez, tudjuk azonban, hogy a $BeCl_2$ molekulában mindkét kötés egyenlő hosszú és ekvivalens. Ezért a 2s és 2p pályákat összekeverjük sp hibridpályákká.



19. ábra
 sp^3 hibrid pályák képződése.

A metánban a szénatom sp^3 hibridpályái lapolnak át a hidrogénatom s pályáival négy ekvivalens kötést hozva létre. Így a metán tetraédres szerkezetű. Bár a hibridizáció létrejöttéhez energia befektetés szükséges, ezt bőven fedezi a kötés létrejöttékor felszabaduló energia.

Az sp^3 hibridizációra másik példa az ammónia molekula. Ismert, hogy a négy elektronpár elrendeződése a metánban szintén tetraédres, így itt is feltételezhetjük a N atompályáinak sp^3 hibridizációját. A nitrogén alapállapotú vegyértékhéja a következő szerkezetű: $2s^2 2p^3$. A hibridizált pályák tehát,



sp^3

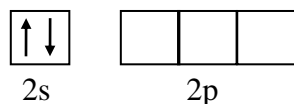
Három hibridpálya a négyből kovalens kötést létesít a H atomokkal, a negyedik hibridpályán magános elektronpár van.

A hibridizációt akkor tételezzük fel, ha a VSEPR modell által megjósolt molekulageometriát enélkül nem tudjuk magyarázni.

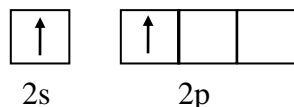
1.4.7.1.1 sp hibridizáció

Tekintsük a $BeCl_2$ molekulát, amely a VSEPR modell szerint lineáris molekula.

Az atompályák cellás ábrázolása a Be atom vegyértékelektronjaira:



Alapállapotban a Be nem tud kötést létesíteni a Cl atommal, mivel nincs párosítatlan elektronja. Az egyik 2s elektront az egyik 2p pályára gerjesztjük.



Most két különböző pálya áll rendelkezésre a kötéshez, tudjuk azonban, hogy a $BeCl_2$ molekulában mindkét kötés egyenlő hosszú és ekvivalens. Ezért a 2s és 2p pályákat összekeverjük sp hibridpályákká.

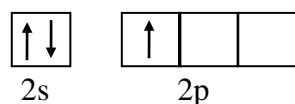


sp üres 2p pályák

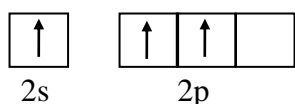
Két sp hibridpálya keletkezik és marad két üres p pálya. A hibridpályák egymással 180° -os szöget zárnak be ez megfelel a molekula lineáris geometriájának. Ezek lapolnak át a Cl atomok p pályáival a molekula képződésekor.

1.4.7.1.2 sp^2 hibridizáció

A BF_3 molekula geometriája síkháromszög a VSEPR modell alapján. Az alapállapotú B külső héjának elektronszerkezete:



Először az egyik 2s elektront promócióval egy üres 2p szintre viszünk.

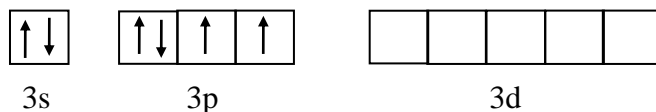


A 2s pályát a 2p pályákkal összekeverve három sp^2 hibridpályát kapunk és egy üres p pályát. A három sp^2 pálya teljesen ekvivalens, egy síkban fekszik és 120° -ot zár be egymással. Ezek lapolnak át a F atomok 2p pályáival.

A hibridizáció típusától függetlenül, ha egy s és három p pályából indulunk ki összesen négy pályát kaphatunk, amelyen maximum nyolc elektron tud elférni. Ez a magyarázata, hogy a második periódus elemei általában teljesítik az oktett szabályt. A harmadik periódustól kezdve már a d pályák hibridizációjával is számolnunk kell ezért előfordul, hogy a központi atom körül több, mint nyolc elektron helyezkedik el.

1.4.7.1.3 p és d pályák hibridizációja

A SF_6 molekula oktaéderez geometriájú. A kén alapállapotú elektronkonfigurációja: $[Ne]3s^23p^4$.



Mind 3s, mind 3p elektronokat gerjeszthetünk a 3d szintre.



A 3s, a három 3p és két 3d pálya keveredéséből hat sp^3d^2 hibridpálya keletkezik és 3 üres d pálya marad. A hat S-F kötés a hibridpályák és a F atomok 2p pályáinak átlapolásával jön létre.

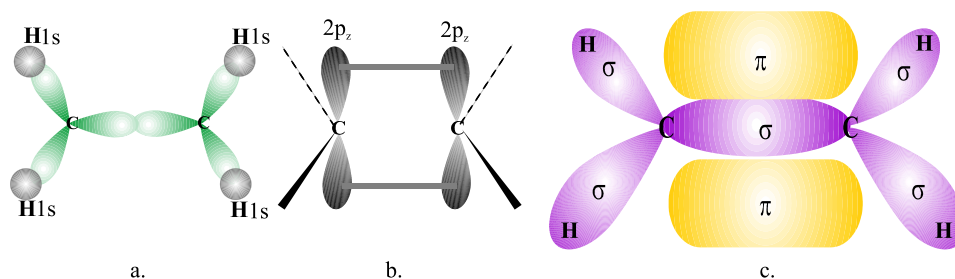
Amikor a d pályák is részt vesznek a hibrid orbitálok kialakításában a kiterjesztett oktett szabály érvényesül.

Az alábbiakban összefoglaljuk a hibridizációval kapcsolatos tudnivalókat.

- A hibridizáció fogalma csak a kötésben résztvevő atomokra alkalmazható.
- Legalább két nem ekvivalens atompálya keveredését jelenti új atompályákká. A hibridpályáknak a tiszta atompályáktól eltérő alakjuk van.
- A keletkező hibridpályák száma megegyezik a kiindulási atompályák számával.
- A hibridizáció energia befektetéssel járó folyamat, de a kötés létrejötte bőven fedezi ezt az energiát.
- A kovalens kötések többatomos molekulákban a hibridpályák átlapolásával, vagy hibridpályák és nem hibridpályák átlapolásával jönnek létre.

1.4.7.1.4 Hibridizáció kettős és hármas kötések tartalmazó molekulákban

Tekintsük az etilén molekulát. A C_2H_4 molekula C-C kettős kötetet tartalmaz, és az atomok egy síkban helyezkednek el. Ezt megmagyarázhatjuk, ha feltételezzük, hogy a C atomok sp^2 hibrid állapotban vannak. Feltételezzük, hogy a C atom $2p_x$ és $2p_y$ pályái hibridizálódnak és a $2p_z$ pálya változatlan marad. Ez utóbbi merőlegesen helyezkedik el a kötések síkjára. A két $2p_z$ orbitál oldalával lapol át egymással, ezáltal π kötetet hoznak létre (20. ábra).



20. ábra

Az etilénmolekula kialakulása. a.: A szén atomok és hidrogén atomok közötti σ kötések felülnézetben. Minden atom egy síkban helyezkedik el. b.: A két szénatom $2p_z$ pályája oldalnézetből. Ezek átlapolnak egymással, π kötetet képezve. c.: Az etilén σ és π kötései. A π kötések a molekula síkja alatt és fölött helyezkednek el.

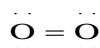
Azt a kovalens kötetet, ahol az atompályák oldalukkal lapolnak át és az elektronsűrűség az atommagok alkotta sík alatt és felett a legnagyobb, π -kötésnek nevezzük. Azt a kovalens kötetet ahol az orbitálok végükkel lapolnak át és az elektronsűrűség az atommagok között a legnagyobb σ kötésnek nevezzük.

Az etilénmolekulában a kettős kötetet egy σ és egy π kötés hozza létre, tehát a két kötés nem azonos.

Az acetilén molekula C-C hármas kötetet tartalmaz. A C atomok sp hibridállapotban vannak. A C atom két sp hibridpályája közül az egyik a H atommal a másik a másik C atommal létesít kötetet. A fennmaradó nem hibridizált $2p$ pályák két π kötetet létesítenek a szomszéd C atom $2p$ pályáival oldalt átlapolva. Ezek síkja egymásra merőleges, és elektronsűrűségük a két szénatomot összekötő vonal mentén nulla.

1.4.7.2 Molekulapálya elmélet (kiegészítő anyag)

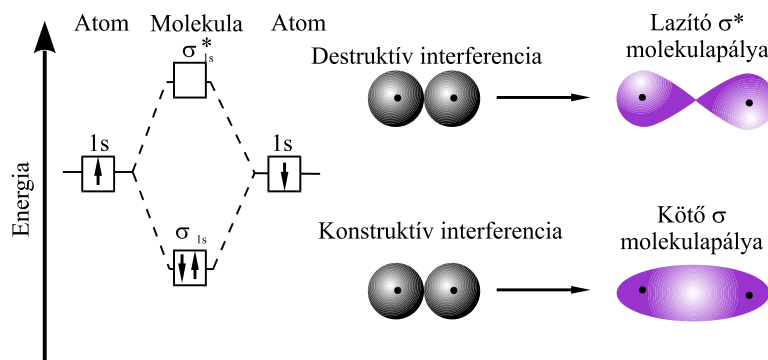
A vegyértékkötés elmélet feltételezése, miszerint a molekula elektronjai atompályákon helyezkednek el, csak közelítés. Ugyanez az elmélet néhány esetben nem tudja kielégítően magyarázni a molekulák tulajdonságait. Pl. az O_2 molekula paramágneses, de a vegyértékkötés elmélet szerint diamágnesesnek kellene lennie, mivel Lewis szerkezete szerint nincs párosítatlan elektronja.



A molekulapálya elmélet szerint a kovalens kötések molekulpályákon levő elektronok hozzák létre, ezek a molekulapályák az egész molekulához tartoznak.

Két s pálya átlapolásából egy kötő és egy lazító pálya jön létre. A kötő pálya alacsonyabb, a lazító pálya magasabb energiájú, mint azok az atompályák amikből képződtek. Ez egyben azt is jelenti, hogy a kötő pálya stabilabb, a lazító kevésbé stabil, mint a kiindulási atompályák (21.a. ábra).

A kötő pálya esetén, amit σ_{1s} szimbólummal jelölünk, a két atommag között a legnagyobb az elektronsűrűség. A két elektron, mint hullám, konstruktív interferenciát fejt ki, azaz erősítik egymást (21.b. ábra).



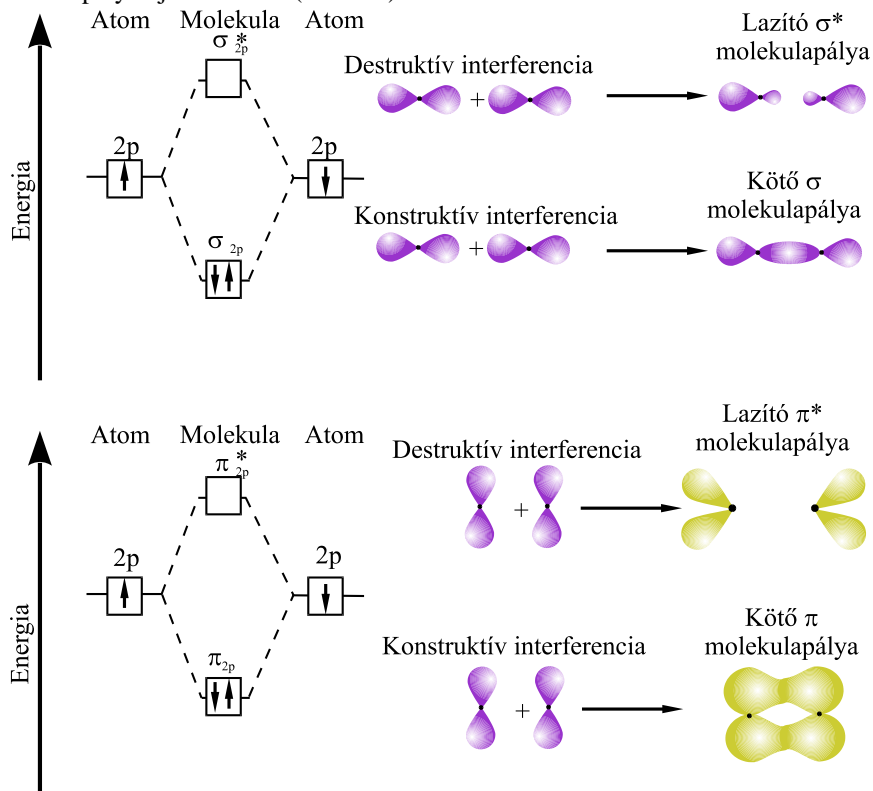
21. ábra

a.: Kötő és lazító molekulapályák a H_2 molekulában. b.:Az $1s$ pályák konstruktív és destruktív kölcsönhatása kötő és lazító molekulapályát hoz létre. A kötőpályán az atommagok közötti nagy elektronsűrűség "ragasztóként" szolgál a pozitív töltésű magok összetartására.

A lazító pálya esetén (σ_{1s}^*), az atompályák destruktívan interferálnak, azaz kioltják egymást. Itt a két atommag között nulla az elektronsűrűség. Emiatt a két atommag egymást taszító hatása szabadon érvényesül, a kötés instabil lesz (21.b. ábra).

A p orbitáloknál bonyolultabb a helyzet. Itt kétféleképpen jöhetnek létre kötő és lazító pályák, aszerint, hogy az atompályák milyen irányban lapolnak át.

Ha két $2p$ orbitál a végével lapol át, egy σ kötő és egy σ^* lazító pálya jön létre. Ha oldalukkal lapolnak át kötő és lazító π pályák jönnek létre (22. ábra).



22. ábra

Két ekvivalens p pálya közötti lehetséges kölcsönhatások.

A π molekulapályákon (kötő és lazító) az elektronsűrűség az atomokat összekötő vonal alatt és felett koncentrálódik. A molekulapályán levő elektronok számát a pálya szimbóluma mellett felső indexben adjuk meg. A kettős kötés majdnem mindig egy σ és egy π kötésből áll, a hármas kötés mindig egy σ és két π kötésből tevődik össze.

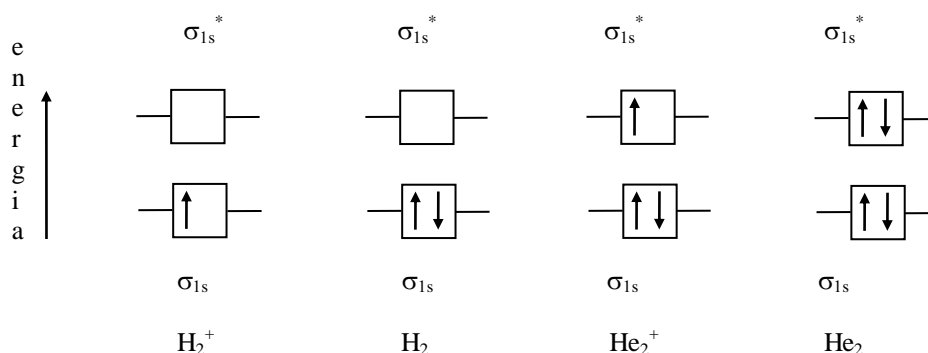
1.4.7.2.1 Molekulák elektronkonfigurációjának felírása

Első lépésként megállapítjuk a molekulapályák növekvő energia szerinti sorrendjét. A következő szabályok segítenek a molekulapályák elektronokkal való feltöltésében.

- A képződő molekulapályák száma megegyezik a kombinálódó atompályák számával.
- Minél stabilabb a kötő pálya, annál instabilabb a lazító pálya.
- Stabil molekulákban a kötőpályákon mindig több elektron van, mint a lazító pályákon.
- Egy adott molekulapályán a Pauli elv szerint maximum két elektron lehet.
- Azonos energiájú molekulapályák feltöltésénél az azonos spinű elektronok száma maximális. (Hund szabály)
- A molekulapályákon levő elektronok száma megegyezik a kötő atomok összes elektronjának számával.

Hidrogén és hélium molekulák

Az alábbi ábrán a H_2^+ , H_2 , He_2^+ és He_2 molekulák energiaszintjeit és elektronkonfigurációját tüntettük fel.



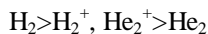
Ezeknek a képződményeknek a stabilitását az ún. kötésrend segítségével hasonlíthatjuk össze. A kötésrendet a következőképpen definiáljuk:

kötésrend = (kötőpályán levő elektronok száma - lazítópályán levő elektronok száma)

A 0 vagy negatív kötésrend azt jelenti, hogy a kötés instabil, a molekula nem létezik. A kötésrend csak kvalitatívan jellemzi a molekulák stabilitását. Például egy σ kötő vagy egy π kötő pályán levő két-két elektron egyes kötésrendet jelent, de nyilvánvaló, hogy a kötés erőssége az első esetben nagyobb, az atompályák nagyobb mérvű átlapolása miatt.

A H_2^+ molekulában a kötésrend 1. Ez alapján feltételezzük, hogy ez a képződmény stabil. A molekula elektronkonfigurációja $(\sigma_{1s})^1$. A H_2 molekula kötésrendje 1, elektronkonfigurációja $(\sigma_{1s})^2$, természetesen ez is stabil molekula. A He_2^+ molekula ion kötésrendje 1. Elektronkonfigurációja $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$, tehát ez is stabil képződmény. A He_2 molekula kötésrendje nulla, elektronkonfigurációja $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$ lenne, ezért ezt instabilmak tételezzük fel a kötésrend alapján.

Az előbb megállapítottak alapján felírhatjuk a csökkenő stabilitás sorrendjében ezeket a molekulákat.



A H_2 molekula valóban stabil képződmény. A H_2^+ és He_2^+ molekulák kísérletileg igazoltan léteznek. A H_2^+ valamivel stabilabb a valóságban, mint a He_2^+ , mert csak egy elektronja van, ezért nem lép fel elektronok közötti taszítóerő. Kisebb a magok közötti taszítás is a kisebb magtöltés miatt. A He_2 molekuláról való feltételezésünk, miszerint az instabil, helyesnek bizonyul, mivel létezéséről nincs bizonyíték (a He nemesgáz).

A második periódus kétatomos molekulái

Li₂ molekula

A Li elektronkonfigurációja $1s^2 2s^2$, így a Li_2 -nak összesen hat elektronja van. Ezek a σ_{1s} , σ_{1s}^* és σ_{2s} pályákra kerülnek. Mivel kötő pályákra kettővel több elektron jut, mint lazító pályákra, a kötésrend egy, azaz a Li_2 molekula stabil. Valóban, magas hőmérsékleten, gázfázisban létezik ez a molekula.

C₂ molekula

Ha p pályák is részt vesznek a molekula kötéseinek kialakításában, a helyzet bonyolultabb.

Két p pálya σ és π kötést hozhat létre. A $2p_x$ pályából σ_{2p_x} kötőpálya keletkezik az atommagok közti vonal mentén. A $2p_y$ és $2p_z$ orbitálokból π_{2p_y} és π_{2p_z} kötőpályák létesülnek az oldalirányú átlapolásból.

A molekulapályák energiájának sorrendje a következő (ez a megállapítás csak a második periódusra igaz):

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

Ez a sorrend kicsit különbözik a várttól, a σ_{2px} pálya energiája nagyobb, mint a π_{2py} és π_{2pz} pályáké. Kvalitatíve ez a következőképpen magyarázható. A σ_{1s} , σ_{1s}^* , σ_{2s} és σ_{2s}^* orbitálok a két mag közé koncentrálnak. A σ_{2px} pálya hasonló geometriájú, elektronjai ugyanebbe a térrészbe koncentrálnak. Így ezek az elektronok jobban taszítódnak, mint a π_{2py} és π_{2pz} pályák elektronjai, amelyek a két mag közötti vonal alatt és fölött koncentrálnak.

A szénatom elektronkonfigurációja $1s^2 2s^2 2p^2$, így a C_2 molekulában 12 elektron van. A molekula elektronkonfigurációja $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2$. A molekula kötésrendje kettő és a molekula diamágneses. Gőz halmazállapotban valóban találtak már C_2 molekulát. A kettős kötés a molekulában két π kötés a négy, π pályákon elhelyezkedő elektron miatt.

O₂ molekula

Az O atom elektronkonfigurációja $1s^2 2s^2 2p^4$, a molekulában 16 elektron van. Az O₂ molekula elektronkonfigurációja a következő: $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2py})^2 (\pi_{2pz})^2 (\sigma_{2px})^2 (\pi_{2py}^*)^1 (\pi_{2pz}^*)^1$. A Hund szabálynak megfelelően a π_{2py}^* és π_{2pz}^* pályákra párhuzamos spinnel lép be az utolsó két elektron. Így az O₂ molekula kötésrendje kettő, és paramágneses a két párosítatlan spinű elektron miatt.

Delokalizált molekulapályák

A benzol molekula

A benzol molekulában minden C-C kötés azonos hosszúságú és erősségű, a CCC és HCC kötésszögek 120°-osak. Mindegyik C atom sp^2 hibridizáltságú és három σ kötést alkot a szomszédos C atomokkal és H atommal. Minden C atomon marad egy nem hibridizált $2p_z$ pálya, amely a gyűrű síkja alatt és felett helyezkedik el. Ezek a pályák átlapolnak és hat π molekula orbitál keletkezik, három π_{2pz} és három π_{2pz}^* . Alapállapotban tehát a benzol molekulában hat elektron a három π_{2pz} kötőpályán helyezkedik el párosított spinnel. Ezekre a pályákra az a jellemző, hogy nem korlátozódnak két szomszédos atomra, hanem kiterjednek több atomon keresztül. Ezeket a pályákat delokalizált pályáknak nevezzük. A benzol molekulában a kötésrend egy és kettő között van.

A delokalizált pályákat tartalmazó molekulák általában stabilabbak, mint a lokalizált pályákat (pl. etilén) tartalmazó molekulák.

2. Az anyag makroszkopikus felépítése, anyagi halmazok

Az első fejezetben megismerkedtünk az anyag szubmikroszkopikus felépítésével, hogy hogyan épülnek fel az atomok és hogyan állnak össze molekulákká elsődleges kémiai kötések révén. Ebben a részben arról lesz szó, hogy az atomok, illetve molekulák hogyan kapcsolódnak másodlagos kötőerők révén anyagi halmazokká a körülöttünk levő, érzékelhető világot alkotva. Szó lesz ezen anyagi halmazok, a gázok, folyadékok és szilárd anyagok szerkezetéről, általános tulajdonságairól is, valamint egymásba való átalakulásukról. A fejezet utolsó részében az oldatokkal foglalkozunk. Mivel a kémiai reakciók legtöbbje nem tiszta gázok, folyadékok vagy szilárd anyagok között megy végbe, hanem vízben, vagy más folyadékban oldott ionok és molekulák között, ezért nagyon fontos az oldatok fizikai és kémiai tulajdonságainak ismerete.

A körülöttünk lévő anyagok legtöbbje a körülményektől (nyomás, hőmérséklet) függően három halmazállapotban létezhet: szilárd, folyadék és gáz halmazállapotban. A folyékony víz például megszilárdulva jéggé dermed, ha elpárolog vízgőzzé alakul. A három közismert halmazállapot közül elsőként a gázokkal foglalkozunk.

2.1 Gázok

A gázok sok szempontból sokkal egyszerűbbek, mint a szilárd anyagok, vagy a folyadékok. A gázokban a molekulák mozgása teljesen rendezetlen, a molekulák közti vonzóerők annyira kicsinyek, hogy a molekulák gyakorlatilag egymástól függetlenül, szabadon mozognak. Emiatt a gázok nem rendelkeznek szerkezettel. A gázok viselkedését leíró törvények emiatt sokkal egyszerűbbek, mint a folyadékokét, vagy szilárd anyagokét leírók.

Vizsgáljuk meg először, hogy milyen anyagok alkotnak gázokat közönséges körülmények között (azaz szobahőmérsékleten és 1 atm. nyomáson). Az anyagok két nagy csoportja, az ionos illetve a molekuláris vegyületek közül az ionos vegyületek közönséges körülmények között nem gáz halmazállapotúak az alkotórészeket összetartó erős elektrosztatikus vonzóerők miatt. A molekuláris vegyületek közül akadnak gáz halmazállapotúak, de nagy részük szobahőmérsékleten folyadék vagy szilárd. Melegítéssel azonban könnyen gázzá alakíthatók, ellentétben az ionos vegyületekkel amelyek csak nagyon magas hőmérsékleten párolognak el.

A standard körülmények (25°C, 1 atmoszféra nyomás) között gáz halmazállapotú elemek a következők:

H₂, He, N₂, O₂, F₂, Ne, Cl₂, Ar, Kr, Xe, Rn.

Standard állapotban gáz halmazállapotú, egyszerű molekulák a HF, HCl, HBr, HI, CO, CO₂, NH₃, NO, NO₂, N₂O, SO₂, H₂S, HCN és a CH₄.

Gázoknak nevezzük azokat az anyagokat, amelyek szobahőmérsékleten és légköri nyomáson gáz halmazállapotban vannak (pl. O₂, CO₂).

Gôzök a standard állapotban folyadék vagy szilárd halmazállapotú anyagok gáz halmazállapotú formái, pl. vízgôz.

2.1.1 A gázok nyomása

A Földet vastag levegőburok veszi körül, melynek összetétele 78% N₂; 21% O₂ és 1% CO₂, Ar, stb. A levegő sűrűsége a magassággal rohamosan csökken. (Pl. a repülőgépen kívül 10.000 m magasságban már nem is lehetne lélegezni). A Földtől 6,4 km-es magasságon belül a levegő mennyiségének 50%-a, 16 km-en belül 90%-a, 32 km-en belül 99%-a található.

A gázok legkönnyebben mérhető tulajdonsága a nyomás. A gázok minden felületre nyomást fejtenek ki, amivel érintkeznek, mert a molekulák állandó mozgásban vannak és ütköznek a felülettel.

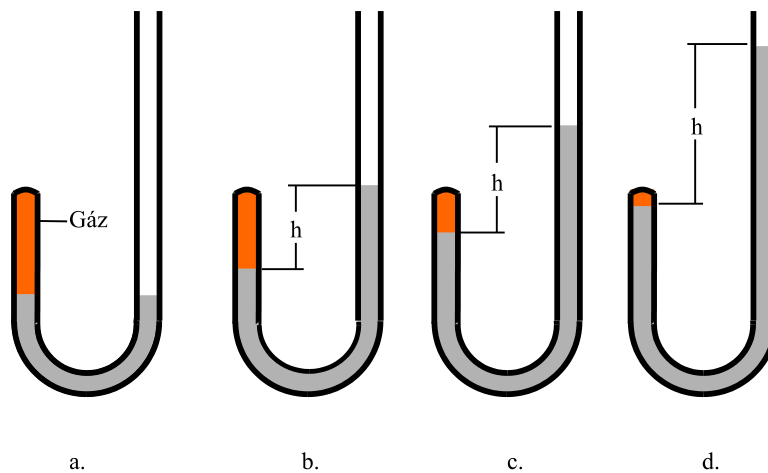
A barométer az atmoszféra nyomását méri. Egyszerű barométer készíthető, ha megtöltünk egy hosszú, zárt végű üvegcsövet higanyal majd óvatosan fejjre állítva egy higanyal telt tálcába helyezzük. A higany egy része kifolyik a csőből, a cső tetején vákuumot hagyva. A csőben maradó higanyoszlop nyomása megegyezik az atmoszféra nyomással. 1 atm megfelel 760 mm Hg oszlop nyomásának = 760 Hgmm. 1 Hgmm = 1 torr az olasz tudósról Evangelista Torricelliről²⁴ elnevezett mértékegység. A nyomás SI mértékegysége: $1 \text{ Pa} = 1 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$, $1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$. A

Hg előnye a barométerkészítés szempontjából a nagy sűrűsége. 1 atm nyomásnak 10,3 m magas vízoszlop felelne meg. Ez egyben azt is megmagyarázza, hogy milyen mélyről lehet egy kútból a vizet kiszivattyúzni. A szivattyú csak a levegőt szívja ki a csőből, a vizet a légköri nyomás nyomja fel, a fenti adatnak megfelelően, maximum $\approx 10,3$ méter mélyről.

2.1.2 Gáztörvények

2.1.2.1 Boyle törvénye: a nyomás-térfogat összefüggés

A XVII. században Robert Boyle²⁵ szisztematikusan tanulmányozta a gázok viselkedését. Egyik végén leforrasztott U-csőbe higanyt töltött (23. ábra).



23. ábra

A Boyle által gázok nyomás-térfogat összefüggésének vizsgálatára végzett kísérlet. a.: A csőbe zárt gáz nyomása megegyezik a külső nyomással. a.-tól d.-ig: A hozzáadott higany hatására nő a gázra gyakorolt nyomás, miközben a gáz térfogata csökken. A hőmérséklet állandó.

Még több higany hozzáadásával a cső leforrasztott szárában levő levegő térfogata csökkent. A bezárt levegő nyomása mindig egyensúlyba került a légkör plusz a higanyoszlop nyomásával. A kísérlet közben a hőmérséklet nem változott. A térfogatváltozás a következőképpen írható le.

²⁴ Evangelista Torricelli (1608-1647). Olasz matematikus. Feltehetően ő volt az első személy aki felismerte az atmoszféra nyomást.

²⁵ Robert Boyle (1627-1291). Brit vegyész és filozófus. Bár neve elsősorban a gáztörvényekhez kapcsolódik, számos más területen is hozzájárult a korabeli kémiához és fizikához. Könyve, a "Szkeptikus vegyész" kémikusok több generációjára hatott.

$V \sim \frac{1}{P}$ ahol P az atmoszféranyomás + a Δh magasságú Hg oszlop nyomása,
vagy másképpen

$PV = \text{konstans}$

A gázok térfogata tehát állandó hőmérsékleten fordítottan arányos a nyomással.

2.1.2.2 Charles és Gay-Lussac törvénye: a hőmérséklet-térfogat összefüggés

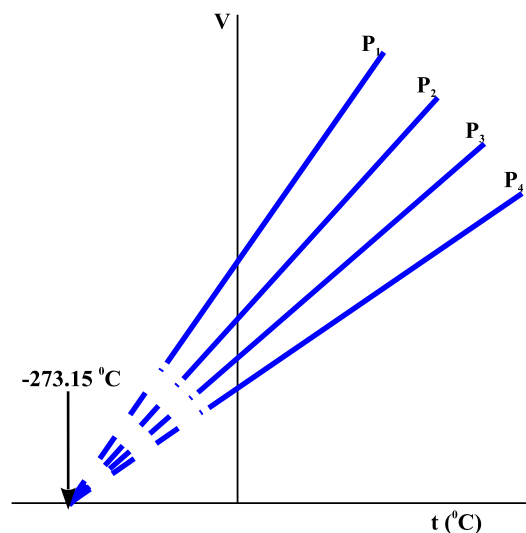
Ennek az összefüggésnek a legkorábbi kutatói Jacques Charles²⁶ és Joseph Gay-Lussac²⁷ voltak. Kísérletileg kimutatták, hogy a gázok állandó nyomáson melegítés hatására kitágulnak, hűtés hatására pedig összehúzódnak. Ez szinte hétköznapi megfigyelésnek számít. A mennyiségi összefüggés a következő:

$V \sim t$, vagy

$$\frac{V}{t} = \text{konstans},$$

vagyis a gáz térfogata adott nyomáson egyenesen arányos a gáz hőmérsékletével.

A gázok térfogatát különböző nyomásokon a hőmérséklet függvényében ábrázolva kiderül, hogy a kapott egyenesek minden nyomás esetén -273.15°C -nál metszik az x-tengelyt (24. ábra).



24. ábra

A gáz térfogatának változása a hőmérséklettel állandó nyomáson. A különböző egyenesek különböző nyomáson mért összefüggést ábrázolnak. A nyomás P_1 -től P_4 -ig nő. Hűtés hatására a gázok kondenzálódnak. A folytonos vonalak a kondenzáció feletti hőmérsékletet reprezentálják. A szaggatott vonal szakaszok a folytonos vonalak extrapolációi. Ezek a nulla térfogatnál és $-273,15^\circ\text{C}$ -nál metszik az x-tengelyt.

²⁶ Jacques Alexandre Charles (1746-1823). Francia fizikus. Nagyszerű előadó volt. Több tudományos kísérletekhez használható készüléket talált fel. Elsőként alkalmazott hidrogént léggömbök felfújására.

²⁷ Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850). Francia kémikus és fizikus. Ő is nagy léggömb rajongó volt. Egy alkalommal 6 km magasságba emelkedett, hogy levegőmintákat gyűjtsön.

Az egyenesek kezdeti szakaszait csak extrapolálni lehet, mert a valóságban alacsony hőmérsékleten kondenzál a gáz. 1848-ban Lord Kelvin²⁸ felismerte ennek a ténynek a jelentőségét. Rájött, hogy a $-273,15^{\circ}\text{C}$ az elméletileg elérhető legkisebb hőmérséklet. Ezt abszolút 0 foknak nevezzük, és a Lord Kelvinről elnevezett Kelvin skála, (T) kezdőpontja. Tudósok már a K törtrészére megközelítették az abszolút 0 fokot. Egy kelvin (K) megegyezik egy Celsius fokkal. A $^{\circ}\text{C}$ és a K között az összefüggés

$$K = (^{\circ}\text{C} + 273,15^{\circ}\text{C}) \quad (1 \text{ K} / 1^{\circ}\text{C})$$

Ez alapján Charles és Gay-Lussac törvénye K-ben is kifejezhető:

$V \sim T$, vagy

$$\frac{V}{T} = \text{konstans}$$

2.1.2.3 Avogadro törvénye: a térfogat-anyagmennyiség összefüggés

Az olasz tudós Amedeo Avogadro tette teljessé Boyle, Charles és Gay-Lussac munkáját. 1811-ben publikálta elméletét, mely szerint különböző gázok azonos térfogatai, azonos hőmérsékleten és nyomáson azonos számú molekulát (vagy atomot, ha a gáz egyatomos) tartalmaznak.

$V \sim n$

A fenti összefüggés Avogadro törvényének matematikai alakja, ami azt állítja, hogy állandó hőmérsékleten és nyomáson a gáz térfogata egyenesen arányos a benne levő molekulák számával.

2.1.2.4 Az ideális gázegyenlet

A fenti gáztörvények összegzésével egy általános egyenletet kapunk, amely az ideális gázok viselkedését írja le.

Boyle törvénye: $V \sim \frac{1}{P}$ konstans n és T mellett

Charles törvénye: $V \sim T$ konstans n és P mellett

Avogadro törvénye: $V \sim n$ konstans P és T mellett

A három fenti törvényből következik, hogy

$$V \sim \frac{n \cdot T}{P} = R \cdot \frac{n \cdot T}{P}, \text{ vagy az általánosan ismert formában,}$$

$$P V = n R T$$

ahol R, az arányossági tényező, az egyetemes gázállandó. A fenti egyenlet az ideális gázegyenlet. Az ideális gáz egy olyan hipotetikus gáz, melynek nyomás–térfogat–hőmérséklet viselkedése az ideális gázegyenlettel írható le. Az ideális gázok molekulái nem vonzzák és nem taszítják egymást, és térfogatuk elhanyagolható az edény térfogatához képest. Bár a valóságban ideális gáz nem létezik, az egyenlet mégis viszonylag széles nyomás és hőmérséklet tartományban jó közelítést ad a valós gázokra.

Kísérletileg megállapították, hogy 0°C -on és 1 atm nyomáson (normál körülmények között) 1 mol ideális gáz $22,414 \text{ dm}^3$ térfogatú.

²⁸ William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907). Skót matematikus és fizikus. Kelvin a fizika majd minden ágában jelentős eredményeket ért el.

Ebből az egyetemes gázállandó értéke:

$$R = \frac{101,325 \text{ kPa} \cdot 22,414 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Az ideális gáz 1 molja standard állapotban, 25 °C-on, 1 atm. nyomáson 24,5 dm³.
Az ideális gázegyenlet felhasználható sűrűségszámításra is.

A gáz móljainak száma, $n = \frac{m}{M}$, ahol m a gáz tömege, M pedig a mólsúlya.

Ezt behelyettesítve az ideális gázegyenletbe,

$$\frac{m}{V} \cdot \frac{1}{M} = \frac{P}{R \cdot T}, \text{ amiből}$$

$$\rho = \frac{P \cdot M}{R \cdot T},$$

ahol ρ a gáz sűrűsége.

A sűrűség ismeretében móltömeg meghatározást is végezhetünk (pl. ha a molekula szerkezeti képlete nem ismert).

$$M = \frac{\rho \cdot R \cdot T}{P}$$

A sűrűség mérését a következőképpen hajthatjuk végre. Adott nyomáson és hőmérsékleten megtöltünk a gázzal egy lombikot és lemérjük a tömegét. Ezután a lombikot levákuumozzuk és ismét megmérjük a tömegét. Így a gáz tömege kiszámítható. A lombik térfogatának ismeretében a sűrűséget is kiszámítjuk, majd a hőmérséklet és a nyomás ismeretében a fenti képlet alapján meghatározzuk a móltömeget.

2.1.2.5 Dalton törvénye a parciális nyomásokról

Az eddigiekben, tiszta egynemű gázokról beszéltünk. Gyakran találkozunk azonban gázkeverékekkel a gyakorlatban. Felmerül a kérdés, hogyan függ a gázkeverék össznyomása az összetevőktől.

1801-ben Dalton megfigyelései alapján bebizonyította, hogy a gázkeverék nyomása az összege azoknak a nyomásoknak, amit az egyes komponensek fejtenének ki, ha egyedül töltenek be az adott térfogatot. Másképpen, a gázkeverék nyomása a komponensek parciális nyomásainak összege. A parciális nyomás ugyanis nem más, mint az a nyomás amit a gázkeverék adott összetevője kifejtene, ha önállóan töltené be a teret.

Egy A és B gázból álló keverékben az A gáz parciális nyomása:

$$P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V}$$

hasonlóan a B gáz parciális nyomása:

$$P_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V}$$

A gázkeverék teljes nyomása pedig,

$$P = P_A + P_B = \frac{R \cdot T}{V} (n_A + n_B) = \frac{R \cdot T}{V} \cdot n$$

ahol n a jelenlevő összes gázmolekula száma.

általánosságban $P_T = P_1 + P_2 + P_3 \dots$

ahol P_1, P_2, P_3, \dots az 1, 2, 3, ... komponensek parciális nyomásai.

A parciális nyomás viszonya a teljes nyomáshoz:

$$\frac{P_A}{P_T} = \frac{n_A \cdot \frac{R \cdot T}{V}}{n \cdot \frac{R \cdot T}{V}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = X_A$$

X_A a móltört, amely dimenziómentes szám, kifejezi egy komponens móljainak arányát az összmólszámhoz viszonyítva.

Az A komponens parciális nyomása a móltörttel kifejezve:

$$P_A = X_A \cdot P$$

Általánosságban a móltört és az össznyomás ismeretében kiszámíthatjuk a parciális nyomásokat

$$P_i = X_i \cdot P$$

2.1.3 A gázok kinetikus molekuláris elmélete

A gáztörvények leírják a gázok viselkedését, de nem magyarázzák azt. Az 1850-es években számos tudós kezdett ezzel a kérdéssel foglalkozni. Ludwig Boltzmann²⁹ és James Maxwell³⁰ rájöttek, hogy a gázok viselkedése jól megmagyarázható, ha egyedi molekulák mozgásával írjuk le. Ebből kiindulva megalapozták a gázok kinetikus molekuláris elméletét, vagy röviden a kinetikus gázelméletet.

Az elmélet a következőket tételezi fel:

1. A gázmolekulák a méretüknél jóval nagyobb távolságban vannak egymástól. Pontszerűnek tekinthetők.
2. A molekulák állandó, véletlenszerű mozgásban vannak és gyakran ütköznek, teljesen rugalmasan. Bár energia átadódás van köztük, de a rendszer teljes energiája változatlan.
3. A gázmolekulák sem nem vonzzák, sem nem taszítják egymást.
4. A molekulák átlagos kinetikus energiája arányos a gáz Kelvinben kifejezett hőmérsékletével. Két azonos hőmérsékletű gáznak azonos a kinetikus energiája (KE).

$$KE = \frac{1}{2} m \overline{u^2}$$

m – a molekula tömege

u – a molekula sebessége

$\overline{u^2} = \frac{u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_N^2}{N}$ - az átlagos sebességnégyzet (ennek bevezetésére azért van szükség, mert a gáz egyedi molekulái eltérő sebességgel mozognak.)

A 4. pontból következik, hogy

$$\begin{aligned} KE &\sim T \\ \frac{1}{2} m \overline{u^2} &\sim T \\ \frac{1}{2} m \overline{u^2} &= CT, \text{ ahol} \end{aligned}$$

C arányossági tényező és T az abszolút hőmérséklet.

²⁹ Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906). Osztrák fizikus. Bár Boltzmann minden idők egyik legnagyobb elméleti fizikusa volt, kora nem ismerte el. Szegényen és depressziósan öngyilkosságot követett el 1906-ban.

³⁰ James Clerk Maxwell (1831-1879). Skót fizikus. A XIX. század nagy elméleti fizikusainak egyike. A gázok kinetikus elmélete, a termodinamika és az elektromágnesesség területén ért el kiemelkedő eredményeket.

A kinetikus gázelméletnek megfelelően a nyomás a molekulák egymással és a fallal való ütközése. A nyomás nagysága az ütközések adott felületre eső gyakoriságától függ, és hogy a molekulák milyen “erősen”, mekkora energiával ütköznek a falnak.

A gáz abszolút hőmérséklete a 4. hipotézisnek megfelelően a molekulák átlagos kinetikus energiájával áll kapcsolatban. A hőmérséklet annak jellemzője, hogy mennyire gyors a molekulák véletlenszerű mozgása. Ezért a véletlenszerű molekula mozgást hőmozgásnak, vagy Brown mozgásnak is nevezik.

Bár a kinetikus gázelmélet nagyon egyszerű modellen alapul, a matematikai leírása nagyon bonyolult. Kvalitatívan mégis könnyen magyarázhatók segítségével a gázok általános tulajdonságai.

- Gázok összenyomhatósága: mivel a gázmolekulák egymástól nagyon távol vannak, könnyen összenyomhatók kisebb térfogatra.
- Boyle törvénye: ha csökkentjük a térfogatot, nő a molekulák sűrűsége és így az ütközések gyakorisága. Ily módon a gáz nyomása fordítottan arányos a gáz térfogatával.
- Charles törvénye: a hőmérséklet emelkedése növeli az átlagos kinetikus energiát. Ezért a molekulák gyakrabban és erősebben ütköznek, nőne a nyomás. A térfogat addig nő, amíg a külső nyomás ki nem egyenlítődik a belsővel.
- Avogadro törvénye: A nyomás arányos a molekulák sűrűségével és hőmérsékletével. Mivel a gáz tömege egyenesen arányos a móljainak számával, a sűrűséget jellemezhetjük $\frac{n}{V}$ -ként is. Így az arányosságot képletben megfogalmazva,

$$P \sim \frac{n}{V} T$$

1 és 2 gáz esetén, mindkettőre felírhatjuk az összefüggést, az arányossági tényező mindkét esetben c.

$$P_1 = c \cdot \frac{n_1 T_1}{V_1} \quad \text{és} \quad P_2 = c \cdot \frac{n_2 T_2}{V_2}$$

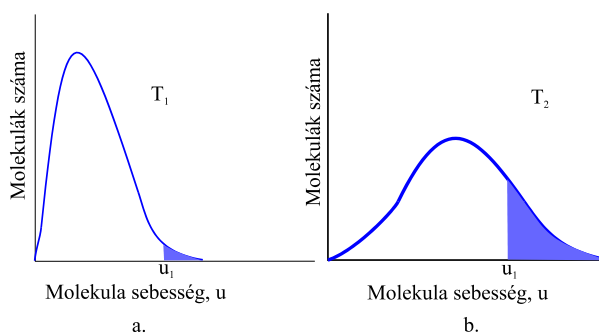
Ebből következik, hogy ha a két gáznak megegyezik a nyomása, hőmérséklete és térfogata, akkor $n_1 = n_2$, ami az Avogadro törvény matematikai kifejezése.

- Dalton törvénye a parciális nyomásról: Ha a molekulák nem vonzzák és nem taszítják egymást, olyan, mintha nem hatnának egymásra, úgy viselkednek, mintha egyedül volnának.

2.1.3.1 A molekulák sebességének eloszlása

A kinetikus gázelmélet lehetőséget ad a molekulák mozgásának részletes vizsgálatára. A molekulák mozgása teljesen rendezetlen és megjósolhatatlan. Amíg állandó a hőmérséklet, az átlagos kinetikus energia és az átlagos sebességnégyzet változatlan. Bennünket az érdekel, hogy milyen a molekulák sebesség eloszlása, vagyis egy adott pillanatban hány darab molekula mozog egy bizonyos sebességgel. Maxwell 1860-ban felállított ennek meghatározására egy egyenletet, statisztikai analízissel vizsgálva a molekulák viselkedését.

A 25. ábra tipikus Maxwell sebesség eloszlási függvényeket mutat egy ideális gázra két különböző hőmérsékleten.



25. ábra

A gáz molekulák Maxwell-féle sebességi eloszlása a.: T_1 hőmérsékleten és b.: $T_2 > T_1$ hőmérsékleten. Az besötétített részek az adott u sebességnél nagyobb sebességgel rendelkező részecskék számát adják meg.

A görbék maximuma adja meg a legvalószínűbb sebességet, amivel a legtöbb molekula mozog. Magasabb hőmérsékleten ez a sebesség nagyobb. A hőmérséklet növelésével nemcsak a maximum tolódik el, hanem a görbe is ellaposodik, ami azt jelenti, hogy nagyobb számú molekula mozog nagy sebességekkel.

A kinetikus gázelmélet egyik hasznos eredménye, hogy makroszkopikus mennyiségeket (P , V) rendel molekuláris paraméterekhez (móltömeg, átlagos sebességnégyzet)

$$P \cdot V = \frac{1}{3} n \cdot M \cdot \overline{u^2}$$

Az ideális gázegyenletből

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

A két egyenletet egyesítve:

$$\frac{1}{3} n \cdot M \cdot \overline{u^2} = n \cdot R \cdot T$$

vagy átrendezve

$$\overline{u^2} = \frac{3 \cdot R \cdot T}{M}$$

négyzetgyököt vonva mindkét oldalból,

$$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}, \text{ ahol}$$

$\sqrt{\overline{u^2}} = u_{\text{rms}}$, a négyzetgyök átlagos sebességnégyzet

u_{rms} nő a hőmérséklet négyzetgyökével. Minél nagyobb M , annál lassabban mozognak a molekulák. u_{rms} kiszámítható a hőmérséklet és a móltömeg ismeretében.

Például a He és a N_2 négyzetgyök átlagsebesség négyzete 25°C -on a következő:

A He móltömege 4.003 g/mol , $T=298 \text{ K}$, $R=8,314 \text{ J/mol K}$

$$u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \cdot R \cdot T}{M}}$$

$$u_{\text{He}} = 1,36 \cdot 10^3 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

ugyanígy a N_2 -re

$$u_{N_2} = 515 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Ez az eredmény megmagyarázza a Föld légkörének összetételét is, vagyis hogy miért nincsenek olyan könnyebb gázok benne, mint a H_2 vagy a He (a Jupiteren például vannak). A Földnek jóval kisebb a gravitációs vonzása, mint a Jupiternek. Ahhoz,

hogy valami kikerüljön a Föld vonzásából legalább $1100 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ sebességgel kell rendelkeznie (szökési sebesség). Mivel a He négyzetgyök átlagos sebességnégyzete ennél nagyobb (1360 m/s), a He csak nyomnyi mennyiségben van jelen a légkörben, a többi eltávozik a világűrbe.

2.1.3.2 Átlagos szabad úthossz

Ha egy molekulát meg tudnánk figyelni, azt találnánk, hogy a mozgása teljesen véletlenszerű, az útvonala folyton változik az ütközések miatt. Az átlagos távolság, amit két egymás utáni ütközés között tesz meg a molekula, az átlagos szabad úthossz. Ez fordítva arányos a sűrűséggel. Például a tengerszinten a levegőmolekulák átlagos szabad úthossza mindössze $6 \cdot 10^{-6}$ cm, 100 km-re a tengerszint felett már 10 cm. Az intergalaktikus térben, ahol néhány száz molekula van csupán 1 cm^3 -ben, az átlagos szabad úthossz $3 \cdot 10^7$ km (30 millió km).

2.1.4 *Gázok diffúziója*

A gáz diffúzió egy gáz molekuláinak fokozatos keveredése egy másikéval a kinetikus tulajdonságai alapján. Annak ellenére, hogy a molekulák sebessége nagyon nagy, (mint előbb láttuk, a molekula méretétől függően több száz m/s lehet) a diffúziós folyamat viszonylag lassú. Ha a szoba egyik végében kinyitunk például egy kölnis üveget, csak jó néhány perc elteltével érezhető a szoba másik felében is az illata. Ez annak köszönhető, hogy a molekulák nem jutnak át egyenes vonalban a szobán, hanem folyton ütköznek egymással és állandóan irányt változtatnak. Ha kimutatnánk egyetlen molekula útvonalát, akkor az a Brown mozgáshoz nagyon hasonlatos útvonal lenne.

1832-ben a skót kémikus Thomas Graham³¹ kísérleteiből arra következtetett, hogy azonos nyomáson és hőmérsékleten különböző gázok diffúziós sebessége fordítottan arányos a móltömegek négyzetgyökével.

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \text{ ahol}$$

r_1 és r_2 az 1 és 2 gáz diffúziós sebessége, M_1 és M_2 pedig a móltömegekük.

Ez az összefüggés levezethető a kinetikus gázelméletből is. Két gáznak azonos hőmérsékleten azonos a kinetikus energiája:

$$\frac{1}{2} m_1 \overline{u_1^2} = \frac{1}{2} m_2 \overline{u_2^2}$$

Az egyenlet két oldalát 2-vel megszorozva és átrendezve,

$$\frac{\overline{u_1^2}}{\overline{u_2^2}} = \frac{m_2}{m_1}$$

Gyököt vonva mindkét oldalból a négyzetgyök átlagos sebességnégyzetet kapjuk a molekulatömegük függvényében kifejezve.

$$\frac{(u_{\text{rms}})_1}{(u_{\text{rms}})_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Mivel a diffúzió sebessége arányos azzal, hogy a molekulák milyen gyorsan mozognak (u_{rms}) és a gáz móltömege arányos a molekula tömegével, ezért a két

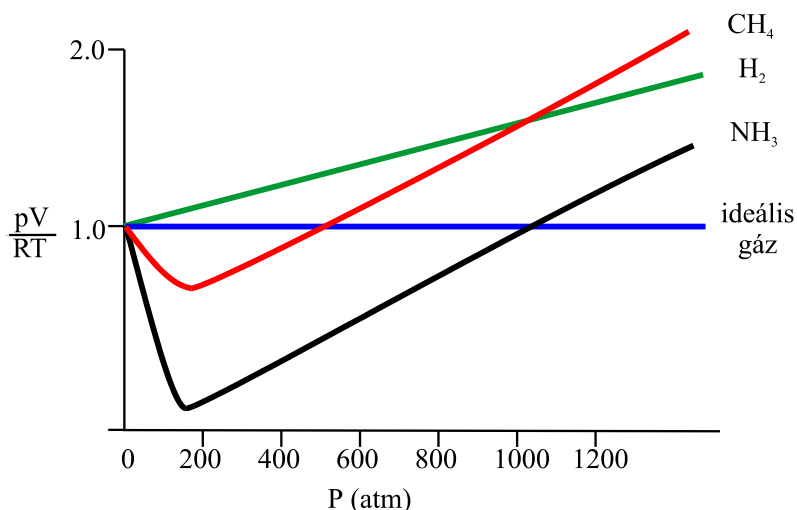
³¹ Thomas Graham (1805-1869). Skót vegyész. Graham fontos munkát végzett az ozmózis kutatásában és számos foszforsavat írt le.

egyenlet ekvivalens.

2.1.5 Eltérések az ideális viselkedéstől, reális gázok

Eddig feltételeztük, hogy gáz molekulák egymásra nem gyakorolnak erőt, és hogy elhanyagolható a térfogatuk. A gázok feltételezett ideális viselkedése bizonyos körülmények között helytálló, de nem mindig. Intermolekuláris erők nélkül például a gázok nem tudnának folyadékokká kondenzálódni. A kérdés, hogy milyen körülmények között válnak használhatatlanná az ideális gázokra vonatkozó törvények.

A reális gázok viselkedése csak alacsony nyomáson ($P < 5 \text{ atm}$) írható le az ideális gázegyenlettel. A gázok között ható intermolekuláris erők ui. csak rövid távon hatnak és kis nyomásokon a molekulák távol vannak egymástól. Nagy nyomásokon az ideálistól való drasztikus eltérést figyelhetünk meg, az intermolekuláris erők fellépte miatt. Ezt a 26. ábra mutatja, ahol a PV/RT mennyiséget ábrázoltuk a nyomás függvényében. Ideális gáz esetében ez az összefüggés egy vízszintes egyenest adna. Kis nyomásokon a görbék eleje valóban vízszintes, belesimul az ideális gáz egyenesébe, bár az ábrán ez a vízszintes tengely nagy léptéke miatt nem látszik. Ha növeljük a nyomást, a görbék csökkenni fognak, mivel a molekulák kellő közelségbe érnek ahhoz, hogy vonzzák egymást. Ekkor, mint később látni fogjuk csökken a nyomásuk az ideálishoz képest. Még jobban növelve a nyomást, a molekulák már olyan közel kerülnek egymáshoz, hogy taszítóerők kezdenek el hatni köztük (ezek még rövidebb hatótávolságúak, mint a vonzóerők) és a gáz nyomása nőni fog.



26. ábra

PV/RT ábrázolása P függvényében 1 mol gázra 0°C -on. Ideális gázokra PV/RT egyenlő 1. Reális gázoknál nagyobb nyomás esetén ettől eltérést tapasztalunk.

Alacsony hőmérsékleten is eltérést tapasztalunk az ideális viselkedéstől. A hűtés lecsökkenti az átlagos kinetikus energiát, ami bizonyos értelemben megfosztja a molekulákat attól az ösztönzéstől, hogy elszakadjanak egymás vonzásából.

J. D. van der Waals³² 1873-ban számításba véve az intermolekuláris erőket és a molekulák véges térfogatát, megalkotta a reális gázok tulajdonságaira vonatkozó összefüggést. Az intermolekuláris erőket a következőképpen vette figyelembe.

Egy molekulának az edény falára ható erejét csökkenti a szomszédos molekulák vonzó hatása. Emiatt a nyomás csökken ahhoz képest, mintha nem lenne vonzó hatás.

³² Johannes Diderick van der Waals (1837-1923). Skót fizikus. Van der Waals 1910-ben Nobel díjat kapott a gázok és folyadékok tulajdonságaira vonatkozó kutatásaiért.

Az ideális gáz nyomása a következőképpen viszonyul a reális gázéhoz.

$$P_{\text{ideális}} = P_{\text{reális}} + \frac{a \cdot n^2}{V^2}, \text{ ahol az } \frac{a \cdot n^2}{V^2} \text{ tag korrekciós tag.}$$

A molekulák közti kölcsönhatás attól függ, milyen gyakran közelíti meg bármely két molekula egymást. Mivel egy részecske jelenléte egy adott térfogatban $\frac{n}{V}$ -vel, a sűrűséggel arányos, annak a valószínűsége, hogy két részecske találkozik az adott térrészben, a részecskeszám/térfogat négyzetével arányos,. Az a – arányossági tényező.

A molekulák véges térfogatát a következő módon vehetjük figyelembe.

Minden molekula elfoglal egy véges kis térfogatot, így a gáz effektív térfogata: $(V - n \cdot b)$, ahol V a tartóedény térfogata, n a gáz móljainak száma, b pedig konstans, a gázra jellemző állandó.

Így a reális gázokra vonatkozó egyenlet, az ún. van der Waals egyenlet, a következőképpen alakul,

$$\underbrace{\left(P + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right)}_{\text{korrigált nyomás}} \underbrace{\left(V - n \cdot b \right)}_{\text{korrigált térfogat}} = n \cdot R \cdot T$$

A 7. táblázat különböző gázok a és b értékeit közli. a -t és b -t úgy választják meg, hogy a legjobb egyezést kapják az egyenlet és a megfigyelt viselkedés között.

7. táblázat

Gáz	a (atm dm ⁶ mol ⁻²)	b (dm ³ /mol)
He	0,034	0,0237
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0266
H ₂	0,244	0,0266
N ₂	1,39	0,0391
O ₂	1,36	0,0318
Cl ₂	6,49	0,0562
CO ₂	3,59	0,0427
CH ₄	2,25	0,0428
CCl ₄	20,4	0,138
NH ₃	4,17	0,0371
H ₂ O	5,46	0,0305

2.2 Folyadékok és szilárd anyagok, intermolekuláris erők

Az alapvető különbség a gázok és a kondenzált halmazállapotú anyagok (folyadék, szilárd) között a molekulák közti távolság. Mivel ez a távolság a folyadékokban és a szilárd anyagokban sokkal kisebb, számolnunk kell a molekulák között fellépő ún. intermolekuláris erőkkel, amelyek csak rövid távon hatnak. Ezek vonzóerők, és hatásukra a folyadékokban és szilárd anyagokban rendezett szerkezet alakul ki. A molekulák között viszonylag kevés üres hely van. Emiatt a folyadékok és a szilárd anyagok nehezen összenyomhatók, meghatározott térfogatuk van. A folyadékok molekulái viszonylag kevésbé rendezettek, távolabb vannak egymástól, ezért könnyen elmozdulnak. A folyadékok emiatt felveszik az edény alakját. A szilárd anyagok molekuláinak szinte nincs mozgásszabadsága. Hosszútávú rendezettség alakul ki bennük, három dimenzióban. Meghatározott alakjuk és térfogatuk van. Néhány kivételtől eltekintve, (a víz a legfontosabb) egy adott anyag sűrűsége a szilárd halmazállapotban nagyobb, mint a folyadéké.

2.2.1 Az intermolekuláris erők

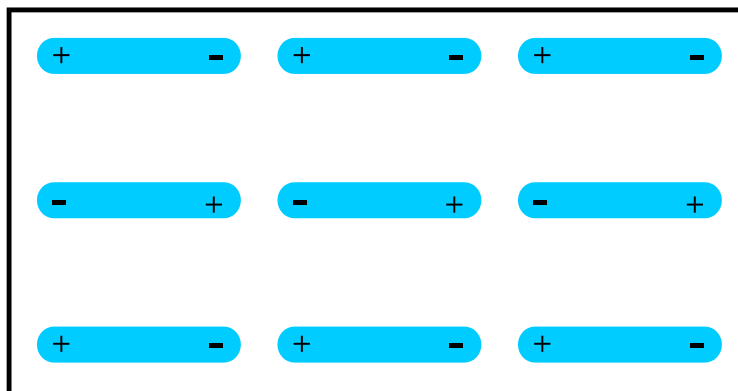
A molekulák között fellépő vonzóerők, az intermolekuláris erők felelősek a gázok nem ideális viselkedéséért és a kondenzált fázisok létezéséért. Ahogy a hőmérséklet csökken, csökken a molekulák átlagos kinetikus energiája és a molekulák már nem tudnak elszakadni egymástól. A molekulák folyadékcseppekké aggregálódnak, kondenzálódnak. A molekulák között működő intermolekuláris erők nagyságát a forráspont és az olvadáspont jellemzi.

Ne keverjük össze őket az intramolekuláris erőkkel, amelyek a molekulában levő atomokat összetartó erők. Sokkal nagyobbak, mint az intermolekuláris erők.

Az intermolekuláris erők típusait az alábbiakban tárgyaljuk.

2.2.1.1 Dipól-dipól erők

A dipól-dipól erők poláris (dipólusmomentummal rendelkező) molekulák között ható erők. Elektrosztatikus eredetűek, a Coulomb törvény érvényes rájuk. Minél nagyobb a molekulák dipólusmomentuma, annál nagyobbak a fellépő vonzó erők. A dipól-dipól erők miatt a molekulák szilárd állapotban úgy helyezkednek el, hogy a vonzó erő maximális legyen (27. ábra). Ez egyben az energiaminimumot is jelenti.



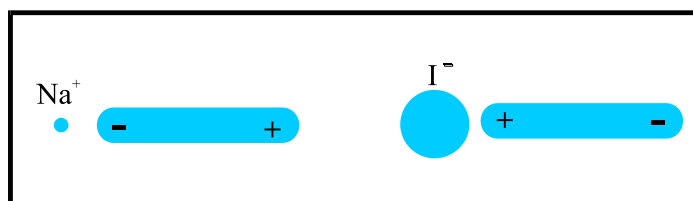
27. ábra

Dipólus molekulák maximális vonzóerőre törekvő elrendeződése szilárd anyagban.

A folyadékokban nem ennyire nagy a rendezettség, de ott is igyekeznek hasonló módon elhelyezkedni a molekulák.

2.2.1.2 Ion-dipól erők

Az ionok és a poláris molekulák között létrejövő erőkre szintén a Coulomb törvény érvényes (ld. 28. ábra).



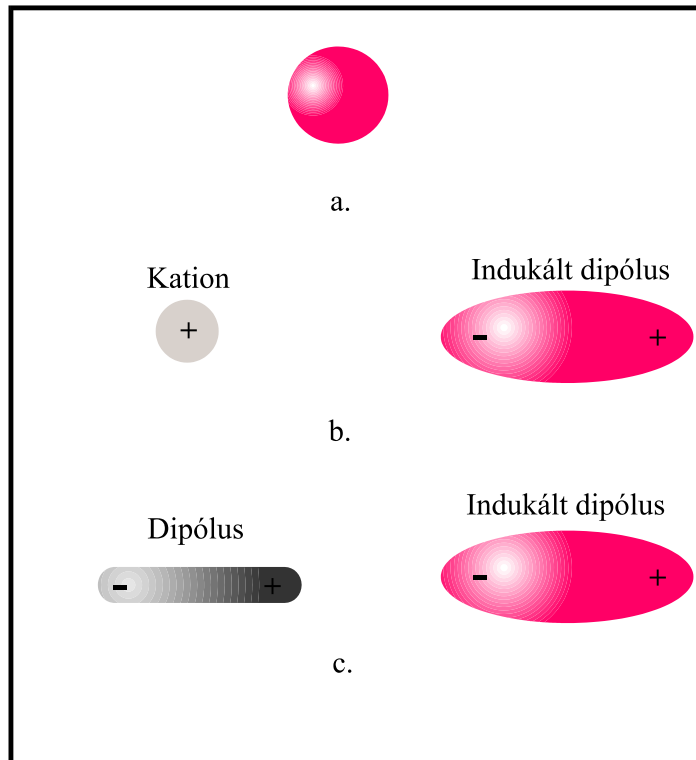
28. ábra

Az ion-dipól kölcsönhatás két esete.

A kölcsönhatás erőssége a dipólusmomentum nagyságától és az ion töltésétől és méretétől függ. Mivel a kationok általában kisebbek, mint az anionok, rajtuk a töltés jobban koncentrált. Ezért azonos töltésű kation és anion közül a kationok fejtenek ki nagyobb vonzást. Az ion-dipól kölcsönhatások jellegzetes példája a hidratáció. Ionos vegyületek oldódásakor a vízmolekulák elektromos szigetelőként viselkednek, körülveszik, és távol tartják egymástól az ionokat.

2.2.1.3 Diszperziós erők

Ha egy nem poláris molekula (vagy atom) közelébe egy ion, vagy egy poláris molekula kerül, a nem poláris molekula (vagy atom) elektroneloszlása megváltozik. A pozitív és negatív töltések súlypontja szétválnak (29. ábra).



29. ábra

a.: He atom gömbszimmetrikus töltéseloszlása. A töltéseloszlás torzulása b.: kation c.: dipólus molekula közelségében.

A keletkező dipólust indukált dipólusnak nevezzük, mert a semleges atomban a töltésszétválást egy ion vagy poláris molekula közelléte okozza. Az indukáló részecskétől függően ion-indukált dipólus vagy dipólus-indukált dipólus kölcsönhatásról beszélünk.

Az indukált dipólus létrehozása attól is függ (az indukáló ion vagy dipólus nagyságán kívül), hogy mennyire polarizálható az adott molekula, azaz mennyire könnyen változtatható meg az elektroneloszlása. Minél több elektront tartalmaz és minél diffúzabb az elektronfelhő, annál könnyebben polarizálható.

Meglepő módon két apoláris molekula között is felléphet indukációs hatás. Ez magyarázza meg, hogy miért képesek az apoláris molekulák vagy atomok kondenzálódni. Vegyük a hélium példáját. A hélium atomban egy adott pillanatban az elektron helyzetétől függően dipólusmomentum (pillanatnyi dipólusmomentum) alakul ki. Ezt azonban a dipólusmomentum mérés viszonylag hosszú ideje alatt már nem észleljük, mert a sok pillanatnyi dipólusmomentum kiátlagolódik.

Az egyik pillanatnyi dipólus egy másik közeli He atomban dipólust indukál, a következő pillanatban ez az indukált dipólus indukál töltésszétválást egy következő He atomban és így tovább. Ezáltal vonzás lép fel a He atomok között és ez nagyon alacsony hőmérsékleten elegendő ahhoz, hogy cseppfolyósodjon a He.

Az ideiglenes dipólusok kvantummechanikai értelmezését Fritz London³³ végezte el 1930-ban. Kimutatta, hogy az indukált dipólus–indukált dipólus vonzóerő nagysága egyenesen arányos a polarizálhatósággal. Ezeket az erőket diszperziós erőknek hívjuk. Azt várhatnánk, hogy ezek az erők nagyon gyöngék. Ez igaz is a He esetében például, melynek forráspontja -269°C . A móltömeg növekedésével azonban a diszperziós erők növekednek. Ez annak a következménye, hogy a nagyobb molekulák több elektronnal rendelkeznek, és nagyobb méretük miatt gyengébben kötöttek bennük az elektronok is. Így a molekulák polarizálhatósága is nagyobb. Sok esetben a diszperziós erők nagyobbak a dipól-dipól kölcsönhatásoknál.

Például

	Dipólmomentum	Olvadáspont ($^{\circ}\text{C}$)
CH_3F	1,8 D	$-141,8$
CCl_4	0	-23

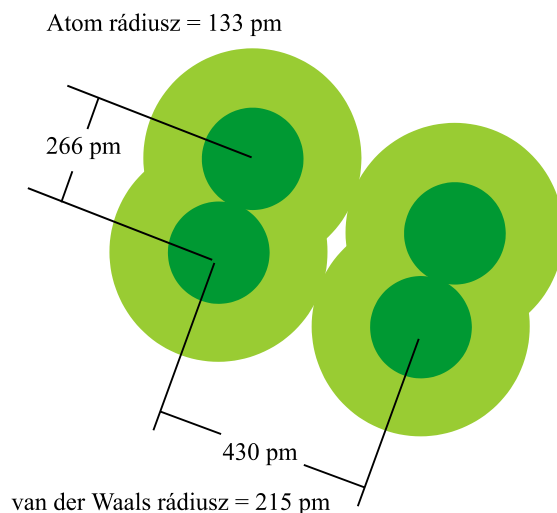
a CCl_4 molekulák között ható diszperziós erők jóval nagyobbak, mint a CH_3F molekulák közötti dipól-dipól erők, mert a CCl_4 -nak több elektronja van és emiatt nagy a polarizálhatósága.

Diszperziós erők léteznek mindenféle típusú molekula között függetlenül attól, hogy azok semlegesek, vagy töltöttek, polárisak, vagy apolárisak.

2.2.1.4 van der Waals erők

A dipól-dipól, dipól-indukált dipól és a diszperziós erőket együttesen van der Waals erőknek hívjuk. Ezek mind vonzóerők és meghatározzák az anyagok lényeges fizikai tulajdonságait (olvadáspont, forráspont, oldhatóság). A molekulák közti távolságot a köztük ható van der Waals erők és az elektronok és magok közti taszítóerők egyensúlya szabja meg. A van der Waals rádiusz a két molekula közti távolság fele, ha a vonzóerők maximálisak. A fő különbség az atom vagy ionsugarak és a van der Waals rádiusz között, hogy utóbbinál az atomok nincsenek kémiai kötésben egymással. A különbséget a 30. ábrán szemléltetjük a jód molekula példáján.

³³ Fritz London (1900-1954). Német fizikus. London elméleti fizikus volt, fő szakterülete a folyékony hélium szupravezetésének értelmezése volt.



30. ábra

A van der Waals rádiusz és az atomrádiusz kapcsolata a I_2 molekula példáján bemutatva. A szilárd jódban a molekulák olyan szorosan illeszkednek, hogy két szomszédos jód molekula atommagjainak távolsága 430 pm. Ennek fele a van der Waals rádiusz. Az atomrádiusz ezzel ellentétben, ugyanazon jód molekula két atommagja közötti távolság fele.

2.2.1.5 A H-híd kötés

A H-híd kötés a dipól-dipól kölcsönhatás egy speciális esete. Egy poláris kötésben részt vevő H-atom (pl. O–H, N–H) és egy magános elektronnal rendelkező elektronegatív atom O, N vagy F között jön létre. A következőképpen szemléltetjük:



A és B O, N, vagy F atomot jelent. A három atom egy egyenesen fekszik általában, de az eltérés ettől néha akár 30° is lehet.

A H-hidakat a vegyületek forráspontjának tanulmányozásakor ismerték fel. Általában a periódusos rendszer egy csoportján belül felülről lefelé nő a hasonló típusú vegyületek forráspontja. Ezt a móltömeg növekedése okozza. A várakozással szemben az 5A, 6A és 7A csoportok elemeinek hidrogénnel képzett vegyületeit vizsgálva a legkönnyebb tag rendelkezik a legmagasabb forrásponttal.

A H_2O , HF és NH_3 kiemelkedően magas forráspontját a H-híd kötések okozzák. A H-híd kötés kiemelkedően nagy energiájú (40 kJ/mol) dipól-dipól kölcsönhatás. (Az egyéb van der Waals kölcsönhatások energiája 2-15 kJ/mol között van.)

A H-híd kölcsönhatás olyan erős, hogy a szilárd HF-ban például nem különálló molekulák vannak, hanem láncok. A folyékony hidrogénfluoridban is kiterjedten egymáshoz kapcsolódnak a molekulák. A H-híd kötés az elektronegatív atom magános elektrópárja és a H mag közötti Coulomb kölcsönhatás okozza.

A F elektronegatívabb, mint az O, ezért azt várnánk, hogy a HF-ban erősebb a H-híd kötés, mint a H_2O -ben. A H_2O molekula azonban két H-atomja és az O két nemkötő elektrópárja révén egyszerre négy intermolekuláris H-híd kötésben vesz részt, ezért a víz forráspontja nagyobb, mint a HF-é.

A vonzóerők mellett a molekulák között taszítóerők is fellépnek, amelyek a távolság csökkentésével egy idő után nagyon meredeken nőnek. Ez magyarázza a folyadékok összenyomhatatlanságát.

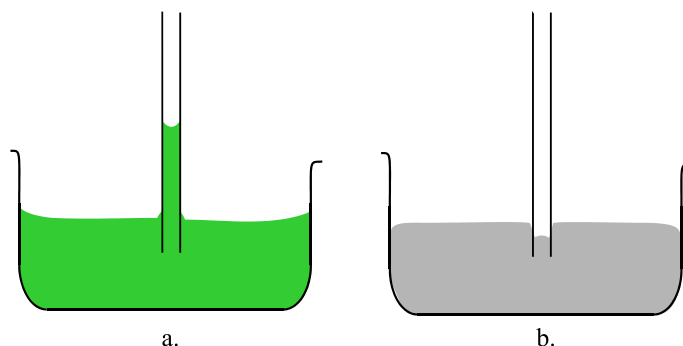
2.2.2 A folyadék halmazállapot

A folyadékokban, mint oldószerekben nagyon sok érdekes és fontos kémiai reakció zajlik. A továbbiakban a folyadékok két jellegzetes tulajdonságával, a felületi feszültséggel és a viszkozitással foglalkozunk, valamint a Földön található legközönségesebb és egyben legkülönlegesebb folyadékkal, a vízzel.

2.2.2.1 A felületi feszültség

Az edény belsejében levő molekulára minden irányból egyenlő vonzóerő hat, így az erők eredője nulla. A felszínen levő molekulákra azonban csak lefelé és oldalt irányuló erők hatnak. Ezek a folyadék belseje felé húzzák a molekulát és igyekeznek a legkisebb felületet kialakítani. Ez magyarázza az eső cseppek megközelítően gömb alakját, ugyanis azonos térfogatú geometriai testek közül a gömb felülete a legkisebb. Ahhoz, hogy a folyadék felületének csökkentésére irányuló tendenciát megfordítsuk, energia szükséges. Az az energia, amely a folyadék felületének egységnyi növeléséhez szükséges, a felületi feszültség. A felületi feszültség függ az intermolekuláris erőktől. Az erős intermolekuláris erőkkel rendelkező anyagoknak nagy a felületi feszültsége. Ilyen anyag pl. a víz, az erős H-hidak miatt.

A felületi feszültség másik megnyilvánulása a kapilláris hatás. A 31. ábra mutatja, ahogy a víz önmagától felkúszik a kapilláris falán.



31. ábra

a.: Ha az adhézió erősebb, mint a kohézió, a kapillárisban felemelkedik a folyadék (pl. víz). b.: Ha a kohézió erősebb, a folyadék szint lecsökken a kapillárisban (pl. higany). Figyeljük meg, hogy a víz meniszkusza konkáv, lefelé görbül, míg a higanyé konvex, vagyis felfelé görbül.

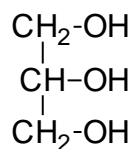
Ennek magyarázata a következő. A víz molekulák intermolekuláris erőkkel kötődnek az üveghez. E vonzás miatt egy vékony folyadékfilm kezd felfelé kúszni a kapilláris falán. Azért, hogy e folyadékfilm felülete csökkenjen, a felületi feszültség összehúzóásra készíti a filmet és ily módon felemeli a vízszintet a csőben. A végső vízszint akkor alakul ki, ha a felületi feszültség egyenlővé válik a folyadék helyzeti energia változásával. Ez azt jelenti, hogy a kialakuló folyadékoszlop magassága nem függ a kapilláris anyagától csak a felületi feszültségtől.

A kapilláris jelenség során két hatás érvényesül, a kohézió (intermolekuláris kölcsönhatás az azonos molekulák között) és az adhézió (a különböző molekulák közötti vonzás). Ha az adhézió erősebb, mint a kohézió a folyadék felfelé mozog, mint a víz esetében, ha a kohézió erősebb, lefelé, mint pl. a higanynál.

2.2.2.2 A viszkozitás

A viszkozitás a folyadék áramlással szembeni ellenállása. A méz lassabban folyik, mint a víz, viszkózusabb annál. Az áramlással szembeni ellenállást a molekulák között ható kölcsönhatások okozzák. Az erős intermolekuláris erőkkel rendelkező

anyagok nagyobb viszkozitásúak, mint a gyenge intermolekuláris erőkkel rendelkezők. Pl. a glicerín nagyon viszkózus anyag. Szerkezete az alábbi 32. ábrán látható.



32. ábra

A glicerín szerkezeti képlete

Minden glicerín molekula három hidroxil csoporttal rendelkezik, amelyek hidrogénhidakat képesek kialakítani.

A folyadékok viszkozitása általában a hőmérséklettel csökken, mivel a hőmozgás növekedésével csökken a molekulákat összetartó erő.

A viszkozitást befolyásolja még a molekulák alakja is. Hosszú, összetekeredő, egymásba gabalyodó molekulák esetén nagy viszkozitás várható. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a molekulászerkezet és a viszkozitás közötti összefüggésről máig nincs kialakult, egységes elmélet.

Fontos megkülönböztetni a viszkozitást a sűrűségtől. Kis sűrűségű folyadékok lehetnek nagyon viszkózusak, mint a glicerín példája mutatja. A higany pedig, bár több, mint 13-szor sűrűbb, mint a víz, mindössze másfélszer olyan viszkózus csak.

2.2.2.3 A víz szerkezete és tulajdonságai

A víz annyira közönséges anyag a Földön, hogy gyakran elsiklunk különleges tulajdonságai felett. A legfontosabbak ezek közül a következők.

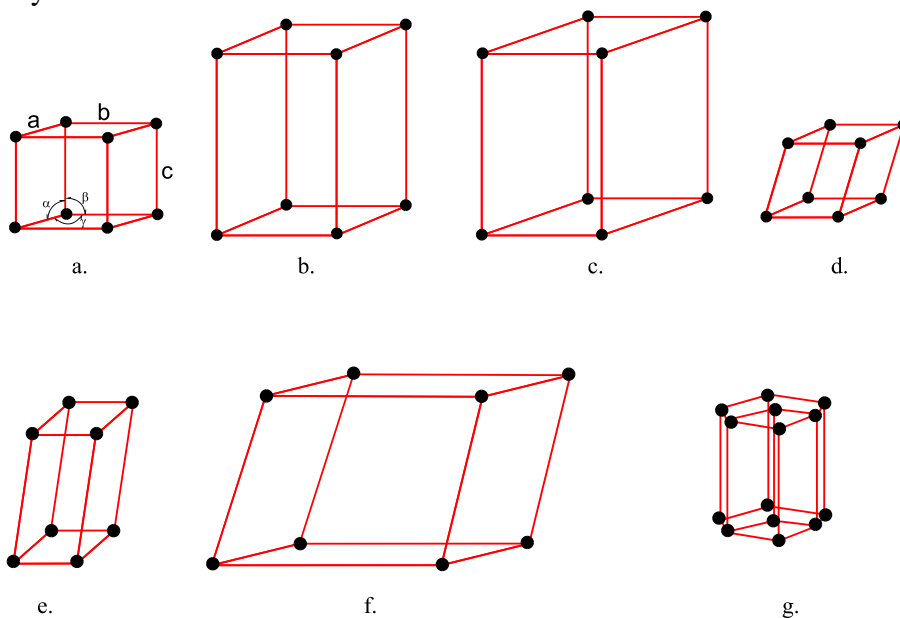
- A víz sok ionos anyag kitűnő oldószere.
- Olyan anyagokat is jól old, amelyek képesek hidrogénhid kötés kialakítására.
- Nagyon magas hőkapacitással rendelkezik, mivel ahhoz, hogy a hőmérsékletét, azaz a molekulák átlagos kinetikus energiáját növelni tudjuk, szét kell szakítani a H-hidakat. Így a víz nagy mennyiségű hőt képes elnyelni anélkül, hogy a hőmérséklete nagyon megemelkedne. Ugyanígy sok hőt tud leadni úgy, hogy a hőmérséklete csak kevéssé csökken. Ebből adódik a tavak, óceánok hőmérsékletkiegyenlítő hatása.
- Legmeglepőbb tulajdonsága, hogy a jég kisebb sűrűségű, mint a víz. A jégben a vízmolekulában az oxigén körül, közel tetraéderesen helyezkednek el a hidrogének és háromdimenziós struktúra jön létre. Ez a kivételes szerkezet, ami csak a vízre jellemző, azért jöhet létre mivel a víz molekula egyszerre négy H-híd kötésben képes részt venni, lévén hogy megegyezik a nem kötő elektronpárjainak a száma a H atomok számával. Ebben a szerkezetben a vízmolekulák viszonylag távol vannak egymástól. Olvadáskor a háromdimenziós szerkezet majdnem teljesen érintetlen marad. Relatívén keves molekula tud elszakadni a H-hidaktól. Ezek bezáródnak a térhálós szerkezetbe így a sűrűség nagyobb lesz. A hőmérséklet emelkedésével tágul a víz, ami sűrűség csökkenést okoz. 0°C-tól 4°C-ig a molekulák bezáródása uralkodik, és a víz sűrűsége nő, 4°C felett a hőtágulás dominál, és csökken a víz sűrűsége. A víz ezen tulajdonsága miatt nem fagynak be telen a tavak fenéke, ami lehetővé teszi a vízi élőlények áttelelését.

2.2.3 A szilárd halmazállapot

2.2.3.1 Kristályszerkezet

A kristályokban szigorú, hosszú távú rendezettség uralkodik, az atomok, molekulák, ionok meghatározott helyet foglalnak el. Ezek középpontja a rácspont, a rácspontok geometriai rendezettsége a rácyszerkezet.

A rácspontok elrendeződésének legkisebb ismétlődő egysége az elemi cella. Az elemi cellának 7 típusa van, ezek a 33. ábrán láthatók. Az elemi cella alapján a kristályok hét kristályrendszerbe sorolhatók.



33. ábra

A hét kristályrendszer elemi cellájának alakja

- a.: Egyszerű köbös; $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- b.: Tetragonális; $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- c.: Ortorombos; $a\neq b\neq c$; $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- d.: Romboéderekes; $a=b=c$; $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
- e.: Monoklin; $a\neq b\neq c$; $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta\neq 90^\circ$
- f.: Triklin; $a\neq b\neq c$; $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$
- g.: Hexagonális; $a=b\neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$

A koordinációs szám az adott rácspontot közvetlenül körülvevő rácspontok száma a kristályrácsban.

A térkitöltési hatásfok a cellatér fogat azon része, amit a részecskék elfoglalnak. Ez határozza meg a kristály sűrűségét.

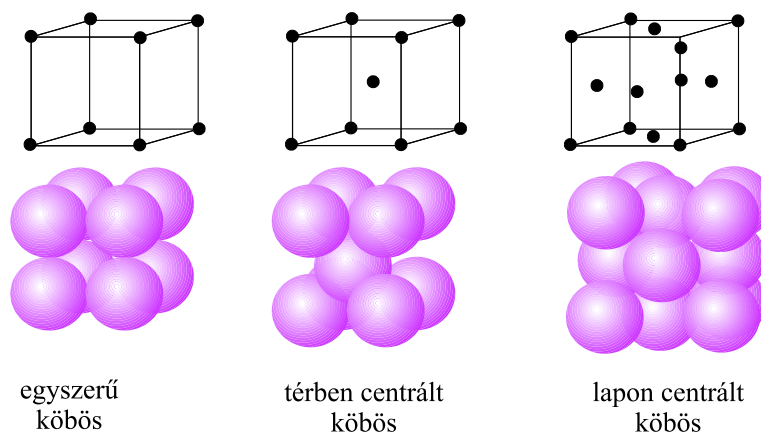
Például az egyszerű köbös rács (34. ábra) esetén a térkitöltés a következőképpen számítható:

$$\text{a gömb térfogata} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^3$$

$$\text{a cella térfogata} = a^3$$

$$\text{térkitöltési hatásfok} : 100\% \times \frac{\frac{4\pi}{3} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{a^3}{8} = \frac{\pi}{6} \cdot 100\% = 52\%$$

A térben centrált köbös rács (34. ábra) esetén a térkitöltési hatások 68%-nak adódik, a lapon centrált köbös rács (34. ábra) esetében, pedig 74%-nak.



egyszerű
köbös

térben centrált
köbös

lapon centrált
köbös

34. ábra

Köbös cellák három típusa.

Ez egyébként a létező legjobb térkitöltés, amit legszorosabb illeszkedésnek hívunk. Ilyen térkitöltést kapunk a hexagonális szoros illeszkedésű rácsoknál is.

2.2.3.2 Röntgendiffrakció (kiegészítő anyag)

A kristályszerkezet felderítésének legelterjedtebb módja a röntgendiffrakció. A módszert Max von Laue³⁴ fejlesztette ki 1912-ben. Feltételezte, hogy mivel a röntgensugárzás hullámhossza összemérhető a rácspontok távolságával, a rácssíkok szórják a röntgen fényt. A szóródott sugarak interferenciája miatt diffrakciós kép jön létre. A beeső sugarak fázisban vannak. Ahhoz, hogy a visszavert sugarak is fázisban legyenek, az úthossz különbségüknek a $2d\sin\theta = n\lambda$ egyenletet kell kielégíteni, ahol d a rács síkok távolsága, θ a röntgensugárzás beesési szöge, λ a hullámhossza és n egész szám. Ez a röntgen diffrakció alapegyenlete, amelyet William Henry Bragg³⁵ és fia Sir William Lawrence Bragg³⁶: fogalmaztak meg.

A röntgendiffrakcióval kapott szóráskép alapján meghatározható az elemi cella típusa, mérete, és ha a rács molekulákból áll, minden egyes atom molekulán belüli helye is. A röntgensugár ugyanis az atomok elektronjaival lép kölcsönhatásba. Mivel az elektronsűrűség az atommagoknál a legnagyobb, így a molekulában az egyes atomok pozícióját pontosan megkaphatjuk a diffrakciós képből.

³⁴ Max Theodor Felix von Laue (1879-1960). Német fizikus. Von Laue 1914-ben fizikai Nobel díjat kapott a röntgendiffrakció felfedezéséért.

³⁵ William Henry Bragg (1862-1942). Angol fizikus. Bragg szakterülete a röntgen krisztallográfia volt. Fiával megosztva kapott fizikai Nobel díjat 1915-ben.

³⁶ Sir William Lawrence Bragg (1890-1972). Angol fizikus. Bragg fogalmazta meg a röntgen diffrakció alapegyenletét, és apjával együtt fizikai Nobel díjban részesült 1915-ben.

2.2.3.3 Kristálytípusok

A fő kristálytípusok jellemzőit a 8. táblázatban foglaltuk össze.

8. táblázat

Kristály típusa	A rácspontokban levő részecskék	Összetartó erők	Általános jellemzők	Példák
ionos	pozitív és negatív ionok	elektrosztatikus vonzás	Kemény, törekeny, magas olvadáspont, rossz hő és elektromos vezető	NaCl, LiF, MgO
kovalens	atomok	kovalens kötés	kemény, magas olvadáspont, rossz hő és elektromos vezető	C (gyémánt), SiO ₂ (kvarc)
molekuláris	atomok vagy molekulák	diszperziós erők, dipól-dipól erők, hidrogén hidak	lágú, alacsony olvadáspont, rossz hő és elektromos vezető	Ar, CO ₂ , H ₂ O, C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (szaharóz)
fémek	atomok	fémek kötés	lágútól keményig, alacsonytól magas olvadáspont, jó hő és elektromos vezető	minden fémek elem, pl. Na, Mg, Fe, Cu

2.2.3.3.1 Ionos kristályok

Az ionos kristályok általában eléggé eltérő méretű kationokból és anionokból állnak. Az ion átmérők ismeretében következtethetünk az ionos kristályok szerkezetére és stabilitására. Az egyedi ionok átmérője azonban nem mérhető, mivel önmagukban sohasem fordulnak elő. Ráadásul az ion átmérő egyik vegyületről a másikra változhat. Ezért az ion átmérőkre csak egy átlagos, közelítő érték határozható meg.

A legismertebb ionos vegyület, a konyhasó kristályrácsát a következőképpen képzelhetjük el. A nagyméretű klorid ionok lapon centrált köbös rácsot alkotnak, minden él felezőpontjában és a kocka közepén pedig egy-egy nátrium ion ül. Ily módon tulajdonképpen a nátrium ionok is lapon centrált köbös rácsot képeznek.

2.2.3.3.2 Kovalens kristályok

Az atomokat kovalens kötések tartják össze kiterjedt háromdimenziós hálózatban. Jellegzetes tagjai a kovalens kristályok családjának a szén két allotróp módosulata, a gyémánt (olvadáspont: 3550 °C) és a grafit. A gyémántban minden szénatom tetraéderesen kapcsolódik 4 másikhoz. A legkeményebb ismert anyag. A grafitban a szénatomok hatos gyűrűt képeznek sp² hibridizált állapotban. A fennmaradó nem hibridizált 2 p orbitál π kötésben vesz részt. Mivel ezek az elektronok szabadon tudnak mozogni ebben a kiterjedten delokalizált molekulapályában, ezért a grafit jó elektromos vezető. A rétegeket gyenge van der Waals erők tartják össze. A kovalens kötés a grafit keménységéért felelős, de mivel a rétegek könnyen elcsúsznak, síkos tapintású és kenőanyagként használható.

A másik közismert példája a kovalens kristályoknak a SiO₂, a kvarc. A Si–O kötés a gyémánttól eltérően poláris, a kvarc fizikai tulajdonságai azonban hasonlóak a gyémántéhoz (olvadáspontja: 1610°C).

2.2.3.3.3 Molekulakristályok

A rácspontokban molekulák vannak, az összetartó erő van der Waals és/vagy H-híd kötés. Jellegzetes példa a SO_2 , a jég, a I_2 , a P_4 , és a S_8 . A jég kivételével olyan szoros illeszkedésűek, amennyire méretük és alakjuk megengedi. A gyenge összetartó erők miatt alacsony olvadáspontúak ($100\text{ }^\circ\text{C}$ alatt).

2.2.3.3.4 Fémek kristályok

Bizonyos értelemben a fémek kristályok a legegyszerűbbek, mert ugyanaz az atom ül minden rácsponton. Általában térben centrált köbös, lapon centrált köbös, vagy hexagonális illeszkedésű rácsot képeznek. Mivel ezeknél a rács típusoknál a térkitöltési határfok magas, a fémek általában nagy sűrűségűek. A kötés különbözik az egyéb kristályoktól. A kötőelektronok az egész kristályra kiterjedten delokalizáltak.

2.2.3.4 Amorf anyagok

A nem kristályos szerkezetű szilárd anyagok amorf anyagok. Ezekben nincs meg az a hosszú távú háromdimenziós rendezettség, mint a kristályokban. Csak rövidebb távon nyilvánul meg némi rendezettség.

Legjellegzetesebb példája az amorf anyagoknak az üveg. Ez az egyik legértékesebb, leghasznosabb és legsokoldalúbb anyagunk és egyben az egyik legöregebb is (i.e. 1000 körül már ismerték). Az üveg szervesetlen anyagok lehűlése után képződő, nem kristályos, átlátszó termék. Bizonyos tekintetben inkább folyadékokhoz hasonlít, mint szilárd anyaghoz. Manapság kb. 800 különböző üveget állítanak elő és használnak az élet szinte minden területén. A 9. táblázatban három fontos üveg típus összetételét és jellemzőit soroltuk fel.

9. táblázat

Név	Összetétel	Jellemzői és felhasználása
tiszta kvarc üveg	100% SiO_2	Kis hőágulás, széles hullámhossz tartományban átlátszó. Optikai kutatásban használják.
Pyrex üveg	SiO_2 60-80% B_2O_3 10-25% Al_2O_3 kis mennyiségben	Kis hőágulás, látható és infravörös tartományban átlátszó, UV-ban nem. Laboratóriumokban és háztartási célokra használják.
Nátron üveg	SiO_2 75% Na_2O 15% CaO 10%	Vegyszerek könnyen megtámadják, hőre érzékeny. Csak a látható fényt engedi át. Főleg palackokat és ablaküvegeket készítenek belőle.

A színes üveg színét fémoxidok formájában jelenlevő fémionok okozzák. Pl. a zöld üveg Fe(III) oxidot, vagy Cu(II) oxidot, a sárga U(IV) oxidot, a kék Co(II) és Cu(II) oxidokat, a piros pedig arany és réz részecskéket tartalmaz.

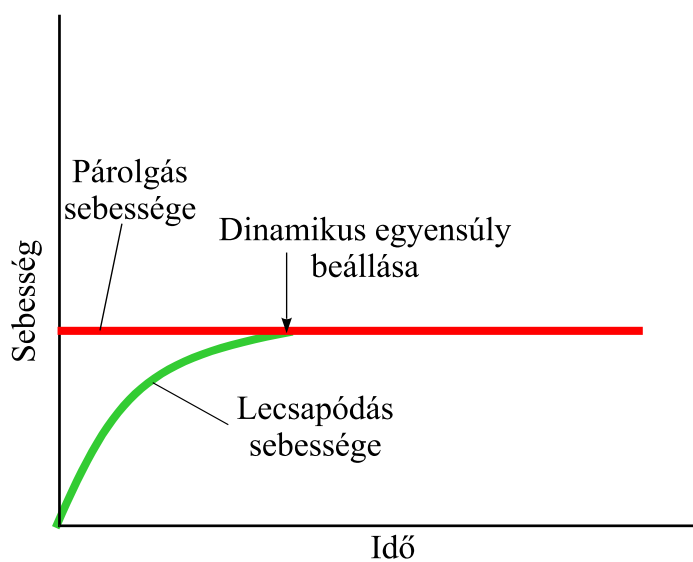
2.3 Fázisátalakulások

A fejezetben eddig szó esett az anyag három halmazállapotáról. A következő logikus kérdés az, hogy hogyan viselkednek az anyagok, mikor egyik halmazállapotból a másikba alakulnak át. Ahogy a hőmérséklet, és/vagy a nyomás változik, bizonyos hőmérsékleten és nyomáson fázisátalakulás megy végbe. Tapasztalatból tudjuk, hogy a szilárd→folyadék→gáz átalakuláshoz energia befektetése szükséges és a rendezetlenség növekszik az átalakulások során. Ennek ismeretében könnyen megérthetjük a fázisátalakulások természetét.

2.3.1 Víz-gőz egyensúly

A folyadékmolekulák állandó mozgásban vannak. Minden hőmérsékleten van bizonyos számú molekula, amely elegendő kinetikus energiával rendelkezik, hogy a felületről kiszakadjon. Ez a folyamat a párolgás. Az elpárolgott molekulák gőzt alkotnak, és nyomást fejtenek ki az edény falára. Ez a gőznyomás.

A párolgás megindulása után megindul a kondenzáció is, vagyis a lecsapódás. A gőztérből a molekulák visszatérnek a folyadékba. Minél nagyobb a gőztérben a molekulák koncentrációja, annál nagyobb a kondenzáció sebessége. A párolgás sebessége konstans. Ha a két sebesség egyenlő, dinamikus egyensúly áll be, kialakul az egyensúlyi gőznyomás (35. ábra).



35. ábra

A párolgás és a lecsapódás sebessége állandó hőmérsékleten.

Fontos megjegyezni, hogy az egyensúlyi gőznyomás a legnagyobb gőznyomás amit egy folyadék adott hőmérsékleten létre tud hozni. Ez az adott anyagra jellemző és a hőmérséklettől függ.

2.3.2 Párolgáshő, forráspont

A párolgáshőt jól demonstrálja, ha alkoholt dörzsölünk szét a kezünkön. Az alkohol gyorsan elpárolog és hőt vonva el, lehűti a kezünket. Ugyanilyen módon, az izzadság elpárologtatásával tartja szervezetünk magát állandó hőmérsékleten. A $\Delta H_{\text{pár}}$ moláris párolgáshő annak mértéke, hogy milyen erősen kötöttek a molekulák a folyadékban. Definíciószerűen 1 mol folyadék elpárologtatásához szükséges energia.

Amikor melegítünk egy folyadékot, egy idő után a folyadék belsejében buborékok

képződnek. A buborékban a folyadék gőze van, aminek nyomása a folyadék gőznyomása. A buborékra az atmoszféra nyomás és a felette levő folyadékoszlop hidrosztatikus nyomása hat. Amikor a buborékban a melegítés hatására a gőznyomás eléri a ráható nyomások összegét, a buborék a folyadék felszínére emelkedik és szétpukkad. Ekkor forrásról beszélünk. A hőmérséklet amelyen ez bekövetkezik, a forráspont. A forráspont tehát az a hőmérséklet, amikor a folyadék gőznyomása megegyezik a külső nyomással, ami az atmoszféra nyomás és a folyadék hidrosztatikus nyomásának összege. Az utóbbit általában elhanyagolják. Általában minél magasabb egy anyag $\Delta H_{\text{pár}}$ -je, annál magasabb a forráspontja.

2.3.3 Kritikus hőmérséklet és nyomás

A kondenzációt kétféleképpen hozhatjuk létre: hőmérséklet csökkentés vagy nyomás növelés által.

Minden anyagnak van egy kritikus hőmérséklete, ami fölött a gáz halmazállapotú anyag nem cseppfolyósítható, akármekkora is a nyomás. Ez a legmagasabb hőmérséklet, ahol folyadékként létezhet. Az a minimális nyomás, amivel ezen a hőmérsékleten cseppfolyósítani lehet a gázt, a kritikus nyomás.

A kritikus hőmérséklet létezésének kvalitatív magyarázata a következő: Az intermolekuláris kölcsönhatás véges nagyságú. A T_{krit} alatt ez elegendő a molekulák összetartásához, folyadékká alakulásához. A T_{krit} fölött a molekuláknak olyan nagy a kinetikus energiája, hogy mindig el tudnak szakadni egymástól.

2.3.4 Folyadék-szilárd egyensúly

A szilárd halmazállapotból folyadékba való átmenetet olvadásnak nevezzük, a folyadékból szilárdba valót fagyásnak.

Az olvadáspont az a hőmérséklet, ahol a szilárd és folyadék fázis egymással egyensúlyban van. Az olvadáspont függ a nyomástól. Az olvadáshő 1 mol anyag megolvasztásához szükséges energia.

Az olvadáshője ugyanannak az anyagnak kisebb, mint a párolgáshője, mivel a folyadékban a molekulák már amúgy is szorosan egymás mellett helyezkednek el, viszonylag kevés energia szükséges a szilárd-folyadék átalakuláshoz. Ellenben a párolgáskor a molekulák teljesen elválhatnak egymástól, ami nagyobb energiát igényel.

2.3.5 Szilárd-gőz egyensúly

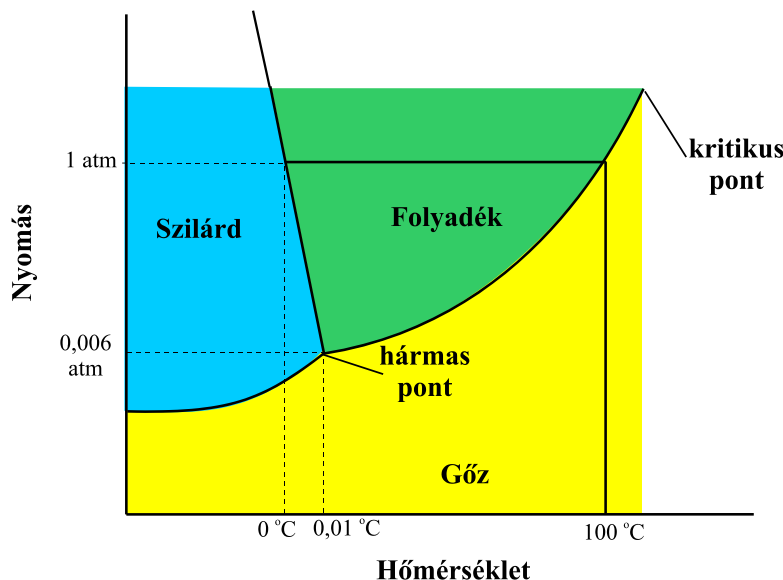
A szilárd halmazállapotból közvetlenül gőzzé alakulást szublimációnak nevezzük. A szilárd anyagnak általában sokkal kisebb a gőznyomása, mint a folyadéknak. A szublimációs hő 1 mol szilárd anyag gőzhalmazállapotba hozásához szükséges energia.

$\Delta H_{\text{szubl}} = \Delta H_{\text{olv}} + \Delta H_{\text{pár}}$, azaz a szublimációs hő a párolgáshő és az olvadáshő összege.

2.3.6 Fázisdiagramok

A fázisdiagramok az anyag szilárd, folyadék, és gőz halmazállapotainak körülményeit összegzik. A fázisdiagramok három területre oszlanak, amelyek a tiszta fázisokat reprezentálják. A területeket elválasztó vonalak mentén a két fázis egyensúlyban van. Minden fázisdiagramon található egy pont, ahol a három vonal találkozik, ez az ún. hármaspont. Ebben a pontban az anyag három halmazállapota (szilárd, folyadék és gőz) egyensúlyban van egymással.

A víz fázisdiagramja a 36. ábrán látható.

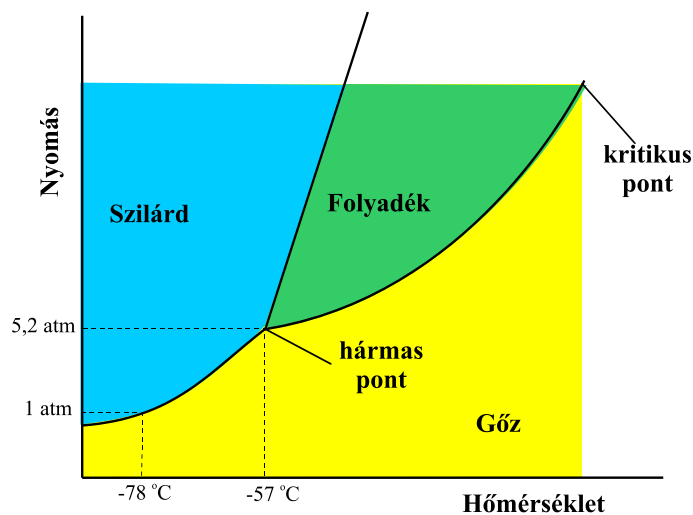


36. ábra

A víz fázisdiagramja. A folyadék-gőz görbe csak a víz kritikus hőmérsékletéig terjed. A hőmérséklet és a nyomás skálát eltorzítottuk, hogy a hármaspont ábrázolható legyen (0,006 atm., 0,01°C).

Az 1 atmoszféra nyomáshoz tartozó hőmérsékleteket a szilárd-folyadék ill. a folyadék-gőz görbékről leolvashatva az olvadáspontot illetve a forráspontot kapjuk. A diagramról leolvasható, hogy a víz esetében a nyomás emelése megnöveli a forráspontot, de csökkenti az olvadáspontot.

A víz hármaspontja jóval atmoszféra nyomás alatt (0,006 atm) 0°C közelében van. Nézzük meg egy másik anyag a CO₂ fázisdiagramját (37. ábra).



37. ábra

A széndioxid fázisdiagramja. A CO₂ hármaspontja 5,2 atm és -57°C-on van. A folyadék-gőz görbe csak kritikus hőmérsékletig terjed.

A különbség az előzőhöz képest, hogy a szilárd-folyadék határnak pozitív a meredeksége. Ez azt jelenti, hogy a nyomás növelése növeli az olvadáspontot. A többi anyagra is ez jellemző általában. A víznek ez a különleges, a többi anyagtól eltérő viselkedése a jégnek a víznél kisebb sűrűségével magyarázható.

A CO₂ fázisdiagramjából kitűnik, hogy a folyadék fázis csak jóval 1 atmoszféra fölött létezik. Ezért légköri nyomáson nem lehet megolvasztani a CO₂-t, csak szublimál. A szilárd széndioxidot emiatt szárazjégnek hívják, mert úgy néz ki, mint a jég, de nem

lesz belőle folyadék.

2.4 Oldatok fizikai tulajdonságai

Mint már korábban említettük, a kémiai reakciók zöme oldatokban játszódik le. Az oldatok két vagy több anyag homogén keverékei. Az oldatokat az összetevők halmazállapota szerint hat csoportba soroljuk. Ezt a csoportosítást mutatja a 10. táblázat példákkal együtt.

10. táblázat

1. komponens	2. komponens	Oldat állapota	Példák
gáz	gáz	gáz	levegő
gáz	folyadék	folyadék	szódavíz
gáz	szilárd	szilárd	H ₂ gáz Pd-ban
folyadék	folyadék	folyadék	etanol:víz
szilárd	folyadék	folyadék	NaCl:víz
szilárd	szilárd	szilárd	bronz (Cu/Zn) forrasztóon (Sn/Pb)

Ebben a fejezetben szó esik arról, hogy mi játszódik le az oldódáskor molekuláris szinten, hogy milyen típusai vannak az oldatoknak, és hogy azok milyen fizikai tulajdonságokkal jellemezhetők.

2.4.1 Az oldódási folyamat molekuláris szinten

Az oldatok képződésében is fontos szerepet játszanak az intermolekuláris erők. A “hasonló a hasonlóban oldódik” szabály is ebből eredeztethető. Amikor egy anyag (az oldott anyag) oldódik az oldószerben, a molekulái egyenletesen eloszlanak. Az oldott anyag részecskéi elfoglalják az oldószermolekulák helyét. Hogy ez milyen könnyen megy végbe, az oldódás közben fellépő három kölcsönhatás relatív erősségétől függ. Ezek az

1. – oldószer–oldószer,
2. – oldószer–oldott anyag és
3. – oldott anyag–oldott anyag kölcsönhatások.

Oldáskor az 1. és 3. lépés szerint molekulákat kell szétszakítani egymástól, tehát ezek a lépések mindenképpen energia befektetéssel járnak. A 2. kölcsönhatás létrejötténél energia szabadulhat fel, vagy nyelődhet el, a kölcsönható anyagok minőségétől függően. Az oldáskor felszabaduló, vagy elnyelődő hő a három részfolyamat energiaszükségletének összege.

Ha a 2. kölcsönhatás során energia szabadul fel, és ez nagyobb, mint az 1. és 3. kölcsönhatás során elnyelődő energia, akkor az oldódás hőfejlődéssel járó folyamat. Ellenkező esetben az oldat lehűl, hőt nyel el a környezetből. Az oldódáskor felszabaduló illetve elnyelődő hővel, az oldódáshővel a 3.2.5. fejezet foglalkozik részletesen.

Felmerülhet a kérdés, hogy egyáltalán miért oldódik az anyag, ha a saját molekulái közötti kölcsönhatás erősebb, mint az oldószer és a molekulái között? Erre a részletes választ a 3.3.1. fejezet adja meg, ahol a kémiai és fizikai folyamatok hajtóerejével foglalkozunk.

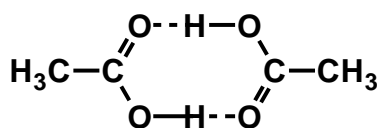
2.4.2 Folyadék-folyadék oldatok

A CCl_4 és benzol apoláris folyadékok. Gyenge diszperziós erők jellemzik őket, ezért könnyen oldódnak egymásban. A CCl_4 és C_6H_6 molekulák közti kölcsönhatás összemérhető a CCl_4 egymás közti, és C_6H_6 egymás közti kölcsönhatásával. Ha két folyadék minden arányban teljesen oldódik, akkor azok jól elegyedő folyadékok. A CCl_4 és H_2O között a dipólus–indukált dipólus kölcsönhatás kisebb, mint a víz H-kötése, ezért a két folyadék oldódása egymásban energetikailag gátolt folyamat. Ezeket rosszul elegyedő folyadékoknak hívjuk. Ha a CCl_4 -ot vízzel keverjük össze, két fázist kapunk

CCl_4 nagyon kevés oldott vízzel és

H_2O nagyon kevés oldott CCl_4 -dal

A hasonló a hasonlóban elv nem mindig érvényesül. Pl. az ecetsav H_2O -ben jól oldódik, mivel H-híd kötésekkel tud képezni a víz molekulával. Emellett azonban CCl_4 -ban vagy C_6H_6 -ban is jól oldódik. Ezekben az oldószerben ugyanis az ecetsav az alábbi, 38. ábrán látható dimert képez, amely szimmetrikus volta miatt apoláris szerkezet. Így a dimerek és a benzol, vagy széntetraklorid molekulák között főleg diszperziós erők hatnak.



38. ábra

Az ecetsav dimer szerkezete apoláris oldószerben

2.4.3 Folyadék-szilárd oldatok

2.4.3.1 Ionos kristályok

Az ionokat az oldatban hidrátburok stabilizálja, amely ion–dipólus kölcsönhatás révén jön létre.

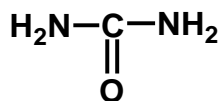
Az ionos vegyületek sokkal jobban oldódnak poláris oldószerben (pl. víz, folyékony NH_3 , HF), mint apolárisban, mivel utóbbiaknak nincs dipólusmomentuma.

2.4.3.2 Kovalens kristályok

Általában sem apoláris, sem poláris oldószerben nem oldódnak.

2.4.3.3 Molekula kristályok

A molekulákat összetartó erők általában gyenge diszperziós erők, dipól–dipól erők, vagy H-hidak. A naftalin molekulákat pl. csak gyenge diszperzió erők kötik össze. Így megjósolhatjuk, hogy a naftalin apoláris oldószerben oldódik jól, mint pl. a benzol. Vízben kevésbé oldódik. Másrészt, viszont a karbamid

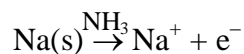


jobban oldódik vízben és etanolban, mint CCl_4 -ban vagy benzolban, mert H-híd kötésekkel tud velük kialakítani.

2.4.3.4 Fémek kristályok

Általában nem oldhatók sem apoláris, sem poláris oldószerben. Ehelyett inkább kémiaiilag reagálnak az oldószerrel, általában oxidálódnak fémionná.

Az alkálifémek és néhány alkáli földfém például vízzel is reagál: a víz oxidálja őket, miközben maga redukálódik és H₂ gáz fejlődik. Az alkálifémek folyékony ammóniában kék színnel oldódnak szolvatált elektronok képződése közben.



2.4.4 Koncentrációegységek

Az oldatok tanulmányozásához szükséges ismernünk azok koncentrációját, azaz hogy mennyi oldott anyag van adott mennyiségű oldatban.

$$\text{Tömegszázalék} = \frac{\text{oldott anyag tömege (g)}}{100 \text{ g oldat}} \quad (\text{m}\%)$$

(hőmérséklet-független, nem kell ismerni a móltömeget)

$$\text{Térfogatszázalék} = \frac{\text{oldott anyag térfogata (ml)}}{100 \text{ ml oldat}} \quad (\text{v}\%)$$

(csak gázelegyekre érdemes használni)

$$\text{Móltört} = \frac{\text{oldott anyag móljainak száma}}{\text{oldat móljainak száma}}$$

(gőznyomás és parciális nyomás számításánál használják)

$$\text{Molaritás} = \frac{\text{oldott anyag móljainak száma}}{1000 \text{ ml oldat}} \quad (\text{M, vagy mol/dm}^3)$$

(oldatkészítésnél használják)

$$\text{Molalitás} = \frac{\text{oldott anyag móljainak száma}}{1000 \text{ g oldószer}}$$

(híg oldatok törvényeinél (ld. később) használják, mivel független a hőmérséklettől)

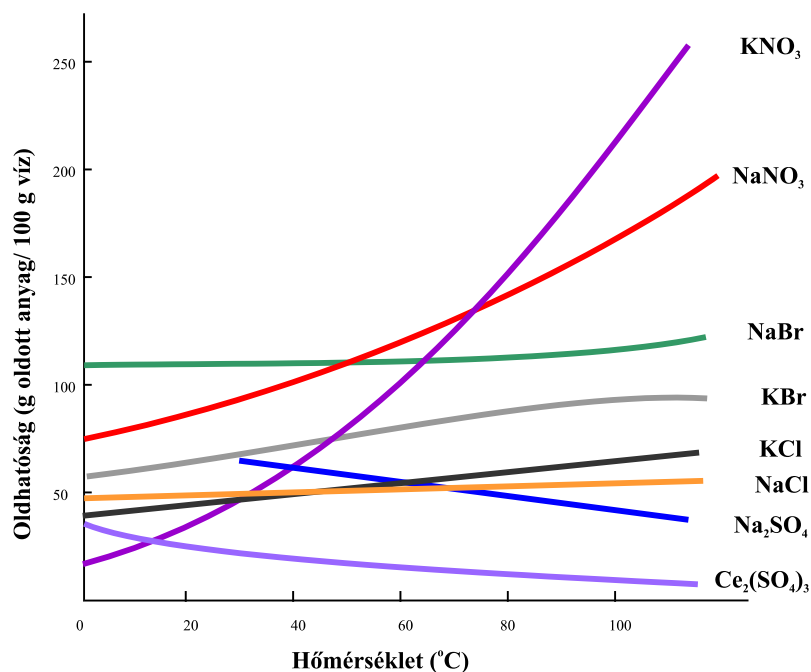
2.4.5 A szilárd anyagok oldhatóságának hőmérsékletfüggése

Az oldódás mértékére következtethetünk az oldhatóságból, amely megadja, hogy adott hőmérsékleten adott mennyiségű oldószerben mennyi anyag oldódik maximálisan. Az anyagokat oldhatóságuk alapján három kategóriára oszthatjuk fel:

- oldható,
- gyengén oldható,
- oldhatatlan anyagokra.

Ha adott hőmérsékleten adott mennyiségű oldószerben, egy bizonyos anyagból a maximális mennyiségű anyagot oldottuk, telített oldatot kapunk. Ha a maximális mennyiségnél kevesebb anyagot oldottunk fel, telítetlen az oldat.

A telített oldatban dinamikus egyensúly áll fenn. Telített oldatot úgy készítsünk, hogy feleslegben adjuk az oldandó anyagot (pl. LiBr). Ekkor az egyensúly beálltával a szilárd anyag minden pillanatban Li⁺ és Br⁻ ionok hidratációjával oldódik, de ugyanakkor ugyanannyi Li⁺ és Br⁻ ion aggregálódik szilárd LiBr-á. Ez utóbbi folyamat a kristályosodás. Az oldhatóság függ a hőmérséklettől. Legtöbb esetben nő a hőmérséklettel, de ez nem mindig áll fenn. Különböző ionos vegyületek oldhatóságának hőmérséklet függését mutatja a 39. ábra.



39. ábra

Néhány ionos vegyület vízben való oldhatóságának hőmérséklet függése.

Nincs egyértelmű összefüggés az oldódáshő előjele és az oldhatóság hőmérsékletfüggése között. Pl. a CaCl_2 oldódása exoterm, az NH_4NO_3 -é endoterm, és mégis mindkettő oldhatósága nő a hőmérséklettel. A hőmérsékletfüggést mindig kísérletileg kell meghatározni.

Sok anyag képes túltelített oldatokat képezni, amikor is a telítettnél több anyag van oldva az oldószerben. A túltelítettséget úgy érhetjük el, hogy telített oldatot óvatosan és lassan lehűtünk. A kapott oldat azonban nagyon instabil, nincs egyensúlyban. Gócképző kristály, vagy rázkódás hatására azonnal kikristályosodik.

2.4.5.1 Frakcionált kristályosítás (kiegészítő anyag)

Mint láttuk, a szilárd anyagok oldhatóságának hőmérsékletfüggése eléggé változó. A frakcionális kristályosítás ezt használja ki, amikor keverékeket a komponensek különböző oldhatósága alapján szétválaszt.

Például: 90 g KNO_3 -ot és 10 g NaCl -ot 100 ml vízben oldunk 60 °C-on.

Ekkor a KNO_3 oldhatósága ~ 112g/100 g H_2O

a NaCl oldhatósága ~ 38g/100 g H_2O

A kapott oldatot lehűtjük 0 °C-ra.

Ekkor a KNO_3 oldhatósága 12,1g/100 g H_2O

a NaCl -é 34,2g/100 g H_2O

$(90-12) = 78$ g KNO_3 kikristályosodik szinte tisztán, ez szűréssel elválasztható.

A kereskedelemben kapható vegyszerek nagy részét is így tisztítják. A frakcionális kristályosítás akkor működik jól, ha a tisztítandó komponensnek meredek az oldhatósági görbéje, azaz nagyon függ a hőmérséklettől az oldhatósága.

2.4.6 *Gázok oldhatóságának hőmérsékletfüggése*

A szilárd anyagok nagy részével ellentétben, a gázok oldhatósága csökken a hőmérséklettel. Ezt a napi életben a vízmelegítésnél figyelhetjük meg, amikor is először a levegő buborékok távoznak.

A molekuláris O_2 oldhatóságának csökkenése az egyik folyamánya a "hőszennyezésnek" azaz a környezet, rendszerint folyóvizek, állóvizek felmelegedésének. Ezek gyakran a hőerőművekből kibocsátott hűtővizektől melegednek fel. A halak és más hidegvérű állatok nem tudnak olyan jól

alkalmazkodni a hőmérséklet ingadozásához, mint mi. A folyók, tavak hőmérsékletének emelkedése felgyorsítja metabolizmusukat. Minden 10°C emelkedés kb. a kétszeresére gyorsítja életfolyamataikat. Ezért több O₂-re lenne szükségük, ezzel szemben a felmelegedett vizekben az oldhatóság csökkenése miatt az O₂ koncentráció csökken. A folyamat a halak pusztulásához vezethet.

2.4.7 Nyomás hatása a gázok oldhatóságára

A folyadékokkal és szilárd anyagokkal szemben a gázok oldhatóságát a nyomás jelentősen befolyásolja. Erre vonatkozik Henry törvénye:

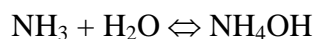
$$c = k \cdot P,$$

ahol az oldott gáz koncentrációja egyenesen arányos a gáznak az oldat felett kifejtett nyomásával.

k a hőmérséklet függvénye, mértékegysége [mol/dm³·atm]. Amennyiben többféle gázt oldunk a folyadékban, P a parciális nyomást jelenti.

A folyadékban oldott gáz mennyisége attól függ, milyen gyakran ütköznek a gázmolekulák a folyadékfelülettel. Ha megnô a gáztérben az oldandó gáz nyomása, nô az ütközések száma és nô az oldat koncentrációja. Eltéréseket tapasztalhatunk a Henry törvénytôl, ha a gázmolekula kémiai reakcióba lép az oldószerrel.

Például:



Az O₂ a vérben a hemoglobinhoz kötôdik, emiatt jóval nagyobb a koncentrációja, mint azt a parciális nyomása alapján váránk. Vízben az O₂ oldhatósága mindössze 2,9×10⁻⁴ mol/dm³ 24 °C-on.

2.4.8 Híg oldatok törvényei

A híg oldatok rendelkeznek bizonyos tulajdonságokkal, amelyek csak az oldott részecskék koncentrációjától, és nem minôségétôl függenek.

2.4.8.1 Nem elektrolit oldatok törvényei

A nem elektrolitok közös, anyagi minôségtôl független tulajdonságai a

- gôznyomás csökkenés,
- forráspont emelkedés,
- fagyáspont csökkenés, és az
- ozmózisnyomás.

2.4.8.2 Gôznyomás csökkenés

Ha az oldott anyag nem illékony, akkor az oldat gôznyomása mindig kisebb lesz, mint a tiszta oldószeré. Az oldat gôznyomása az oldószer móltörtjével arányos.

Ezt a Raoult törvény fejezi ki:

$$P_1 = X_1 \cdot P_1^0$$

ahol P_1 az oldat gôznyomása,

X_1 az oldószer móltörtje,

P_1^0 a tiszta oldószer gôznyomása.

Ha csak egy oldott anyagunk van, amelynek móltörtje X_2 , akkor

$$P_1 = (1 - X_2) \times P_1^0,$$

ezt átrendezve,

$$P_1^0 - P_1 = \Delta P = P_1^0 \times (X_2)$$

azaz a gőznyomáscsökkenés ($P_1^0 - P_1$) az oldott anyag móltörtjével arányos.

Ha az oldott anyag is illékony a Raoult törvény bizonyos esetekben szintén érvényes. Legyen A az oldószer, B az illékony oldott anyag.

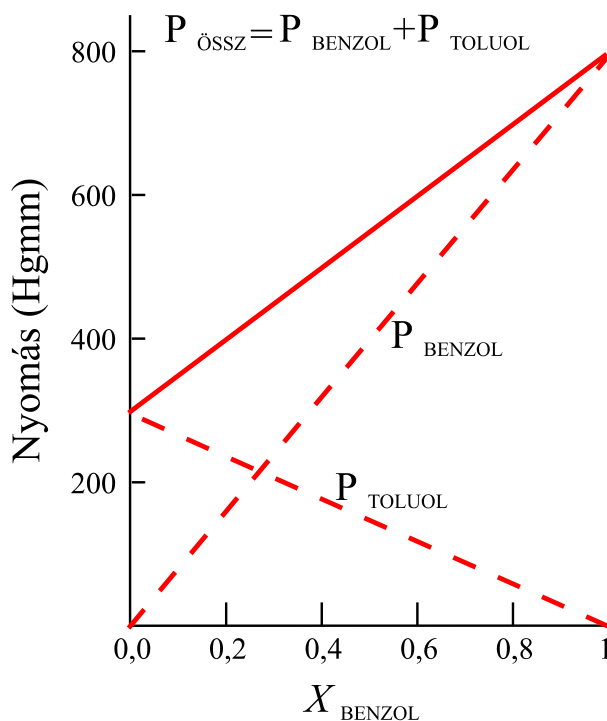
$$P_A = X_A \times P_A^0$$

$$P_B = X_B \times P_B^0$$

A gázelegy össznyomása a Dalton törvény alapján a parciális nyomások összege.

$$P_T = P_A + P_B$$

Például a 40. ábrán láthatjuk a benzol–toluol elegy össz gőznyomásának változását az oldat összetételének függvényében.



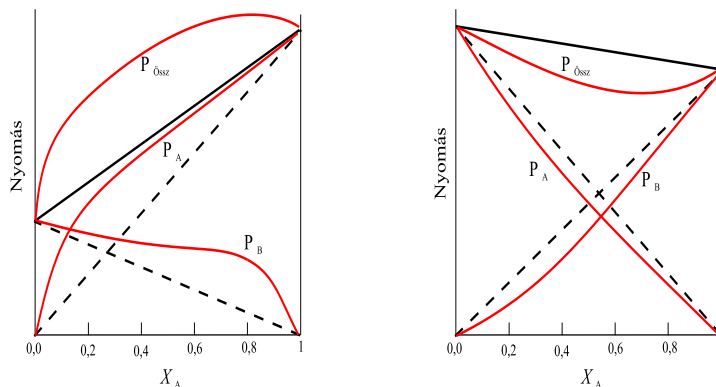
40. ábra

A benzol és a toluol parciális nyomásának függése a móltörtől benzol-toluol oldatban 80°C-on.

A benzol–toluol elegy ideális oldat, mivel a Raoult törvénynek engedelmeskedik. Ez annak köszönhető, hogy a benzol és a toluol szerkezete nagyon hasonló, ezért a közöttük ható intermolekuláris erők is nagyon hasonlóak. Az ideális oldatok jellemzője, hogy képződésükkor nem szabadul fel, és nem is nyelődik el hő.

A legtöbb oldat nem viselkedik ideális módon. Ha a két illékony komponenst A-val és B-vel jelöljük, két esetet különböztethetünk meg.

1. eset: A és B molekulák között az intermolekuláris erők kisebbek, mint A molekulák és B molekulák között. A molekuláknak erősebb a tendenciája az oldat elhagyására, mint ideális esetben. A gőznyomás nagyobb, mint a Raoult törvény által megjósolt. Pozitív eltérést tapasztalunk a gőznyomás görbén (41. a. ábra) Az oldódás hőelnyeléssel járó folyamat.



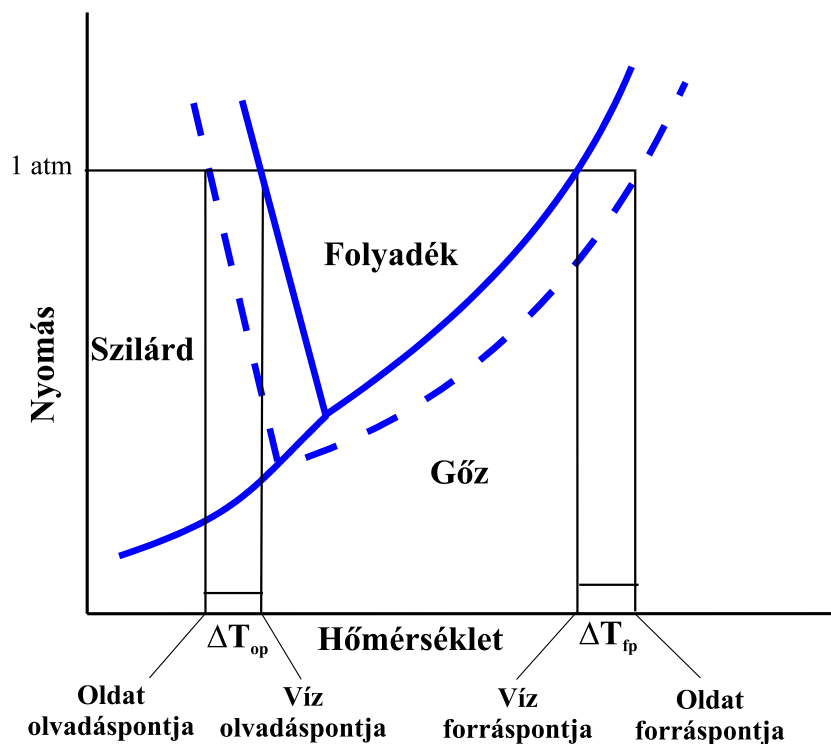
41. ábra

Nem ideális oldatok. a.: Pozitív eltérés tapasztalható, ha a $P_{\text{össz}}$ nagyobb, mint a Raoult törvény által megjósolt érték. b.: Negatív eltérés tapasztalható, ha a $P_{\text{össz}}$ kisebb, mint a Raoult törvény által jósolt.

2. eset: A és B molekulák között az intermolekuláris erők nagyobbak, mint A molekulák és B molekulák között. A molekuláknak kisebb a tendenciája az oldat elhagyására, mint ideális esetben. A gőznyomás kisebb, mint a Raoult törvény által megjósolt. Negatív eltérést tapasztalunk a gőznyomás görbén (41.b. ábra) Az oldódás hőfejlődéssel járó folyamat.

2.4.8.3 Forráspont emelkedés

Mivel a nem illékony oldott anyag jelenléte csökkenti a gőznyomást, a forráspontot is befolyásolja. A 42. ábrán látható fázisdiagramból kitűnik, hogy az oldat forráspontja magasabb lesz, mint a tiszta oldószeré.



42. ábra

A víz forráspont emelkedését és fagyáspont csökkenését bemutató fázisdiagram. A szaggatott görbe az oldatra vonatkozik, a folytonos vonal a tiszta oldószerre.

Ez annak köszönhető, hogy az oldat gőznyomása mindig alacsonyabb, mint a vízé. A forráspont emelkedést a következő egyenlet fejezi ki.

$$\Delta T_{fp} = K_{fp} \times m$$

ahol a K_{fp} a molális forráspontemelkedési állandó °C/m és m az oldat molalitása. Az egyenlet felírásakor azért használnak molalitást koncentrációegységként, mert az független a hőmérséklettől.

2.4.8.4 Fagyáspont csökkenés

A fagyáspont csökkenés jelensége sokkal szembeűnőbb a köznapi életben, mint a forráspont emelkedés (pl. télen a havas járda sózásakor a hó elolvad, mivel a sós víznek csökken a fagyáspontja). A fagyáspont (olvadáspont) csökkenést a következő kifejezéssel adhatjuk meg:

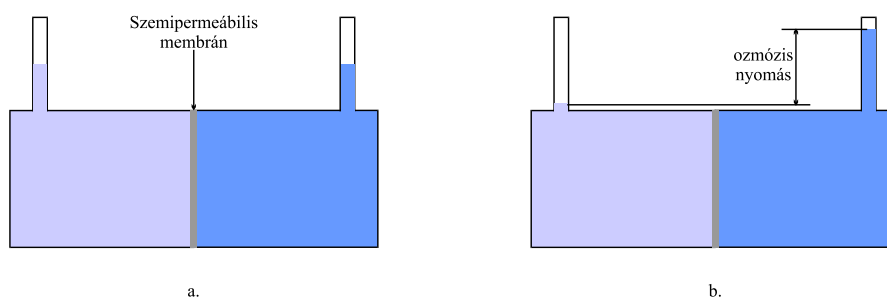
$$\Delta T_{op} = T_{op}^0 - T_{op}$$

$$\Delta T_{op} = K_{op} \times m$$

ahol a K_{op} a molális fagyáspontcsökkenési állandó, és m a molalitás.

2.4.8.5 Ozmózisnyomás

Vannak olyan membránok, amelyek viszonylag kis molekulákat (pl. víz) átengednek, nagyobbakat (pl. cukrok) nem. Ezeket szemipermeábilis membránoknak nevezik. Válasszunk el egy ilyen szemipermeábilis membránnal két különböző koncentrációjú cukoroldatot (43. ábra). A két oldat a koncentráció különbség miatt nincs egyensúlyban, ezért megindul egy folyamat a koncentráció különbség csökkentésére. Mivel azonban csak a víz tud a membránon átmenni, a folyamat az lesz, hogy a víz diffundál át a hígabb oldatból a töményebbe. Ettől a tömény oldat szintje megemelkedik, megnő a nyomás, ami viszont vissza akarja nyomni a vizet a hígabb oldatba. Egy bizonyos túlnyomásnál a két hatás egyensúlyba jut. A 43. ábra szerinti elrendezésben viszonylag kevés víz átdiffundálásától is elég sokat nő a szintkülönbség, tehát az egyensúly szinte az eredeti koncentrációknál áll be. Az itt leírt jelenség az ozmózis, a két oldal közti nyomáskülönbség az ozmózisnyomás.



43. ábra

Ozmózisnyomás. a.: A baloldali híg cukoroldat és a jobb oldali tömény cukoroldat szintjei a kísérlet kezdetén megegyeznek. b.: Az ozmózis hatására egy idő után az oldat szintje megemelkedik az oldószernek a jobb oldalra való átáramlása miatt. Az ozmózisnyomás egyenlő az oldat és az oldószer szintkülönbsége által meghatározott hidrosztatikus nyomással az egyensúly beálltakor.

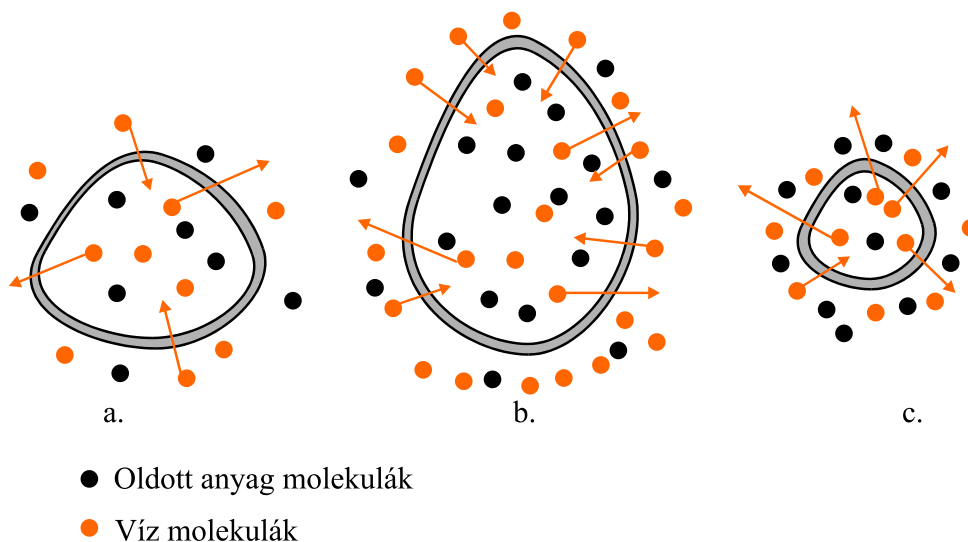
Az ozmózis jelenségét gyakran észleljük a mindennapi életben is. Ha az érett cseresznyére eső esik, az gyakran megreped, mivel az esővíz a cseresznye héján (szemipermeábilis membrán) átmegy édes cseresznyehúsba, a cukor viszont onnan nem tud kijönni, és az ozmózisnyomás szétfeszíti a héjat.

Az ozmózisnyomás (π) nagysága egy M molaritású oldat és a tiszta oldószer között:

$$\pi = M \cdot R \cdot T,$$

ahol R az egyetemes gázállandó és T az abszolút hőmérséklet. Az ozmózis jelenségének vizsgálatakor nem szükséges a molális koncentráció használata, mivel állandó hőmérsékleten végezzük a kísérletet.

Ha két oldat azonos koncentrációjú, így azonos ozmózisnyomású, izotóniás. Ha nem azonos ozmózisnyomásúak, a töményebb hipertóniás, a hígabb hipotóniás. A 44. ábrán izotóniás, hipotóniás és hipertóniás oldatba tett sejtet ábrázoltunk.



44. ábra

Az a.: izotóniás, b.: hipotóniás és c.: hipertóniás oldatba tett sejt a.: változatlan marad, b.: megduzzad, c.: összetöporodik.

2.4.8.6 Molekulatömeg meghatározása a híg oldatok törvényei alapján (kiegészítő anyag)

A forráspont emelkedést, fagyáspont csökkenést, gőznyomás emelkedést, vagy ozmózisnyomást mérve, az oldatok tömeg%-ban, vagy térfogat%-ban megadott koncentrációjának ismeretében az oldott anyag molekulatömegét meghatározhatjuk. Elvileg bármelyik eljárás alapja lehet a meghatározásnak, de leginkább a fagyáspontcsökkenést és ozmózisnyomást mérik, mivel ezeknél tapasztalható a legjobban mérhető effektus. Ezek a módszerek fehérjék móltömeg meghatározására kiválóan alkalmasak.

2.4.9 *Elektrolit oldatokra vonatkozó törvények (kiegészítő anyag)*

A híg oldatokban (< 0,01 M) az ionokat számos vízmolekula veszi körül. A hidratáció mértéke az ion természetétől függ. Kis ionoknál és nagy töltésű ionoknál a hidratburok nagyobb. Részben ez a hidratburok befolyásolja az ion mozgását elektromos erőterben. Ezenkívül az ionokat ellentétes töltésű ionok is körül veszik, amelyek szintén befolyásolják a mozgását az elektromos erőterben.

A teljesen hidratált iont szabad ionnak hívjuk. Nagyobb koncentrációk esetén már nem teljes a hidratburok és a kationok és anionok ionpárt képeznek.

Az ionpárok keletkezése lecsökkenti az elektromos vezetőképességet (csökken a függetlenül mozgó ionok száma). Többértékű ionok inkább képeznek ionpárokat, mint az egyértékűek.

Az elektrolitok disszociációja jelentősen befolyásolja a híg oldatok közös tulajdonságait, a részecskeszám megváltozásán keresztül. Pl. 0,1 M NaCl olvadáspont csökkenése kétszer akkora, mint a nem elektrolit 0,1 M cukor oldaté. Ez annak köszönhető, hogy a NaCl teljesen disszociált állapotban van, és oldata így kétszer annyi részecskét tartalmaz, mint a cukoroldat. A híg oldatok közös tulajdonságai, pedig a részecskeszámától függenek.

$$\Delta T_{\text{fp}} = i \times K_b \times m$$

$$\Delta T_{\text{op}} = i \times K_f \times m$$

$$\pi = i \times M \times R \times T,$$

ahol i a van't Hoff tényező = $\frac{\text{a részecskeszám a disszociáció után}}{\text{az oldott molekulák száma}}$

nem elektrolitok esetén $i = 1$

erős elektrolitok esetén (NaCl, KNO₃) $i = 2$

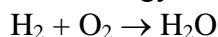
(Na₂SO₄, MgCl₂) $i = 3.$

3. Kémiai reakciók

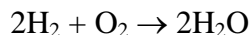
A kémiai változásokban az anyagok kémiai minősége változik meg. Az elemek vagy vegyületek egyesülnek egymással, a vegyületek szétbomlanak vagy átrendeződnek, újabb vegyületeket hozva létre. Ezáltal a Földön található alig száz elemből szinte végtelen számú új anyag jön létre. A kémiai változást kémiai reakciónak hívjuk. A kémiai reakciók két alapvető természeti törvénynek, a tömegmegmaradás és az energiamegmaradás törvényének engedelmessé válnak. Először vizsgáljuk meg a kémiai reakciók tömegviszonyait.

3.1 A kémiai reakciók tömegviszonyai

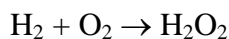
A vegyészek a kémiai reakciók leírására a reakció egyenleteket használják. A hidrogén gáz égését pl. a következő reakció egyenlet fejezi ki.



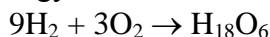
A + jel azt fejezi ki, hogy reakcióba lép vele, a → pedig, hogy keletkezik belőlük. Hogy a fenti egyenlet megfeleljen a tömegmegmaradás törvényének, az egyenletet rendezni kell megfelelő együtthatókat, ún. sztöchiometriai együtthatókat írva a képletek elé.



A rendezett reakció egyenlet azt fejezi ki, hogy két hidrogén molekula (vagy két mol hidrogén) egy oxigén molekulával (vagy egy mol oxigénnel) reagálhat miközben két víz molekula (vagy két mol víz) keletkezik. A reakció egyenletek csak a sztöchiometriai viszonyokat írják le, vagyis, hogy milyen molarányban reagálhatnak az egyenlet baloldalán lévő (kiindulási) anyagok, és milyen arányban keletkezhetnek a jobb oldalon szereplő anyagok (termékek). A reakció egyenlet nem mond semmit arról, hogy milyen összetételű anyagkeverékből indultunk ki, és hogy történik-e egyáltalán reakció. Fenti példánkban kiindulhatunk egy 2:1 molarányú H_2/O_2 keverékből, vagy egy más molarányú H_2/O_2 keverékből, vagy egy $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{O}_2$ három komponensű keverékből, sőt a tényleges kiindulási összetételben lehet víz (gőz) is jelen, ami a sztöchiometriai egyenletben termék! A helyesen felírt reakció egyenlet arról sem biztosít minket, hogy a kiindulási anyagokból nem keletkezhetnek-e más termékek is, pl. a

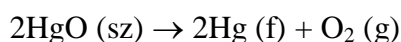


is helyes egyenlet (a termék ez esetben nem víz, hanem hidrogénperoxid). Formailag helyes lenne továbbá a következő egyenlet is



melyben a jobb oldalon egy nem létező vegyület szerepel. Valódi kémiai reakciókat leíró egyenletekhez tehát csak megfelelő kémiai ismeretek birtokában juthatunk.

Sok esetben a reakcióban résztvevő anyagok fizikai állapotát is jelölik az egyenletben. (g) a gázállapotot, (f), a folyadékot, (sz), a szilárd halmazállapotot jelöli, míg (aq) a vízben oldott állapot jelölésére használt szimbólum. Pl.



A fenti kémiai reakcióban a kiindulási higany oxid teljesen átalakul higannyá és oxigénné. Tekintsük a következő reakciót.



Vízben oldva az ecetsav egy része nagyon rövid idő alatt szétbomlik, azaz disszociál acetát ionokra és protonokra. Ezután azonban már nem változik a mennyisége, ahogy a belőle keletkező ionoké sem. Mivel ekkor már nincs makroszkopikus változás a rendszerben, ezt az állapotot kémiai egyensúlynak nevezzük. Valójában továbbra is disszociál az ecetsav, ugyanakkor az acetát és hidrogén ionok is egyesülnek. A kémiai reakció ebben az esetben mindkét irányban végbemehet, a → jel helyett a ⇌ jelet

használjuk. Ez azt jelenti, hogy a reakció megfordítható, reverzibilis. Egyensúlyban ugyanannyi molekula disszociál, mint ahány képződik. A kémiai egyensúlyokkal részletesen foglalkozunk a 3.4. fejezetben.

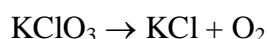
A reakció egyenleteket a következő módon rendezhetjük:

Ismerjük az összes kiindulási anyagot és valamilyen módon azonosítjuk a keletkezett termékeket. Felírjuk képleteiket az egyenlet két oldalára. Az egyenlet rendezésnél tulajdonképpen az anyagmegmaradás törvényét vesszük figyelembe, vagyis egyfajta atomból mindkét oldalon ugyanannyit szerepeltetünk.

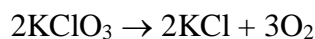
Próbálgatással megfelelő együtthatókat írunk be az egyenletbe. Keressünk olyan elemeket, amik az egyenlet mindkét oldalán csak egyszer szerepelnek, és azonos számú atommal. Az ezeket tartalmazó képleteknek azonos együtthatójának kell lenni. Keressünk olyan elemeket, amik az egyenlet mindkét oldalán csak egyszer szerepelnek, de különböző számú atommal. Egyenlítsük ki ezek számát megfelelő együtthatókkal.

Végül egyenlítsük ki azon elemek számát, amelyek egy oldalon többször is szerepelnek.

Példa:



A K és a Cl mindkét oldalon egyszer szerepel és azonos számban. A KCl-nek és a KClO_3 -nak így azonos együtthatója lesz. Az O is csak egyszer szerepel mindkét oldalon, de eltérő számú atommal. Hogy a számukat kiegyenlítsük, a KClO_3 elé 2 együtthatót írunk, az O_2 elé 3-at. Végül a KCl elé is 3-at írunk, hogy a K és Cl atomok száma is megegyezzen.



A következő fejezetben a kémiai reakciókat kísérő energiaváltozásokkal foglalkozunk.

3.2 Termokémia

A kémiai folyamatokat mindig hőváltozás kíséri. Erre az egyik közismert példa az égés folyamata, amit az emberiség már évezredek óta használ hőtermelésre. A szén, kőolajat vagy földgázt tehát nem az égési reakcióban keletkező termékekért tüzeljük el, hanem hő kinyerése céljából.

Mielőtt a kémiai reakciókat kísérő energiaváltozásokkal megismerkednénk, néhány ezzel kapcsolatos definíciót célszerű megismernünk.

3.2.1 Alapfogalmak

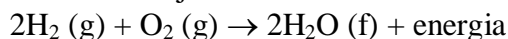
A világegyetem általunk vizsgált részét rendszernek nevezzük. A vegyész számára a rendszer többnyire azokat az anyagokat jelenti, amelyek kémiai és fizikai változásokban vesznek részt. Ez lehet például egy sósavat tartalmazó edény, amihez nátriumhidroxidot adva semlegesítési reakció játszódik le, vagy egy vizet tartalmazó edény, amibe konyhasót téve a só oldódása megy végbe. A világegyetem fennmaradó, a rendszeren kívüli részét környezetnek nevezzük. A környezettel való kölcsönhatás alapján háromféle rendszert különböztetünk meg. A nyitott rendszer a környezetével anyag és energia cserét folytat. Ilyen például egy meleg vízzel telt edény, amelyből a víz párolgása során vízgőz, anyag távozik, és lehülés közben hőt ad át a környezetének. Ha ezt a rendszert lefedjük, zárt rendszerhez jutunk, ahol már csak energia csere van a rendszer és környezete között. Az edényt teljesen hőszigetelve elszigetelt rendszert kapunk, a rendszer és környezete között sem anyag, sem energia átadás nem lehetséges.

Az energia, annak ellenére, hogy rengeteget beszélünk róla, nagyon elvont fogalom.

Rendszerint “munkavégző képességként” definiálják. Sokféle megjelenési formája van, (hőenergia - az atomok, vagy molekulák rendezetlen mozgásából származó energia, potenciális energia - a test helyzetéből származó energia, kinetikus energia - a test mozgásából származó energia, kémiai energia - az atomok molekulákká való kapcsolódása során a szerkezetükben tárolt energia stb.) ezek az energia fajták egymásba átalakulhatnak. A világegyetem összenergiája azonban változatlan. Ez az energia megmaradás törvényének egyik megfogalmazása, és egyben a termodinamika (a hő- és egyéb energiák egymásba való átalakulását vizsgáló tudomány) I. főtétele.

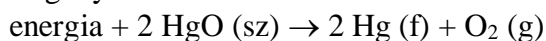
3.2.2 A kémiai reakciók energiaváltozásai

A kémiai reakciókat kísérő energiaváltozás legtöbbször hőelnyelés vagy hőfejlődés formájában jelentkezik. A következő közismert reakció lejátszódása tekintélyes energiamentiség felszabadulásával jár.



Tekintsük a H_2 , O_2 , és H_2O keverékét a rendszernek, és a világegyetem többi részét a környezetnek. Mivel energia nem tűnhet el, a reakcióban felszabaduló energia a környezetnek adódik át, így az felmelegszik. Az ilyen típusú folyamatok, amelyek a környezetüknek hőt adnak le, exoterm folyamatok.

Most vizsgáljuk meg a higanyoxid bomlását.



Ez egy ún. endoterm folyamat, a reakció lejátszódásához energiát kell közölni a rendszerrel. Ezt az energiát a környezetéből veszi fel a reakció elegy, így a környezet lehűl.

A kémiai reakciókat tehát a lejátszódásukkor bekövetkező hőelnyelés vagy hőfejlődés alapján endoterm és exoterm folyamatokra oszthatjuk.

3.2.3 Az entalpia

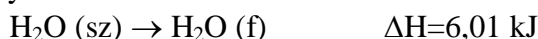
A természetben lejátszódó reakciók zöme állandó nyomáson (atmoszféra nyomáson) játszódik le. Ugyanígy a kémiai laboratóriumban nyitott lombikban, edényben lejátszódó reakciók is állandó nyomáson (≈ 1 atm) mennek végbe. Az állandó nyomáson végbemenő reakcióban elnyelődő vagy felszabaduló hő jellemzésére bevezettek egy termodinamikai mennyiséget, az entalpiát, amely az anyag hőtartalmát jellemzi. Az entalpia jele H . A kémiai reakciókban állandó nyomáson felszabaduló/elnyelődő hő a rendszer entalpiaváltozásával (ΔH) egyenlő. A kémiai reakciók entalpiaváltozása a termékek és a kiindulási anyagok entalpiájának különbsége:

$$\Delta H = H(\text{termékek}) - H(\text{kiindulási anyagok})$$

Endoterm reakciók esetén $\Delta H > 0$, mert a végtermékek entalpiája nagyobb, mint a kiindulási anyagoké. A rendszer energiát nyelt el a környezetéből.

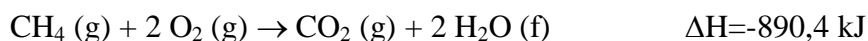
Exoterm reakcióknál, ahol energia adódik le a környezetnek, az entalpiaváltozás negatív ($\Delta H < 0$). Ebből kitűnik, hogy az energiaváltozást mindig a rendszer szempontjából tekintjük.

0°C -on és 1 atm nyomáson a jég elolvad. 1 mol jég elolvadásakor 6,01 kJ energiát nyel el ilyen körülmények között.



Abból, hogy $\Delta H > 0$, látszik, hogy a jég olvadása endoterm folyamat, amit tapasztalatból is tudunk, hiszen ha egy jégdarabot fogunk a markunkba, az erősen lehűti tenyerünket (energiát von el) miközben elolvad.

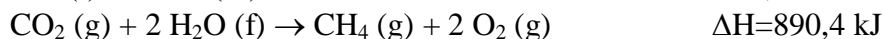
Másik példaként tekintsük 1 mol metán égését.



Ebben a reakcióban $\Delta H < 0$, tehát a reakció exoterm.

A fenti egyenletek nemcsak a reakciók tömegviszonyait fejezik ki, hanem a reakciók entalpiaváltozását is. Ezeket az egyenleteket termokémiai egyenleteknek nevezzük. A termokémiai egyenletekből a következő információkat nyerhetjük.

- A sztöchiometriai együtthatók a résztvevő anyagok mólszámát fejezik ki. Pl. a jég olvadását leíró egyenlet a következőképpen értelmezhető. Ha 0°C -on 1 mol jégből 1 mol víz képződik, az entalpiaváltozás 6,01 kJ. A metán égésekor ha 1 mol metán 2 mol oxigénnel reagál, 1 mol gáz halmazállapotú széndioxid és 2 mol folyékony halmazállapotú víz keletkezik, és az entalpiaváltozás -890,4 kJ.
- Ha a termokémiai egyenletet megfordítjuk, megcseréljük a kiindulási anyagokat és a termékeket. ΔH nagysága ugyanakkora marad, de az előjele megfordul. Így pl. megfordítva a jég olvadását és a metán égését,



ami eddig endoterm folyamat volt, exoterm lett és fordítva.

- A reakció entalpiaváltozása függ a reagáló anyagok mennyiségétől. Így ha a termokémiai egyenlet mindkét oldalát n -nel beszorozzuk, ΔH is n -szeres lesz.

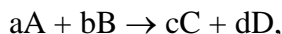


- Ha termokémiai egyenletet írunk fel, mindig meg kell adnunk a reagáló anyagok és a termékek halmazállapotát, mivel ez befolyásolja az entalpiaváltozást. A metán égésének példájában nem mindegy, hogy a víz folyadék, vagy gőz állapotban keletkezik. Ha a vízgőz keletkezne, az entalpia változás -890,4 kJ helyett csak -802,4 kJ lenne. A különbség, 88,0 kJ szükséges ahhoz, hogy 2 mol víz gőzzé alakuljon, a folyamatban felszabaduló hő tehát ennyivel kisebb.
- Az anyagok entalpiája a hőmérséklettel is változik (nemcsak halmazállapot változáskor). Növekvő hőmérséklettel nő az entalpia. Így a kémiai reakciók entalpiaváltozása a hőmérséklettől is függ. Legtöbb esetben az entalpiaváltozást 25°C -ra adják meg. Úgy tűnhet, hogy ez a szokás gondot okoz olyan reakciók esetén, ahol sok hő fejlődik és a reakció magas hőmérsékleten játszódik le. A probléma azonban egyszerűen áthidalható, ha az entalpiaváltozást úgy számítjuk, mintha 25°C -os kiindulási anyagok alakulnának át 25°C -os végtermékekké, és ha a valóságban magasabb (vagy alacsonyabb) hőmérsékletű termékek keletkeztek, akkor a 25°C -ra való lehűtésükkor felszabaduló (vagy felmelegítésükkor elnyelődő) hőt hozzáadjuk a kapott értékhez.

3.2.4 Képződéshő és reakcióhő

A kémiai reakció entalpiaváltozása egyrészt kísérletileg mérhető, másrészt a kiindulási anyagok és termékek entalpiájából számítható. Sajnos nincs mód egy anyag entalpiájának abszolút meghatározására. Az entalpia csak egy referenciaponthoz képest adható meg, amit tetszőlegesen választhatunk. Ez az eljárás hasonlít ahhoz, amikor a térképészek a domborzatok magasságát egy referenciaponthoz, a tengerszinthez képest adják meg, ezt tekintve nulla pontnak. A vegyészek az entalpia meghatározás referenciapontjának az elemeket veszik. Az elemek entalpiáját nullának tekintik. Ha egy elemnek többféle módosulata van, akkor a legstabilabb módosulat entalpiáját tekintik nullának. Egy vegyület képződési entalpiáját, vagy más szóval képződéshőjét (ΔH_k) annak a reakciónak az entalpiaváltozásából kapjuk meg, amikor a vegyület állandó nyomáson elemeiből képződik. Mivel ez az érték változhat a nyomástól és a hőmérséklettől függően, célszerű definiálni a standard képződési entalpiát (ΔH_k°), amikor is a képződési reakcióban résztvevő anyagok standard

állapotban (25°C, 1 atm) vannak. A ΔH_k° értékek ismeretében további kísérletek nélkül kiszámíthatjuk a reakciók entalpiaváltozását. Az alábbi általánosan felírt reakció esetében



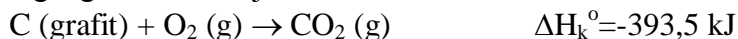
ahol a,b,c és d az A, B, C és D anyagok sztöchiometriai együtthatója, a reakció standard entalpiaváltozása

$$\Delta H_{rk}^\circ = [c \Delta H_k^\circ(C) + d \Delta H_k^\circ(D)] - [a \Delta H_k^\circ(A) + b \Delta H_k^\circ(B)],$$

vagy egyszerűbben

$$\Delta H_{rk}^\circ = \sum n \Delta H_k^\circ(\text{termékek}) - \sum m \Delta H_k^\circ(\text{kiindulási anyagok})$$

Felmerül a kérdés, hogy a standard képződési entalpiák hogyan határozhatók meg. Azoknak a vegyületeknek az esetében, amelyek könnyen előállíthatók elemeiből kísérleti úton határozzák meg a ΔH_k° értékeket. Például a széndioxid standard képződési entalpiáját megkapjuk, ha reagáltatjuk a grafitot (a szén legstabilabb módosulatát) oxigéngázzal és mérjük a reakció során felszabaduló hőt.



A fenti reakció standard entalpiaváltozása

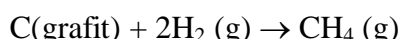
$$\Delta H_{rk}^\circ = (1 \text{ mol}) \Delta H_k^\circ(CO_2, g) - [1 \text{ mol } \Delta H_k^\circ(C, \text{grafit}) + 1 \text{ mol } \Delta H_k^\circ(O_2, g)] = -393,5 \text{ kJ.}$$

Mivel a C és O_2 standard képződési entalpiája 0,

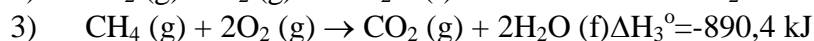
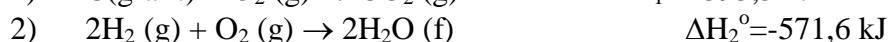
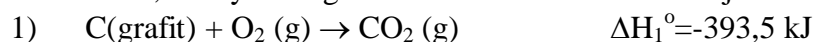
$$\Delta H_k^\circ(CO_2, g) = -393,5 \text{ kJ.}$$

Van sok olyan vegyület is, melyek nem szintetizálhatók meg könnyen elemeiből. Ilyen eset fordulhat elő, ha az elemekből való képződés nem, vagy csak nagyon lassan megy végbe, vagy a reakcióban egyszerre többféle termék keletkezik. Ilyen esetekben a vegyület standard képződési entalpiáját kerülő úton, ismert reakcióhőkből számítással határozzuk meg. Ehhez segítséget nyújt Hess törvénye, amely kimondja, hogy ha egy reakcióban a kiindulási anyagok végtermékké alakulnak, a reakcióhő nem függ attól, hogy az átalakulás egy, vagy több lépésben megy-e végbe. Hess törvényének alkalmazására már láttunk példát az 1.4.2.1. fejezetben, az ionos vegyületek rácsenergiájának számításakor. Nézzünk meg itt egy másik példát, határozzuk meg a Hess törvény segítségével a metán standard képződéshőjét.

Definíció szerint a metán elemeiből való képződésének reakcióhőjéből tudnánk ezt az értéket meghatározni:



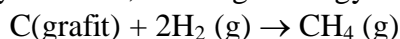
Ez a reakció azonban nem megy végbe, ezért válasszunk egy másik több lépésből álló reakciósort, amely összegezve a kívánt fenti reakciót adja



A 3) egyenletet meg kell fordítanunk, hogy a metán a képződött termékek között szerepeljen.



Összegezve az 1), 2), 4) egyenleteket, mint algebrai egyenleteket, éppen a kívánt



egyenletet kapjuk. Az entalpiaváltozások is összeadódnak, $\Delta H_k^\circ(CH_4) = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_4^\circ = -393,5 \text{ kJ} - 571,6 \text{ kJ} - 571,6 \text{ kJ} = -74,7 \text{ kJ}$

Ha a Hess törvényt akarjuk alkalmazni vegyületek standard képződéshőjének kiszámítására, akkor úgy kell termokémiai egyenletek sorozatát felírni, hogy azokat összeadva az elemekből való képződési reakció kiindulási anyagain és a terméken kívül minden más anyag kiessen. Ehhez szükség lehet egyes egyenletek megfelelő számmal való szorzására is.

3.2.5 Az oldódáshő

Mint már eddig is láttuk, entalpiaváltozás nemcsak a kémiai reakciókat kíséri, hanem sok fizikai folyamatot is, mint pl. a fázisátalakulás, vagy az oldódás.

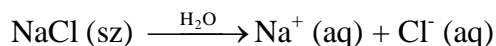
Most szerzett ismereteink alapján már kvantitatívan meg tudjuk magyarázni az oldódásnál lejátszódó hőeffektusokat.

Adott mennyiségű anyag adott mennyiségű oldószerben való oldásakor felszabaduló vagy elnyelődő hő oldódáshőnek (vagy oldódási entalpiának) nevezzük és ΔH_{old} -al jelöljük. Ez az oldat és az kiindulási anyagok (oldandó anyag és oldószer) entalpiájának különbsége.

$$\Delta H_{\text{old}} = H_{\text{oldat}} - H_{\text{komponensek}}$$

Sem H_{oldat} sem $H_{\text{komponensek}}$ nem mérhető mennyiségek, de a különbségük könnyen meghatározható kísérletileg. Ha $\Delta H_{\text{old}} > 0$, az oldódási folyamat endoterm, ha $\Delta H_{\text{old}} < 0$, akkor exoterm.

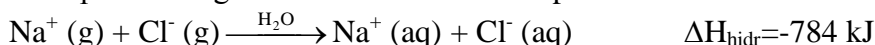
Az oldódáshő Hess törvényének alkalmazásával ki is számítható. Nézzük a NaCl oldódását. Amikor szilárd NaCl-ot oldunk vízben, a NaCl szabályos háromdimenziós rács szerkezete szétesik ionokra. A különálló Cl^- és Na^+ ionok köré víz molekulák rendeződnek, ez a folyamat a hidratáció. Az ionok körüli vízmolekulák, a hidratburok elektromos szigetelőként viselkedik, lecsökkentve a pozitív Na^+ ionok és a negatív Cl^- ionok közti elektrosztatikus vonzást.



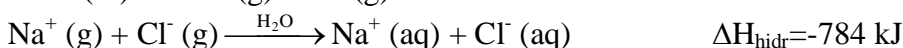
Ez a folyamat bonyolult kölcsönhatásokat takar az oldószer és az oldott anyag között. Termokémiai szempontból azonban egyszerűsítve modellezhetjük úgy a folyamatot, mintha az két lépésben zajlana le. Elsőként a szilárd NaCl gázfázisú ionokra esik szét. Ehhez energiát kell befektetnünk, ahogy a 1.4.2. fejezetben láttuk az ionos vegyületek rácsenergiájának tárgyalásakor.



A következő lépésben a "gáz" Na^+ és Cl^- ionok belépve a vízbe hidratálódnak.



E folyamathoz kapcsolódó energiaváltozás a hidratációs energia, amely mindig negatív. A két lépést összeadva éppen az oldódási folyamathoz jutunk



Hess törvénye alapján az oldódáshő a rácsenergia és a hidratációs energia összege $\Delta H_{\text{old}} = 4 \text{ kJ}$. A NaCl oldódása endoterm folyamat, ha 1 mol NaCl-ot vízben oldunk, 4 kJ hő nyelődik el, amit abból is észreveszünk, hogy az oldat lehül.

3.3 Entrópia és szabadentalpia

A kémiai reakciókkal kapcsolatban a következő lépések merülnek fel.

- Hogyan jósolhatjuk meg, hogy egy reakció végbemegy-e, vagy sem?
- Ha egy reakció megindul, milyen mértékben történik átalakulás?
- Milyen sebességgel zajlik le a reakció?

Az első kérdésre a választ a termodinamika segítségével kaphatjuk meg a most következő fejezetben. A második kérdést a kémiai egyensúlyok vizsgálatával dönthetjük el, az utolsóra pedig a reakciókinetika tanulmányozása ad választ. Az utóbbi két kérdés az ezután következő fejezetek témája.

3.3.1 Spontán folyamatok és az entrópia

3.3.1.1 Spontán folyamatok

A termodinamika tanulmányozásának egyik fő célja a vegyész számára annak megjósolása, hogy egy adott reakció végbemegy-e adott hőmérsékleten, nyomáson és koncentrációviszonyok között. Az adott körülmények között önmagától végbemenő reakciót spontán reakciónak nevezzük. A következő fizikai és kémiai folyamatok spontán folyamatok.

- Az alma a fáról mindig lefelé esik, sohasem fölfelé.
- Egy pohár cukor önmagától feloldódik a kávéban, de sohasem válik ki ismét eredeti formájában spontán módon.
- A meleg önmagától mindig a melegebb test felől a hidegebb felé áramlik.
- Ha egy üveggömböt megtöltünk valamilyen gázzal és azt egy csapon keresztül összekötjük egy másik levákuumozott üveggömbbel, a gáz kitágul és egyenletesen kitölti mindkét üveggömböt. Magától viszont soha nem fog visszaáramlani az eredeti edényébe.
- Egy darab fém nátrium hevesen reagál a vízzel, nátriumhidroxidot és hidrogén gázt fejlesztve, a NaOH viszont nem reagál a hidrogénnel Na és H₂O képződése közben.

Mi az a termodinamikai mennyiség, amely megmutatja, hogy egy folyamat spontán lejátszódik-e, vagy sem.

Első pillantásra talán azt gondolhatjuk, hogy ha egy reakció során csökken a rendszer energiája, akkor az spontán végbemegy, ha nő az energiája akkor nem. Ennek ellentmond az, hogy sok olyan spontán reakció létezik, melynek energia (entalpia) változása pozitív. Ilyen pl. a NaCl oldódása, mely endoterm folyamat, mégis önmagától könnyen végbemegy.

Egy másik termodinamikai mennyiség az ami segít a folyamatok irányát megjósolni, és ez az entrópia. Azt mutatja meg, hogy a rendszerben az atomok, molekulák, vagy ionok mennyire rendezetten helyezkednek el.

3.3.1.2 Az entrópia

Az entrópia a rendszer rendezetlenségének mértéke. Jele: S. Az entrópia összefügg az adott állapot valószínűségével. Végezzük el a következő gondolat kísérletet.

Vegyük a gázzal töltött üveggömb példáját. Legyen először egy darab gázmolekulánk benne. Ha összekötjük az üveggömböt a másik üres edénnyel, a gázmolekula vagy az egyik, vagy a másik üveggömbben fog elhelyezkedni. Annak valószínűsége, hogy a molekula az eredeti gömbben marad $\frac{1}{2}$. Két molekula esetén ez a valószínűség már csak $\frac{1}{4}$. Ha N darab molekulánk van akkor annak az esélye, hogy minden molekula ugyanabban a gömbben marad $(\frac{1}{2}) \cdot (\frac{1}{2}) \cdot (\frac{1}{2}) \cdot \dots \cdot (\frac{1}{2}) = (\frac{1}{2})^N$, ami ha N nagyon nagy, végtelenül kicsi szám. Tehát annak a rendezett állapotnak a valószínűsége, hogy két összekapcsolt üveggömb esetén minden molekula ugyanabban a gömbben helyezkedik el, nagyon kicsi. Ehhez az állapothoz kis entrópia tartozik. A rendezetlen állapotnak, ami nagyon sokféleképpen létrejöhet, nagy a valószínűsége, ezért nagy az entrópiája.

Belátható, hogy a szilárd halmazállapot rendezettebb, mint a folyadék halmazállapot és mindkettő sokkal rendezettebb, mint a gáz állapot. Az entrópia arányos az anyagmennyiséggel. Adott anyagmennyiség esetén:

$$S_{sz} < S_f < S_g$$

Emellett a hőmérséklet növekedésével, ahogy gyorsul a molekulák rendezetlen mozgása, nő az entrópia is.

A tökéletes kristály entrópiája abszolút 0 fokon 0. Ez az állítás a termodinamika III. főtétele. Ha a kristályban rácshibák vannak, akkor már nem teljesen rendezett a szerkezete, és az entrópiája sem nulla. A III. főtételeből egy nagyon fontos tény következik, az hogy az anyagok entrópiája az energiával és entalpiával ellentétben abszolút módon meghatározható.

3.3.2 A termodinamika II. főtétele

A termodinamika II. főtétele kimondja, hogy a világegyetem entrópiája spontán folyamatok során nő, egyensúlyban levő folyamatoknál nem változik. Mivel a világegyetem entrópia változása a rendszer és környezetének entrópia változásából tevődik össze, a II. főtétele a következőképpen fejezhető ki.

Spontán folyamat: $\Delta S_{\text{univerzum}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0$

Egyensúlyi folyamat: $\Delta S_{\text{univerzum}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} = 0$

Ebből is látszik, hogy a törvény nem tesz külön megkötést a rendszer és a környezet entrópiájának megváltozására csak a kettő összegére. Vizsgáljuk meg most külön-külön ezeket.

3.3.2.1 A rendszer entrópia változása

A standard entalpiához hasonlóan, definiálhatjuk egy anyag standard entrópiáját (S°), amikor az anyag standard állapotban (25°C , 1atm) van.

A reakció során bekövetkező entrópia változás felírható az entalpia változáshoz hasonlóan:

$$\Delta S^\circ_{\text{rk}} = \sum n \cdot S^\circ(\text{termékek}) - \sum m \cdot S^\circ(\text{kiindulási anyagok})$$

Az anyagok standard entrópiája kísérletileg meghatározható.

A reakciókban bekövetkező entrópia változással kapcsolatban általánosan megállapítható, hogy ha egy folyamatban több gázmolekula képződik, mint amennyi elfogy, akkor $\Delta S^\circ_{\text{rk}} > 0$, és fordítva.

Ha egy folyamatban nem szerepel gáz, vagy nem változik a gázmolekulák száma, a $\Delta S^\circ_{\text{rk}}$ lehet pozitív is, negatív is, de mindenképpen kis érték az előző esethez képest.

3.3.2.2 A környezet entrópiaváltozása

Ha a rendszerben exoterm folyamat játszódik le, a környezete felmelegszik. Endoterm folyamat során a rendszer környezete lehül. A felmelegedés entrópia növekedést, a lehülés entrópia csökkenést jelent. A környezet entrópia változása arányos a rendszer entalpia változásával, de fordított előjellel. Az entrópia változás arányos a hőmérséklettel is. Ha a környezet magas hőmérsékleten van, az exoterm folyamat által termelt hő csak kis mértékben növeli az entrópiáját, míg ha a környezet alacsony hőmérsékleten van, akkor a rendszer által leadott hő drasztikusan növeli az entrópiát. A következő összefüggés érvényes tehát:

$$\Delta S_{\text{környezet}} = \frac{-\Delta H_{\text{rendszer}}}{T}$$

Ez alapján, és az előző fejezetben a rendszerre felírt összefüggés alapján megállapítható a világegyetem entrópia változása, és így módon az is, hogy a reakció spontán végbemegy-e, vagy sem.

Nagyon fontos megjegyezni azonban a következőt. Az, hogy egy reakció spontán folyamat, még nem jelenti azt, hogy észrevehető sebességgel végbe is megy. Erre a kérdésre a reakciókinetika ad majd választ.

3.3.3 A Gibbs-féle szabadentalpia

A $\Delta S^{\circ}_{\text{univerzum}}$ kiszámításához ismernünk kell mind a rendszer, mind a környezet entrópia változását. Mivel a környezet entrópia változásának meghatározása rendszerint bonyolult (nincs ugyanolyan hőmérsékleten az egész környezet), egy másik termodinamikai mennyiséget használunk a reakció spontaneitásának vizsgálatára, amely csak a rendszerre jellemző paramétereket tartalmazza.

Spontán reakciókra: $\Delta S_{\text{univerzum}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} > 0$

A környezet entrópia változását behelyettesítve a képletbe:

$$\Delta S_{\text{univerzum}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \frac{-\Delta H_{\text{rendszer}}}{T} > 0$$

Mindkét oldalt T-vel beszorozva,

$$T\Delta S_{\text{univerzum}} = T\Delta S_{\text{rendszer}} - \Delta H_{\text{rendszer}} > 0$$

majd -1-gyel szorozva az egyenlet mindkét oldalát,

$$-T\Delta S_{\text{univerzum}} = \Delta H_{\text{rendszer}} - T\Delta S_{\text{rendszer}} < 0$$

Így olyan kifejezéshez jutunk, ahol a kritériumban csak a rendszer tulajdonságai szerepelnek.

Bevezetünk egy új termodinamikai függvényt a Gibbs-féle szabadentalpiát (G).

Ennek változása, ΔG nem más, mint $-T\Delta S_{\text{univerzum}}$.

$$\Delta G = \Delta H_{\text{rendszer}} - T\Delta S_{\text{rendszer}}$$

A rendszer szabadentalpia változását vizsgálva tehát megállapíthatjuk a reakció spontaneitását.

Spontán reakció: $\Delta G < 0$

Nem spontán reakció. A reakció a fordított irányban spontán: $\Delta G > 0$

A rendszer egyensúlyban van: $\Delta G = 0$

A "szabad" kifejezés a szabadentalpia szóban a rendszer felhasználható, munkavégzésre fordítható energiáját jelenti.

A már ismert módon, a szabadentalpia esetén is definiálhatjuk a standard körülmények között mért szabadentalpia változást. A reakció standard szabadentalpia változása a termékek és a kiindulási anyagok képződési szabadentalpiájából számítható.

$$\Delta G_{\text{rk}}^{\circ} = \sum n \Delta G_{\text{k}}^{\circ}(\text{termékek}) - \sum m \Delta G_{\text{k}}^{\circ}(\text{kiindulási anyagok})$$

A standard képződési szabadentalpia az a szabadentalpia változás, ami 1 mol standard állapotú vegyület ugyancsak standard állapotú elemeiből való képződésekor következik be. A szabadentalpia sem határozható meg abszolút módon. A viszonyítási pont itt is az elemek. Megállapodás szerint az elemek standard képződési szabadentalpiáját nullának vesszük.

Az alábbi táblázatban az anyag különböző formáinak standard állapotait összegeztük.

11. táblázat

anyag megjelenési formája	standard állapot
gáz	1 atm nyomás
folyadék	tiszta folyadék
szilárd	tiszta szilárd anyag
elem (a legstabilabb módosulat 25°C-on)	$\Delta G_{\text{k}}^{\circ} = 0$
oldat	1 mol/dm ³ koncentráció

A szabadentalpia, definíciójából következően, függ a hőmérséklettől. Így egy reakció spontaneitása függ attól is, hogy milyen hőmérsékleten játszódik le. Elképzelhető, hogy alacsony hőmérsékleten spontán lejátszódó reakció a hőmérsékletet emelve már nem játszódik le önmagától, de a fordítottja is. Ez az adott reakció aktuális ΔS és ΔH értékeitől függ.

3.4 A kémiai egyensúly

3.4.1 Az egyensúlyi állandó

Nagyon kevés kémiai reakció megy végbe csak egy irányban. A legtöbb reakció megfordítható, azaz reverzibilis. Példaként tekintsük a nitrogéndioxid és dinitrogén tetroxid egymásba való átalakulását.



A reakció könnyen nyomon követhető, mert a NO_2 barna színű gáz, a N_2O_4 pedig színtelen. Induljunk ki a színtelen N_2O_4 -ból. Már a reakció első pillanatában megjelenik a NO_2 barna színe és ahogy halad előre a reakció, egyre sötétedik, majd nem változik tovább, a két anyag koncentrációja állandósul. A rendszer egyensúlyba jut, makroszkopikusan nem megy tovább a reakció. Amint a reakció beindul és keletkezik NO_2 , rögtön megindul a visszafelé irányuló reakció is. Egyensúlyban időegység alatt ugyanannyi NO_2 keletkezik, mint amennyi N_2O_4 elbomlik, tehát mikroszkopikus szinten tovább folytatódik az oda-vissza alakulás. Az egyensúly dinamikus egyensúly.

Ha tiszta N_2O_4 -ból, vagy a két gáz keverékéből indulunk ki, ugyanezt a jelenséget tapasztaljuk. Egy idő után egyensúly áll be, a koncentrációk nem változnak tovább. A reagáló anyagok hőmérsékletétől és a gázok kiindulási koncentrációjától függően az egyensúlyi koncentrációk azonban mások és mások lesznek. Felírható azonban rájuk egy hányados, amely a kiindulási koncentrációktól függetlenül mindig ugyanaz (a hőmérséklettel viszont változik).

$$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = \text{konstans}$$

A szögletes zárójelbe tett képletek az adott anyag egyensúlyi koncentrációját szimbolizálják. A felírt hányados az egyensúlyi állandó, amit K -val jelölünk. Az összefüggés azt a fontos tényt fejezi ki, hogy az egyensúlyi koncentrációk nem függetlenek egymástól.

A többi reverzibilis kémiai reakcióra is általánosíthatjuk a fenti megfontolásokat.



ahol a , b , c és d az A , B , C és D anyagok sztöchiometriai együtthatói. Adott hőmérsékleten a reakció egyensúlyi állandója:

$$K = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Az egyensúlyi állandó egy hányados tehát, melynek számlálójában a termékek egyensúlyi koncentrációi vannak a megfelelő sztöchiometriai együttható hatványára emelve, a nevezőben pedig a kiindulási anyagoké.

A "kiindulási anyagok" és a "termékek" megnevezés zavaró lehet, mivel a jobbra menő reakció kiindulási anyagai a balra menő reakció termékei, ezért megállapodás szerint, az egyenlet bal oldalán álló anyagokat kiindulási anyagoknak hívjuk, a jobb oldalon állókat pedig termékeknek.

3.4.1.1 Az egyensúlyi állandó felírása

Fontos megjegyezni, hogy

- ha a reakció egyenletet a fordított irányban írjuk fel, a kiindulási anyagok és a termékek szerepe megcserélődik, tehát az egyensúlyi állandó az eredetinek reciproka lesz.

Például $A=B$ esetén az egyensúlyi állandó $K=24$
 $B=A$ esetén $K'=1/24$

ha a sztöchiometriai egyenletet megszorozzuk egy n konstanssal, az egyensúlyi állandó az eredeti n -edik hatványa lesz.

Például $A=B$ esetén az egyensúlyi állandó $K=24$
 $2A=2B$ esetén $K=(24)^2=576$

Ha egy egyensúlyi reakció termékei egy másik egyensúlyi reakcióban is részt vesznek, többszörös egyensúlyról beszélünk. Ilyen esetben a következőképpen írhatjuk fel a teljes folyamat egyensúlyi állandóját.

Tekintsük az alábbi két reakciólépést.



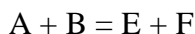
Ha mindkét reakció egyensúlyba jutott, felírhatjuk mindkét folyamat egyensúlyi állandóját:

$$K_1 = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

és

$$K_2 = \frac{[E][F]}{[C][D]}$$

A teljes reakció a két lépés összege:



Ennek egyensúlyi állandója, $K = \frac{[E][F]}{[A][B]}$, megegyezik a két részlépés egyensúlyi állandójának szorzatával:

$$K_1 K_2 = \frac{[C][D]}{[A][B]} \cdot \frac{[E][F]}{[C][D]} = K$$

Ez az összefüggés több reakciólépés esetén is igaz.

Mivel az egyensúlyi reakcióban résztvevő anyagok koncentrációja többféle mértékegységben is felírható, és mivel a reagáló anyagok nem mindig vannak ugyanabban a fázisban, ugyanarra a reakcióra többféleképpen felírhatjuk a reakcióállandót. Tekintsük először a homogén egyensúlyokat, amikor a reagáló anyagok azonos fázisban vannak.

A N_2O_4 gázfázisú bomlására az egyensúlyi állandót felírhatjuk a komponensek mol/dm^3 -ben kifejezett koncentrációival.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

A K_c a mol/dm^3 koncentrációkkal kifejezett egyensúlyi állandó

Gázfázisú reakcióról lévén szó a koncentrációkat kifejezhetjük a komponensek parciális nyomásával is.

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

A K_p a parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandó.

K_c és K_p között a kapcsolat könnyen levezethető. Az ideális gáztörvény alapján az i

anyag parciális nyomása: $p_i = \frac{n_i}{V} RT$. Ebben a kifejezésben $\frac{n_i}{V}$ az i anyag mol/dm³-ben kifejezett koncentrációja, tehát $p_i = c_i RT$.

Az $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$ általános gázfázisú reakcióra felírva a parciális nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandót:

$$K_p = \frac{p_B^b}{p_A^a} = \frac{c_B^b \cdot (RT)^b}{c_A^a \cdot (RT)^a} = K_c \cdot (RT)^{b-a}$$

Ha a reakcióban nem változik a gázok móljainak száma, ($a=b$) $K_p=K_c$.

Heterogén egyensúlyban a kiindulási anyagok és a termékek nem azonos fázisban vannak. Ha kalcium karbonátot (mészkövet) hevítünk, a következő egyensúlyra vezető folyamat játszódik le.



A mészkö és a kalcium oxid szilárd halmazállapotban vannak, a széndioxid pedig gáz. A reakció egyensúlyi állandója:

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Hogyan fejezzük ki a két szilárd anyag, a CaCO_3 és a CaO koncentrációját? Mivel mindkettő tiszta szilárd anyag, a moláris koncentrációjuk (azaz a térfogategységben lévő mólok száma) nem függ a mennyiségüktől, így a reakció során végig állandónak vehető. Mivel $[\text{CaCO}_3]$ és $[\text{CaO}]$ konstansok, beolvaszthatók az egyensúlyi állandóba. Az új egyensúlyi állandó tehát:

$$K_c' = K_c \cdot \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

Ha a heterogén fázisú reakcióban tiszta folyadék szerepel, annak koncentrációja is állandó, így az egyensúlyi állandóba beolvasztható.

3.4.1.2 Egyensúlyi koncentrációk számítása

Az egyensúlyi állandó ismeretében előre megjósolhatjuk egy reakcióban az anyagok végső koncentrációját. Nézzünk erre egy példát.

Az $A \rightleftharpoons B$ reakció egyensúlyi állandó $K=24$. Kiinduláskor csak A anyag van jelen, ennek kezdeti koncentrációja $C_A(t=0)=0,85$ mol/dm³. Írjuk fel táblázatosan A és B anyag kezdeti és végső koncentrációját, valamint a koncentrációváltozást.

	A	B
t=0	0,85	0
változás	-X	X
egyensúly	0,85-X	X

Írjuk fel az egyensúlyi állandót.

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{X}{0,85 - X} = 24$$

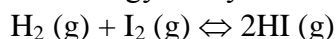
ebből $X=0,816$

Tehát az egyensúlyban $[A]=0,85-0,816=0,034 \text{ mol/dm}^3$
 $[B]=0,816 \text{ mol/dm}^3$

3.4.1.3 A reakció irányának jóslása

Az egyensúlyi állandó ismerete nemcsak az egyensúlyi koncentrációk kiszámítására ad módot, hanem segítségével adott összetételű reakcióelegy esetén megjósolhatjuk, hogy milyen irányba fog menni a reakció.

A hidrogénjodid képződése elemeiből egyensúlyra vezető folyamat.



A reakció egyensúlyi állandója 430°C -on 54,3. Tegyük fel, hogy egy 1 dm^3 -es edénybe bemérünk $0,243 \text{ mol H}_2$ -t, $0,146 \text{ mol I}_2$ -ot és $1,98 \text{ mol HI}$ -ot 430°C -on. Kérdés, hogy merre indul el a reakció. Helyettesítsük be a kezdeti koncentrációkat az egyensúlyi állandó képletébe:

$$\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} = \frac{(1,98)^2}{(0,243)(0,146)} = 111$$

Mivel a hányados nagyobb, mint az egyensúlyi állandó, a rendszer nincs egyensúlyban. A HI egy része el fog bomlani H_2 -né és I_2 -dá (csökkentve a hányados értékét). A reakció tehát balról jobbra megy, amíg be nem áll az egyensúly. A kezdeti koncentrációkból képzett hányados a reakció hányados (Q_c). Ahhoz, hogy a reakció irányát megjósoljuk K_c és Q_c értékét kell összehasonlítani. A három lehetséges eset a következő.

$K_c > Q_c$: A termékek és a kiindulási anyagok aránya túl nagy az egyensúlyihoz képest. A reakció jobbról balra megy végbe, a termékek alakulnak vissza.

$K_c = Q_c$: A kezdeti koncentrációk megegyeznek az egyensúlyi koncentrációkkal. A rendszer egyensúlyban van, nem történik makroszkopikus átalakulás.

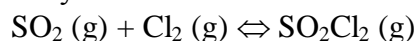
$K_c < Q_c$: A termékek és a kiindulási anyagok aránya túl kicsi az egyensúlyihoz képest. A reakció balról jobbra megy végbe, a kiindulási anyagok alakulnak terméké.

3.4.2 *A kémiai egyensúlyt befolyásoló tényezők*

A kémiai egyensúly rendszerint nagyon könnyen megbomlik. A kísérleti körülmények megváltozása eltolhatja az egyensúlyt több, vagy kevesebb termék keletkezésének irányába. A Le Chatelier elv segít nekünk megjósolni, hogy a koncentráció, nyomás, hőmérséklet vagy térfogat változás hogyan befolyásolja az egyensúlyt. Az elv kimondja, hogy ha az egyensúlyban levő rendszert külső behatás éri, az igyekszik a hatást csökkenteni. Vizsgáljuk, meg hogyan alkalmazható a Le Chatelier elv a reakció egyensúlyok eltolódásának jóslására, ha a reakció körülményeket változtatjuk.

3.4.2.1 A koncentráció változás hatása

A következő rendszer egyensúlyban van.



Mi történik ha SO_2 -t vagy Cl_2 -t adunk az elegyhez? A hatás, ami a rendszert éri a SO_2 vagy Cl_2 koncentrációjának növekedése. Hogy csökkenjen a hatás, vagyis hogy a rendszerben csökkenjen a SO_2 vagy a Cl_2 koncentrációja, a SO_2 a Cl_2 -ral fog reagálni

és átalakul SO_2Cl_2 -dá. Ezáltal az egyensúly jobbra tolódik.

Most tegyük fel, hogy SO_2Cl_2 -t adunk a rendszerhez. A rendszer a SO_2Cl_2 koncentrációjának növekedését úgy tudja ellensúlyozni, hogy a SO_2Cl_2 elbomlik SO_2 -dá és Cl_2 -rá. Az egyensúly balra tolódik.

A kísérlet azt mutatja, hogy az egyensúlyban levő rendszerben a termékek koncentrációjának növelése balra tolja el az egyensúlyt, a termékek koncentrációjának csökkentése pedig jobbra.

3.4.2.2 A térfogat és nyomás változás hatása

A nyomás változás rendszerint nem befolyásolja a kondenzált fázisban (szilárd, folyadék, vagy oldat) végbemenő reakciókat, ellenben a gázfázisban lejátszódó reakciókra jelentős hatással van, ahogy azt a következő példa mutatja.

Tegyük fel, hogy a



reakció egyensúlyba jutott, és a gázok egy dugattyúval ellátott edényben vannak. Mi történik, ha a dugattyút beljebb nyomjuk, és növeljük a gázok nyomását, közben a hőmérséklet nem változik? A gázok térfogata csökken, és mind az N_2O_4 , mind az NO_2 koncentrációja (n/V) nőni fog, mégpedig azonos arányban. Az egyensúlyi állandó képletébe helyettesítve a koncentrációkat,

$$Q_c = \frac{(\text{NO}_2)^2}{(\text{N}_2\text{O}_4)}$$

látható, hogy a számláló jobban nő, mint a nevező, mivel ott a koncentráció négyzete szerepel, a rendszer nincs többé egyensúlyban. Mivel ily módon $Q_c > K_c$, a reakció balra tolódik el, mindaddig, míg Q_c egyenlő nem lesz K_c -vel.

Megfordítva, ha a dugattyút kifelé húzva, csökkentjük a nyomást és növeljük a térfogatot, $Q_c < K_c$, és a reakció jobbra tolódik el.

Általánosan megállapíthatjuk, hogy a nyomás növekedése (a térfogat csökkenése) abba az irányba tolja el a reakciót, amelyben a gázok össz mólszáma csökken. A rendszer igyekszik csökkenteni a nyomást. A nyomás csökkenése (a térfogat növekedése) viszont annak a reakció irányának kedvez, ahol nő a gázok össz mólszáma. Ha a reakcióban a gázok mólszáma nem változik, a nyomás változás nem befolyásolja az egyensúlyt.

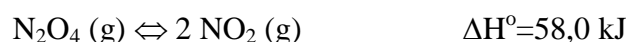
Fontos megjegyezni azonban, hogy van olyan eset is, amikor a rendszer nyomása anélkül változik, hogy a térfogat is változna. Előfordulhat ez, ha a rendszer össznyomását úgy növeljük, hogy állandó térfogaton inert (a reakcióban részt nem vevő) gázt adunk hozzá. Például héliumot adva a fenti példában szereplő gázelegyhez, a gáz keverék össznyomása megnő, és mind az NO_2 , mind a N_2O_4 móltörtje lecsökken.

Egyik gáz mol/dm^3 -ben kifejezett koncentrációja sem változik azonban, mert nem változik sem a mólszámuk, sem az edény térfogata. Így tehát az inert gáz hozzáadása nem zavarja meg az egyensúlyt.

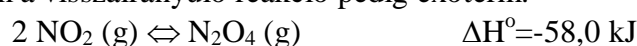
3.4.2.3 A hőmérséklet változás hatása

A koncentráció, nyomás vagy térfogat megváltozása eltolhatja az egyensúlyt, de az egyensúlyi állandó értékét egyik sem változtatja meg. Ezzel szemben a hőmérséklet az egyensúlyi állandó nagyságát befolyásolja.

A



folyamat endoterm a visszairányuló reakció pedig exoterm.



Egyensúlyban nincs hőeffektus, mivel nincs makroszkopikus reakció. Mi történik, ha a rendszert állandó térfogaton melegítjük? A rendszer ellensúlyozni "akarja" a melededést. Mivel az endoterm folyamat hőt von el a környezetéből, a melegítés hatására az endoterm folyamat fog előtérbe kerülni, vagyis a N_2O_4 disszociál NO_2 -dá. Az egyensúlyi állandó tehát nő a hőmérséklettel.

A hűtés az exoterm, hőtermelő folyamatnak, azaz a NO_2 molekulák egyesülésének kedvez.

Megállapíthatjuk tehát, hogy a hőmérséklet emelkedés az endoterm irányba menő reakciót, a hűtés az exoterm irányba menő reakciót erősíti.

3.4.2.4 Katalizátor hatása

A katalizátorok olyan anyagok, amelyek a kémiai reakció végén eredeti állapotukban visszanyerhetők, de a reakciók sebességét jelentősen megnövelik. A katalizátorokról részletesen az 3.5.7. fejezetben lesz szó. A katalizátorok nem befolyásolják a reakció egyensúlyi helyzetét.

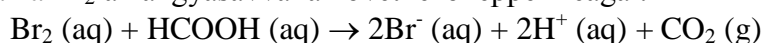
3.5 A kémiai reakciók sebessége

A kémiának az a területe, amely a reakciók időbeli lefutását, ill. a sebességét vizsgálja a reakciókinetika. A reakciósebesség, a kiindulási anyagok vagy termékek koncentrációjának időegység alatti megváltozása. Egy kémiai reakció során az egyensúly beálltáig a kiindulási anyagok koncentrációja folyamatosan csökken, míg a termékeké nő.

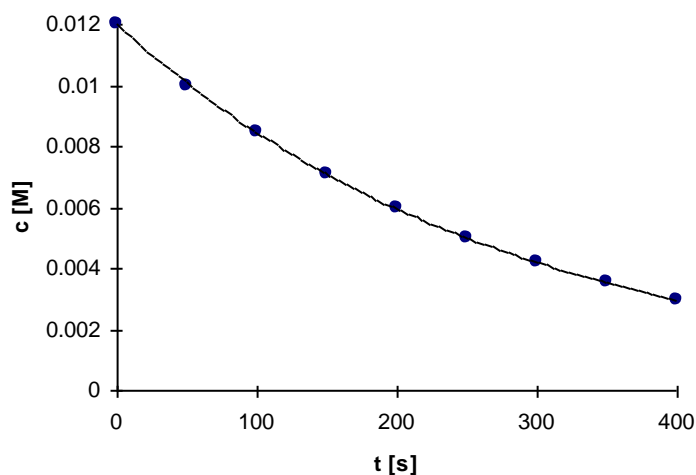
A reakciósebességet a résztvevő anyagok koncentrációjának figyelésével kísérleti úton határozhatjuk meg.

3.5.1 *A kémiai reakció sebességének kísérleti meghatározása*

Vizes oldatban a Br_2 a hangyasavval a következőképpen reagál:



A reakció előrehaladtával a Br_2 jellegzetes barna színe elhalványodik. A színváltozás könnyen mérhető és segítségével a Br_2 pillanatnyi koncentrációja meghatározható. Ha a Br_2 koncentrációját az idő függvényében ábrázoljuk, a 45. ábrán látható görbét kapjuk.



45. ábra

A Br_2 koncentrációjának változása az időben hangyasavval való reakciója során.

A reakciósebességet (v) a nagyon kicsi időegység alatt bekövetkező koncentráció változás adja meg. Mivel a bróm koncentráció a reakció során csökken, azaz $\Delta c < 0$, a reakciósebesség viszont mindig pozitív érték (vagy nulla), az egyenletet -1 -gyel kell szorozni.

$$v = -\frac{\Delta c_{\text{Br}_2}}{\Delta t}, \quad \text{ha } \Delta t \rightarrow 0$$

A reakciósebességet leolvashatjuk a 45. ábráról, ha a görbéhez adott időpontnál érintőt húzunk és kiszámítjuk annak meredekségét.

Az ábráról látható, hogy a görbe meredeksége pontról pontra változik. A reakciósebesség tehát nem állandó, hanem folyamatosan változik a reagáló anyagok koncentrációjával. Kezdetben magas, majd csökken, végül amikor a Br_2 elfogy, 0-vá válik. A reakciósebesség a hangyasav koncentrációjától is függ, de ha a hangyasavat nagy feleslegben adjuk, a reakció során látszólag állandó marad a koncentrációja, és nem befolyásolja a reakciósebességet.

Sok reakció esetén egyszerűbb a termékek koncentrációját figyelni, mint a kiindulási anyagokét. A reakciósebességet a termék koncentráció változásából is felírhatjuk. Pl. az $A \rightleftharpoons B$ reakció esetén

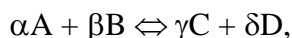
$$v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

A $t=0$ időpillanatban mért sebesség a kezdeti sebesség, a közvetlenül a kiindulási anyagok elkeveredése után mért reakciósebesség.

3.5.2 A reakciósebesség koncentrációfüggése

A kémiai reakciók egyik fontos feltétele, hogy a reakcióban résztvevő molekulák találkozzanak egymással. A reakciósebesség attól függ, milyen gyakran ütköznek a molekulák egymással, ez pedig a molekulák számával arányos. A reakciósebesség tehát a reagáló anyagok és a termékek pillanatnyi koncentrációjától függ.

A következő általánosan felírt reakcióban



ahol α , β , γ és δ sztöchiometriai együtthatók, a pillanatnyi reakciósebesség

$$v = \vec{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b - \vec{k} \cdot c_C^c \cdot c_D^d,$$

ahol c_A , c_B , c_C és c_D az A, B, C és D anyagok pillanatnyi koncentrációi, \vec{k} és \vec{k} pedig arányossági tényezők, az ú.n. reakciósebességi állandók. Az egyenlet a következőket fejezi ki. A reverzibilis, mindkét irányban lejátszódó reakció sebessége a jobbra és balra irányuló reakciók sebességétől függ.

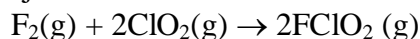
$$v = \vec{v} - \vec{v}$$

A jobbra menő reakció sebessége a reagáló A és B molekulák koncentrációjával arányos, a balra menő reakció sebessége, pedig a termékek, C és D koncentrációjával. A k reakciósebességi állandók nem függenek a koncentrációtól, csak a hőmérséklettől. A koncentráció reakciósebességre gyakorolt hatását célszerű a kezdeti időpillanatban vizsgálni. Később ugyanis a csökkenő koncentrációkat már nehezebb mérni, másrészt ekkor az ellentétes irányú reakcióval még nem kell számolni, mivel a termékek koncentrációja ekkor még nulla.

A kezdeti reakció sebesség tehát,

$$v^0 = \vec{v} = \vec{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b$$

$a + b$, azaz a kitevők összege a sebességi egyenletben a reakciórend. A reakciósebesség koncentrációfüggésének meghatározásakor tehát egyrészt, a reakciósebességi állandó, másrészt az egyes kiindulási anyagokra vonatkozó rend, a illetve b meghatározása a cél. A reakciórendet a sztöchiometriai egyenletből nem lehet meghatározni, mindig kísérletileg kell megállapítani. Nézzünk erre egy példát, a fluor és a klórdioxid reakcióját.



Megmérve a kezdeti sebességeket, miközben a F_2 és a ClO_2 koncentrációját változtatjuk, az 12. táblázatban szereplő adatokat nyerjük.

12. táblázat

c_{F_2} [M]	c_{ClO_2} [M]	Kezdeti sebesség [M/s]
1,010	0,010	$1,2 \cdot 10^{-3}$
1,010	0,040	$4,8 \cdot 10^{-3}$
2,020	0,010	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Az első és harmadik mérési adatból kiderül, hogy ha a F_2 koncentrációját megduplázzuk, a kezdeti reakciósebesség is megkétszereződik. A reakciósebesség tehát egyenesen arányos a F_2 koncentrációjával. Az első és második mérési adat azt mutatja, hogy ha a ClO_2 koncentrációját négyszeresére növeljük, miközben a F_2 koncentrációja állandó marad, a reakciósebesség is négyszeresére nő. A reakciósebesség tehát a ClO_2 koncentrációjával is egyenesen arányos.

$$v^0 \sim c_{F_2} \cdot c_{ClO_2}, \text{ azaz}$$

$$v^0 = \vec{k} \cdot c_{F_2} \cdot c_{ClO_2}$$

\vec{k} értéke most már könnyen meghatározható bármelyik mérési adatsorból. Pl. az első adatsort behelyettesítve az egyenletbe:

$$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M/s} = \vec{k} \cdot 1,010 \text{ M} \cdot 0,010 \text{ M}$$

$$\vec{k} = 0,119 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}}$$

A fenti reakcióban F_2 -ra és ClO_2 -ra nézve a reakció elsőrendű, a teljes reakció másodrendű ($a + b = 1 + 1 = 2$). A ClO_2 sztöchiometriai együtthatója 2, a reakció ránézve azonban elsőrendű, tehát a sztöchiometriai együtthatónak nincs köze a rendhez.

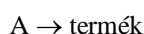
Vannak olyan reakciók, ahol $a = 0$ és $b = 1$. Ilyenkor $v^0 = \bar{k} \cdot A^0 \cdot B = k \cdot B$. A -ra nézve 0-ad rendű a reakció, ez azt jelenti, hogy a reakciósebesség független az A anyag koncentrációjától.

3.5.3 A kiindulási anyagok koncentrációjának időfüggése (kiegészítő anyag)

A reakciósebességi állandó és a reagáló anyagok koncentrációjának ismeretében az előző fejezetben felírt reakciósebességi egyenletekből a reakció sebessége meghatározható. Ezek az egyenletek átalakítva lehetővé teszik számunkra a reakció folyamán a reagensek koncentrációjának meghatározását. A következő részben két egyszerű esetet mutatunk be, amelyek elsőrendű illetve másodrendű reakciókra vonatkoznak.

3.5.3.1 Elsőrendű reakció

Elsőrendű reakciónál a kiindulási anyag koncentrációjának első hatványával arányos a reakciósebesség. Az elsőrendű reakcióban



a reakciósebesség

$$v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t}$$

A reakciósebesség koncentrációfüggése pedig:

$$v = \bar{k} \cdot c_A$$

A két egyenletből következik, hogy

$$v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \bar{k} \cdot c_A$$

Ezt a differenciál egyenletet megoldva,

$$\ln \frac{c_A^0}{c_A} = \bar{k} \cdot t, \text{ ahol}$$

c_A^0 a $t = 0$ időpillanatban mért koncentráció,

c_A a t -ik időpillanatban mért koncentráció.

A $t = 0$ nem kell, hogy a reakció kezdeti pillanata legyen, akármilyen pont lehet, amikor az A anyag koncentráció változását elkezdjük mérni.

A fenti egyenlet könnyen átalakítható a következő formára:

$$\ln c_A^0 - \ln c_A = \bar{k} \cdot t$$

Ha c_A helyett $\ln c_A$ -t ábrázoljuk az idő függvényében egyenest kapunk, melynek meredeksége $-\bar{k}$, tengelymetszete pedig $\ln c_A^0$.

Az egyenes meredekségéből a sebességi állandó meghatározható.

A reakció felezési ideje az az idő, ami alatt a kiindulási anyag koncentrációja a felére csökken.

Mivel

$$t = \frac{1}{\bar{k}} \ln \frac{c_A^0}{c_A}$$

a felezési idő $t = t_{1/2}$ esetén $c_A = \frac{c_A^0}{2}$. Ebből a felezési idő

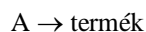
$$t_{1/2} = \frac{1}{\bar{k}} \ln \frac{c_A^0}{c_A^0 / 2} = \frac{1}{\bar{k}} \cdot \ln 2 = \frac{0,639}{\bar{k}}$$

Ebből látható, hogy az elsőrendű reakció felezési ideje nem függ a kezdeti koncentrációtól. Ugyanannyi idő alatt csökken a koncentráció 1 M-ról 0,5 M-ra, mint pl. 0,1 M-ról 0,05 M-ra. A felezési idő mérésével a sebességi állandó meghatározható.

3.5.3.2 Másodrendű reakció

A másodrendű reakció sebessége a kiindulási anyag koncentrációjának négyzetével arányos, ha egy kiindulási anyag van. Két különböző kiindulási anyag esetén az egyes anyagok koncentrációjával egyenesen arányos.

Ha egy kiindulási anyag van, a reakcióegyenlet a következő:



A reakciósebesség

$$v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t},$$

a sebesség koncentrációfüggése pedig

$$v = \vec{k} \cdot c_A^2$$

Ebből

$$-\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \vec{k} \cdot c_A^2$$

A differenciál egyenletet megoldva a következő összefüggéshez jutunk.

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + \vec{k} \cdot t$$

A két kiindulási anyagot tartalmazó másodrendű reakció koncentráció-idő függésének meghatározása túl bonyolult, itt nem foglalkozunk vele.

A másodrendű reakció felezési idejét a $c_A = \frac{c_A^0}{2}$ feltételnek a fenti egyenletbe történő behelyettesítésével kapjuk.

$$\frac{1}{c_A^0/2} = \frac{1}{c_A^0} + \vec{k} \cdot t_{1/2}$$

Innen a felezési idő,

$$t_{1/2} = \frac{1}{\vec{k} \cdot c_A^0}$$

A felezési idő ebben az esetben függ a kiindulási anyag kezdeti koncentrációjától, ellentétben az elsőrendű reakciókkal.

A leggyakoribb reakciók első és másodrendű reakció típusokba sorolhatók. A 0-ad rendű reakciók ritkák. A harmad és negyedrendű reakciók szintén nagyon ritkák.

3.5.4 Az aktiválási energia és a sebességi állandó hőmérsékletfüggése

3.5.4.1 Az aktiválási energia

Nagyon kevés kivételtől eltekintve a legtöbb reakció sebessége a hőmérséklettel nő. A kemény tojás főzési ideje 100°C-on sokkal rövidebb (10 perc), mint 80°C-on (30 perc). Hogy ezt a jelenséget megmagyarázzuk először azzal kell tisztában lennünk, hogy hogyan játszódnak le a kémiai reakciók. A reakciók lejátszódásakor, molekulák ütköznek egymással. A reakciókinetika ütközéses elmélete szerint, a reakció sebessége egyenesen arányos az időegység alatti ütközések számával.

$$v \sim \frac{\text{ütközések száma}}{s}$$

Ez az egyszerű összefüggés megmagyarázza, hogy miért függ a reakciósebesség a koncentrációtól.

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

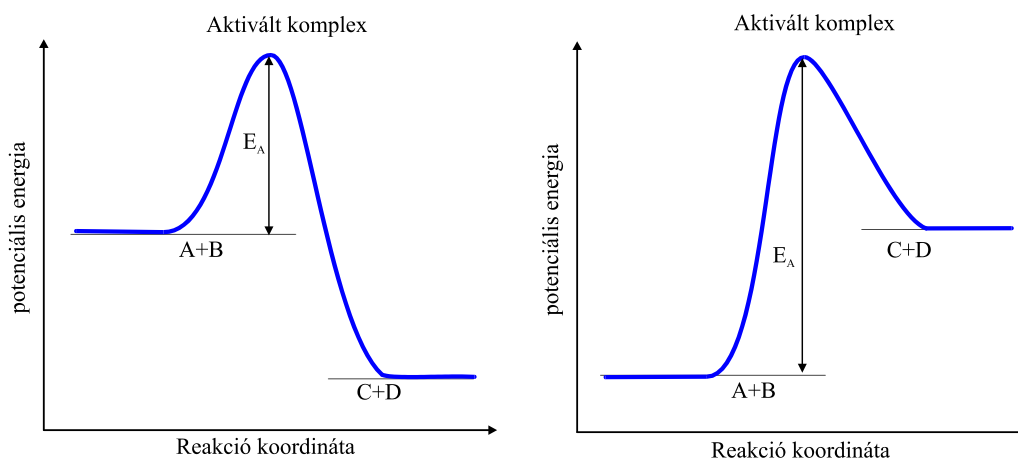
A reakciósebesség és az ütközések száma, illetve a koncentráció között azonban nem ilyen egyszerű az összefüggés, ahogy azt a következő példa is mutatja. A kinetikus gázelmélet alapján kiszámítható, hogy szokásos körülmények között (pl. 1 atm, 298 K) kb. 10^{27} kettes ütközés jön létre másodpercenként 1 ml térfogatban a gázfázisban.

Folyadékokban még több. Ha ezek mindegyike termékképződéshez vezetne, a reakciók pillanatszerűen lezajlanának, ami a tapasztalat szerint nem igaz. Ennek okát a kinetikus gázelmélet segítségével érthetjük meg.

Minden mozgásban lévő molekula kinetikus, azaz mozgási energiával rendelkezik. Minél gyorsabban mozog a molekula, annál nagyobb a kinetikus energiája. A molekulák azonban önmaguktól nem szakadnak darabokra. Ahhoz egy másik molekulával kell ütközniük. A helyzet hasonló egy gyorsan száguldó autóhoz, amely csak akkor tör darabokra, ha egy másik autóval ütközik. Az ütközéskor a molekulák kinetikus energiájának egy része rezgési energiává alakul, és ha ez elég nagy, néhány kötés fel is szakadhat. Ez az első lépcső a termék keletkezése felé. Ha a kezdeti kinetikus energia kicsi, a molekulák lepattannak egymásról (ellentétben az autókcal). Van tehát egy minimális ütközési energia, ami alatt nem történik reakció. Az elmélet alapján feltételezhetjük tehát, hogy az ütköző molekulák összes kinetikus energiájának meg kell haladnia egy küszöbértéket, hogy kémiai reakció induljon meg. Ezt a küszöbértéket aktiválási energiának (E_a) nevezzük.

Az az átmenetileg képződött részecske, ami az ütközés során alakul ki, mielőtt a termék képződne, az aktivált komplex.

Az aktivált komplex nagyon instabil, nagy potenciális energiával rendelkező részecske. Egy endoterm és egy exoterm reakció potenciális energia diagramját mutatjuk be a 46. ábrán.



46. ábra

Endoterm és exoterm reakciók potenciális energiájának változása a reakció előrehaladása során.

Az aktiválási energia gátként működik, amely a kisebb energiával rendelkező molekulákat megakadályozza a reakcióban. Mint a kinetikus gázelméletből tudjuk, a molekulák kinetikus energiája széles határok között változik, amit a Maxwell eloszlás ír le (lásd 25. ábra). Általában csak a molekulák egy kis része rendelkezik elegendő kinetikus energiával a reakcióhoz. A hőmérséklet emelkedése megnöveli a nagyenergiájú molekulák számát, ezért nő a reakciósebesség.

3.5.4.2 Az Arrhenius egyenlet

1889-ben Svante Arrhenius³⁷ kísérletileg igazolta, hogy a reakciósebességi állandó hőmérséklet függése a következő egyenlettel fejezhető ki.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}, \text{ ahol}$$

E_a – az aktiválási energia (J/mol),

R – az egyetemes gázállandó (8,314 J/mol·K),

T – az abszolút hőmérséklet (K),

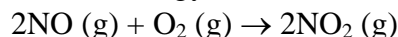
A – az ütközések gyakoriságát jellemző tényező, viszonylag széles hőmérséklet tartományban konstans.

Az egyenlet azt fejezi ki, hogy a reakciósebességi állandó egyenesen arányos az ütközések gyakoriságával és a hőmérséklettel, valamint fordítottan arányos az aktiválási energiával.

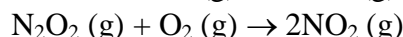
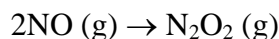
3.5.5 Reakciómechanizmus

A rendezett reakcióegyenlet nem mond semmit arról, hogyan megy végbe a reakció. Ez legtöbb esetben több egyszerű reakció összege, amelyeket elemi reakcióknak, vagy elemi lépéseknek hívunk. Az elemi lépések a reakció előrehaladását molekuláris szinten írják le. Sorrendjük a reakciómechanizmus.

A reakciómechanizmus illusztrálására vegyük a következő reakciót.

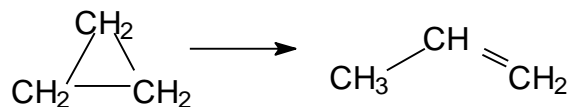


Kísérletileg kimutatható, hogy ez a reakció nem így, egy lépésben megy végbe, mert a reakció során N_2O_2 molekula képződése is észlelhető. Feltételezhető, hogy az alábbi elemi lépések játszódnak le.



Az első lépésben 2 NO molekula ütközése közben N_2O_2 képződik. Az N_2O_2 egy O_2 molekulával reagálva két NO_2 molekulát képez. A két lépés összege az elsőként felírt nettó reakcióegyenlet. Az N_2O_2 -t intermediereknek (közttermékeknek) hívjuk, mert az elemi lépésekben szerepel, de a nettó reakcióegyenletben nem.

Az elemi reakcióban reagáló molekulák száma a reakció molekularitása. A fenti elemi reakciók bimolekulárisak voltak. Unimolekuláris reakcióra példa a ciklopropán konverziója propénné.



Nagyon kevés trimolekuláris reakció ismert, mivel ezekben 3 molekulának kellene egyszerre ütközni, aminek nagyon kicsi a valószínűsége.

Ha elemi reakciólépésre írjuk fel a reakciósebesség koncentrációfüggését, akkor a reakciórend már megegyezik a sztöchiometriai együtthatókkal.

Pl. $2\text{A} \rightleftharpoons \text{termék}$ elemi lépés esetén.

$$v^0 = \vec{k} \cdot c_A^2$$

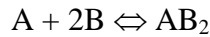
vagy $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{termék}$ elemi lépés esetén

$$v^0 = \vec{k} \cdot c_A \cdot c_B$$

³⁷ Svante August Arrhenius (1859-1927). Svéd vegyész. Hozzájárult a kémiai kinetika és az elektrolitok elméletének megalkotásához. Feltételezte azt is, hogy a Földön az élet más bolygókról származik. 1903-ban kémiai Nobel díjjal tüntették ki.

3.5.6 A reakciókinetika és a kémiai egyensúly kapcsolata

Tekintsük a következő reverzibilis reakciót, amely egy elemi lépésből áll.



Az előremenő reakció sebessége

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot c_A \cdot c_B^2.$$

A visszairányuló reakció sebessége

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot c_{AB_2}$$

Egyensúlyban az oda- és a visszamenő reakciók sebessége megegyezik, mivel nincs makroszkopikus változás a rendszerben.

$$\bar{v} = \bar{v},$$

azaz

$$\bar{k} \cdot c_A \cdot c_B^2 = \bar{k} \cdot c_{AB_2}.$$

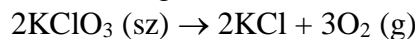
Az egyenletet átrendezve

$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{c_{AB_2}}{c_A \cdot c_B^2} = \frac{[AB_2]}{[A][B]} = K_c,$$

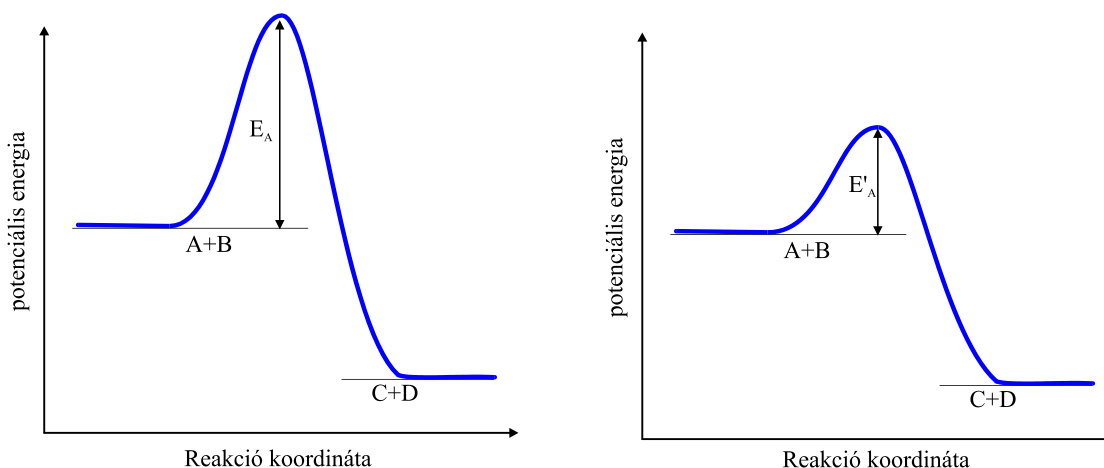
vagyis az oda- és visszamenő reakciók sebességi állandóinak hányadosa az egyensúlyi állandót adja. Ez magyarázatot ad arra is, hogy miért állandó az egyensúlyi állandó adott hőmérsékleten. A k értékek csak a hőmérséklettől függő állandók, hányadosuk tehát adott hőmérsékleten szintén állandó.

3.5.7 Katalízis

Laboratóriumi körülmények között oxigén előállítására $KClO_3$ -ot hevítenek:



A reakció azonban nagyon lassú. Ha a $KClO_3$ -hoz kis mennyiségű mangándioxidot (MnO_2) adnak, a reakció drámai módon felgyorsul. A reakció végén a mangándioxid teljes egészében visszanyerhető. Az ilyen anyag a katalizátor. Általában katalizátornak nevezünk minden olyan anyagot, amely megnöveli a reakció sebességét, önmaga azonban nem alakul át. A katalizátorok úgy működnek, hogy más elemi lépések sorozatát (reakciómechanizmust) teszik lehetővé, amelyeknek összességében nagyobb a sebessége. Ez amiatt van, hogy az új lépéseknek kisebb az aktiválási energiája. A 47. ábrán ugyanazon reakció potenciális energia változása látható a reakció folyamán katalizátor nélkül, illetve katalizátor alkalmazásával.



47. ábra

Katalizált illetve nem katalizált reakció potenciális energiájának változása a reakció előrehaladása során.

Figyeljük meg, hogy a katalizátor nem változtatja meg a kiindulási anyagok és a termékek potenciális energiáját, csak az aktiválási energia csökken E_a -ról E'_a -ra. A katalizátor hatására a visszafelé menő reakció aktiválási energiája is csökken, mégpedig ugyanolyan mértékben, így a katalizátor a visszafelé menő reakció sebességét is ugyanannyiszorosára növeli.

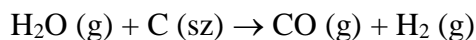
Attól függően, hogy a katalizátor milyen fázisban van beszélünk heterogén katalízisről, illetve homogén katalízisről.

3.5.7.1 Heterogén katalízis

Az ipari folyamatokban a heterogén katalízis a legelterjedtebb. A katalizátor a legtöbb esetben szilárd anyag, a kiindulási anyagok pedig gázok, vagy folyadékok. Két ipari példát adunk a heterogén katalízisre, az ammónia szintézist és az autókban működő katalizátorokat.

3.5.7.1.1 Ammónia szintézis

Az ammónia nagyfontosságú szervesetlen alapanyag, nagyon fontos a műtrágyagyártásban, a robbanószer gyártásban és sok más területen. A századfordulón sok vegyész küszködött, hogy megoldják az ammónia előállítását elemeiből. A H_2 gázt könnyen előállították gőznek izzó szén fölött való átáramoltásával,



a levegő pedig kifogyhatatlan N_2 forrásul szolgál. Termodinamikai számítások mutatták, hogy a



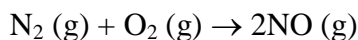
reakció egyensúlya messze jobbra van eltolva. A probléma abban állt, hogy a reakció rendkívül lassú volt.

1905-ben, miután több ezer anyagot kipróbált különböző hőmérsékleten és nyomáson, Fritz Haber felfedezte, hogy a vas némi kálium- és alumíniumoxiddal keverve 500°C -on katalizálja az ammónia szintézisét. Máig is Haber szintézisnek nevezik ezt az eljárást.

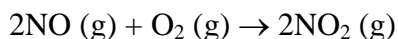
A katalízis első lépésében a H_2 és a N_2 molekulák a fém felületén disszociálnak. A disszociált atomok nem teljesen szabadok, a fém felületéhez vannak kötve, de nagyon reakcióképesek. Ezek a disszociált atomok egyesülnek aztán ammónia molekulákká.

3.5.7.1.2 Autó katalizátorok

Az autók motorjában magas hőmérsékleten a levegő nitrogénje oxidálódik nitrogénoxidá.



A kipufogón kijutva a levegőre, a nitrogénmonoxid tovább oxidálódik egy barna, fojtó gázzá, nitrogéndioxidá.

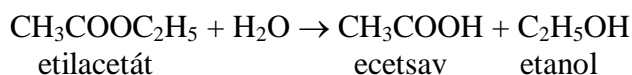


Ez, és egyéb kibocsátott gázok, pl. a szénmonoxid és az el nem égett szénhidrogének, a fő légszennyezők az autók kipufogógázában.

A katalizátorok két célt szolgálnak: A CO-t és az el nem égett szénhidrogéneket eloxidálják, valamint a NO-t és NO₂-t redukálják. A kipufogóból jövő gázt, magas hőmérsékletű levegővel keverik, és átáramoltatják egy platinát, palládiumot vagy egy átmeneti fém oxidot tartalmazó kamrán, ami a szénhidrogének tökéletes égését és a CO CO₂-dá alakulását teszi lehetővé. Egy másik alacsonyabb hőmérsékleten lévő kamrában történik a nitrogén oxidok redukciója átmeneti fém, vagy átmeneti fém oxid katalizátor mellett.

3.5.7.2 Homogén katalízis

A homogén katalízissel lejátszódó folyamatoknál a katalizátor, a reagensek és a termékek egy fázisban, rendszerint folyadék fázisban vannak. Jellemző példája a homogén katalízisnek az észterek sav katalizálta hidrolízise (vizes közegben történő bomlása).



A reakció sebessége katalizátor nélkül nagyon lassú, szinte mérhetetlen, H^+ jelenlétében azonban rendkívül felgyorsul a reakció.

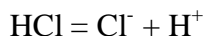
A következő két nagy fejezetben a kémiai reakciók két nagyon elterjedt típusát, a sav-bázis reakciókat és a redox reakciókat vizsgáljuk.

3.6 Savak és bázisok

A sav-bázis reakciók a biológiai és kémiai rendszerekben lejátszó legfontosabb folyamatok közé tartoznak.

3.6.1 Arrhenius savak és bázisok

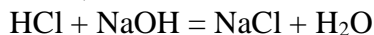
A savak és bázisok első meghatározása Svante Arrhenius nevéhez fűződik. Arrhenius a savakat úgy definiálta, hogy ezek az anyagok vizes oldatokban a proton koncentrációt növelik, míg a bázisok a hidroxid ion koncentrációt. Például a HCl, mint sav vizes oldatban protonra és klorid ionra disszociál a következő egyenlet szerint.



Az NaOH, mint bázis e szerint az elmélet szerint a következőképpen disszociál vízben.



Az Arrhenius-féle sav-bázis reakcióban só és víz képződik. Ha a HCl és a NaOH reagál egymással mint sav és bázis, NaCl só és víz keletkezik.



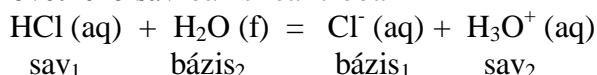
Ez a meghatározás azonban csak vizes oldatokra értelmezte a savak és bázisok fogalmát.

3.6.2 Brønsted savak és bázisok

1932-ben Johannes Brønsted megfogalmazta a savak és bázisok ma is általánosan használt definícióját. E szerint a savak proton donorok, vagyis proton tudnak átadni, a bázisok pedig proton felvételére képesek.

3.6.2.1 Konjugált sav-bázis párok

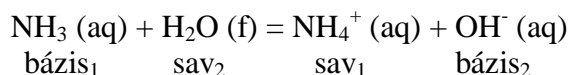
Brønsted-féle sav vagy bázis definíciójának kiterjesztése a konjugált sav-bázis pár fogalma. Például a következő sav-bázis reakcióban



a proton leadásával a sav (HCl) bázissá (Cl⁻) alakul át, hiszen az protont lesz képes felvenni. A keletkező bázist a sav konjugált bázisának nevezzük. Ugyanígy a sav-bázis reakció során a bázis (ebben a reakcióban a víz) savvá alakul a proton felvételével (H₃O⁺), így ugyanis már proton leadására képes. Az így keletkező savat pedig a bázis konjugált savának nevezzük.

A Brønsted-féle sav-bázis reakcióban nem képződik só és víz. Szigorúan véve a NaOH nem Brønsted bázis, mivel nem tud protont felvenni. A NaOH azonban erős elektrolit lévén vízben teljesen disszociál és a képződött OH⁻ ion már fel tud venni protont egy savtól.

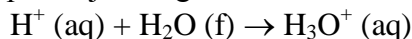
A Brønsted elmélet szerint az ammóniát bázisként definiálhatjuk, mert protont képes felvenni.



Itt az NH₄⁺ ion az NH₃ konjugált sava, az OH⁻ pedig a víz konjugált bázisa.

3.6.2.2 A hidratált proton

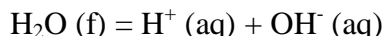
A proton vizes oldatban hidratált formában van jelen. Ezt a hidratációs reakciót rendszerint a következőképpen adják meg:



Kísérleti tények azonban azt bizonyítják, hogy a proton egynél több víz molekulával is asszociálódhat H₇O₃⁺, H₉O₄⁺ részecskéket alkotva. A következőkben továbbra is az egyszerűbb H⁺ ill. H₃O⁺ felírásokat fogjuk használni.

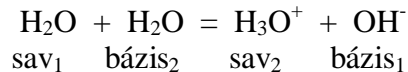
3.6.3 A víz öndisszociációja és a pH skála

A korábbi fejezetekből kiderült, hogy a víz különleges tulajdonságokkal rendelkezik. Egyike ezeknek az a képessége, hogy képes savként is és bázisként is viselkedni, attól függően, hogy bázisokkal vagy savakkal reagál. Például HCl-val vagy ecetsavval való reakciójában bázisként szerepel, NH₃-val szemben pedig savként viselkedik. Önmagában a víz kis mértékben disszociál:



Ezt a folyamatot a víz öndisszociációjának nevezik.

A Brønsted elmélet szerint ugyanezt a reakciót a következőképpen írhatjuk fel.



A víz öndisszociációja csak nagyon kis mértékben megy végbe, így a tiszta víz nagyon gyenge elektrolit és rossz az elektromos vezetőképessége. (A csapvíz ezzel szemben jól vezeti az elektromosságot, mert sok oldott iont tartalmaz.) A víz öndisszociációjára felírhatjuk az egyensúlyi állandót.

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Mivel a vízmolekuláknak csak nagyon kis része van disszociált állapotban, a víz koncentrációja, $[\text{H}_2\text{O}]$ gyakorlatilag állandónak tekinthető. Ily módon azt beolvaszthatjuk az egyensúlyi állandóba. A kapott új egyensúlyi állandó, K_v az úgy nevezett vízionszorzat, amely a H^+ ionok és a OH^- ionok moláris koncentrációjának szorzata adott hőmérsékleten. 25 °C-on tiszta vízben a két ion koncentrációja egyenlő és $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7}$. A vízionszorzat 25 °C-on tehát, $K_v = 1.0 \times 10^{-14}$. Amennyiben egy vizes oldatban a $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, az oldatot semlegesnek mondjuk, ha $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, akkor az oldat savas, és ha $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, akkor az oldat lúgos. Fontos megjegyezni, hogy a vízionszorzat függ a hőmérséklettől. 40 °C-on pl. $K_v = 3.8 \times 10^{-14}$, azaz semleges oldatban 1.9×10^{-7} H^+ , illetve ugyanennyi OH^- ion van, majdnem kétszer annyit, mint 25 °C-on.

Mivel a H^+ és OH^- ionok koncentrációja gyakran nagyon kis szám és kényelmetlen számolni velük, 1909-ben Soren Sorensen³⁸ bevezette a pH fogalmát. Az oldat pH-ját a következőképpen definiálhatjuk.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+],$$

azaz a pH a hidrogén ion koncentráció (mol/dm^3) negatív logaritmus.

Mivel a pH segítségével egyszerűen kifejezhetjük az oldatok hidrogén ion koncentrációját, az oldatok savassága és lúgossága a pH segítségével könnyen kifejezhető. Pl. 25 °C-on:

Savas oldatok: $[\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7}$ M, pH < 7.00

Bázikus oldatok: $[\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7}$ M, pH > 7.00

Semleges oldatok: $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ M, pH = 7.00

A laboratóriumban a pH-t pH-mérő műszerrel mérik. A műszerhez kötött elektródokat belemerítik a mintaoldatba és a pH közvetlenül leolvasható a műszer skálájáról.

A pH skálához hasonlóan lehet definiálni a pOH skálát is, amely a hidroxid ion koncentráció negatív logaritmus, azaz

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

A vízionszorzattól következően 25 °C-on

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

3.6.4 Savak és bázisok erőssége

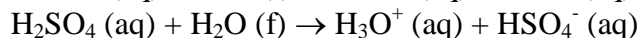
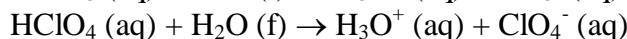
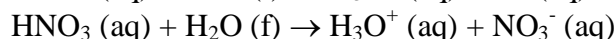
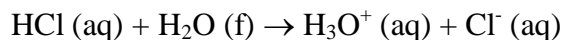
A savak, minőségüktől függően vízben oldva disszociálnak. A sav erőssége azzal mérhető, hogy egyensúlyban a molekulák hányad része disszociál. Ez a disszociációfokkal számszerűsíthető, mely a következőképpen fejezhető ki:

$$\text{disszociációfok} = \frac{\text{disszociált sav koncentrációja}}{\text{a sav kiindulási koncentrációja}}$$

Másképpen fogalmazva, a sav erőssége attól függ, milyen mértékben képes protont

³⁸ Soren Peer Lauritz Sorensen (1868-1939). Dán biokémikus. Sorensen eredetileg p_H -nak nevezte el a szimbólumot és p-t hidrogén ion exponensnek nevezte. P a Potenz (német), puissance (francia) és power (angol) szavak kezdőbetűje. Manapság pH-t írunk helyette.

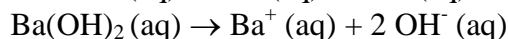
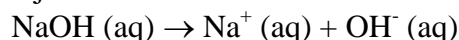
átadni a víznek, amely a folyamatban Brønsted bázisként szerepel. Az erős savak, pl. sósav (HCl), salétromsav (HNO₃), perklórsav (HClO₄), kénsav (H₂SO₄), mind erős elektrolitok és nagyon tömény oldataik kivételével gyakorlatilag teljesen disszociálnak a vízben.



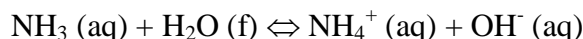
Vegyük észre, hogy a kénsav kétértékű sav (két disszociálható protonnal rendelkezik), itt csak az első proton disszociációját írtuk fel, mert a másodiké már nem teljes.)

A legtöbb sav azonban gyenge sav, azaz nem teljesen disszociál. Ezen a kategórián belül a savak erőssége nagymértékben különbözhet. Pl. mind a hidrogénfluorid (HF), mind a hidrogén-cianid (HCN) gyenge savak, azonban 0.1 M oldatukban 25°C-on a disszociációfok a HF esetén 0.084, míg a HCN esetén mindössze 7×10^{-5} . A HF sokkal erősebb sav, mint a HCN.

A fent elmondottak a bázisokra is igazak. A bázis erősségét az szabja meg, hogy milyen mértékben képes protont felvenni egy savtól, amely általában az oldószer. Az alkálifémek és alkáliföldfémek hidroxidjai, mint a NaOH, KOH és Ba(OH)₂ erős bázisok, amelyek vízben teljesen disszociálnak.



Az ammónia viszont gyenge bázis. A 0.1 M ammónia oldat disszociációfoka 25°C-on mindössze 0.013.



A 13. táblázat néhány konjugált sav-bázis párt sorol fel és azok relatív erősségét.

13. táblázat

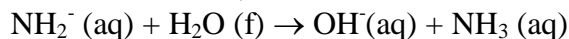
Sav erősség	Sav		Konjugált bázis	Bázis erősség
	HClO ₄		ClO ₄ ⁻	
	HI	Erős savak.	I ⁻	
	HBr	Vizes oldatban	Br ⁻	
	HCl	teljesen	Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄	disszociálnak.	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃		NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺		H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻		SO ₄ ²⁻	
	HF	Gyenge savak.	F ⁻	
	HNO ₂	Egyensúlyban	NO ₂ ⁻	
	HCOOH	a disszociálatlan sav,	HCOO ⁻	
	CH ₃ COOH	a konjugált bázis és	CH ₃ COO ⁻	
	NH ₄ ⁺	proton vannak	NH ₃	
	HCN	jelen.	CN ⁻	
	H ₂ O		OH ⁻	
	NH ₃		NH ₂ ⁻	

A táblázat alapján megfigyelhetjük, hogy

- ha a sav erős, akkor konjugált bázisának nincs mérhető erőssége. Gyenge savak közül, minél erősebb a sav, annál gyengébb a konjugált bázisa és fordítva.
- a H_3O^+ a legerősebb sav, ami vizes oldatban létezik. Az ennél erősebb savak vízzel reagálva H_3O^+ iont képeznek és a konjugált bázisukat. Gyengébb savak csak sokkal kisebb mértékben reagálnak a vízzel hidroxónium iont és a konjugált bázisukat képezve. A következő reakció pl. szinte teljesen balra van eltolódva.



- az OH^- ion a legerősebb bázis, amely vizes oldatban létezik. A nála erősebb bázisok vízben OH^- ionokat és a konjugált savat képezik. Pl. az amid ion (NH_2^-), erősebb bázis, mint az OH^- ion, ezért vízzel a következőképpen reagál.



3.6.5 A savak erőssége és a molekulaszervezet (kiegészítő anyag)

Mi az oka annak, hogy az egyik sav erősebb, mint a másik? Hogyan tudjuk előre megjósolni hasonló vegyületek között a relatív saverősséget? A sav erőssége több tényezőtől is függ, mint pl. az oldószer minősége, a hőmérséklet, és nem utolsósorban a molekulaszervezet. A következőkben a molekulaszervezet saverősségre gyakorolt hatásával foglalkozunk.

A sav erősségét meghatározó molekulaszervezeti tényezők a H-X kötés erőssége és polarizáltsága. Minél polárisabb a kötés, annál könnyebben adja le a sav a protont. Másrészt minél erősebb a kötés, annál nehezebben disszociál.

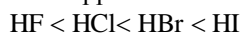
3.6.5.1 Biner savak

A biner savak hidrogént plusz egy másik elemet tartalmaznak. Egyik legfontosabb biner sav sorozat a halogén csoport által képzett hidrogén halogenidok. Ezeknél a vegyületeknél a saverősséget meghatározó tényező a kötéserősség. A kötés energiákat a 14. táblázat tünteti fel.

14. táblázat

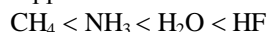
Kötés	Disszociációs energia (kJ/mol)	Saverősség (vízben)
H-F	568,2	gyenge
H-Cl	431,9	erős
H-Br	366,1	erős
H-I	298,3	erős

Mivel a H-F kötés felszakításához szükséges a legtöbb energia, ez a kötés képes a legkevésbé disszociálni, tehát a HF a leggyengébb sav. A HI viszont a legerősebb, mivel a H-I kötés energiája a legkisebb. A sorban a saverősség a következőképpen alakul.



A kötés polarizáltsága a HF-től a HI-ig csökken, mivel a F a legnagyobb elektronegativitású, emiatt a tény miatt a HF-nak savasabbnak kellene lennie a többi hidrogénhalogenidhez képest. Ez a hatás azonban nem tudja ellensúlyozni a kötéserősségekben meglévő nagy különbségeket.

A periódusos rendszer egy periódusának biner savai esetében már a kötés polaritása fogja megszabni a sav erősségét. A második periódusban pl. a metánnak nincs mérhető savas jellege, míg a HF mérhető erősségű sav. Így a sorrend a következőképpen alakul.



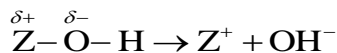
A sorrend annak ellenére alakul így, hogy a kötéserősség balról jobbra nő.

3.6.5.2 Terner savak

A legtöbb három elemet tartalmazó sav oxosav. Általános szerkezetük a következő:



Amennyiben Z elektropozitív fém, pl. alkáli- vagy alkáliföldfém, a Z-O kötés annyira poláris, hogy a vegyület ionos, és bázisként viselkedik.



Ha Z elektronegatív, vagy magas oxidációfokú, elektronokat vonz, miáltal a Z-O kötés kovalensebb, kevésbé poláris, mint az O-H kötés. Így nő a vegyület protonleadó képessége, azaz savassága.

Azonos szerkezetű oxosavak sorában, melyek a központi atom elektronegativitásában különböznek, a sav erőssége az elektronegativitás növekedésével nő. Pl.:

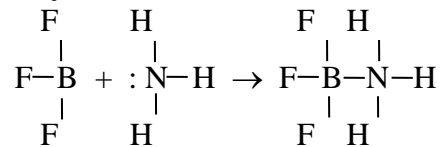


Azonos központi atom különböző oxidációs számú formáit tartalmazó oxosavak esetén az oxidációs fok növelésével nő a savasság. Pl.:

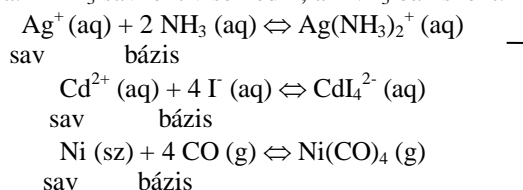


3.6.6 *A Lewis-féle sav-bázis elmélet (kiegészítő anyag)*

Ugyanabban az évben, amikor Brønsted közzétette sav-bázis elméletét, az amerikai kémikus G. N. Lewis is megfogalmazott egy definíciót. A Lewis elmélet szerint a bázisok elektronpárt képesek átadni, a savak pedig elektronpárt fogadnak be. Ily módon az ammónia Lewis bázis, mert elektronpárt ad át a protonnak, amely Lewis savként viselkedve elektronpárt vesz fel. A Lewis-féle sav-bázis reakcióban nem képződik só és víz. Az elképzelés jelentősége, hogy a többinél sokkal általánosabb. Tekintsük pl. a bórt trifluorid és az ammónia reakcióját.



Tudjuk, hogy a B atom sp^2 hibridizált állapotú. Az üres 2p pálya képes az ammónia nemkötő elektronpárjának befogadására. A BF_3 savként viselkedik, az NH_3 bázisként. Más példák:

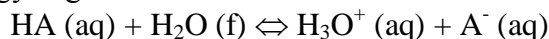


Bár a Lewis sav-bázis fogalom sokkal általánosabb, mint a többi, a gyakorlatban csak azokra a vegyületekre alkalmazzuk, amelyek nem tartalmaznak disszociálható hidrogént.

3.6.7 *Sav-bázis egyensúlyok*

3.6.7.1 Gyenge savak disszociációs állandója

Tekintsünk egy gyenge egyértékű savat, HA-t. Ennek disszociációja vízben a következőképpen megy végbe:



vagy egyszerűbben,



A beálló egyensúly állandóját a sav disszociációs állandójának nevezik, jele K_s :

$$K_s = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Adott hőmérsékleten a sav erősségének mértékét a disszociációs állandó adja meg. Minél nagyobb K_s értéke annál erősebb a sav. Mivel a gyenge sav disszociációja sosem teljes, egyensúlyban mindhárom részecske (a disszociálatlan sav, a H^+ ionok és

az A⁻ anionok) jelen van. A 15. táblázatban néhány gyenge sav disszociációs állandóját adtuk meg.

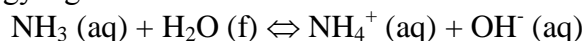
15. táblázat

A sav neve	Képlete	K_s	Konjugált bázis	K_b
hidrogén fluorid	HF	$7,1 \times 10^{-4}$	F ⁻	$1,4 \times 10^{-11}$
salétromossav	HNO ₂	$4,5 \times 10^{-4}$	NO ₂ ⁻	$2,2 \times 10^{-11}$
acetilszalicilsav (aszpirin)	C ₉ H ₈ O ₄	$3,0 \times 10^{-4}$	C ₉ H ₇ O ₄ ⁻	$3,3 \times 10^{-11}$
hangyasav	HCOOH	$1,7 \times 10^{-4}$	HCOO ⁻	$5,9 \times 10^{-11}$
aszkorbinsav (C vitamin)	C ₆ H ₈ O ₆	$8,0 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₇ O ₆ ⁻	$1,3 \times 10^{-10}$
benzooesav	C ₆ H ₅ COOH	$6,5 \times 10^{-5}$	C ₆ H ₅ COO ⁻	$1,5 \times 10^{-10}$
ecetsav	CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$	CH ₃ COO ⁻	$5,6 \times 10^{-10}$
hidrogécianid	HCN	$4,9 \times 10^{-10}$	CN ⁻	$2,0 \times 10^{-5}$
fenol	C ₆ H ₅ OH	$1,3 \times 10^{-10}$	C ₆ H ₅ O ⁻	$7,7 \times 10^{-5}$

A gyenge sav disszociációjának mértéke függ a sav kiindulási koncentrációjától. Minél hígabb az oldat, annál nagyobb a disszociációfok. Kvalitatíve ez az alapján érthető meg, hogy hígításakor csökken a térfogategységre jutó részecskék (sav molekulák plusz disszociált ionok) száma. A Le Chatelier elvnek megfelelően a rendszer ezt a hatást csökkenteni igyekszik, ezért az egyensúly a disszociáció irányába tolódik el, hogy több részecske képződjön.

3.6.7.2 Gyenge bázisok disszociációs állandója

A gyenge bázisok a gyenge savakhoz hasonlóan kezelhetők. Pl.



Mivel a víz összmennyiségéhez képest nagyon kevés víz molekula fogy ebben a reakcióban, a víz koncentrációját, [H₂O] állandónak tekintjük és az egyensúlyi állandót a következőképpen írjuk fel.

$$K[\text{H}_2\text{O}] = K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]},$$

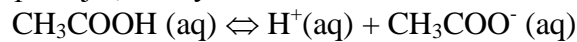
ahol K_b a bázis disszociációs állandója. Néhány gyenge bázis disszociációs állandóját a 16. táblázat adja meg.

16. táblázat

A bázis neve	Képlete	K_b	Konjugált sav	K_s
etilamin	C ₂ H ₅ NH ₂	$5,6 \times 10^{-4}$	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	$1,8 \times 10^{-11}$
metilamin	CH ₃ NH ₂	$4,4 \times 10^{-4}$	CH ₃ NH ₃ ⁺	$2,3 \times 10^{-11}$
koffein	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	$4,1 \times 10^{-4}$	C ₈ H ₁₁ N ₄ O ₂ ⁺	$2,4 \times 10^{-11}$
ammónia	NH ₃	$1,8 \times 10^{-5}$	NH ₄ ⁺	$5,6 \times 10^{-10}$
piridin	C ₅ H ₅ N	$1,7 \times 10^{-9}$	C ₅ H ₅ NH ⁺	$5,9 \times 10^{-6}$
anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	$3,8 \times 10^{-10}$	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	$2,6 \times 10^{-5}$
karbamid	N ₂ H ₄ CO	$1,5 \times 10^{-14}$	H ₂ NCONH ₃ ⁺	0,67

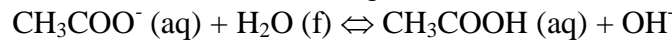
3.6.7.3 A konjugált sav-bázis párok disszociációs állandója közötti kapcsolat

Tekintsük az ecetsav példáját, amely vízben a következő módon disszociál.



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

A konjugált bázis vízzel az alábbi módon reagál.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

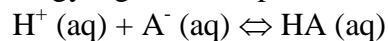
A két egyensúlyi állandó szorzata pedig egyszerűsítés után nem más, mint a vízioniszorzat.

$$K_s K_b = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_v$$

3.6.7.4 Pufferek

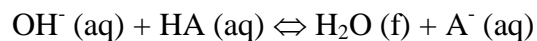
A puffer oldatok egy gyenge savból vagy bázisból és annak erős bázissal vagy savval képzett sójából álló oldatok. Ezeknek az oldatoknak az a különleges tulajdonsága, hogy nem, vagy alig változik a pH-juk, ha kis mennyiségű savat vagy lúgot adunk a rendszerhez. Ha egy liter tiszta vízhez 0,01 mol sósavat adunk, a pH 7,0-ról 5,0-ra változik. Ha ellenben ugyanezt a mennyiségű savat 1 liter megfelelő töménységű puffer oldathoz adjuk, a pH változás pl. csak 0,01 egység. A pufferek jelentős szerepet játszanak a kémiai és biológiai rendszerekben. A biológiai folyadékok, mint pl. a vér, általában puffer oldatok, mert csak állandó pH-n, a vér esetén pH=7,4 értéken tudják ellátni funkcióikat. Ha a vér pH-ja csak néhány tizedet megváltozna, már nem tudná szállítani az oxigént. A legtöbb fehérje, pl. az enzimek is csak nagyon szűk pH tartományban képesek biológiai funkciójuk ellátására, egyébként térbeli szerkezetük megváltozik, denaturálódnak és elvesztik biológiai aktivitásukat.

Hogyan működnek a pufferek? Tegyük fel, hogy a puffer közel 1 molnyi mennyiségben tartalmaz HA savat és annak sóját, mely teljesen disszociálva közel molnyi mennyiségű A^- iont képez. Ha erős savat adunk a rendszerhez, a H^+ ionok rögtön reagálnak az A^- bázissal gyenge savat képezve.



Tehát az erős sav helyett gyenge sav jelenik meg a rendszerben, ami lévén rosszul disszociáló, alig növeli a proton koncentrációt.

Másrészt, ha erős bázist adunk a pufferhez, a hidroxid ionok reagálnak a gyenge savval.



A hozzáadott lúg helyett víz jelenik meg a rendszerben, így a pH csak nagyon kis mértékben nő.

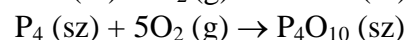
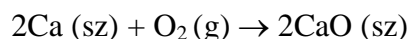
3.7 Elektrokémia

Az elektrokémia a kémiai és elektromos energia egymásba való átalakulásával foglalkozik. Az elektrokémiai folyamatok megértéséhez szükség van a redox reakciók ismeretére.

3.7.1 Redox reakciók

A kémiai reakciók egyik speciális típusa a redox reakciók.

A következő reakciók

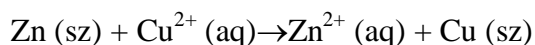


az oxidációs-redukciós, vagy röviden redox reakciók csoportjába tartoznak. Az oxidáción eredetileg oxigénnel való egyesülést értettek a vegyészek, később kibővült ez a fogalom. Az ionos CaO keletkezése két félfolyamatra bontható. Az egyikben a Ca fém két elektron leadásával Ca^{2+} ionná alakul, ez a folyamat az oxidáció, a másik folyamatban az O_2 molekula elektronfelvétellel O^{2-} ionná. Ez utóbbi lépés a redukció. Oxidációnak nevezzük tehát az elektronleadással járó folyamatokat, redukciónak pedig az elektronfelvétellel járókat. A két folyamat mindig egymással párhuzamosan játszódik le. Azokat az anyagokat, melyek egy redox reakcióban elektronleadással oxidálódnak redukálószernek nevezzük, mivel ezek a reakciópartnerüknek elektront adva át, azt redukálják. Megfordítva, azokat az anyagokat, melyek egy redox reakcióban elektronfelvétellel redukálódnak, oxidálószernek nevezzük, mivel ezek a reakciópartnerüktől elektront véve fel, azt oxidálják.

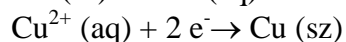
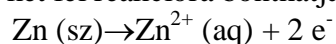
Redox reakciók során nemcsak ionos vegyületek keletkezhetnek, hanem, mint a P_4O_{10} példáján láttuk, molekula vegyületek is, ahol nem lehet a folyamatot elektron átmenettel magyarázni. Hogy ezeket a reakciókat is magyarázhassuk, a vegyészek bevezették az oxidációs szám fogalmát. Az oxidációs szám az a töltés amivel a molekulában (vagy ionos anyagban) az atom rendelkezne, ha az elektronokat egy kémiai kötésben teljesen az elektronegatívabb atomhoz rendelnénk. Általánosan megfogalmazva tehát az elem oxidálódik a redox reakció során, ha oxidációs száma nő, és redukálódik, ha oxidációs száma csökken.

3.7.2 Elektrokémiai cellák

Normál körülmények között akkor megy végbe redox reakció, vagyis elektronátmenet két anyag között, ha a redukálószer kölcsönhatásba lép az oxidálószerrel. A redukálószer oxidálódik, azaz elektron(oka)t ad át az oxidálószernek, amely ezáltal redukálódik. Ilyen reakció a Zn fém és a Cu^{2+} ionokat tartalmazó oldat között lejátszódó folyamat.



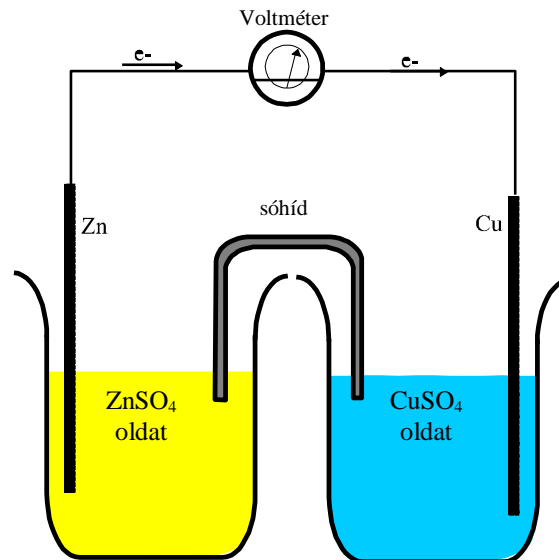
A cink elektronleadással oxidálódik, miközben a réz a két elektront felvéve redukálódik. Ezt a folyamatot két fél reakcióra bonthatjuk,



Különítsük el fizikailag a két félfolyamatot. Ezt a kísérletet egy ú.n. elektrokémiai cellában³⁹ tudjuk megvalósítani, amelynek vázlatos rajza a 48. ábrán látható. Az itt

³⁹ Luigi Galvani (1737-1798). Olasz fiziológus. Elsőként ismerte fel az élő szervezetek és elektromosság közti kapcsolatot. Híres békacomb kísérletében kimutatta, hogy felboncolt békacomb elektromos kisülés esetén szikével megérintve összerándul.

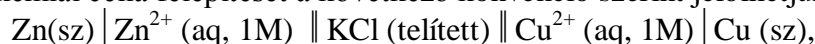
bemutatott összeállítású cella a Daniell-elem.



48. ábra
Elektrokémiai cella

Az elektrokémiai cellában két fém rúd (cink, illetve réz) saját ionjait tartalmazó oldatba merül. Az oldatokba nyúló fémrudakat elektródoknak nevezzük. A két oldat között fizikai kontaktus van, amely a két oldat keveredését megakadályozza, az oldatokban lévő kationok ill. anionok viszont szabadon átléphetnek rajta. Ezáltal a kontaktuson keresztül elektromos áram⁴⁰ folyhat át (amit ebben az esetben ionok szállítanak). Ezt a kapcsolatot sóhídnak nevezzük, és egyik legegyszerűbb formája egy fejre állított U cső, melyben tömény, inert elektrolit (pl. KCl, NH₄NO₃) van.

Az elektrokémiai cella felépítését a következő konvenció szerint jelölhetjük:



ahol az egyszeres függőleges vonalak a fém/oldat határfelületeket jelzik a kettős vonalak az folyadék/folyadék határfelületeket.

A továbbiakban három esettel foglalkozunk, attól függően, hogy a két elektród felső kivezetését hogyan kötjük össze.

3.7.2.1 1. eset: A két elektród között nincs kapcsolat, illetve egy nagyon nagy belső ellenállású voltmérőt kapcsolunk közéjük. (I=0)

Amikor a cink és réz elektródokat bemejtjük a megfelelő oldatokba, az első pillanatban a következő folyamatok játszódnak le. A cink elektródból Zn²⁺-ionok lépnek át az oldatba, a fémbe elektronokat hagyva, miáltal a fém felülete negatív töltésű lesz, az oldat fémmel érintkező része pedig pozitív. Ezalatt a rézszulfát oldatból Cu²⁺-ionok válnak ki fém réz formájában, így a fém felülete pozitív lesz, az oldat pedig negatív a feleslegben maradt SO₄²⁻-anionoktól. Mindkét elektród felületén egy pozitív és negatív töltésből álló elektromos kettősréteg alakul ki. Az elektromos kettősréteg tulajdonképpen kondenzátorként viselkedik és elektromos potenciálesés jön létre rajta. Az ion átlépési folyamatok csak nagyon rövid ideig játszódnak le, mert a kialakuló kettősréteg potenciálja megakadályozza további ionok oldódását illetve kiválását. Az elektródokon keresztül makroszkopikus áram nem folyik át (mivel az áramkör nyitott).

Kössük össze most az elektródok felső kivezetését egy fémes vezetővel és helyezzünk

⁴⁰ Az elektromos áram töltések vándorlása elektromos vezetőben. Az áramot szállító töltések lehetnek elektronok és ionok.

közéjük egy voltmérőt is. A voltmérőnek legyen olyan nagy a belső ellenállása hogy az áramkörön továbbra se folyjék át áram. Mit mutat ilyenkor a voltmérő? A voltmérőn ilyen esetben feszültséget mérhetünk, amit az elektrokémiai cella elektromotoros erejének, röviden e.m.e.-nek nevezünk. Ez a feszültség több komponensből tevődik össze, az áramkörben levő összes határfelületeken létrejövő potenciál különbségek összege. Az e.m.e. egyrészt tartalmazza a különböző fémek érintkezési felületein létrejövő ún. kontaktpotenciálokat, a különböző oldatok határfelületén létrejövő potenciálokat és ami számunkra különösen érdekes, az elektródok és az oldatok között kialakult, előbb említett kettősréteg potenciálokat. Ezeket elektródpotenciálnak nevezzük és ε -nal jelöljük. A fém/fém kontaktpotenciálokat és az oldat/oldat határfelületen kialakuló potenciálokat, mivel meglehetősen kicsik, a továbbiakban elhanyagoljuk. Ily módon az elektromotoros erő a két elektród potenciál összege.

$$e.m.e. = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

Az elektródpotenciál önmagában nem mérhető. Ahogy a fent leírt kísérletből is kiderül, mindig kell legalább két elektród, hogy zárt áramkört hozhassunk létre, és így mérhessük az e.m.e.-t. Annak érdekében, hogy a különböző elektródokhoz mégis konkrét elektródpotenciál értékeket rendelhessünk, a tudósok kiválasztottak egy referencia pontot, az ún. standard hidrogén elektródot és ennek potenciálját nullának vették. Ezek után az összes többi elektród potenciálja meghatározható, ha az adott elektródból és a standard hidrogén elektródból galváncellát létesítünk, és megmérjük a cella elektromotoros erejét. A standard hidrogén elektród egy platina elektródból áll, amely 1 M HCl oldatba merül és körülötte 1 atm nyomású hidrogén gázt buborékoltatunk át az oldaton 25°C-on. Definiálható az elektródokra egy standard elektródpotenciál (ε°), vagyis az az elektród potenciál, amit akkor mérünk a standard hidrogén elektróddal szemben, amikor a fém saját ionjainak 1 M koncentrációjú oldatába merül 25°C-on, illetve ha gáz szerepel elektródként, (mint pl. a hidrogén elektród esetén), a gáz nyomása 1 atm. Néhány fém elektród standard potenciálját a 17. táblázatban közöljük.

17. táblázat

Elektród	Standard potenciál [V]	Elektród	Standard potenciál [V]
Li/Li ⁺	-3,05	Pb/Pb ²⁺	-0,13
K/K ⁺	-2,92	H ₂ /2H ⁺	0,00
Ca/Ca ²⁺	-2,87	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Na/Na ⁺	-2,71	O ₂ +2H ₂ O/4OH ⁻	+0,40
Mg/Mg ²⁺	-2,38	2I ⁻ /I ₂	+0,53
Al/Al ³⁺	-1,66	Ag/Ag ⁺	+0,80
Zn/Zn ²⁺	-0,76	2Br ⁻ /Br ₂	+1,07
Fe/Fe ²⁺	-0,44	2Cl ⁻ /Cl ₂	+1,36
Co/Co ²⁺	-0,27	Au/Au ³⁺	+1,50
Ni/Ni ²⁺	-0,23	2F ⁻ /F ₂	+2,65
Sn/Sn ²⁺	-0,14		

Az elektród potenciál elméleti levezetések alapján függ a hőmérséklettől a standard elektródpotenciáltól és az oldat ion koncentrációjától.

Ezeket az összefüggéseket a Nernst egyenlet fejezi ki.

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c,$$

ahol R az egyetemes gázállandó (8,314 J/K·mol)

T az abszolút hőmérséklet (K)

F a Faraday állandó (96 487 C/mol)

z az ion töltése

c az oldat koncentrációja (Valójában koncentráció helyett egy termodinamikai mennyiség, az ún. aktivitás szerepel az egyenletben, de híg oldatok esetén ($c < 0,01$ M) ez jól közelíthető a koncentrációval.)

3.7.2.2 2. eset: A két elektród között egy fémes vezető zárja az áramkört, illetve fogyasztót kapcsolunk közéjük ($I > 0$)- Galvánelemek

Az előbbi esetben az elektródokat a saját ionjaikat tartalmazó oldatba merítve csak nagyon rövid ideig játszódott le a cink oldódása, illetve a réz kiválása. Ezek a folyamatok sokáig fennmaradnak, ha a két elektródot összekötjük fémes vezetővel, azaz zárjuk az áramkört. Ekkor a Zn^{2+} ionok oldatba menetelekor a fémbe hátrahagyott elektronok a vezetéken keresztül átjutnak a réz elektródba, és ott a Cu^{2+} ionokat semlegesítik. A cellán áram folyik keresztül. A cink elektród tömege csökken a réz elektródé nő. A cink elektródon oxidáció játszódik le, a réz elektródon pedig redukció. Az az elektród, amelyen oxidáció játszódik le, az anód, amelyiken redukció megy végbe a katód. Az áram, aminek iránya az elektrokémiában a negatív töltéshordozók áramlási iránya, a külső fémes vezetón keresztül a katódtól az anód felé folyik. A katód tehát a pozitív pólus, az anód a negatív.

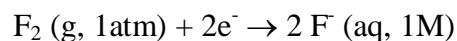
Az elektródokon lejátszódó ún. félcella reakciók esetünkben a következők:



Ezeknek a kémiai folyamatoknak az energiája elektromos áramot termel. Azáltal tehát, hogy a galvánelemben térbelileg elkülönülten játszadjuk le a redox reakció redukációs és oxidációs lépését, képesek vagyunk elektromos energia előállítására.

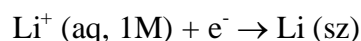
Felmerülhet a kérdés, hogy ha két tetszőleges elektródot összekapcsolunk, melyik elektródon fog oxidáció lejátszódni és melyiken redukció, vagyis milyen irányban fog az áram folyni. Ezzel kapcsolatban a következő megfigyeléseket tehetjük első közelítésben.

- Minél pozitívabb egy elektród standard potenciálja, annál könnyebben redukálódik az adott anyag. Pl. a



félcella reakció ε_0 értéke 2,65 V, a legmagasabb az összes félcella reakció között. Ebből következik, hogy a F_2 a legerősebb oxidálószer, mivel a legkönnyebben tud redukálódni.

- Minél negatívabb egy elektród standard potenciálja, annál könnyebben tud oxidálódni, tehát annál erősebb redukálószer. A legnegatívabb standard potenciálú elektródreakció a



reakció, melynek ε_0 értéke -3,05 V. Ebből következik, hogy a Li^+ ion a legerősebb redukálószer, mivel a legkönnyebb oxidálni.

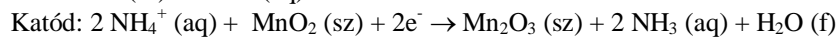
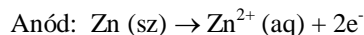
A fenti állításokat másképpen megfogalmazva, a F^- ion a leggyengébb redukálószer és a Li fém a leggyengébb oxidálószer.

Azt, hogy melyik elektród fog az elektrokémiai cellában katódként, és melyik anódként szerepelni, végső soron az elektródpotenciál értéke dönti el. A negatívabb elektród potenciálú elektród lesz az anód, a pozitívabb elektród potenciálú a katód. A Nernst egyenletből kiderül, hogy az elektródpotenciál értékeket döntően befolyásolják a standard potenciál értékek. Tehát csak ezeket figyelembe véve is a fentiek alapján megpróbálhatjuk megjósolni az áram irányát. Ez a közelítés azonban csak akkor lesz helytálló, ha a két félcellában az oldatok koncentrációja közel azonos. Az elektród potenciál értéke ugyanis függ az oldat koncentrációjától is. Ha például a Li elektród nem 1 M oldatba merül, hanem jóval hígabb pl. 10^{-5} M oldatba, akkor az elektród potenciálja már nem -3,05 V, hanem mindössze -2,76 V. Tehát ha ezt az elektródot pl. egy standard Ca-elektroddal kapcsoljuk össze, akkor már nem anódként, hanem katódként fog szerepelni, mivel redukció fog lezajlani rajta és ez lesz a pozitív pólus.

A galváncella által termelt áramot felhasználhatjuk, ha a külső áramkörbe valamilyen fogyasztót, pl. izzót, motort stb. kapcsolunk. A gyakorlatban használt galvánelemek általában több sorba kapcsolt elektrokémiai cellából állnak. Előnyük a fent leírt Daniell elemhez képest, hogy kompakta, mivel nem tartalmaznak sóhidat, így a gyakorlati életben is jól használható, kényelmes, hordozható energiaforrásként. Több fajtájuk létezik.

3.7.2.2.1 A szárazelem (kiegészítő anyag)

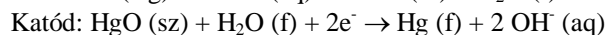
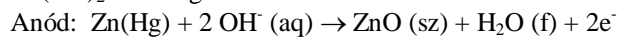
A leggyakoribb szárazelem a Leclanché elem, melyet vakukban és tranzisztoros rádiókban használnak. Az anód egy cink tartó amibe az elektrolitot töltik. Az elektrolit keményítővel szilárdított pasztaszerű keveréke ammóniumkloridnak, cinkkloridnak és mangándioxidnak. Ebbe merül a katód, egy szénrúd. A cellareakciók:



A cellafeszültség kb. 1,5 V, de ahogy öregszik az elem, ez csökken.

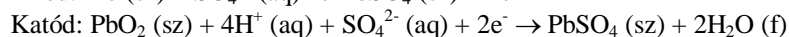
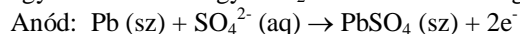
3.7.2.2.2 A higany elem (kiegészítő anyag)

A gyógyászatban és elektronikai iparban használják elterjedten és az egyik legdrágább elem. Előnye viszont, hogy sokkal stabilabb feszültséget szolgáltat, mint a Leclanché elem, és hosszabb az élettartama is. A katódja acél, anódja higanyal amalgamált Zn. Az elektrolit erősen lúgos, KOH-ot, Zn(OH)₂-ot és HgO-ot tartalmaz. A cellareakciók:



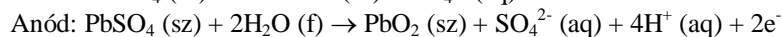
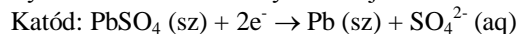
3.7.2.2.3 Az akkumulátor (kiegészítő anyag)

Az autókban használt ólom akkumulátor hat sorba kapcsolt cellát tartalmaz. Mindegyik cellában van egy ólom anód és egy PbO₂ katód. Ezek mindegyike kénsav oldatba merül. A cella reakciók:



Az ólom akkumulátorban a fent leírt elektrokémiai reakció megfordítható ha áramot hajtunk át a cellákon külső feszültséget alkalmazva. Ez a folyamat a későbbiekben tárgyalandó elektrolízis.

Ilyenkor a következő folyamatok játszódnak le:



3.7.2.2.4 A szilárd lítium elem (kiegészítő anyag)

Az eddigiektől eltérően a Li elem elektrolitja szilárd halmazállapotú. Az elem anódja lítium, melynek több előnye is van. Egyrészt a Li-nak a legnegatívabb a standard potenciálja, másrészt nagyon könnyű elem. Az elektrolit egy polimer, amely átengedi az ionokat, de az elektronokat nem. A katód TiS₂ vagy V₆O₁₃. A cellafeszültség a 3 V-ot is elérheti és újratölthető, akárcsak az ólom akkumulátor. Előnyös

tulajdonságai miatt a jövő ezé az elemé.

A maximális cellafeszültség, amit a galvánelem két pólusa között mérni tudunk, az elektromotoros erő. Ilyenkor nem folyik át áram a cellán. Ha a galvánelem két elektródja között szokásos működés közben mérjük meg a potenciálkülönbséget, kisebb értéket kapunk, mint abban az esetben, ha a cellán nem folyik át áram. Ennek az az oka, hogy energiára van szükség ahhoz, hogy áram folyjon át a cellán. Ezt a két elektród közötti feszültségkülönbség egy része fedezi.

3.7.2.3 3. eset: A két elektród közé feszültségforrást kapcsolunk.

Mi történik, ha az elektrokémiai cellában a két elektród közé egy feszültségforrást, például egy zseblepet kapcsolunk, úgy hogy a polaritása ellentétes legyen az elektromotoros erőével? Többféle dolog történhet attól függően, hogy a külső feszültségforrásnak mekkora a feszültsége a cella elektromotoros erejéhez képest.

3.7.2.3.1 3/a. eset: $U < e.m.e.$ ($I > 0$)

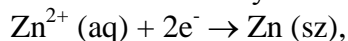
Ha a külső feszültségforrás kisebb feszültséget szolgáltat, mint amekkora a cella elektromotoros ereje, akkor a cella továbbra is galváncellaként fog működni. Áram folyik át rajta a negatív anódtól a pozitív katód felé. Ugyanazok a folyamatok játszódnak le, mintha egy fogyasztót kapcsolnánk volna a két elektród közé.

3.7.2.3.2 3/b. eset: $U = e.m.e.$ ($I = 0$)

Ha a külső feszültségforrás ugyanakkora, de ellentétes előjelű feszültséget szolgáltat, mint a cella elektromotoros ereje, akkor a cellán nem fog áram átfolyani. Nem lesz ugyanis feszültségkülönbség az elektródok között, nem lesz hajtóerő, ami az elektronokat elmozdítja.

3.7.2.3.3 3/c. eset: $U > e.m.e.$ ($I < 0$) - Elektrolízis.

A gyakorlati szempontból legérdekesebb eset az, amikor a cellára kapcsolt feszültség nagyobb, mint a cella elektromotoros ereje. ekkor az eredő feszültség ellentétes előjelű lesz, mint a galváncellában volt, és az elektronok vándorlása ellentétes irányba indul meg. Az elektródokon lejátszódó reakció iránya is megfordul. A Daniell elem esetében például a Zn elektródon a következő folyamat fog lejátszódni:



a rézelektrodon elektródon pedig a következő:



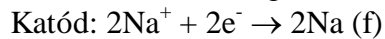
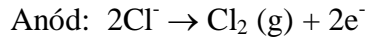
A Zn elektródon oxidáció helyett most redukció folyik, a Cu elektródon pedig redukció helyett oxidáció. Ezt a folyamatot elektrolízisnek hívjuk. Mivel az anódot úgy definiáltuk, hogy azon oxidáció játszódik, le a katódot pedig úgy, hogy azon redukció, elektrolíziskor az anód és a katód felcserélődik, esetünkben a Cu elektród lesz az anód, és a negatív töltésű, a Zn elektród lesz a katód és a pozitív töltésű.

A galváncellákban lezajló reakciók (a Zn elektródon történő oxidáció és a Cu elektródon történő redukció) spontán redox reakciók. A cellákban kémiai energia alakul át elektromos energiává. Ezzel szemben az elektrolízisnél elektromos energia befektetésével spontán nem végbemenő kémiai reakciókat hozhatunk létre. A létrejövő folyamatok természete megegyezik a galvánelemekben lezajlókéval.

Az alábbiakban két példát ismertetünk az iparban használatos elektrolízisek közül.

Olvadt NaCl elektrolízise

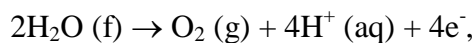
A NaCl olvadt állapotban fém nátriummá és klórgázzá elektrolizálható. Olvadt állapotban a NaCl Na^+ és Cl^- ionokat tartalmaz. A szén anódon és a vas katódon külső feszültség hatására a következő folyamatok játszódnak le:



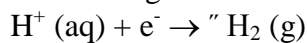
Ez az ipari méretekben végbemenő folyamat a fő forrása a fém nátriumnak és a klórgáznak.

A víz elektrolízise

A víz önmagától szintén nem bomlik elemeire. A folyamat azonban mégis létrehozható, ha a vizet külső feszültség ráadásával elektrolizáljuk. Az elektrolizáló cella két platina elektródot tartalmaz. Ezeket vízbe merítve, és feszültséget kapcsolva rájuk azonban nem történik semmi. A tiszta víznek ugyanis nem elég nagy a vezetőképessége. A víz helyett híg kénsavoldatot használva rögtön megindul az elektrolízis. Az anódon a



reakció míg a katódon a



reakció zajlik.

Az elektrolízisre vonatkozó mennyiségi törvények megalkotása Faraday⁴¹ nevéhez fűződik. Megfigyelte, hogy a képződött anyag mennyisége arányos az elektródokon átfolyó töltésmennyiséggel és a kérdéses anyag móltömegével. Pl. a NaCl elektrolízise esetén, ha a Na^+ ion egy elektront felvesz, 1 Na atom válik le. 1 mol Na leválasztásához tehát 6×10^{23} db elektron átlépése szükséges. Ez megfelel 1 F (faraday) töltésmennyiségnek, ami átszámítva 96500 Coulomb (C). 1 C az áthaladt töltésmennyiség, ha 1 A áramerősséggel elektrolizálunk 1 s-ig (1 C=1 A·s). Az elektrolízis során leválasztott anyag mennyiségét tehát a következőképpen kapjuk. Az elektrolízis idejéből és az áramerősségből kiszámítjuk az áthaladt töltésmennyiséget C-ban. Ezt elosztva a Faraday állandóval megkapjuk a töltésmennyiséget F-ben, ami egy mol elektront jelent. Ha ezt osztjuk az elektrolízis során bekövetkezett töltésszámváltozással, akkor megkapjuk az átalakult mólok számát. Ezt a móltömeggel szorozva a képződött anyag mennyiségét kapjuk. Mindez képletben:

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t, \text{ ahol}$$

m a leválasztott anyag mennyisége (g)

M a móltömeg (g/mol)

z a töltésszám változás

F a Faraday állandó (96500 C/mol)

I az elektrolizáló áramerősség (A)

t az elektrolízis ideje (s).

⁴¹ Michael Faraday (1791-1867). Angol vegyész és fizikus. A XIX. sz. legjelesebb kísérleti tudósa. Kifutófiúként kezdte, majd később kémiával kezdett el foglalkozni. Feltalált egy elektromos motort, és hozzájárult az elektromosság és mágnesesség területének fejlesztéséhez. Ő fedezte fel és nevezte el a benzolt.

FÜGGELÉK

A könyvben használt kémiai alapfogalmak

Az anyag és megjelenési formái

Anyag

Mindent, ami teret foglal el és tömeggel rendelkezik, anyagnak nevezünk.

Tömeg és súly

A tömeg az anyagmennyiség mértéke. A súly az az erő, amellyel a gravitáció vonzza a testeket. A tömeg független a helytől, de a súly függ tőle.

Tiszta anyagok és keverékek

A tiszta anyagok jól definiált, állandó összetétellel rendelkeznek és jellemző tulajdonságaik vannak.

A keverék két vagy több tiszta anyag elegye, melyben a kiindulási anyagok megőrzik eredeti tulajdonságaikat. Nincs állandó összetételük. Fizikai úton szétválaszthatók.

A homogén keverékek összetétele az anyag teljes térfogatában azonos. Ilyen keverék jön létre például, ha egy kanál cukrot elkeverünk egy pohár vízben. A cukor és a víz legkisebb alkotóegységei, a molekulák keverednek egymással. A heterogén keverékekben, mint például a konyhasó és cukor elegyében az egyes komponensek nagyobb alkotórészei, kristályok keverednek egymással, és szabad szemmel, vagy mikroszkóp alatt külön-külön láthatók.

Atomok és molekulák

Az atomok az anyag legkisebb, kémiaileg már tovább nem osztható részecskéi. Fizikai módszerekkel elemi részecskékre oszthatók.

A molekulák több atom szorosan, elsődleges kémiai kötésekkel összekapcsolódott csoportjai.

Elemek és vegyületek

Az elem olyan tiszta anyag, melyet kémiai eszközökkel már nem lehet egyszerűbb anyagokra bontani. Az elemek egy fajta atomból épülnek fel. Jelenleg 109 elem ismeretes, ezek közül 83 előfordul a Földön, a többi atomreaktorokban, vagy gyorsítóknál állították elő. Az elemeket vegyjelekkel jelöljük.

A vegyületek több elem kémiai úton történt egyesüléséből származó anyagok. A vegyületekben az elemek aránya állandó.

móltömegének számértéke megegyezik az atomtömegükkel.

Molekulák, az atomok kombinációi

Molekula és kémiai képlet

A molekula két vagy több atomnak meghatározott sorrendben történt kapcsolódása kémiai erők által. A molekula az őt alkotó atomok valamennyi elektronját, protonját és neutronját tartalmazza. A molekulák leírására a kémiai képleteket használjuk, amelyben a molekulát alkotó elemek vegyjelei szerepelnek. A kémiai képletek több fajtáját is használjuk a molekulák leírására, attól függően, mit akarunk hangsúlyozni.

Összegképlet

Az összegképlet megmutatja, hogy pontosan hány atom van az adott molekulában az egyes elemekből. A legegyszerűbb molekulák mindössze két atomból állnak, ezeket kétatomos molekulának nevezzük. Ilyenek pl. a hidrogén (H_2), nitrogén (N_2), oxigén (O_2), fluor (F_2), klór (Cl_2), bróm (Br_2), jód (I_2) és néhány különböző elem atomjaiból álló molekula, mint pl. a sósav (HCl), szénmonoxid (CO). A molekulák tartalmazhatnak kettőnél több egyforma, vagy eltérő atomot, mint pl. az ózon (O_3), a víz (H_2O), a kénsav (H_2SO_4). Ezeket a molekulákat többatomos molekuláknak nevezzük. Az oxigén (O_2) és az ózon (O_3) ugyanannak az elemnek különböző megjelenési formái. Ezeket allotróp módosulatoknak nevezzük. Ilyen allotrópok pl. a grafit és a gyémánt, a szén két különböző formája.

Tegyünk különbséget a molekula és a vegyület között. A vegyület olyan anyag, amely két vagy több elem atomjaiból áll, míg a molekula két vagy több (azonos vagy különböző) atomot tartalmaz. Így pl. a F_2 képlet egy molekulát reprezentál, és nem vegyületet, mert csak egyféle elem atomjait tartalmazza. Ugyanakkor az NH_3 képlet molekulát is szimbolizál (mert négy atomból áll) és vegyületet is (mert kétféle elemet tartalmaz).

Tapasztalati képlet

A tapasztalati képlet megmutatja mely elemek alkotják a kérdéses molekulát, és hogy mi ezeknek az elemeknek a legegyszerűbb egész számú aránya a molekulában. Pl. a hidrogénperoxid molekula képlete H_2O_2 , azaz egy molekulában 2 H atom és 2 O atom van. A tapasztalati képlete viszont HO, mert a két elem aránya 1:1. Sok esetben a tapasztalati képlet megegyezik a molekulaképlettel pl. CO_2 , NH_3 , H_2O .

Szerkezeti képlet

Megadja a molekulában levő atomok kapcsolódási sorrendjét. Pl. a víz szerkezeti képlete H-O-H. A vegyészek számára fontos ismerni a molekulák térbeli szerkezetét is. A szerkezeti képlet erről általában nem ad felvilágosítást.

Molekulatömeg

A molekulatömeg az atomtömegek összege a molekulában. Pl. a víz molekulatömege:

$$2(\text{H atomtömeg}) + \text{O atomtömeg}$$

vagy

$$2(1.008 \text{ ate}) + 16.00 \text{ ate} = 18.02 \text{ ate}$$

Móltömeg

A móltömeg egy mol vegyület grammban vagy kilogrammban kifejezett tömege. Számértékieg megegyezik a molekulatömeggel.

Ionok és ionos vegyületek

Ha egy semleges atomból vagy molekulából eltávolítunk elektronokat, vagy hozzájuk adunk elektronokat, töltött részecskéket, ionokat nyerünk. A pozitív töltésű ionok a kationok, a negatív töltésűek az anionok. Vannak olyan vegyületek, amelyeket ionok alkotnak, ezek az ionos vegyületek. Ilyen pl. a közismert konyhasó (NaCl), amely azonos számú Na^+ és Cl^- iont tartalmaz háromdimenziós térhálós elrendezésben. Az ionos vegyületek össztöltése (is) mindig zérus.

Kémiai reakciók vizes oldatokban

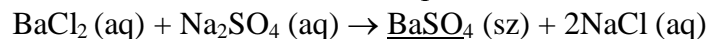
Az oldat két vagy több anyag homogén keveréke. A kisebb mennyiségben jelenlevő anyagot oldott anyagnak, a nagyobb mennyiségben jelen levőt oldószernek nevezzük. Az oldat lehet gáz (pl. levegő), folyadék (pl. tengervíz), vagy szilárd halmazállapotú (pl. ötvözetek). A következőkben a vizes oldatokról lesz szó.

Az elektrolit vízben való oldódásakor vezeti az elektromosságot. A nem-elektrolit vízben oldódik ugyan, de nem vezető, vagy gyengén vezető oldatot ad.

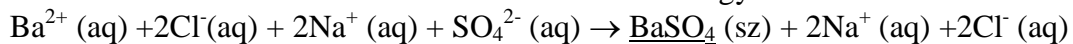
Az elektrolitok vízben oldva ionokra disszociálnak, amelyek elektromos térerő hatására elmozdulnak az oldatban, vagyis vezetik az áramot. Az ionokat a vizes oldatban víz molekulák veszik körül, ezt a folyamatot hidratációnak nevezzük. Az erős elektrolitok disszociációja teljesen végbemegy. A gyenge elektrolitoké csak részleges.

Csapadékos reakciók

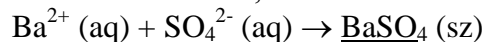
Bizonyos, vízben oldott ionok csapadék képződése közben reagálnak. A csapadék szilárd, szinte teljesen oldhatatlan anyag, amely kiválik az oldatból. Példa a csapadékképződési reakcióra a báriumszulfát képződése.



A keletkező csapadékot aláhúzással jelölik. A fenti egyenletet molekula egyenletnek nevezik, mert úgy írja fel a reakciót, mintha a résztvevő anyagok molekulaként vennének részt benne. A valóságban nem ez a helyzet, mert a vegyületek ionokra disszociálva vesznek részt a reakcióban. Az ezt leíró ionegyenlet a következő:



A Na^+ és Cl^- ionok az egyenlet mindkét oldalán változatlan formában szerepelnek, nem vesznek részt a reakcióban. Ezeket szemlélődő ionoknak nevezzük. A nettó ionegyenlet, elhagyva a szemlélődő ionokat, a következő:



Az 18. táblázat néhány ökölszabályt ad arra nézve, hogy mely anyag oldódnak jól vízben, illetve melyek képeznek csapadékokat.

18. táblázat

1. Az összes alkálifém vegyület jól oldható.
2. Az összes ammónium (NH_4^+) só oldható.
3. Az összes nitrát (NO_3^-), klorát (ClO_3^-), és perklorát (ClO_4^-) só jól oldódik.
4. A legtöbb hidroxid (OH^-) oldhatatlan. Kivételek az alkáli fémek hidroxidjai és a bárium hidroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2$). A kalcium hidroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gyengén oldható.
5. A legtöbb kloridot (Cl^-), bromidot (Br^-) és jodidot (I^-) tartalmazó vegyület jól oldható. A kivételek az Ag^+ -t, Hg_2^{2+} -t és Pb^{2+} -t tartalmazók.
6. Az összes karbonát (CO_3^{2-}), foszfát (PO_4^{3-}), és szulfid (S^{2-}) oldhatatlan csapadékot ad. Kivételek az alkáli és ammónium sók
7. A legtöbb szulfát vegyület jól oldható. A kalcium szulfát (CaSO_4) és ezüst szulfát (Ag_2SO_4) gyengén oldódnak. A bárium szulfát (BaSO_4), higany szulfát (HgSO_4), és az ólom szulfát (PbSO_4) oldhatatlanok.

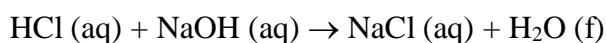
A vegyületek oldódási képességét az oldhatósággal, számszerűsítjük. Az oldhatóság megadja, hogy hány gramm anyag képes maximálisan feloldódni adott hőmérsékleten adott 100 g oldószerben.

Sav-bázis reakciók

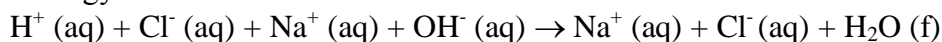
Az Arrheniustól származó meghatározás szerint a savak vizes oldataikban H^+ -t adnak le, a bázisok pedig OH^- iont. A sav-bázis reakciót semlegesítési reakciónak is nevezik. Ennek során só és víz keletkezik. A só olyan ionos vegyület, amely kationként nem H^+ -t és anionként nem OH^- -t, vagy O^{2-} -t tartalmaz. A sav-bázis reakciók a következőképpen csoportosíthatók.

Erős sav és erős bázis reakciója

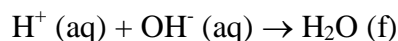
Jó példa erre a következő reakció:



Mivel mind a HCl, mind a NaOH erős elektrolitok, teljesen disszociálnak vízben, ezért az ioneqnyenlet a következő:

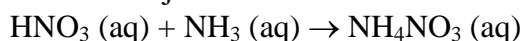


Elhagyva a szemlélődő ionokat:

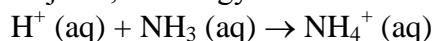


Erős sav és gyenge bázis reakciója

Ilyen reakció a salétromsav reakciója ammóniával.



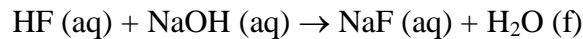
Mivel a HNO_3 teljesen disszociált állapotban van, az ammónia azonban főleg disszociálatlan formában van jelen, az ioneqnyenlet a következő:



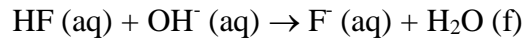
A szemlélődő ion ebben a reakcióban a NO_3^- ion.

Gyenge sav és erős bázis reakciója

Vegyük a



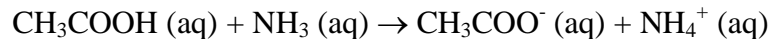
reakciót, ahol a hidrogénfluorid gyenge sav. Mivel főleg disszociálatlan formában van jelen, az ionegyenlet a következő alakot ölti.



A szemlélődő ion a Na^+ .

Gyenge sav és gyenge bázis reakciója

Mivel egyik kiindulási anyag sincs nagymértékben disszociálva, a reakciót így írhatjuk fel:



A fenti reakciótípusokból kiderül, hogy a sav-bázis reakció során, ha ekvimoláris mennyiségű savból és bázisból indulunk ki, a reakció végén só képződik és nem marad se sav se bázis.

Redox reakciók

Az oxidáció elektronleadással járó folyamat, a redukció pedig elektronfelvétellel járó. A két folyamat mindig egymással párhuzamosan játszódik le. Az oxidációs szám az a töltés amivel az atom a molekulában (vagy ionos vegyületben) rendelkezne, ha az elektronokat az elektronegatívabb atomhoz rendelnénk.

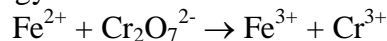
A következő szabályok segítenek meghatározni az elemek oxidációs számát.

- Az elemi állapotban levő, vegyületet nem alkotó anyagok oxidációs száma 0.
- Egyatomos ionok oxidációs száma megegyezik a töltésükkel.
- Vegyületekben minden alkálifém oxidációs száma +1, az alkáliföldfémeké +2 és az alumíniumé +3.
- Az oxigén oxidációs száma legtöbb vegyületében -2, kivéve, a hidrogénperoxidban (H_2O_2) és a peroxidionban (O_2^{2-}), ahol -1.
- A hidrogén oxidációs száma +1, kivéve ha biner vegyületekben fémekhez kötődik (LiH , NaH , CaH_2), amikor is -1.
- A fluornak minden vegyületében -1 az oxidációs száma.
- Semleges molekulában az atomok oxidációs számának összege 0. Többatomos ionokban megegyezik az ion töltésével.

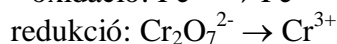
•

A redox reakciók rendezését a következőképpen hajthatjuk végre.

1. lépés. Írjuk fel a reakció egyenlet vázát. Pl.



Bontsuk két félreakcióra:

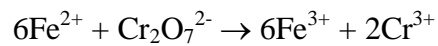


2. lépés. Számítsuk ki a leadott és felvett elektronok számát az oxidációs szám változása alapján.

A Fe^{2+} ion oxidációs száma +2, a Fe^{3+} -é +3, tehát a Fe^{2+} leadott 1 elektront.

A $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionban a Cr oxidációs száma +6 (az oxigéné -2, 7 db oxigéné -14, ebből az ion töltése -2, a két Cr a maradék -12 töltést kell, hogy egyensúlyozza, azaz egy Cr oxidációs száma +6). Egy Cr oxidációs száma tehát +6-ról +3-ra csökken, tehát a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ban levő két Cr felvesz összesen 6 elektront.

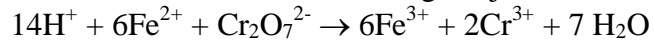
3. lépés. Egyenlítsük ki a leadott és felvett elektronok számát.



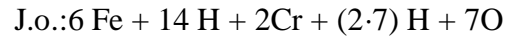
4. lépés. Mivel a bal oldalon szerepelnek O atomok, a jobb oldalon pedig nem, a jobb oldalhoz víz molekulákat kell adni, 7 darabot.



5. lépés. Mivel a jobb oldalon most H atomok jelentek meg, a baloldalhoz H^+ ionokat kell adnunk, azért is mivel a reakció savas közegben játszódik.



6. lépés. Ellenőrizzük, hogy a bal oldalon megjelenő atomok száma megegyezik-e a jobb oldalon levőkével.



7. lépés. Ellenőrizzük az egyenlet két oldalán a töltésegysúlyt.

$$\text{B.o.: } +14 + (6 \cdot 2) - 2 = 24$$

$$\text{J.o.: } +(6 \cdot 3) + (2 \cdot 3) = 24$$