

# Kémia segédlet

Műszaki menedzser hallgatók részére (BMEVEAAAMM1)

Ez a rövid bevezető az elektronikus példatárban előforduló számítási feladatok megoldásához nyújt segítséget. Az előadáson előforduló egyenletek egy részét bővebb szöveges magyarázattal tartalmazza. Cél a teszt feladatok megoldásának segítése. Az elektronikusan megoldható teszt feladatok minden anyagrész után megjelennek. A gyakorló példákat felkészülten kell megoldani, mert az első megoldás számít, csak az lesz pontozva. Gyakorlásként minden teszt még háromszor megoldható, hogy a tanulási folyamatot segítsük és a megoldásokat a hallgató begyakorolhassák. Ezek az eredmények már nem kerülnek pontozásra, hiszen a megoldás már ismert. Sok esetben a teszt lezárása és lepontozása után megjelenik a feladatok megoldási menete is, nem csak a helyes eredmény.

## Koncentrációsámítás, oldatok hígítása, elegyítése

A többkomponensű homogén (egyfázisú) rendszereket oldatoknak és elegyeknek nevezzük. Elegyekről akkor szoktunk beszélni, ha a komponensek mennyisége hasonló, oldatokról pedig akkor, ha az egyik komponens (oldószer) mennyisége nagy a másikéhoz (az oldott anyagéhoz) képest. Híg oldatoknál ez az eltérés több nagyságrend. Oldatok és elegyek léteznek szilárd, cseppfolyós és gázállapotban. Gázok esetén általában elegyekről beszélünk.

Az oldatokkal kapcsolatban új állapotváltozót kell bevezetnünk, ez az oldat egyes komponensei relatív mennyiségeinek kifejezésére szolgáló koncentráció, mely az oldatok vagy elegyek összetételének megadására szolgál.

Az  $i$ -edik anyag koncentrációja alatt az illető komponens mennyiségét értjük az elegy egy adott mennyiségében. A koncentráció tehát az oldott anyag és az oldat mennyiségének a hányadosa. Az oldott anyag és az oldat mennyiségét megadhatjuk tömegükkel, molszámukkal vagy esetleg térfogatukkal is, ennek megfelelően a legkülönbözőbb koncentráció-egységeket definiálhatjuk.

Ha az oldott anyag és az oldat mennyiségét egyaránt tömegükkel adjuk meg, nyerjük a tömeghányadot. A tömeghányad megadja az illető anyag tömegét az oldat egységnyi tömegében:  $w_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$ , ahol  $m_i$  az  $i$ -edik anyag tömege. A tömeghányad százszorosa a *tömegszázalék*, ami az illető anyag grammjainak száma 100 g oldatban. A tömegszázalékot (m/m)%-kal, vagy egyszerűen %-kal jelöljük. A tömeghányad összege 1-gyel, a tömegszázaléké pedig 100-zal egyenlő.

Ha az oldott anyag és az oldat mennyiségét molszámukkal adjuk meg, a *moltörtet* nyerjük ( $x_i$ ). Ennek százszorosa a *molszázalék* ( $X_i$  vagy mol%). A moltört és molszázalék kiszámításához ismernünk kell a komponensek moljainak

számát, vagyis a *molszámot* ( $n$ ). Ezt úgy kapjuk meg, hogy az  $i$ -edik komponens tömegét ( $m_i$ ) elosztjuk a komponens molszámával ( $M_i$ ):  $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ . Ha az elegy két komponensből áll, akkor az  $x_1$  és  $x_2$  molszámok a következőképp fejezhetők ki:  $x_1 = \frac{n_1}{n_1+n_2}$  és  $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ . Több komponens esetén a nevezőben az összes komponens molszámának összegét kell figyelembe venni. Valamely oldat egyik komponensének molszámát úgy kapjuk meg, hogy az illető komponens moljainak számát elosztjuk az oldatban jelen levő valamennyi komponens moljainak a számával:  $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$

A molszámok összege 1-gyel, a molszázalékok összege százal egyenlő. A molszámokból a megfelelő tömegszámok a komponensek molekulatömegeinek ismeretében kiszámíthatók.

Összefoglalva a *molszámot* ( $x$ ) az oldat egyik komponense moljainak száma az oldat 1 moljában, a *molszázalék* ( $X$ ) pedig megadja, hogy az oldat 100 moljában (oldószer molszáma + oldott anyag molszáma) az oldott anyag hány molja van feloldva. Pl.  $X = 12$  molszázalékos oldatban 12 mol oldott anyag és 88 mol oldószer van.

Hasonlóképpen definiálhatók a *térfogatmolszám* és *térfogatszázalék* is. Ezeknek azonban csak ideális elegyek esetében van értelme, mert ekkor a komponensek elegyítésekor *nem lép fel térfogatváltozás*. Ez a helyzet tökéletes gázok elegyeinek esetében ahol  $V_i$  az  $i$ -edik gáz parciális térfogata az elegy hőmérsékletén és nyomásán. Gázok esetében a térfogatszázalék megegyezik a molszázalékkal, ezért a gázok összetételét általában térfogatszázalékban szokás megadni. A térfogatszázalék megadja, hogy az elegy 100 térfogategysége az adott komponens hány térfogategységnyi mennyiségét tartalmazza, pl. 70 V/V-os oldat 100 ml-e 70 ml oldott anyagot tartalmaz. A térfogatszázalék jele (V/V)%.

A *térfogatkoncentrációk* vagy *parciális sűrűségek* esetén az oldat mennyiségét annak térfogatával adjuk meg. Az oldott anyag mennyiségét kifejezhetjük annak tömegével vagy moljainak számával. Ha minden komponens koncentrációját pl. az 1 liter oldatban levő grammok számával adjuk meg, akkor ezek összege az oldat sűrűségét szolgáltatja g/liter egységben.

A *vegyesszázalék* megadja, hogy az oldat (vagy elegy) 100 térfogategységnyi mennyisége az oldott anyag hány tömegegységnyi mennyiségét tartalmazza, pl. 35 vegyesszázalékú oldat 100 ml-e 35 g oldott anyagot tartalmaz, azaz a térfogatkoncentráció tizedrésze. A laboratóriumi gyakorlat folyamán ezt a koncentrációt igen gyakran használják! A vegyesszázalék nem a megszokott százalék, mert  $\text{g ml}^{-1}$  dimenziója van!

A *térfogat-koncentráció* (g/l) az oldat egy literében oldott anyag mennyisége g-ban. Pl. 35 gramm NaCl egy liter NaCl-oldatban.

A *moláris koncentráció* (jele  $c_m$  vagy  $M$  - nem tévesztendő össze az ugyancsak  $M$ -mel jelölt mol tömeggel), illetve molaritás ("liter molaritás") az 1000 ml oldatban oldott anyag moljainak számát jelenti. (A szakirodalomban gyakran a  $c_m$  jelzés  $m$  index nélkül fordul elő.)  $M = \frac{n_a}{V}$ ,  $n_a$  az oldott anyag moljainak száma,  $V$  az oldat térfogata literben.

A molaritás egysége:  $\frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ liter oldat}}$ . Fontos megjegyezni, hogy az ideális gáz nyomása effektív moláris koncentráció, ami egyértelműen látható, ha a nyomást kifejezzük a molszám és a gáztérfogat hányadosával:  $p = \frac{n}{V} R T$ , ahol látható, hogy az  $R T$  szorzófaktor alakítja a moláris koncentrációt nyomássá.

A térfogat-koncentrációk az oldat hőkitérése következtében változnak a hőmérséklettel. Alkalmazásuk ezért csak állandó hőmérséklet esetén célszerű. A térfogat-koncentráció reciproka a *hígítás*, mely annak az oldatnak a térfogatával egyenlő, melyben egységnyi oldott anyag van. A molaritás reciproka:  $V_a = \frac{1}{M_a}$  az a térfogat literben, amelyben egy mol oldott anyag található.

Híg oldatok koncentrációját gyakran *molalitásukkal* (*Raoult-féle koncentrációval*) adjuk meg. A molalitás az 1 kg (vagy 1000 g) oldószerben oldott molok számát jelenti. Híg oldatok esetén a molalitás a molaritással arányos. Mivel a molalitás nem térfogat-koncentráció, számértéke nem függ az oldat hőmérsékletétől. (A molalitás jelölésére  $m$  betűt szokás használni, éppúgy, mint a tömeg jelölésére.)

$m_a = \frac{n_a}{m_{oldoszer}}$ , ahol  $n_a$  az oldott anyag moljainak száma,  $m_{oldoszer}$  pedig az oldószer tömege kilogrammban.

A molalitás egysége:  $\frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ kg oldoszer}}$

A koncentrációk fenti kifejezőmódja mellett használatos még a híg oldatok törvényeivel kapcsolatos számításoknál (pl. fagyáspont csökkenés, forráspont emelkedés) az olyan koncentráció is, melynél az oldott anyag mennyiségét 1000 g oldószerben feloldott grammokban adja meg (g).

Összefoglalásképpen álljon itt az alábbi táblázat a legfontosabb koncentráció-egységekkel.

koncentráció	jelölés	oldószer	oldott anyag	oldat
tömeg%	(m/m)%, %	-	g	g
térfogat%	(V/V)%	-	l	l
molaritás	M, $c_m$	-	mol	l

molalitás	m	1000 g	mol	-
moltört	x		mol	mol

További gyakran használt koncentrációk: Az angolszász irodalomban előforduló ppm (part per million) jelölés azt jelenti, hogy 1 rész oldott anyag  $10^6$  rész oldószerben van oldva, a ppb (part per billion) jelölés pedig azt, hogy 1 rész oldott anyag  $10^9$  rész oldószerben van oldva.

Az oldódás lehet *korlátlan*, ha az oldott anyag az oldószerrel minden arányban elegyedik, pl. alkohol–víz, kénsav–víz stb., vagy *részleges*, mint pl. fenol–víz, cukor–víz, konyhasó–víz stb. Részleges oldódásnál telített oldat is keletkezhet, melynél az oldandó anyag külön fázisként is jelen van.

Az *oldhatóság* a telített oldat koncentrációja, amely függ az oldott anyag és az oldószer minőségétől, továbbá a hőmérséklettől is. Az egyes vegyületek vízben való oldhatóságát a hőmérséklet függvényében táblázatokban találjuk meg. Ezek az adatok általában a 100 g vízben oldható anyag grammokban kifejezett mennyiségét jelentik, de található (m/m)%-ban is adat a szakirodalomban. Kristályos anyagoknál, ha a kristályvíztartalmat külön nem tüntetik fel – a táblázat adatai a kristályvízmentes (sicc.) anyagra vonatkoznak.

## Gáztörvények

Egy gáz állapotát hőmérsékletével, nyomásával és térfogatával jellemezhetjük. Ha a hőmérséklet 273,16 K (0 °C) és nyomása 100 kPa (közel 1 atm), akkor azt mondjuk, hogy a gáz normálállapotban van. Gázok állapotát legegyszerűbben úgy tudjuk jellemezni, hogy feltételezzük, a molekulák közötti kölcsönhatások elhanyagolhatók, valamint a molekulák saját térfogata is elhanyagolható. Az így jellemzett gázt *tökéletes gáznak* nevezzük. A *reális gázok* nullához közeli kis nyomáson, azaz nagy térfogatban és magas hőmérsékleten jól közelítik a tökéletes gázok tulajdonságait, ekkor a tökéletes gáz nagyon jó közelítés. Úgy lehet megfogalmazni, hogy kellően kis nyomáson és a hozzátartozó nagy térfogatban minden gáz tökéletes gázként viselkedik, mert nagyon nagy a gáz részecskéi között a távolság és ezért a kölcsönhatások elhanyagolhatóak, és a részecskék saját térfogata is elhanyagolhatóan kicsi a teljes térfogathoz képest. A tökéletes gázokat ideális gázoknak is hívják, de itt ezt nem használjuk, azért, hogy a hallgatók ne téveszthessék össze az ideális elegyekkel (pl. a tökéletes gázok ideális elegyeket képeznek). A tökéletes gázok állapotváltozói közötti kapcsolatokat a következő összefüggések írják le.

### Boyle-Mariotte törvény

Állandó hőmérsékleten a gáz nyomása fordítva arányos a gáz térfogatával, vagy szorzatuk állandó:  $p \times V = \text{állandó}$ . Az állandó értéke a hőmérséklettől és a gáz mennyiségétől függ.

### Gay-Lussac törvények

- Állandó nyomáson meghatározott mennyiségű gáz térfogata a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on mért térfogatának  $\alpha = \frac{1}{273,16}$ -od részével terjed ki, ha hőmérsékletét  $1\text{ }^\circ\text{C}$ -kal emeljük. Ekkor  $V = V_0(1 + \alpha t)$ , ahol  $\alpha$  a gáz hőtágulási együtthatója.
- Állandó térfogaton meghatározott mennyiségű gáz nyomása a  $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on mért nyomásának  $\alpha = \frac{1}{273,16}$ -od részével nő meg, ha hőmérsékletét  $1\text{ }^\circ\text{C}$ -kal növeljük:  $p = p_0(1 + \alpha t)$ .

A Boyle-Mariotte törvény és a Gay-Lussac törvények egyesítésével megkapjuk az *egyesített gáztörvényt*:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

### Avogadro-törvény

Tökéletes gázok egyenlő térfogatában azonos hőmérsékleten és nyomáson a molekulák száma egyenlő, tekintet nélkül anyagi minőségükre. Ebből következik, hogy gázok térfogata a gázok mennyiségét (tömegét, molszámát) is méri - feltéve, hogy a hőmérséklet és nyomás állandó. Kísérletek alapján tudjuk, hogy gázhalmazállapotú anyag molnyi mennyisége  $0\text{ }^\circ\text{C}$ -on és  $101,325\text{ kPa}$  nyomáson  $22,414\text{ l}$  térfogatot tölt ki. E törvény alapján gázhalmazállapotú anyagok mol-tömegei meghatározhatók.

### A tökéletes gáz állapotegyenlete

Az egyesített gáztörvényt alkalmazva egy mol tökéletes gázra egy univerzális állandót tudunk definiálni

$$R = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Egy mol tökéletes gáz térfogatát, nyomását és hőmérsékletét megmérve a következő eredményeket kaphatjuk:  $V_1 = 0,022414\text{ m}^3/\text{mol}$ ,  $p_1 = 1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$ ,  $T_1 = 273,16\text{ K} = 0\text{ }^\circ\text{C}$ . Ebből számítva  $R = 8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ . Ezt a mérést megismételve az előbbitől eltérő adatokkal azt tapasztaljuk, hogy  $R$  értéke állandó. Az előadás során később látni fogjuk, hogy a nem tökéletes gázok esetében ez a hányados eltérhet  $R$  értékétől.

Az  $R$  univerzális gázállandó segítségével általános összefüggés adható tökéletes gázok nyomása, térfogata, hőmérséklete, valamint mólszáma között:

$$p \times V = n R T,$$

ahol  $p$  a gáz nyomása,  $V$  a gáz térfogata,  $n$  a molok száma,  $R$  a gázállandó és  $T$  a hőmérséklet Kelvinben kifejezve. Mivel  $R$  mértékegysége  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Ezt a mólszámmal és a hőmérséklettel szorozva Joule-t kapunk, ami a munka mértékegysége. Ez egyben  $p \times V$  szorzat mértékegysége is, ezt később a térfogati munka számításakor fogjuk használni.

Mivel  $n$  a gáz tömegének és moltömegének hányadosa, a fenti összefüggés alkalmazható tökéletes gázok moltömegének meghatározására is:

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

### Dalton-törvény

Többkomponensű gázelegyek jellemzéséhez hasznos fogalom az egyes komponensek parciális nyomása, melyen azt a nyomást értjük, melyet a gázelegy valamelyik komponense akkor fejtene ki, ha az adott térfogatot egymaga töltené be.

Egy tökéletes ideális gázelegy összes nyomása a komponensek parciális nyomásaiból adódik össze.

$$p_{\text{ö}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i,$$

ahol  $p_{\text{ö}}$  az ideális elegy teljes nyomását jelenti.

Mivel a nyomás - és így a parciális nyomás is - arányos a molekulák számával, a gázelegy egy komponensének parciális nyomása az illető komponens moltörtjével arányos:

$$p_A = x_A p_{\text{ö}}$$

### Amagat-szabály

A tökéletes gázelegy össztérfogatát a komponensek parciális térfogatainak összegezésével számíthatjuk ki:

$$V_{\text{ö}} = V_1 + V_2 + \dots + V_n = \sum_{i=1}^n V_i,$$

Parciális térfogat a gázelegy egyik összetevőjének az a térfogata, melyet az illető komponens a gázelegy nyomásán és hőmérsékletén egymaga töltene be:  $V_i = \frac{n_i}{n_{\text{összes}}} R T$ .

A tökéletes gázelegy valamennyi komponensére érvényesek a tökéletes gázok törvényei. Így pl.

$$p_i \times V_{\text{összes}} = p_{\text{összes}} \times V_i$$

A térfogattört az Avogadro-törvény értelmében megegyezik a mólfrakcióval:  $x_i = \frac{V_i}{V_{\text{összes}}}$

Az általános gáztörvény értelmében:  $p_{\text{összes}} V_{\text{összes}} = n_{\text{összes}} R T$ .

Az  $i$ -edik komponensre a következő egyenletek érvényesek:  $p_i V_{\text{összes}} = n_i R T$  és  $p_{\text{összes}} V_i = n_i R T$ .

Tökéletes gázok ideális elegyének átlagos mólmegejét a komponensek mólmegei és a mólfrakciók felhasználásával számíthatjuk ki, az elegyszabály segítségével:

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_n M_n = \sum_{i=1}^n x_i M_i,$$

ahol  $x_i$  az  $i$ -edik komponens mólfrakciója  $M_i$  az  $i$ -edik komponens mólmege.

A folyadékoknak minden hőmérsékleten van bizonyos egyensúlyi gőznyomásuk (tenzió), melynek értéke kizárólag a hőmérséklettől függ (adott anyag esetén). Így pl. a víz gőznyomása 20 °C-on 2.333 kPa, és ez lesz a vízgőz parciális nyomása is 20 °C-on tekintet nélkül az illető gázelegy egyéb komponenseire és e komponensek parciális nyomására.

A víz egyensúlyi gőz tenzió adatai a 10. táblázatban találhatóak.

## Híg oldatok törvényei

### Ideális oldatok és Raoult törvénye

Ideálisnak nevezünk egy oldatot, ha a különböző komponensek molekulái között a kölcsönhatás éppen akkora, mint az azonos molekulák között. Ez viszonylag ritkán teljesül pontosan, de léteznek közelítőleg ideális elegyek, ha nagyon hasonló szerkezetű molekulákat elegyítünk, mint az előadásban szereplő benzol toluol elegy. Sok más esetben ideális elegy csak egy közelítés, de nagyon hasznos, mivel

az ideális oldatok tulajdonságai az egyes komponensek tulajdonságaiból számíthatók. Minél hígabb egy reális oldat, annál jobban közelíti az ideális viselkedést, hiszen nagyon kevés oldott molekula van nagy térfogatú oldószerben, így az oldott molekulák közötti kölcsönhatás elhanyagolható és összegében kicsi lesz az oldott molekulák és az oldószer közötti kölcsönhatás is. Ezért általában "híg oldat" alatt ideális oldatot értünk. Felmerül a kérdés, hogy mennyire híg egy híg oldat? A válasz az, hogy az oldat komponenseitől függ, pl. a benzol és toluol (e molekulák nagyon hasonlóak) elegye jóval töményebb oldatban is ideálisabb, mint a konyhasó vizes oldata. (Megjegyezzük, hogy a következő példákban az oldatokat – ha csak az ellenkezőjét nem említjük – ideálisnak tekintjük.)

Mint említettük az ideális oldat esetében a komponensek tulajdonságaiból kiszámíthatók az elegy tulajdonságai. Első példánk az ideális oldat fölötti egyensúlyi gőznyomás. Ez a tiszta komponensek tenzió adataiból számítható. Ha  $p_A^\circ$  az A tiszta komponens tenziója, akkor az ideális feletti aktuális nyomása ( $p_A$ ) arányos a komponens móltörtjével:

$$p_A = x_A p_A^\circ$$

Ezt behelyettesítve a Dalton-törvénybe:

$$p_{\text{ö}} = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n x_i p_i^\circ$$

Megkapjuk a Raoult törvényt. Fontos észrevenni, hogy a Dalton-törvényben a gáz móltörtek szerepelnek és Raoult-törvényben pedig a folyadék fázisban lévő móltörtek szerepelnek.

Oldatok egyes tulajdonságai kizárólag az oldott anyag mol koncentrációjától függenek és függetlenek az oldott anyag minőségétől. E sajátságokat *kolligatív tulajdonságoknak* nevezzük. Az alábbiakban négy kolligatív tulajdonságot tekintünk át.

### Tenziócsökkenés

Ha egy nem illékony gyakorlatilag nulla tenziójú anyagot oldunk egy illékony oldószerben, az oldat gőznyomását kizárólag az oldószer gőznyomása szabja meg (ld. Raoult-törvény). Mivel az oldószer móltörtje az oldatban kisebb 1-nél, az oldat gőznyomása kisebb, mint a tiszta oldószeré. Vezessük be a oldószer tenzió csökkenését ( $\Delta p$ ) mint a tiszta oldószer tenziójának és az oldat tenziójának a különbségét:

$$\Delta p = p^\circ - p$$

ekkor

$$\Delta p = p^\circ - p^\circ \cdot x_{os}$$

$$\Delta p = p^\circ \cdot (1 - x_{os})$$

$$\Delta p = p^\circ \cdot x,$$

ahol  $x_{os}$  az oldószer,  $x$  a nulla tenziójú oldott anyag móltörtje az oldatban. A tenziócsökkenés tehát arányos az oldott anyag móltörtjével. Híg oldatban az összmólszám jó közelítéssel azonosnak vehető az oldószer móljainak számával.

### **Forráspontemelkedés, fagyáspontcsökkenés**

A tenziócsökkenés következtében ideális híg oldatok forráspontja magasabb, fagyáspontja alacsonyabb, mint a tiszta oldószeré. Az oldat forráspontja (fagyáspontja) ill. a tiszta oldószer forráspontja (fagyáspontja) közötti különbséget *forráspontemelkedésnek* (*fagyáspontcsökkenésnek*) nevezzük. és a továbbiakban  $\Delta T$ -vel jelöljük. A forráspontemelkedés (fagyáspontcsökkenés) kolligatív sajátság, tehát nagysága az oldott anyag móllális,  $m$  koncentrációjával arányos:

$$\Delta T_{forr} = \Delta T_{m,forr} \cdot m \text{ vagy } \Delta T_{fagy} = -\Delta T_{m,fagy} \cdot m$$

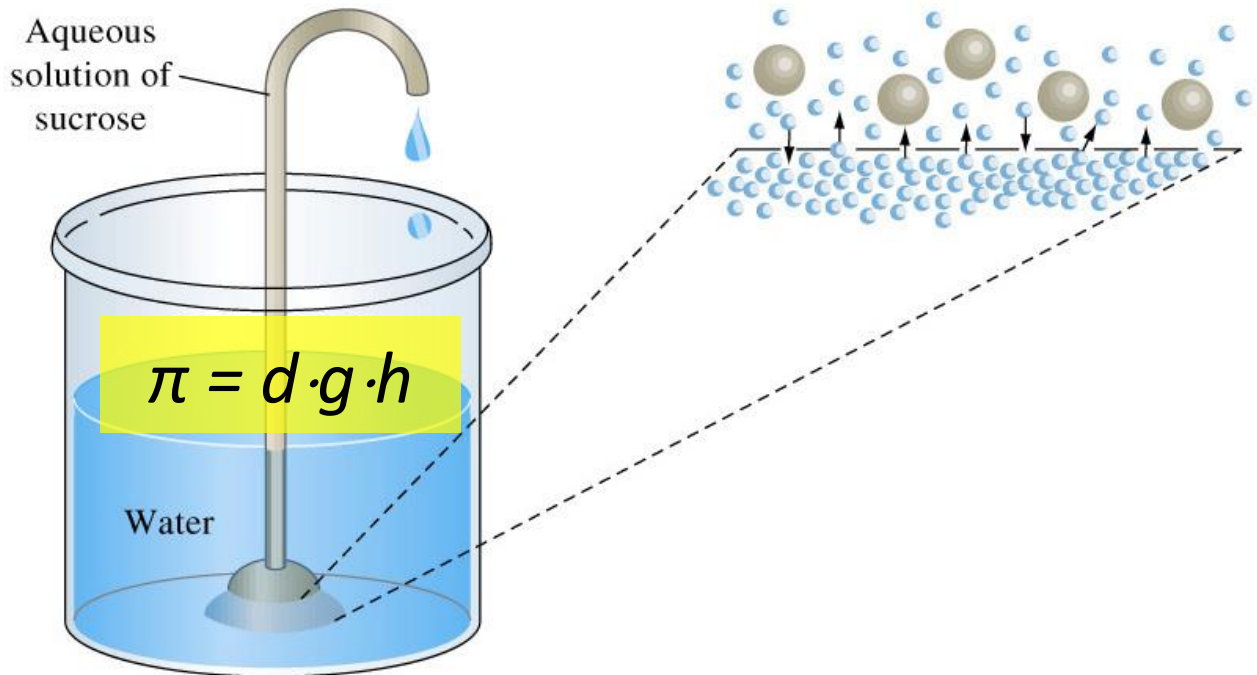
ahol  $\Delta T_m$  konstans a móllális *forráspontemelkedés* (*fagyáspontcsökkenés*), melynek értékét  $\Delta T$ -nek az 1 Raoult-koncentrációra való extrapolációjával lehet meghatározni. Néhány fontosabb oldószer forráspontját, fagyáspontját és  $\Delta T_M$  móllális forráspontemelkedés valamint fagyáspontcsökkenés értékeit a 12. táblázatba gyűjtöttük össze.

Amennyiben  $\Delta T_m$  értéke nem ismert, a koncentrációval való lineáris összefüggés alapján két  $\Delta T - m$  párból meghatározható. Ha  $\Delta T_1$  ismert és ismerjük a bemért anyag mennyiségét grammokban kifejezve, akkor az oldott anyag móltömege meghatározható, mert  $\Delta T_1 = \Delta T_m \cdot m$  és ez alapján  $m$  a móllális koncentráció meghatározható. A bemért anyag grammokban kifejezett tömegét elosztva molok számával, megkapjuk a móltömeget:  $M = \frac{\text{bemért grammok}}{m} \text{ g mol}^{-1}$ .

### **Ozmózisnyomás**

Ha egy olyan féligáteresztő tulajdonságú hárttyát készítünk, amelyen a víz molekulák szabadon áramlanak, de az oldott nagyobb méretű molekulák nem, akkor az ozmózisnyomás jelenségét tapasztaljuk. A vízmolekulák beáramlanak az oldatba, ezáltal felhígítva azt, de közben megnövelve a belső nyomást. Állandó hőmérsékleten a folyadékoszlop nyomása egyensúlyt tart az ozmózisnyomással, így egy idő után a beáramlás megszűnik. Lehetséges, hogy ez a nyomás annyira

megnö, hogy szétrepeszti a féligáteresztő hártyát. Ezt tapasztalhatjuk esős időben a cseresznye szemek felrepedésekor.



Ez az *ozmózis* jelensége, a szintkülönbségnek megfelelő hidrosztatikai nyomás pedig a kérdéses oldat *ozmózisnyomása* .

Az oszmosisnyomásra vonatkozó törvények formailag megegyeznek a tökéletes gázok törvényeivel (van't Hoff - Pfeffer törvény):

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

ahol $\pi$ -						ozmózisnyomás
$V$	-		az	oldat		térfogata
$n$	-	a	feloldott	mólok		száma
$R$	-		egyetemes			gázállandó
$T$ - hőmérséklet (K)						

Az egyenletet átrendezve:

$$\pi = \frac{nRT}{V} [\text{Pa}]$$

ahol  $c = \frac{n}{V}$  az oldat koncentrációja mol/dm<sup>3</sup>-ben kifejezve, így  $\pi$  értékét kPa-ban kapjuk. A molekulatömeg kifejezhető a bemért anyag grammokban kifejezett

tömegével (g-vel):  $M = g \frac{RT}{\pi V} \left[ \frac{g}{\text{mol}} \right]$ . Ez az egyenlet közvetlen összefüggést ad az ozmózisnyomás, a hőmérséklet, a bemért oldott anyag grammjainak számértéke és a molekulatömeg között.

A tenziócsökkenés, a forráspont-emelkedés és fagyáspontcsökkenés, valamint az ozmózis-nyomás az oldatban lévő oldott részecskék moláris vagy molális koncentrációjától függ. Így, ha az oldott molekulák disszociálnak, a részecskék száma nagyobb lesz a bemért koncentrációnál, és az észlelt kolligatív tulajdonság nagyobb lesz, mint az eredeti nem disszociált molekulákból adódna. A részecskék növekedésének mértékét az ún. van't Hoff féle faktor (i) fejezi ki. "i" értékét a kolligatív tulajdonságok segítségével is meghatározhatjuk.

## Kémiai termodinamika

A termodinamika az energiaváltozást vizsgáló tudomány. A természetben minden kémiai folyamatot és fizikai változást a termodinamika törvényei irányítanak és ebből a szempontból nem teszünk különbséget kémiai és fizikai változás között. Vizsgálataink során a világegyetem speciális részére kell összpontosítanunk, ezt a részt *rendszernek* nevezzük. Mindent, ami a rendszeren kívül van (és ez a világegyetem többi része), a *környezetnek* tekintjük és úgy is nevezzük. A rendszer különféle módon érintkezhet a környezettel. Ez lehet energia, ill. anyag leadása és felvétele.

- Ha nyílt a rendszer, akkor anyag és hő szabadon áramolhat a rendszer és a környezet között. Ilyen pl. egy nyitott párolgó főzőpohár.
- Ha **zárt** a rendszer, akkor az anyag felvétele, leadása (anyagtranszport) a környezet felé tiltott, de energia leadás, ill. felvétel lehetséges. Ilyen pl. egy zárt lombik.
- Ha utóbbi sem lehetséges, akkor a rendszert *elszigeteltnek* vagy *izolált*nak nevezzük. Ilyen pl. egy termosz.

### A termodinamika első főtétele

A *termodinamika első főtétele* az energia megmaradás törvényének kifejezése az alábbi egyenlet szerint:

$$\Delta E = Q + W \quad (1)$$

azaz, egy adott zárt rendszer energiája kétféle módon változhat, munka- (W) vagy hő- (Q) átadással.

A termodinamikában a rendszer **belső energiája** (U) a teljes belső energiakészlete (a rendszer részeinek mozgási és kölcsönhatási energiája) így ehhez nem tartozik hozzá az egész rendszer helyzeti és mozgási energiája. Az energia az anyag

velejáró tulajdonsága (ugyanúgy, mint a tömeg). Általában egy folyamatra nézve az abszolút belső energiákat nem számítjuk ki, csak az energiakülönbséget,  $\Delta U$ -t. Praktikus értelemben ez nem jelent gondot, mivel számunka a belső energia megváltozása érdekes, nem pedig maga az abszolút energia.

$$\Delta U = U_{\text{végső}} - U_{\text{kezdeti}} \quad (2)$$

A **munka** kifejezés a **hő kivételével** az energia-átmenet minden fajtáját magában foglalja. Megegyezés szerint, ha a rendszer munkát végez, a munka negatív előjelű, ha a rendszeren végzünk munkát, akkor a munka előjele pozitív.

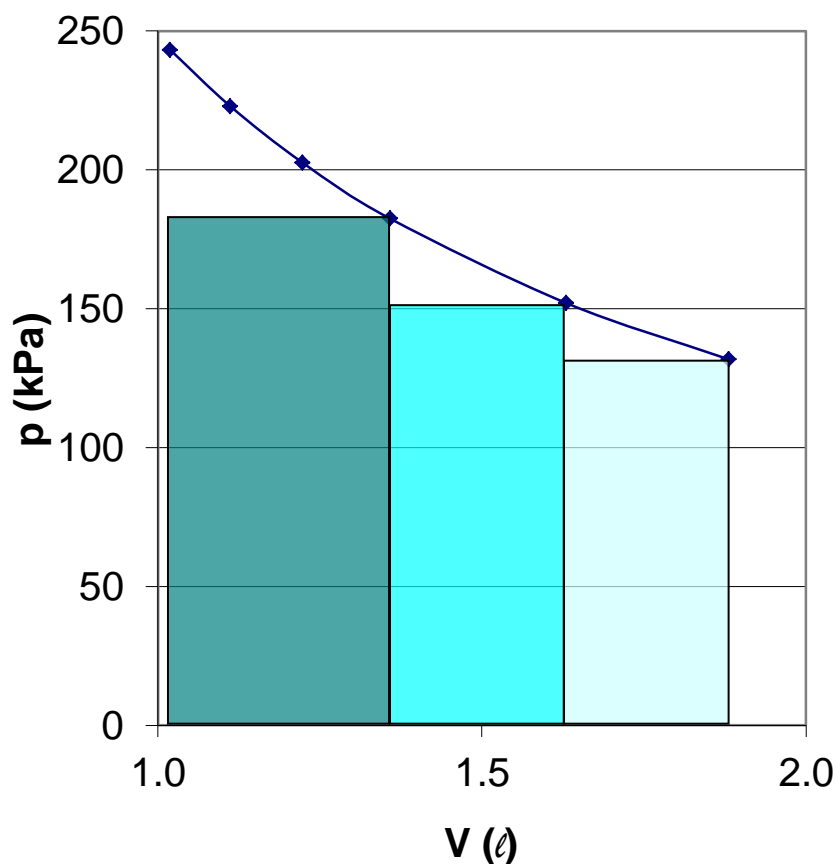
Egy különleges és gyakran használt munka, amely során egy gáz a külső nyomás ellen kiterjed (mint amikor egy gépkocsi motorjában a dugattyút a robbanás kifelé nyomja) az ún. **térfogati munka**:

$$W = -p\Delta V \quad (3)$$

ahol  $p$  a külső nyomás és  $\Delta V$  a térfogatváltozás. Az előjel negatív, ha a vizsgált rendszer végez munkát (kiterjed), egyébként az előjel pozitív.

A térfogati munka legegyszerűbb ábrázolása a  $p$ - $V$  diagramon az árnyékolt területeken látható.

### p-V Munka, He, 298 K



1. ábra.  $p$ - $V$  diagram, 0,1 mol He gáz kiterjedése három lépésben.

Az alábbi táblázatban összefoglaljuk az 1. Ábrán látható 4 térfogatokat és a hozzájuk tartozó nyomásokat, 298 K-en 0.1 mol He-ra vonatkoztatva.

$n$	$p(\text{kPa})$	$V(\text{l})$
1	243,18	1,019
2	182,39	1,359
3	151,99	1,630
4	131,72	1,881

Ha egy lépésben terjed ki  $p_4$  külső nyomás mellett a gáz, akkor az alábbi táblázat szerint a térfogati munka  $W = -113,6 \text{ J}$  lesz. Kettő vagy három lépés esetén ez egyre negatívabb érték lesz.

$W (\text{J})$	Lépések
-113,6	$-p_4 \cdot (V_4 - V_1)$

$$-130,8 \quad -p_3 \cdot (V_3 - V_1) - p_4 \cdot (V_4 - V_3)$$

$$-136,3 \quad -p_2 \cdot (V_2 - V_1) - p_3 \cdot (V_3 - V_2) - p_4 \cdot (V_4 - V_3)$$

A lépések száma tetszőlegesen növelhető, és a gáz egyre több munkát fog végezni. Határértékben nagyon kicsi lépésekben folyamatosan változik a gáz nyomása. Ekkor a térfogati munka az alábbi integrállal adható meg:

$$W = - \int_{V_{kez}}^{V_{veg}} p_{külső}(V) dV \quad (4)$$

Ezt a munkát reverzibilis munkának nevezzük és később az entrópia kiszámításakor ismét használni fogjuk. Mivel a munkavégzés nagysága függ a kiterjedés lépéseinek számától, attól az úttól, ahogy eljutunk a kezdeti állapotból a végállapotba, ezért a munka útfüggvény. A hő szintén útfüggvény. Azokat a termodinamikai függvényeket nevezzük **útfüggvényeknek**, amelyek megváltozásának értéke nem csak a kezdeti és végállapottól függ, hanem attól is, hogy hogyan jutottunk el a kezdeti állapotból a végállapotba. A hő és a munka két útfüggvény és ezek összege változtatja meg a belső energiát.

Viszont a belső energia megváltozása kiszámítható a kezdeti és a végállapot belső energiájának különbségéből, ezért a belső energia állapotfüggvény. Azokat a termodinamikai függvényeket nevezzük **állapotfüggvényeknek**, amelyek függetlenek az úttól, és csak a kezdeti és végállapottól függenek. Ez azt jelenti, hogy a kezdeti és a végállapot ismeretében a belső energia megváltozása egy egyszerű kivonással kiszámítható. Az útfüggvények esetében a folyamatot követve, jellemzően integrálással számítható ki a változás. Az integrálás egyes bonyolultabb függvények esetében komoly nehézséget okozhat. Ha például  $\Delta U_1$  és  $\Delta U_2$  egyenlő akkor és különböző értékű  $W_1$  és  $W_2$  munkavégzés történik a rendszeren, akkor ezeket különböző  $Q_1$  és  $Q_2$  hővel kell kiegyenlíteni, hogy a két energia összeg végül azonos legyen. Ha  $\Delta U$  és  $W$  értéke ismert, akkor abból hőközlés értékét könnyen ki lehet számítani a  $Q = \Delta H - W$  egyenlet segítségével. Ezt az összefüggést később felhasználjuk az entalpia definíciójához.

A hő áramlása hőmérsékletkülönbség hatására bekövetkező energiaátvitel; a hő mindig melegebb területekről áramlik a hidegebb felé. Ha egy rendszerrel hőt közlünk, a rendszer hőmérséklete (az úttól függően) általában emelkedik. A hőmérséklet változása a közölt hő mennyiségével egyenesen arányos.

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (5)$$

A  $C$  állandót a rendszer **hőkapacitásának** nevezik.  $C$  értéke a rendszer tömegétől függ, egy nagytömegű test azonos hőmérsékletre történő emelése több hőt igényel,

mint egy kicsié. Ezért célszerű egységnyi tömegű test hőkapacitásáról beszélni. Így vezetjük be a **moláris hőkapacitás**  $C_m$  fogalmát, amely egy mol anyag hőkapacitása. Hasonló módon **1 gramm anyag hőkapacitását fajhőnek nevezzük** és  $c$ -vel jelöljük, ennek felhasználásával az (5) egyenlet az alábbiakban fejezhető ki:

$$Q = C_m \cdot n \cdot \Delta T \quad (6a)$$

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T, \quad (6b)$$

ahol  $n$  és  $m$  az anyagmennyiség molban, ill. grammban.

Ha egy fazekat forró tűzhelyre helyezünk, akkor a hőmérséklete a tűzhely által leadott hőnek megfelelően emelkedni fog. Ha a vas tömegével egyenlő tömegű vizet helyezünk a fazékban a tűzre, a víz hőmérséklete lassabban fog emelkedni. Valójában több mint kétszer olyan hosszú ideig tart, amíg a fazéknyi vizet felmelegítjük, mint a fazekat üresen.

Hogy adott hőmérsékletre melegítsük, a vas kevesebb hőt igényel, mint ugyanolyan tömegű víz. Más oldalról tekintve, adott hő magasabb hőmérsékletre melegíti a tömegegységnyi vasat, mint a vizet.

A fajhő és a moláris hőkapacitás tehát az anyag fontos jellemzői.

A hőkapacitás azoktól az állapotváltozóktól is függ, amely(ek)en a hőt a rendszerrel közöltük. A hőkapacitás a hőmérséklettől függ, ezért az (5) egyenlet helyett a számítás pontosabb módja integrálás lenne. Rendszerint azonban jó közelítéssel elhanyagolhatjuk a hőmérsékletfüggést, ha a hőmérsékletváltozás nem túl nagy.

## Látens hő

Fázisátalakulások során a rendszer hőmérséklete állandó. Ha egy 0 °C-os jég darabot melegítünk, és az megolvad, az olvadás során a hőmérséklet nem változik. Amikor a jég teljesen megolvadt, a keletkező folyadék halmazállapotú víz hőmérséklet emelkedni kezd. Ugyanez a jelenség figyelhető meg forrás, szublimáció és egyéb más fázisátalakulások során is; a folyamat közben a belső energia nagymértékben változik, a hőmérséklet növekedése nélkül. Tehát fázisátalakulások során a fajhő értéke végtelen nagyvá válik.

Azt a befektetett hőmennyiséget, amely szükséges ahhoz, hogy egy gramm (egy mol) anyag az egyik fázisállapotból **hőmérsékletnövekedés nélkül** kerüljön át egy másik fázisállapotba, **látens hőnek (moláris látens hőnek)** nevezzük. Néhány fontos látens hő definícióját az alábbiakban adjuk meg:

1. **moláris olvadáshő:** az a hőmennyiség, amely 1 mol szilárd anyag megolvasztásához szükséges;
2. **moláris fagyáshő:** az a hőmennyiség, amely egy mol folyadék szilárd állapotba hozásához szükséges. A fagyáshő értéke megegyezik a moláris olvadáshő értékével, de annak ellenkező előjellel vett mennyisége;
3. **moláris párolgáshő és kondenzációs hő:** az a hőmennyiség, amely 1 mol folyékony halmazállapotú anyag elpárologtatásához, ill. 1 mol gőzhalmazállapotú anyag kondenzációjához szükséges. Szintén azonos értékű mennyiségek, de ellenkező előjellel.
4. **moláris szublimációs hő:** 1 mol szilárd anyag elpárologtatásához szükséges hőmennyiség. A moláris szublimációs hő a moláris olvadáshő és moláris párolgáshő összege, ha a fázisátalakulásnál a nyomás és a hőmérséklet értéke nem változik.

## Entalpia

Ha egy rendszerben a térfogati munkán kívül más munka nem végződik (sem a rendszer nem végez munkát a környezetén, sem a környezet a rendszeren), az első főtétel szerint a belső energia kifejezhető a térfogati munka és az átadott hő összegével. **Ha a térfogat a folyamat alatt állandó, akkor a hő egyenlő a belső energia megváltoztatásával:**

$$Q = \Delta U \quad (7)$$

Az **állandó nyomás** feltétele azonban gyakoribb és sokkal könnyebben megvalósítható, mint az állandó térfogaté. Állandó nyomáson  $W = -p\Delta V$ , és felhasználva a  $Q = \Delta U - W = \Delta U + p\Delta V$  egyenlőséget, definiálhatunk egy új termodinamikai állapotfüggvényt, az **entalpiát** ( $H$ ):

$$H = U + pV \quad (8)$$

Csakúgy, mint a belső energiát, az entalpiát sem mérjük abszolút skálán. Egy rendszer entalpiaváltozása azonban mérhető:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \quad (9)$$

Ha a külső nyomás állandó, akkor kiemelhető:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (10)$$

$\Delta U$  értékét az első főtételből behelyettesítve azt kapjuk, hogy:

$$\Delta H = Q - p\Delta V + p\Delta V = Q \quad (11)$$

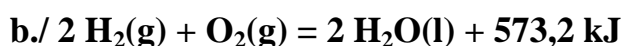
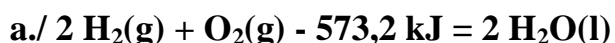
**az entalpiaváltozás egyenlő az állandó nyomáson vett reakcióhővel.**

Az előző példák alapján, ahol állandó nyomás volt a feltétel és csak térfogati munkavégzés történt, egyéb munkavégzés nem, a számított hőmennyiség mindig az entalpia végső és kezdeti állapota közötti különbség volt.

### Kémiai reakciók entalpiaváltozása

A kémiai reakciók majdnem kivétel nélkül energiaelnyeléssel vagy felszabadulással járnak együtt. Az energia (vagy entalpia, mivel a kémiai reakciók általában állandó nyomáson játszódnak le) különböző formában fordulhatnak elő. Leggyakrabban a reakció során keletkező vagy elnyelt hőt észleljük, amely kaloriméteres kísérletek során egyszerűen mérhető.

Az olyan reakcióegyenleteket, ahol a reakció során felvett vagy leadott hő (entalpiamérleget) is jelöljük "**termokémiai**" egyenletnek nevezzük. Az alábbi példa azt szemlélteti, hogyan képeződik víz hidrogénből és oxigénből egy **exoterm** reakció során:



Mindhárom egyenlet ugyanazt fejezi ki: "Ha két mol hidrogén és egy mol oxigén két mol vizet képez, akkor 573,2 kJ hő keletkezik. A továbbiak során a "c" típusú egyenleteket fogjuk alkalmazni.

Ha hő nyelődik el, a végtermékek entalpiatartalma nagyobb, mint a reagáló anyagoké. Ezért a rendszer (ebben az esetben a reakcióedény) hőt vesz fel a környezetétől a reakció során, ebből következik, hogy  $\Delta H$  előjele pozitív. A reakcióknak ezt a típusát "**endoterm**" reakciónak nevezzük.

A kémiai reakciókban végbemenő energiaváltozás kiszámításához a halmazállapotok – gáz (g), folyadék (l), ill. szilárd (s) fázis – megadása szükséges, mert ezek nélkül az egyenlet értelmezhetetlen. A halmazállapotot minden képlet után zárójelben a megfelelő fázis kezdőbetűjével jelöljük. A jelet tehát, **s**, **l**, **g**, melyek a **szilárd**, **folyékony** és **gáz** halmazállapotot jelölik. A **vizes oldat** jele: "**aq**" (aqua (latin) = víz). Rendszerint az a feltétel, hogy a reakció **25 °C-on** és **100 kPa nyomáson** menjen végbe, az anyagok pedig "**standard**", **referencia állapotukban** legyenek. (A reakcióhő függ a nyomástól és a hőmérséklettől.) A "standard" referencia állapot az anyag legstabilabb állapota a fent megadott állapothatározók mellett. Azaz a



reakcióban a szén standard állapota a grafit, az O<sub>2</sub> és CO<sub>2</sub> gázok 100 kPa nyomás mellett szerepelnek. A "standard"  $\Delta H$  értékek táblázatokban találhatóak meg.

Gyakorlati felhasználás céljára két speciális reakciótípust érdemes megvizsgálni. Az első esetben egy mol vegyület képződik elemeiből. A standard moláris entalpiát ilyen esetekben *standard moláris képződési entalpiának* nevezzük, kevésbé pontosan, de sokszor kissé pongyolán *képződéshőnek* nevezzük és  $\Delta_f H^\circ$ -val jelöljük. A képződéshő megtévesztő lehet, mert nem világos az elnevezésből, hogy a nyomás a folyamat során állandó, de természetesen csak ebben az esetben van értelme. Az entalpia definíció szerint magában foglalja az állandó nyomást.

Érdemes bevezetni azt a megállapodást, hogy minden elem *standard moláris képződési entalpiája* nullával egyenlő. A szervetlen és szerves anyagok standard moláris képződési entalpiák értékeit a 14. és 15. Táblázatban találjuk meg.

*Standard moláris égési entalpiának* ( $\Delta_c H^\circ$ ) vagy röviden és kissé pontatlanul *égéshőnek* nevezik egy reakció standard moláris entalpiáját, ami akkor szabadul fel, ha egy mol anyagot oxigénfeleslegben elégetünk. Megjegyezhető, hogy a **C(s, grafit) + O<sub>2</sub>(g) = CO<sub>2</sub>(g)** egyenlethez tartozó entalpiaváltozás,  $\Delta H$ , értéke a szén standard moláris égési entalpiája, és ugyanakkor a szén-dioxid standard moláris képződési entalpiája.

Mivel az entalpia állapotfüggvény, ezért változása nagyon egyszerűen számítható a rendszer végállapotának entalpiájából kivonva a kezdeti állapot entalpiáját. Sok esetben rendkívül nehéz vagy lehetetlen egy kémiai reakció lépésenkénti entalpiaváltozását meghatározni. Számos olyan folyamat van, amelyekben a reakció lépései nem ismertek pontosan, vagy nagyon bonyolultak. Jó példa erre az általunk elfogyasztott táplálék elégetése a szervezetünkben, sok bonyolult enzim reakció lejátszódása közben. Ilyenkor nincs szükség minden lépés követésére, de még az ismeretere sem elegendő a kezdeti és a végállapot közötti entalpiakülönbség ismerete. Ezt mondja ki a termokémiában "**Hess-tétel**" ami a termokémia alaptétele, és ami egyben az entalpia összegzés tétele: az eredő reakció entalpia azon reakciók entalpiájának összege, amelyekre a bruttó reakció felbontható. Ez azt jelenti, hogy egy reakció entalpiaváltozása mindig ugyanaz az érték, függetlenül attól, hogy hány és milyen lépésben jutottunk el ugyanazoktól a reagensektől ugyanazokhoz a reakció termékekig (független az úttól). Képlettel kifejezve:

$$\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c + \dots \quad (12)$$

ahol a, b, c ... azokat a reakcióegyenleteket szimbolizálják, amelyeket összeadva a teljes reakció reakcióegyenletét kapjuk. (Terméknek nevezzük a reakcióegyenlet jobb oldalán lévő anyagokat, reagensnek a bal oldalon lévőket.) A szénnek széndioxiddá történő oxidációjára különféle utak építhetők fel, az alábbiakban látható reakciókból (sok közülük egyszerű:

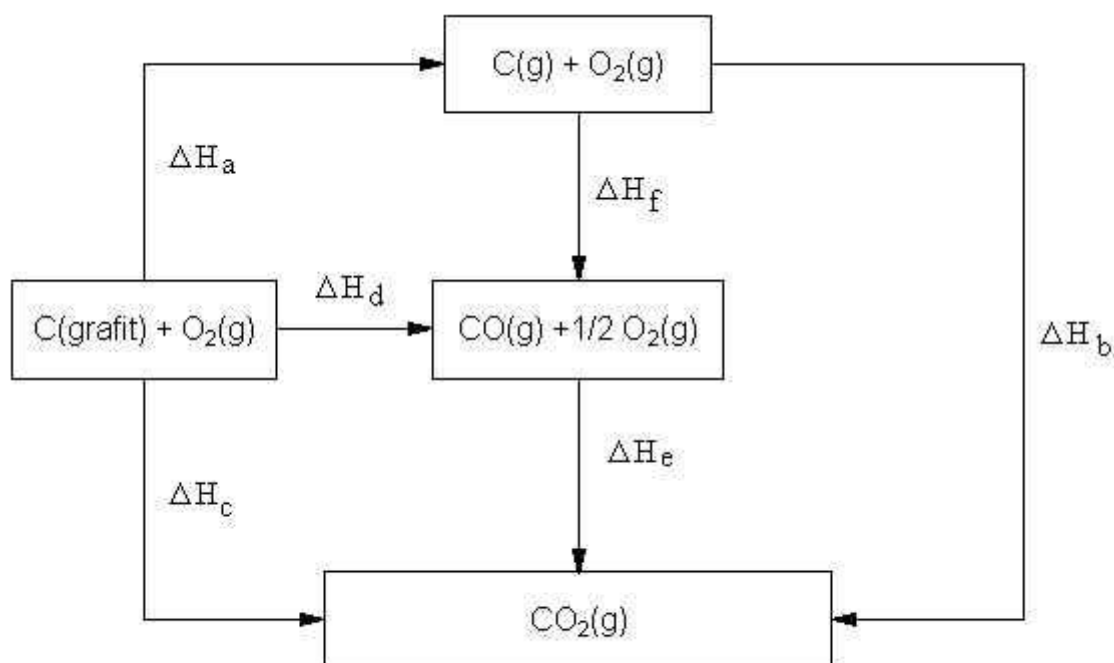
- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| a. $C(s, \text{grafit}) = C(g)$               | $\Delta H_a = +716,7 \text{ kJ}$  |
| b. $C(g) + O_2(g) = CO_2(g)$                  | $\Delta H_b = -1110,2 \text{ kJ}$ |
| c. $C(s, \text{grafit}) + O_2(g) = CO_2(g)$   | $\Delta H_c = -393,5 \text{ kJ}$  |
| d. $C(s, \text{grafit}) + 1/2 O_2(g) = CO(g)$ | $\Delta H_d = -110,5 \text{ kJ}$  |
| e. $CO(g) + 1/2 O_2(g) = CO_2(g)$             | $\Delta H_e = -283,0 \text{ kJ}$  |
| f. $C(g) + 1/2 O_2(g) = CO(g)$                | $\Delta H_f = -827,2 \text{ kJ}$  |

továbbá néhány összefüggés a különböző utakhoz:

$$\Delta H_c = \Delta H_a + \Delta H_b \quad (1. \text{ út})$$

$$\Delta H_c = \Delta H_d + \Delta H_e \quad (2. \text{ út})$$

$$\Delta H_c = \Delta H_a + \Delta H_f + \Delta H_e \quad (3. \text{ út})$$



2. ábra. A grafit elégetésének különböző lehetséges útjai

Látható, hogy a standard moláris képződési, ill. égési entalpiák hogyan használhatók fel: egy reakció úgy fogható fel, hogy a **végtermékek standard moláris képződési (égési) entalpiájának összegéből levonjuk a reagáló anyagok megfelelő standard entalpiájának összegét:**

$$\Delta H^\circ = \sum n_{\text{termék}} \Delta H_{\text{termék}}^\circ - \sum n_{\text{reagens}} \Delta H_{\text{reagens}}^\circ, \quad (13)$$

ahol  $n_{\text{termék}}$  és  $n_{\text{reagens}}$  a kérdéses reakcióegyenletben a keletkező és elreagáló anyagok moljainak száma.

Egy reakció standard entalpiaváltozását a képződési entalpiákból,  $\Delta_f H^\circ$ -kból számíthatjuk:

$$\Delta H^\circ = \sum n_{\text{termék}} \Delta_f H_{\text{termék}}^\circ - \sum n_{\text{reagens}} \Delta_f H_{\text{reagens}}^\circ$$

Ez megfelel annak, hogy minden reagenst elemeire bontunk és az elemekből másféleképp összerakjuk a termék molekulákat.

## KÉMIAI EGYENSÚLY

### Önként végbemenő folyamatok és egyensúly

Figyeljünk meg egy magára hagyott rendszert és vizsgáljuk meg, hogy milyen folyamatok mennek végbe önként (spontán). Egy folyamatot akkor nevezünk *spontánnak*, ha az külső behatás nélkül játszódik le. Például egy jégkocka szobahőmérsékleten megolvad, miközben lehűti környezetét és a folyamat végén a szobahőmérséklettel egyező hőmérsékletű vízzé alakul. A folyamat során a környezet kis mértékben lehűl, de ez elhanyagolható a jégkockán bekövetkezett hőmérsékletváltozáshoz képest, a gyakorlatban elhanyagolhatjuk a környezet lehülését és ezért lesz szobahőmérsékletű a víz a folyamat végén. Az ellenkező folyamat sohasem játszódik le, vagyis az, hogy a szobahőmérsékletű víz magától (spontán) jégkockává alakuljon. Az ellenkező irányú változást számtalan módon végre tudjuk hajtani, ha a vizet a fagyáspont alatti hőmérsékletű környezetbe helyezzük, pl. egy a szobában lévő fagyasztó szekrénybe, de ez csakis akkor játszódhat le, ha a fagyasztó be van kapcsolva és energiát fogyaszt. A spontán hőáramlás hajtóereje a hőmérsékletkülönbség.

Megfigyelhetünk olyan folyamatokat, ahol nyomáskülönbség egyenlítődik ki. A gázok maguktól (spontán) kiterjednek, és az egész tartály térfogatát betöltik. Az ellenkező folyamat, amikor a gáz (vagy gázelegy egy komponense) a palack egyik részébe gyűlik, magától sohasem megy végbe. Képesek vagyunk viszont egy gázt kisebb térfogatba sűríteni egy dugattyú segítségével. A spontán folyamat hajtóereje ez esetben a nyomáskülönbség.

Egy labda le tud gurulni a hegyről, de magától sohasem gurul vissza. Ebben az esetben a hajtóerő a két helyzet közötti potenciális energia különbség.

Ha fém nátriumot vízbe dobunk (ahogy azt az oktató filmen bemutattuk), azonnal kémiai reakció játszódik le, amelynek során hidrogéngáz és nátrium-hidroxid keletkezik. Egyes vasból készült tárgyak, ha hosszabb ideig szabad levegő és nedvesség hatásának van kitéve, megrozsdásodnak. Ahhoz, hogy az említett két reakció ellenkező irányba játszódjon le, külső hatás szükséges. Pl. ha vasoxidból

vasat akarunk készíteni, az nagyon sok energia befektetéssel és munkavégzéssel jár, hasonlóképpen a fém nátrium előállítása is külső behatást igényel.

Összefoglalva az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

- Ha egy folyamat magától lejátszódik, akkor spontán, de ekkor ellenkező irányban önként nem játszódhat le, nem spontán.
- Minden önként lejátszódó változás végső pontja a különböző "potenciálok" homogén eloszlása. Azt az állapotot, melyben a potenciálok a teljes rendszerben kiegyenlítődtek, *egyensúly*nak nevezzük. A természetben minden fizikai és kémiai változás magára hagyva az egyensúly felé törekszik.
- Az önként végbemenő változás lehet gyors vagy lassú, termodinamikai szempontból csak a folyamat iránya vizsgálható, a sebessége nem. A reakció sebesség meghatározásával a kinetika foglalkozik.

## Entrópia

Milyen termodinamikai elv ad magyarázatot arra, hogy adott körülmények között egy folyamat egy bizonyos irányba játszódik le és nem az ellenkezőbe?

A termodinamikában egy állapotfüggvényt, az *entrópiát* (jele:  $S$ ) definiáltak a spontán folyamatok lejátszódásának jellemzésére. Ezt fogalmazza meg a termodinamika második főtétele egy Clausius (1822-88) megfogalmazása szerint (1865): Makroszkopikus ( $m > 2pg$ ), nem-egyensúlyi, izolált rendszer entrópiája önként végbemenő folyamatok során nő és egyensúlyban maximális. (Idézzük itt fel az első főtétele, amely szerint az energia állandó, ez az energia megmaradás törvénye.)

Ha a vizsgált rendszer nem izolált, hanem például zárt, akkor az entrópia megváltozása a rendszerrel érintkező környezetben is megjelenik. Így nemcsak a jégkocka, majd a belőle keletkező víz entrópiája változik, hanem a környező levegő, az asztal, a laboratórium és végső soron az egész világegyetem entrópiája is.

$$\Delta S_{\text{összes}} = \Delta S_{\text{rendszer}} + \Delta S_{\text{környezet}} \quad (14)$$

Ha egy adott folyamatra nézve  $\Delta S_{\text{összes}}$  pozitív érték, akkor a folyamat magától játszódik le, azaz spontán. Amennyiben  $\Delta S_{\text{összes}}$  értéke negatív, akkor a folyamat az ellenkező irányba játszódik le.

## Szabadentalpia

Nagyon sok esetben a  $\Delta S_{\text{környezet}}$  értéke nem számítható ki. Ezért az önként lejátszódó változások mértékéül az entrópia helyett egy másik termodinamikai

tulajdonság, a *Gibbs-szabadentalpia* kifejezését használják gyakrabban, amelynek definíciója:

$$G = H - TS \quad (15)$$

állandó nyomás és hőmérséklet esetében pedig:

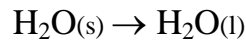
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

Mivel zárt rendszerben magától lejátszódó folyamat feltétele az, hogy  $\Delta S > 0$ , izoterm és izobár folyamat esetében az önként végbemenő folyamat a szabadentalpia csökkenésével jár együtt, azaz  $\Delta G < 0$ . Nyilvánvaló, a  $\Delta G$  értékét a (16) egyenlet szerint  $\Delta H$  és  $T\Delta S$  különbsége határozza meg, így mindkét tényező nagyságát meg kell vizsgálni. Könnyen levonhatjuk azt a következtetést, hogy negatív  $\Delta H$  és pozitív  $\Delta S$  kedvez a spontán változásoknak, mivel az ilyen jellegű folyamat  $\Delta G$  negatív értékét jelzi. Megfordítva, endoterm változás ( $\Delta H > 0$ ) negatív entrópia változással semmilyen hőmérsékleten sem játszódhat le magától. Mégis, endoterm folyamat lehet spontán, ill. nem spontán, az entrópiaváltozás értékétől függően. Összesen 4 lehetséges alapeset van, melyek a következők:

Eset	$\Delta H$	$\Delta S$	$T$	$\Delta G$	Eredmény	példa
1	-	+		-	spontán	$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
2	-	-	alacsony	-	spontán	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
			magas	+	nem spontán	
3	+	+	alacsony	+	nem spontán	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
			magas	-	spontán	
4	+	-		+	nem spontán	$2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$

Mint az fenti táblázatból látható, a 2. és a 3. alapesetben a hőmérséklet szerint 2 további lehetőség van. Példaképpen vizsgáljuk meg a 3. esetet, mikor is mind  $\Delta H$ , mind  $\Delta S$  értéke pozitív. Ha egy hőmérséklet tartományban az entalpia változása elhanyagolható, és a  $T\Delta S$  szorzat alacsony hőmérsékleten kisebb, mint  $\Delta H$ , akkor az összeg pozitív lesz. A hőmérséklet emelése növeli a  $T\Delta S$  szorzat értékét. Ha kellően magas hőmérsékleten a  $T\Delta S$  szorzat értéke nagyobb, mint a  $\Delta H$  értéke, akkor a (16) egyenlet értéke negatív lesz, és e- felett a hőmérséklet felett a víz megolvad, ahogy az a táblázatban feltüntetett 3 esetben látható.

A  $\Delta H$  értéke rendszerint nem nagyon változik a hőmérsékletváltozás hatására, így a függvény meredeksége általában kicsi. A  $T\Delta S$  függvény meredeksége várhatóan nagy a hőmérséklet szorzótényező jelenléte miatt. Nézzük meg azt a folyamatot, amikor a jég vízzé olvad:



Ez a folyamat endoterm és  $\Delta S$  is pozitív (3. alapeset), így a magától lejátszódó, spontán folyamat iránya a hőmérséklettől függ. Alacsony hőmérsékleten  $\Delta H$  dominál és a reakció magától visszafelé játszódik le, a víz megfagy. Magasabb hőmérsékleten a  $T\Delta S$  értéke meghaladja  $\Delta H$  értékét; a jég megolvad. Egy különleges  $T$  értéknél (olvadáspont)  $\Delta H = T\Delta S$ , ekkor víz és jég együtt létezhetnek.

A leírtakat összegezve  $\Delta G$ -t egy folyamat hajtóerejének tekinthetjük. A negatív előjelű  $\Delta G$  egy reakció spontán lejátszódásának termodinamikai feltétele. Ez a feltétel azonban semmit sem mond a folyamat kinetikájáról. Negatív előjelű  $\Delta G$ -vel rendelkező folyamat olyan lassan is végbemehet, hogy emberi észlelés számára szinte észrevehetetlen.

### Standard szabadentalpia változás

Standard szabadentalpia változásról ( $\Delta G^\circ$ ) olyankor beszélünk, amikor egy folyamat valamennyi résztvevője standard referencia állapotban van. (A hőmérséklet  $25^\circ\text{C}$ , a nyomás értéke  $100\,000\text{ Pa}$  ( $100\text{ kPa}$ ,  $1\text{ bar}$ ), az anyagok tiszta folyadék, ill. tiszta szilárd referencia állapotban vannak jelen, a gázokat a tökéletes gáz állapot jellemzi, oldatok esetében a koncentráció az oldott anyagra nézve  $1\text{ M}$  és az elegy ideális.)  $\Delta G^\circ$  egy olyan reakció szabadentalpia változása, melynek során a standard referencia állapotú kiindulási anyagok (reakció-partnerek) standard referencia állapotban lévő termékekké alakulnak.

Egy anyag *képződési szabadentalpiája*,  $\Delta G_f^\circ$  az a szabadentalpia változás, amely  $1\text{ mol}$  anyag elemeiből való képződését kíséri minden reakció- és végterméket normálállapotban véve (v.ö. a  $\Delta H_f^\circ$  fogalmával).

Egy reakció standard szabadentalpiáját a képződési szabadentalpiákból,  $\Delta G_f^\circ$ -kból számíthatjuk:

$$\Delta G^\circ = \sum n_{\text{termék}} \Delta_f G_{\text{termék}}^\circ - \sum n_{\text{reagens}} \Delta_f G_{\text{reagens}}^\circ \quad (17)$$

Azaz  $\Delta G^\circ$ -t megkapjuk, ha a termékek  $\Delta_f G_{\text{termék}}^\circ$  összegéből levonjuk a reagáló anyagok  $\Delta_f G_{\text{reagens}}^\circ$  összegét. Az eljárás azonos egy reakció  $\Delta H^\circ$  entalpiaváltozásának Hess-tétel szerinti számításával.

Számítások céljára néhány  $\Delta G_f^\circ$  értéket a 16. táblázatában gyűjtöttük össze.

## $\Delta G$ átszámítása nem standard körülményekre

Egy reakció hajtóereje, de még az iránya is a hőmérséklettől, a nyomástól és a reakcióba lépő, ill. a keletkező anyagok koncentrációjától függ. Az összefüggés – az előadás során bemutatott részletes tárgyalástól eltekintve - az alábbi képlettel adható meg:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln(Q), \quad (18)$$

ahol a hőmérséklettől való függés egyértelmű. A nyomás- és koncentrációfüggés a  $Q$  reakcióhányadoson keresztül érvényesül. A fenti "reakcióhányados" olyan kifejezés, ami az adott rendszer minden összetevőjének pillanatnyi koncentrációját tartalmazza:

1. A termékek koncentrációinak szorzatát el kell osztani a reakcióba lépő reagensek koncentrációinak szorzatával.
2. Mindegyik koncentrációt annyiadik hatványra kell emelni, amennyi a rendezett egyenletben a megfelelő anyag együtthatója. Így az alábbi egyenlet esetében



$Q$  kiszámítása:

$$Q = \frac{[C]^k [D]^l}{[A]^n [B]^m} \quad (20)$$

ahol a szögletes zárójelek a molaritást jelentik. Szigorú értelemben a reakcióhányadost nem koncentráció értékekkel, hanem az ún. *aktivitásokkal* kell számítani.

$$Q = \frac{a_C^k a_D^l}{a_A^n a_B^m} \quad (21)$$

Az aktivitás a koncentrációtól függ és az alábbi szabályok szerint kell kiszámítani:

- Tiszta szilárd anyagok és folyadékok aktivitását definíció szerint egységnyinek tekintjük,  $a = 1$ .
- Tökéletes gázok esetében:  $a = \frac{p}{p^\circ}$ , ahol  $p$  a parciális nyomás,  $p^\circ = 100 \text{ kPa}$ .
- Ideális oldatok esetén:  $a = \frac{c}{c^\circ}$ , ahol  $c$  a molaritás,  $c^\circ = 1 \text{ mol l}^{-1}$ . Ez azt jelenti, hogy ideális oldatokban az aktivitás számértékileg megegyezik a moláris koncentrációval.

Az egyes komponensek elegyekben kifejtett aktivitása nehezem mérhető illetve számítható, sok esetben az aktivitás ismeretlen. Ilyenkor közelítéseket alkalmazhatunk, például, ha a gáz közel tökéletes, vagy az elegy jó közelítéssel ideális, akkor az aktivitások a fenti képletek szerint egy egyszerű osztással kiszámíthatók gázok esetében a parciális nyomásokból vagy folyadékok esetében a moláris koncentrációból. Emlékezzünk rá, hogy kis nyomáson minden gáz tökéletesként viselkedik és a nagyon híg oldatok pedig ideálisnak tekinthetők. Így ilyen esetekben az aktivitás nagyon pontosan számítható a parciális nyomásból és a moláris koncentrációból. Nagy nyomások (10-100-1000 bar) és tömény oldatok (0,1 M felett) a fenti közelítések kevésbé pontosak, és ilyenkor az aktivitási koefficienssel korrigálni kell a hányadosokat.

### A termodinamikai egyensúlyi állandó

Az előző pontban megállapítottuk, hogy a rendszerben olyan folyamatok játszódhatnak le önként, amelyek a rendszer szabadentalpiáját csökkentik. Egy rendszerben, melyben kémiai reakció megy végbe, a koncentráció, ill. a nyomás úgy változik meg, hogy a rendszer összes szabadentalpiája a minimumot érje el. Az előadáson a szabadentalpiát a reakció előrehaladásának függvényében ábráztuk. A termékek és a reagáló anyagok standard moláris szabadentalpiájának különbsége:  $\Delta G^\circ$ .

Az egyensúlyi pont valahol a tiszta végtermékek és a kiinduló anyagok között helyezkedik el. Az egyensúlyi elegy szabadentalpiája kisebb, mint bármely ettől eltérő elegyé. így bármely más elegyben olyan változás megy végbe, ami az egyensúly felé mutat.

Egyensúlyban  $\Delta G = 0$ . Ha a (18) egyenletbe  $Q$  reakcióhányados kifejezésbe az egyensúlyi értékeket helyettesítjük, a kifejezést *tömeghatás-törtnek*, értékét pedig *egyensúlyi állandónak* nevezzük és " $K$ "-val jelöljük:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (22)$$

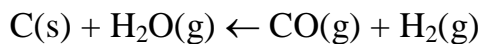
A (22) egyenlet alapján összefüggés van a reakció standard szabadentalpia változása és az ugyanazon reakció egyensúlyi állandója között.

Amikor  $K = 1$ , akkor a szabadentalpia változás nulla, ilyenkor a számláló és a nevező azonos értékű, jelentős mennyiségben van jelen az egyensúlyban termék és reagens.

Nagyon nagy  $K$  esetén a reakció standard szabadentalpia változása nagy negatív érték lesz, ilyenkor reagensek gyakorlatilag nem maradnak a reakció elegyben, és az reakció során bekövetkező átalakulás teljes, gyakorlatilag csak termékek keletkeznek a reakció során a kiindulási reagensek nem maradnak a reakcióelegyben. A reakció spontán teljesen lejátszódik.

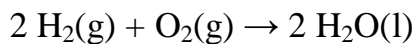
Nagyon kis  $K$  esetében a reakció standard szabadentalpia változása nagy pozitív érték lesz, ilyenkor nagy mennyiségű reagens marad a reakció elegyben, és az reakció során bekövetkező átalakulás nagyon kicsi, gyakorlatilag nem keletkeznek termékek a reakció során. Az ilyen reakció nem fog spontán lejátszódni. Nézzünk két példát.

Az alábbi reakció esetében



$K = 1,6 \cdot 10^{-21}$  25 °C-on, ami azt jelenti, hogy szobahőmérsékleten alig játszódik le a reakció.

A következő példában  $\Delta G^\circ$  nagy negatív érték, a szabadentalpia minimuma a végtermék oldalhoz esik nagyon közel és a reakció lényegében teljesen végbemegy. Ebben az esetben  $K$  értéke nagy. Így az alábbi reakcióra



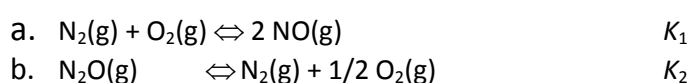
$K = 1,4 \cdot 10^{83}$  25 °C-on, ezért a reakció gyakorlatilag teljesen végbemegy.

Az egyensúlyi állandó számításánál használt koncentrációk oldatok esetében többnyire mol-koncentrációk ( $K_c$ ), korlátlanul elegyedő rendszerekre pedig mólört értékek ( $K_x$ ).

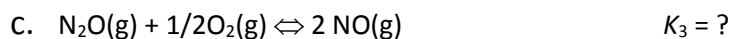
Egy adott egyensúlyi állandó szigorúan egy adott reakcióegyenlethez rendelhető. A reakció beszorozható, vagy elosztható egy tetszőleges számmal (többnyire egész számokat használunk) ekkor az egyensúlyi állandó megváltozik. A következő szabályok érvényesek:

1. Egy adott  $K$  egy adott, neki megfelelő reakcióegyenlethez tartozik.
2. Ha az egyenlet oldalait megcseréljük, ami megfelel mínusz eggyel való szorzásnak, akkor a  $K$  értékét is ennek megfelelően kell átalakítani, az új egyensúlyi állandó az eredetinek reciproka lesz.
3. Ha egy reakcióegyenlet együtthatóit bármely tetszőleges számmal szorozzuk, akkor az új egyensúlyi állandó értékét úgy nyerjük, hogy az eredeti állandó értéket a megfelelő szám hatványára emeljük.
4. Reakcióegyenletek összeadása során nyert új reakcióegyenletre az érvényes egyensúlyi állandót az egyedi állandók összeszorozása útján nyerhetjük. Erre a következő példát mutatjuk be:

Tételezzük fel, hogy a következő reakciók egyensúlyi állandóit ( $K_1$  és  $K_2$ ) ismerjük:



és a következő reakció  $K_3$  értékét szeretnénk tudni:



A c. reakcióegyenletet a. és b. egyenletekből összeadással kaphatjuk meg:  $\underline{\text{c}} = \underline{\text{a}} + \underline{\text{b}}$ . Ekkor az egyenlet jobb és bal oldalán is szerepel  $\text{N}_2(\text{g})$ , ezért kiesik. Hasonlóan fél molnyi oxigénnel is lehet egyszerűsíteni. Egyenletek összeadásakor az egyensúlyi állandók szorozódnak. Szorozzuk össze a két egyensúlyi állandót,  $K_1$ -t, valamint  $K_2$ -t és a hozzájuk tartozó kifejezéseket.

$$K_1 K_2 = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2]^1 [\text{O}_2]^1} \frac{[\text{N}_2]^1 [\text{O}_2]^{0,5}}{[\text{N}_2\text{O}]^n} = K_3 \quad (23)$$

Ami megfelel a negyedik szabálynak.

Különleges gázreakció a termikus disszociáció, amikor egy molekula bomlásakor kettő, vagy több molekula keletkezik. Ilyen reakciók jellemzésére a *disszociációfok*,  $\alpha$  fogalmát használják, amely az elbomlott vegyület hányadát fejezi ki.

## Heterogén egyensúlyok

Némely esetben a reagáló anyagok eltérő fázisokban vannak jelen és a reakció a szilárd anyag, ill. a folyadék felületén megy végbe. Ha a komponensek egy része tiszta anyag, akkor aktivitása pontosan egy, így az egyensúlyi állandóban nem kell vele számolni, hiszen akárhányadik hatványra is emeljük egy eggyel való szorzás vagy osztás lesz az eredmény. Ezért pl. gáz-szilárd heterogén egyensúlyok esetén csak a gáz komponensek nyomását kell figyelembe venni az egyensúlyi állandó kiszámításakor. Az előadáson erre példa a mészégetés reakciója:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ . A szilárd mészkő és kalcium-oxid jelenléte nem befolyásolja a gázfázisú egyensúlyt.

## Sav-bázis egyensúlyok

A víz disszociál egy szabad proton és egy negatív töltésű hidroxid ion keletkezése közben, majd a szabadon lévő protont egy közelben lévő vízmolekula megköti a szabad elektrópárjával. Végül hidroxónium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) és hidroxid ( $\text{OH}^-$ ) ionok keletkeznek:



Ennek a reakciónak az egyensúlyi állandója:

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}]} \quad (23)$$

Mivel  $K_c$  igen kis érték, ezért a víz koncentrációját egy liter vízben állandónak ( $18/1000 = 55.555 \text{ M}$ ) tekinthetjük és az alábbi kifejezést a *vízionszorzatának* nevezzük:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad (24)$$

$K_w$  számértéke 25 °C-on  $1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$ , így a tiszta vízben az ionkoncentráció  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

A valóságban kimutatható, hogy a  $\text{H}_3\text{O}^+$  és  $\text{OH}^-$  ionok körül hidrát burok alakul ki, azaz több vízmolekula is kapcsolódik az ionokhoz, mivel a vízmolekulák poláros kötésű dipólus molekulák ezért az ionokkal kölcsönösen vonzzák egymást. Az ilyen vizes oldatot jelöljük a korábban bevezetett (aq) jelöléssel, így  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  és  $\text{OH}^-(\text{aq})$  lenne a helyes jelölés, ezt egyszerűsítjük le a fenti képletekben, és ezt az egyszerűsítést a továbbiakban is használni fogjuk.

Egy vizes oldat  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , (vagy  $[\text{H}^+]$ ) ionkoncentrációja gyakorlati szempontból nagyon fontos. Minden biokémiai reakciót és számos vegyipari folyamatot a  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  értékének mérésével ellenőriznek. Mivel ilyen kicsi számokkal dolgozni nem előnyös, ezért bevezették a pH fogalmát.

A pH kifejezés a  $\text{mol/dm}^3$  értékben vett hidratált  $\text{H}^+$  ionkoncentráció tízes alapú logaritmusának negatív előjellel vett értéke. Így 25 °C-on egy semleges oldat pH-ja:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \text{ azaz } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7$$

A pOH értéket hasonló módon, mint  $-\log[\text{OH}^-]$ -t definiáljuk.

Ha vízhez valamilyen savat adunk, a sav szintén *ionizálódik (disszociál)*  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionokat képezve, azaz a vizet protonálva. Ezek az ionok természetesen szintén jelentkeznek a víz ionszorzatában és az összes  $\text{H}_3\text{O}^+$  koncentráció adja a vizes oldat pH-ját. Erős savak disszociációja  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionokra majdnem teljes, és hacsak az oldat nem túlzottan híg, a sav disszociációjából származó koncentráció értéke több nagyságrenddel nagyobb lehet annál, mint ami a víz saját disszociációjából származik. Fenti megfontolás miatt többnyire elfogadott dolog az, hogy csak az erős sav disszociációjából származó  $\text{H}_3\text{O}^+$ -t vesszük figyelembe. Hasonló megfontolások érvényesek erős bázisokra.

**Gyenge savak és bázisok ( $K_a \ll 1$ ) vizes oldatának a disszociációja nem teljes.** Gyenge savnak az a savat tekintjük, amelyiknek az ionizációs egyensúlyi állandója kisebb, mint 1, jellemzően  $10^{-1} - 10^{-6}$  tartományba esik. Gyenge savak disszociációjakor egy egyensúlyi elegy jön létre, amely a disszociálatlan savmolekulákat és a belőlük származó ionokat tartalmazza. A  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionok a víz saját disszociációjából, és a gyenge savak vagy bázisok egyensúlyából is származhatnak. Ezért a feladatok megoldása bonyolult lehet, és sok esetben csak egyszerűsítésekkel lehet megoldani. Nagyon megkönnyíti a számításokat, ha a gyenge sav vagy bázis disszociációjából származó ionok koncentrációja nagyságrendekkel nagyobb mint a víz disszociációjából származó ionok koncentrációja, mert ilyenkor ez utóbbi elhanyagolható. Ezt az elhanyagolást az itt

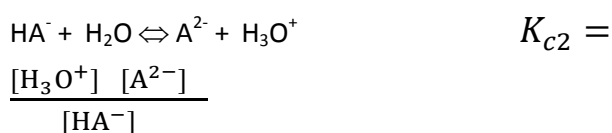
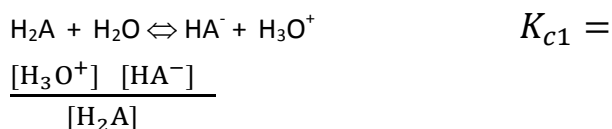
bemutatott egyszerűbb esetekben mindig megtesszük és példákon keresztül fogjuk szemléltetni.

Megjegyezzük, hogy a disszociáció és ionizáció kifejezést egyaránt alkalmazzák, mert savak és bázisok disszociálnak és ionizálódnak egyidejűleg. Mégis a protonátvitel (ionképződés) a lényeges lépés ezekben a reakciókban. A szakirodalomban gyenge savak és bázisok egyensúlyi állandóját  $K_a$ -val, ill.  $K_b$ -val (magyar nyelvű irodalomban a savállandót néha  $K_s$ -sel) jelölik. Tárgyalásaink során, amennyiben nem zavaró, az általánosabb  $K_c$  jelölést fogjuk alkalmazni. A különböző gyenge savak és bázisok  $K_c$  értékeit a 17. táblázatban foglaltuk össze.

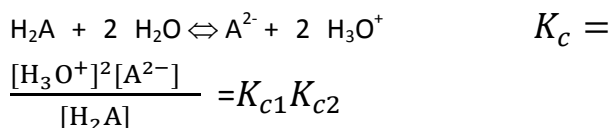
Azokat a savakat, amelyek egynél több protont képesek leadni, *több bázisú savaknak* nevezzük. Egyszerű példák erre a kétbázisú  $H_2S$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$  vagy a hárombázisú foszforsav, a  $H_3PO_4$ . *Többsavú bázisok* több mint egy protont tudnak felvenni, példa erre a  $Ca(OH)_2$ . Szeretnénk felhívni a figyelmet arra, hogy a Brönsted-elmélet szerint a protonleadás és a protonfelvétel dinamikus folyamatok: ha egy sav protont ad át a víznek, a keletkező savion új bázissá válik (az eredeti sav konjugált bázisává), mert  $H_3O^+$  iontól protont képes felvenni, amelyik viszont a  $H_2O$  "bázis" konjugált sava.

Több bázisú savak és többsavú bázisok egyensúlyai az átadott, ill. felvett protonok számának megfelelő számú egyensúlyi állandó segítségével írhatók le.

A következő kétbázisú savra két szimultán egyensúlyt lehet figyelembe venni.



Az egyensúlyi állandó a teljes disszociációra:

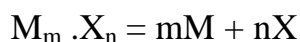


A 17. Táblázat adatait áttanulmányozva a következő szabályszerűségeket vehetjük észre:

1. A több lépéses disszociáció során a második lépés, ill. az azt követő bármelyik lépés disszociáció állandója mindig kisebb, mint az előző lépéshez tartozó ( $K_1 > K_2 > K_3$  stb.).
2. A disszociációs egyensúlyban szereplő valamennyi komponens együttesen létezik az oldatban.

## Oldhatósági egyensúlyok

A rosszul oldódó anyagok esetében a só viszonylag kis anyagmennyiség esetében is kiválik az edény alján a feloldódott só viszont az oldatban teljesen disszociál, ezért az egyensúly a disszociációra vonatkoztatható. Egy sóra, amely disszociációkor  $m$  darab  $M$  kationt és  $n$  darab  $X$  aniont ad, felírható:



Az oldhatósági szorzat a következő alakban írható fel:

$$L = [M]^m \cdot [X]^n$$

Az oldhatósági állandó ezen típusát *oldhatósági szorzatnak* nevezzük. Valójában az aktivitásokkal kell számolni, de mivel az oldhatóság nagyon kicsi lehet, így a moláris koncentráció jól közelíti az aktivitást.

Bár a kifejezésben használt koncentrációk molokban szerepelnek, így a  $K_c$  jelölést alkalmazhatnánk, mégis a szakirodalomban az " $L$ " vagy  $K_{sp}$  jelölést használják. Az oldhatóság függ a hőmérséklettől, saját és idegen ionoktól, a pH-tól és a komplexképződéstől.

- a. Minél magasabb a hőmérséklet, annál nagyobb az oldhatóság. Ezért, csakúgy, mint más egyensúlyok esetében a  $K_{sp}$  értékét a hőmérséklettel együtt kell megadni.
- b. Külső forrásból származó saját ion csökkenti az oldhatóságot.
- c. A nem saját ion általában növeli az oldhatóságot. Számos empirikus összefüggés ismert, de átfogó elmélet még nem született idegen ionok hatásának pontos figyelembe vételére.
- d. Gyenge savak, gyenge bázisok sóinak oldhatósága a hidrolízis miatt függ a pH-tól. Ezért számítások során a gyenge savak, ill. bázisok egyensúlyi állandóit figyelembe kell venni.

## Elektrokémiai számítások

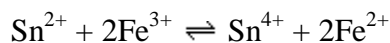
### *Elektrolitoldatok vezetése*

A középiskolában tanultak szerint valamely vezető *R ellenállása* egyenesen arányos a vezető hosszával (*l*) és fordítva arányos a vezető keresztmetszetével (*A*). Ugyanez vonatkozik ionokat tartalmazó oldatokra, amelyek vezetik az áramot. Ilyen típusú példákat nem oldunk meg, de az oldat vezetőképessége fontos a galvánelemek megalkotásához.

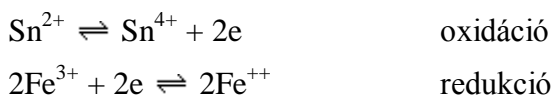
### ***Elektródpotenciál, galvánelemek***

A galvánelemekben kémiai átalakulás játszódik le úgy, hogy közben elektromos munkát nyerünk. Az önként végbemenő folyamat révén az elem által végzett maximális hasznos munka a folyamat szabadentalpia változása:  $\Delta G = -z F E$ , ahol *z* a reakcióban résztvevő elektronok moljainak száma, *F* az 1 Faraday töltés (96500 coulomb), és *E* a galvánelem elektromotoros ereje, a szabadentalpia változás értékét joule-okban adjuk meg.

A redoxi folyamatoknak megfelelő reakció két "félreakcióra", az oxidációnak, illetve a redukciónak megfelelő elektródreakciókra bontható. Így pl. az



reakció az alábbi két folyamatra bontható:



A galvánelemekben a két folyamat térben is szeparálható. Mindkét folyamat jellemezhető egy  $\Delta G$  értékkel és egy elektródpotenciállal. A galvánelem elektromotoros ereje a két elektródpotenciál különbsége. Ha a galvánelemben az elektromotoros erőt definiáló anyagok koncentrációi az egységnek felelnek meg (a szabadentalpia változás  $\Delta G^0$ ), az elektromotoros erő a standard elektródpotenciálok különbségével egyezik meg:

$$E^{\circ}_{\text{cella}} = E^{\circ}_{\text{katód}} - E^{\circ}_{\text{anód}}$$

vagyis

$$\Delta G^{\circ} = -z F E^{\circ}.$$

A (18) egyenlet alapján felírható:

$$-z F E = -z F E^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(Q),$$

ebből

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{z F} \cdot \ln(Q).$$

Ez a *Nernst-egyenlet általános alakja*; 25 °C-ra vonatkoztatva és áttérve a tizes alapú logaritmusra:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \cdot \log(Q)$$

*Egyensúly esetén* a rendszer affinitása és természetesen a galvánelem elektromotoros ereje is zéró, ami azt jelenti, hogy a két elektródpotenciál megegyezik. Az előbbi egyenlet a következőképpen alakul:

$$0 = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \cdot \log(K)$$

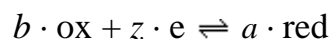
Ebből kifejezhetjük az egyensúlyi állandó logaritmusát:

$$\log(K) = 16,95 z E^\circ$$

Ha a galvánelem elektromotoros ereje 0 (a két elektródpotenciál megegyezik), a folyamat egyensúlyban van, kémiai reakció nem játszódik le.

Kémiai folyamatok egyensúlyi állandója pontosan meghatározható a megfelelő galvánelemek elektromotoros erejének mérése alapján, ami különösen olyan folyamatoknál fontos, melyek egyensúlyi állandója más úton nem, vagy csak körülményesen határozható meg. Másrészt viszont kiszámítható az elektromotoros erő, ha az áramtermelő folyamat egyensúlyi állandója ismert, ami lehetővé teszi nem jól észlelhető elektródpotenciálok megállapítását. Ha az elektromotoros erő nem 0, a folyamat hajtóereje az elektródpotenciálok különbsége, a galvánelemben önként lejátszódó folyamat áramot termel.

Valamely elektródon lejátszódó redukciós elektródreakció általános alakja:



ahol red a redox rendszer redukált formáját, ox az oxidált formáját jelképezi, a felírásnál mindig jobb oldalon szerepel a redukált forma, ezért hívják redukciós potenciálnak.

Az elektródreakció által definiált elektródpotenciál ( $E$ ) koncentrációfüggését a Nernst-egyenlet fejezi ki:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{z} \cdot \log\left(\frac{[\text{ox}]^b}{[\text{red}]^a}\right)$$

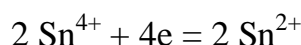
Az  $\text{Sn}^{2+}$  és  $\text{Sn}^{4+}$  ionokat tartalmazó oldat esetén a redukciós elektródpotenciál 25 °C-on

Ez a felírási mód akkor érvényes, ha az  $E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}\right)$



elektrodreakcióra vonatkozik, tehát abban az esetben, ha az elektronszám változás,  $z = 2$ .

Felírhatjuk az elektrodreakciót más formában is, pl.

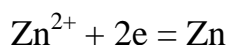


Ekkor az átalakulás során az elektronszám változás 4, és a redoxi elektród potenciálja a következő alakban írható fel:  $E = E^\circ - \frac{0,0592}{4} \cdot \log\left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}]^2}\right)$

Ez a kifejezés megegyezik az előzővel, azaz a redukciós potenciál értéke független a reakcióban szereplő együtthatók felírásától.

A Nernst egyenletben az ionaktivitás ( $a_i$ ) szerepel, amely híg oldatok esetén az ionkoncentrációval egyenlőnek vehető, tehát azzal helyettesíthető. (A feladatokban megadott koncentráció az aktivitással azonosnak tekintendő, kivéve, ha megadjuk az aktivitási koefficiens értékét).

A fenti reakciót úgy lehet a legegyszerűbben megvalósítani, hogy  $\text{Sn}^{2+}$  és  $\text{Sn}^{4+}$  ionokat tartalmazó oldatba indifferens (pl. Pt) elektródot merítünk, és az így kapott rendszer lesz a galvánelem egyik pólusa. Másik pólusként szóba jöhet pl. egy  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ionokat tartalmazó oldat, melybe ugyancsak Pt elektróda merül. A



reakció megvalósításához elegendő egy  $\text{Zn}^{2+}$  ionokat tartalmazó oldat, melybe Zn rúd merül elektródként. Az elektródpotenciált a megfelelő Nernst egyenlettel számíthatjuk ki:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{a_{\text{Zn}}}\right)$$

Mivel a tiszta Zn aktivitás,  $a_{\text{Zn}}$ , egységnyi, ezért  $E = E^\circ - \frac{0,0592}{2} \cdot \log\left(\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{1}\right)$

A  $\text{Cl}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{Cl}_2 + e$  reakcióhoz  $\text{Cl}^-$  ionokat tartalmazó oldatba klórelektroda merül (amely egy Pt szálból és az azt körülvevő klór-gázból áll). A megfelelő Nernst-egyenlet:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{1} \cdot \log\left(\frac{a^{0,5}}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

Amennyiben a gáz nyomása 100 kPa ezért aktivitása 1, ekkor:

$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{1} \cdot \log\left(\frac{1}{[\text{Cl}^-]}\right)$$

$E^\circ$  a *normál elektródpotenciál*, illetve 25 °C-on a *standard elektródpotenciál*, amely pl. fémelektrod esetén a saját ionjaira nézve egységnyi ionaktivitású oldatba merülő fémelektrod és a standard hidrogénelektrod közötti potenciálkülönbség árammentes állapotban mérve, azaz a két elektródból összeállított galvánelem elektromotoros ereje. A konvenció szerint 0 potenciálúnak tekintett standard hidrogénelektrod (SHE) olyan gázelektrod, amelynél egységnyi hidrogénion koncentrációjú oldatba merülő platinázott platina elektrod felületén 100 kPa nyomású tiszta H<sub>2</sub> gázt buborékoltatunk keresztül.

**Galvánelemek elektromotoros erejét** a két elektród potenciáljának különbsége adja meg:

$$E^\circ_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{katód}} - E^\circ_{\text{anód}}$$

Az elektromotoros erő számításánál a pozitív elektród potenciáljából vonjuk ki a negatív elektród potenciálját, mivel az  $E$  - konvenció szerint - **mindig pozitív**. Galvánelemek sematikus jelölésénél mindig a negatívabb elektródot írjuk a baloldalra.

Mint ahogy a galvánelemek működése közben a pozitív elektródon (katódon) redukció, a negatívon (anódon) oxidáció megy végbe, abból hogy a galvánelemnek melyik pólusa pozitív, következtethetünk arra, hogy *az adott körülmények között milyen irányban megy végbe az áramtermelő folyamat*. A fentiekből következik az az általános szabály, hogy a galvánelem áramtermelő folyamatában a pozitív elektródnak megfelelő fém mennyisége növekszik a fémion mennyiségének rovására, ezáltal a pozitív elektród elektródpotenciálja negatívabb irányba tolódik el, a negatív elektródnak megfelelő fém mennyisége pedig fogy (az oldatba kerülő fémionok révén az ionkoncentráció nő), az elektródpotenciál így pozitív irányba tolódik el, vagyis a pozitív és negatív elektród potenciálja közeledik egymáshoz, azaz a galvánelem elektromotoros ereje csökken.

Ha tehát a galvánelemet úgy írjuk fel, hogy jobb oldalon legyen pozitív pólusa, és a reakcióegyenlet bal oldalára az elem bal oldalán levő fémet, jobb oldalára pedig az elem jobb oldalán levő fémet írjuk, akkor a folyamat az adott körülmények között balról jobbra megy önként végbe (láttuk, hogy a Daniell-elemben a Zn +

$\text{Cu}^{2+} \Leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  áramtermelő folyamat balról jobbra megy önként végbe mindaddig, amíg a  $\text{Zn}^{2+}$  ionok és  $\text{Cu}^{2+}$  ionok koncentrációjának aránya nem haladja meg  $1,95 \cdot 10^{-37}$ -t). Hasonló megállapítás tehető, ha az elektródok potenciálját nem egyetlen ion koncentrációja határozza meg, hanem az oxidált és redukált forma egyaránt oldott állapotban van. Értelemszerűen ebben az esetben is *balról jobbra megy a reakció önként végbe, ha a reakcióegyenlet bal oldalán a pozitívabb potenciálú redoxrendszer oxidált formája és a negatívabb potenciálú rendszer redukált formája szerepel* (hiszen a Daniell-elemre vonatkoztatva is az egyenlet bal oldalán felírt  $\text{Cu}^{2+}$  ion a pozitívabb potenciálú rendszer oxidált formája, a Zn pedig a negatívabb potenciálú rendszer redukált formája).

A koncentrációs galvánelemekben az elektródok és elektrolitok anyagi minősége ugyanaz, csupán az elektrolit koncentrációjában (az ionaktivásban) van különbség. A galvánelemekben lejátszódó folyamat hajtóereje a koncentráció különbség, a koncentrációs galvánelem elektromotoros erejét a két oldal koncentrációjának viszonya határozza meg. Az elem elektromotoros ereje  $25^\circ \text{C}$ -on (azaz standard állapotban) a következő képlettel számítható:

$$E = \frac{0,0592}{z} \cdot \log\left(\frac{a_1}{a_2}\right),$$

ahol  $a_1$  az ionaktivitás a pozitív elektród környezetében,  $a_2$  pedig az ionaktivitás a negatív elektród környezetében, minthogy az elektromotoros erő számításánál a pozitív elektród potenciáljából vonjuk ki a negatív elektród potenciálját. Ha kationok semlegesítődnek az elektródon, akkor a töményebb oldat lesz a galvánelem pozitív pólusa és a hígabb oldat lesz a negatív pólus. A pozitív póluson a kiváló kationok folyamatosan fogyasztják az elektronokat, miközben a kation koncentráció folyamatosan csökken az oldatban, a negatív póluson pedig elektronok keletkeznek az oldatba lépő fémionok hatására. Így a töményebb oldat folyamatosan hígul, a hígabb oldat folyamatosan töményedik, addig, amíg a két koncentráció ki nem egyenlődik. Ilyen módon lehet koncentráció különbségből energiát nyerni. Ezt a szervezetünk is kihasználja és az emberi élet egyik fontos tényezője ezt a folyamat (pl. ATP szintézishez szükséges pH különbség).

### ***Faraday törvénye***

Az elektromos töltés egysége a coulomb.  $1 \text{ coulomb} = 1 \text{ amper} \cdot \text{sec} = 2,778 \cdot 10^4 \text{ amper óra}$ .

Az elektromos teljesítmény egysége a watt.  $\text{watt} = \text{volt} \cdot \text{amper}$ ,  $1 \text{ kWh} = 1000 \cdot 3600 \text{ joule}$ .

Faraday törvénye értelmében valamely ion moláris tömege egységnyi oxidációfok változásra eső részének leválasztásához (általában valamely anyag moláris tömege egységnyi oxidációfok változásra eső részének az elektródreakcióban való

részvételéhez) 96500 coulomb, azaz 26,8 amperóra szükséges. Ezt a töltést  $F$ -el jelöljük.