(a/1. **Atom alkotórészei**: elektronok (katódsugárzás), proton (gázkisülésű cső), neutron (α+Be kölcs.). **Rendszám** (Z): protonszám, kijelöli az atom helyét a periódusos rendszerben (semleges atomban=elektronszámmal). **Tömegszám** (A): neutronszám (N) + rendszám. pl: 199F – Z=9, N=10, A=19. A neutronszám változhat, magasabb Znél N>Z. Minden jellegzetes rendszámmal, tömegszámmal bíró részecske nuklid. **Izotópok**: azonos rendszámú, de eltérő tömegszámú atomok (N miatt) pl: 168O, 178O, 188O. Ugyanazok a kémiai tulajdonságaik, periódusos rendszerben ugyanott vannak. Fizikai eljárással különíthetők el: tömegspektrométer (vákuumban ionizálják, elektromos feszültséggel gyorsítják, majd mágneses erőtérben mérik az eltérülésüket) Az elemek izotópok keverékei, arányuk meglehetőssen állandó. **Szerepük**: mivel tulajdonságaik azonosak, az egyes folyamatokban is ugyanúgy viselkednek – radioaktív izotópokkal nyomjelzés, gyógyítás, kutatás. **Atomtömeg, molekulatömeg**: a reakciók tömegviszonyait a sztöchiometria adja meg, leírásuk atomok molekulák, ionok relatív tömegével történik. Ar – relatív atomtömeg: 1 mól természetes izotópösszetételű elem tömege az 1 mól 12C tömegének 1/12éhez képest. Mr – relatív molekulatömeg: a molekula atomjainak Arét összeadjuk vagy 1 mól természetes izotópösszetételű anyag képlet szerinti átlagos tömegének viszonyát vesszük a 12C izotóp tömegének 1/12éhez képest. Da – dalton: az oxigén atomtömegének 1/16a, a biokémiában használatos. **Mól**: az elem egy mólja az a grammban kifejezett mennyiség ami az atomtömeggel egyenlő. Az az anyagmennyiség, mely 6,022.1023 db –Avogadro állandó– egységet tartalmaz (atom, ion, stb.), vagy Siben annyi elemi egységet tartalmaz, mint ahány szénatom van 0,012kg 12C nuklidban. **Tapasztalati képlet**: kémiai analízisből az egyes alkotóelemek százalékos arányának felhasználásával megállapítható képlet, mely az alkotó elemek atomjainak relatív számát fejezi ki. A mólok viszonya az elem atomjainak arányával egyenlő. **Molekulaképlet**: az elemek atomjainak valódi számát adja meg – a tapasztalati képletből és molekulatömegből számítjuk. Segítségével megkülönböztethetünk azonos arányban felépülő molekulákat, mint amilyen az etin és a benzol. A vegyületek összetételét jelenti atomok, mólok, atomtömegek, százalékok, grammok formájában. **Reakcióegyenletek**: rövidített jelölésekkel leírt kémiai egyenlet. Tartalmazza a kiindulási anyagok és végtermékek minőségét, mennyiségét. Két oldalán az adott elemek atomjai számszerűleg egyeznek. Az egyenlet rendezése: a képletek elé írt együtthatók, melyekkel meghatározzák, hogy a reakciókomponensekből hány egység szükséges. Résztvevő anyagok halmazállapota: gáz (g), folyékony (l), szilárd (s), vizesoldat (aq). A reakció végtermékeinek mennyiségét a feleslegben nem lévő kiindulási anyag határozza meg. Elektrolitok (olyan anyagok, melyekben feszültségkülönbség hatására ionok mozdulnak el, s vezetik az áramot) esetén ionegyenlet, pl: H3O++OH-→2H2O (l). )



a/1. A kvantummechanikai atommodell. Kvantumszámok. Az atomorbitálok. Az elektronhéjak felépülésének törvényei (energiaminimum elve, Pauli elv, Hund szabály, az elemek periódusos rendszere).

 **Kvantummechanikai atommodell**:

az elektronok energiája kvantált, ez az elektron hullámtermészetéből következik (térbeli állóhullám). Helyzete és impulzusa nem adható meg egyidejűleg pontosan, csak a legvalószínűbb helye határozható meg.

Heisenberg-féle határozatlansági elv: Δx.Δux≥h/m, ahol Δx a hely, Δux az elektron sebessége. Legvalószínűbb tartózkodás: a Schrödinger-egynlet hullámfüggvénye (ψ2) megadja a tartózkodás valószínűségét, statisztikai jellegűen (a hullámfüggvény maximumánál adódik a legnagyobb töltéssűrűség). A különböző energiájú elektronok eltérő pályákon lesznek (atomorbitálok)

**Kvantumszámok**: az e- jellemzik energia, elhelyezkedés, kölcsönhatás szempontjából. **1.Főkvantumszám:** (n) energia a főhéjban, értékei alapáll: 1-7, minél nagyobb annál távolabb van a héj, e- energiája is annál nagyobb.

**2.Mellékkvantumszám:** (l) e- impulzusmomentumát adja meg, értékei: 0-3 (n-1), a főhéj határozza meg – betűvel: s, p, d, f. Az n és l együtt megadják az e- energiaállapotát.

**3.Mágneses kvantumszám:** (m1) e- impulzusmomentumának lehetséges térbeli irányítottságát (töltéseloszlás) adja meg önkényes koordinátarendszerben, meghatározza a külső mágneses tér és az elektronok térbeli mozgása által keltett erőtér.

**4.Spinkvantumszám:** (ms) az elektron saját momentuma, értékei +1/2, -1/2 (0). Az elektron alapvető sajtsága, hogy a térbeli mozgásból adódott impulzusmomentumot (m1) növelni, vagy csökkenteni képes. Az elemek mágneses tulajdonságát befolyásolja: **diamágnes**, azaz taszít egy elem, ha csak párosított spinű elektronokkal rendelkezik; **paramágnes**, vonz, ha elektronkonfigurációja alapján van egy-két párosítatlan spinű elektronja is.

**Atomorbitálok**: különböző energiakvantumokkal bíró elektronok különböző pályákon tartózkodnak, eltérő valószínűséggel (H esetén csak ntől függ – degeneráció). Az a felület, ahol ez a valószínűség 0, az a csomófelület. Descartes-féle koordinátarendszerben 90%-os valószínűségi diagrammal ábrázolható (pl: s-gömb, p súlyzók).

**Elektronhéjak felépülése**: a belépő elektronok az alhéjakat fokozatosan töltik fel az alhéjak Eszint szerinti növekvő sorrendjében: 1s⎪2s2p⎪3s3p⎪4s3d4p⎪5s4d5p⎪6s4f5d6p⎪7s5f6d7p

**Energiaminimum elve:** a héjak betöltése energia nagyság szerinti sorrendben történik, a lehető legkisebb energiájú orbitálok betöltésével az alapállapotot létrehozva. Ettől eltérő állapot gerjesztett –foton kibocsátásával visszakerül.

**Pauli elv:** Egy atomon belül nem lehet két olyan elekron, melynek mind a négy kvantumszáma azonos, két azonos energiájú elektron nem létezhet egy atomon belül – max 2 e-/orbitál, ellentétes spinnel.-> e-ok maximális szám egy héjon

(Kivéve: szupravezetés, kritikus T alatt Cooper-párok, zérus spinű részecskék, tetszés szerinti számban azonos energiaállapotban (1972 Bardeen-Cooper-Schriffer elmélete).)

**Hund szabály:** (maximális multiplicitás elve) alapállapotú elektronok olyan

konfigurációt vesznek fel, ahol a párosítatlan spin maximális. Az alhéjak így töltődnek be mindaddig, míg a fele be nem töltődött (3, 5, 7 e- után kompenzált spinű e- párok). **Periódusos rendszer**: az elemek csoportosítására szolgáló rendszer, benne az elemek növekvő protonszám szerinti sorrendben vannak. Megadja az alhéjak energiaszint szerinti sorrendjét → ismert elem alapállapotú elektonkonfigurációját. A sorok alkotják a periódusokat, az oszlopok a csoportokat, valamint 4 mezőre osztható. A periódusokat egy-egy nemesgáz zárja le: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn. Az oszlopokban lévő elemek hasonló kémiai tulajdonságokkal bírnak, mivel (külső héjon) vegyértékelektronszámuk azonos. Alapállapotú elem **elektronkonfigurációja**: 1s⎪2s2p⎪3s3p⎪4s3d4p⎪5s4d5p⎪6s4f5d6p⎪7s5f6d7p⎪

**Elemek csoportosítása**:

1. fő – s-mező (alkálifémek, alkáliföldfémek), p-mező (bórcsoport, C-csop., N, O, halogének, nemesgázok); mellék – d-mező (átmeneti fémek), f-mező (lantanoidák, aktinoidák);

2. fémek: jó elektromos vezetőképesség, fémes szín, szilárd halmazállapot (kiv: Hg, Ga); félvezetők: fizikai tulajdonságaik fémre, kémiai szigetelőkre hasonlítanak (B, Si, Ge, As, Se, Sb, Te); nemfémek: elektromos áramot nem vezetik, többnyire gáz halmazállapot (kiv:C, P, S, I, Br).

**Periódikusan változó tulajdonságok**:

**méret:** magtöltés+ elektronkonfiguráció függvénye. Perióduson belül Z növekedésével csökken (s e- behatoló pályára, megnövekedett magtöltés), oszlopon belül Z növekedésével nő (külső orbitálok azonos típusúak, egyre több elektronhéj). **Ionizációs energia**: gáz állapotú atomból egy e- eltávolítása kation keletkezése közben, értékét mólnyi anyagmennyiségre vonatkoztatjuk (kJ/mol), első, második e- eltávolítása – 1-2. ionizációs energia (második sokkal nagyobb), nemesgázoké a legnagyobb, periódus mentén haladva ált. nő, egyenetlen görbe – oka a félig, vagy teljesen betöltött alhéjak eltérő energiaigénye; befolyásolja még: árnyékoló törzselektron, magtöltés, méret, elektronok közti taszítás.

**Elektronaffinitás**: (Eaff) az az energiaváltozás, mely a gáz halmazállapotú atom 1 móljának negatív gázionná való átalakítását kíséri. Általában energiafelszabadulással jár (negatív érték). Halogéneké a legnagyobb (nemesgáz-szerkezet elérése miatt), periódikus tulajdonság, befolyásolja még: az elektronhéjak szerkezete, felépülésük törvényszerűségei.

**Elektronegativitás**: meghatározza milyen erővel vonzza az atom az elektronokat. Abszolút értéke nincs, értéke a szabad atom ionizációs energiájától, kötési energiájától és az elektronaffinitástól függ. Legnagyobb a fluoré (4.0), legkisebb az alkálifémeké. Oszlopon belül ált. csökken.

a/2. A kovalens kötés. Kötő és nemkötő elektronpárok. Kolligáció. Datív kötés. Atomrács. Kötéshossz és kötési energia. Az elektronegativitás. Átmenet kovalens és ionos kötés között.

**Kovalens kötés**: (klasszikus, Lewis féle elmélet) nagyEN-ú atomokból kötőe-pár sgítségével létrejött elsőrendű kémiai kötés, a molekulák (elektromosan semleges), az atomrácsos anyagok jönnek így létre.

szabad atomokból molekulák jönnek létre, az elektronjaik új elrendeződése folytán. Stabilabb állapotba kerülnek, a nemesgázszerkezet kialakítására törekednek. Párosítatlan spinű elektronjaik (vegyértékelektron) kerülnek kötésbe. Azokat az elektronpárokat melyek nem vesznek részt a kötésben nemkötő e--pároknak hívjuk. A kettőskötést 2, a hármast 3 vegyértékelektron hozza létre.

**Kolligáció**: a kovalens kötés kialakulásának az a módja, ahol mindkét kapcsoló atom 1-1 elektront ad.

**Datív kötés**: koordinációs kovalens kötés – a kötő elektronpár minkét tagja ua. az atom/molekulától származik (donor), a másik atom/molekulának (akceptor) hiányzó két elektronja van. pl: komplexek képződése, CO.

**Atomrács**: olyan kovalens kötés mely rácsot alkot, a rácspontokban kötő atomok. **Kötéshossz**: az atommagok közötti vonzó-taszító erők egyensúlyán alakul ki, kettős-hármas kötés esetén jelentősen rövidül. Nagyságrendje 0,1 nm.

**Kötési energia**: az atom potenciális energiájának minimálisra csökkentésekor felszabaduló, egy mólnyi adott típusú kovalens kötésre jutó energia. Értéke: -400 kJ/mol körül 1x, -800 körül 2-3x kötésnél.

**Átmenet** a kovalens és ionos kötés között: az elektonegativitás önkényesen megválasztott értékeinek arányával párhuzamosan: 0,6> apoláris kovalens (elektronsűrűség egyenletes); 0,6-2,1 poláris kovalens (részlegesen pozitív δ+ és negatív δ-→ dipólus (HCl, H2O); részben ionos (külső hatásra pl: HCl oldása vízben); 2,1< ionkötés (pozitív, negatív töltések elkülönültek).

**nagyméretű anion+ erős polarizálóképességű, kis méretű kation, ilyenkor fokozódik az ionkötés kovalens jellege.**

**a/3** A vegyértékkötés elmélete. Orbitálok átfedése, szigma- és pí-kötések. Hibridorbitálok. A pí-kötés delokalizációja; összetett ionok elektronszerkezete.

**kötés elméletek:** hullámfüggvény elméleti és gyakorlati felhasználásával. **Vegyértékkötés**:

1.atomorbitálok átfedése

2.több kötés esetén kötésszög=orbitál közti szög,

3. 1x→σ-kötés, legnagyobb e- sűrűség a két atom között (s-s, s-p, p-p) legnyagyobb e-sűrűség a két atommag között

4. 2-3x→ σ-kötés és π-kötés: szimmetrikusan veszi körül a magokat összekötő tengelyt, e- sűrűsége nem a két atommag közti tengelynél, hanem azt szimmetrikusan körülvéve.

5. nagyobb átfedésre képes atomorbitálok jönnek létre a hibridizáció során.

**Hibridorbitálok**: többatomos molekulák kovalens kötésszerkezetét és geometriáját adja meg. Átfedési képessége (kötés erőssége) nagyobb, iránya megfelel a molekulában mért kötésszögeknek. Az alapállapotú, párosított vegyértékelektronok promóciójának többlet energia szükségletét fedezi a kov. kötés során felszabaduló energia.

Típusai:

s+p→lineáris (BeCl2), 180°

s+2p→síktrigonális (BCl3), 120°

s+3p→tetraéderes (CH4), 109,5°

s+3p+d→trigonális bipiramis (PCl5), 180°, 120°, 90°, ennél nem egyenlő E-júak a hibridorbitálok és az általuk létrehozott kötések

s+3p+2d→oktaéderes (SF6) 90°

Akár nemkötő elektronpárok is résztvehetnek kialakításában, ezek torzítják a kötésszöget. pl.: NH3 (107°), H2O (104,5°), HCl (180°).

**π kötés delokalizációja**: nem írható le egyszerűen vegyértékkötés-elmélettel, pl. CO32- elektronszerkezete, három létező szerkezet rajzolható fel, melyek rezonanciahibridje, felel meg a valódi e-szerkezetnek. Határszerkezetek rezonanciája alacsonyabb energiaállapotot hoz létre. Átmenetet képez 1x és 2x kötés között: 1σ + 1/3π kötés. Helyzete nem rögzített – delokalizált. ->összetett ionok

molekulaorbitál elmélet: az elekronok olyan módosult orbitálon helyezkednek el, mely a kötésben résztvevő mindkét atomtörzshöz tartozik.

 **Kötő és lazító molekulaorbitál**: két atom egy-egy orbitálját kombinálva két molekulaorbitált kapunk. Kötő: energiája alacsonyabb, elektronsűrűsége a két atomtörzs között maximális. Lazító: energiája magasabb, mint az eredeti atomorbitálé, a két atomtörzs ellentétes oldalán max. az elektronsűrűség, két atommag között 0.

(A H2 molekula elektronjai alacsonyabb energiájú kötő molekulaorbitálokon stabilabb szerkezetet jelentenek. Stabilitás mértéke a kötésrend, melyet a kötő és lazító elektronok-szám különbségének feléből kapunk. A „He2” molekula elektronjainak fele lazító, másik fele kötő orbitálra kerül, magasabb energiaállapotba – kötésrendje 0, nem jön létre. A feltöltődés szabályai hasonlóak az atomorbitálokéhoz: energiaminimum elve: kisebb energiájú orbitált töltik előbb, Pauli-elv: max 2e-/orbitál, Hund szabály: azonos energiánál egyenként, párosítatlan spinnel töltik fel az alhéjakat. **Kétatomos molekulák molekulaorbitáljai**: itt nyert először értelmet az elmélet, mivel magyarázatot tudott adni arra, miért paramágneses az O2 – 2 párosítatlan π2p\* lazító e-al rendelkezik. N2 szerkezete: σ2s, σ2s\*, π2p, σ2p pályákon rendelkezik összesen 10 e-al (a σ2p itt még magasabb energia szinten van mint π2p). O2: σ2s, σ2s\*, σ2p, π2p, π2p\* pályákon rendelkezik összesen 12 e-al, ebből 2 párosítatlan spinű. F2: σ2s, σ2s\*, σ2p, π2p, π2p\* pályákon rendelkezik összesen 14 e-al.)

a/4. A fémes kötés. A fémek tulajdonságainak magyarázata a sávelmélet alapján. Ionos kötés. Ionizációs energia, elektronaffinitás, rácsenergia. Nemesgáz-konfigurációjú ionok. Változó vegyértékű ionok (Fe2+, Fe3+).

**Fémes kötés**: a fémek legkülső elektronhéján egy, vagy két s elektron van; ha ezek a fématomok közeledése folytán egymás mellé kerülnek energiaszintjeik módosulnak, közel álló szintű molekulaorbitálok sorozata alakul ki, ill. szoros illeszkedésű kristályszerkezet.

Sávelmélet: 2Li-> Li2 molekula melyben a 2db 2s1 atomorbitál energiaszintje módosul, és két új Eszintű molekulaorbitál jön létre. n Li-> Lin sok különböző Eszintű molekulaorbitál Esávot hoz létre. A molekulaoritálok egy része mindig üres.

A fémrács: a fématomtörzsek körül a vegyértéke-ok egyrésze delokalizálva körül veszi a teljes kristályrácsot.

**Fémek tulajdonságai**:

**a)átlátszatlan, fémesfény**: az elektrontenger minden hullámhosszon nyel, a kristály külső felületén a delokalizált elektronok gerjesztve az abszorbeált fényt sugározzák vissza.

b**) kovácsolhatóság, nyújthatóság**: a a rács atomtörzssorai elcsúszhatnak egymáson anélkül, hogy a kötés gyengülne – a delokalizált e-rendszer kiegyenlíti a pozitív rétegek közti taszítóerőt - nagy sűrűség: szoros kristályrács

c**) jó elektromos áramvezetés:** a félig betöltött sáv üres részére mozdulnak az elektronok, a keletkezett lyuk ellenkező irányba vándorol – külső forrásból pótlódik (sem a töltés, sem a tömeg nem változik). Hő hatására az áramvezetés csökken, oka a rezgésből adódó növekvő ellenállás.

**d) jó hővezetés:** a szoros rácsszerkezetben rezgő ionok gyakran ütköznek, egymásnak átadva az energiát

**e) redukálószerek**: redukcióval állíthatóak elő vegyületeikből.

**Ionos kötés**: ionos szilárd anyagok kristályaiban pozitív és negatív töltésű ionok közti elektrosztatikus vonzás. Anionok e-felvétellel, kationok e-leadással képződnek.

**Ionizációs energia**: gáz állapotú atomból egy e- eltávolítása kation keletkezése közben, értékét mólnyi anyagmennyiségre vonatkoztatjuk (kJ/mol), első, második e- eltávolítása – 1-2. ionizációs energia (második sokkal nagyobb), nemesgázoké a legnagyobb, periódus mentén haladva ált. nő, egyenetlen görbe – oka a félig, vagy teljesen betöltött alhéjak eltérő energiaigénye; csoportban fenntről lefelé csökken (a nagyobb e-rendszer könnyebb gerjeszthetősége miatt).

**Rácsenergia**: a kristály alkotó elemeire bontása, vagy alkotóelemiből való képződése során fellépő moláris Eváltozás. A kristályrácsban található, különböző távolságban lévő kationok és anionok közötti vonzerők és azonos töltések közötti taszítóerők összege.

**Elektronaffinitás**: (Eaff) az az energiaváltozás, mely a gáz halmazállapotú atom 1 móljának negatív gázionná való átalakítását kíséri. Általában energiafelszabadulással jár (negatív érték). Halogéneké a legnegatívabb (nemesgáz-szerkezet elérése miatt), periódikus tulajdonság, befolyásolja még: az elektronhéjak szerkezete, felépülésük törvényszerűségei.

**Nemesgáz-konfiguráció**: a legkülső elektronhéj s2p6 szerkezete, nagyon stabil szerkezet, ezt mutatja a nemesgázok kicsi reakciókészsége is. Az ionok eredeti periódusos rendszerbeli helyzete alapján: s-mező +Al – elektron leadás, p-mező – elektron felvétel, d-mezőből az Sc3+, Y3+ és Lo3+ nemesgázszerkezetűek. A többi d10-es nemesfém vagy változó vegyértékű.

**Változó vegyértékű ionok**: a d-orbitál átmeneti fémjei között vannak, környezettől függően, változó elektronszámmal létező ionok – pl: Fe2+ (3d6) -Fe3+ (3d5) , Cu2+-Cu+, Au3+-Au+. Ezek elektronszállító rendszerekben fontos ionok (pl: fotoszintézis).

a/5. Másodlagos kötőerők. A dipólus fogalma. Polarizáció. A gyenge kötések (London-féle, dipól-dipól). A hidrogénhíd-kötés.

**Másodlagos kötőerők** intermolekuláris erők: molekulák közötti vonzóerők, fizikai tulajdonságokat határoznak meg. A London-féle erők (van der Waals) és a dipólus-dipólus kölcsönhatás igen gyenge, mólonként 0,1-10 kJ/mol. A hidrogénhíd kötés a legerősebb másodlagos: 10-50 kJ/mol. Az elsődleges kötések nagyságrendje 100-1000 kJ/mol.

**Polarizáció**: ha egy molekula pozitív és negatív töltéseinek súlypontja nem esik egybe, a testet dipólusnak nevezzük.

**London-féle erők** apoláris atomok v. molekulák között lépnek fel, pillanatnyi polarizáció eredményeként: a molekula szimmetrikus elektronfelhője ilyenkor egy pillanatra eltorzul, deformálódik, asszimetrikus lesz, ez a szomszédos molekula polarizációját is kiválthatja. Annál nagyobbak, minnél több ez egy molekulára jutó elektronok száma → annál távolabb helyezkednek el az atommagtól → annál könnyebben polarizálható az elektronfelhő → átmeneti dipólust kialakítva.

- függ a molekula alakjától pl: C5H12 izotópjai a nagyobb kölcsönhatási felület erősebb London-erők létrejöttét teszi lehetővé → magasabb forráspont.

- térben nem irányított

- az erősebb intermolekuáris kölcsönhatások (pl: H-híd) gyakran elnyomják.

**Dipólus-dipólus**: olyan molekulák közt, melyek dipólussal, dipólusmomentummal rendelkeznek – a molekulán belül + és – pólus különböztethető meg.

Feltételek: -poláris kov. köt.;

-molekula szerkezete dipólusos H2O (μ=1,84D–debye), NH3 (μ=1,47D) A dipólusmolekulák úgy orientálódnak, hogy ellentétes centrumaik egymás közelébe kerüljenek.

- irányított és szorosabb, térben közelibb kapcsolat mint a van der Waals kötés

- hasonló molekulatömeg, ill. közel azonos számú elektront esetén a dipólusmomentum növekedése egyre magasabb forráspont értékekben nyilvánul meg. Csökkenő dipólusmomentum viszont nem feltétlenül eredményez forráspont csökkenést (pl: HCl, HBr, HI), mert a halogénatomok polarizáltságának növekedése kedvez a London-féle kölcsönhatások kialakulásának, ami felülmúlja a dipólusmomentum csökkenéséből adódó dipól-dipól kölcsönhatások gyengülését.

**Hidrogénkötés**: legerősebb intermolekuláris kölcsönhatás, feltétele: poláros H-kov. kötés (minél polározottabb: NOF), nemkötő elektronpárral és H-nel rendelkező nagy elektronegativitású atom(NOF).

Tulajdoságai: alkoholok, karbonsavak tulajdonságait, forráspontot befolyásolja; makromolekulák térszerkezetének kialakításában fontos szerep (fehérjék, nukleinsavak); térben irányított

legerősebb ha a H lineárisan helyezkedik el (fehérje alfa-hélix). kötéshossza kb. 2xe az elsőrendű kötésekének. (a/6. A kémiai anyagok a hőmérséklettől és a nyomástól függően háromféle – szilárd, folyékony és gáz - **halmazállapot**ot különböztetünk meg. A kinetikaiE (függ T) és a molekuláris kölcsönhatások (kémiai kötések) Ejának viszonya szabja meg a halmaz részecskéi között az átlagos távolságot.

**Gázállapot**: a molekulák átlagos kinetikus energiája meghaladja a molekulák közötti átlagos vonzóerők nagyságát.-> Vváltozó, alak változó, ρ kicsi

Ideális gáz kritériumai=**kinetikus gázelmélet**: molekulák egyenes vonalú egyenletes mozgásban vannak, de ütközhetnek.

**a)** a gázmolekulák pontszerű gömböknek tekinthetőek, saját térfogatuk elhanyagolható

**b)** egymással és az edény falával tökéletesen rugalmasan ütköznek;

**c)** a molekulák között kötések elhanyagolhatóak

**d)** a gázmolekulák kinetikus energiáját a hőmérséklet szabja meg Ek=3/2RT;

**e)** azonos hőmérsékleten, azonos számú gázmolekula kinetikai energiája megegyezik és független a gáz anyagi minőségétől.

A hőmérséklet csökkenésével a részecskék kinetikus energiája csökken, közöttük számottevő vonzóerők működnek – kondenzált fázisba kerülnek (folyékony -rendezetlen mozgásban, szilárd -rögzítettek, 3Ds szerkezet). A molekulák energiaeloszlása szerit egy kis hányaduknak az átlagosnál nagyobb kinetikus energiája van, ami elég a gázhalmazállapotba való átmenetelhez. Szilárd anyag felett szublimálációval, folyékony felett párolgással meghatározott **gőznyomás** alakul ki, mely zárt edény esetén egyensúlyi gőznyomást ad (ua. párolog, mint amennyi kondenzálódik). Hőmérséklet emelésével nő a telített gőz nyomása, a térfogat változtatásával nem változik. A telített gőz nyomása/tenziója mutatja meg, hogy egy folyadék milyen intenzíven párolog. Forráspont: az a hőmérséklet, ahol a telített gőz nyomása eléri a külső légköri nyomást (0,1MPa). **Tenziógörbék** (fázisdiagramok): a halmazállapot-változások, fázisátmenetek nyomástól, hőmérséklettől való függését jellemzi. 3 mező, 3 görbe SZH-szublimációs, HF-olvadási-kristályosodási (csaknem párhuzamos y tengellyel – nem függ a nyomástól), HK-párolgási-kondenzációs. H-pont a három fázis egyidejű egyensúlyát jelöli. K kritikus pont amely hőmérséklet felett gázként vislkedik: semmilyen nyomással nem cseppfolyósítható. A sűrűség 4°C-on maximális (korcsolya, fémhuzal). **Liofilezés**: fagyasztva szárítás (fagyaszt majd szublimál) oldatból oldószer (ált. víz) eltávolítása vákuum alatt a nyomás csökkentésével alacsony hőmérsékleten bekövetkező szublimációval. **Raoult törvény**: (ideális oldatra vonatkozik, a folyadékelegyek frakcionált desztillációjánál használják, szétválasztásra) A oldószerből és B illékony komponensből álló oldat felett az egyes komponensek parciális nyomása (PA, PB) arányos oldatbeli móltörtjükkel (XA, XB), s a komponensek tiszta állapotban mért gőznyomásával (PA°, PB°): PA=XAPA°, PB=XBPB°. Az oldat gőznyomása Pold=PA+PB. Reális oldatoknál: A és B molekulák közötti vonzóerő kisebb és nagyobb is lehet mint a tiszta A-A, B-B komponensek között. Ha nagyobb, negatívan tér el R-törvényétől, parciális gőznyomás kisebb mint számítható lenne, képződésük exoterm folyamat. Ha kisebb a vonzóerő, pozitív eltérés, endoterm képződés, a hőmérséklet növelése az oldhatóságot növeli. Létezik olyan összetétel, ahol a forráspont maximumon, gőznyomás minimumon → megfelelő összetételnél a folyadék és gőz összetétele megegyezik → állandó Tn forrnak, 0,1Mpan nem választhatók szét → azeotrop elegy (pl: etanol+víz) Ha az oldat nem illékony B oldott anyagot tartalmaz, akkor PB=0. Az oldószer molekulák egy része az oldott anyaggal való kölcsönhatás miatt kötött, ezért csökken a gáztérbe kilépni képes molekulák száma → ua. körülmények mellett tehát az oldat gőznyomása mindig kisebb mint az oldószeré. PA=XAPA° XA<1. Az oldat forráspontja magasabb, olvadáspontja alacsonyabb. ΔP=PA°**.**XB Az oldat gőznyomás változása az oldott anyag móljaival arányos, független az oldott anyag minőségétől. **Fagyáspont csökkenés-forráspont emelkedés**: kolligatív tulajdonságok – az oldat azon tulajdonságai, mely az oldott anyag móljainak számával arányos, de független az oldott anyag minőségétől (oldat tenziója és ozmózisnyomása). Δtf=Kf.m, ahol Δtf a fagyáspont csökkenés, m molalitás, Kf arányossági tényező, oldószerre jellemző – megadja 1kg oldószer esetén 1 mol oldott anyag által létrehozott fagyáspont csökkenést (°C.kg/mol). Δtb=Kb.m – forráspont emelkedés. Víz esetén - Kf: 1,86 °C.kg/mol, Kb: 0,512 °C.kg/mol. Oldatot vizsgálva: TF=TF°-Δtf, TB=TB°+Δtb, ahol TF az oldat fagyáspontja, TF° pedig az oldószeré.)

a/6. Gázkeverékek komponenseinek koncentrációja: parciális nyomás, térfogatszázalék. Levegő összetétele. Gázok oldódása folyadékokban. Henry törvénye. Abszorpciós koefficiens.

**Gázkeverékek komponenseinek koncentrációja**: - parciális nyomás: a diffúzió útján keveredett gázok gázelegyet képeznek. Az elegyben eltérő minőségű gázoknak az edény falával való ütközése alakítja ki a gáz nyomását, mely az egyes elemekhez tartozó parciális nyomások összege – **Dalton törvénye**. A parciális nyomás - ideális gázokban – ugyanakkora, mintha az adott gáz a rendelkezésre álló teret egyedül töltené ki.

Koncentráció: kifejezi, hogy az oldott anyag milyen mennyiségben van jelen adott mennyiségű oldatban. Molarítás: mol o.a./ 1 l o.

Molalítás : mol o.a./1000 g o.sz.

vegyesszázalék: (m)g o.a./100 g o.

**normalítás:** hány grammegyenértékű o.a. 1l oldatban.

**Térfogatszázalék**: megadja, hogy az oldott anyag térfogata hány százaléka az oldat térfogatának. tf%=Voldotta/Voldat**.**100.

**Levegő összetétele**: 78,1% N2, 20,95% O2, 0,912% Ar és 0.038% CO2 tartalmú elegy(~1% vízgőz).

**Gázok oldódása folyadékokban**: hasonló a hasonlóban-szabály dipólusmolekulák poláris oldószerben, apoláris anyagok apoláris oldószerben. A víz poláris jellegű, ezért apoláris gázok (N2, O2) alig (pár ezred gramm/100g) oldódnak benne.

**Henry törvénye**: az oldószerrel reakcióba nem lépő gáz oldhatósága egyenesen arányos a gáznak az oldat felszíne felett mért parciális nyomásával.c=α\*P, ahol P a parciális nyomás, α pedig az abszorp. koeff.

**Abszorpciós koefficiens**: folyadék térfogategység (ml) által 1 atm. nyomáson abszorbeált normál mólszám.????

a/7. Híg oldatok törvényei. Oldatok tenziója. Fagyáspont-csökkenés, forráspont-emelkedés. Az ozmotikus nyomás hőmérsékleti és koncentrációfüggése, biológiai jelentősége. Izotóniás, hipotóniás és hipertóniás oldatok.

**Híg oldatnak** általában azok tekinthetők, melyekben 1 oldott molekulára átlagosan 100 oldószer molekula jut. Az oldott anyag részecskéi és az oldószer molekulái között kölcsönhatás lép fel, mely az oldat tulajdonságait befolyásolja, s melyek eltérnek a tiszta komponensek tulajdonságaitól. Híg oldatokban a feloldott anyag részecskéi egymásra nem gyakorolnak hatást, egymástól függetlenül mozognak. **Híg oldatok törvényei**t értelmezhetjük az oldat tenziójának az oldószer tenziójától való eltérésével.

**Raoult törvény: (**ideális oldatra vonatkozik, a folyadékelegyek frakcionált desztillációjánál használják, szétválasztásra) A oldószerből és B illékony komponensből álló oldat felett az egyes komponensek parciális nyomása (PA, PB) arányos oldatbeli móltörtjükkel (XA, XB), s a komponensek tiszta állapotban mért gőznyomásával (PA°, PB°): PA=XAPA°, PB=XBPB°. Az oldat gőznyomása Pold=PA+PB. Reális oldatoknál: A és B molekulák közötti vonzóerő kisebb és nagyobb is lehet, mint a tiszta A-A, B-B komponensek között. Ha nagyobb, negatívan tér el R-törvényétől, parciális gőznyomás kisebb, mint számítható lenne, képződésük exoterm folyamat. Ha kisebb a vonzóerő, pozitív eltérés, nagyobb a komponensek parciális gőznyomása, endoterm képződés, a hőmérséklet növelése az oldhatóságot növeli. Létezik olyan összetétel, ahol a gőznyomás minimumon, forráspont maximumon (negatív)(és fordítva (pozitív)) → megfelelő összetételnél a folyadék és gőz összetétele megegyezik → állandó Tn forrnak, 0,1Mpan nem választhatók szét → **azeotrop elegy** (pl: etanol+víz).

**Ha** az oldat nem illékony B oldott anyagot tartalmaz, akkor PB=0. Az oldószer molekulák egy része az oldott anyaggal való kölcsönhatás miatt kötött, ezért csökken a gáztérbe kilépni képes molekulák száma → ua. körülmények mellett tehát az oldat gőznyomása mindig kisebb, mint az oldószeré. PA=XAPA°; XA<1. Az oldat forráspontja magasabb, olvadáspontja alacsonyabb. ΔP=PA°**.**XB Az oldat gőznyomás változása az oldott anyag móljaival arányos, független az oldott anyag minőségétől.

**Ozmózis**: élő szervezetben is előforduló féligáteresztő (szemipermeábilis) hártyák mentén lezajló folyamat. Egyensúlyig tart, amíg a koncentráltabb oldatba be és onnan kilépő oldószer molekulák száma megegyezik. Az oldat jellemezhető az ozmózisnyomással, mely az oldat membránon való átjutását megakadályozni képes. π=(n/V).R.T, ahol n/V a molaritás (híg oldatoknál ≈ molalitás), R= 8,314 J/Kmol. **Ozmolaritás**: megadja, hogy 1kg oldószerben hány mol részecske van, az oldat ozmózisnyomása milyen mol/l koncentrációval azonos. Nem disszociáló anyag esetén: Osm=M. Osm= Δtf/Kf.

**Fordított ozmózis**: az oldat felett az ozmózisnyomásnál nagyobb nyomást alkalmazva, az ozmózis természetes irány megfordítható (víz sómentesítése).

**Biológiai jelentősség**:

a) biológiai membránok;

b) sejt ozmózisnyomása a bennük lévő ionok, molekulák koncentrációjától függ: kb. 0,77 MPa, 0,9% (0,15M) NaCl ozmózisnyomásának felel meg – ez az élő sejttel azonos nyomás (sejtmosásnál, szervátültetésnél), hipertóniás (nagyobb: víz ki), hipotóniás (kisebb – víz be->cyto/hemolisis);

c) infúzió;

d) jól mérhető, nagy molekulák molekulatömegét segítségével meg lehet határozni: 1/M.RT=πV.

Az ozmózisnyomás, a Tforr növekedéssel és a Tolv csökkenéssel együtt az oldatok kolligatív tulajdonságai közé tartozik, mert csak az oldatban lévő molekulák számától függ és független azok anyagi minőségétől.

a/8. A kémiai reakciók egyensúlya, egyensúlyi konstans. A Le Chatelier elv. A koncentrációváltozás, nyomás-változás és hőmérsékletváltozás hatása az egyensúlyra.

**Kémiai reakciók**nak két fő típusa van: egyensúlyra vezető és egyensúlyra nem vezető (A+B→C). Az egyensúlyra vezető reakcióknál egyensúlyban A, B reaktánsok és C termék egyaránt megtalálhatók, koncentrációjuk állandó, ami felhasználható a kémiai egyensúly jellemzésére. A kémiai egyensúly dinamikus (előre- = visszahaladó reakciók), termékek, reaktánsok képződési sebessége azonos. Rendszer: aA+bB ⮀ cC+dD (abcd sztöchiometrikus együtthatók).

→ Cato Guldeberg, Peter Waage **tömeghatás törvénye:** **K**=[C]c[D]d/[A]a[B]b, ahol K az egyensúlyi állandó a vizsgált kémiai rendszer jellemző adata: függ hőmérséklettől, függ az egyensúlyi koncentrációtól, független a kiindulási koncentrációtól → egység nélküli szám. ***Gázfázisban*** lejátszódó kémiai reakciók egyensúlyi állandója ***kétféleképpen*** megadható: koncentrációkkal Kc= [SO3]2/[SO2]2[O2] és parciális nyomásokkal Kp= PSO32/PSO22PO2.

Kp=Kc(RT)ΔNgáz, ahol R=8,314, ΔNgáz=Σntermék-Σnreaktáns.

**Reakcióhányados**: Qc – a reakció beindulása és az egyensúly elérése közti állapotot jellemzi. Qc= [C]c[D]d/[A]a[B]b → nem egyensúlyi koncentráció. A folyamat irányát adja meg:

ha nagyobb, mint K, akkor a visszaalakulás irányába fog menni a reakció

ha kisebb, akkor az átalakulás (termékképződés) irányába fog menni a reakció

ha pedig egyenlő vele az az egyensúlyi állapot.

**Le Châtelier elv**: ha az egyensúlyban lévő rendszert külső hatás éri, akkor az egyensúly úgy változik meg, hogy ezt a hatást csökkenteni tudja – a reaktáns és a termék egyensúlyi koncentrációi módosulnak.

**Koncentráció változás**:

ha a reaktáns konc. nő és\vagy a termékkonc. csökken → termék képződés;

reaktáns konc. csökken és\vagy termék konc. nő → reaktáns képződés.

**Nyomásváltozás**: csak olyan egyensúlyoknál, ahol a kiindulási és termék oldalon lévő gázok mol száma nem egyezik meg.

külső nyomás növ. → molekula szám csökkenési irányba tolódik el

külső P esik → molekulasz. nő.

**Hőmérsékletváltozás**:

T nő → az endoterm iránynak kedvez

T csökken → az exoterm iránynak kedvez

Az egyensúlyi reakciók egyirányúsíthatók a termékek eltávolításával, vagy ha nagy a szabadentalpiaváltozás (és nem tud visszaalkulni a cucc).

a/9. A víz disszociációs egyensúlya. A pH és pOH fogalma, a pH-skála. Erős savak és bázisok pH-ja és titrálási görbéi.

A kémiailag legtisztább víz is vezeti kismértékben az elektromosságot: oxónium és hidroxidionok jelenléte. A víz amfoter, ezért **molekulái** csekély mértékben egymással is reagálnak (autoprotolízis): H2O+H2O⮀H3O++OH-.

**a vízionszorzat :**

KV= [H3O+][OH-]=1,00**.**10-14 (25°Cn). KV=Ks.Kb.

Tiszta vízben a két ion koncentrációja egyenlő. [H3O+] = [OH-] =10-7 mol/dm3 – semleges oldat. A Le Châtelier elv értelmében (egyensúly úgy változik meg, hogy a külső hatást csökkenteni tudja) ezt az egyensúly sav ill. lúg bevitele eltolja, víz képződés irányába.

Sav esetén a [H3O+] nő és [OH-] csökken. Lúg esetén a [OH-] nő és [H3O+] csökken. Az oldatok kémhatása tehát kifejezhető ezen ionkoncentrációkkal.

**pH skála**:

pH a savas oldatok kémhatásának jellemzésére szolgál, míg pOH lúgosok kémhatására.

pH=-lg[H+], **pOH**=-lg[OH-]. pH+pOH=14.

A pH (pouvoir hydrogène – hidrogénkitevő) jelentősége: a H+ ion koncentráció értékét hatványkitevő nélkül is ki lehessen fejezni. 10x-es koncentrációváltozás 1pH egység.

Alacsony pH (min: 0) savas, 7 semleges, magas (max 14) lúgos (ez csak 25°C-on és standard nyomáson érvényes).

 A sav, bázis erősségét a disszociációs egyensúlyok (Ks, Kb) is jellemzik: erős sav\bázis 100%ban disszociál.

Savak jellemzésére a savi disszociációs állandót (savállandó), lúgok jellemzésére a bázisállandót használjuk:

HA+H2O⮀H3O++A- Ks=[A-][H3O+]/[HA];

B+H2O⮀HB++OH- Kb=[HB+][OH-]/[B].

**Erős savak titrálási görbéje**: (HCl) a bázis adagolása közben eleinte a pH alig változik, majd meredeken emelkedik az ekvivalenciapont környékén. Itt a hidrogénion koncentráció (valójában oxónium) egyenlő a hidroxidion koncentrációjával, pH=7 (vagyis neutralizációs pont is), sóoldatot kapunk. Ez minden erős savra és bázisra vonatkozik, mivel a teljes disszociáció folytán a reakció ugyanaz. Ezt a pontot jelzik az indikátorok, melyekből a pH 4-10 tartományban átcsapók bármelyike megfelelő (metilnarancs, metilvörös, brómtimolkék, fenolvörös). pl: HCl, HNO3, H2SO4. pH: 1-4.



**Erős bázisok titrálási görbéje**: (NaOH, KOH) a sav adagolása közben eleinte a pH alig változik, majd meredeken zuhan az ekvivalenciapont környékén. Itt a hidrogénion koncentráció (valójában oxónium) egyenlő a hidroxidion koncentrációjával, pH=7 (vagyis neutralizációs pont is), sóoldatot kapunk. Ez minden erős savra és bázisra vonatkozik, mivel a teljes disszociáció folytán a reakció ugyanaz. Ezt a pontot jelzik az indikátorok, melyekből a pH 4-10 tartományban átcsapók bármelyike megfelelő (metilnarancs, vörös, brómtimolkék, fenolvörös). pl: NaOH, KOH. pH: 13-11.



**pH-indikátor**: a titrálási reakciók végbemenetelét valahogy érzékelnünk kell, ebben általában indikátorok segítenek. Az indikátorok olyan gyenge savak v. bázisok, melyek konjugált ionjai a semleges molekula színétől eltérőek. Kiválasztásuk: a színátcsapás pH-tartományát a disszociációállandó határozza meg (pH=pKind + lg [Ind-]/[HInd]. Ahol Ind- (konjugált bázis színe) az egyik, Hind (nagy H+ koncentrációnál, másik szín). Az egyik konjugáltnak **tízszeres** feleslegben kell lennie, hogy uralkodó színt adjon (2pH egység…). Egy csepp titrálóoldatnak elegendőnek kell lenni az egyensúlyi pontban a színváltoztatáshoz (kis mennyiségű, jól reagáló anyag kell).

a/10. Gyenge savak és bázisok disszociációs egyensúlya. A disszociációfok és a disszociációs állandó összefüggése. Gyenge savak, bázisok pH-jának számítása.

Savak, bázisok erősségének érzékeltetésére jó a **disszociációs egyensúlyi állandó** (Ks, Kb). Erős sav\bázis 100% disszociál, középerős és gyenge savak disszociációja nem 100 %. Ezeket a **disszociációfok** α=[disszociált]/[összes anyag] és a **disszociáció%**=([disszociált]/[összes anyag]).100 = ([H+]/[HA]össz).100 jellemzik.

Gyenge sav erősségét Ks-val, gyenge lúg erősségét a Kb-val jellemezzük.

HA+H2O⮀H3O++A- → Ks=[A-] [H3O+] /[HA] (minél nagyobb annál jobban disszociál);

B+H2O⮀HB++OH- → Kb=[HB+] [OH-] /[B].

pKs=-lgKs, (minél kisebb annál jobban disszociál a sav), pKb=-lgKb.

Az α és a disszociáló anyag kiindulási koncentrációjából is kiszámítható az egyensúlyi áll.: Ks=[A-][H3O+]/[HA]=c.α.c.α/c-c.α=c2α2/c(1-α)=c.α2/1-α.

**Gyenge savaknál pH-ja**:

ha egy értékű: [A-]=[H3O+] → Ks.[HA]=[H3O+]2 → -lg(Ks[HA])1/2=-lg[H3O+] → pH=(pKs-lgc)/2. Kis α esetén [HA]egyensúlyi≈c.

Gyenge bázisnál kiszámoljuk a [OH-]-ból a [H3O+]-t, 10-14= [OH-]\*[H3O+] ezután ua.

Gyenge savak és bázisok disszocációját erős sav ill. bázis hozzáadása visszaszorítja, savhoz erős bázis\bázishoz erős sav adása pedig elősegíti. Oka sav esetén [H+] nő, pH csökken → H3O+ konc nagyobb lesz, az egyensúly megfordul. Ez egyébként a pufferhatás alapja is.

a/11. Erős és gyenge elektrolitok fajlagos és ekvivalens vezetőképessége. Összefüggés a gyenge savak ekvivalens vezetőképessége, a disszociációfok és a disszociációs állandó között.

**Elektromosság hordozói** az ionok, az oldat *vezetőképessége függ:* az oldatban lévő ionok számától (disszociáció fok); az ionok töltésétől, méretétől; mozgékonyságuktól; tömény oldat esetén az ellentétes töltésű ionok közötti elektrosztatikus vonzástól.

Vezetők ellenállása: fordítottan arányos a vezetőképességgel R= Ω.l/A ahol Ω (omega) a specifikus ellenállás (egységnyi hosszúságú és keresztmetszetű vezető ellenállása) Elektrolit vezetőképessége: 1/R=1/Ω.A/l=χA/l;

**Specifikus vezetőképesség**: (khi) **χ=1/ Ω** egységnyi él hosszúságú (1cm) elektrolit kocka vezetőképessége.

**Ekvivalens vezetőképesség**: 1 mólnyi pozitív és negatív töltésű iont tartalmazó oldat vezetőképessége: **Λ=χV**, ahol V a hígítás – az oldat térfogata 1 mólnyi pozitív és negatív töltésű iont tartalmaz ( V=1000/c). Hígítással, koncentráció csökkenésével arányosan a **gyenge elektrolitok** ekvivalens vezetőképessége nő, a maximumhoz közeledik, melyet a végtelen hígításnál ér el. Disszociációfok számítása: **α=Λc/Λ∞,** ahol adott konc.nál vett ekv. vezetőképességet osztjuk a végtelen hígításnál lévővel. **Erős elektrolitok** (erős sav/bázis, sók) tömény oldatban is 100% disszociáltak, vezetőképességük a végtelen hígításhoz relatív közeli érték. Kiv: igen nagy töménységben (0,1N<) azonban a hidratált ionok elektrosztatikus kölcsönhatása miatt alacsonyabb, bár a disszociáltság így is 100%. A savak ekv. vezetőképessége nagyobb, mivel a H+ mozgékonysága jobb mint a OH-.

A vezetőképesség mérése: oldatok konc.jának meghatározására, disszociációfok és disszociációs konstans kiszámítására alkalmas. → **konduktometriás titrálások**.

Kd= [H+][A-]/[HA]=c.α2/1-α

Erős elektrolitoknál nem alkalmazható, mert ott mindig α=1.

**(Konduktométer:** meghatározza az oldat vezetőképességét, a mérőcellán történő feszültségesésből. Váltóáramot kell használni: a frekvenciát a vez.képesség növekedésével kell növelni. A harandelektród cellaállandóját meg kell határozni: ismert oldatot véve K= spec. vezetőképesség/mért vezetőképesség. A kapott K cellaállandóval kell szorozni az ismeretlen oldatnál mért vezetőképességet, ebből az ekvivalens vezetőképességből tudjuk számolni a disszociációfokot és\vagy a disszociációs konstanst: χ=Λ/V → Λc/Λ∞=α → Kd=c.α2/1-α.)

a/12. Sav-bázis elméletek. Sav és bázis fogalma. Konjugált sav-bázis pár. A pKs és pKb összefüggése. Saverősség, báziserősség vizes oldatokban példákkal. A sav-bázis egyensúlyok pH-függése az ecetsav és az ammónia példáján. Gyenge savak és bázisok titrálási görbéi.

**Arrhenius elmélete**: sav – vízben hidrogénionra disszociál [H+] növelése, savas kémhatás (HCl, HI, HNO3, H2SO4, HF, HCN, CH3COOH); bázis – vízben [OH-]ra disszociál (NaOH, KOH, NH4OH).

**Brönsted-Lowry elmélete**: (protolitikus elmélet)

sav – protont ad le, donor;

bázis – protont vesz fel, akceptor.

A sav így konjugált bázis, a bázis pedig konjugált sav lesz. Bázis protont vesz fel és konjugált sav lesz. Sav csak bázisnak tudja leadni a protonját.

Vannak ***amfoter*** vegyületek is, melyek savként, bázisként is viselkedhetnek (pl: víz).

Erős savak könnyen adnak le protont, erős bázisok nagy protonkötő képességgel bírnak.

*Összességében:*

a sav-bázis reakció gyors;

a savas és bázikus tulajdonságok megszűnését eredményezi (indikátorral kimutatható);

erős savak\bázisok felszabadítják sóikból a gyenge savakat ill. bázisokat. Gyakran katalizátorként szerepelnek.
**Lewis elmélete**: brönsted előbbi szempontjai bizonyos proton átmenet nélküli reakciókra is teljesülnek.

sav: e-pár felvételre képes molekula, elektronpár akceptor;

bázis: e-pár donor.

Lewis sav és bázis reakciójaként Lewis-komplex jön létre.

H++NH3→NH4+

AlCl3 + Cl- → AlCl4-

CO2+OH- → HCO3-

Fe2+ +6H2O → [Fe(H2O)6]2+

Lewis sav ; L-bázis→ L-komplex:

Komplexek kémiájában, katalizált szerveskémiai reakciókban nyer alkalmazást.

**Erősség:** ha a disszociáció 100%-os erős sav\bázis, ha nem akkor disszociációs konstansal jellemezhető. HA+H2O⮀H3O++A-,

ahol HA sav, A- konjugált bázisa - bázisként viselkedik:

A-+H2O⮀AH+OH-, Kb=[AH][OH-]/[A-]

minél nagyobb Kb (minél gyengébb sav anionja) annál lúgosabb pH. pKb=-lgKb.

Sav Ks konstansa és konjugált bázisának Kbja közötti összefüggés:

 **Ks.Kb=KV=10-14, pKs+pKb=14.**

Ks.Kb=KV=10-14. Ahol Ks a sav disszociációs állandója, Kb a bázisé. pKs=-lgKs, pKb=-lg Kb. pKs+pKb=14. Minél kisebb tehát pKs annál erősebb a sav, annál nagyobb pKb és gyengébb a konjugált bázis. Minél gyengébb egy sav, azaz kisebb Ks és nagyobb pKs, annál erősebb a konjugált bázisa (nagyobb Kb, kisebb pKb).

Példák: HCl – erős sav, 100% disszociáció, konj. bázisa nem hidrolizál; HCOOH – gyenge sav, konjugált bázisa HCOO-, gyenge bázis; NaOH erős bázis, 100% dissz., Na+ nem hidrolizál, NH4OH gyenge bázis, konjugált sava NH4+ gyenge sav.

**(Kémiai kötés és savi erősség**: minél nagyobb egy atom mérete (gyengébb H-X kötés), vagy minél nagyobb EN (annál polarizáltabb) – erősebb sav. A méret fontosabb tényező. Oszlopon (méret) és perióduson (EN) belül is nő tehát a savi erősség. Többértékű savak disszociációja: H3PO4, H2PO4-, HPO42-→ egyre gyengébb savak, több disszociációs egyensúly.)

**Ecetsav** gyenge sav, disszociációja nem 100%-os, egyensúlyra vezető folyamat:

CH3COOH+H2O⮀CH3COO-+H3O+. Ks=[B][H3O+]/[BH+], tehát Ks=[CH3COO-][H3O+]/[CH3COOH]

Disszociációja érzékeny az oldott [H+] ion koncentráció, azaz pH változásra.

Erősebb savat adva az oldathoz (HCl) → [H+] nő, pH csökken, visszaszorítja a gyengébb sav disszociációját. CH3COOH+H2O**🡐**CH3COO-+H3O+.

Erősebb bázist adva az oldathoz NaOH → [OH] nő, pH nő, fokozza az ecetsav disszociációját:

CH3COOH+H2O**→** CH3COO-+H3O+

 pH=pKs+lg[CH3COO-]\[CH3COOH].

pH=pKs ha [CH3COO-]=[CH3COOH] → félig disszociált állapot (α=0,5).

**Ammónia** gyenge bázis: NH3+H2O⮀NH4++OH-. Kb=[AH][OH-]/[A-]

tehát Kb=[NH4+].[OH-] / [NH3].

Disszociációja nem 100%, érzékeny az [OH-] konc, tehát pH változásra is.

Erősebb lúgot adva az oldathoz (NaOH) → [OH-] nő, pH nő, visszaszorítja a gyengébb lúg disszociációját.

Erősebb savat adva az oldathoz (HCl) → [H+] nő, pH csökken, fokozza az ammónium disszociációját.

pOH=pKb+lg[NH4+]\[NH3].

**Gyenge sav titrálási görbéje**: (pl: CH3COOH): ezt is erős bázissal titráljuk – NaOH. A Henderson-Hasselbach egyenlet segítségével jól leírható. A pH fokozatosan emelkedik. Az egyensúlyi folyamatban az ecetsavból származó protonokat a bázis hidroxidionjai víz formájában kötik meg. A görbe több jellegzetes szakaszból áll.

Kezdetben rövid ideig pH emelkedés, majd igen csekély pH változás. Az ecetsav folyamatosan átalakul konjugált bázissá. Az inflexiós pont (pH=pKs=4,74) a H.-H. egyenletből [CH3COOH]=[CH3COO-] adódik. Meredek pH változás az ekvivalenciapont környékén. Minden ecetsav molekula reagált NaOH-val és átalakult konjugált bázissá (acetát), a pont lúgos tartományban van, mivel az acetát ionok hidrolizálnak. pH 7-11 közötti indikátorral jelezhető az átcsapás: pl: fenolftaleinnel.



**Gyenge bázis titrálási görbéje**: (pl: NH3, NO3-) ezt is erős savval titráljuk – HCl. A Henderson-Hasselbach egyenlet segítségével jól leírható. A pH fokozatosan csökken. Az egyensúlyi folyamatban az NH3 hidroxidjai és a sav oxónium ionjai víz formájában kötődnek. A görbe több jellegzetes szakaszból áll.

Kezdetben rövid ideig pH csökkenés, majd igen csekély pH változás. Az NH3 folyamatosan átalakul konjugált savvá. Az inflexiós pont (pOH=pKb=4,74) a H-H. egyenletből [NH3]=[NH4+] adódik. Meredek pH változás az ekvivalenciapont környékén. Minden NH3 molekula reagált HCl-lel és átalakult konjugált savvá, a pont savas tartományban van, mivel az NH4+ ionok hidratálódnak és vízzel reagálnak. pH 7-4 közötti indikátorral jelezhető az átcsapás - pl: metilvörössel.





a/13. Pufferek. A Henderson-Hasselbalch egyenlet. Az ecetsav/acetát és az ammónia/NH4Cl puffer működési elve. A pH-kiegyenlítés elvi alapja, a pH-változás kiszámítása. Pufferkapacitás.

**Pufferek**: olyan oldatok, melyek gyenge savat és ennek erős bázissal alkotott sóját (konjugált bázisát) vagy gyenge bázist és annak erős savval alkotott sóját tartalmazzák. Az ilyen oldatok pHja sav v. lúg bevitele esetén nem változik lényegesen (egy ideig).

**Pufferhatás alapja**: erős sav a gyenge sav disszociációját visszaszorítja, viszont az erős bázis a gyenge sav disszociációját fokozza – a közös ion hatásán alapul. A pH kiegyenlítő hatást két irányból valósul meg. Az erős bázis (bevitel) hidroxidionjai reagálnak a disszociálatlan savval, ua.hoz a pufferoldathoz erős savat öntve viszont a konjugált bázis reagál a hidrogénionokkal. A pH-t mindig a gyenge sav ill. bázis disszociációja határozza meg.

>> a puffer erős savból gyenge savat csinál. Erős bázisból pedig gyenge bázist.

**Ecetsav/acetát puffer**: [CH3COOH]\[CH3COO-]

a) ha erős savat adunk a pufferoldathoz [H+] nő → H3O++A-⮀HA+H2O, gyenge sav disszociációja visszaszorul, az acetát mennyisége csökken, az ecetsavé nő. Kd=[A-][ H3O+]/[HA]

b) ha erős bázist adunk [OH-] nő, [H+] csökken: OH-+HA⮀A-+H2O, a gyenge sav disszociációja fokozódik. A pufferoldat pHja: gyenge sav disszociációs állandójából, só/sav, protonakceptor/donor aránya, nem függ az alkotórészek abszolút koncentrációjától. Ks=[A-][ H3O+]/[HA], [ H3O+]=Ks[HA]/[A-] → pH=pKs+lg[A-]/[HA], a logaritmusban a proton akceptor/donor. (H-H egyenletből)

**Puffertartomány**: a pufferoldat azon jellemzője, hogy milyen pH határok között működik hatásosan. Szélső értéke: célszerű a [A-]/[HA] arányt 0,1-10 között választani → pH=pKs+lg0,1; pH=pKs-1; pH=pKs+lg10; pH=pKs+1 → a puffertartomány így 2 pH egységnek adódik. Célszerű pufferoldat készítéséhez olyan pKjú savat és sóját használni, mely pK közel áll a beállítandó pHhoz.

**Pufferkapacitás**: egyértékű erős savnak/bázisnak mólokban kifejezett mennyisége, mely 1dm3 adott összetételű pufferrendszerben egységnyi pH változást idéz elő. A protonakceptor és donor koncentrációja, aránya határozza meg.

**Ammónia/ammónium-klorid (NH4Cl) puffer**: NH3/NH4+ gyenge bázisból és konjugált savából áll. NH3+H2O→NH4++OH- Kb=[NH4+][OH-]/[NH3]. Ha erős savat adunk hozzá [H+] nő, [OH-] csökken, [NH4+] nő: NH3+H3O+→NH4++H2O; ha erős bázist adunk hozzá [H+] csökken, [OH-] nő, [NH4+] csökken: NH4++OH-⮀NH3+H2O. pOH=pKb+log[HB+]/[B]; pH=pKs+log[B]/[HB+].

Az acetát pK=4,74; foszfát 2. lépcsője 7,21; ammónium 9,25.

a/14. Többértékű savak disszociációjának pH-függése a foszforsav példáján. Többértékű savak titrálási görbéi. Többértékű savakból készíthető pufferek.

 **Többértékű savak** protolítikus (protont ad le, sav; protont vesz fel, bázis) reakciója több egyensúllyal jellemezhető, mivel több lépésben disszociálnak. pl: H3PO4⮀H2PO4-+H+, pK1=2,12; H2PO4-⮀HPO42-+H+, pK2=7,21; HPO42-⮀PO43-+H+, pK3=12,32. Az első disszociációs egyensúlyból számítható a [H+] és [H2PO4-], majd ennek ismeretében a következő, stb. Az egyensúlyokból megadhatók a disszociálatlan [H3PO4] értékek és a keletkező ionok koncentrációi. Az egyes ionok egyre lúgosabb tartományban disszociálnak, két sinusgörbéhez hasonlóan. [H3PO4] erősen savas tartományban van jelen a legkoncentráltabban, pH4 körül teljesen disszociál, míg foszfátion csak erősen lúgos tartományban jelenik meg, végül pH14 körül már csak foszfátion marad. Szénsav hasonló, 2 disszociáció, pK1=6,35; pK2=10,25.

**Titrálási görbéje**: gyenge sav, erős bázissal - sokkal összetettebb mint az egyszerű savaké. Három jól elkülöníthető szakasz figyelhető meg, a három disszociációs egyensúlynak megfelelően. A görbe lapos szakaszai (inflexiós pontok) az 1, 2, 3, disszociációs állandókból a Henderson-Hasselbach egyenletek segítségével számítható pH értékeknek felelnek meg (pH=pK+lg[akceptor]/[donor]), az egyes ionok egyensúlyban vannak pl: 1. [H3PO4]= [H2PO4-], 50%-os disszociáció. A pH változás meredek szakaszai, az ***ekvivalenciapontok*** környékén a [H3PO4]ből keletkező megfelelő anionoknak túlsúlyba jutásával értelmezhetők. A harmadik ekvivalenciapont nem észlelhető, mert a pH változás már nem számottevő.



**Jelentőségük**: mivel többértékű gyenge savak, kiváló pufferoldat készíthető belőlük - erős sav a gyenge sav disszociációját visszaszorítja, viszont az erős bázis a gyenge sav disszociációját fokozza – a közös ion hatásán alapul. A pH kiegyenlítő hatást két irányból valósul meg. Az erős bázis (bevitel) hidroxidionjai reagálnak a disszociálatlan savval, ua.hoz a pufferoldathoz erős savat öntve viszont a konjugált bázis reagál a hidrogénionokkal. A pH-t mindig a gyenge sav ill. bázis disszociációja határozza meg. A pKs2=7,21 értékhez tartozó H2PO4(-)/HPO4(2-) puffer élettani szempontból nagyon fontos az ember homeosztázisának biztosításában, mivel az enzimek megfelelő müködéséhez elengedhetetlen az állandó pH érték.

a/15. Fiziológiai jelentőségű pufferek. A szénsav/hidrogén-karbonát puffer.

**Puffer feladata**:

a) az oldatok pH-ját nagyobb mennyiségű sav v. lúg hatása mellett is állandó szinten tartani.

b) az pufferes oldat pH-ja nem változik hígítás, vagy töményülés hatására sem.

Az élő szervezet sav-bázis egyensúlya különösen fontos, a reakciók vizes közegben játszódnak le, a hidrogénion koncentráció változása sebességüket jelentősen módosítaná, mivel az enzimek optimális aktivitása csak igen szűk, pH tartományban kielégítő. A hidrogénion befolyásolja a sejtek környezetében lévő ionok eloszlását is.

**Foszfát puffer:** a szervezetben ATP-ben kötött foszfátionként jelenik meg. Az egyik legjelentősebb intracelluláris puffer, 2. disszociációja jelentős. H2O+H2PO4-(sav)→HPO42-(konjugált bázis)+H3O+. Ks= [HPO42-][H3O+]/[H2PO4-] pKs=7,21 → pH=pKs+lg[HPO42-]/[H2PO4-], azaz pH= 7,21+lg[HPO42-]/[H2PO4-].

**Szénsav/hidrogén-karbonát puffer**: H2CO3/HCO3-; Szervezet alapvető puffere, a vér pH értékét tartja optimális szinten.

Ha pH7,4 (7,35-7,45 között) egészséges;

pH<7,4 (6,8-7,35) ***acidózis*** gázcserét serkenti – 7 alatt kóma (pl: diabetes) ;

pH>7,4 (7,45-7,8) ***alkalózis***, nem tudják a sejtek a vérnek átadni a CO2-t.

Az egyensúlyt három folyamat biztosítja:

H2CO3(aq)+H2O⮀H3O++ HCO3-; K1=[H3O+][HCO3-]/[H2CO3] – a szénsav első disszociációja.

CO2(aq)+H2O⮀H2CO3, K2=[H2CO3]/[CO2], az oldott széndioxid és szénsav egyensúlya.

CO2(g)+H2O⮀CO2(aq), K3=[CO2(aq)]/[CO2(g)], a széndioxid oldódása.

A három egyenlet összegzése adja K-t (összevont egyensúlyi állandó):

 K=K1.K2.K3=[H+][HCO3-]/[CO2(g)].

CO2(g) koncentrációját a gáz parciális nyomása és vérplazmában való oldhatósága adja. Tehát K=[H+][HCO3-]/αCO2.PCO2. → [H+]=K.αCO2.PCO2/[HCO3-] → pH=pK+lg([HCO3-]/αCO2.PCO2).

[H+]+[HCO3-(aq)]⮀[H2CO3(aq)]⮀[CO2(aq)]+[H2O] ⮀[CO2(g)] tüdő

A bevitt sav (pl: tejsav) ígyhát nem változtatja meg addig a pHt, amíg elegendő bikarbonát HCO3- van a vérben.

pH emelkedés, [H+] csökkenés, CO2(g) oldás történik, [H2CO3] képződésen át pótlódik H+;

pH esés, [H+] növekedés, [H2CO3]ból [CO2(aq)] alakul, majd [CO2(g)] tüdőben gázfázisba lép.

**Fehérjék**ben pufferhatás csak az oldalláncokban lévő funkciós csoporthoz, ezen belül is csak a His imidazol gyűrűjéhez rendelhető (pKs=6,1), mivel a többi aminósav pKs értéke messze áll ettől.



a/16. Sóoldatok pH-ja: savanyú sók kémhatása a NaHCO3, Na2HPO4 és NaH2PO4 példáin.

Az ionvegyületek, sók vizes oldataikban anionokra, kationokra esnek szét, a poláris vízmolekula az erős bázisok nagyméretű, kis töltésű, kis polarizációs képességgel bíró kationjait és az erős savak anionjait hidrátburokkal veszi körül. – hidratálódnak. A kationok és anionok között is vannak olyanok, melyek a hidratáció mellett reakcióba is lépnek a vízzel, megváltoztatják a víz disszociációs egyensúlyát (savas, v. lúgos irányba) – ***hidrolizálódnak*** (valójában sav-bázis reakció).

**Kémhatás szerint** 4 féle elektrolit típust különböztetünk meg:

a) semleges: csak hidratáció, hidrolízis nincs. NaCl, CaCl2, KNO3 alkálifémek kloridjai, klorátjai, nitrátjai; ***erős savak-erős bázisok sói***

b) lúgos: anion hidrolízis, az anion bázisként viselkedik, a kation csak hidratál. A-(bázis)+H2O⮀AH(konjugált sav)+OH-; Kb=[AH][OH-]/[A-] minél nagyobb Kb (minél gyengébb sav anionja) annál lúgosabb pH. pl: HSO4-, HCO3-, H2PO42-, HPO42- (egyre lúgosabb). pOH=1/2pKb-1/2lgc. ***gyenge sav-erős bázis sója***

***pl.: NaHCO3*** *(Ks1=4,47\*10-7; Kb1=2,2\*10-8 Ks2=5,6\*10-11)*

*HCO3- + H2O = H2CO3 + OH- tehát* ***lúgos*** *oldat (azért ez a folyamat és nem hco3+h2o=co3+h3o , mert Kb1>Ks2)*

***NaH2PO4*** *(Ks1=7,59\*-2;Kb1=1,3\*10-13 Ks2=6,2\*10-8; Kb2=1,61\*10-7 Ks3=4,8\*10-13)*

*H2PO4- + H2O = HPO4 + H3O+ irányba fog hidrolizálni, vagyis* ***savas, de ettől még ebbe a kategóriába tartozik!!*** *(azért ez és nem h2po4+h2o=h3po4+oh , mert Ks2>Kb1)*

***Na2HPO4****: HPO4 2- + H2O = H2PO4 + OH- így a pH* ***lúgos*** *lesz ( azért ez és nem hpo4+h2o=po4+h3o , mert Kb2>Ks3)*

c) savas kémhatású sóoldatoknál a kation hidrolizál (savként reagál vízzel): BH+(sav)+H2O⮀B(konjugált bázis)+H3O+, Ks=[B][H3O+]/[BH+] minél nagyobb Ks annál savasabb pH, minél gyengébb a bázis, annál erősebb sav jön létre pl: d-mező kationjai, ammóniumion nitráttal, kloriddal, bromiddal alkotott sói. (NH4Cl). pH=pKs-1/2lgc

 ***erős sav-gyenge bázis sója***

d) változó kémhatás, ahol a kation és anion is reagál vízzel (pl: ammónium-acetát vizes oldata); a két vízzel reagáló ion reakciójának mértéke határozza meg az oldat pH-ját. Kation és anionhidrolízis lejátszódásakor két egyensúly alakul ki, melyek a Ks, Kb disszociációállandókkal jellemezhetők. Ha Ks>Kb az oldat savas, ha Kb>Ks az oldat lúgos. Pl: az ammóniumnitrit vizes oldatában ammóniumionra (NH4) Ks=6,3.10-10, nitritionra (NO3) Kb=1,4.10-11 → tehát az oldat savas. Az ammóniumacetát (NH4COOH) viszont közel semleges, mivel Ks≈Kb. Példák: Na, KsHCO3-= 4,5.10-7, ; Na2HPO4, KsHPO42-=6,2.10-8, ; NaH2PO4, KsH2PO4-=7,5.10-3 ;

 ***gyenge sav-gyenge bázis sója***

a/17. Komplex vegyületek: központi ion, ligandumok, koordinációs szám. Komplexek stabilitása. Kelát-komplexek és gyakorlati alkalmazásuk a komplexometriás titrálásban.

**Komplex vegyületek**: központi ionhoz (atomhoz) annak sztöchiometriai vegyértékét meghaladó számban kapcsolódnak ionok\molekulák, az alkotórészek töltése és mérete által meghatározott geometria szerint. A komplex tulajdonságai eltérnek az alkotórészek tulajdonságaitól.

**Ligandumok**: a komplexben a kötött elektronpárdonor molekulák\ionok.

**Koordinációs szám**: a központi atomhoz kapcsolódó kötések száma (datív kötések.)

A komplex ion **töltés**e a fémion és ligandumok töltésének algebrai összege. **Koordinációs szférák:** 1. a fémionhoz kovalens kötéssel kötött ligandumok – kevésbé disszociábilis. 2. elektrosztatikus kölcsönhatással ionok (molekulák) hozzák létre – oldatban teljesen disszociál. Az első koordinációs szférában kötött ligandumok száma megadja a fémion koordinációs számát. Értéke: 2-10, alapvetően a fémion méretétől függ. Leggyakrabban: 2, 4, 6.

**Tulajdonságaik**: jelentősen különböznek az eredeti fémionétól

- színváltozás

- gyakran oldhatóságnövekedés

- ligandumok ionjai nem mutathatók ki a szabad ionokra jell. reakciókkal

- csökken a részecskék száma (változnak a kolligatív tulajdonságok –fp em, fap cs, Posm), változik a vezetőképesség.

**Nevezéktanuk (**IUPAC szerint):

- szögletes zárójelben a komplex, pozitív komplexion elől, ha negatív hátul;

- a komplexen belül a központi fémion áll elől, ligandumok kémiai név szerint ABCben, központi fémion töltését a név után zárójelben római számmal

- ha a komplexion negatív, a fémion –át végződést kap,

- ligandum ha anion –o-ra végződik (kiv: akva, ammin, karboxil CO és nitrozil NO), semleges és kation változatlan marad

- sztöchiometriai arányokat görög tőszámnevekkel, ill. sorszámnevekkel jelöljük (ha már van a nevében tőszn)

**Komplexek stabilitása**:

***1. Termodinamikai:*** kétféleképpen jellemezhetjük: képződésre jellemző egyensúlyi állandó (stabilitási állandó) –> K; reciproka a disszociációs állandó (1/K). A több lépésben lejátszódó komplexképződés mindegyik lépésére felírható egy stabilitási állandó – ezek szorzata adja a folyamat egészének stabilitását. K minél nagyobb, a komplex annál stabilabb.

***Általános következtetések*** ***Kból:***

a) a stabilitás nem csak a ligandumtól, hanem a fémiontól is függ

b) a fémion ***oxidációs számának növekedésével*** stabilabb komplex jön létre

c) ***kelátképződés*** lehetősége ua. központi ion és ua. ligandumok esetén fokozza a stabilitást

d) a ligandum kicserélődési reakciók iránya is megjósolható.

***2. Kinetikai stabilitás:*** a komplexben kötött ligandum kicserélődési sebessége az oldatban lévő szabad ligandummal. (radioaktív izotóppal mérhető) Független a termodinamikai stabilitástól.

**Kelátkomplex:** a központi fémionhoz a ligandumok egynél több kovalens kötéssel kapcsolódnak. A koordinációs szférában így több helyet foglalnak el, gyűrűk képződnek, melyek mindegyikében elem a központi fémion. Ilyen komplexek képződését **kelátképződés**nek nevezzük.

pl.: etilén-diamin (en; 2 fogú; pl.: [Cu(en)2]2+ ); hemoglobinban a hem (4 fogú); EDTA (etilén-diamin-tetraacetát ion) mely 6 fogú.

**Komplexometriás titrálások**: fémionok gyors és pontos koncentrációs meghatározására alkalmasak. Olyan mérőoldatot használunk, mely a meghatározandó ionokkal igen rosszul disszociáló komplexet képez. pl: Komplexon III. (EDTA só hidrátja\Na-verzenát) Indikátora: murexid, eriokórmfekete T. Olyan komplexképző vegyület, mely alkalmas pHn (EDTA-nál lúgos) a fémionnal vízben oldható, színes komplexet képez (eltér az indikátor eredeti színétől). Úgy kell megválasztani, hogy stabilitási állandója (ind-fém) kisebb legyen, mint a fém-Komplexon III-é. Így a KIII a fémiont fokozatosan elvonja, a végpontban megjelenik az eredeti szín.

(vörös) rézmurexid + EDTA -> rézEDTA (színtelen) + murexid **(lila)**

végpont a lila szín

a/18. A galvánelemek. Elektromotoros erő kiszámítása. Kémiai reakciók a galvánelem működése során.

Amikor cinket réz ionok oldatába tesznek a Cu2+ közvetlenül a Znről vesz át elektronokat. A reakció önként lejátszódik, szabadentalpia (a rendszer max. munkája az egyensúly eléréséig) csökkenéssel jár.

**Galvánelem**: olyan berendezés, melyben az anódon (-) oxidáció, e- leadás és a katódon (+) redukció, e két folyamat térben különválasztva zajlik. A redoxifolyamatok által termelt energiát a galvánelemek elektromos energiává alakítják. Az áramtermeléshez szükséges ionvándorlást a sóhíd, v. pórusos diafragma teszi lehetővé.

**Daniell-féle elem**: két félcellából (elektródból) áll. Zn és Cu lemezek (elsőfajú vezetők) az elektródok, rajtuk történik az elektronátmenet. A cink oxidálódik, a réz redukálódik. A cink és réz is saját ionjaikat tartalmazó oldatokba (másodfajú vezetők) vannak merítve (pl: CuSO4, ZnSO4). Az elektródokat fémes vezető köti össze, melyen elektronok vándorolnak. Ez az ionok szabad vándorlását lehetővé tevő sóhídnak (pl: KCl) köszönhető, melyből pótlódnak a szükséges ionok. A cink ionok helyére negatív klorid, a réz ionok leválása folytán fölgyülemlett töltést a kálium ionok semlegesítik a réz elektródjában. A lejátszódó folyamat a félcella-reakció:

(anód) Zn⎪Zn2+⎪⎪Cu2+⎪Cu (katód)

Zn→ Zn2++2e-; Cu2++2e-→Cu. => Zn + Cu2+→ Zn2++ Cu

**Elektromotoros erő**: (Ele; EME; Δε) a galvánelem maximális munkavégző képessége, az oxidációs és redukciós potenciálok összegeként számítható: Eel=εred kat +εox an.

Vagy a redukciós potenciálok különbségeként: Eel=εkat -εan.

Ha Δε>0, akkor a reakció önként lejátszódik.

a/19. Az elektródpotenciál és a standard (redukciós) potenciál fogalma. A Nernst-egyenlet és az elektródpotenciál nagyságát meghatározó tényezők. Az egyensúlyi állandó, a redoxpotenciál és szabadenergia változás összefüggése.

Az elektródok sajátságait az **elektródpotenciál**lal (ε) jellemezhetjük. Egyetlen elektród ε-ját gyakorlatilag nem lehet megmérni, csak két elektród közti feszültség (potenciál) különbség mérhető. Δε =εkat-εan

Az elektródok összehasonlításához szükséges egy vonatkoztatási alap, a **standard hidrogénelektród (**segítségével lehet meghatározni elektródok **st. redukciós potenciálját)**: 25°C-on, 1M H+ ion egységnyi aktivitású oldatba merülő platinakorommal bevont Pt lemez a hidrogénelektród, az oldatban 0,1MPa nyomású H2 gázt buborékoltatunk.

st. redukciós potenciálja az alábbi folyamatra definíciószerűen nulla:

 2H++2e-→H2 ε°=0

**st. redukciós potenciálja (ε°)** az anyagok st. állapotára vonatkozik 25°C-on, amikor az elektród vizes oldatában az ionok egységnyi aktivításúak, a gázok nyomása 0,1 MPa és a szilárd anyagok pedig termodinamikailag a legstabilabb állapotban vannak.

ε° + előjele arra utal, hogy az adott elektródon redukció zajlódik le, ha st. H elektróddal összekötjük. Ha – előjelű akkor pedig, az adott elektródon oxidáció zajlik st. H elektróddal összekötve.

Tetszés szerinti elektródok összekapcsolásával létrejött galvánelemben mindig a kisebb elektródpotenciálú elektród oxidálódik. pl: Daniell-elem Zn-Cu: Znεred=-0,763 (anód), Cuεred=0,337 (katód). Δε=Eel=εkatód-εanód=0,337--0,763=1,1V.

A galvánelem munkavégző képességét az **elektromotoros erő** jellemzi, hasznos munkavégzését pedig a szabadentalpia változás.

 Wel=Δεq, ahol Δε az elektromotoros erő, q pedig az áramtöltés.

 **Wel=ΔεzF**, ahol F a Faraday-állandó: 96500c/mól, z pedig a vándorolt e--k mól száma.

A szabadentalpiaváltozás standardállapotra: -ΔG°=Wel; **ΔG°= - Δε°zF.**

Egy folyamat akkor játszódik le önként, ha ΔG <O, vagyis Δε>0.

Nem standard állapotra: ΔG=ΔG°+2,303RTlgQ, ahol Q=[termék]/[reaktáns] (nem egyensúlyban). A nem egyensúlyi rendszer azért fontos, mert egyensúlyban elektronátmenet, vagy más hasznos munkavégzés nincs (ΔG=0, Δε=0)

A **Nernst-egyenlet** (a stand. szabadentalpia vált. behely.)

**ε=ε°­+(0,0592/z)\*lg c; Δε=εkat -εan =Δε°+(0,0592/z)\*lg([oxidált]/[redukált])**

Kiszámolható vele a nem standard-állapotú elektródok potenciálja és potenciálkülönbsége is.

Standard állapotban meghatározható a redoxi reakciók egyensúlyi állandója (egyensúlyban Δε=0): 0=Δε°+(0,0592/z)\*lg(1/K)

 1/K=([oxidált]/[redukált])= ([reaktáns]/[termék])

 **0=Δε°-(0,0592/z)\*lg K; lgK= (zΔε°) / 0,0592.**

A **standard redoxpotenciál**: standard hidrogénelektródhoz viszonyított potenciálja redoxelektródoknak. pl.: Fe3+ ­e- → Fe2+

ilyenkor **ε=(0,059/z)\*lg (c1/c2**) és c1>c2 , c1 a katód.

a/20. A koncentrációs elemek fogalma és elektromotoros erejének kiszámítása. A hidrogén-elektród elvi alkalmazása a pH-mérésben. Referencia (másodfajú) elektródok. A kalomel- és az ezüst-elektród működési elve.

**Koncentrációs elemek**: azok a galvánelemek, melyeknek a két elektródja azonos, de az elektrolitok koncentrációja különböző. Ilyenkor is fellép potenciálkülönbség az elektródok között. Ezt használják fel ismeretlen pHjú, [H+] koncentrációjú oldatok pH meghatározásakor. → Hidrogén-eleltródot készítenek belőle, melyet összekötnek egy standard hidrogénelektróddal. Ha az ismeretlen hidrogénion koncentráció < 1M, akkor anód lesz, H2→2H++2e-; ha nagyobb, katód, 2H++2e-→H2.

Az elektromotoros erőt a redukciós potenciáljából számítjuk: Eel=εC1-εC2. εC1=0 → Eel=-εC2. Koncentrációs elemnél az **elektromotoros erő** (az elem maximális munkavégző képessége) a Nernst egyenletet felhasználva: **Eme=(0,059/z)\*lg (c1/c2**), ahol z az elektródfolyamat töltésszám változása, c1, c2, pedig a két elektród ionkoncentrációja és c1>c2 (c1 a katód).

A **pH mérésben** fel lehet használni, a Nernst egyenletet alkalmazva: εC2= 0,0592lg(1/[H+ism]) → Δε=εC1-εC2=0,0592pH. **pH=Δε/0,0592**.

Két hidrogénelektród és só-híd helyett a gyakorlatban üvegelektródot tesznek az ismeretlen pHjú oldatba és referencia (fém-csapadék: kalomel) elektróddal kötik össze → közvetlen pH. Δε=konstans (üvegelektród minőségétől függ) +0,0592pH.

**Üvegelektród** (membránelektród, összehasonlító elektród): hidrogénionra szelektív membránelektród (speciális üvegből), ionkoncentráció gyors meghatározását teszi lehetővé.

 A félcella egy típusa, az ionszelektív membránelektródok csoportjába tartozó üvegelektród.

(A membránelektródok szelektív hatásúak, mivel a membránok csak adott ionokat engednek át, a többit méretük, vagy töltésük alapján kizárják.)

 

Felépítése az ábrán látható, egy vastagfalú üvegcső végére pH-érzékeny üvegből többnyire gömb alakúra kiképzett, vékony (0,001-0,1 mm falvastagságú) membránt forrasztanak.

Az elektród belsejében ismert pH-jú pufferoldat (kiegyenlítő oldat) van, amelybe a potenciál mérése céljából egy úgynevezett belső összehasonlító elektródot helyeznek. (A belső összehasonlító elektród lehet például ezüst - ezüst-klorid, vagy más állandó potenciállal rendelkező elektród.)

Az üveggömb olyan vékony, hogy a hidrogén át tud diffundálni rajta.

Egy hidrogénionokat tartalmazó oldatba merítve az üveggömböt, az elektródpotenciál függ az oldat hidrogénion koncentrációjától.

Az üvegelektródokat pH-mérőkben alkalmazzák.

Az **elektród** a galvánelem egy-egy redoxirendszerét képviselő félcella. Történhet rajta oxidáció (anód) v. redukció (katód). Fajtái: első és másodfajú.

**Elsőfajú** a fém-, gáz-, és redoxielektródok. Az ionok koncentrációja működés közben változik, az elektródok polarizálódnak, potenciáljuk csökken, az ilyen elektródok potenciálja hígítással csökken (kivéve a redoxelektródnál, itt változatlan).

**Másodfajú** a fém-csapadék elektród. Az ionkoncentráció állandó(a csapadékból pótlódik, ill. a felesleg a só anionjával csapadék formájában kiválik), ezért potenciálja állandó. (hígítással nő a potenciál)

Az elektrolit a fém kis oldhatósági szorzatú saját sóját tartalmazza (pl: AgCl), valamint a fém jó oldhatóságú sója is benn van (pl.:KCl). Az oldatban, feleslegben, csapadék formájában is jelen vannak ezek. Vagyis az oldat telített az AgCl-ra és a KCl-ra is.

→ másodfajú elektród: működés közben az elektrolit Ag+ion konc. nem változik, nincs polarizáció, változatlan potenciálú (vonatkozatatási, referencia elektród).

Ha anód: az oldatba Ag+ ionok kerülnek, és rögtön kiválnak AgCl-ok; ha redukció: az oldat ezüstion koncentrációja csökken, mely az AgCl csapadékból oldódással pótlódik. Ag⎮AgCl(s)⎮Cl-1(1M): reverzibilis reakció → AgCl(s)+e- → Ag(s)+Cl-.

A kalomel elektród: Hg-fém, kis oldhatósági szorzatú Hg2Cl2, működési elve ugyan ez.



 

a/21 Redoxelemek. Standard redoxpotenciál és annak összefüggése az oxidációval és redukcióval. Biológiailag fontos reverzibilis és irreverzibilis redox rendszerek.

**Redoxelem**: olyan galváncella, amely elektródjainak anyagi minősége az oxidáltságukat leszámítva megegyezik. Az ilyen elektródok potenciálértékét a Nernst-képlet módosított formája adja: Δε = Δε0+(RT/zF).ln(cox/cred)=Δ ε0+0,059/z.lg(cox/cred) ,

ahol Δε0 a standard redoxpotenciál különbség, melyet szintén a standard hidrogénelektródra (egységnyi aktivitású hidrogéngázt (0,1MPa) és egységnyi aktivitású hidrogéniont (1M oldat) és platinával kormozott elektródot tartalmaz – standard red. potenciálja def. szerint ε0=0) vonatkoztatunk. A logaritmusban az oxidált és redukált forma koncentráiójának hányadosával kell számolni, az adott elektród ionkoncentrációja helyett.

standard redoxpotenciál: redoxelektród standard redukciós potenciálja.

Normál redoxpot: oxidált és redukált formát egyenlő konc. tartalmazó redoxelektród elektródpotja. A potenciálok különbsége az elektród potenciáljával egyenlő (mindig a nagyobból vonjuk le a kisebbet). Pozitív előjelű érték arra utal, hogy az adott elektródon redukció, negatív, ha oxidáció játszódik le.

**Biológiailag fontos** **reverzibilis és irreverzibilis redox rendszerek**: (a redoxreakciók a legfontosabb kémiai reakciók - energiatermelésre (tüzelőanyag elégetés), fémek előállítására ércekből, és az anyagcserében használják különféle módokon) számos biológiailag fontos reakcióban történik e-átmenet. : acetát → acetaldehid, NAD++H++2e-→NADH, NADP++H++2e-→NADPH, acetaldehid→etanol, citokróm-c1(Fe3+)→citokróm-c1(Fe2+), 1/2O2+2H++2e-→H2O.

**I. Reverzibilis:** A nikotinamid-adenin-dinukleotid (**NAD+**) és a nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszfát (**NADP+**) az élő sejtekben megtalálható két igen fontos biokémiai kofaktor. Alapvető szerepük van az elektronok szállításában a redoxpotenciál-transzfer során.

A NADH a NAD+ redukált alakja, míg a NAD+ a NADH oxidált alakja. Ugyanígy a NADPH a NADP+ redukált megfelelője, a NADP+ pedig a NADPH oxidált megfelelője.

Habár csak egyetlen foszfát-csoportban különböznek, a NADH és a NADPH eltérő biokémiai funkciót töltenek be: *A NADH a sejtlégzés részét képező glikolízis és citromsav-ciklus kofaktora, míg a NADPH a nukleinsavak és zsírsavak bioszintéziséhez szükséges.*

**NAD+/NADH**

A sejtek a NAD-ot niacinból szintetizálják és redoxreakciók során elektrontranszportra használják. Ekkor a NAD egy elektronpárt és egy protont felvéve NADH-vá redukálódik, és egy további proton (H+) szabaddá válik.

MH2 + NAD+ → NADH + H+ + M: + energia; ahol M valamely metabolit.

Két hidrogénatomot (pontosabban egy hidrid-iont és egy protont) ad le a metabolit. A proton oldatba kerül, míg a hidridion egyik elektronja a NAD töltéshordozó nitrogénjére, a maradék hidrogénatom pedig ezzel a nitrogénnel átellenes szénhez kapcsolódik.

A NADH-ban elraktározott redoxpotenciál vagy ATP-képződésre fordítódik az aerob légzés elektron-transzportja segítségével vagy anabolikus reakciókra fordítódik. Az ATP a sejtek univerzális energiahordozója, és a NADH felhasználása alapvető fontosságú előállításukhoz. Azonban bizonyos körülmények között (például hypoxia) az oxidált NAD+ aerob regenerációja elégtelen a sejt azonnali ATP-szükségletének a fedezésére, ezzel szemben a glikolízis oxigén hiányában is képes a NADH-t NAD+-dá oxidálni (fermentáció).

**NADP+/NADPH**

A NADP anabolikus reakciók – zsírsav- és nukleinsav-szintézis – redukáló ágense. A színtestekben a NADP oxidálószer, szerepe a fotoszintézis bevezető reakcióiban elsődleges. Az itt megtermelt NADPH a Calvin-ciklus bioszintetikus reakcióiban redukáló ágensként jelenik meg.

megfordítható még pl.:FAD + 2H+ + 2e- = FADH2 (koenzim a lebontás során)

**II. Irreverzibilis:** glükóz + P → glükóz-6-P

 fruktóz-6-P + P → fruktózdifoszfát

 foszfoenolpiruvát → piruvát

a/22. Reakcióhő, égéshő, képződéshő, oldáshő fogalma. Hess tétele és alkalmazása. Termokémiai egyenletek. Kötési energia és képződéshő összefüggése.

**Reakcióhő**: a kémiai reakciókat kísérő entalpiaváltozás (ΔH°=ΣΔHK°(termék)-ΣΔHK°(kiindulási))

**Égéshő**: az standard entalpiaváltozás, mely 1g anyag oxigénfeleslegben való teljes elégetésekor szabadul fel. Az égés mindig exoterm (hidrogén égéshője nagy, a nagy hidrogéntartalmú vegyületeké is) [kJ/g]

**Képződéshő**: azt a folyamatot kísérő hőváltozás, mely 1 mol standard állapotú vegyület standard állapotú elemeiből való képződését kíséri. HK°. Az elemek képződéshője: 0. **Oldáshő**: az oldás exoterm vagy endoterm, az oldandó anyag részecskéi közti vonzerőt csak energia befektetéssel lehet legyőzni. Míg az oldószer és oldandó anyag között kialakuló új kölcsönhatások energia felszabadulással járnak. A két folyamat energiaváltozásának aránya szabja meg az oldáshőt. A disszociáció mindig endoterm, a hidratáció exoterm, a kettő összege adja az oldáshőt.

**Hess-tétel**: az entalpiaváltozás, reakcióhő csak a rendszer kezdeti és végállapotától függ, független a reakcióúttól (pl: CO2 keletkezése: C+O közv: CO2, vagy CO→CO2), a részfolyamatok minőségétől és sorrendjétől. ΔH°=ΣΔHK°(termék)-ΣΔHK°(kiindulási)→ vagyis a termékek együtthatókkal szorzott képződéshőinek összegéből kivonjuk a kiindulási anyagok együtthatókkal szorzott képződéshőinek összegét.

**Termokémiai egyenlet**: benne a kiindulási anygok és a termékek minőségét, mennyiségét, halmazállapotát és a folyamat reakcióhőjét fel kell tűntetni

**Kötési energia**: 1 mólnyi anyagban lévő adott típusú kötés képződéshőjének felel meg; a molekulák képződéshője ált. exoterm, entalpia csökkenéssel jár. Megállapították, hogy egy bizonyos kötéstípus felszakításához szükséges energia közelítőleg azonos, függetlenül attól, hogy milyen molekuláról van szó (kötésiE additivitása, emiatt:)

Kötési energiák összeadásával *kiszámíthatjuk* a molekulák *képződéshőjét*: mért és számított között eltérések lehetnek (molekulaszerkezetre lehet következtetni – pl: butadién kettős kötés delokalizáltsága).

Termodinamikai rendszer alatt az egymással kölcsönhatásban lévő kémiai anyagokat értjük, amiket tanyulmányozni szeretnénk. Ami nem a rendszer része, azt környezetnek nevezzük. A rendszer lehet:

izolált: r. és k. között nincs kölcsönhatás.

zárt: r. és k. között Ekicserélődés van.

nyitott: r. és k. között E és anyagcsere is zajlik.

A rendszer teljes Ekészletét belső E-nak nevezzük. Ez függ az anyag minőségétől és annak állapotától.

Nő: T emeléssel; olvadással, párolgással, forrással; aktiválással.

A termodinamika tételei:

1. zárt rendszerben a belső E változása a r. és k. közötti hőcsere és munka függvénye: ΔE = Q + W állandó nyomáson: W = -P\*ΔV

2. a rendszer és környezetének entrópiája önként végbemenő folyamotokban fokozatosan nő: ΔSr + ΔSk > 0 ΔS =ΔH/T [J/K] !!!!

3. 0 K-en a tökéletes kristály entrópiája 0.

(reális kristályoké nem a rácshibák miatt)

a/23. Exoterm és endoterm reakciók. Az entalpia, entrópia, szabadenergia és szabadentalpia fogalma. Reakciók entalpiaváltozása és számítása a standard képződési entalpiákból, illetve moláris égéshőből.

Ha a rendszer és környezete között hőkicserélődés van, akkor lehet endoterm vagy exoterm a folyamat. Exoterm folyamatnál a rendszer energiája csökken (környezeté nő), endoterm folyamatban a rendszer energiája nő (és a környezeté csökken).

**Entalpia**: az anyagok hőtartalma állandó nyomáson.

E = Q -PV → Qp=**H**=E+pV

*függ:* belső energia, nyomás, térfogat.

***Entalpiaváltozás:*** ΔH=ΔE+p.ΔV (állandó nyomáson mért reakcióhő).

ΔH°=ΣΔHK°(termék)-ΣΔHK°(kiindulási) [kJ/mol]

vagy égéshőkből: ΔH°=ΣΔQégés°(termék)-ΣΔQégés°(kiindulási) [kJ/g]

**Entrópia (S):**a rendezetlenség mértéke - a természetben végbemenő folyamatokban nő, mivel a rendezetlenebb állapot a valószínűbb. ΔS=Svégáll-Skiind. ΔS=ΔH/T (J/K). Rendszer és környezete entrópiaváltozásának összege mindig nagyobb, mint 0. Ha a természetben végbemenő folyamatokban entrópia csökkenne, akkor a rendszer hasznos munkát végezhetne energiabefektetése nélkül. A termodinamika III. főtétele szerint: 0Ken megszűnne a kristályt alkotó atomok rezgőmozgása. A tökéletes kristály entrópiája 0 Ken nulla. Reális kristályokra ez nem igaz: T=0Ken is nagyobb mint 0, oka a részecskék többféle orientációja és a rácshibák többféle térbeli elhelyezkedést tesznek lehetővé.

***Az abszolút entrópia az alábbiak összege:***

a) T=0K számított entrópia (molekula geometria, kristályrács szerk),

b) fázisátmenetek során bekövetkező ugrásszerű entrópianövekedés,

c) az adott fázisban hőmérséklet növekedéséhez tartozó entrópiaváltozás.

***Kémiai reakciókban az entrópia azért változik, mert***

a) módosul a molekulák, ionok, atomok száma (növekszik a szám – növ. az entrópia);

b) halmazállapotváltozás következik be (a gázok entrópiája a legmagasabb, a tiszta szilárd anyagoké (fémek) a legkisebb);

c) a részecskék geometriája, bonyolultsága változik (bonyolódás -> entrópia nő). **Szabadentalpia** (szabadenergia): a természetben a folyamatok az *entalpiacsökkenés* és az *entrópianövekedés* irányába mennek végbe. Gibbs szerint egy önként lejátszódó folyamat ***entalpia (v. belső energia) csökkenése két részből áll:***

a) az egyik szabadon átalakítható az energia más fajtájává, a rendszer munkavégző képességét jelenti (=szabadentalpia)

b) a másik ahhoz szükséges, hogy adott hőmérsékleten tartsa a rendszert (biztosítva annak rendjét) – energiává nem alakítható.

>> H= G +T\*S

ahol G a szabadentalpia (a rendszer max. munkája az egyensúly eléréséig), a TS szorzat az át nem alakítható munkát jelöli.

A szabadentalpia-változást a kezdeti és végállapot határozza meg, értéke:

 ΔG=ΔH-TΔS. [kJ/mol]

Segítségével megjósolható egy folyamat típusa, végbemenetele:

ΔG<0 a folyamat ***exergonikus*** és önként végbemegy

ΔG>0 és a folyamat ***endergonikus***, önként nem játszódik le

ΔG=0 egyensúlyi állapot.

Az önként végbemenő reakciók szabadentalpia csökkenéssel járnak, a rendszer egyensúlyba kerül környezetével, hasznos munkavégzés megszűnik: ΔG=0.

(állandó térfogaton nincs térfogati munka, belső energiaváltozás történik, és ennek egyenlete: ΔF=ΔE-TΔS, ahol F a szabadE, ami hasonlít G-hez, de nem ugyanaz).

a/24. Spontán végbemenő reakciók. Kémiai reakciók entrópia változása (delta S) és szabadenergia változása (delta G). Gibbs egyenlet.

A folyamatok határozott irányban, önként, spontán (külső hatásoktól mentesen, az egyensúly eléréséig) mennek végbe, megfordításuk csak energiabefektetéssel lehetséges.

**Termodinamikai valószínűség:** azon mikroállapotok száma, mellyel a rendszer makroállapota megvalósul. A nagyfokú rendezettség kevésbé valószínű állapot, a rendezetlenség valószínűbb. A rendezetlenség mértéke az **entrópia (S)**, a folyamatokat kísérő entrópiaváltozás pedig: ΔS=Svégáll-Skezdeti.

A rendszer és környezetének entrópiája önként végbemenő folyamatokban állandóan nő. A kettő entrópiaváltozásának összege mindig nagyobb, mint 0.

 ΔSr + ΔSk > 0

Az önként lejátszódó folyamatok entrópiaváltozása a

 ΔS=ΔH/T

összefüggéssel jellemezhető, (ahol ΔH a rendszer entalpiaváltozása (reakcióhő)= ΔE+PΔV) egysége J/K.

***Kémiai reakciókban az entrópia azért változik, mert***

a) módosul a molekulák, ionok, atomok száma (növekszik a szám – növ. az entrópia);

b) halmazállapotváltozás következik be (a gázok entrópiája a legmagasabb, a tiszta szilárd anyagoké (fémek) a legkisebb);

c) a részecskék geometriája, bonyolultsága változik (bonyolódás -> entrópia nő). **Szabadentalpia** (szabadenergia): a természetben a folyamatok az *entalpiacsökkenés* és az *entrópianövekedés* irányába mennek végbe. Gibbs szerint egy önként lejátszódó folyamat ***entalpia (v. belső energia) csökkenése két részből áll:***

a) az egyik szabadon átalakítható az energia más fajtájává, a rendszer munkavégző képességét jelenti;

b) a másik ahhoz szükséges, hogy adott hőmérsékleten tartsa a rendszert (biztosítva annak rendjét) – energiává nem alakítható.

>> H= G +T\*S

ahol G a szabadentalpia (a rendszer max. munkája az egyensúly eléréséig), a TS szorzat az át nem alakítható munkát jelöli.

A szabadentalpia-változást a kezdeti és végállapot határozza meg, értéke:

 ΔG=ΔH-TΔS.

Segítségével megjósolható egy folyamat típusa, végbemenetele:

ΔG<0 a folyamat ***exergonikus*** és önként végbemegy

ΔG>0 és a folyamat ***endergonikus***, önként nem játszódik le

ΔG=0 egyensúlyi állapot.

Az önként végbemenő reakciók szabadentalpia csökkenéssel járnak, a rendszer egyensúlyba kerül környezetével, hasznos munkavégzés megszűnik: ΔG=0.

(állandó térfogaton nincs térfogati munka, belső energiaváltozás történik, de ennek jele: ΔF=ΔE-TΔS)

***Standard állapotú kiindulási anyagokat, végtermékeket véve:***

 ΔG°=ΔH°-TΔS° (Gibbs egyenlet)

Ilyenkor a folyamat iránya is jósolható. Ha ΔH° és ΔS° negatív, a reakció alacsony hőmérsékleten lejátszódik önként. Ha ΔH° és ΔS° pozitív, a reakció magasabb hőmérsékleten játszódik le. Ha ΔH° és ΔG° pozitív, de ΔS° negatív semmilyen Tn nem játszódik le önként, viszont ha ΔS° pozitív és ΔG°, ΔH° negatívak minden hőmérsékleten önként végbemegy a folyamat.



a/25. A kémiai reakciók sebessége és rendűsége; a reakció molekularitásának fogalma. A reakciósebességi állandó jelentősége és a sebességi állandót befolyásoló tényezők. A felezési idő fogalma.

A reakciók csoportosításának többféle módja van: fázis (homogén, heterogén), átalakulás mértéke (teljes, részleges=megfordítható), összetettség, molekularitás szerint. Az összetett reakciókat felépítő egyszerű ***reakciólépéseknek vagy elemi reakció***knak nevezzük

A **molekularitás** a reakció mechanizmusával függ össze, megmutatja, hogy az adott reakciólépés hány molekula kémiai kölcsönhatása során jön létre.

a) monomolekulás (ritka) bomlás, pl.: C2H5NH2→C2H4+NH3

b) bimolekulás (leggyakoribb) pl.:gázfázisban: O3+O→2 O2 oldataban: H++OH-→H2O

c) trimolekulás (ritka) 2NO+O2 → 2 NO2

d) ennél nagyobb molekularítású reakciók esélye 0.

**Reakciósebesség**: megmutatja, hogy időegység alatt mekkora a koncentrációváltozás. A+B→C v=±Δc/Δt; v=k[A]1[B]1

ahol k a sebességi állandó, egységnyi koncentráció mellett mért reakciósebesség.

+, ha termékre vonatkozik, -, ha kiindulási anyag koncentrációjára.

**Sebességi állandó**: az egységnyi koncentrációk mellett mért reakciósebességgel azonos. Értéke az adott kémiai átalakulásra jellemző adat.

(a sebességi állandók hányadosa adja meg az egyensúlyi állandót megfordítható reakciókban: Aa + Bb ⮀ Cc + Dd

v(átalakulás)= k1\*[C]c[D]d

v(visszaalakulás)=k2\* [A]a[B]b

 K=k2/k1=[C]c[D]d /[A]a[B]b )

**A reakció kinetikus rendje:** a sebességi egyenletben lévő koncentrációk hatványkitevőinek összege.

***0. rendű reakció:*** sebessége független a koncentrációtól, v=k=ÁLL., az ilyen reakciók sebessége pl. a katalizátoron lévő aktív helyek függvénye. Felezési idő e.a. ckiindulás . pl.:

2 NH3→3 H2 + N2 (1000°C-on, Wolfrám katalizátorral)

***1. rendű reakció:*** a reakciósebesség egyetlen anyag koncentrációjával arányos v=k[A], vagyis ckiindulás e.a. v, de a felezési idő független ckiindulás .

**Sebességi állandó**: az 1. rendű reakciók sebességét jellemezhetjük a reagáló anyag koncentrációjának időbeli csökkenésével:

 v=k[A]=-Δ[A]/Δt ennek integrálásával számítható k,

 ln[A0] =ln[A]+kt

 **k=2,303/t.lg[A0]/[A]** k kiszámítható, ha ismerjük a kezdeti és a t időpontbeli koncentrációkat.

A logaritmus rész arra utal, hogy elsőrendű reakcióban az átalakuló anyag koncentrációja exponenciálisan csökken.

**Felezési idő**: az az időtartam, amely alatt az átalakuló anyag kezdeti koncentrációja felére csökken. tf =0,693/k

→ azaz a kinetikusan elsőrendű reakció felezési ideje független a kezdeti koncentrációtól.

***2. rendű:*** a reakciósebesség két koncentráció szorzatával

 v=k[A][B] pl: O3+O→ O2

ill. egy koncentráció négyzetével arányos

 v=k[A]2 pl: HI bomlása: 2HI→H2+I2

A felezési idő fordítottan arányos a kezdeti koncentrációval.

Többnyire bimolekulás reakciók.

***2. rendű reakciók 1. rendűvé tétele:*** ha az egyik anyag nagy feleslegben van jelen, így koncentrációja gyakorlatilag áll., akkor v csak a másik anyag koncentrációjától függ. pl.: szacharóz hidrolízise

a/26. A reakciósebesség változása a hőmérséklettel. Az aktiválási energia. Sorozatreakciók. A katalízis. Szervetlen katalizátorok.

A **reakciók sebessége** általában nő a hőmérséklet emelésével (kb. 2szeresére 10° emelésével). Arrhenius szerint: a részecskéknek aktiválási energiával kell rendelkezni, összefüggés van T, Ea és k között: k=A*e*-Ea/RT, a hőmérséklet emelkedésével a reakció sebességi állandója logaritmikusan nő, A a reakciókonstans, megadja az 1s alatti ütközések számát és R is konstans, Ea az aktiválási energia.

A T-nek a v-re gyakorolt hatását az ütközési elmélet és az aktivált komplexek kialakulása értelmezi.

**Ütközési elmélet**: az ütközés előfeltétele a kémiai reakciónak, de nem minden ütközés vezet átalakuláshoz (gát: aktiválási energia). Az ütközés csak akkor hatásos, ha az ütköző részecskék megfelelően nagy energiával rendelkeztek. Az Ea a részecskék hőmozgásából származik. A ***hőmérséklet*** emelésével nő az aktivált molekulák száma, s így a reakció sebessége is. A molekulák (főleg makro) térbeli ***orientáció***ja is fontos.

**Átmeneti állapot elmélete:** megfelelő ütközés esetén aktivált komplex keletkezik. Az aktiválási energia átalakul rezgési energiává, ami lazítja a kötéseket. A rövid életű aktivált komplexben a kötések átrendeződnek, a nagy E segítségével új kötések alakulnak ki.

Több elemi lépésből álló reakciók (egymástól nem függetlenül, de önállóan játszódnak le) = összetett reakciók (egyensúlyra vezető, sorozat és párhuzamos reakciók).

**Sorozatreakciók** (konszekutív): a termékek újabb reakcióba lépnek önmagukkal v. más anyagokkal, s új termékek keletkeznek. A(kiind.a.)→B(intermedterm)→ C(végterm).

[A] exponenciálisan csökken.

[B] kezdetben nő, majd lassan elkezd csökkenni. Megfelelő k1/k2 arány esetén az intermedier koncentráció állandósul ([B] állandósága: stacionárius v. steady state konc.\állapot).

[C] fokozatosan nő, (nő a képződési sebessége) eleinte lassan, mivel A→B a sebességmeghatározó lépés. (A kisebb sebességi állandójú elemi reakció határozza meg az egész folyamat sebességét.) pl: glükóz anaerob bomlása.

****

**Katalízis**: katalizátor tulajdonságai

a) új reakcióutat nyit meg, csökkentve az aktiválási E-t

b) fokozza a kémiai reakciók sebességét (mindkét irány)

c) átmenetileg vesz csak részt a reakcióban (végül változatlan formában visszakapjuk)

d) nem befolyásolja a szabadentalpia változást, egyensúlyi állandót.

***Homogén katalízis:*** katalizátor és szubsztrátjai azonos fázisban. A termékek minősége független a katalizátortól.

***Heterogén katalízis:*** különböző fázisban (pl:szilárd kat-gáz szubsztrát). A katalizátor minősége, a változó körülmények (P,T…) jelentősen befolyásolják a képzödő termékek minőségét. A katalizátor irányító hatása, abban nyilvánul meg, hogy ugyanabból a kiindulási anyagkeverékből más-más termék képződését segítik elő.

A katalizátorok megfelelő felülete az aktív centrum. A katalizáló hatás függ idegen anyagok jelenlététől. Aktiválók→fokozzák, inhibitorok→megbénítják a katalizátor működését. Az élő szervezet biokatalizátorai az enzimek. h

**Szervetlen katalizátorok**: a gépjárművekben a CO-ot oxidációval CO2á, a NO-ot redukcióval elemi nitrogénné alakítják.