

Általános és szerves kémia - 5. hét

Előző héten elsajátítottuk, hogy ...

- milyen kötések révén alakul ki a kémiai anyagok kristályos szerkezete
- milyen különbségek vannak a polimorf módosulatok szerkezetében

Mai témakörök

- halmazállapotok
 - tulajdonságok, törvényszerűségek
- halmazállapot változások

Anyagi halmazok jellemzői

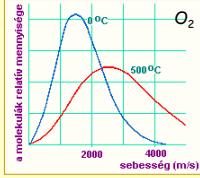
| | gáz | folyadék | szilárd |
|--------------------------|---|----------------------------|--------------------------|
| alak | nem határozott alakú, a tárolóedényét veszi fel | | határozott, saját alak |
| térfogat | kitölti az edényt | határozott, saját térfogat | |
| részecskék helye | rendezetlen, távoli | rendezetlen, közeli | rögzített, nagyon közeli |
| részecskék kölcsönhatása | gyakorlatilag nincs | erős | nagyon erős |
| részecskék mozgása | nagyon gyors | közepes | nagyon lassú |

Kinetikus gázelmélet

- a molekulák között nincs vonzó és taszító hatás
- saját térfogatuk elhanyagolható a rendelkezésre álló tér mellett
- a molekulák állandó rendezetlen mozgásban vannak
- ütközéseik rugalmasak
- átlagos sebességük hőmérséklettől függő
- sebességeloszlás: Maxwell-Boltzmann-féle

Kinetikus gázelmélet

- A gázmolekulák kinetikus energiája - mozgó test kinetikus energiája



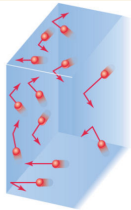
$$E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \quad E_k = \frac{3}{2} R \cdot T$$

- A gázok mozgásának átlagos sebessége függ a moláris tömegüktől

$$v_{\text{átlag}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Gáz halmazállapot

- a halmazt alkotó molekulák
 - leggyakrabban színtelenek
 - egymástól nagy távolságban (összenyomható)
 - saját térfogata és egymásra hatása elhanyagolható
 - ideális gázok / tökéletes gázok
CH₄, O₂, N₂, nemesgázok
 - kismértékben hatnak egymásra
 - reális gázok
NH₃, SO₂, H₂O, HCl
 - felületen történő ütközése - nyomás



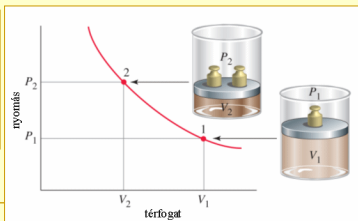
Gáztörvények - ideális gázok

- Kísérleti úton meghatározott összefüggések állandó hőmérsékleten
 - Boyle 1662, (p·V = konstans)

a molekulák kinetikus energiája nem változik, viszont többször ütköznek egymással és az edény falával

nő a nyomás

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2$$



Gáztörvények - ideális gázok

állandó nyomáson

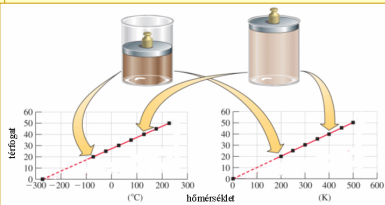
- Charles 1787, Gay-Lussac 1802 ($V = bT$)
- Kelvin - abszolút hőmérsékleti skála

a molekulák kinetikus jelentősen megnő, ütközésük növelné a nyomást, kitérít a gáz

nő a térfogat

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

$$0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15\text{ K}$$

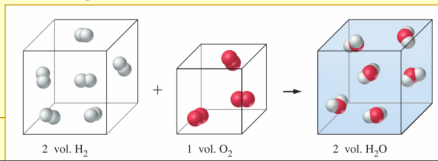


Gáztörvények - ideális gázok

azonos hőmérséklet és nyomás

Gay-Lussac 1808: a gázok kis térfogatai kis egész számok arányában reagálnak

- Avogadro 1811: gázok egyenlő térfogataiban egyenlő a molekulák száma
- az elemi gázok kétatomos molekulákat alkotnak



Gáztörvények - ideális gázok

- Mengyelejev-Clapeyron egyenlet

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

?

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{n_1 \cdot T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{n_2 \cdot T_2}$$

általános gáztörvény

R egyetemes gázállandó

$$R = 8,314\text{ J/K}\cdot\text{mol}$$

(STP) standard hőmérséklet és nyomás (0 °C, 0,1 MPa)

standard és normál állapot (0,1 MPa de!!! 25 °C, 0 °C)

Gáz halmazállapot

- gázok moláris tömege

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

- gázok sűrűsége

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

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

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

- két gáz relatív sűrűsége

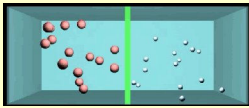
$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

Gáz halmazállapot

- Diffúzió - elkeveredés
- Graham törvénye: a diffúzió sebessége fordítottan arányos a gázok sűrűségének négyzetgyökével

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{\rho_2}}{\sqrt{\rho_1}}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

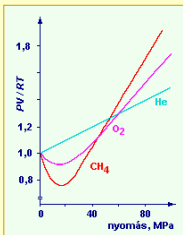


xenon és neon

a molekulák sebessége fordítottan arányos a moláris tömegük négyzetgyökével

Reális gázok

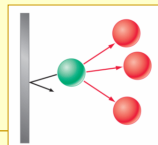
- Van der Waals egyenlet



$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = n \cdot R \cdot T$$

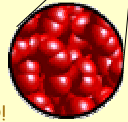
↑
intermolekuláris kölcsönhatás

↑
a gázmolekulák saját térfogata



Folyadék halmazállapot

- megjelenési formájuk átmenet a gázok és a szilárd testek között
- **kondenzált fázis:** a molekulákat összetartó erő - **kohéziós erő**
- hasonlítanak
 - a gázokhoz
 - nincs állandósult alakjuk
 - a részecskék állandó, rendezetlen mozgásban vannak
 - a szilárd anyagokhoz
 - nagy a sűrűségük - meghatározása?!



Folyadék halmazállapotban

- a részecskék között számottevő vonzóerők hatnak - **kohézió és adhézió**
- a részecskék egymástól megfelelő távolságra
 - egyensúly a vonzó és taszítóerők között
- a részecskék kinetikus energiája az abszolút hőmérséklettel arányos
- térfogat viszonylag állandó
 - nagy erőbehatásra is csak kismértékű változás
- jellemző: **diffúzió, párolgás, alakváltozás**

Folyadékok típusai

| típusok | részecskék | vonzóerők |
|--|------------------------|-------------------------------|
| nemesgázok pl. Ne, He | egyedi atomok | London-féle erők |
| molekulák pl. CCl ₄ , C ₆ H ₆ , | egyedi molekulák | London-féle erők |
| molekulák H-kötéssel pl. H ₂ O, C ₂ H ₅ OH | molekula asszociátumok | hidrogénkötés |
| sóoldadékok pl. NaCl, Na ₃ [AlF ₆] | ionok | elektrosztatikus kölcsönhatás |
| fémoldadékok és Hg | atomok | fémes kötés |

Folyadékok tulajdonságai

- **viszkozitás:** a folyadékrétegek közötti belső súrlódás - a külső alakváltoztató erővel szembeni ellenállás -
jele: η , mértékegysége Pa·s
- meghatározó a **kohéziós erők nagysága**
- **A viszkozitás és a sűrűség különbözősége!**

| | | |
|----------|--------------------------|------------|
| víz | 0,998 g/cm ³ | 1,005 mPas |
| glicerin | 1,260 g/cm ³ | 1,5 Pas |
| higany | 13,546 g/cm ³ | 1,6 mPas |



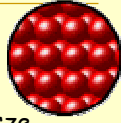
Folyadékok tulajdonságai

- **diffúzió:** hőmozgás hatására bekövetkező elkeveredés (gázokhoz képest nagyon lassú)
 - lyukak a folyadékban
 - hőmérséklet (egyenest arányosság)
 - méret és viszkozitás (fordított arányosság)
 - részecskék közötti kohéziós és adhéziós erők

Folyadék → szilárd halmazállapot

- **A hőmérséklet csökkenésének hatására** a részecskék mozgása lelassul, szilárd halmazállapotban rögzülnek
 - **kristálygócok kialakulása** - a részecskék rendezett elhelyezkedése valósul meg
 - **amorf anyag keletkezése** - a folyadék viszkozitása olyan nagy, hogy a rendeződés nem tud teljes mértékben végbemenni

Szilárd halmazállapot



- A szilárd testekben az alkotó részecskéket nagy erők tartják össze - **állandó térfogat és állandó alak**
- szerkezetük szerint lehetnek
 - **kristályos anyagok** - a felépítő részecskék a **test egészében** szabályosan, **rendezetten** helyezkednek el
 - **alaktalan anyagok** - a felépítő részecskék csak **kis körzetekben** helyezkednek el rendezett módon

Alaktalan szilárd anyagok

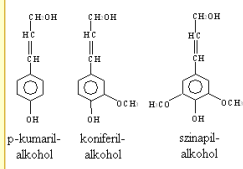
- **Amorf állapot** - a felépítő részecskék elhelyezkedése csak kis körzetekben rendezett
 - szilárd vagy gyanta jellegű állapot
 - nincs határozott olvadáspont
 - nincs jellemző moláris tömeg
- **Üvegszerű anyagok** - megdermedt olvadék állapot - fizikai tulajdonságok iránytól függetlenek (sok szerkezeti hiba)

Alaktalan szilárd anyagok

- **Szerves polimerek** - molekuláikban vagy makroszkopikus kiterjedésű térhálójukban a szerkezeti egységek nagy számban kapcsolódnak kovalens kötéssel - hevítés hatására bomlanak
 - térhálós polimerek (polisztirol, plexi, lignin)
 - lineáris polimerek (selyem, nylon, cellulóz)

Alaktalan szilárd anyagok

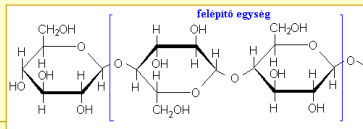
- Térhálós polimerek - **lignin** - kialakulása 3 monomer egységből: oxidatív úton kialakult gyökök véletlenszerű kapcsolódással kondenzálódnak



kovalens kötések hálózata alakul ki a tér 3 irányában
a monomerek aránya változó - fajaj és kor szerint

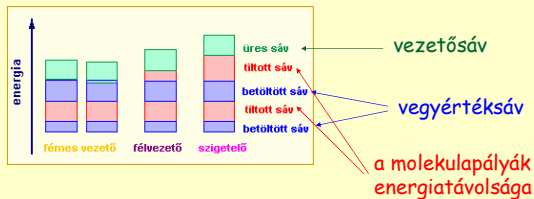
Alaktalan szilárd anyagok

- Lineáris polimerek - **cellulóz** - kialakulása: cellobióz (β -D-glükóz) egységek láncszerű polikondenzációs kapcsolódásával
 - A lineáris láncokat másodlagos kémiai kötések rögzítik, kristályos rendezettségű szakaszok alakulnak ki



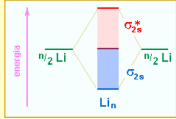
Szilárd anyagok elektromos vezetése

- vezetés - ha a vegyértéksávból az elektronok át tudnak lépni a vezető sávba
 - az energiaszintbeli különbség áthidalható

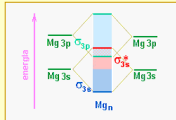


Szilárd anyagok elektromos vezetése

- **fémesség** - az elektronok igen kis energiával gerjeszthetők



- a teljesen betöltött kötő- és az üres lazító pályák energiája folytonos átmenetet képez pl. alkálifémek



- a kötő és lazító pályák teljesen betöltöttek, de van olyan üres pálya, amelynek energiája átfedi a lazító pályák energiasávját pl. alkáliföldfémek

Szilárd anyagok elektromos vezetése

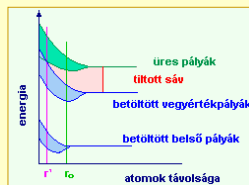
- **fémesség**

- a gerjesztett elektronok helyén lyuk marad
- a gerjesztett elektronok igen kis feszültség hatására elmozdulnak - a lyuk visszafelé vándorol
- hőmérséklet növelésével csökken (az atomtörzsek nagyobb amplitúdóval rezegnek)
- kellően alacsony hőmérsékleten - **szupravezető állapot** - ellenállás nulla (Pb, In, Nb; InBi, Nb₃Sn; kerámiák: YBa₂Cu₃O₇)

Szilárd anyagok elektromos vezetése

- **szigetelők** - fajlagos vezeték: 10⁻¹⁰-10⁻²⁰ S/cm

- az utolsó betöltött sáv után széles tiltott sáv
- kritikus térerő - mekkora elektromos térerő szükséges, hogy átütés következzen be (gyémánt: 5·10⁶ V/cm)
- **nagy nyomáson** az atomok távolsága kisebb, **vezetővé**



Szilárd anyagok elektromos vezetése

■ félvezetők

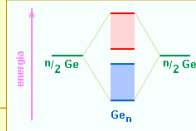
- a betöltött és az üres sáv energiaszintje közelebb
- az elektronok hő- vagy fény hatására megfelelő energia szintre gerjesztődnek - vezetővé

■ szennyezéses félvezetők

- a szennyező anyag újabb energiaszinteket tesz lehetővé

■ piezoelektromosság

- kis nyomás hatására vezetővé

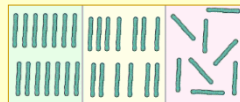


Folyadékkristály állapot

■ mezomorf állapot - életlen határformák

- (folyadék) de anizotróp sajátságok
- (szilárd) - hosszú pálcika alakú molekulák között kialakuló határozott orientáció

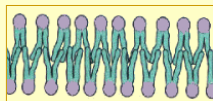
■ termotrop folyadékkristályok - szilárd anyag hevítésekor



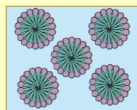
szilárd → folyadékkristály → folyadék
 rendezett → fellazult → rendezetlen

Folyadékkristály állapot

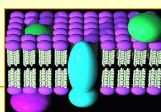
■ liotrop folyadékkristály - oldatban alakul ki - hosszú pálcika alakú molekulák meghatározott rendeződése



lamelláris szerkezet



micellás szerkezet



biológiai membránok (sejthártyák)

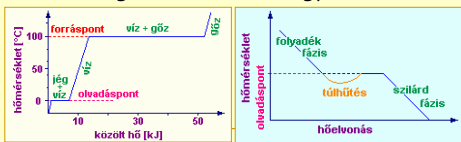
Plazma állapotban az anyag

- olyan túlhevített gáz, amelyben ionokra bomlott atomok (molekulák) és elektronok olyan arányban vannak, hogy átlagosan az egész rendszer semleges
 - pár tízezer és millió fok hőmérséklet
 - jól vezeti az elektromos áramot és jól mágnesezhető
 - fúziós folyamatokban



Halmazállapot változások

- Egy anyag különböző halmazállapotai közötti átmenet - **elsőfajú fázisátalakulások**
- **A kémiai összetétel nem változik meg**
- Adott nyomáson meghatározott hőmérsékleten megy végbe
 - energia befektetés, vagy elvonás



Folyadékok párolgása

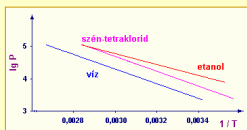
- **gőznyomás (tenzió):** a folyadék felett zárt térben kialakuló egyensúlyi állapotban mért nyomás

$$\ln p_{\text{gőz}} = -A(1/T) + B$$

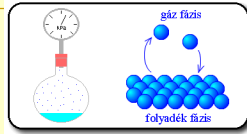
- függ az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől

Clausius-Clapeyron egyenlet

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



Folyadékok párolgása

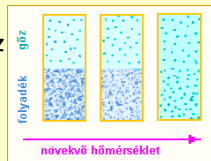


- **forráspont:** az a hőmérséklet ahol a folyadék feletti gőznyomás eléri a külső nyomást
- a külső nyomás változó
 - **normál forráspont:** forráspont 0,1 MPa nyomáson
- **desztilláció:**
 - forrás és kondenzálás



Folyadékok párolgása

- **kritikus hőmérséklet:** az a hőmérséklet, amelyen a folyadék és telített gőzének sűrűsége megegyezik
- **kritikus nyomás:** a kritikus hőmérsékleten mért gőznyomás
- **a kritikus hőmérséklet felett** az anyag csak gáz halmazállapotú lehet, **nem cseppfolyósítható**
 - H_2O : 374,2 °C, 21,8 MPa
 - CO_2 : 31,1 °C, 7,3 MPa
 - O_2 : -118,3 °C, 5,0 MPa



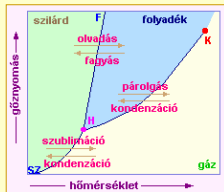
Gibbs-féle fázistörvény

- **Fázis** - a rendszer fizikai határfelület-tel elválasztott részei
- Homogén és heterogén rendszerekre
- **Komponensek száma** - kémiaiilag egységes anyagok
- **Szabadsági fokok száma** - az állapotjelzők (t, p, c)
- Egyensúlyban lévő heterogén rendszer:

$$F + Sz = K + 2$$

Fázisdiagramok - állapotdiagramok

- a fázisátalakulás (halmazállapot változás) grafikus ábrázolása - az állapotjelzők függvényében



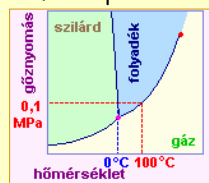
a görbe nevezetes pontjainak és a folyamatok jelölése

H - hármaspont - három fázis egyensúlya

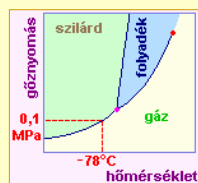
K - kritikus pont - kritikus hőmérséklet és nyomás

Állapotdiagramok

- A halmazállapot változás 0,1 MPa nyomáson
 - adott körülmények között melyik állapotban található meg az anyag
 - olvadás vagy szublimáció következik-e be
 - a forráspont értelmezése



víz



szén-dioxid

Fluid állapot

- A kritikus hőmérséklet felett a kritikus nyomásnál nagyobb nyomást alkalmazva az anyag homogén marad - fluid (szuperkritikus) állapot jön létre
- átmeneti állapot a folyadék és gáz halmazállapot között
 - sajátosságok a folyadékokéra jellemző - jó oldószerek
 - szuperkritikus oldószerek - extrakció
