

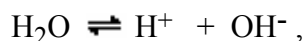
4. A VÍZ ÉS VIZES RENDSZEREK KÉMIAJA

A víz igen állandó vegyület, csak 2000 °C fölötti hőmérsékleten kezd jelentékenyebb mértékben hidrogénre és oxigénre bomlani. Ez a folyamat a spektroszkópiai mérések szerint kétféleképpen mehet végbe:



A bomlási reakciók lejátszódása növekvő hőmérsékleteken eltérő arányban és növekvő mértékben történik, és a keletkező gyökök igen rövid élettartamúak.

A cseppfolyós víz már szobahőmérsékleten is elenyészően kis mértékben, de hidrogén- és hidroxid ionra disszociál:



amelyeknek töltése néhány szomszédos vízmolekulával hidratálódva delokalizálódik és pl. H_3O^+ , H_9O_4^+ , illetve H_7O_4^- alakban stabilizálódik.

A folyékony víz bonyolult szerkezetéből és specifikus sajátágaiból adódóan más molekulákkal változatos kölcsönhatásra képes. A lejátszódó folyamatokban a víz gyakran reakciópartner és oldószer is.

4.1. A VÍZ, MINT OLDÓSZER

A (vizes) *oldatok* két vagy több komponensű homogén elegyek, amelyekben a gáz-, folyadék-, vagy szilárd halmazállapotú *oldott anyagok* részecskéi molekulárisan eloszlanak a sokkal nagyobb mennyiségben jelenlévő *oldószer* (víz) molekulái között.

A vizes oldatok sajátosságainak megismerése nagy fontosságú, mivel a természetben idegen anyagot nem tartalmazó, kémiailag tiszta víz nem található. A víz talán a leginkább elterjedt oldószer.

A vizes oldatok keletkezése szempontjából alapvető fontosságú az oldandó anyag szerkezete, valamint az oldás során kialakuló új szerkezet stabilitása.

A víz erősen dipól karakterű, hidrogénhid kötésekkel összekapcsolt molekulákból épül fel. Szívesen vesz részt ion-dipól, esetleg dipól-dipól és hidrogénhidas kötésekben. Ez az oka, hogy ionkötéses, vagy erősen ionos karakterű kötések tartalmazó anyagoknak jó oldószere. Ezzel szemben a nem, vagy csak kevésbé poláris anyagokat nem oldja.

A víznek, mint oldószernek további előnye, hogy nagy dielektromos állandója (78,54) miatt az ionos vegyületek az oldatban valóban ionokként, és nem ionpároként, vannak jelen. A víz az elektromosan töltött részecskéket (ionokat) és a dipólus molekulákat stabilizálni, az ellentétes elektromos töltéseket pedig szétválasztani képes.

A vizes oldatok létrejötte szempontjából az oldódási folyamatokat a következő fő típusokba sorolhatjuk be:

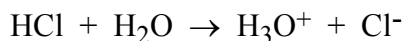
1. Valamennyi oldódási folyamat kísérelő jelensége a *m á s o d l a g o s k ö t ő e r ő k* által kialakított kötéstípus, a *szolvatáció*.

A vizes oldatokban bekövetkező ion-dipól kölcsönhatású *hidratáció* pedig elsődleges szerepű az ionos kötésű vegyületek oldódási folyamatában. Legtöbbször nem beszélhetünk

sztoichiometriáról, de számos esetben néhány vízmolekula olyan határozottan kapcsolódik, hogy a kristályosodás során kristályvízként beépül a szilárd fázisba is. A különböző módon beépült vízmolekulák közötti különbségeket a vegyület termikus viselkedése alapján lehet megkülönböztetni.

2. Az oldódás folyamata elsődleges kötőerőket befolyásol.

A legismertebb példa a kifejezetten kovalens karakterű sósav oldódása vízben:



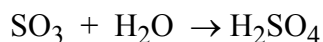
Hasonló folyamat zajlik le más, vizes közegben, erős sav oldódása során is.

A kovalens \rightarrow ionos átmenet oldódás során egyéb esetekben is végbemegy. Ezekben a víz szerepe túlhalad az általános solvatáció fogalmán, sztoichiometrikus összetételű *akvakomplexek* képződnek. vízmolekula nagy dipólusmomentuma folytán igen alkalmas a *koordinációs kötésben* való részvételre, és némely fémionnal (pl. Al^{3+} , vagy Fe^{3+}) alkotott kötése olyan erős lehet, hogy hevítéskor a víz nem távozik el, hanem a fémion hidroxid alakjában marad vissza. Ez elsősorban az átmeneti és nehézfémeknél tapasztalható. Ezek vizes oldatban csak akvakomplexek alakjában léteznek. A legismertebb példa:



Hasonlóan hatos koordinációs számú akvakomplexek képződnek a vízmentes vas-, kobalt-, magnézium-vegyületek oldódása során, míg négyes a koordinációs szám a réznél, berilliumnál.

Tulajdonképpen e csoportba tartoznak azok a folyamatok is, amelyekben az oldódó vegyület először víz felvételével átalakul, majd ebben a formájában oldódik. Pl.:



3. Az oldott anyag és a vízmolekulák között hidrogénhidak kapcsolata alakul ki.

Hidrogénhid kötés elsősorban a nagy elektronegativitású atomokat (F, O, N) tartalmazó vegyületek között alakulhat ki. Ez a magyarázata pl. annak, hogy az alapállapotban is H-hidakat tartalmazó hidrogén-fluorid a vízzel korlátlanul elegyedik, és nem viselkedik erős savként. Az oldódás mechanizmusa más, mint a HCl esetében.

Az ammónia, és számos szerves, illetve szervetlen származékának vízdoldékonysága ugyanígy értelmezhető, pl. etil-amin, vagy a piridin esetében is.

Legváltozatosabb a helyzet, ha a víz oxigénjét a hidrogénhid egy másik vegyület oxigénjével köti össze. A szervetlen oxisavak (pl. H_2SO_4 , H_3PO_4) jó vízdoldékonysága is e jelenségre vezethető vissza. Számos oxigén tartalmú szerves vegyület jó oldódása, vagy korlátlan elegyedése is a hidrogénhidak kölcsönhatáson alapszik. Pl. metil- és etilalkohol, acetaldehid, aceton, ecet- és propionsav, vagy a tipikusan kovalens polioxi-származékok, a cukrok oldódási folyamata.

4. A *diszperziós hatásnak* nevezett oldódási mechanizmus a víz nélkül nem, csak olyan oldószerknél lép fel, amelyekben az oldószer-molekulák közötti kölcsönhatás minimális, így a közjük hatoló molekuláknak nem kell jelentős ellenállást leküzdeni.

Az oldódás folyamata a párolgáshoz hasonlítható: a molekulárcsból kilépő véges kovalens molekulákat az ugyancsak véges kovalens molekulákból álló, apoláris oldószer eloszlatja,

diszpergálja, s így további molekulák léphetnek az oldatfázisba. Az esetek többségében nem alakul ki jelentős kölcsönhatás az oldott anyag és az oldószer molekulái között.

5. *Lyuk-mechanizmus.* A folyékony víz laza, lyukacsos szerkezete folytán még erősebben érvényesül - a folyadékoknál térfogatuknak kb. 3%-ában mindig megtalálható - molekuláris hibahelyek, "lyukak", oldást lehetővé tevő szerepe.

Az elpárolgó, vagy eleve gáz halmazállapotú anyagok molekulái az oldódás folyamata során ezeket a helyeket foglalják el, az oldódás folyamata az előzőhöz hasonlítható. Ezek az oldatok azonban mindig nagyon hígak, s az oldott anyag melegítéssel a rendszerből kiűzhető.

4.1.1. *A vizes oldatok koncentrációjának megadása*

Az oldatok állapotának leírásához a korábban megismert állapotjelzőkön kívül az *összetétel* vagy *koncentráció* ismerete is szükséges.

A gyakorlati életben legtöbbször a *százalékos összetételt* használják, ami azt fejezi ki, hogy az oldatnak hány századrésze az oldott anyag. A százalékos koncentráció az oldat 100 t ö m e g egységére, vagy 100 t é r f o g a t egységére vonatkozhat:

- a *tömeg százalék* azt fejezi ki, hogy az oldat 100 grammjában hány gramm oldott anyag található.

- *vegyes százalék* azt, hogy 100 cm³ oldatban hány gramm oldott anyag van.

- a *térfogat százalék* azt fejezi ki, hogy 100 cm³ oldat hány cm³ oldott anyagot tartalmaz.

A tömeg százalék értéke viszonylag egyszerűen származtatható, mivel az *oldat komponenseinek tömege additív*. Ily módon az oldat, vagy elegy össztömegét (a viszonyító értéket) az összetevők tömegeinek egyszerű összegzésével kapjuk meg.

A térfogat- és a vegyes százalék esetében azonban - mivel a *térfogatok additivitása nem áll fenn* - nem lehet egyszerűen összegezni a komponensek térfogatait, hogy az oldat össztérfogatát megkapjuk. Ennek számításához legtöbbször az oldat tömegét és sűrűségét tudjuk felhasználni.

Az oldatok összetétele azonban nem csak 100 egységre vonatkoztatható. Gyakori az 1 dm³ oldattérfogatra vonatkoztatott oldott anyag tömegének megadása g/dm³, illetve mg/dm³ koncentráció egységben - esetleg 1 m³-re g/m³, ill. mg/m³ egységben.

Az analitikai kémiában használatos az oldat *molaritása* (*c*), vagy *moláris koncentrációja*, amely az oldott anyag móljait jelenti 1 dm³ oldat mennyiségben (mol/dm³, vagy mmol/cm³, illetve ennek ezred része a mmol/dm³).

Ezeknek a koncentráció mértékeknek az a nagy hátrányuk, hogy az oldat hőtágulása folytán adott oldatnak a koncentrációja a hőmérsékletnek (és nyomásnak) a függvénye, viszont az oldatok térfogatos mérése a gyakorlatban igen kényelmes.

Ha azt kívánjuk vizsgálni, hogy hogyan befolyásolja az oldott anyag jelenléte az oldószer tulajdonságait - hőmérséklettől független koncentráció egységeket használunk.

Az oldatok, illetve elegyek összetételét az elméleti számításokban legcélszerűbb a *móltörttel* (x_i) megadni, amit az oldatot alkotó *komponensek anyagmennyiségének* (a móljait számának) - a tömeggel analóg módon fennálló - *additivitása* tesz lehetővé. Ha az oldat több (A, B, C, ...) összetevőből áll, az A komponens móltörtje egyenlő az A komponens móljainak és az összes móloknek a hányadosával:

$$x_A = \frac{\text{A móljai}}{\text{összes mólok}} = \frac{n_A}{n_{\text{össz}}}$$

$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

A móltört tehát lényegében az oldatot, elegyet alkotó részecskefélék számarányát fejezi ki, s így sokkal közvetlenebb összefüggésben van a sajátságokkal, mint akár a grammokkal, akár a cm^3 -ekkel kifejezett mennyiségi arányok.

Ha a mólok számát 100 mol összes anyagra vonatkoztatjuk, a *molszázalékot* kapjuk meg.

Egy oldat *molalitása* (m), vagy *Raoult koncentrációja* definíciószerűen az oldott anyag móljait jelenti 1 kg oldószerben. Ebben az esetben a móltörthöz hasonló koncentrációval dolgozunk, hiszen az 1000 gramm oldószer mindig ismert mólnyi mennyiséget jelent. Különböző oldószerekkel készült oldatok Raoult-koncentrációja azonos lehet, de móltörtjük természetesen jelentősen eltérő. Így tulajdonságaik összehasonlítására nem alkalmas. Az azonos oldószerral készült, különböző molalitású oldatok összehasonlítására azonban hasznos információkkal szolgál.

A kétkomponensű oldat móltörtje (x) és molaritása (c) közötti összefüggést könnyen kiszámíthatjuk az oldat ρ sűrűségének ismeretében. Ha x az oldott anyag móltörtje, M_A a móltömege, M_O az oldószer móltömege, illetve $(1-x)$ a móltörtje, akkor:

$$1000 \rho : c = [M_O (1-x) + M_A x] : x$$

amiből

$$c = \frac{1000 \rho}{M_O - M_O x + M_A x} x.$$

A móltört (x) és a molalitás (m) közötti összefüggés definíció szerint:

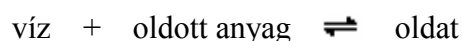
$$x \cong \frac{m}{\frac{1000}{M}} \quad \text{vagyis} \quad m \cong \frac{1000}{M} x.$$

A fenti koncentráció egységeken kívül gyakori az összetétel (főként az oldhatóság) megadása *g oldott anyag / 100 g víz* mértékegységben, vagyis hogy 100 gramm víz hány gramm vizsgálandó anyagot képes oldani.

4.1.2. Oldhatóság

A víz, mint oldószer és az oldódó anyagok változatos kölcsönhatásának következtében különböző töménységű oldatok jöhetnek létre. Egyes folyadékokkal (pl. etilalkohol, aceton) a víz olyan oldatokat képez, amelyekben az összetevők aránya bármilyen lehet (*korlátlanul elegyedő folyadékok*).

A legtöbb esetben azonban adott mennyiségű oldószer (víz) - meghatározott hőmérsékleten és nyomáson - csak korlátozott mennyiségű gáz, folyadék, vagy szilárd halmazállapotú anyagot tud oldatban tartani. A vizes oldat töménysége a *telítési koncentráció* elérése után tovább nem növekedhet. Ha nagyobb mennyiségű oldandó anyag van jelen, mint amennyi oldódhat, egyensúly áll be:



A fölös mennyiségű oldott anyaggal egyensúlyban lévő *telített oldat* két komponenst (víz és oldott anyag) és két fázist - oldat és oldatlan anyag - tartalmaz. A fázisszabály értelmében tehát

$$F + Sz = K + 2$$

$$2 + S_z = 2 + 2$$

a rendszernek két szabadsági foka van. Ezek általában a hőmérséklet és a nyomás, amelyeket rögzítve a *telített oldat koncentrációja* állandó érték (= a vizsgált anyag *oldhatósága*).

4.1.2.1. Gázok oldódása vízben

A vízzel kémiai reakcióba nem lépő, inert gázok oldódása vízben sok szempontból a párolgáshoz hasonló, de vele ellentétes irányú folyamat. Az oldódás mindaddig tart, amíg az időegység alatt a gáztérből a folyadékba lépő gázmolekulák száma meg nem egyezik a folyadékból a gáztérbe kerülő molekulák számával. E dinamikus egyensúly elérésekor fellépő *telítési koncentráció*, vagyis a gáznak a vízben való *oldhatósága*, az anyagi minőségen kívül a hőmérséklettől és a gáz nyomásától függ. A gázok vízben való oldhatósága annál nagyobb mértékű, minél könnyebben cseppfolyósítható a kérdéses gáz, vagyis minél magasabb a kritikus hőmérséklete.

Ha a gáz kémiai reakcióba lép a vízzel, akkor különösen nagy az oldhatósága. Ekkor azonban az oldódási folyamat mechanizmusa természetesen jelentősen különbözik a nem poláris gázmolekulák oldódásakor tapasztalt "üreg elfoglaló" beépülés módjától.

A IV. táblázatban néhány gáz oldhatóságát tüntettük fel.

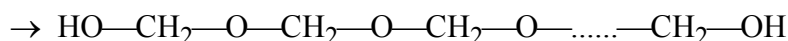
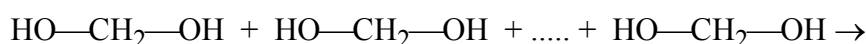
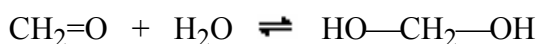
IV. táblázat Különböző gázok oldódása - gramm gáz/100 gramm víz - a hőmérséklet függvényében 0,1MPa össznyomáson

t °C	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	SO ₂	HCl	NH ₃	HCHO**
0	0,002942	0,006945	0,003959	0,3346	22,83	82,3	89,5	31,25
10	0,002312	0,005368	0,002955	0,2318	16,21		72,0*	
20	0,001901	0,004339	0,002319	0,1688	11,28	72,0	53,1	40,2
30	0,001624	0,003588	0,001904	0,1257	7,8	67,3	44,0*	39,5**
40	0,001391	0,003082	0,001586	0,0973	5,41	63,3	30,7	39,2**
60	0,001052	0,002274	0,001144	0,0576		56,1		62,0
70	0,000851	0,001856	0,000926					86,0
80	0,000660	0,001381	0,000695				15,4	104
90	0,00038	0,00079	0,00040					120

(* az oldódási értékek 8, illetve 28 °C-on mérve, ** az oldhatósági adatok g/100 cm³ egységben, illetve 35 és 45 °C-on mérve)

A gázok oldhatóságának mértéke jelentősen csökken a hőmérséklet növelésekor.

Ettől jelentősen eltérő sajátságú a formaldehid-gáz vízben történő oldódása, mint az a táblázat adataiból kitűnik. Ekkor ugyanis a formaldehid a vízzel kémiai reakcióba lép és geminális diollá alakul át, majd polimerizálódik. Ezért nem mutatja a gázokra jellemző oldhatóság csökkenést a hőmérséklet emelésével.



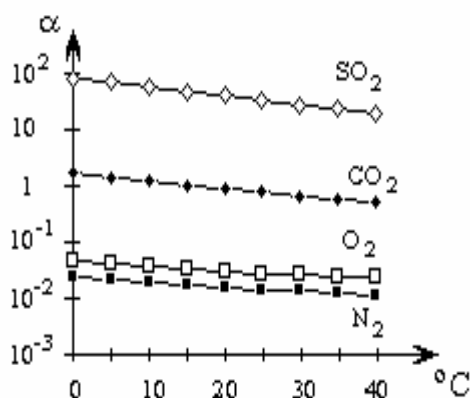
Adott hőmérsékleten az oldószerrel reakcióba nem lépő gázok oldhatóságának összefüggését William HENRY fogalmazta meg:

A gáznak a folyadékfelszín felett mért parciális nyomása (p_i) egyenesen arányos az oldószerben oldott gáz relatív koncentrációjával (a_i):

$$p_i = H a_i$$

ahol H az arányossági tényező, a Henry-állandó (MPa kg/mol).

A gázok oldhatóságának jellemzésére a megismert koncentráció egységeken kívül használatos még a *Bunsen féle abszorpciós koefficiens* (α) is. Ez azt fejezi ki, hogy a $t^\circ\text{C}$ -on és 0,1 MPa nyomáson, 1 cm³ folyadékban (vízben) feloldódott gázmennyiség gáz alakban 0 °C-on, 0,1 MPa nyomáson mekkora térfogatot töltene be.



12. ábra Különböző gázok vízben való oldhatósága a hőmérséklet függvényében 0,1 MPa nyomáson

Az oldhatóság nem arányos a gáz parciális nyomásával, ha oldódás közben kémiai reakció is lejátszódik. Pl. a HCl- vagy az NH₃-gáz oldhatósága vízben rohamosabban nő a gáz nyomásával, mint az az arányosságnak megfelelően. Néhány gáz nyomástól függő oldhatósági adatait az V. táblázatban tüntettük fel.

V. táblázat Gázok oldhatóság változása a nyomás függvényében (g gáz/100 g víz mértékegységben)

	nyomás MPa	H ₂ 20°C	N ₂ 25°C	CO ₂ 20°C
	0,1	0,00016	0,0019	0,1688
	2,5	0,00402	0,348	16,3
	3,0			18,2
	4,0			22,0
	5,0	0,00799	0,674	25,7
	7,5	0,01197		
	10,0	0,01593	1,264	

4.1.2.2. Folyadékok oldódása vízben

A vízben való oldhatóság szempontjából a folyadékok különleges sajátosságokat mutatnak.

A vízzel hidrogénhidas kapcsolat kialakítására alkalmas kis szénatomszámú szerves folyadékok a vízben a hőmérséklettől függetlenül *korlátlanul* oldódnak, illetve bármilyen koncentrációjú homogén elegyet képezhetnek. A VI. táblázatban találhatóak a legáltalánosabb, korlátlanul elegyedő folyadékok vegyületfajtaként csoportosítva.

VI. táblázat A vízzel korlátlanul elegyedő folyadékok

alkoholok		karbonsavak	
$\text{CH}_3\text{-OH}$	metanol	H C-OH	hangyasav
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	etanol	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-C-OH} \end{array}$	ecetsav
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	n - propanol	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-OH} \end{array}$	propionsav
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	i - propanol	<i>egyéb vegyületek</i> $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ aceton $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H C-NH}_2 \end{array}$ formamid $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ acetonitril $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ piridin	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	t - butanol		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	glikol		
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{CH-OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-OH} \end{array}$	glicerin		

A folyadékok nagy része azonban csak a rá jellemző telítési koncentrációnak megfelelő mennyiségben, *korlátozottan* oldódik vízben.

Ezek közül az oldódás mértékének függvényében külön választhatjuk a nagyon alacsony telítési koncentrációjú, *vízzel nem elegyedő* folyadékokat, amelyek általában apoláris szerves vegyületek (VII. táblázat), illetve megkülönböztethetjük a nagyobb oldékonyságú, a vízzel *korlátozottan elegyedő* folyadékok csoportját (VIII. táblázat).

VII. táblázat A vízzel nem elegyedő folyadékok

	hőmérséklet °C	oldhatóság g/100 cm ³ víz		hőmérséklet °C	oldhatóság g/100 cm ³ víz
benzol	20	0,175	szén-diszulfid	22	0,22
kloroform	20	0,822	szén-tetraklorid	25	0,77
n-pentán	16	0,036	toluol	16	0,047

VIII. táblázat A vízzel korlátozottan elegyedő folyadékok

	hőmérséklet °C	oldhatóság g/100 cm ³ víz	elegyedés
dietiléter	20	7,5	100 tömegrész 1,5 rész vizet old

etil-acetát	20	8,53	25 tömegrész 1 rész vizet old
fenol	16	6,7	72 tömegrész 28 rész vizet old
n-butanol	20	7,9	
sz-butanol	20	12,5	
metil-etil-ke-ton	20	35,5	
tri-til-amin	20	1,5	

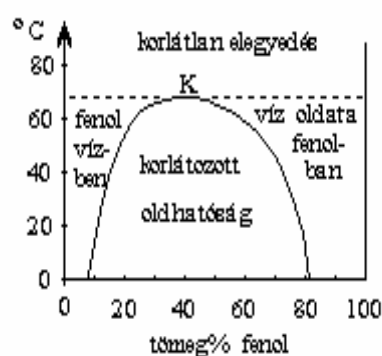
Ezen szerves folyadékok különleges sajátsága a *kölcsönös oldhatóság*. Vízrel összerázva ugyanis ezeket az anyagokat, a rendszer két nem elegyedő folyadékfázisra válik szét, amelyekből az egyik néhány százalék szerves anyagot tartalmazó vizes oldat, a másik pedig vízzel telített szerves oldat.

Ha pl. szobahőmérsékleten fenolt elegendő vízzel összerázunk, akkor nem keletkezik homogén oldat, hanem a rázás abbahagyása után két, egymással nem elegyedő folyadékfázis különül el. Az egyik réteg mintegy 10% fenolt és 90% vizet tartalmaz (vizes fázis), a másik kb. 72% fenolt és 28% vizet tartalmaz (fenolos fázis).

Ha a rendszerben állandó hőmérsékleten növeljük a víztartalmat, akkor ismételt összerázás után a két folyadékfázis összetétele változatlan marad, csupán a vizes fázis mennyisége növekszik, a fenolosé csökken. Ha a víztartalmat annyira megnöveljük, hogy a teljes rendszer 90%-nál több vizet tartalmazzon, akkor a fenolos fázis eltűnik - a rendszer 10%-nál kevesebb fenolt tartalmazó vizes oldatból áll. Ugyancsak egyfázisú, homogén rendszerhez jutunk, ha a fenol tartalmat 72% fölé emeljük.

A fenol és a víz tehát csak korlátozottan elegyedik egymással, s szobahőmérsékleten a 10%-nál több, de 72%-nál kevesebb fenolt tartalmazó vizes rendszerben két nem elegyedő folyadékfázis van egymással egyensúlyban: a fenollal telített vizes oldat és a vízzel telített fenolos oldat. Az egyensúlyban levő két folyadékfázis összetétele az oldhatósági határok között (10-72%) független az egész rendszer összetételétől. Az csak a két fázis relatív mennyiségét szabja meg.

A legtöbb korlátozottan elegyedő folyadékpár kölcsönös oldhatósága növekszik a hőmérséklet emelésével, s az ún. *felső kritikus elegyedési hőmérsékleten* egyenlővé válik. A fenol - víz rendszerben 68,8 °C-on. Ezen hőmérséklet felett a folyadékpár minden arányban elegyedik egymással (13. ábra).



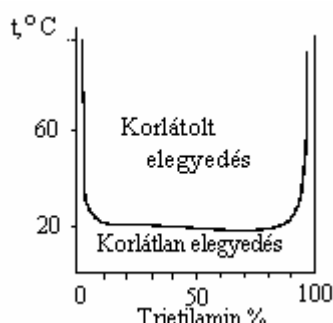
13. ábra A fenol-víz folyadékpár kölcsönös oldhatóságának változása a hőmérséklettel

Sok esetben nem érhető el a felső kritikus elegyedési hőmérséklet, mert a folyadék már alacsonyabb hőmérsékleten felforr.

Vannak olyan folyadékpárok is, amelyek kölcsönös oldhatósága a hőmérséklet emelésével csökken. Az ilyen rendszerben (pl. trietil-amin - víz) az *alsó kritikus elegyedési hőmérséklet* alatt válik korlátlaná az oldhatóság (14. ábra). Az ilyen folyadékpárok alacsony

hőmérsékleten valamilyen laza vegyületet alkotnak egymással, amely magasabb hőmérsékleten elbomlik.

Kivételesen előfordul az is, hogy közepes hőmérsékleten korlátozott az oldhatóság, de alacsony és magas hőmérsékleten egyaránt korlátlaná válik az elegyedésük. Pl. víz - nikotin rendszer.



14. ábra A trietil-amin - víz folyadékpár kölcsönös oldhatósága a hőmérséklet függvényében

4.1.2.3. Szilárd anyagok oldódása vízben

A szilárd anyagok oldódása vízben sok szempontból hasonló a szublimációhoz. A különbség az, hogy amíg a szublimáció során csupán a termikus mozgás energiája következtében jutnak a kristályrácsból a részecskék a gőztérbe, addig az oldódásnál a hőmozgáshoz hozzájárul az oldandó anyag és a vízmolekulák közötti kölcsönhatás is.

E kölcsönhatás nem szükségképpen szoros értelemben vett kémiai reakció, hanem fizikai jellegű is lehet. Pl. NaCl oldásakor a vízmolekulák a Na⁺ és a Cl⁻-ionokra hatnak. A víz dipólusmolekulái a NaCl-kristály felületén levő ionok körül úgy helyezkednek el, hogy ellentétes töltésű pólusukkal fordulnak az ion felé, s ezáltal az oldat felé irányuló vonzást gyakorolnak az ionokra, nagymértékben elősegítve azok oldatba menetelét. Az oldatban pedig *hidratálódnak*: a vízmolekulák körülveszik, beburkolják őket.

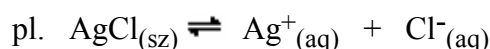
A szilárd testek oldhatósága csaknem mindig korlátozott. Az oldhatóság mértéke adott hőmérsékleten nagy mértékben függ az oldott anyag és az oldószer minőségétől és nagyon különböző. Jellemzésére gyakran használjuk a jól, illetve gyengén oldható, vagy az oldhatatlan kifejezéseket. Néhány könnyen oldódó szilárd anyag 20 °C-on telített oldatának koncentrációját a IX. táblázatban tüntettük fel.

IX. táblázat Néhány jól oldódó szilárd anyag telített vizes oldatának koncentrációja 20 °C-on

anyagok	telítési koncentráció		anyagok	telítési koncentráció	
	g/100 g víz	mol/kg víz		g/100 g víz	mol/kg víz
NaCl	36,0	6,15	KCl	34,0	4,56
NaNO ₃	88,0	10,35	KNO ₃	31,6	3,13
Na ₂ CO ₃	21,5	2,03	K ₂ SO ₄	11,1	0,64
NaHCO ₃	9,6	1,14	NH ₄ NO ₃	19,2	2,40
Na ₂ SO ₄	44,0	3,10	(NH ₄) ₂ SO ₄	75,4	5,71
MgCl ₂	54,5	5,72	NH ₄ Cl	37,2	6,95
MgSO ₄	35,5	2,95			
CaCl ₂	74,5	6,71			

A nagyon kis mértékben oldható szilárd anyagok oldódási viszonyainak jellemzésére az un. *oldhatósági szorzatot* szokták használni.

Ez tulajdonképpen az oldódási folyamatra



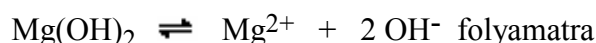
felírt egyensúlyi állandóból

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

származtatható. Az oldhatósági szorzat az oldott anyag ionjainak moláris koncentrációjával kifejezett állandó:

$$L = K [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

Ha az oldott kationok és anionok száma nem egyenlő, az oldhatósági szorzat kifejezése pl. az alábbi módon változik:



$$L = [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2.$$

A X. táblázatban néhány rosszul oldódó anyag oldhatósági szorzat értékét gyűjtöttük össze.

X. táblázat Oldhatósági szorzatok 25 °C-on

Al(OH) ₃	2 · 10 ⁻³³	CaCO ₃	1 · 10 ⁻⁸	Mn(OH) ₂	4 · 10 ⁻¹⁴
AgCl	1 · 10 ⁻¹⁰	CoS	3 · 10 ⁻²⁶	MnS	2,5 · 10 ⁻¹⁰
Ag ₂ CrO ₄	9 · 10 ⁻¹²	CuI	5 · 10 ⁻¹²	Ni(OH) ₂	4 · 10 ⁻¹⁴
AgBr	5 · 10 ⁻¹³	Cu(OH) ₂	1 · 10 ⁻¹⁹	NiS	2 · 10 ⁻²¹
AgI	1,5 · 10 ⁻¹⁶	CuS	8,5 · 10 ⁻³⁶	PbF ₂	3,6 · 10 ⁻⁸
Ag ₂ S	1,6 · 10 ⁻⁴⁹	Fe(OH) ₃	1,1 · 10 ⁻³⁶	PbCl ₂	1,7 · 10 ⁻⁴
BaF ₂	1,7 · 10 ⁻⁶	Fe(OH) ₂	1,6 · 10 ⁻¹⁴	PbI ₂	1,4 · 10 ⁻⁸
BaCrO ₄	2,4 · 10 ⁻¹⁰	Hg ₂ Cl ₂	2 · 10 ⁻¹⁸	PbSO ₄	2 · 10 ⁻⁸
BaSO ₄	1 · 10 ⁻¹⁰	Hg ₂ I ₂	1,2 · 10 ⁻²⁸	PbCO ₃	3,3 · 10 ⁻¹⁴
BaCO ₃	5 · 10 ⁻⁹	MgF ₂	6,5 · 10 ⁻⁹	SrSO ₄	2,8 · 10 ⁻⁷
CaF ₂	3,4 · 10 ⁻¹¹	Mg(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻¹¹	Zn(OH) ₂	1,8 · 10 ⁻¹⁴
CaSO ₄	2 · 10 ⁻⁴	MgCO ₃	2,6 · 10 ⁻⁵	ZnS	1,2 · 10 ⁻²²

Az oldódás folyamata hasonló lévén a párolgáshoz, az oldhatóságra is érvényes mindaz, amit a gőznyomásra megállapítottunk. A különbség az, hogy a párolgás mindig hő felvétellel járó folyamat, az oldódás viszont egyes anyagoknál hő felvétellel, másoknál pedig hő leadással történik. Ez a solvatacióra, illetve hidratációra vezethető vissza. Előfordulhat ugyanis az, hogy a hidratáció alkalmával több energia szabadul fel, mint amekkora a kristályrács szétbontásához szükséges. Az oldódási folyamatot tehát az *oldáshő*, illetve a *moláris oldáshő* (= 1 g, illetve 1 mol anyag feloldásakor állandó hőmérsékleten a környezetből felvett energia) jellemzi.

Az oldhatóságnak a hőmérséklettel való változását az oldáshő alapján becsülhetjük meg. A telített oldat koncentrációjára felírható a párolgási folyamatoknál megismert, a gőztenióra érvényes *Clapeyron-Clausius* egyenlet analógja:

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{old}}}{R T^2},$$

illetve véges hőmérséklet tartományra:

$$\lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{\Delta H_{\text{old}}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{\text{old}}}{2,303 R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

ahol c_1 a T_1 abszolút hőmérsékleten
 c_2 pedig a T_2 hőmérsékleten mért oldhatóság.

Ha az oldáshő pozitív, vagyis a rendszer oldódáskor a környezetből hőt vesz fel - az oldódás lehűlés közben következik be - akkor az oldhatóság nő a hőmérséklet emelkedésével, éspedig annál rohamosabban, minél nagyobb az oldáshő. Ha viszont az oldáshő negatív, vagyis oldódáskor hő szabadul fel - az oldódás felmelegedés közben megy végbe - akkor csökken az oldhatóság a hőmérséklet emelkedésével. A legtöbb anyag vízben való oldhatósága nő a hőmérséklettel, de vannak, amelyeké csökken (XI. táblázat).

XI. táblázat Szilárd anyagok oldhatóságának változása a hőmérséklet függvényében (g/100 g víz)

	0	10	20	30	40	50	60	70	80	°C
NaNO ₃	73	80	88	96	104	114	124		148	
Na ₂ CO ₃	7	12,5	21,5	38,8						
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O				50,5	48,5		46,4		45,8	
NaCl	35,7	35,8	36,0	36,3	36,6	37,0	37,3	37,8	38,4	
NaHCO ₃	6,9	8,1	9,6	11,1	12,7	14,5	16,4			
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O		9,0	19,4	40,8						
Na ₂ SO ₄					48,8	46,7	45,3		43,7	
KCl	27,6	31,0	34,0	37,0	40,0	42,6	45,5	48,3	51,1	
KNO ₃	13,3	20,9	31,6	45,8	63,9	85,5	110,0	138	169	
K ₂ SO ₄	7,3	9,2	11,1	13,0	14,8	16,5	18,2	19,8	21,4	
NH ₄ NO ₃	18,3		192	248,8	297	344	421	499	580	
(NH ₄) ₂ SO ₄	70,6	73,0	75,4	78,0	81,0		88,0		95,3	
NH ₄ Cl	29,4	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2	60,2	65,6	
MgCl ₂	52,8	53,5	54,5		57,5		61,0		66,0	
MgSO ₄ ·6H ₂ O		42,2	44,5	45,3		50,4	53,5	59,5	64,2	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	59,5	65,0	74,5	102						
Ca(OH) ₂	0,185	0,176	0,165	0,153	0,141	0,128	0,116	0,106	0,094	

Az oldhatóságnak a nyomással bekövetkező változását illetően az oldódással kapcsolatos ΔV térfogat változás irányadó, a

$$\frac{d \ln c}{dp} = - \frac{\Delta V}{RT}$$

összefüggésnek megfelelően. A térfogat változás szilárd anyagok és folyadékok oldódásánál általában igen kicsi, ennek folytán kondenzált rendszerek oldhatósági viszonyai csak igen nagy nyomások hatására változnak észrevehetően.

Az oldhatóság adott oldószerben és állandó hőmérsékleten nem függ attól, hogy mekkora mennyiségű, vagy milyen felületű szilárd test van a telített oldattal egyensúlyban. Ezek a körülmények csak az oldódás sebességét befolyásolják, a végső oldhatósági egyensúlyt azonban nem. Az *oldódás sebességéről* általában a következőket állapíthatjuk meg: a szilárd anyagok oldódása a tapasztalat szerint gyors folyamat, vagyis a szilárd test felületével közvetlenül érintkező oldószer réteg *pillanatszerűen* telítődik. Ezzel az oldódás tulajdonképpen meg is szűnik, s csak akkor folytatódik tovább, ha a telített oldatrétegből az oldott anyag a még telítetlen oldat belseje felé diffundál.

Az oldódás sebessége tehát attól függ, hogy az oldott anyag a szilárd test felületén lévő, és gyakorlatilag állandóan telítettnek tekinthető határ rétegből milyen gyorsan diffundál az oldat belsejébe. Érthető tehát, hogy keveréssel az oldódás sebességét mindig növelhetjük. Fokozhatjuk még az oldódás sebességét, ha az oldandó anyag felületét elporítással növeljük.

Szilárd anyag oldódásakor - amikor az oldhatóság növekszik a hőmérséklet emelésével - egyes esetekben előállítható a *túltelített oldat* is, amelyik az oldott anyagot nagyobb koncentrációban tartalmazza, mint amekkora az illető anyag telített oldatának koncentrációja ugyanazon a hőmérsékleten. Ez olyankor jön létre, ha magasabb hőmérsékleten készítünk majdnem telített oldatot és óvatos hűtésével csökkentjük a hőmérsékletet. Lehűlés közben nem mindig indul el a kristályosodás amikor átléptük a telítési koncentrációhoz tartozó hőmérsékletet, mert ehhez kristálygóc szükséges, ami lehetővé teszi a kristályrács kialakulását. Túltelített oldat akkor létezhet tehát, ha nincs jelen kristályosodási mag.

4.1.3. *Vizes oldatok sajátosságai*

A vizes oldatok képződésekor a tiszta összetevők (víz és oldott anyag) sajátosságai közül egyesek változatlanul maradnak, az oldatban is érvényesülnek; mások megváltoznak, az oldott anyag jelenléte lényegesen befolyásolja az oldószer egyes tulajdonságait. A befolyás mértéke függ az oldott anyag és az oldószer molekuláinak relatív számától, valamint a különböző részecskék között ható intermolekuláris erők nagyságától.

Az oldatok *ideális* viselkedésének feltétele, hogy az elegyedő anyagok molekulái közötti kölcsönhatás ne különbözzék számottevően az egyes komponensek azonos molekulái közötti kölcsönhatástól. Ekkor a tiszta komponensek azonos halmazállapotúak, és az elegyedés nem jár energiaváltozással.

Ezzel szemben a legtöbb oldat, illetve elegy *reális* viselkedésű, vagyis a sajátosságok kisebb-nagyobb mértékben eltérnek az ideális rendszerekétől. A reális viselkedés számos különleges megnyilvánulását tapasztalhatjuk a vizes oldatok, illetve elegyek estén, aminek az oka, hogy az oldószer és az oldott anyag részecskéi közötti kölcsönhatás lényegesen eltér a vízmolekulák között, és az oldott anyag részecskéi között ható vonzóerőtől.

Híg oldatokban az oldószer molekulái olyan fölöslegben vannak jelen, hogy az oldott anyag részecskéi nem gyakorolnak számottevő kölcsönhatást egymásra, és vannak olyan oldószer-molekulák, amelyekig nem ér el az oldott anyag solvatációs (hidratációs) hatása. Ebben a vonatkozásban nagyjából azok az oldatok tekinthetők hígaknak, amelyekben legalább 100 oldószer-molekula jut 1 oldott molekulára, vagyis amelyekben az oldott anyag móltörtje mintegy $x = 0,01$ -nél kisebb.

Híg oldatokban az *oldószer* viselkedése mindig *ideális*, függetlenül attól, hogy az oldott anyag kölcsönhatásba lép-e az oldószer-molekulákkal, vagy sem. A híg vizes oldatokban az oldott anyag körül zavartalanul kialakulhat a hidrátburok, s ezen felül bőven maradnak a hidratációban részt nem vevő, "szabad" vízmolekulák. További hígítás csak ezen szabad oldószer-molekuláknak a számát növeli, anélkül, hogy az oldott anyag állapotát

megváltoztatná. Ennélfogva a híg oldatok további hígítása nem jár energia változással: az oldószer vonatkozásában tehát az oldat ideális sajátságú.

4.1.3.1. Az oldott anyagok hatása a víz szerkezetére

A vízben oldott anyagok többé-kevésbé megváltoztatják a cseppfolyós víz szerkezetét. A változás attól függ, hogy milyen a kölcsönhatás az oldott anyag és a víz molekulái között, és mennyire illeszkedhetnek be az oldott molekulák a folyadékszerkezet üregeibe, illetve a vízmolekulák helyébe. Ezutóbbi a vízmolekulákkal való kölcsönhatáson kívül főleg az oldott molekulák mérete szabja meg.

Ha az oldott anyag molekulái a környező oldószer-molekulák elrendeződését és kapcsolódását nem zavarják meg számottevően, akkor viszonylag egyszerűek a viszonyok. Ellenkező esetben jelentősen megváltozik a víz-szerkezet, ami közvetlenül mérhető sajátságok változását vonja maga után. E vonatkozásban jelentős különbség van a semleges (szabad elektromos töltés nélküli) molekulák és a pozitív, illetve negatív töltésű ionok között.

A vízben csak igen kevésbé oldódó, nempoláris molekulájú gázok is kölcsönhatásba lépnek a vízzel, módosítják szerkezetét és megfelelő körülmények között szilárd kristályként - un. *gázhidrátként* - kiválnak.

A gázhidrátok stabilis állapotukban mindig két- vagy több-komponensű *klatrát vegyületek*, amelyekben a víz molekulái relatíve nagy üregeket tartalmazó un. "gazda" (host) rács szerkezetet képeznek és ezeket az üregeket foglalják el a többi komponens - egyedi gázok, vagy gázkeverékek - "vendég" (guest) molekulái.

Az üregeket kitöltő gázkomponensek nem kötődnek közvetlenül a vázszerkezet vízmolekuláihoz, helyüket azonban geometriai okok miatt nem tudják elhagyni a hidrogénhid kötésekkel összekapcsolódott vízmolekula vázszerkezet összeomlása nélkül. A szilárd aggregátumot így módon akár + 15 °C-ig is stabilizálhatják (0,1 MPa nyomáson).

A klatrát képződésének elsőrendű kritériuma, hogy biztosított legyen a vízmolekulák rácsképzésre való törekvése, illetve a vendég molekulák mérete és alakja alkalmas legyen a vízmolekularács üregeibe való belépésre. A szerkezet létrejöttéhez még az is szükséges, hogy a vendég species és a vízmolekula között ne lépjen fel kémiai reakció (pl. hidrolízis - HCl), valamint a hidrátképző nem tartalmazhat olyan hidrogénatomot, amely újabb hidrogénhid kötést hoz létre (pl. NH₃, CH₃OH).

A gyakorlatban leginkább előforduló gázhidrátok hidrofób gázok, vagy folyadékok beépülésével jönnek létre a gázmolekula méretétől függően 46, vagy 136 vízmolekulából álló gazdarács szerkezet kialakulásával. (XII. táblázat).

XII. táblázat A gázhidrátok kialakulásának körülményei

beépülő gázok összetétele	kristályos gázhidrát típusa	kialakuló üregek és mérete (nm)	betöltöttsége
Ar, Kr, Xe	8 M · 46 H ₂ O	2 pentagondodekaéder	0,58
N ₂ , O ₂		és	teljes
CH ₄ , PH ₃ , H ₂ S		6 tetrakaidekaéder	0,66
Cl ₂ , Br ₂	6 M · 46 H ₂ O	2 pentagondodekaéder	0,58
C ₂ H ₆		és	csak a hat tetrakaidekaéder
CO ₂ , SO ₂		6 tetrakaidekaéder	0,66
CH ₃ CH ₂ CH ₃ (CH ₃) ₂ CH, CFCl ₃	8 M · 136 H ₂ O	16 pentagondodekaéder	0,58
		és	csak a nyolc hexakaidekaéder

Az anyagi rendszerek eme sajátos csoportja kevésbé ismert, de mind elméleti, mind gyakorlati szempontból érdekes és jelentős vegyülettípus. Felfedezésük DAVY (1810) nevéhez fűződik.

Az 1940-es évektől vizsgálatoknak az adott lendületet, hogy a földgáz vezetékek hideg időben gyakorta eldugultak az üzemi körülmények között keletkező szilárd, kristályos gázhidrát kiválása miatt. Ma már gazdaságos tengervíz sótalanítási eljárások is alapulnak gázhidrát képződésén, és nem elhanyagolható a freonok ilyen jellegű viselkedésének tanulmányozása sem. Egyes tiszta gázok hidrátjai megtalálhatók a bolygók közötti térben és az üstökösök fejében is, fontos szerepet játszanak naprendszerünk kémiájában.

Az oldott anyagok vízszerkezetre gyakorolt hatását gyakran a *szerkezetépítő* és *szerkezetromboló* fogalommal jellemzik, aszerint, hogy a bevitt komponens a hidrogénhidakat erősíti, vagy gyengíti.

Az oldott ionok által előidézett változások a víz szerkezetében nem választhatók el azok hidratációjától. Az ionok szerkezetet bontó, vagy erősítő hatása elsősorban az ion méretétől és töltésétől függ.

A viszonylag kicsi ionok (pl. Li⁺, Na⁺, H₃O⁺, F⁻, OH⁻), valamint a többértékű ionok (pl. Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺, Al³⁺) hatására a víznél nagyobb viszkozitású oldat keletkezik, amiből arra lehet következtetni, hogy ezek eredő hatása a víz szerkezetének tovább építése, megerősítése.

A kis ionokkal ellentétben a nagyméretű, egyszeres töltésű ionok (pl. K⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, BrO₃⁻) kis koncentrációban az előbbiekkal ellentétes módon, csökkentik a víz viszkozitását, vagyis bontják a víz szerkezetét.

Az ionok egyrészt térfogatuk által deformálják a vízmolekulák rácsszerű elrendeződését. Ez a hatás - amely az anionok esetében dominál - elsősorban az ion méretétől függ. Azok az ionok, amelyeknek a kristályrácsban mért rádiusza nem nagyobb 130 pm-nél, elhelyezkedhetnek a víz szerkezeti üregeiben anélkül, hogy számottevően megváltoztatnák az üreg méreteit. A nagyobb méretű ionok ellenben pusztán geometriai okokból is deformálják ezeket. Minél nagyobb az ion, annál nagyobb ez a szterikus deformáló hatás, és annál nagyobb körzetben változtatja meg, illetve bontja fel az ion a vízmolekulák közötti hidrogénhid kötéseket.

A térfogattól származó hatáson túlmenően az ionok elektromos erőtere is deformálja a rácsszerkezetet, és megváltoztatja a töltéseloszlást. A vízben oldott ionok elektromos tere a víz dipólusmolekuláit bizonyos mértékig megköti, orientálja, megbontja a jégszerű szerkezetű körzeteket, ellentétben a semleges molekulák hatásával, amely által a víz eredeti szerkezete stabilizálódik. Az ionok elektromos tere megzavarja a vízmolekulák tetraéderez elrendeződését, és ettől többé-kevésbé eltérő rendet alakít ki, mivel az ion - víz kölcsönhatás lényegesen különbözik a víz - víz kölcsönhatástól.

Az ionok legkedvezőbben úgy illeszkedhetnek a víz szerkezetébe, ha a vízmolekula rajok tetraédereinek középpontját foglalják el. Így az ionnak négy vízmolekula a közvetlen szomszédja, amelyeknek oxigén-atomjai vannak a tetraéder csúcspontjain. Az ion-dipólus kölcsönhatás folytán bizonyos mértékű deformáció még akkor is bekövetkezik, ha az ionméret geometriailag nem torzítja a szerkezetet, mivel mind a négy vízmolekula a középpont felé polarizálódik.

Jól illeszkedik pl. a víz szerkezetébe az ugyancsak tetraéder alakú ammónium-ion, amely a vízhez talán a leghasonlóbb, mert tömege, móltérfogata, atomjai közötti távolságok, valamint kötésszögei is nagyon hasonlóak a vízéhez.

Az ionok tehát részben a váz üregeiben, részben a vázba beépülve helyezkednek el. E kétféle beépülési mód különböző mértékben befolyásolja az oldat térfogatát.

A vízmolekuláétól nem nagyon különböző méretű ionok (K^+ , Ba^{2+} , F^-) a szerkezeti váz számottevő deformációja nélkül helyezkedhetnek el az üregekben.

Ezzel szemben a tetraéderez szerkezetű anionok (pl. ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-}), illetve komplex ionok - pl. $[Al(OH)_4]^-$ - már a vázszerkezetbe épülnek be.

A vázban egy, két, vagy három vízmolekulát helyettesíthetnek, és az üregeket is kitöltik a síkháromszög alakú ionok (NO_3^- , CO_3^{2-}), a csúcsukkal érintkező két tetraéder alakú ionok (pl. $Cr_2O_7^{2-}$), vagy az oktaéder alakú komplex ionok - pl. $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.

Az átmeneti fémek ionjainak oldataiban ezen túlmenően az ionok donor-akceptor kötést létesíthetnek a vízzel, aminek következtében az ion közelében lényegesen deformálódik a víz szerkezete. Ilyen oldatokban a vízmolekulák kapcsolata az ionokkal olyan erős, hogy határozott összetételű komplex ionok keletkezhetnek, pl. $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. Ezekben a komplexekben az ion és a hozzá szorosan kapcsolódó vízmolekulák többnyire együtt mozognak, de a hidratáció folytán megkötött vízmolekulák előbb-utóbb kicserélődnek a távolabbi vízmolekulákkal. Ennek sebessége igen különböző lehet. Pl. a $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ komplex ionban a vízmolekulák átlagos tartózkodásának a félideje mintegy 40 óra, a $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ ionban pedig 24 óra. Számos más ion körül azonban sokkal rövidebb a vízmolekulák átlagos tartózkodási ideje.

Azokban a makroszkópikus jelenségekben, amelyeket az oldott anyagok a vízben előidéznek, az eddig tárgyalt - az oldott anyag és a vízmolekulák közvetlen kapcsolatára irányuló - *primer hidratáció* jelenségén kívül nagy szerepe van az oldott anyaggal közvetlenül nem érintkező vízrétegek szerkezetében bekövetkező módosulásnak is. Ez a *szekunder hidratáció*nak nevezett hatás még összetettebb és bonyolultabb.

Az oldószerként jelenlévő vízben a rácyszerűen többé-kevésbé rendezett körzeteken kívül feltehetően monomer molekulák is jelen vannak, sőt esetleg különféleképpen rendezett körzetek is létezhetnek egyidejűen egymás mellett. A víz e különféle állapotai a körülményektől függő, dinamikus egyensúlyban vannak egymással, s ezt az egyensúlyt az oldott anyag megváltoztatja.

Ahhoz tehát, hogy a víz szerkezetének az oldott anyagok általi megváltoztatása egyértelműen leírható legyen szükséges lenne egyrészt a tiszta víz szerkezetének ismerete. Másrészt az oldott anyagoknak a tőlük távolabbi vízrétegekre kifejtett hatását is ismerni kellene, mivel az oldat szerkezetileg nem egységes közeg.

4.1.3.2. A vizes oldatok térfogat változása

Ideális rendszerekben az elegy térfogatát az alkotó komponensek *fajtérfogatából* (= 1 g anyag térfogata, azaz a sűrűség reciproka) az *elegyszabály* szerint számíthatjuk ki. Pl. ha 100 g *biner* (azaz kétkomponensű) elegyet az egyik komponens b_1 tömegszázaléknyi, a másik komponens $b_2 = 100 - b_1$ tömegszázaléknyi mennyiségéből állítottuk elő, és az összetevők fajtérfogata v_1 , illetve v_2 , az elegy fajtérfogata pedig v , akkor az elegy térfogata:

$$100 v = b_1 v_1 + b_2 v_2 = b_1 v_1 + (100 - b_1) v_2$$

Ehhez hasonlóan valamely ideális kétkomponensű elegy *móltérfogata* lineárisan változik a móltörttel a két összetevő móltérfogata között:

$$V = x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 = (1 - x_2) V_1^0 + x_2 V_2^0$$

vagyis

$$V = V_1^0 + x_2 (V_2^0 - V_1^0)$$

ahol x_1 és V_1^0 az egyik komponens móltörtje és móltérfogata
 x_2 és V_2^0 pedig a másiké tiszta állapotban.

A legtöbb elegy térfogata azonban ettől eltérő, kisebb, vagy nagyobb az elegyszabály alapján számítottnál, azaz *kontrakció* vagy *dilatáció* áll elő.

A vizes elegyek jellemzően reális viselkedése folytán pl. az etilalkohol és víz elegyének térfogatváltozása jelentősen eltér a lineáristól. Pl. 50 g etanol és 50 g víz elegyének térfogata 20°C-on 4,0 cm³-rel kisebb az elegyszabály alapján számított értéknél.

Hasonlóképpen a szilárd anyagok vízben való oldódása is kisebb-nagyobb kontrakcióval jár.

4.1.3.3. Oldott anyagok hatása a víz gőznyomására - Raoult törvény

Az oldatok, elegyek szintén párolognak, hasonlóan a tiszta komponensekhez. Zárt edényben az oldat fölött telítődik a gáztér az elegy gőzével, s az *elegy gőznyomása* a hőmérsékleten kívül az összetételtől is függ. Az elegy gőznyomása az egyes komponensek által szolgáltatott részekből, a *parciális nyomásokból* a *Dalton-törvény* szerint additíve tevődik össze:

$$P = p_1 + p_2 + \dots, \quad \text{illetve } p_i = x_i' P$$

a parciális nyomások (p_i) a gőz összetételével (x_i' a komponens gőzbeli móltörtje) arányos részei az összes gőznyomásnak (P).

Gőznyomás egyensúly akkor jön létre, ha a folyadékból időegység alatt elpárolgó és a gőzből a folyadékba kondenzálódó molekulák száma azonos. Elegyképződéskor azonban a komponensek felhígulnak, vagyis az elegy térfogategységében az egyes összetevőkből kevesebb molekula van, mint tiszta, elegyítetlen állapotban. Következésképpen a hőmozgás folytán kevesebb molekula jut időegység alatt a folyadék felszínére és párolog el onnan. Egyensúlykor a gőztérből is kevesebb molekulának kell kondenzálnia, ami a telített gőz kisebb parciális nyomásának felel meg.

Ideális oldatokban az egyes illékony komponensek parciális gőznyomása (p_1, p_2, \dots) olyan arányban csökken az elegyítetlen állapotban észlelhető (p_1^0, p_2^0, \dots) gőznyomáshoz képest, amilyen arányban csökken az idegen molekulákkal való keveredése folytán a kérdéses összetevő móltörtje az elegyben.

Két komponensből álló elegy esetén, ha a móltörtek x_1 , illetve x_2 , akkor az egyes összetevők parciális gőznyomása az elegy felett:

$$p_1 = x_1 p_1^0, \quad \text{illetve } p_2 = x_2 p_2^0$$

Ez az un. *általános Raoult-féle törvény*.

Igen egyszerűen számítható ki a híg oldatok gőznyomása akkor, ha az oldott anyag nem illékony, az oldat gőze tehát csupán az oldószer gőzéből áll. Ebben az esetben az oldat gőznyomása (P) mindig kisebb, mint a tiszta oldószeré (p^0) ugyanazon a hőmérsékleten.

Az *általános Raoult-törvény* a fentiek értelmében híg oldatokban az *oldószerre* mindig érvényes. Ha tehát az oldószer móltörtje az oldatban x_0 , akkor

$$P = x_0 p^0$$

Az oldatok összetételét azonban általában nem az oldószer móltörtjével, hanem az oldott anyaggal (x) szokás kifejezni:

$$x_0 = 1 - x, \text{ tehát } P = (1 - x) p^0 = p^0 - x p^0$$

Ha figyelembe vesszük, hogy $x = \frac{n}{n_0 + n} \approx \frac{n}{n_0}$, mivel híg oldatokban n (oldott anyag) elhanyagolhatóan kicsi n_0 (oldószer) mellett, és a Raoult-törvényből

$$a \ x = \frac{p^0 - P}{p^0} = \frac{\Delta p}{p^0}, \text{ azaz } \frac{\Delta p}{p^0} = \frac{n}{n_0} \text{ összefüggést kapjuk, amely a}$$

híg vizes oldatok elméletében alapvető fontosságú.

Ennek értelmében a relatív gőznyomás-csökkenés egyenlő az oldott anyag és az oldószer mólszámának arányával, függetlenül az oldott anyag és az oldószer minőségétől.

A Raoult-törvény alapján a gőznyomás csökkenés ismeretében az oldott anyag (M) móltömege is kifejezhető:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{GM_0}{G_0 M}, \text{ illetve } M = \frac{M_0 G}{G_0} \frac{p^0}{\Delta p}$$

Ha egy kétkomponensű ideális oldat mindkét komponense illékony, az elegy gőznyomása a két összetevő gőznyomásának összege:

$$P = p_1 + p_2 = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0 = x_1 p_1^0 + (1 - x_1) p_2^0$$

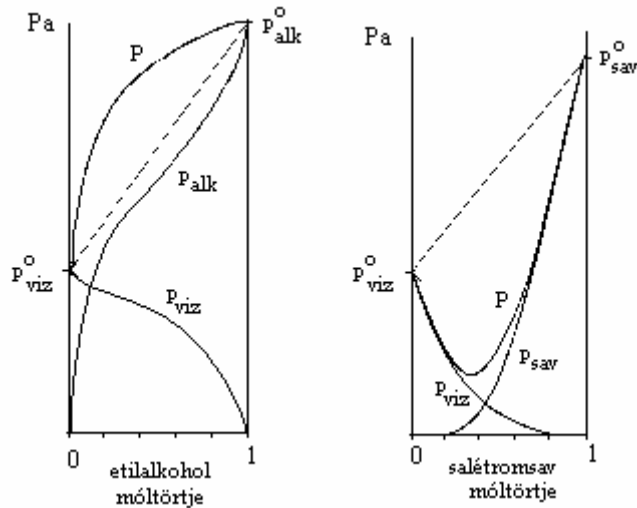
$$P = p_2^0 + x_1 (p_1^0 - p_2^0),$$

vagyis az elegy gőznyomása lineárisan változik a folyadék összetételével. Az un. *likvidusz görbe*, amely megmutatja, hogyan függ a folyadékelegy összes gőznyomása a folyadék összetételétől - *e g y e n e s*.

A valóságban a szigorúan ideális elegyek inkább a kivételek közé tartoznak, ezért a gyakorlatban a Raoult-törvénytől többnyire kisebb-nagyobb eltéréseket észlelünk. Ez az elegyet alkotó részecskék közötti kölcsönhatásra vezethető vissza.

Ha a kölcsönhatás olyan, hogy a két komponens molekulái között az elegyben gyengébb a vonzás, mint az egyes összetevők azonos részecskéi között külön-külön, akkor ez megkönnyíti a molekulák kilépését a gőztérbe - a tiszta állapothoz képest: a parciális gőznyomás nagyobb a Raoult-törvényből számított értéknél. Az elegy gőznyomása ekkor nem lineárisan változik az összetétellel, sőt esetleg maximuma van. Ilyen eltérést tapasztalunk az etilalkohol-víz elegy esetében. (15. ábra)

Ha viszont a kémiaailag különböző részecskék között a vonzás erősebb, mint az azonos molekulák közötti, akkor ez az összetevőknek az elegyből való elpárolgását megnehezíti. Ekkor a parciális gőznyomás kisebb, mint a Raoult-törvényből számított, és az elegy összes gőznyomásának esetleg minimuma van. Ilyen sajátságokat mutat a salétromsav-víz elegye. (15. ábra)



15. ábra Az etilalkohol-víz és a salétromsav-víz elegyek gőznyomása 25 °C-on az összetétel függvényében

Azok az elegyek, amelyek gőznyomása pozitív irányban tér el a linearitástól, komponenseikből többnyire hőelnyeléssel képződnek. Az elnyelt hővel csökken a folyadék elpárolgásához szükséges hő, ami megkönnyíti az elpárolgást, és növeli a komponensek gőznyomását.

Az ideális viselkedéstől való eltérés okai között a legfontosabb a folyadékmolekulák, illetve molekulacsoportok átlagos nagyságának megváltozása az elegyképződés következtében. Ezt előidézheti a tiszta folyadékban képződött asszociátumok felbomlása a másik komponens hatására, de bekövetkezhet az ellentétes folyamat is, a két komponens molekuláinak egyesülése nagyobb komplexumokká.

Az asszociáció fokának csökkenése az elegy képződésekor hőelnyeléssel és az elpárolgás megkönnyítésével jár. Az asszociátumok képződése viszont az ellentétes következményeket vonja maga után. Az azonos molekulák közötti asszociáció fokának csökkenése, és a különböző részecskék közötti komplexumok keletkezése egyidejűen is bekövetkezhet, ami által e két ellentétes folyamat hatása részben, vagy egészen kompenzálhatja egymást.

Ezen asszociációs folyamatok mellett a molekulák közötti közös vonzás is hozzájárulhat az ideális viselkedéstől való eltéréshez. Ha az elegy komponensei kémiaiilag hasonlóak egymáshoz, akkor az elegyben a különböző molekulák közötti vonzás nem tér el lényegesen a tiszta komponensek azonos molekulái közötti vonzástól. Ilyen esetben az elegy sajátságai az elegyszabálynak megfelelően, lineárisan változnak az elegy összetételével (a likvidusz görbe egyenes).

Ha viszont az összetevők kémiaiilag lényegesen különböznek egymástól, akkor az egyes komponensek molekulái lényegesen eltérő erőhatásoknak vannak kitéve az elegyben, mint a tiszta komponensekben, ami a lineáristól pozitív, vagy negatív irányú eltérésekre vezethet (a likvidusz görbének maximuma, vagy minimuma van).

Az elegyek gőzének összetétele ideális viselkedés esetén mindig eltér a vele egyensúlyban levő folyadék összetételétől. E szabály alól csak azok az elegyek kivételek, amelyek komponenseinek tiszta állapotban azonos a gőznyomása (vagyis $p_1^0 = p_2^0$).

Ideális kétkomponensű elegyek folyékony és vele egyensúlyban levő gőzfázisának összetétele közötti összefüggés felderítésére induljunk ki abból, hogy ha az egyik komponens móltörtje a P nyomású gőzben x_1' , akkor a Dalton törvény értelmében:

$$p_1 = x_1' P, \text{ illetve } p_2 = (1-x_1') P$$

a Raoult-törvény szerint pedig a folyadékelegy összetételét és a tiszta komponensek p^0 gőznyomását felhasználva:

$$p_1 = x_1 p_1^0, \text{ illetve } p_2 = (1-x_1) p_2^0$$

Ily módon a parciális nyomások aránya

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{x_1'}{1-x_1'} = \frac{x_1}{1-x_1} \cdot \frac{p_1^0}{p_2^0} \text{ amiből } x_1 = \frac{x_1'}{x_1' + (1-x_1') \frac{p_1^0}{p_2^0}}$$

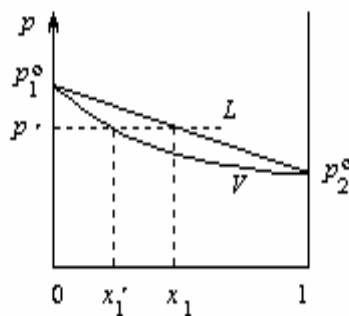
Vagyis ha az első komponens az illékonyabb (azaz $p_1^0 > p_2^0$), akkor $x_1 < x_1'$, vagyis a gőzben az illékonyabb komponensből viszonylag több van, mint a vele egyensúlyban levő folyadékban.

Általában a reális vizes elegyek gőzének összetétele is eltér a folyadékétól, de egyes elegyekben előfordul, hogy van egy olyan összetétel, amelynél a folyadék és a telített gőz azonos összetételű.

Az ideális viselkedésű elegyek összes gőznyomását a gőz móltörtjével és a tiszta komponensek gőznyomásával kifejezve ezen összefüggések alapján

$$P = \frac{p_1^0 \cdot p_2^0}{p_1^0 - x_1 (p_1^0 - p_2^0)} \text{ látható, hogy változása nem lineáris a gőz összetételével.}$$

Ez az ún. v a p o r g ö r b e. E görbék a desztilláció elméletében fontosak, mert ismeretük lehetővé teszi a desztilláló folyadék és a vele egyensúlyban levő gőz összetétele közötti összefüggés megállapítását. A likvidusz- és vaporgörbét azonos diagramban feltüntetve, meghatározható az adott hőmérsékleten a P összes gőznyomáshoz tartozó folyadék (x_1) és a vele egyensúlyban levő gőz (x_1') összetétele. (16. ábra)



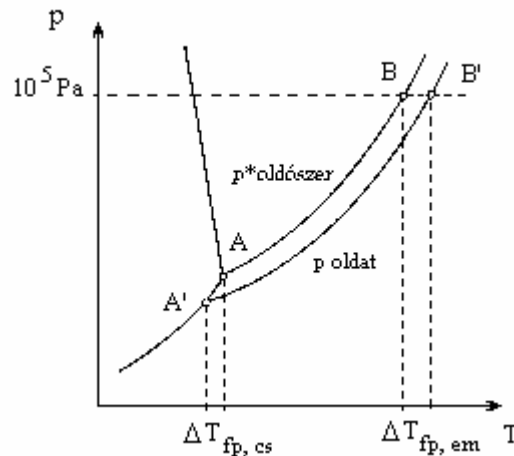
16. ábra Ideális folyadékelegyek gőznyomása, mint a folyadék és a gőz összetételének függvénye

4.1.3.4. Az oldott anyag hatása a vizes oldatok halmazállapot változásaira

A nem illékony oldott anyagot tartalmazó vizes oldat gőznyomása (P) csak az oldószer molekuláiból ered, így mindig alacsonyabb, mint a tiszta oldószeré ugyanazon a hőmérsékleten. Ezért azon a hőmérsékleten, amelyen a tiszta oldószer gőznyomása 0,1 MPa (vagyis a víz normál forráspontján), az oldat gőznyomása a Raoult-törvénynek megfelelően kisebb lesz. Az oldatot nagyobb hőmérsékletre kell melegíteni, hogy gőznyomása elérje a 0,1 MPa-t.

A nem illékony anyagot tartalmazó vizes oldat forráspontja bármely nyomáson magasabb lesz, mint a tiszta vízé (17. ábra)

$$T_{\text{fp oldószer}} < T_{\text{fn oldat}}, \text{ illetve } \Delta T_{\text{fn em}} = T_{\text{fn oldat}} - T_{\text{fp oldószer}}$$



17. ábra A fagyáspontcsökkenés és forráspontemelkedés létrejöttének értelmezése híg vizes oldatban

A gőznyomás görbe lefutásából az is megállapítható, hogy az oldat fagyáspontja is megváltozik a tiszta vízhez képest. Mivel az oldat gőznyomása kisebb, mint az ugyanolyan hőmérsékletű tiszta oldószeré, az oldat gőznyomása alacsonyabb hőmérsékleten válik a szilárd fázis gőznyomásával egyenlővé, vagyis az oldat alacsonyabb hőmérsékleten fagy meg, mint a tiszta víz.

$$T_{\text{op oldószer}} > T_{\text{op oldat}}, \text{ illetve } \Delta T_{\text{op cs}} = T_{\text{op oldószer}} - T_{\text{op oldat}}$$

Az oldat forráspontemelkedése, vagyis az a ΔT hőmérséklet változás, amely Δp gőznyomás változásnak felel meg, a *Clapeyron-Clausius* egyenlet alapján határozható meg.

$$\text{A } \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \text{ összefüggést kis véges változásokra alkalmazva } \frac{\Delta p}{p^o} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{LV}}{RT^2}, \text{ illetve az}$$

$$\text{oldott anyag móltörtjét bevezetve } (x = \frac{\Delta p}{p^o}) \quad \Delta T_{\text{eb}} = \frac{RT_{\text{fp}}^2}{\Delta H_{LV}} \cdot x = k_e \cdot x, \text{ ahol a } k_e \text{ együttható adott}$$

oldószerre konstans érték, és híg oldatokban a forráspont-emelkedés egyenesen arányos az oldott anyag koncentrációjával, de az arányossági tényező értéke csakis az oldószer anyagi minőségétől (annak forráspontjától és párolgáshőjétől) függ.

Ezzel analóg módon felírható a bekövetkező fagyáspontcsökkenés mértéke az oldószer fagyáspontjától és olvadáshőjétől függő arányossági tényezővel (k_k): $\Delta T_{\text{kr}} = \frac{RT_{\text{op}}^2}{\Delta H_{SL}} \cdot x = k_k \cdot x$.

Ha ezen egyenletekben az oldott anyag koncentrációját a móltört helyett molalításban adjuk meg, a hőmérséklet változások a $\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H} \cdot \frac{M_o}{1000} \cdot m = \Delta T_m \cdot m$ alakban írhatók fel.

A ΔT_m - forráspont változás esetén: a *molális forráspont-emelkedési* (ebullioszkópikus) *állandó* [$\Delta T_{m, \text{eb}}$], illetve fagyáspont változás esetén: a *molális fagyáspont-csökkenési* (krioszkópikus) *állandó* [$\Delta T_{m, \text{kr}}$] - azon oldat esetén bekövetkező hőmérséklet változás, amely 1 kg oldószerben 1 mol oldott anyagot tartalmaz.

A két állandó értéke minden oldószernél különbözik egymástól.

A vízre a $\Delta T_{m,eb} = 0,517 \text{ K mol}^{-1}$, illetve a $\Delta T_{m,kr} = 1,86 \text{ K mol}^{-1}$ (ld. I. táblázat).

A viszonylag igen pontosan mérhető fagyáspontcsökkenés mérése alapján az összetétel, és belőle - az oldószert molális fagyáspontcsökkenése ismeretében - az oldott anyag molális tömege kiszámítható.

Nyilvánvaló, hogy az oldott anyag molális tömegének kiszámítására az összefüggés csak akkor alkalmazható, ha az oldódásnál disszociáció nincs, mert ebben az esetben a számítottnál nagyobb fagyáspontcsökkenést kapunk. A mért ΔT és a számított érték eltéréséből következtetni lehet a disszociációfok nagyságára.

Úgyszintén nem alkalmazható az egyenlet abban az esetben sem, ha az oldat már nem tekinthető híg oldatnak, mert ekkor a kriozkópikus állandó nemcsak az oldószert anyagi minőségének, hanem a koncentrációnak is függvénye, és értéke az oldott anyag koncentrációjával fordítottan arányos.

Az egyetlen, nem illékony oldott anyagot tartalmazó oldat lehülését vizsgálva a következő folyamatokat figyelhetjük meg:

Annál a hőmérsékletnél, amelynél az oldat gőznyomás görbéje az oldószert szublimációs nyomásgörbét metszi, vagyis az oldat fagyáspontjánál, megjelennek az oldószert kristályai. Ekkor tehát két komponens és három fázis van a rendszerben - az oldat, szilárd oldószert és gőz:

$$3 + S_z = 2 + 2 \rightarrow S_z = 1$$

A rendszert tehát egyetlen változó (a hőmérséklet, a nyomás, vagy a koncentráció) megadása már meghatározza.

Ha a hőmérsékletet tovább csökkentjük, folytatódik az oldószert kikristályosodása, és az oldatfázis mindig töményebbé válik, míg végül eljutunk a telített oldathoz. Ennél a pontnál mind az oldott anyag, mind az oldószert kristályosodik, itt már négy fázis van:

$$4 + S_z = 2 + 2 \rightarrow S_z = 0$$

A rendszer tehát *invariáns*. Az oldószert és az oldott anyag együttes kikristályosodása mindaddig folytatódik, míg az egész folyékony oldat megszilárdul. Az ilyen körülmények között megszilárduló keveréket *eutektikus keverékeknek*, azt az állandó hőmérsékletet pedig, amelynél a megszilárdulás végbemegy, *eutektikus hőmérsékletnek*, vagy *eutektikus pontnak* nevezzük.

Néhány szervesetlen só vizes oldatának eutektikus összetételét és hőmérsékletét a XIII. táblázat tartalmazza.

XIII. táblázat Vizes só oldatok eutektikus adatai

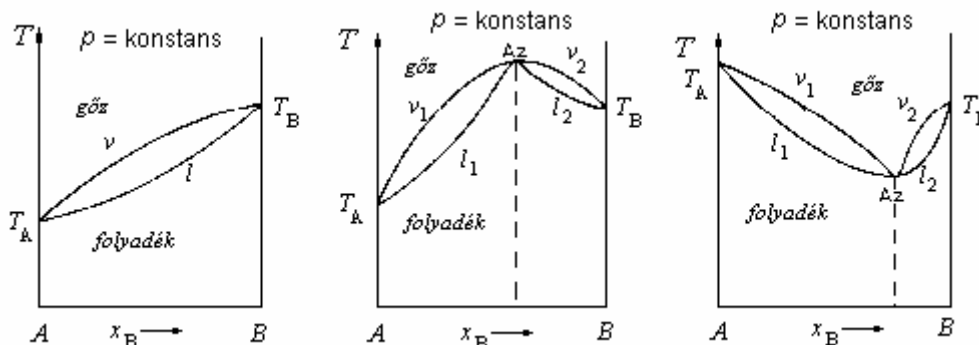
oldott anyag	eutektikus összetétel g / 100 g víz	eutektikus hőmérséklet °C
KCl	24,6	- 10,7
NH ₄ Cl	19,7	- 15,4
NaCl	35,0	- 21,3
CaCl ₂	48,0	- 51

Az ilyen keverékeket gyakran alacsony hőmérsékletek beállítására és fenntartására használják (hűtő keverékek).

A nem illékony oldott anyagot tartalmazó oldatokhoz hasonlóan a folyadékelegyek forráspont viszonyai is megváltoznak a tiszta komponensekhez képest.

Gyakorlati szempontból fontos ismerni a folyadék összetételének függvényében (állandó nyomáson) feltüntetett forráspont változást - az un. *forráspontgörbét*, illetve azt, hogy az adott összetételű gőzből (állandó nyomáson) mely hőmérsékleten kezdődik a cseppfolyósodás - az un. *harmatpontgörbe* lefutását.

A kétkomponensű (A és B anyagból álló) folyadékelegyek forráspont - összetétel diagramjának három fő típusát a 18. ábra mutatja.



18. ábra A forráspont - összetétel egyensúlyi görbék menetének lehetőségei reális folyadékelegyek esetén

A forráspont diagram alapján megítélhetjük, mi történik a folyadékelegyek forralása közben.

Az 1. típusú metanol-víz elegy forráspontja monoton változik az összetétel változásával és a folyadékelegyek más összetételű gőzzel van egyensúlyban. Ezen folyadékelegyek elegendő sokszor megismételt desztillációval gyakorlatilag teljesen szétválaszthatók komponenseikre.

A 2. típusú sósav-víz elegy forráspontgörbéjének maximuma, a 3. típusú etanol-víz elegyének pedig minimuma van az összetétel változásával. Ezek a pontok a forráspont- és a harmatpontgörbe érintkeznek, mert e pontokon a folyadék és a vele egyensúlyban levő gőz összetétele azonos. Ezeket az összetételeket *azeotrópos összetételeknek* nevezzük. Néhány vizes azeotróp elegy adatait a XIV. táblázatban tüntettük fel.

XIV. táblázat Azeotróp elegyek összetétele és forráspontja 0,1 MPa nyomáson

1. komponens	2. komponens	2. forrpont °C	1:2 összetétel tömeg%	elegy forráspont °C
sósav	víz		20,2 : 79,8	108,5
salétromsav	víz		96,8 : 3,2	120,5
hidrogén-fluorid	víz		34 : 66	120
víz	etanol	78,5	4,42 : 95,58	78,2
víz	i-propanol	82,44	12,1 : 87,9	80,37
víz	fenol	181,4	90,8 : 9,2	99,6 *
víz	n-butanol	117	38 : 62	92,4 *

A vizes sósav, illetve HNO₃ vagy HF esetében a forráspontnak, mint az összetétel függvényének maximuma van, és ekkor bármilyen összetételű elegyet is kezdünk el desztillálni, a visszamaradó folyadék összetétele végül a maximális forráspontú elegyével lesz egyenlő, mert az eltolódás a növekvő forráspontú elegyek irányában történik. Ezen a ponton

pedig változatlan összetétellel (pl. HCl 20,2%) desztillál. Ennél hígabb sósavoldatból kiindulva tehát a visszamaradó folyadék addig töményedik, míg ezt az összetételt el nem éri.

Az etanol-víz elegynek ezzel szemben kb. 96% etanol tartalomnál forráspont minimuma van. Ez azt jelenti, hogy ennél hígabb oldatból kiindulva a visszamaradó folyadék tovább hígul, míg a távozó gőz alkohol tartalma növekszik. (Hasonlóan az i-propanol esetében is.)

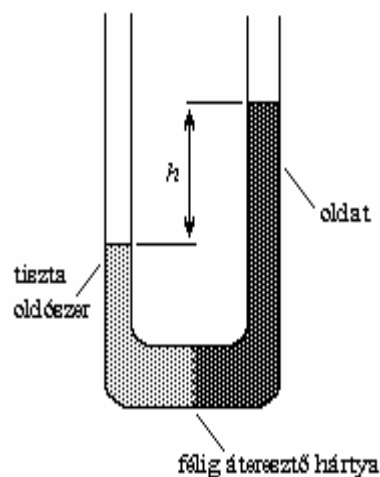
A korlátozottan elegyedő folyadékok (*-gal jelölve) ún. pszeudo-azeotróp elegyeket képeznek (fenol, n-butanol), és forráspontjuk állandó nyomáson kisebb-nagyobb intervallumban független az összetételtől.

Az azeotróp összetétel és forráspont a nyomás változásával jelentősen megváltozhat.

4.1.3.5. Vizes oldatok ozmózisnyomása

A vízben oldott anyag a rendelkezésre álló folyadék egyenletes betöltésére törekszik. Ha ebben semmi sem akadályozza, akkor *diffúzió* útján oszlik el egyenletesen az oldószerben. Ha ellenben félig áteresztő (szemipermeábilis) fal, vagy hártya választja el az oldatot a tiszta víztől (illetve hígabb oldattól), amelyen csak a vízmolekulák léphetnek át szabadon, az oldott anyag részecskéi azonban nem képesek áthatolni, akkor oldószer áramlik a membránon át a (töményebb) oldat felé. Ezt a jelenséget - azaz az oldószernek a félig áteresztő hártyán keresztül az oldatba történő önként végbemenő behatolását - *ozmózis*nak nevezzük. Az ozmózis addig tart (ha külső okok nem akadályozzák), amíg a víz teljes mennyisége el nem keveredett az oldattal, illetve a membrán két oldalán levő oldat egyenlő koncentrációjúvá nem válik.

Az *ozmózis oka* az, hogy a tiszta oldószer felől több oldószer-molekula jut időegység alatt a féligáteresztő hártyához, és hatol be az oldatba, mint amennyi az oldat felől jut a hártyához, és lép ki a tiszta oldószerbe.



19. ábra Az ozmózis

Megakadályozhatjuk az ozmózist, ha az oldatot kellő nagy nyomás alá helyezzük, s ezzel az oldatban levő oldószert átsajtolni igyekszünk a membránon keresztül a tiszta oldószerbe. Ezáltal az oldószernak az ozmózissal ellentétes irányú áramlását idézzük elő. Ha az oldatra kifejtett nyomás akkora, hogy az oldószernak ezáltal előidézett kiáramlása egyenlő a beáramlással, akkor *dinamikus egyensúly* jön létre, látszólag változás nem történik. Azt a nyomást, amelyet az oldatra ki kell fejteni, hogy ez az ozmotikus egyensúly létrejöhessen, *ozmózisnyomás*nak nevezzük. Az ozmózisnyomás nagysága a 19. ábra alapján értelmezhető.

Az oldószer beáramlása következtében az oldat térfogata nő. Így a folyadékoszlop magassága megváltozik, és a hidrosztatikus nyomás az ozmózis ellen hat. A folyadékoszlop e csőben addig emelkedik, míg a hidrosztatikus nyomása ($P = h\rho g$, ha h a magasság, ρ a sűrűség, g a nehézségi gyorsulás) egyenlővé nem válik az ozmózisnyomással (π).

$$P = \pi = h\rho g$$

Ugyanakkor az oldószer gőznyomása a magassággal a barométerformula szerint változik:

$$p = p^o e^{-M_o g h/RT}$$

Vagyis a h magasságba emelkedett oldat gőznyomáscsökkenése azonos kell legyen a barometrikus csökkenéssel, így $\ln \frac{p}{p^o} = -\frac{M_o g h}{RT} = -\frac{M_o \pi}{RT\rho}$, tehát az ozmózisnyomás

$$\pi = -\frac{RT\rho}{M_o} \cdot \ln \frac{p}{p^o} = -\frac{RT\rho}{M_o} \cdot \ln x_o - \text{ ahol } M_o \text{ az oldószer móltömege, } x_o \text{ a móltörtje.}$$

A sűrűség, $\rho = m / V$, ahol h víz oldatban az oldat tömege (m) \approx az oldószer tömegével (m_o), $\ln x_o$ az oldószer móltörtje helyett az oldott anyag móltörtjével kifejezve: $\ln(1-x) \approx -x$, mivel $x \ll 1$, illetve $x = n / n_o$ az oldott anyag és az oldószer mólszámának aránya.

$$\text{Így } \pi = \frac{RT\rho}{M_o} \cdot x = \frac{RT\rho}{M_o} \cdot \frac{n}{n_o} = \frac{RT}{V} \cdot \frac{m_o}{M_o} \cdot \frac{n}{n_o}, \text{ vagyis } \pi V = n R T.$$

Az ozmózisnyomásra tehát h víz oldatokban ugyanaz a törvény érvényes, mint a tökéletes gázokra: bármely anyag ozmózisnyomása ugyanakkora, mint volna azonos mólszámú gáz nyomása ugyanazon a hőmérsékleten, ha az oldatban rendelkezésre álló teret gáz alakban töltené ki (VAN'T HOFF törvénye).

h víz oldatokban e törvény alapján számított π értékek jól egyeznek a kísérletek eredményeivel, töményebb oldatokban azonban eltérések mutatkoznak, mert a törvény levezetésében alkalmazott egyszerűsítések töményebb oldatokra nem érvényesek.

Az ozmózis jelensége különösen nagy jelentőségű az élő szervezetek életműködésében - ilyen félig áteresztő hártyák a sejtfalak is - de igen értékes ipari jelentősége is van, különösen a környezetvédelmi és technológiai víztisztítás területén.

A növényi és állati sejtek tartalma jelentékeny részben víz oldat, amelyet zacskószerűen protoplazmahártya vesz körül. Ezutóbbi a vizet átereszt, de a sejtnedvben oldott anyagokat általában nem. Vízebe helyezve a sejtet, falán át víz hatol be, s ennek folytán az ozmózisnyomás következtében a sejt megduzzad (esetleg fel is szakad).

A növényi sejtnedvek ozmózisnyomása 0,4-2 MPa. Ez az aránylag nagy ozmózisnyomás teszi lehetővé a talajnedvességnek a gyökereken át való felszívódását, és eljuttatását a magas fák koronájába.

A magasabb rendű állatok és az ember szöveteinek sejtjeiben az ozmózisnyomás 0,8 MPa körül van, s ezt az értéket az élő szervezet állandóan tartja. Ha bármilyen okból megváltozik az ozmózisnyomás, akkor a szervezet e változást a nyálka, a verejték, a vizelet, stb. mennyiségének és összetételének megváltoztatásával küszöböli ki. (Sós ételek és hashajtó sók hatása.)

Az állati sejteknek nincs szilárd fala. Ennek következtében kisebb ozmózisnyomású (*hipotóniás*), vagy tiszta vízbe helyezve a sejt megduzzad és felhasad. Ha viszont a környező folyadék ozmózisnyomása nagyobb, mint a sejtnedvé (*hipertóniás* környezet), akkor a sejt zsugorodik. A sejt térfogata csak akkor marad változatlan, ha környezetében azonos az ozmózisnyomás (*izotóniás*). Az emberi szervezet sejtjei 0,9%-os NaCl-oldattal izotóniások (*fiziológiás só oldat*). A sejtek megóvása céljából ezért infúzióra, injekcióra, valamint a nagyobb sérülések által szabaddá vált szövetek mosására izotóniás oldatot kell használni.

Ha valamely oldatra ozmózisnyomásánál nagyobb nyomást gyakorolnak, a féligáteresztő membránon át az oldatból az oldószer kiáramlik (fordított, vagy *reverz-ozmózis*). Ennek következtében az oldat töményedik, de a membrán másik oldalán tiszta, oldott anyagtól mentes oldószer lesz. Ezt a módszert sómentes víz előállítására is alkalmazzák.

4.1.3.6. Vizes oldatok viszkozitása

Elegyek és oldatok belső súrlódását (viszkozitását) ugyanazok a tényezők szabják meg, mint a tiszta folyadékokét.

A *viszkozitás* (η) a molekulák kölcsönös távolságától, kapcsolatuk erősségétől, illetve a lyukképződés valószínűségétől és a lyukba való átugráshoz szükséges aktiválási energiától *függ*. E tényezőkre, vagy egy részükre, az oldott anyagnak is befolyása van, következésképpen az oldatok viszkozitása eltér a tiszta folyadékokétól.

Az oldatok viszkozitása tehát a hőmérséklet, a nyomás, a koncentráció és az anyagi minőség függvénye.

Az oldatok viszkozitását rendszerint a tiszta oldószer viszkozitására (η^0) vonatkoztatjuk, vagyis a *relatív viszkozitást* adjuk meg:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta^0}$$

Szilárd nemelektrolitok feloldása növeli a víz viszkozitását ($\eta_r > 1$), elektrolitok feloldása viszont többnyire csökkenti ($\eta_r < 1$). Ez azzal magyarázható, hogy az ionok elektrosztatikus erőtere megbontja, illetve meglazítja a vízmolekulák közötti hidrogénhidakat, ami a vízmolekulák mozgékonyságának növekedésére és ezáltal a viszkozitás csökkenésére vezet.

A vizes oldat viszkozitása az oldószer η_0 viszkozitásán kívül további négy járulékból tevődik össze:

- a viszkozitás változása *az ion mérete és alakja* következtében (ez mindig pozitív, és annál nagyobb, minél nagyobb az ion mérete)
- *az oldószer poláris molekuláinak* az ion elektromos erőtere általi *orientációja*, ami szintén növeli a viszkozitást, mert az ily módon orientált molekuláknak csökken a mozgékonyága.
- *az oldószer szerkezetének megbontásából* származó strukturális járulék, amely csökkenti a viszkozitást
- *az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatásból* származó viszkozitás növekedés.

Tehát ezen hatások egy összetett, sokváltozós egyenlettel leírható változást eredményeznek, növelve, vagy csökkentve végül is a viszkozitást, attól függően, hogy melyik hatás dominál.

Az oldott anyag hatására bekövetkező viszkozitás változást gyakran a *fajlagos* (specifikus) *viszkozitással* (η_{sp}) adjuk meg:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^0}{\eta^0} = \eta_r - 1$$

Nemelektrolitok híg vizes oldatainak fajlagos viszkozitása többnyire a koncentrációval arányosan nő:

$$\eta_{sp} = k^* c ,$$

ahol k az oldószerre és az oldott anyagra jellemző, a hőmérséklettől függő, de a koncentrációtól független állandó. Gyakori azonban az oldószer és az oldott anyag (illetve általában a komponensek) közötti kölcsönhatás, ami egyebek között abban mutatkozik meg, hogy a viszkozitás nem monoton változik a koncentrációval, hanem némely esetben szélső értéke van

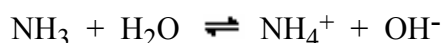
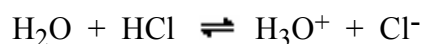
a viszkozitás görbének. A metanol-víz-, az etanol- víz-, valamint a propanol - víz elegyekben a viszkozitásnak pl. az alkohol koncentráció függvényében 20-25 mol% alkoholtartalmú oldatokban maximuma van, míg az etilén-glikol-víz, valamint a glicerin-víz elegyekben monoton a változás. A viszkozitás maximum kétségtelenül a víz és az alkohol valamilyen specifikus kölcsönhatásának következménye. Nyilvánvaló azonban a fentiekből az is, hogy a monoton változásból nem szabad a komponensek közötti kölcsönhatás (pl. hidrogénhíd-kötés) hiányára következtetni.

4.2. SAV-BÁZIS EGYENSÚLYOK VIZES OLDATBAN

A vizes oldatban végrehajtott reakciók száma olyan nagy, hogy az ilyen közegben kialakult egyensúlyokat érdemes külön megvizsgálni.

A víznek, mint reakciópartnernek a szerepe legjobban a dán Johannes Nicolaus BRÖNSTED és az angol Thomas Martin LOWRY egymástól függetlenül kifejlesztett *sav-bázis elmélete* alapján érthető meg. E szerint az elmélet szerint *savnak* nevezzük azt az anyagot, amely protont (vagyis hidrogéniont) ad át egy másik anyagnak, a *bázis* pedig protont vesz fel valamely más anyagtól:

pl.



Az első példa az NH_3 bázis reakciója a HCl savval, az eredmény egy új sav-bázis pár.

A második egyenletben is a HCl a sav, amely protont ad át a víznek (H_2O = bázis), míg a harmadik példában az NH_3 a bázis, amely protont vesz fel a savként reagáló H_2O -tól és NH_4^+ sav, illetve OH^- bázis keletkezik.

A víz tehát savként és bázisként is viselkedhet, attól függően, hogy bázissal, vagy savval reagál. Ezért *amfoternek* nevezzük: protonfelvételt és protonleadásra egyaránt képes.

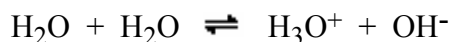
A BRÖNSTED-LOWRY-elmélet alapfelfogásából következik, hogy a sav-bázis viszony proton kicserélődésen alapul, a reakció során mindig új sav és új bázis keletkezik:



amely reakcióban adva van a visszaalakulás lehetősége is: egyensúlyi folyamat játszódik le. Az egymásnak megfelelő savat (1) és bázist (1) *korrespondáló*, vagy *konjugált* sav-bázis rendszernek nevezzük.

4.2.1. A víz disszociációja - a pH fogalma

Mivel a víz amfoter, nem meglepő, hogy saját magával is reagál:



Ez az egyensúly fennáll a tiszta vízben és minden híg vizes oldatban (*öndisszociáció*). Egyensúlyi állandója

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}, \text{ illetve } [\text{H}_2\text{O}]^2 K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Mivel a víz disszociációfoka rendkívül kicsi (25°C -on $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), a disszociáció folytán a nem disszociált vízmolekulák koncentrációja nem változik meg számottevően, így a víz koncentrációja, $[\text{H}_2\text{O}]$, állandónak tekinthető.

Bevezetve a $K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_v$ kifejezést, azt kapjuk, hogy $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$.

Ez a víz *ionszorzata*, 25°C hőmérsékleten $1,0 \cdot 10^{-14}$.

A víz öndisszociációja következtében vizes oldatokban mindig van H_3O^+ és OH^- ion is. Tiszta vízben és semleges vizes oldatokban e két ion koncentrációja egyenlő:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Savas, vagy lúgos kémhatású oldatokban azonban a két ion mennyisége már nem azonos. Mivel a vízionszorzat segítségével az egyik ion koncentrációjának ismeretében a másik könnyen kiszámítható, egyetlen adat birtokában egyértelműen jellemezhetjük a vizes oldatok kémhatását. Azokat az oldatokat, amelyeknek H_3O^+ ion koncentrációja a tiszta vízre vonatkozó értéknél nagyobb ($[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$) - s a v a s , azokat viszont, amelyeknél ez az érték 10^{-7} -nél kisebb - l ú g o s k é m h a t á s ú n a k mondjuk.

SÖRENSEN javaslatára a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ionkoncentráció helyett annak negatív logaritmusát az un. *hidrogén-kitevőt* (hidrogén exponenst) használják.

Ezt pH-val jelöljük:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = \lg \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

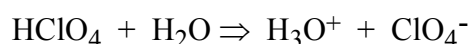
Az ily módon definiált pH-skálán a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ koncentráció 10-szeres megváltozásának 1 pH egység felel meg.

A konvencionális sav-bázis skála szempontjából a víz összehasonlítási alapul szolgál: a kémiailag tiszta víz és a semleges oldatok pH-ja, amelyekben a $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, így 7, a savas oldatokban pH=0-7, míg a lúgos kémhatású oldatokban pH=7-14.

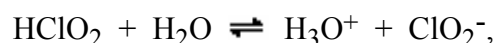
4.2.2. Savak és bázisok relatív erőssége

Tapasztalati tény, hogy bizonyos savaknak és bázisoknak az erőssége adott oldószerben azonos. A HClO_4 , H_2SO_4 , HCl és HNO_3 például vizes oldatban gyakorlatilag azonos erősségű, protonjait valamennyi könnyen átadja a vízmolekuláknak, így azok hidroxónium-ionná alakulnak. E savak erőssége közötti különbség csak a víznél savasabb oldószerekben tűnik ki.

Vizes oldás esetén a víznél erősebb savak egyértelműen átalakulnak, pl.:



A vízzel összemérhető erősségű savak részlegesen disszociálnak:



míg a gyenge savak gyakorlatilag disszociálatlanul (pl. HClO) oldódnak.

A BRÖNSTED féle protolitikus elmélet értelmében egy HA sav vizes oldatban mutatott erőssége a sav és a vízmolekulák protonaffinitásától, vagyis a



folyamat egyensúlyi állandójától függ: $K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$.

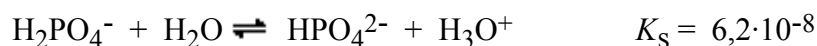
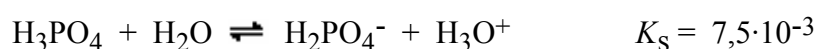
Ha a sav oldata elég híg ahhoz, hogy a víz koncentrációját állandónak tekinthessük, a HA elektrolitikus disszociációs folyamatának *disszociációállandójához* jutunk (példák a XV.táblázatban):

$$K_s = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

XV. táblázat Néhány egyértékű gyenge sav disszociációs állandója 25 °C-on

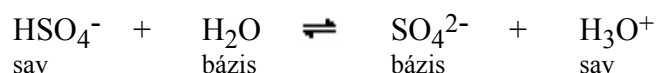
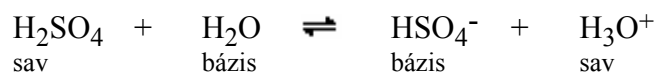
		K_d
hidrogén-cianid	HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$
hidrogén-fluorid	HF	$3,53 \cdot 10^{-4}$
salétromossav	HNO ₂	$4,6 \cdot 10^{-4}$
hangyasav	HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$
ecetsav	CH ₃ COOH	$1,753 \cdot 10^{-5}$
fenol	C ₆ H ₅ OH	$1,3 \cdot 10^{-10}$

A többértékű savak disszociációja fokozatosan megy végbe. Például a foszforsav lépcsőzetes disszociációját és az egyes fokozatoknak megfelelő disszociációs állandót összevetve arra következtethetünk, hogy legnagyobb mértékű az első lépés szerinti disszociáció, kisebb a második és még kisebb a harmadiknak megfelelő bomlás:



Ez érthető, ha meggondoljuk, hogy a negatív töltésű H₂PO₄⁻ és HPO₄²⁻ ionokból már egyre nehezebben disszociál a pozitív hidrogénion. A foszforsavat a disszociáció szempontjából tehát három, különböző erősségű savnak tekinthetjük.

Mint hogy egy-egy vegyület (vagy ion) savi, vagy bázikus karaktere minden esetben kölcsönhatásokon keresztül mutatkozik meg, a kölcsönhatás minőségétől függően két egymást követő reakcióban eltérő is lehet, pl. a többértékű savak esetében:



A hidrogénszulfát-ion először bázisként, majd savként viselkedik. Azt, hogy melyik karaktere lesz döntő - lévén mindkét folyamat egyensúlyi reakció - a koncentráció viszonyok fogják megszabni.

A BRÖNSTED-LOWRY-elmélet a kationokat következetesen savnak tekinti, mint ahogy az pl. a

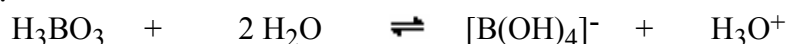


vagy az



egyensúlyi folyamatban látható. Az alumínium-ion valóban több nagyságrenddel erősebb sav, mint a határozottan savnak kezelt és nevezett ecetsav.

A kölcsönhatás jellege az eddigiektől eltérő, amikor vizes közegben a bórsav sajátosságait vizsgáljuk. Itt a bórsav savas karakterét nem az adja, hogy protont képes átadni, hanem a vízből hidroxidot vesz fel:



A protolitikus elmélettel nemcsak a savak, hanem a bázisok erőssége is kvantitatíve tárgyalható.

Az igen erős bázisok (vizes oldatban: lúgok, pl. NaOH) vizes oldatban tökéletesen disszociált állapotban vannak:



A gyengébb bázis protonfelvételi folyamatának



egyensúlyi állandója:
$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Híg oldatok esetén, ha $[\text{H}_2\text{O}] = \text{konstans}$,

$$K_b = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

a bázisok protolitikus folyamatának egyensúlyi állandója szintén a disszociációállandónak felel meg (XVI. táblázat).

XVI. táblázat Néhány bázis disszociációállandója 25 °C-on

		K_b
ammónia	NH_3	$1,8 \cdot 10^{-5}$
piridin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
metilamin	CH_3NH_2	$4,4 \cdot 10^{-4}$

A pH kifejezéséhez hasonlóan a savak és bázisok disszociációállandójának negatív logaritmus (pK), ugyancsak használatos a savi, vagy bázikus erősség kifejezésére.

A korrespondáló sav-bázis pár pK értékeire a fenti összefüggésekből következik, hogy (25°C-on):

$$\text{mivel } \text{p}K_v = -\lg K_v = 14,00$$

$$\text{p}K_s + \text{p}K_b = 14,$$

és így az egyik pK érték ismeretében a konjugált párja meghatározható. A XVII. táblázat néhány, környezeti kémiai szempontból fontos vegyület pK értékét adja meg.

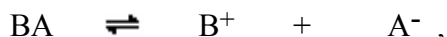
XVII. táblázat Savak és bázisok pK_s illetve pK_b értékei 25 °C-on

		pK _s	pK _b	
nagyon erős sav	HCl	-3		
	H ₂ SO ₄	-3		
	HNO ₃	-1,3		
erős sav	SO ₂	1,76	SO ₄ ²⁻	12,08
	HF	3,17	F ⁻	10,83
	HNO ₂	3,30	NO ₂ ⁻	10,70
	HCOOH	3,70	HCOO ⁻	10,3
gyenge sav	CH ₃ COOH	4,75	CH ₃ COO ⁻	9,25
	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	5,10		
	H ₂ CO ₃	6,52	HCO ₃ ⁻	7,48
	NH ₄ ⁺	9,25	NH ₃	4,75
	HCO ₃ ⁻	10,4	CO ₃ ²⁻	3,6

NaOH	igen erős
KOH	bázis

4.2.3. Vizes oldatok kémhatása

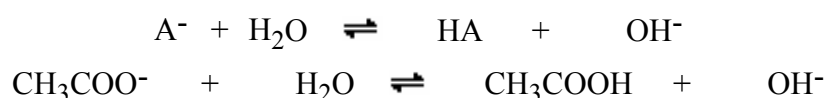
A vízben oldott sók ionjaikra disszociálnak:



majd a protonaffinitásuk, illetve protonátadó képességük szerint a vízzel reagálhatnak (*hidrolizálhatnak*).

Ha a sónak megfelelő sav is és bázis is erős (pl. NaCl), akkor a só disszociációjában keletkező ionok nem reagálnak a vízzel, hidrolízis nem következik be, a só oldata semleges kémhatású.

Ha egy gyenge savnak erős bázissal alkotott sóját oldjuk vízben (pl. CH₃COONa), az anion reagál a vízzel a konjugált sav és OH⁻ ion keletkezése közben:



és az oldat lúgos kémhatásúvá válik. Az egyensúlyi állandó, ha a víz koncentrációja állandónak tekinthető:

$$K = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-] \cdot [HA]}{[H_3O^+] \cdot [A^-]} = \frac{K_v}{K_{sav}} ,$$

vagyis a folyamatot a vízionszorzat és a gyenge savi összetevő K_s disszociációállandójának hányadosával (ami azonos a konjugált bázis K_b állandójával) jellemezhetjük.

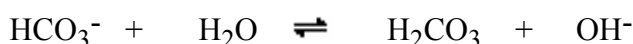
A sóoldat pH-ját ebből az összefüggésből közelítőleg meghatározhatjuk, mert a reakcióban a nem disszociált sav és a hidroxidionok egyenértékű mennyiségben keletkeznek a vízből ($[HA] \approx [OH^-]$) és a víz disszociációjából származó OH⁻ ionok mennyisége elhanyagolhatóan kicsi. A só ugyanakkor teljesen disszociált, és a hidrolízis csak kis fokú, tehát $[A^-] = [s\acute{o}]$, így

$$[OH^-]^2 = \frac{K_v}{K_{sav}} \cdot [s\acute{o}]$$

illetve $pH = 7 + 1/2 pK_s + 1/2 \lg [s\acute{o}]$

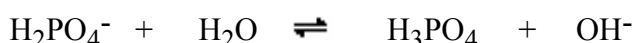
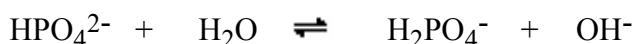
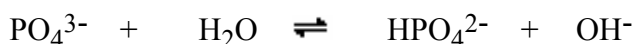
A többértékű gyengébb savakból és erős bázisokból keletkezett sók hidrolízise - a többértékű savak disszociációjához hasonlóan - több lépésben megy végbe.

A nátrium-karbonát (Na₂CO₃) hidrolízise például



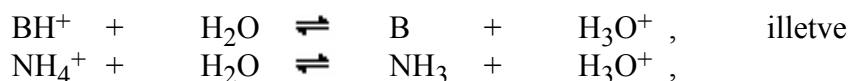
lépésekkel írható le.

Fokozatosan megy végbe a különböző nátrium-foszfátok hidrolízise is:



Ha ezen folyamatokat összevetjük a foszforsav disszociációjának egyensúlyával, belátható, hogy a Na₃PO₄ vizes oldata lúgos, a Na₂HPO₄-é gyengén lúgos, vagy semleges, a NaH₂PO₄ oldata viszont savas kémhatású.

Gyenge bázis és erős sav sójának (pl. NH_4Cl) vizes oldatában lejátszódó hidrolízist az alábbi protolitikus reakcióval írhatjuk le.



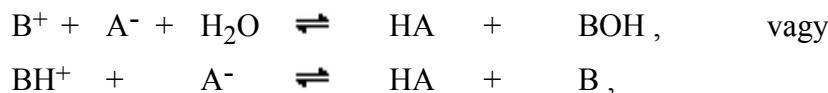
vagyis H_3O^+ -ionok keletkezése miatt savas kémhatású lesz az oldat.

Az egyensúlyi állandó ekkor $K = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} = \frac{K_v}{K_{\text{bázis}}}$. Ezt a folyamatot a víziionszorzat és a gyenge bázis K_b disszociációállandójának hányadosa jellemzi.

A sóoldat közelítő pH-ját hasonló elhanyagolások mellett számíthatjuk ki, mint az előző esetben: $[\text{B}] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$, illetve $[\text{BH}^+] = [\text{só}]$,

$$\text{tehát} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{K_v}{K_{\text{bázis}}} \cdot [\text{só}], \quad \text{illetve} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg [\text{só}]$$

Ha a só gyenge savból és gyenge bázisból származott (pl. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), a vizes oldatban a következő protolitikus egyensúly alakul ki:



tehát a folyamatot jellemző állandó $K = \frac{[\text{HA}][\text{B}]}{[\text{A}^-][\text{BH}^+]} = \frac{K_v}{K_{\text{sav}} \cdot K_{\text{bázis}}}$, az oldat kémhatását pedig a disszociációállandók egymáshoz viszonyított értéke határozza meg.

Igy például

- az ammónium-acetát vizes oldata *semleges*, mivel a $\text{p}K_{\text{sav}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \text{p}K_{\text{bázis}}(\text{NH}_3)$
- az ammónium-nitrit oldata *savas*, mert a $\text{p}K_{\text{sav}}(\text{HNO}_2) < \text{p}K_{\text{bázis}}(\text{NH}_3)$
- az ammónium-karbonát oldata *lúgos* kémhatású, mivel $\text{p}K_{\text{sav}}(\text{H}_2\text{CO}_3) > \text{p}K_{\text{bázis}}(\text{NH}_3)$

4.2.4. Vizes pufferoldatok

A *puffer-* (kiegyenlítő, vagy tompító) *oldatok* olyan elegyek, melyek az adott közeg pH-jának állandóságát biztosítják akkor is, ha sav, vagy bázis jut hozzájuk, illetve, ha felhígulnak. E tulajdonságuk azzal magyarázható, hogy a bennük kialakult disszociációs egyensúlyok következtében olyan meghatározott hidroxónium-ion koncentrációjuk van, ami külső hatásra is csak kis mértékben változik.

A legegyszerűbb pufferoldatok valamilyen gyenge savat és annak sóját (pl. nátrium-acetát - ecetsav), vagy gyenge bázist és annak sóját (pl. ammónia - ammónium-klorid) tartalmazzák, pH-juk a sav és só, illetve a bázis és só viszonylagos koncentrációjától függ.

A pufferoldatoknak sok fontos alkalmazása van, és nemcsak kémiai eljárásokban van jelentőségük, hanem a biológiai rendszerekben is. Az élő szervezetek nedvei, a különböző enzimek, élettani szerepüket csak akkor tölthetik be zavartalanul, ha pH-juk, pontosabban a közeg, amelyben hatásukat kifejtik, bizonyos intervallumon belül állandó. Ezt az állandóságot csak megfelelő puffer rendszerek biztosíthatják.

Ilyen többek között a hidrogén-karbonátból (HCO_3^-) és szénsavból (H_2CO_3) álló rendszer, amely megakadályozza, hogy a légzés folyamán, az oxidációk során keletkező

anyagok megváltoztassák a vér (pH = 7,35 - 7,40) és általában a szervezet kémhatását, hiszen már 0,2 pH egységnyi eltérés is súlyos betegséget, illetve halált okoz. Igen nagy előnye ennek a puffernek, hogy az egyik komponens a léggzessel eltávolítható, és ezzel a pH eltolódást ellensúlyozni lehet, amíg a vérben HCO_3^- ionok vannak.

Fontos és nagy kapacitású pufferrendszereket képeznek a fehérjék is, melyeknek alkotórészei, az aminosavak, egyaránt tudnak protont felvenni és leadni is.

A pufferoldatok jellemző pH-értéke a következő módon határozható meg. Vegyünk például egy gyenge savat, amely vízben kis mértékben disszociál:



és annak sóját: (BA), amely viszont vizes oldatában gyakorlatilag teljesen ionjaira (B^+ és A^-) esik szét.

A savra jellemző disszociáció állandó: $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$. Mivel a só jelenléte folytán az A^- anionok koncentrációja nagy, a sav disszociációs egyensúlya az alsó nyíl irányába tolódik el, a HA molekulák koncentrációja növekszik. Tehát a HA sav oldatához BA sót adva - a HA disszociációja visszaszorul. Így a sav egyensúlyi koncentrációját azonosnak vehetjük a bemérési koncentrációval ($[\text{HA}] \approx [\text{sav}]$), az anion egyensúlyi koncentrációját pedig a só bemérési koncentrációjával ($[\text{A}^-] \approx [\text{só}]$).

Ily módon $K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{só}]}{[\text{sav}]}$, illetve az oldat pH-ja: $\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{só}]}{[\text{sav}]}$.

Látható tehát, hogy a gyenge savból és ennek sójából álló pufferoldat pH-ját a sav disszociációs állandója, valamint a sav és a só koncentrációjának viszonya szabja meg.

A két koncentráció optimális aránya 1:1, amikor a $\text{pH} = \text{p}K_s$, függetlenül az abszolút koncentrációktól. A sav és só koncentráció arányát változtatva a pufferoldat pH értéke is megváltozik. Általában a $\text{p}K_s - 1,5 < \text{pH} < \text{p}K_s + 1,5$ intervallumban megbízhatóan használhatjuk a pH állandósítására.

A pH tehát csak a sav és a só relatív koncentrációjától függ, és hígításkor nem változik meg észrevehető mértékben. Ha viszont pl. kis mennyiségű sósavat adunk az oldathoz, akkor csak kis mértékben változik meg az eredeti $[\text{sav}]/[\text{só}]$ arány, és ezáltal a pH is csak kissé változik meg, ha a pufferoldat nem volt nagyon híg. Kevés erős bázis (pl. NaOH) hozzáadása esetén hasonlóan kis mértékű csak a pH megváltozása. A komponensek 0,05-0,1 mol/dm³ koncentrációja már biztosítja a kiegyenlítődést erős sav, vagy bázis hozzáadása esetén is.

A pufferrendszerek pH-ja független a hígítástól, a kiegyenlítő képesség, az ún. *pufferkapacitás* azonban nem.

Pufferkapacitásnak tekintjük valamely egyértékű erős savnak, vagy bázisnak azt a mol/dm³ egységben kifejezett mennyiségét, amely egységnyi pH változást idéz elő 1 dm³ pufferoldatban.

A pufferoldat kiegyenlítő képességét kifejező mérőszám általában a komponensek abszolút koncentrációjával nő, ezért a pufferoldatot viszonylag nagy töménységben alkalmazzuk.

Hasonlóan pufferként használhatók a gyenge bázisból és annak sójából készített vizes oldatok is. Az oldat pH-ja ekkor - hasonlóan a gyenge savas pufferekhez - a bázis disszociációs állandójától (K_b) és a $[\text{bázis}] : [\text{só}] =$ koncentráció aránytól függ.

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \lg \frac{[\text{só}]}{[\text{bázis}]}$$

A pufferoldatok szerepe jelentős az ipari folyamatok helyes vezetésében és a kémiai analitikában is hasonlóan fontosak. Néhány pufferoldat összetétele és használható pH tartománya a XVIII. táblázatban található.

XVIII. táblázat Pufferoldatok

összetétel		pH tartomány
ecetsav	nátrium-acetát	3,6 - 5,6
bórsav	bórax	6,8 - 8,4
ammónia	ammónium-klorid	8,0 - 10,0

4.2.5. A pH meghatározása

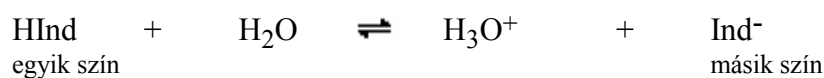
A vizes közegben végzett analízis alapvetően megköveteli az oldat kémhatásának ismeretét. A legtöbb reakció pH-érzékeny, megfelelő savanyítás, vagy lúgosítás, esetleg az oldat pufferolása szükséges a megfelelő jelenség észleléséhez. Az ipari folyamatok vezetésében is lényeges az oldatok kémhatásának ismerete.

A savasság, vagy lúgosság mértékét közelítőleg speciális pH-papír segítségével határozhatjuk meg. Ez több, különböző indikátorral impregnált papírcsík, amelynek színe a pH-tól függően változik, s a hozzá mellékelt színskála segítségével az oldat pH-ja 0,5-1 egység pontossággal becsülhető.

A pH közelítő meghatározására *kolorimetriás* módszert is alkalmazhatunk. Ekkor a néhány csepp indikátort tartalmazó oldat színét vagy színskálához hasonlítjuk, vagy egy standard oldatéhoz, amely ugyanazt az indikátort tartalmazza. Ezzel a módszerrel 0,2-0,5 pH-egység pontossággal tudjuk meghatározni az oldat pH-ját.

A kolorimetriás pH-mérés alapja az a jelenség, hogy a *sav-bázis indikátorok* színe a pH-tól függően változik.

A sav-bázis indikátorok olyan anyagok, amelyek maguk is gyenge savak, vagy gyenge bázisok, és konjugált ionjaik más színűek, mint a semleges molekula. Vízzel a következő egyenlet szerint reagálhatnak:



A folyamat egyensúlyi állandója: $K_{\text{ind}} = \frac{[\text{Ind}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HInd}]}$.

Savas kémhatásnál (nagy H_3O^+ koncentráció) az oldat színét a semleges molekula (HInd) színe határozza meg, lúgos oldatban - nagyon kicsi H_3O^+ koncentrációnál - a konjugált bázis színe jut túlsúlyba.

A színátcsapás pH-tartományát az indikátor disszociációállandója határozza meg, és az a tény, hogy az egyik alaknak kb. tízszeres feleslegben kell lennie, hogy színe uralkodó legyen.

Átmeneti színűnek közelítőleg akkor tekinthető az indikátor, ha $[HInd]=[Ind^-]$. Ez annál a pH-nál következik be, ahol $pH = pK_{ind}$, az átmeneti színhez tartozó pH tartománya pedig kb. 2 pH-egység (a konjugáltak koncentrációviszonya 1/10-ről 10/1-re változik).

XIX. táblázat Indikátorok színátcsapása

Indikátor	átcsapási tartomány	savas szín	bázikus szín
Krezolvörös	0,2 - 1,8	vörös	sárga
Timolkék	1,2 - 2,8	vörös	sárga
Dimetilsárga	2,4 - 4,0	vörös	sárga
Brómfenolkék	3,0 - 4,6	sárga	ibolya
Metilnarancs	3,2 - 4,4	vörös	narancs
Metilvörös	4,2 - 6,2	vörös	sárga
Lakmusz	6,0 - 8,0	vörös	kék
Brómtimolkék	6,0 - 7,6	sárga	kék
Fenolvörös	6,8 - 8,2	sárga	vörös
Timolkék	8,0 - 9,2	sárga	kék
Fenolftalein	8,0 - 10,0	színtelen	vörös
Timolftalein	9,4 - 10,6	színtelen	kék
Alizarinsárga	10,0 - 12,0	sárga	vörös
Tropeolin 0	11,0 - 13,0	sárga	vörös

A hidrogénion koncentrációt egzaktan a koncentrációs elemek elve alapján *potenciometriás* módszerrel határozhatjuk meg.

A mérőlánc:



Referens (konstans potenciálú) elektródként másodfajú elektródokat: kalomel, vagy ezüst/ezüstklorid elektródokat szokás alkalmazni, amelyek egyben tartalmazzák a mérendő oldathoz való kapcsolódáshoz szükséges sóhidat is.

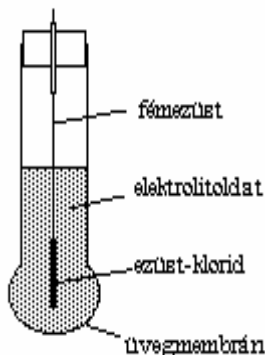
Mérőelektródként a pH meghatározására napjainkban csaknem kizárólag üvegelektrodokat használnak. Az üvegelektrod (ld. 20. ábra) különleges összetételű üvegből készült membrán, amelynek az a sajátossága, hogy vizes oldattal érintkezve vizet vesz fel, több molekula vastagságú rétegben megduzzad. A felületén kialakult ioncsere egyensúly következtében az üvegfelület és az oldat között potenciálkülönbség alakul ki. A referenciaelektroddal szemben mért feszültségkülönbség egyenesen arányos a pH-val:

$$E = E_0 - 0,058 \text{ pH},$$

ahol E_0 számos konstans összegződéséből alakul ki.

Az üvegelektrod alkalmas 1 és 14 pH közötti víz, vizes oldat mérésére. Nem érzékeny az oxidáló, vagy redukáló anyagok jelenlétére, méréskor nem visz idegen anyagot az oldatba, potenciálja gyorsan beáll. Erősen savas, illetve lúgos oldatban azonban potenciálja a hidrogénionon kívül az oldatban lévő többi iontól is függ. Egyre elterjedtebb a referencia és mérőelektród összeépítésével készült ún. kombinált üvegelektrod használata.

A potenciálkülönbség meghatározására megfelelő elektronikus kiképzésű potenciométereket - pH-mérőket - használunk, amelyeknél a mérési eredményt közvetlenül pH-egységekben olvashatjuk le. Ehhez azonban az is szükséges, hogy az E_0 értéket kiküszöböljük: ez pontosan ismert pH-jú pufferoldatokkal történő kalibrációval oldható meg. Ily módon 0,01 pH-egység pontosságú mérés lehetséges.



20. ábra Az üvegelektrod szerkezete

4.3. KOMPLEKKÉPZŐDÉS VIZES OLDATOKBAN

A *fémionok* oldatban nem "szabadon" léteznek, hanem különböző *ligandumok* kapcsolódnak hozzájuk meghatározott térbeli elrendeződés szerint: *komplexek* képződnek. Ligandumok lehetnek az anionok és különböző dipólusmolekulák.

Egyéb ligandumok távollétében az oldószemlekulák kötődnek a *központi ionhoz*, az ilyenkor kialakuló képződmények a *szolvátkomplexek*, vizes oldatok esetében az *akva-komplexek*. Az akvakomplex-képződés az alkálifémek esetében igen laza kötéshez vezet, egészen gyenge hidratáció tapasztalható, míg az átmeneti- és nehézfémek esetében igen erős a vízmegkötés. Ezek vizes oldatban csak akvakomplex alakjában létezhetnek (példák a XX. táblázatban).

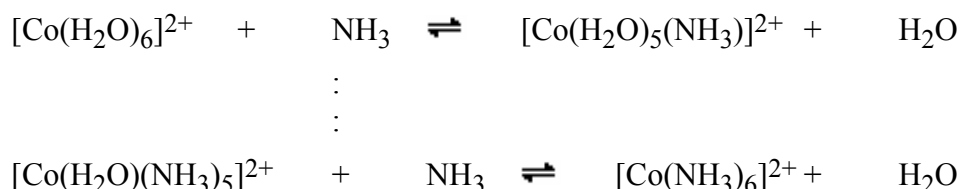
A központi ionhoz közvetlenül kapcsolódó vízmolekulákon kívül még további, lényegesen nagyobb számú vízmolekula kötődik, sokkal gyengébben, az ún. *második koordinációs övben*.

XX. táblázat Néhány fontosabb akvakomplex összetétele és színe

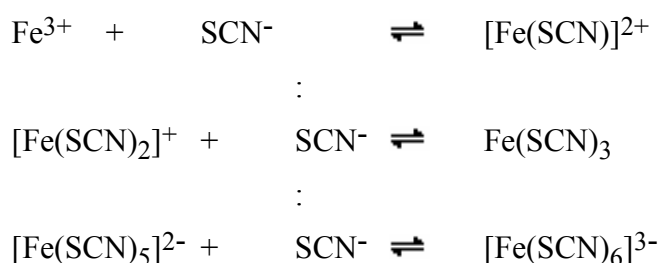
központi ion	komplex	szín
Mg^{2+}	$[Mg(H_2O)_4]^{2+}$	színtelen
Zn^{2+}	$[Zn(H_2O)_6]^{2+}$	színtelen
Al^{3+}	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	színtelen
Cu^{2+}	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	világos kék
Ni^{2+}	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	kék
Fe^{3+}	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	sárga
Cr^{3+}	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	vöröses lila
Co^{2+}	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	rózsaszín

A közvetlenül a fémionhoz kapcsolódó ligandumok maximális számát nevezzük *maximális koordinációs számnak*, amely az adott oxidációs számú fémionra jellemző szám. Az Ag^+ koordinációs száma mindig 2, hasonlóan a Cu^+ -nek is, de a Cu^{2+} koordinációs száma már 4. Leggyakrabban a 4 vagy 6 ligandumot tartalmazó komplexekkel találkozunk.

Ha az oldat más, komplexképzésre alkalmas ligandumot is tartalmaz, a koordinálódott oldószer-molekulák fokozatosan kicserélődnek. Ha a ligandum semleges molekula, a képződött komplexek töltése megegyezik a központi ion töltésével.

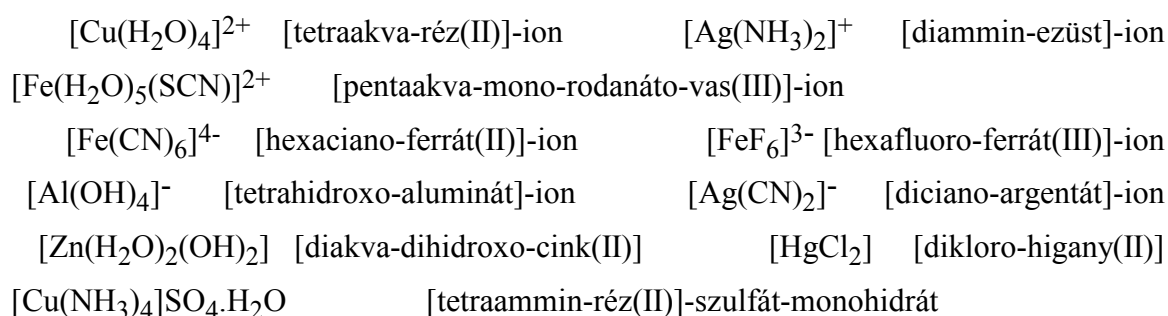


Ha a ligandum anion, akkor a lépcsőzetes komplexképződés során a komplex ion töltése fokozatosan csökken:



A komplexek elnevezése a ligandumok és azok számának megnevezésével kezdődik. Az azonos ligandumok számát görög számnévvel jelöljük a ligandum neve előtt, pl. di-, tri-, tetra-, penta- és hexa-. Ha a ligandum semleges molekula, neve változatlan. Kivétel a víz (*akva*), az ammónia (*ammin*), szén-monoxid (*karbonil*) és a nitrogén-monoxid (*nitrozil*). A fémionhoz kapcsolódó szervetlen és szerves anionok neve "o" végződést kap, pl. a Cl^- *kloro*, az SO_4^{2-} *szulfáto*, a CH_3COO^- *acetáto*, OH^- *hidroxo*. Kation típusú komplexekben ezután a fémion magyar neve következik és annak vegyértéke római számmal. Annak jelzésére, hogy a komplex ion anion, a központi fémion latin neve "át" végződést kap.

Pl.:



A komplex alakja a ligandumok számától és a kialakult kötések jellegétől függ. Az ionos komplexek közül a maximális szimmetriájú lesz a legstabilabb. Ugyanis ekkor teljesül legnagyobb mértékben az a követelmény, hogy az azonos töltések lehetőleg a legtávolabb, és az ellentétes töltések pedig egymáshoz legközelebb foglaljanak helyet. Négy ligandum esetén a tetraéder, hat ligandum esetén az oktaéder csúcsain foglalnak helyet a kapcsolódott ionok.

Ugyanezek az elrendeződések stabilak általában a kovalens komplexek esetében is. Négy ligandum kapcsolódása esetén előfordul, hogy azok egy négyzet csúcsain helyezkednek el.

A komplexek alakjából, a ligandumok térbeli elhelyezkedéséből következik, hogy vegyes ligandumok esetén különböző *izomériák* jöhetnek létre. A komplex ionhoz ellentétes töltésű ionok kapcsolódnak a II. koordinációs övben.

Az *ionizációs izoméria* ezek megcserélődésével jön létre, pl. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ (narancs) és $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ (sárga).

A *hidratációs izoméria* ehhez hasonlóan vízmolekulák cseréjével alakul ki, pl. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (lila) - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (világoszöld) - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sötétzöld).

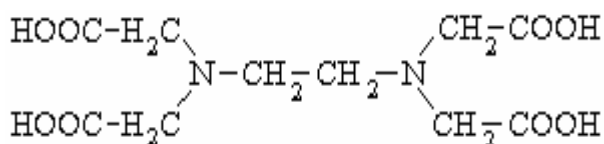
Koordinációs izoméria olyan vegyületek esetén fordul elő, ahol mind a kation, mind az anion komplex ion, és ezek között vagy a centrális ionok, vagy a ligandumok cserélnek helyet, pl. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (ibolya) és $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ (zöld).

A *térbeli izoméria* érdekes esete, a *tükörképi izoméria*, áll elő akkor, ha négy különböző ligandum kapcsolódik a centrális maghoz. Hatos koordinációjú oktaéderes elrendeződés esetén a tükörképi izoméria kétfogú ligandumok koordinálásakor következik be. A tükörképi izoméria optikai forgatóképességgel jár együtt.

Négyes koordináció és diszubsztituált származék esetén, síkbeli, négyzetes elrendeződéskor *cisz-transz izoméria* alakulhat ki.

Ha a ligandum több, komplexképzésre alkalmas funkciós csoportot tartalmaz (*többfogú ligandumok*), gyűrűs szerkezetű vegyületek, *kelát komplexek* keletkeznek. A kelátképző ligandumok is lehetnek anionok (pl. oxalát: $^{-}\text{OOC-COO}^{-}$), semleges molekulák (pl. dietilamin: $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), és tartalmazhatnak mind ionos, mind pedig töltés nélküli funkciós csoportokat (pl. $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^{-}$). Nyilvánvaló, hogy a kelátok összetétele rendkívül sokféle lehet.

A kelátképző ligandumok nagy fontosságú képviselője az amino-polikarbonsavak csoportjába tartozó *etilén-diamin-tetraecetsav* (EDTE), amely csaknem valamennyi kationnal, így a két-, három-, négyértékű fémionokkal is komplexet képez.

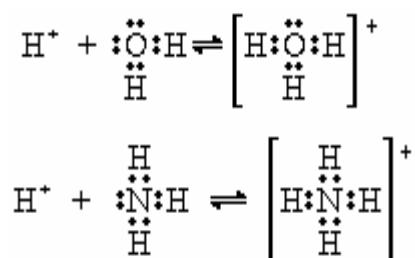


A komplexképzés folyamán öttagú kelátgyűrűk alakulnak ki, így módon a komplex sokkal stabilisabb, mint ha a komplex egyedi molekulák beépülésével képződött volna. A komplexképződés folyamán általában a vegyértéktől függetlenül *egy kation egy EDTE-molekulával* reagál.

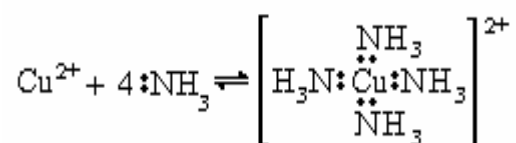
Az amino-polikarbonsavak, vagyis a *komplexonok*, azért is nagy jelentőségű ligandumok, mivel rendkívül erős komplexképző tulajdonságuknál fogva a kémiai analitika csaknem minden ágában használhatók, elsődlegesen a komplexképzésen alapuló térfogatos meghatározások széleskörű elterjedésével váltak fontossá.

4.3.1. A komplexképző összetevők csoportosítása

Amikor a víz és az ammónia protonfelvételt oly módon írjuk le, hogy a képletekben az elektronokat pontokkal ábrázoljuk, látható, hogy a proton az oxigén, illetve a nitrogén elektronpárjaival kerül kapcsolatba:



Ha pl. a réz(II)szulfát vizes oldatához ammónia fölös mennyiségű oldatát adjuk, az eredeti oldat világoskék színe intenzív sötétkékre változik. A mélykék színt a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ komplex létrejötte okozza. A réz(II)ion és az ammóniamolekula között vizes oldatban lejátszódó reakciót hasonló módon értelmezhetjük, mint az ammónia és a proton reakcióját:



Ezekben a folyamatokban a kovalens kötés létrejöttéhez a kötő elektronpár mindkét elektronját az egyik atom szolgáltatja, *koordinált kovalens kötések* alakulnak ki. Az ilyen típusú, "komplekxképző" reakciók tulajdonképpen a savakra és a bázisokra jellemzők. Gilbert Newton LEWIS (1923) definíciója szerint sav minden olyan molekula, ion, vagy gyök, amely idegen elektronpárral kötést tud létesíteni (itt a Cu^{2+} ion), és bázis minden olyan részecske, amely elektronpárt bocsát rendelkezésre a kötés létrejöttéhez (itt az NH_3 molekula).

Ez a megfogalmazás a BRÖNSTED-LOWRY-elmélet meghatározásánál sokkal általánosabb, általa a komplexképződési folyamatok egyszerűen értelmezhetők. A BRÖNSTED-LOWRY-féle rendszer szerinti összes bázis képes elektronpárt *donálni*, ezért ezek a LEWIS-féle rendszerben is bázisok. A savak (*akceptor*) csoportjába tartoznak a protonon kívül a fémionok és néhány semleges molekula.

A reagáló LEWIS-bázisokat és savakat PEARSON (1963) további két különböző, eltérő sajátosságú csoportba osztotta.

● **Soft bázisnak** nevezi az olyan donoratomot tartalmazó ligandumokat, és általában az olyan nukleofil reaktánsokat, amelyek vegyértékelektronjai könnyen polarizálhatók, kicsi az elektronegativitásuk, könnyen oxidálhatók, és betöltetlen, alacsony energianívójú elektronpályái vannak.

● **Hard bázisnak** nevezi a kevésbé polarizálható Lewis-bázisokat, amelyeknek nagy az elektronegativitásuk, nehezen oxidálhatók és csak magas energianívójú elektronpályájuk van. (XXI. táblázat)

XXI. táblázat Lewis-bázisok Pearson-féle csoportosítása

Hard bázisok	Soft bázisok	Határesetek
H_2O , OH^- , F^- , CH_3COO^- PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	R_2S , RSH^- , I^- , SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ R_3P , R_3As , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-}

Analóg felosztást javasolt a LEWIS-savakra vonatkozólag is.

●**Hard savak** csoportjába azok az ionok, vegyületek kerülnek, amelyek a nagy proton-affinitású, hard bázisokhoz (vagyis a szokásos értelemben bázisnak tekintett vegyületekhez) kapcsolódnak erősebben. A hard savakra általában jellemző, hogy kis méretűek, nagy pozitív töltésűek és nincs könnyen gerjeszthető külső elektronjuk.

●**Soft savak** közé azokat az ionokat, illetve vegyületeket sorolta, amelyek az erősen polarizálható, pl. telítetlen bázisokhoz - a fenti felosztásban a soft bázisokhoz - kapcsolódnak erősebben. A soft savakra jellemző, hogy akceptor atomjuknak nagy a mérete, kicsi a pozitív töltése és könnyen gerjeszthető külső elektronjai vannak. (XXII. táblázat)

XXII. táblázat Lewis savak Pearson-féle csoportosítása

Hard savak	Soft savak	Határesetek
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ ,
Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺	Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺	Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺
Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Cr ³⁺ Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺	CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺ , Tl ³⁺ , BH ₃ , Tl(CH ₃) ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺	B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁺ Ru ²⁺ , Os ²⁺
Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Hf ⁴⁺ UO ²⁺ , (CH ₃) ₂ Sn ²⁺ , VO ²⁺ , MoO ³⁺ , BF ₃ , Be(CH ₃) ₂ , B(OR) ₃	GaCl ₃ , GaI ₃ , InCl ₃ I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ , I ₂ , Br ₂ , ICN	R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , GaH ₃
Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , SO ₃ , ROSO ₂ ⁺	trinitro-benzol, kloranil, kinon, tetracián-etilén	
I ⁷⁺ , I ⁵⁺ , Cl ⁷⁺ , Cr ⁶⁺ RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ HX (hidrogénhidas molekulában)	O, Cl, Br, I, N, CH ₂ fématomok	

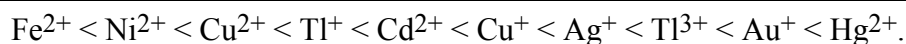
A PEARSON-féle koncepció alapvető szabálya: a hard savak a hard bázisokkal, míg a soft savak a soft bázisokkal képeznek nagyobb stabilitású komplexeket, vagy reagálnak nagyobb sebességgel. Ezért képez az alumínium(III) szívesebben oxidot, a réz(I) pedig szulfidot. Ezért nagyobb az AlF₆³⁻ egyensúlyi stabilitása, mint az AlI₆³⁻-é, viszont kisebb a réz(I)fluorid egyensúlyi stabilitása a réz(I)jodidénál. Az AgI₂⁻ komplexnek is azért sokkal nagyobb a stabilitása, mint az AgF₂⁻-nak, mert mind az Ag⁺, mind a jodid soft jellegű, míg a fluorid hard.

Ez a szabályszerűség többféle okra vezethető vissza. Szerepet játszik a reaktánsok töltése, elektronaffinitása, polarizálhatósága, térigénye, a kialakuló kötés ionos, illetve kovalens jellegének mértéke, solvatációs hatások.

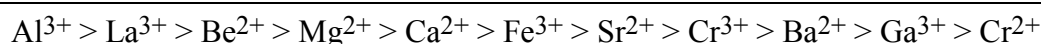
Az egymással kombinálódó elektronpályák energiakülönbségének számításával KLOPMAN (1968) kvantitatív mérőszámokat nyert. Ezek segítségével nem csak egy adott

reaktáns jellege határozható meg, hanem az azonos jellegű LEWIS-savak, illetve bázisok jellegük szerint sorba állíthatók.

KLOPMAN számításai szerint tehát a kationok soft jellege a következő sorban nő:



Analóg sor állítható fel a hard kationokra is. A csökkenő hard jelleg sorrendje:



Néhány ligandum soft jellegének növekvő sorrendje:

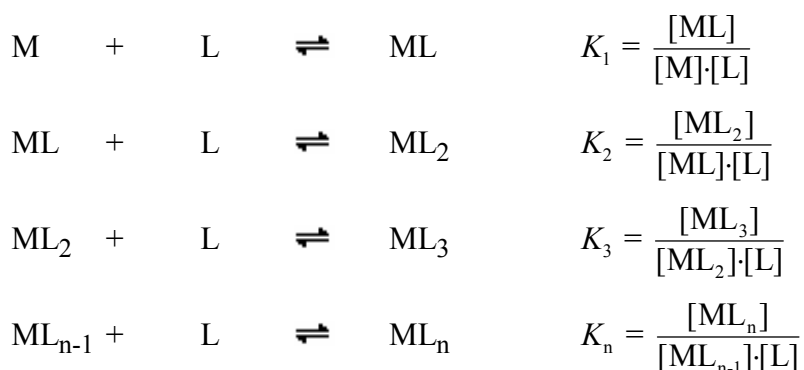


Az oldószerek is csoportosíthatók a PEARSON féle felosztás alapján. A víz például akár LEWIS-bázisként, akár LEWIS-savként reagál - **hard oldószer**. Ezért pl. a hard kationokat erősen szolvatálja, míg a soft kationokat sokkal kevésbé.

4.3.2. A komplexkémiai stabilitási állandók

*Stabilitási állandó*nak nevezzük a komplex képződési folyamatára felírt egyensúlyi, azaz *képződési állandót*.

Ugyanúgy, ahogy a többértékű savak mindig lépcsőzetesen disszociálnak, a komplexek képződése is mindig lépcsőzetesen megy végbe, s minden egyes folyamatot a megfelelő állandóval jellemezhetünk. Általánosan felírva (a töltések jelzését elhagyva):



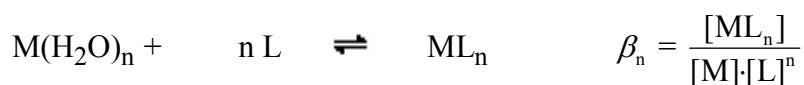
M a központi fém, L a ligandum jele, n pedig a maximális koordinációs szám.

A maximális koordinációs szám a központi ionra jellemző elsődlegesen, s ha nem az adott ligandum, akkor más ligandum - vizes oldatokban a víz - tölti be a koordinációs szféra helyeit. Nem arról van szó ugyanis, hogy egy csupasz centrális ion kapcsolja magához a ligandumokat, hanem az újonnan bekötődő ligandumoknak előbb a régieket (pl. a H₂O-t) kell a koordinációs helyekről kiszorítaniuk.

Ha ez a kicserélődés lassan megy végbe, akkor ezeket a komplexeket *renyhe (inert)* komplexeknek szokás nevezni. Ilyen inert komplexeket képez gyakran a krómion. A krómnak

igen nagy a komplexképződési hajlama, és igen stabilis komplexeket alkot. Mégis egyik krómkomplex átalakítása egy másikba meglehetősen hosszú ideig tarthat.

Ha az összevont képződési folyamatot írjuk fel, az is jellemezhető egyensúlyi állandóval:



A β_n -et, amely tehát az egyes lépcsőzetes stabilitási állandók szorzataként

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n$$

állítható elő, *komplex szorzatnak*, vagy *bruttó stabilitási állandónak* nevezzük.

A stabilitási állandó, vagy a komplex szorzat e vegyülettípus fontos és jellemző adata, amelyet alapvetően a központi fémion és a ligandum sajátosságai szabnak meg.

Ha értéke nagy, vagyis az ML_n komplexből csak igen kis mennyiségű L ligandum disszociál, *stabil komplexről* beszélünk. A könnyen összetevőikre széteső, és ennek megfelelően kis stabilitási állandójú komplexeket *laza*, vagy *gyenge komplexeknek* nevezzük. A stabilitási állandók ismerete alapján analitikai, biokémiai, vagy preparatív kémiai szempontból fontos reakciók értelmezhetők.

Ha a centrális ion több oxidációs számban is létezhet, akkor gyakori eset, hogy bizonyos ligandumokkal csak az egyik, más ligandumokkal csak a másik oxidációs állapotban lesz stabilis a komplex. A kobalt pl. közönséges körülmények között kétértékű alakjában képezi a stabilis hexaakvakomplexet, de a Co(II)-hexaammin-komplex bomlékony. Viszont nem tartható el a háromértékű kobalt hexaakva komplexe, de rendkívül stabilis a Co(III)-hexaammin-komplex (ld. XXIII. táblázat). A komplexképződés bizonyos vegyértékállapotok stabilizálódását hozza létre.

A kovalens kötésű komplexek annál stabilabbak, minél mélyebben fekvő, tehát lehetőleg kevés gerjesztést igénylő pályákra kötődhetnek be a ligandumok által donált elektronpárok. Nyilvánvaló, hogy elsősorban az átmeneti fémek, a D-mező elemei és a hozzájuk csatlakozó másodfajú fémek, valamint a Be és az Al esetében van meg a lehetőség stabil komplexkötés kialakulására.

XXIII. táblázat Néhány komplex képződési állandója

	lg K_1	lg K_2	lg K_3	lg K_4	lg K_5	lg K_6	lg β_n
$[Ag(NH_3)_2]^+$	3,91	3,31					7,22
$[Cu(NH_3)_2]^+$	5,90	4,90					10,80
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	4,25	3,6	2,98	2,24			13,08
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2,27	2,34	2,40	2,05			9,06
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	2,05	1,57	0,99	0,70	0,12	-0,68	4,75
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	7,3	6,7	6,1	5,6	5,05	4,41	35,16
$[AlF_6]^{3-}$	6,16	5,02	3,85	2,74	1,63	0,47	19,84
$[PbI_4]^{2-}$	1,3	1,5	0,6	0,5			3,9
$[HgI_4]^{2-}$	12,87	10,95	3,67	2,37			29,86
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	18,00	16,70	3,83	2,98			41,5
$[Al(OH)_4]^-$							33,3
$[Zn(OH)_4]^{2-}$							15,5

Ca ²⁺ - (EDTE)	10,69	10,69
Mg ²⁺ - (EDTE)	8,69	8,69
Zn ²⁺ - (EDTE)	16,50	16,50
Al ³⁺ - (EDTE)	16,13	16,13
Fe ²⁺ - (EDTE)	14,09	14,09
Fe ³⁺ - (EDTE)	25,1	25,1

4.4. REROXI REAKCIÓK VIZES KÖZEGBEN

A vízben lejátszódó *oxidációs redukációs reakciók* legfőbb jellemzője, hogy a reakcióban részt vevő részecskék töltése megváltozik. Az atomok, vagy egyatomos ionok esetén könnyen belátható, hogy a töltésváltozás tulajdonképpen elektronok leadása, illetve felvétele. Ugyanakkor kovalens kötésű anyagokat, illetve többatomos ionokat is lehet oxidálni, vagy redukálni, ahol már nem látszik ennyire egyértelműen az elektronok leadása, vagy felvétele, de az elektronátadás során ekkor is változás következik be az egyes elemek oxidációs állapotában, azaz az oxidációs számukban.

Oxidációs számnak azt a számot nevezzük, amely megmutatja, hogy egy vegyületen belül a kémiai kötésben részt vevő elektronok a vegyületet építő elemek között (egész számban kifejezve) hogyan oszlanak meg.

Ez a meghatározás is jelzi, hogy az oxidációs szám az esetek többségében mesterséges fogalom: a kovalens jellegű, sőt tisztán kovalens kötést is elektron-hozzárendeléssel, ionos határesetként kezeli. Az elektronok hozzárendelése mindig az *elektronegativitási érték* alapján történik: két elem közötti (akár tiszta kovalens) kötés esetén az elektronokat (képzeletben) a kisebb elektronegativitású komponensből teljes számban a nagyobb elektronegativitású komponenshez rendeljük. Egy elektron hozzárendelése -1 értéket jelent az oxidációs szám szempontjából, míg az elvétele +1.

Ha egy anyag elektront ad le - *oxidálódik*, ha felvesz - *redukálódik*:

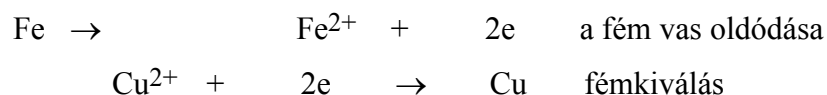
$$\text{OX} + z \text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$$

oxidált alak redukált alak

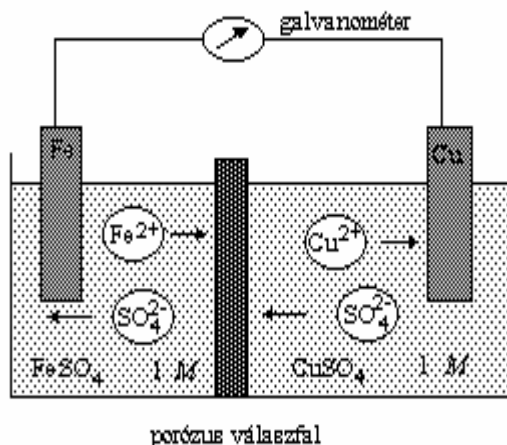
A redoxi folyamatok sok tekintetben hasonlítanak a protolitikus reakciókhoz: ahogyan nincs szabad proton a vizes oldatokban, éppúgy nincs szabad elektron sem. A kémiai folyamatokban tehát az atomok, ionok, vagy molekulák elektronokat csak akkor adhatnak le, ha jelen van olyan másik anyag amelyik azokat felveszi.

Ebből következik, hogy az oxidáció, vagy redukció csak együttesen, egyidejűen mehet végbe. Az ilyen értelemben összetartozó anyagok *redoxi rendszert* alkotnak.

A redoxi folyamatok spontán lejátszódását megfigyelhetjük például ha réz(II)-szulfát vizes oldatába fém vasat teszünk. A kémiai változás lényege itt az, hogy a Fe elektronleadással Fe²⁺-ionná alakul, tehát oxidálódik, a Cu²⁺-ion viszont elektron felvétellel semleges atommá redukálódik:



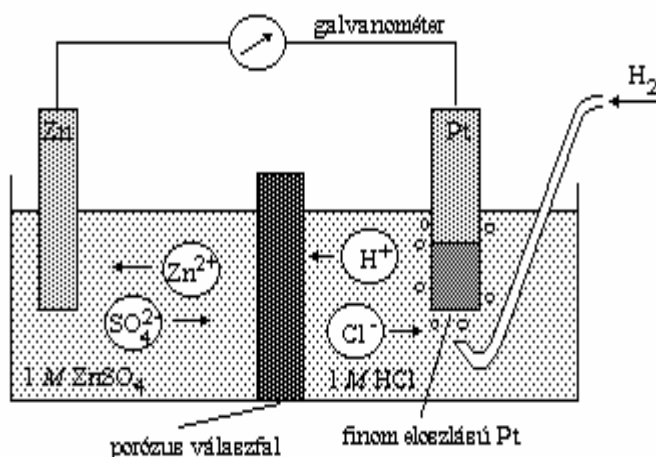
Ilyen körülmények között a vasatomok elektronjaik egy részét közvetlenül adják át a velük érintkező rézionoknak, az oxidáció és a redukció tehát ugyanazon helyen zajlik le. Ha a körülményeket úgy módosítjuk, hogy az elektronleadással és felvétellel járó folyamatok egymástól bizonyos mértékig térbelileg elválasztva játszódjanak le, elektromos áram termelésére alkalmas *galvánelem*hez jutunk.



21. ábra Galvánelem

Az egyes redoxirendszerek oxidáló, illetve redukáló képességének kvantitatív jellemzésére a *standard redoxipotenciál* (U^0) értéket használjuk.

Ez azon feszültség, amit a kérdéses elektródból és hidrogénelektórból álló galvánelem pólusai között mérünk, ha mindkét oldat ionkoncentrációja 1 mol/dm^3 , a hidrogéngáz nyomása $0,1 \text{ MPa}$ (ill., ha a másik elektród is gázelektrod, annak is), és a hőmérséklet $25 \text{ }^\circ\text{C}$.



22. ábra A $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ redoxi rendszer redoxipotenciáljának mérése

Néhány elem redoxi standardpotenciál értékét a XXIV. táblázatban tüntettük fel.

XXIV. táblázat Elemi redoxi rendszerek standardpotenciálja

folyamatok	(V)	folyamatok	(V)
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,04
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,07	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,43

Ag ⁺ + e	⇌	Ag	+0,80	Zn ²⁺ + 2e	⇌	Zn	-0,76
I ₂ + 2e	⇌	2I ⁻	+0,53	Al ³⁺ + 3e	⇌	Al	-1,66
Cu ⁺ + e	⇌	Cu	+0,52	Mg ²⁺ + 2e	⇌	Mg	-2,34
Cu ²⁺ + 2e	⇌	Cu	+0,34	Na ⁺ + e	⇌	Na	-2,71

Ha pozitív ionok mennek oldatba, illetve válnak ki (fém-elektrodok, hidrogénelektrod) az elektrodpotenciál (U) aktuális értékét NERNST-képletével a következő módon fejezhetjük ki:

$$U = U^0 + \frac{RT}{zF} \ln c$$

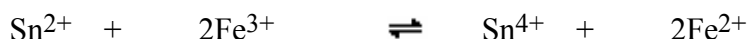
ahol U^0 a standard redoxipotenciál,
 R az egyetemes gázállandó,
 T az abszolút hőmérséklet,
 z az elektrod folyamatban részt vevő elektronok száma,
 F a Faraday-féle szám (96497 coulomb),
 c az oldat ionkoncentrációja (mol/dm³-ben).

Behelyettesítve az állandó értékeket 25 °C-ra tehát az

$$U = U^0 + \frac{0,059}{z} \lg c$$

összefüggést kapjuk. Ha az elektrod folyamatban negatív töltésű ion vesz részt, z értéke is negatív előjelű lesz.

Az eddig említett esetekben az egyik oxidációs alak semleges atom, vagy molekula volt. Elméleti és gyakorlati szempontból fontosak azonban az olyan redoxi rendszerek is, amelyeknél mind az oxidált, mind a redukált alak ionként az oldatban van. Pl. az



folyamatra az Sn²⁺/Sn⁴⁺, illetve az Fe²⁺/Fe³⁺ redoxi rendszerek standard redoxi potenciálját külön-külön tudjuk meghatározni. Ez azon feszültség, amelyet a redoxi rendszerbe nyúló Pt-elektrodon mérünk standard hidrogénelektroddal szemben (25 °C-on), ha az oldatban az oxidált és redukált alak (pl. Fe²⁺ és Fe³⁺) azonos koncentrációjú.

Az aktuális redoxipotenciál is a korábbival analóg képlettel adható meg:

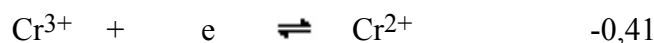
$$U = U^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

illetve 25°C-on
$$U = U^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Néhány ilyen típusú redoxirendszer standardpotenciálja a XXV. táblázatban látható.

XXIV. táblázat Redoxi rendszerek standardpotenciálja

folyamatok				(V)	
Co ³⁺	+	e	⇌	Co ²⁺	+1,80
Fe ³⁺	+	e	⇌	Fe ²⁺	+0,77
Cu ²⁺	+	e	⇌	Cu ⁺	+0,16
Sn ⁴⁺	+	2e	⇌	Sn ²⁺	+0,14



A redoxi potenciálok ismerete kémiai szempontból azért fontos, mert az oxidációs-redukációs folyamatok irányáról előre lehet tájékozódni. A pozitívabb standardpotenciálú rendszer oxidálja a negatívabb rendszert, illetve a negatívabb standardpotenciálú redukálja a pozitívabbat. Pl. fémek + sav → hidrogéngáz + fémion.

Azonos koncentrációviszonyok mellett, minél pozitívabb egy rendszer redoxipotenciálja, annál erősebben oxidál (pl. $\text{F}_2 \gg \text{Cl}_2 \gg \text{Br}_2 > \text{I}_2$), és minél negatívabb, annál erősebben redukál (pl. $\text{Zn} \ll \text{Na} < \text{K}$).

Az oxidáló és redukáló képesség a koncentrációviszonyok megváltoztatásával módosítható, és ha a redukált, vagy oxidált alak koncentrációja nagyon különböző, a potenciál a logaritmikus összefüggés miatt számottevően változik.

A standardpotenciál-sornak abszolút értelemben vett semlegességi pontja nincs. Nem létezik ugyanis olyan redoxi rendszer, amely ne oxidálna, vagy redukálna, ha megfelelő más anyag hat rá. Az "oxidálószer" és "redukálószer" kifejezésnek szigorúan csak akkor van értelme, ha közöljük, mely rendszerhez képest oxidál vagy redukál. Pl. az $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ redoxirendszer az $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ rendszerre redukáló, de a $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ rendszerre oxidáló hatású. A standard hidrogénelektrodra, mint önkényes alapra vonatkoztatott potenciálértékek mindenesetre jól használhatók annak megállapítására, hogy két anyag között létrejöhet-e spontán elektronvándorlás, és a redoxirendszerben az egyensúly hol áll be. Előfordulhat azonban, hogy a kérdéses folyamat kinetikailag gátolt, és ezért a folyamat nem megy végbe annak ellenére, hogy a standardpotenciál alapján lejátszódhatna.

A redoxi rendszerek lehetnek bonyolultabb kémiai folyamatok is, amelyben a víz, H_3O^+ , vagy OH^- -ionok, mint reakciópartnerek vesznek részt. (ld. XXVI. táblázat)

XXVI. táblázat Redoxi rendszerek standard potenciálja

folyamatok				(V)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{SO}_3 + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{IO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{IO}_3^- + 2\text{OH}^-$	-0,68
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	+ e	\rightleftharpoons	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,56
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	\rightleftharpoons	HCOOH	-0,20
$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,15
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,60
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,93
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	+ e	\rightleftharpoons	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,01
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	+ 4e	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	+ 5e	\rightleftharpoons	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+ 2e	\rightleftharpoons	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	+ 2e	\rightleftharpoons	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07

A különböző anyagok oxidáló-redukáló képességük alapján általában a következő csoportokba sorolhatók:

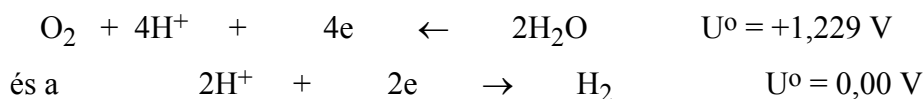
redoxipotenciál	>	+1,5 V	erős oxidálószer (MnO ₄ ⁻ , F ₂ , O ₃)
+1,5	-	+1,0	közepes oxidáló (Cl ₂ , O ₂)
+1,0	-	+0,5	gyenge oxidálószer (Fe ³⁺ , I ₂ , NO ₃ ⁻)
+0,5	-	0,0	gyenge redukálószer (Sn ²⁺ , Cu, H ₂ SO ₃)
0,0	-	-0,5	közepes redukáló (H ₂ , Fe)
-0,5	-	-1,0	erős redukálószer (Zn, Al, Na)

A vizes oldat kémhatása, illetve pH-ja mindazon redoxirendszerek potenciálját módosítja, amelyek reakciója hidrogénion részt vételével megy végbe. A redoxipotenciál értéke ekkor az

$$U = U^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[\text{ox}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{red}]}$$

egyenlet szerint változik, ahol z a reagáló elektronok,
 n pedig a hidrogénionok száma.

A víz amfoter redoxi viselkedésének megfelelően mind oxidáló, mind redukáló tulajdonsággal rendelkezik, amit a következő egyenletek írnak le:

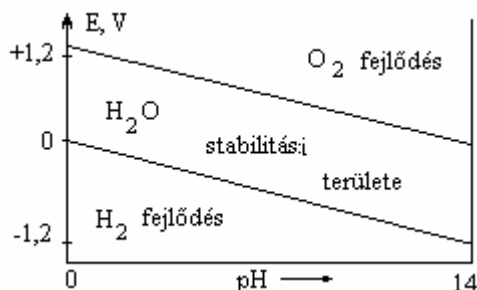


Vizes oldatban ez a két reakció, illetve a hozzá tartozó, pH-tól függő, potenciálértékek szabják meg a folyékony víz stabilitási tartományát. Tehát ezen reakciókra alkalmazva a redoxipotenciál definiáló egyenletét, megkapjuk azt a pH-tól függő potenciál tartományt, amelyik a hidrogénné való redukciós, illetve az oxigénné való oxidációs folyamatok határértékeit jellemzi (a gázok parciális nyomása = a külső nyomással).

A víz stabilitási tartománya az

$$1,229 - 0,059 \text{ pH} > U > 0 - 0,059 \text{ pH}$$

potenciálértékek közé esik (ld. 23. ábra).



23. ábra A víz stabilitási tartománya

4.4.1. Elektrokémiai folyamatok vizes oldatokban

A kémiai rendszerek és az elektromos áram kölcsönhatásai két irányban nyilvánulhatnak meg.

1. A különböző redoxi folyamatok során hasznosítható elektromos energia termelődhet (galván- és koncentrációs elemek).
2. A kémiai rendszerek kívülről elektromos energiát vehetnek fel, ami azután kémiai változásokat idéz elő bennük (elektrolízis).

Két bármilyen, korábban megismert redoxirendszer felhasználható galvánelem készítésére. Ily módon tehát kémiai folyamattal elektromos energia termelhető azáltal, hogy az elektronokat vándorlásra kényszerítjük a külső vezetéken keresztül a redukálószerrel az oxidálószer irányába.

Ha az elem nem halad áram keresztül, a galvánelem pólusai közötti potenciálkülönbséget *elektromotoros erőnek* (e.m.e.) nevezzük. Ennek nagysága az elektródok anyagi minőségétől és az elektrolit koncentrációjától függ, és mindig legalább két potenciálkülönbségből tevődik össze. Tehát a galvánelemek elektromotoros erejét (E) az elektródpotenciálok (U) szabják meg. Minthogy az elektródokon az áram ellentétes irányban halad (elektródból \rightarrow oldatba és oldatból \rightarrow elektródba) az e.m.e. az elektródpotenciálok algebrai különbségével egyenlő:

$$E = U_1 - U_2$$

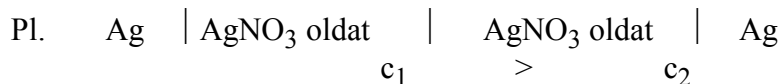
A galvánelem elektródjai közötti külső vezetékben vándorló elektronok elektromos áramot hoznak létre, amely által végzett munka (W_{el}) az áramló töltések számának és az elektromotoros erőnek szorzata:

$$W_{el} = E n F$$

ahol n az elektronok móljait jelenti,
 F a FARADAY-állandó.

Mivel egy galvánelem elektromotoros ereje a cellareakció résztvevőinek koncentrációjától függ, készíthetünk olyan galvánelemeket is, amelyekben az elektromos energiát termelő folyamat a kémiai azonos minőségű, de különböző töménységű oldatok koncentrációjának kiegyenlítődése. Ezeknek az ún. *koncentrációs elemeknek* elektródjai ugyanabból a fémről, vagy gázból állnak, de elektrolitoldataik különböző koncentrációjúak. Ekkor a töményebb oldat magától igyekszik hígulni, a híg pedig töményedni, mindaddig, amíg a koncentrációk egyenlőek nem lesznek. Ugyanez történne, ha a két oldatot egyszerűen összekevernénk.

Ekkor tehát a hígabb oldatba merülő elektródfém pozitív ionok alakjában oldatba megy, ez lesz a negatív pólus, a töményebb oldatból viszont fémionok válnak ki, ezért az ebbe merülő fémelektrod pozitív töltésű lesz.



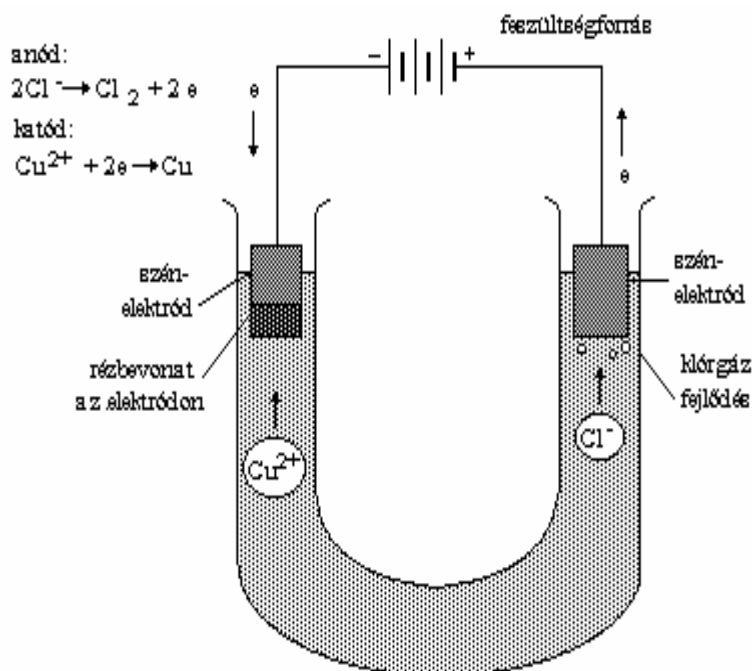
Amikor a két oldalon az ionkoncentráció egyenlővé válik, az elem e.m.e.-je nullára csökken. Addig viszont a koncentrációk aránya határozza meg mértékét:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{c_1}{c_2}$$

Ez az összefüggés nemcsak az e.m.e. kiszámítását teszi lehetővé, hanem ionkoncentrációk meghatározását is. Ez a módszer nagyon fontos a kémiai analitikában. Ezen alapszik pl. a pH potenciometrikus meghatározása is (ld. 4.2.5. fejezet).

Vizes oldatokban az elektromos áram által kiváltott kémiai reakciót az erre a célra szolgáló berendezésben (elektrolizáló cella) tanulmányozhatjuk (24. ábra)

Ez tartalmazza a savak, bázisok, vagy sók vizes oldatát, az *elektrolitot*, amelybe két elektród nyúlik. A két elektród közé egyenfeszültségű áramforrást kapcsolunk. Az áramforrástól az elektródokig az áramot az elektronok továbbítják a vezetékben, a cellában viszont már az elektrolit pozitív és negatív ionjai vezetnek. Az elektródokon válik a fémes vezetés elektrolitikussá, és fordítva. A vezetés típusának megváltozása mindkét elektródon kémiai reakciót eredményez: az egyik elektródon az oldatban levő ionok elektronokat vesznek fel, miközben a másik elektródon az oldatban levő más ionok az elektródnak elektronokat adnak át, amelyek a csatlakozó vezetéken visszajutnak az áramforráshoz. Nyilvánvaló, hogy az elektródokon redoxi reakció játszódik le.



24. ábra Elektrolizáló cella

Azt az elektródot, amelyen a redukció történik *katódnak* nevezzük (ez a negatív elektród), a feléje vándorló ionok a *kationok* (pozitív töltésű ionok). Az oxidáció az *anódon* történik. Az anód felé az *anionok* (negatív töltésű ionok) vándorolnak. Az elektrolitban az áramot tehát a kationok és anionok ellentétes irányú mozgása hozza létre. Ez az ellentétes irányú mozgás ugyanazt az áramirányt jelenti, mivel a pozitív töltés adott irányú elmozdulása fizikailag egyenértékű ugyanakkora negatív töltés ellenkező irányú, de ugyanolyan sebességű, elmozdulásával.

Az elektrolit rendszerek vezetése az ionok számától - tehát a disszociációfok és a koncentráció nagyságától - és az ionok *elektromos mozgékonyaságától* függ.

Mind a disszociációfokra, mind az elektromos mozgékonyaságra hatással van:

- az elektrolit anyagi minősége,
- a disszociáció során keletkező ionok töltése, mérete, elektronszerkezete,

- az oldószer anyagi minősége és szerkezete,
- az ion - oldószer, az ion - ion, és egyéb polarizációs kölcsönhatások,
- az oldat összetétele, és a hőmérséklet.

Az elektrolitok vizes oldatában az ionok *vándorlási sebessége* - vagyis az egyes ionfajták időegység alatt megtett útja - ezeken kívül az elektródok közötti feszültségkülönbség (ΔU) nagyságától is függ. (ld. XXVI. táblázat)

XXVI táblázat Ionok abszolút mozgékonyága (cm/s, 18 °C-on, $\Delta U = 1$ V)

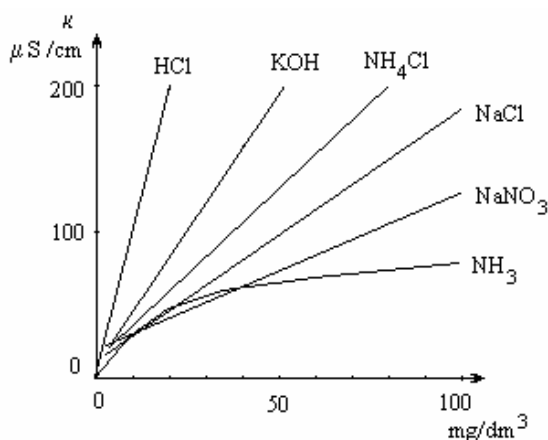
H ⁺	0,0033	OH ⁻	0,00182
Na ⁺	0,00045	Cl ⁻	0,00069
K ⁺	0,00068	I ⁻	0,00068
Ag ⁺	0,00057	NO ₃ ⁻	0,00064
Cu ²⁺	0,00048	CH ₃ COO ⁻	0,00037

Megállapítható, hogy a hidroxónium-ion és a hidroxid-ion mozgékonyága a többi ionéhoz viszonyítva lényegesen nagyobb. Vizes oldatban az ionokat hidrátburok veszi körül, amelynek nagysága az ion töltésétől és méretétől függ. Ez a hidrátburok a feszültségkülönbség hatására meginduló vándorlásnál az ionnal együtt mozog. Nem lényegtelen tehát ezeknél a jelenségeknél a víz belső súrlódásának nagysága sem. Mivel ez a hőmérséklet emelkedésével csökken, mégpedig °C-onként kb. 2%-kal, érthető, hogy változatlan erőter hatására a hidratált ionok mozgékonyága °C-onként mintegy 2%-kal növekszik.

Az ionok mozgékonyágával szorosan összefügg az elektrolitok *elektromos vezetőképessége*. Az elektrolit vezetését a *fajlagos vezetőképességgel* (κ), illetve a *moláris fajlagos vezetéssel* (Λ) jellemezhetjük. A fajlagos vezetés (*konduktivitás*) az elektrolit fajlagos ellenállásának a reciproka: $\frac{1}{\rho} = \kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \left(\frac{1 \text{ m}}{\Omega \text{ m}^2} \right)$,

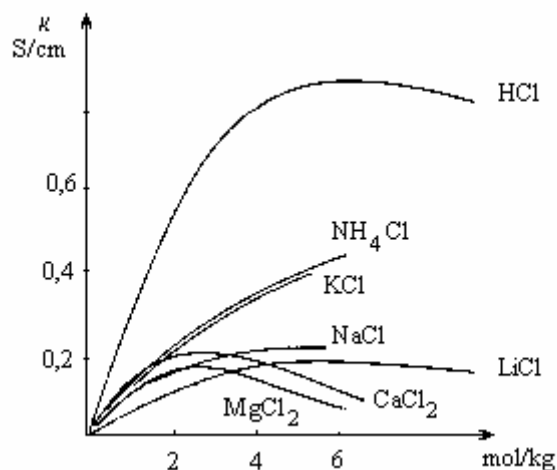
ahol R az l élhosszúságú és az áram irányára merőleges A keresztmetszetű cella mért ellenállása. Mértékegysége: $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1} = \text{S m}^{-1}$ (gyakorlatban inkább a S/cm, illetve a mS/cm és $\mu\text{S/cm}$ értékeket használjuk).

A híg vizes oldatok fajlagos vezetőképessége egyenesen arányos az egyes ionok koncentrációjával (25. ábra).



25. ábra Néhány vegyület fajlagos vezetőképessége híg vizes oldatban 20 °C-on

Magasabb koncentrációknál a fajlagos vezetés csökkenni kezd, mivel az oldatban megnövekszik az ion-ion kölcsönhatás, ami csökkenti az ionok mozgékonyágát (26. ábra).

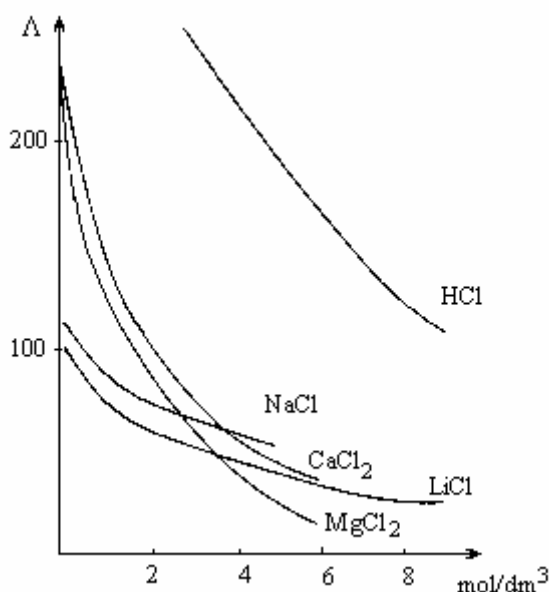


26. ábra Néhány erős elektrolit fajlagos vezetése vizes oldatban 25 °C-on

A fajlagos vezetés helyett a kémiai gyakorlatban célszerűbb a moláris fajlagos vezetőképességet használni, mert ez jobban lehetővé teszi az egyes oldatok közötti összehasonlítást, mivel adott koncentrációjú oldatra vonatkozik. Értékét a fajlagos vezetésből az oldat c koncentrációjával történő osztással kapjuk:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \left(\frac{\text{S m}^{-1}}{\text{mol m}^{-3}} \right)$$

Mértékegysége: $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ (a gyakorlatban $\text{S cm}^2/\text{mol}$)



27. ábra Néhány erős elektrolit moláris fajlagos vezetése változása 25 °C-on

Az egyes elektrolitok moláris fajlagos vezetése a hígítás növekedtével (vagyis a koncentráció csökkenésével) egy jellemző határértékhez közeledik. Néhány elektrolitra, illetve az egyes összetevő ionokra a végtelen hígításhoz ($c=0$) tartozó Λ_0 határértéket a XXVII. táblázatban adjuk meg.

XXVII. táblázat Néhány ion és elektrolit moláris fajlagos vezetőképessége végtelen híg vizes oldatban 25 °C-on ($S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

H_3O^+	349,8	OH^-	198,3	HCl	426,2
Li^+	38,6	F^-	55,4	NaOH	247,7
Na^+	50,1	Cl^-	76,35	NH_4OH	271,0
K^+	73,5	Br^-	78,14	CH_3COOH	390,7
NH_4^+	73,5	NO_3^-	71,46		
$1/2 \text{Mg}^{2+}$	53,0	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	80,0	MgCl_2	258,80
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59,5	CH_3COO^-	40,9	MgSO_4	133,8
$1/2 \text{Zn}^{2+}$	52,8			CH_3COONa	91,0
				LiCl	115,0
				NaCl	126,5
				KCl	149,9
				NH_4Cl	149,7

A táblázatból látható, hogy a hidroxónium-ion és a hidroxid-ion kivételével a többi ion moláris fajlagos vezetése végtelen híg vizes oldatban azonos nagyságrendű, a H_3O^+ és OH^- ionoké viszont ezekénél sokkal nagyobb.

Ennek oka, hogy a H_3O^+ és OH^- ionok döntő mértékben másképpen, un. *prototróp* mechanizmus szerint vezetik az elektromosságot (*protonvezetés*), míg a többi ion esetében helyváltoztatás történik a megfelelő elektród felé (*hidrodinamikai vezetési mechanizmus*).

A protonvezetésnél a H^+ -ion egyik molekuláról a másikra történő átadódása megy végbe, és ehhez a vízmolekuláknak csak megfelelő mértékben elfordulniuk kell egymáshoz képest. Ekkor a H_3O^+ ion a térerő irányába egy protont ad át a szomszédos H_2O molekulának, ami így H_3O^+ ionná alakul, majd az is tovább adja protonját, stb.

Hasonló az eset az OH^- ion vezetésével is, ami a szomszédos H_2O molekulától vesz fel protont, önmaga alakul át így vízmolekulává, amelyik szintén adhat át protont a mellette levő OH^- ionnak, stb.

Ezeknek a lépéseknek az aktiválási energiája sokkal kisebb, mint az effektív lyuk-mechanizmus szerinti vándorlás egyes átugrási lépéseie. Ezért a proton mozgékonyasága, és így a moláris fajlagos vezetése is sokkal nagyobb, mint a hidrodinamikai vándorlással mozgó többi ioné.

Az elektrolízisre vonatkozó mennyiségi összefüggéseket FARADAY törvényei fejezik ki:

- Az elektrolizáló cella elektródján reagáló anyagok mennyisége (m) egyenesen arányos az elektrolízis időtartamával (t) és az áthaladó áram erősségével (I), vagyis az áthaladt töltés mennyiségével ($Q = I \cdot t$).
- Ugyanakkora töltésmennyiség által leválasztott alkotórészek egymással kémiailag egyenértékűek, vagyis a különböző ionok kémiailag egyenértékű mennyiségeinek töltése egyenlő.
- Egy mólnyi elektron átadásakor 96487 coulomb töltés cserélődik (1 mol Na^+ egyenértékű $1/2$ mol Mg^{2+} -nal, illetve $1/3$ mol Al^{3+} ionnal). Ezt a töltésmennyiséget nevezzük FARADAY-állandónak (F). Segítségével meghatározható az elektrolízis során termelődött anyagok pontos mennyisége.

Az elektrolízis során az elektródokon lejátszódó reakciók az oldatban levő anyagok relatív oxidációs-redukációs hajlamától függenek. Az elektrolízis csak megfelelő feszültségkülönbség hatására indul meg. Az egyes ionok leválasztásához és képződéséhez ugyanis az elektród és az elektrolit közötti, anyagonként változó potenciálkülönbség is szükséges.

Azt a legkisebb potenciál különbséget, amelynek hatására már tartós elektrolízis kezdődik, *bomlásfeszültségnek* nevezzük. A szükséges potenciálértékeket a NERNST-féle képlet szabja meg.

Ha az elektrolizálendő oldatban többféle ion van jelen, azok leválása potenciáljuk sorrendjében megy végbe. Az elektródokon tehát először mindig a legkisebb energiát igénylő ionok semlegesítődnek, vagy képződnek. Vizes oldatban a víz stabilitási tartománya (H_2 és O_2 képződés) sok esetben határt szab az elektrolízis alkalmazásának.

4.5. IONCSERE FOLYAMATOK

Az *ioncsere folyamat* a vizes oldat és valamilyen ioncserélő anyag határfelületén lejátszódó egyensúlyi folyamat, amelynek során az egymással nem elegyedő fázisban levő, hasonló töltésű ionok cserélnek helyet.

Az ioncsere folyamatoknak nagy a tudományos, élettani és egyéb gyakorlati (víztisztítási) jelentőségük. Az élő szervezetek sok alkatrésze képes e folyamatra. A pH megtartásában is szerepe van annak, hogy a cellulóz, a keratin, bőr, izom stb. ioncserére képes. Az agyagásványok, a természetes szenek, a tőzeg szintén kicserélhető kationokat tartalmaz. A talaj és egyes kőzetfajták kationokat és anionokat egyaránt képesek megkötni, és más ionokkal kicserélni.

Az *ioncserélő anyagok* vízben nem oldódó, rendszerint szilárd anyagok, amelyek az elektrolitok vizes oldatával érintkezve, azokból pozitív, vagy negatív töltésű ionokat képesek felvenni, és velük egyenértékű mennyiségben más, ugyancsak pozitív, vagy negatív töltésű ionokat oldatba bocsátani. Aszerint, hogy kationok, anionok, illetve mindkettő között megy végbe a csere, megkülönböztetünk *kation- és anion-cserélő*, illetve *amfolit anyagokat*.

Igen sok természetes és mesterséges anyag képes ioncserére. Technikai célokra azonban csak azok alkalmasak, amelyeknek mechanikai és kémiai tulajdonságai megfelelőek (szervetlen ioncserélők, természetes szénalapú anyagok és műgyanták).

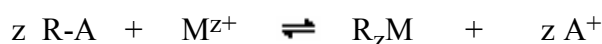
A *szervetlen ioncserélők* csoportjába a természetben is előforduló és mesterségesen is előállított alumínium-szilikátok tartoznak. Szerkezetük merev és egységes, így ionok méret szerinti elválasztására is alkalmasak. A természetben előforduló kationcserélők a zeolitok. Kristályvázukban tetraéder alakban elhelyezkedő egyes SiO_4^{4-} csoportokat egy-egy negatív töltést hordozó AlO_4^{5-} -csoportok helyettesítenek, amelyekhez egy-, vagy két-vegyértékű könnyen mozgó kation csatlakozik. Pórusos, térhálós szerkezetűek, a csatornácskákból nátrium- vagy kalcium-ionok helyezkednek el, amelyek más hasonló töltésű és méretű ionnal könnyen kicserélhetők.

A *természetes szerves alapanyagú* ioncserélők közül a cellulózból, vagy térhálósított dextránból savas, illetve bázikus aktív csoportok beépítésével előállított anyagok jelentősek.

A mesterséges ioncserélő anyagok közül, előnyös fizikai-kémiai tulajdonságaik, jó mechanikai és kémiai ellenállóképességük miatt az *ioncserélő műgyanták* a legjobban elterjedtek. Polimerizációval a legkülönbözőbb aktív csoportokat tartalmazó, meghatározott szemcse-méretű, szabályos gyöngy alakú termék állítható elő.

Az *ioncsere-egyensúlyt* eleinte az adszorpciós összefüggések felhasználásával igyekeztek leírni. Azonban lényeges különbség van az ioncsere és az adszorpció között, bár a gyakorlatban a két folyamat gyakran egymást kíséri. *Ioncsere* esetén a két egymással érintkező fázis között (pl. szilárd és cseppfolyós) egyenértéknyi mennyiségű ionok cserélnek helyet, míg *adszorpció* esetén az adszorbens anyagokat köt meg az oldatból anélkül, hogy azok helyett másokat bocsátana oldatba.

Ha az elektrolit-oldattal érintkező ioncserélőn A^+ ionok és M^{z+} *kationok* cserélnek helyet, az ioncsere reakcióegyenlete a következőképpen írható fel:



ahol R az ioncserélő nem mobilis része.

A reakció egyensúlyra vezet, amelyre felírható az egyensúlyi állandó. Az oldatbeli $[M]$ és $[A]$, illetve az ioncserélő fázisbeli (M) és (A) koncentrációkkal (mol/dm^3) kifejezve a K^x térfogati ioncsere állandót kapjuk:

$$K^x_{MA} = \frac{(M) \cdot [A]^z}{[M] \cdot (A)^z}$$

amelynek értéke függ az ioncserélő tulajdonságaitól, az elektrolittól, az oldat koncentrációtól.

Az egyensúlyi állandó értéke gyakorlati szempontból fontos, ugyanis általa az egyes ionok adott ioncserélőn való megkötődésének relatív erőssége mennyiségi módon kifejezhető, ha azonos vonatkozási iont választunk (erősen savas gyanták esetén általában a hidrogénion). Minél nagyobb a K^x értéke, annál szelektívebb az illető ion megkötése.

Ha az ioncserélő anyag elektrolit oldattal érintkezik, az ionok kicserélődése, a kémiai reakció *egyensúlyának beállása* az ioncserélő-szemcsék egész keresztmetszetén, szoba-hőmérsékleten mérhető idő alatt játszódik le.

Tapasztalat szerint a természetes zeolit lassabban, a laza, kevésbé térhálós, nagypórusú ioncserélő gyorsabban cserél, mint a közönséges ioncserélő gyanta. A kationcserélőknél az *ioncsere-egyensúly beállása* általában gyorsabb, mint az anioncserélőknél. Bár az ioncsere-folyamat látszólag egyszerű ionreakció, a sebességmegszabó lépés nem a kémiai reakció, hanem az ionok diffúziója, és ennek megfelelően nem pillanatszerűen, hanem időben játszódik le. A kicserélődés sebessége ily módon az ionok méretének növekedésével egyre kisebb lesz. A laza, kevésbé térhálós szerkezet ugyancsak a gyorsabb diffúziónak, illetve a nagyobb reakciósebességnek kedvez.

Az ioncserélő anyag az elektrolit oldatából nemcsak a megfelelő kationokat, vagy anionokat veszi fel, hanem a hozzájuk tartozó, ellentétes töltésű, kísérő ionok is behatolnak - az oldat koncentrációjától függően kisebb-nagyobb mértékben - az ioncserélő fázisba. A jelenséget *elektrolit adszorpciónak* nevezik, ami tulajdonképpen megoszlás a két fázis között. Jól disszociáló sók híg vizes oldatából az ioncserélő csak igen csekély mértékben adszorbeál ionokat. Az ioncserélő kis oldatkonzentráció esetén gyakorlatilag kizárja a kísérő ionokat. Az elektrolit adszorpció mértéke az oldat koncentrációján kívül az ioncserélő térhálóságától, kapacitásától és az ionok vegyértékétől is függ.

Az ioncserélő anyagok az oldószer-molekulákat, ionokat és *nemionos vegyületek* molekuláit is felveheti a vele érintkező oldatból. A nemionos anyagok *adszorpciója* az illető anyagtól, valamint a körülményektől függően a legkülönbözőbb mértékű lehet, és az oldat sókoncentrációjával, az oldat összetételével szabályozható. Az adszorpció mértékét a

megoszlási hányadossal fejezhetjük ki, ami megadja a kérdéses anyag koncentrációjának arányát az ioncserélő- és oldatfázisban.

4.5.1. Ioncserélő műgyanták

Az ioncserélő műgyanták pórusos szerkezetű, vízben gélszerűen duzzadó anyagok. A térhálós szénhidrogénvázon foglalnak helyet az ionos aktív csoportok, amelyek hidrátképzési hajlamuknak megfelelően vízmolekulákat vonzanak maguk köré. A gyanta belső járatai, mikropórusai vízzel telnek meg, amelyekben a mobilis ionok elmozdulhatnak. A gyanta pórusos szerkezete teszi lehetővé, hogy az ioncsere nemcsak a gyanta-szemcse felületén, hanem belső járataiban is végbemehet.

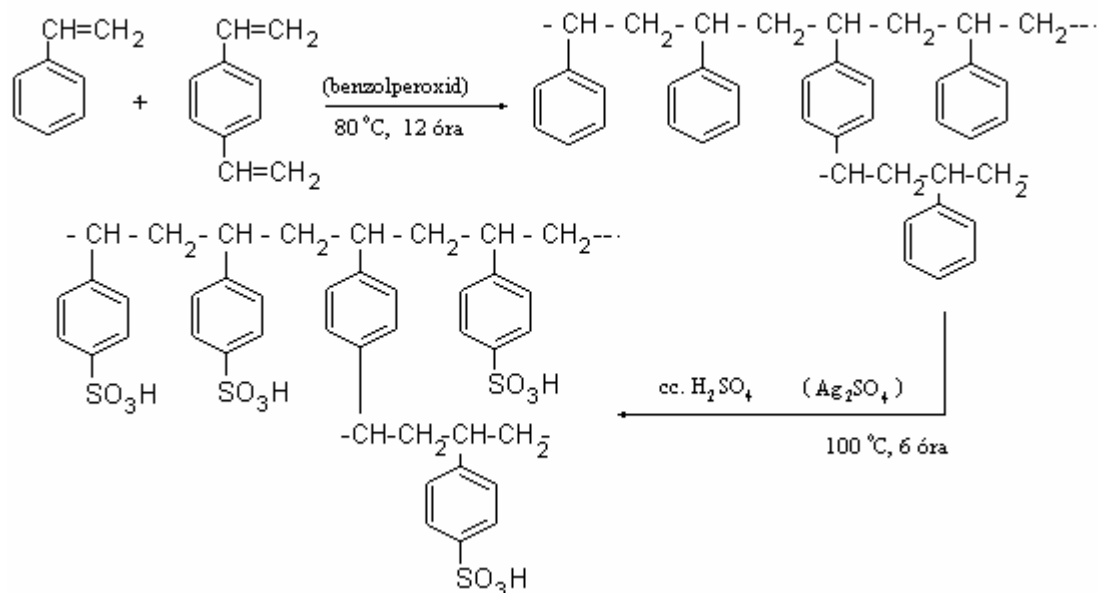
Az aktív csoportok minősége szerint megkülönböztetünk erősen- és gyengén savas kationcserélőket, különféle báziserősségű anioncserélőket és különleges aktív csoportokat tartalmazó, szelektív megkötésre alkalmas, specifikus ioncserélőket (pl. kelátgyanták).

Az erősen savas kationcserélő alapanyaga a sztírol ($C_6H_5-CH=CH_2$), amelyhez a térhálós szerkezet kialakítása céljából divinil-benzol $/C_6H_4(CH=CH_2)_2/$ adnak, majd a létrejött kopolimert utólagosan szulfonálják (28. ábra). Az aktív szulfonsav ($-SO_3H$) csoportok hidrogénjei egyéb kationokkal cserélhetők.

Erősen savas kationcserélő gyantákon az azonos vegyértékű kationok kötési erősségének sorrendje a HOFMEISTER-féle liotróp sorral egyezik meg:



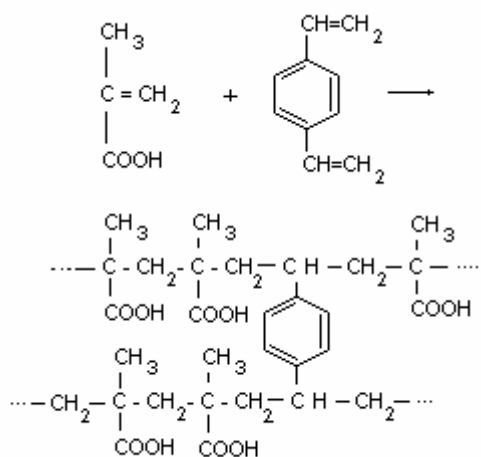
Azonos töltésű ionok kötési erőssége a hidratált ion átmérőjének csökkenésével nő, de egyéb tényezőknek (pl. komplexképződés) is szerepük van. Az erősen savas kationcserélő gyanták széles pH-tartományban (pH=1-11) használhatók ioncserére, és még savanyú oldatban is megkötik a fémionokat.



28. ábra Erősen savas kationcserélő előállítása

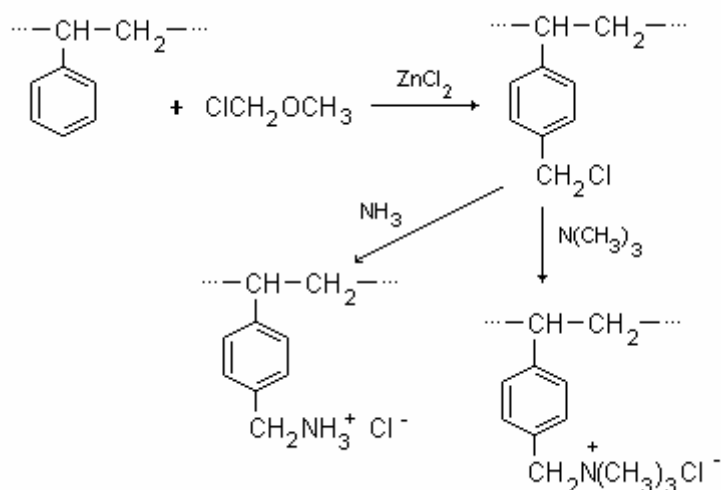
A gyengén savas kationcserélő gyanták metakrilsav $/CH_3-C(=CH_2)-COOH/$ és divinil-benzol polimerizálásával állíthatók elő (29. ábra). Az aktív csoportok ebben az esetben a –

COOH csoportok. A gyengén savas ioncserélő gyantán legerősebben a hidrogénionok kötődnek meg. A hidrogén-ionok csekély feleslege az oldatban mindenféle kationt képes a gyantából kiszorítani. A gyengén savas gyanták többértékű fémionokra különösen szelektívek. Ugyancsak erősen megkötik azokat a kétértékű ionokat, amelyeknek karbonátjai rosszul oldódnak. A réz-, nikkel- és kobalt-ionok pedig komplexképződéssel kötődnek meg. A gyengén savas kationcserélők csak szűkebb pH-tartományban (pH=6-10) alkalmasak cserére.



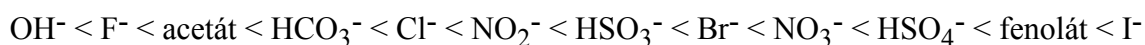
29. ábra Gyengén savas kationcserélő előállítása

A különböző báziserősségű *anioncserélő* gyanták előállítása a sztírolból és divinilbenzoltól nyert térhálós szerkezetű kopolimerből (ld. erősen savas ioncserélők) történik, amelyet először klór-metiléterrel ($\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$) reagáltatnak, majd ezen termékből ammóniával, vagy első-, másod-, harmad-rendű aminnal gyenge, közepes, vagy erősen bázisos anioncserélő gyantát gyártanak (30. ábra).



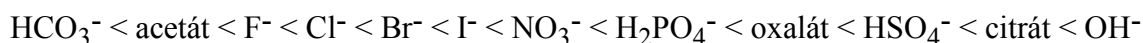
30. ábra Anioncserélők előállítási sémája

Az anioncserélők viselkedése az aktív csoportok báziserősségétől függően különböző. A *nagyon erősen bázisos* gyanta széles pH-tartományban aktív, és még az igen gyenge savak (kovasav, szénsav stb) anionjainak megkötésére is képes. Az erősen bázisos ioncserélőkre is felírható az anionok kötési erősségének sorrendje. A sor kialakításában itt is az ion vegyértékének és a hidratált ion-térfogat méretének van szerepe:

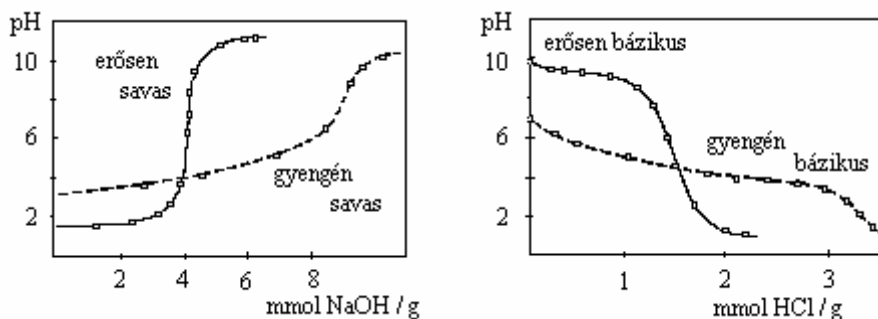


A *gyengén bázisos anioncserélők* csak gyengén savas oldatban működnek, és csak az erős savak anionjainak megkötésére, illetve cseréjére alkalmasak.

A közepesen és gyengén bázisos gyantákon az ionok megkötődésének sorrendjét négy tényező szabja meg: a vegyérték, a hidratált ion átmérője, az anionhoz tartozó sav erőssége és az ion szerkezete. Gyengén bázisos anioncserélő gyantán a különböző hatások eredményeként a sorrend a következőképpen alakul:



Az *aktív csoportok minőségét* (és egyúttal mennyiségét is) az ioncserélő pH-metriás titrálási görbéjének alapján ítélni lehet. A H-formában levő kationcserélő gyanta mint sav titrálható erős bázis mérőoldattal. A szulfonsav-csoportokat tartalmazó erősen savas gyanta titrálási görbéje az erős savak, a karboxil-csoportokat tartalmazó gyengén savas gyanta görbéje a gyenge savak titrálási görbéjéhez hasonló (31. ábra). Az anioncserélőket OH-formában erős sav mérőoldattal titrálhatjuk. Az egyenértékpont megszerkesztésével - amennyiben a titrált gyanta mennyiségét is mértük - a gyanta kapacitását is meghatározhatjuk.



31. ábra Kation- és anion-cserélő gyanták titrálási görbéje

4.5.2. Ioncserélő anyagok tulajdonságai

A különböző eredetű, különféle összetételű és szerkezetű ioncserélő anyagok gyakran erősen eltérő tulajdonságúak. Ahhoz, hogy az ipari, víz-előkészítési és víztisztítási, valamint a laboratóriumi munkában a megfelelő ioncserélőt kiválasztani és alkalmazni lehessen, fontos tulajdonságaik és viselkedésük alapos ismerete.

Az ioncserélők anyaga *pórusos szerkezetű*. A pórusok, járatok alakja és nagyságeloszlása a legkülönbözőbb lehet. A szilikát alapú, merev, kristályos szerkezetű ioncserélő anyagok pórusai egységes méretűek és irányítottak, az ioncserélő gyanták pórusméretei ellenben egy készítményen belül is mindig változók, és a járatok iránya a legkülönbözőbben zezugos. E tulajdonságuknak köszönhetik *kapacitásukat*. Az ioncsere folyamatokban ugyanis nemcsak a szemcsék külső felületén elhelyezkedő, hanem a kapilláris járatokban helyet foglaló aktív csoportok is részt vesznek.

Az ioncserélő *teljes kapacitása* a 105 °C-on szárított egységnyi tömegű anyag, vagy a vízben ülepített egységnyi térfogatú anyag összes kicserélhető ionjainak mennyiségét jelenti mmol/g, illetve mmol/cm³ egységben.

A *sóbontó kapacitás* az aktív formára hozott (H- vagy OH-) ioncserélő által megkötött ionok mennyiségét méri, a felszabadult sav, illetve bázis meghatározásával.

A teljes és a sóbontó kapacitás az ioncserélő anyagra jellemző állandó, viszont a gyakorlati, vagy *áttörési kapacitás* - amelyet ioncserélő oszlopon mérünk - értéke a vizsgálat körülményeitől (oszlopméret, átfolyási sebesség, ionok minősége stb.) függ.

A pórusok méretének nagy szerepe van az ioncserélő *szeliktívitasában*. A kis pórusú anyagok ugyanis csak bizonyos méretű ionok befogadására alkalmasak, és a nagyobb méretű ionokat vagy molekulákat nem kötik meg (szita-hatás). Az egységes szerkezetű, egységes pórusméretű ioncserélők alkalmasak különböző anyagkeverékek molekula- vagy ion-nagyság szerinti szétválasztására.

A polimerizációs típusú ioncserélő gyanták átlagos *pórusmérete és térhálósága* gyártás közben a divinil-benzol mennyiségének változtatásával *szabályozható*. Az erősebben térhálós szerkezetű anyagok kevésbé duzzadnak, átlagos pórusméretük kisebb, az ionok méretére érzékenyebbek, szelektívebbek. A kevésbé térhálós gyantakészítményekben ellenben a kapillárisok hatása alig érvényesül, főként felületi ioncsere játszódik le rajtuk, szelektivitásról alig beszélhetünk.

Az ioncserélő anyagok vízfelvétellel, illetve leadással térfogatukat változtatni tudják. A szilikát alapú ioncserélők vázmerevsége miatt a *duzzadóképeség* kicsi, a rugalmas gélszerkezetű műgyanta alapú anyagoké viszont jóval nagyobb és éppen ezért jelentősebb. A duzzadás közvetlen oka az, hogy az ioncserélők belsejében a jelenlévő nagy ionkoncentráció hatására jelentős ozmózisnyomás lép fel (illetve nyomáskülönbség a külső, hígabb oldattal szemben). Az ozmózisnyomás, amely víz-, illetve oldószerfelvétellel (a gyanta felduzzadásával) a belső ionkoncentrációt igyekszik csökkenteni, a rugalmas vázat összetartó erőkkel van egyensúlyban.

Az aktív csoportok fajlagos számának növelésével, illetve a gyanta kapacitásának növelésével a töltéssűrűség, és ezzel a duzzadás mértéke is nő. Ha a gyantán megkötött egyvegyértékű ionokat két-, majd háromvegyértékű ionokra cseréljük ki, a duzzadás mértéke a vegyértékek számának növekedésével csökken.

Vizes oldatban a gyanta nagymértékű duzzadása az ionos aktív csoportok erősen hidrophil jellegének a következménye. A szolvátképződés mértéke, különböző oldószerek esetén, az oldószer dipól-jellegével áll összefüggésben. Kevésbé dipól-jellegű oldószerekben a szolvatálódás kisebb mértékű.

Az ioncserélő gyanták mechanikai ellenállóképessége általában jobb, mint a cellulóz-, dextránalapú ioncserélőké. A makropórusos gyanták mechanikai ellenállóképessége a legjobb, míg a kevésbé térhálós, mikropórusos gyanták könnyen szétmállanak. Általában kerülni kell az oldatok összetételének gyors, radikális megváltoztatását. Az ioncserélő gyanta-szemcsék hirtelen térfogatváltozása repedésekhez, a szemcsék széttöredezéséhez vezethet.

Savakkal, lúgokkal, oxidáló anyagokkal szemben a szénhidrát alapú ioncserélők kevésbé ellenállóak. A szilikát alapú ioncserélők csak igen kis pH-tartományban (pH=6-7) használhatók. Nem oxidáló erős savak vizes oldataival szemben mind a kondenzációs, mind a polimerizációs típusú kation- és anioncserélő gyanták egyaránt jól ellenállnak. Az anioncserélő gyanták, a báziscsoportok kisebb ellenállóképessége miatt, erős lúgokra érzékenyebbek, állás közben a báziscsoportok könnyen lehasadnak.

Oxidáló anyagokkal szemben legellenállóbbak az erősen savas polimerizációs típusú kationcserélők. Kevésbé ellenálló az anioncserélők és a kondenzációs alapú gyanták. Töményebb salétromsav (>30%), klór, hipoklorit, krómsav, kénsavas KMnO₄-oldat a polimerizációs alapú, erősen savas kationcserélőket is irreverzibilis módon megkárosítja. A kondenzációs típusú kationcserélő gyanták a fenolos hidroxil-, az anioncserélők pedig általában az amin-bázis csoportjaik oxidálhatósága miatt kevésbé erős oxidáló anyagokra is érzékenyek.

Redukáló anyagokkal szemben általában valamennyi ioncserélő gyanta állékony.

A polimerizációs típusú gyanták vízzel érintkezve jól tűrik a magasabb hőmérsékleteket is. Viszont a gyantákat óvni kell a teljes kiszáradástól, ugyanis ekkor elvesztik rugalmasságukat és könnyen szétporladnak.

Szerves oldószerekben általában sem a cellulóz-, sem a dextrán alapú, sem a műgyantaalapú ioncserélők nem oldódnak. Alifás alkoholoknak, acetonnak, szénhidrogéneknek ellenállóak.