

Általános és szervetlen kémia Laborelőkészítő előadás IV. (2008. október 02.)

- Ionok egyedi sav-bázis tulajdonságai (hidrolízise)
 - A hidrolízis visszaszorítása
 - Hidrolizáló kationt és aniont tartalmazó sóoldatok kémhatása
 - preparátum: kalcium-hidrogén-foszfát előállítása és tisztaságvizsgálata
- Gázhalmazállapot: tökéletes gázok, gáztörvények
 - A tökéletes gázok kinetikus elmélete

Ionok egyedi sav-bázis tulajdonságai (hidrolízise)

	semleges ionok	bázikus ionok	savas ionok
anionok	erős savak anionjai:	gyenge savak anionjai:	
kationok			

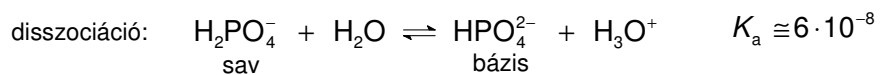
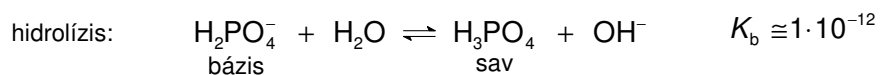
- bázikus anionok hidrolízise:

- savas anionok disszociációja (!)

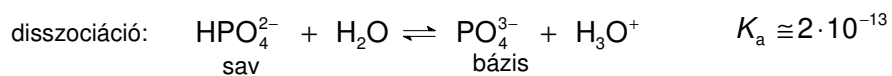
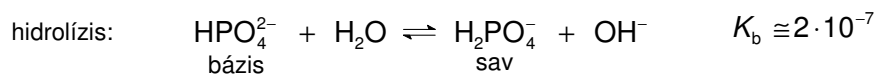
- az ammóniumion hidrolízise:

Amfiprotikus anionok: hidrolízis vagy disszociáció?

- **primer foszfátion:**



- **szekunder foszfátion:**



- **tercier foszfátion:** nem amfiprotikus, csak lúgos hidrolízis lehetséges:

A hidratált fémionok hidrolízise

- kétértékű kationok akvakomplexeinek egylépcsős hidrolízise:

tömör írásmóddal:

- háromértékű kationok akvakomplexeinek kétlépcsős hidrolízise:

- a keletkező **bázikus sók** kiválása gyakorlatilag teljesség teszi a hidrolízist:

A hidrolízis visszaszorítása erős savval

Az erősen hidrolizáló fémionok sói csak savfelesleg jelenlétében tarthatók oldatban, amely visszaszorítja a hidrolízist.

- + HNO_3 : a hidrolízis visszaszorítása sav-bázis reakcióval:
- + HCl : a hidrolízis visszaszorítását klorokomplex képződése is segíti:
- a vizes hígítás a fenti egyensúlyokat a hidrolízis (csapadékkiválás) irányába tolja el.

Vizes sóoldatok kémhatása (összefoglalás)

anion kation	semleges	lúgosan hidrolizáló	savasan hidrolizáló
semleges	semleges kémhatás $\text{pH} \sim 7$	lúgos kémhatás $\text{pH} > 7$	savas kémhatás $\text{pH} < 7$
savasan hidrolizáló	savas kémhatás $\text{pH} < 7$	anion K_b és kation K_a relatív nagysága dönt	savas kémhatás $\text{pH} < 7$

Hidrolizáló kationt és aniont tartalmazó sóoldatok kémhatása

- ammónium-formiát:

$$K_a \cong 6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b \cong 6 \cdot 10^{-11}$$

- ammónium-acetát:

$$K_a \cong 6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b \cong 6 \cdot 10^{-10}$$

- ammónium-cianid:

$$K_a \cong 6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b \cong 2 \cdot 10^{-5}$$

- ammónium-szulfid:

$$K_a \cong 6 \cdot 10^{-10}$$

$$K_b \cong 9 \cdot 10^{-3}$$

Általános oldhatósági szabályok

Anion	Általános szabály	Kivételt képző ionok
NO ₃ ⁻	Minden nitrát vízoldható.	–
ClO ₄ ⁻	A legtöbb fém-perklorát vízoldható.	K ⁺ NH ₄ ⁺
Cl ⁻	A legtöbb fém-klorid vízoldható.	Ag ⁺ Pb ²⁺ Hg ₂ ²⁺
SO ₄ ²⁻	A legtöbb fém-szulfát vízoldható.	Pb ²⁺ Ba ²⁺ Sr ²⁺ Ca ²⁺
HSO ₄ ⁻	Minden fém-hidrogén-szulfát oldódik.	–
PO ₄ ³⁻	A legtöbb tercier fém-foszfát oldhatatlan.	Alkálifémionok, NH ₄ ⁺
HPO ₄ ²⁻	A legtöbb szekunder fém-foszfát is,	Alkálifémionok, NH ₄ ⁺
H ₂ PO ₄ ⁻	a primer fém-foszfátok már oldódnak.	–
CO ₃ ²⁻	A legtöbb fém-karbonát oldhatatlan,	Alkálifémionok, NH ₄ ⁺
HCO ₃ ⁻	a hidrogén-karbonátok már oldódnak.	–
S ²⁻	A <i>p</i> - és <i>d</i> -mezőbeli fémekkel csapadék,	<i>s</i> -mező kationjai, NH ₄ ⁺
HS ⁻	a hidrogén-szulfidok jól oldódnak.	–
OH ⁻	A <i>p</i> - és <i>d</i> -mezőbeli fémek hidroxidjai csapadékok.	Alkálifémionok, NR ₄ ⁺ Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺

Jegyzet 170. oldal

A kalcium-hidrogén-foszfát előállítása

- főreakció:
- zavaró mellékreakcióban (hidrolízis):

- a mellékreakció visszaszorítása foszforsavval:

túlsavanyítás veszélye:

A kalcium-hidrogén-foszfát tisztaságvizsgálata

- vizsgálat kloridionokra a főtermék vizes rázadékában (HNO_3 közeg):

- vizsgálat tercier kalcium-foszfátra – kihevítés után ezüst-nitráttal:

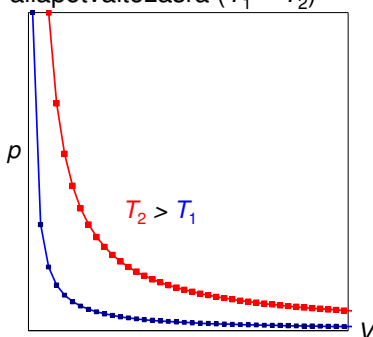
szennyezés:

a főtermék hőbomlása:

Gázhalmazállapot: tökéletes gázok, gáztörvények I.

- **Tökéletes gáz:**
- **Állapotjelzők:** Nyomás (p , Pa), térfogat (V , m³), hőmérséklet (T , K), anyagmennyiség (n , mol)
- **Gáztörvények:** Az állapotjelzők kapcsolatát és a gáz állapotváltozását írják le.
- **Boyle-Mariotte törvény (1662)** izoterm állapotváltozásra ($T_1 = T_2$)

Állandó hőmérsékleten egy adott mennyiségű gáz térfogata fordítottan arányos a nyomásával:

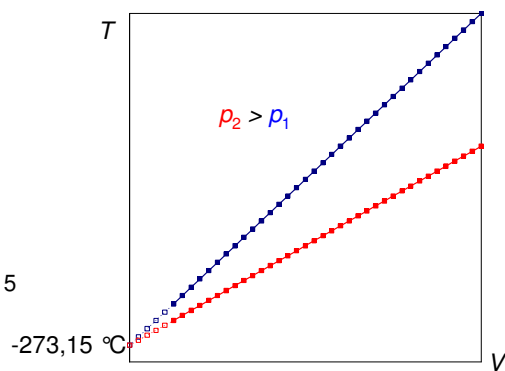


Gáztörvények II.

- **Charles (1787) / Gay-Lussac törvény:** izobár állapotváltozásra ($p_1 = p_2$)

Állandó nyomáson egy adott mennyiségű gáz térfogata lineárisan nő a hőmérsékletével:

Termodinamikai hőmérsékleti skála
(Lord Kelvin): $T / K = T / ^\circ\text{C} + 273,15$



- **Gay-Lussac II. törvénye:** izochor állapotváltozásra ($V_1 = V_2$)

Állandó térfogaton egy adott mennyiségű gáz nyomása lineárisan nő a hőmérsékletével:

Gáztörvények III.

- Avogadro tétele (1811)**

Azonos nyomású és hőmérsékletű gázok azonos térfogatai azonos számú (anyagmennyiségű) molekulát tartalmaznak.

$$V \propto N \quad V \propto n \quad N = N_A n \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

- Egyesített gáztörvény**

$$n \text{ mol ideális gázra: } pV = nRT \quad R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$1 \text{ mol ideális gázra: } pV_m = RT$$

- Moláris térfogat**

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{p} \quad \text{normál állapotban (0 } ^\circ\text{C, } 10^5 \text{ Pa): } V_m = 22,41 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

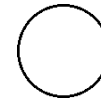
$$\text{standard állapotban (25 } ^\circ\text{C, } 10^5 \text{ Pa): } V_m = 24,45 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}$$

- Gáz sűrűsége**

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{V_m} = \frac{Mp}{RT}$$

Gázok relatív sűrűsége: $\rho_{1/2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} \Rightarrow$ moláris tömeg meghatározása a relatív gőzsűrűség mérésével (régén)

A tökéletes gázok kinetikus elmélete



- A modell alapfeltevései:**

- A nagyszámú, független gázmolekula tökéletesen rugalmasan ütközik egymással és az edény falával. Az ütközések között egyenes vonalú, haladó mozgást végeznek, kiterjedésükhöz (10^{-9} m) képest nagy távolságokon át (*közepes szabad úthossz*).

- A gázmolekulák átlagos sebessége, \bar{v} (pontosabban $\sqrt{\bar{v}^2}$) és kinetikus energiája csak a hőmérséklettől függ:

$$E_k = \frac{M\bar{v}^2}{2} \quad (1 \text{ mol gázra})$$

- Az elméletből levezethető eredmény:**

Tapasztalati törvény:

A gázmolekulák négyzetes középsebessége:

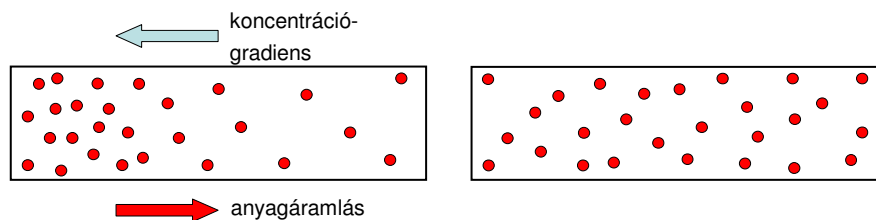
Graham-törvény:

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

\Rightarrow Izotópok gázdifúziós szétválasztása...

Gázok diffúziója

- **Diffúzió:** egy edényben, ahol kezdetben térben inhomogén koncentráció-eloszlás van, a molekulák állandó mozgásának hatására spontán anyagáramlás alakul ki a koncentrációk térbeli kiegyenlítésére.



- Az anyagfluxus, az időegység alatt egységnyi felületen átáramlott anyagmennyiség a koncentrációgradienssel arányos és ellentétes irányú:

Fick I. törvénye:

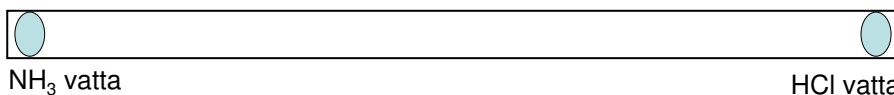
- A diffúziós együttható tökéletes gázra: $D = \frac{\lambda \bar{v}}{3}$

Graham diffúziós törvénye (1832)

- Azonos hőmérsékleten és nyomáson a tökéletes gázok diffúziósebessége fordítottan arányos moláris tömegük négyzetgyökével:

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

- Demonstrációs kísérlet: ammónia és hidrogén-klorid diffúziósebessége



Gázok effúziója

- **Effúzió:** gáz átáramlása egy nagyobb nyomású térrészből egy kisebb nyomású térrészbe (vákuumba) szűk résen vagy porózus rétegen keresztül.

- Az A_0 területű lyukon időegység alatt kilépő molekulák száma:

$$\frac{pA_0}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

- Graham törvénye az effúzióra is érvényes és alapja izotópok gázfázisú elválasztásának, pl.

- **Urándúsítás:** természetes ércben 99,3% ^{238}U és 0,7% ^{235}U izotópok
uránszurokérc: $\text{UO}_2(\text{s}) \rightarrow$ redoxireakciók sorozata $\rightarrow \text{UF}_6(\text{g})$

A gázmolekulák sebességeloszlása

$\bar{E}_{k,i}$ kinetikus energia gyakorisága T hőmérsékleten:

(Maxwell-Boltzmann eloszlás)

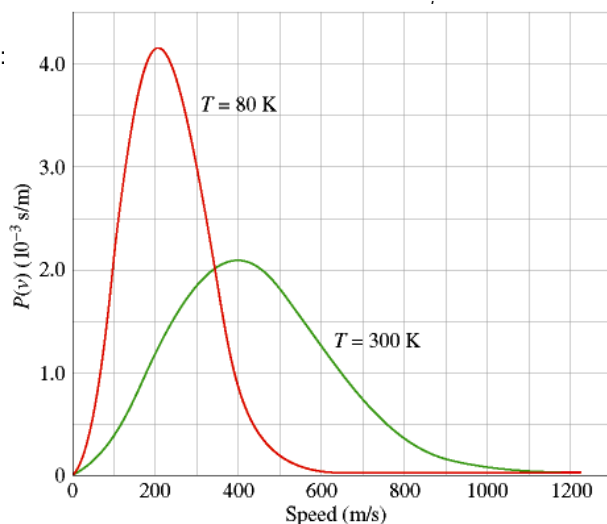
$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\bar{E}_{k,i} / RT}}{\sum_j e^{-\bar{E}_{k,j} / RT}}$$

- Legvalószínűbb sebesség:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- Átlagsebesség:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$



Gázelegyek

- G számú tökéletes gázból álló elegy össz-anyagmennyisége:

$$n_1 + n_2 + \dots + n_G = \sum n_i = n$$

- az egyes gázok móltörtjei: $x_i = \frac{n_i}{n}$ $x_1 + x_2 + \dots + x_G = \sum_i x_i = 1$

- az egyes gázok **parciális nyomása**: a gázelegy **össznyomása**:

- az össznyomás a parciális nyomások összege (**Dalton-törvény**)

$$\sum_i p_i = \sum_i \left(n_i \frac{RT}{V} \right) = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = \frac{RT}{V} n = p$$

- gázelegy átlagos moláris tömege:

$$\bar{M} = M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots + M_G x_G = \sum_i M_i x_i$$

- gázelegyek esetén a térfogattört (V/V%) és a móltört (n/n%) azonos számértékűek