

# OKTATÁSI SEGÉDANYAG AZ ÉPÍTŐMÉRNÖKI KÉMIA TÁRGYHOZ

Csányi Erika

## 1. AZ ANYAGOK SZERKEZETE. AZ ANYAG FOGALMA, FELÉPÍTÉSE

A kémia az anyaggal foglalkozó egyik természettudomány. Az anyag minőségi változásával járó átalakulásokat tárgyalja.

Az anyag fogalma sokat változott, a XX. század eleje óta nem csak a korpuszkuláris jellegű (nyugalmi tömeggel rendelkező) részecskéket kell anyagnak tekintenünk, hanem a fényt, az elektromágneses rezgést, a gravitációs mezőt is.

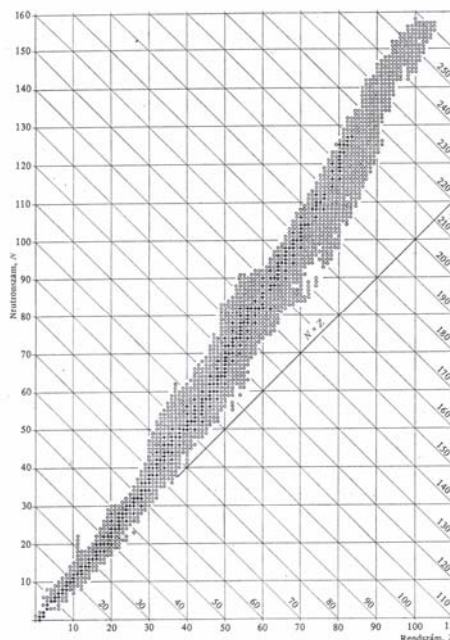
### 1.1. Az atom felépítése. Elemi részecskék

#### a) Az atommag részei

Az elemi részecskék közül, a magkémia által nyújtott tapasztalatok alapján a *protont* (jele:  $p$ ) és a *neutront* (jele:  $n$ ) tekintjük az atommagok stabil alkotórészének. A proton nyugalmi tömege:  $m_p = 1,672614 \cdot 10^{-27}$  kg (1,007277 relatív atomtömeg egység), a neutroné:  $m_n = 1,674920 \cdot 10^{-27}$  kg (1,008665 relatív atomtömeg egység). A protont és a neutront nukleonnak nevezzük. Az atommagban levő protonok számát  $Z$ -vel, a neutronok számát  $N$ -nel jelöljük.  $A$  tömegszám,  $A = N + Z$

A periódusos rendszer elején a protonokkal kb. azonos számú neutron elegendő a mag stabilitásának biztosításra, a nagyobb rendszámú magok stabilizálására azonban több neutron szükséges (**1. ábra**)

Adott számú protonhoz tartozó neutronok száma bizonyos határok között változhat. Mivel a kémiai sajátosságokat a magtöltés szabja meg, az azonos magtöltésű (rendszámú), de különböző atomtömegű atomok gyakorlatilag azonos kémiai sajátosságokkal rendelkeznek. Ezek az atomfélések a periódusos rendszer azonos helyén foglalnak helyet, ezért *izotópoknak* nevezzük azokat.



1. ábra Az atommagok összetétele [1]

A szénnek például hat izotópja van.  $Z=6$  mellett  $N=4-9$  lehet.

Leggyakoribb a 12-es tömegszámú C izotóp (98,81%), ez a relatív tömeg skála vonatkozási alapja.

Léteznek olyan különböző rendszámú atomok, amelyeknek a tömegszáma egyezik meg, ezek az *izobárok*.

Ma már tudjuk, hogy az atom felépítése rendkívül bonyolult. Mesterséges magátalakítások, kozmikus megfigyelések során nagy számú elemi részecskét sikerült azonosítani és jellemezni (pozitron, antiproton, antineutron, neutrínó, mezonok, hiperonok, stb.)

### b) Az elektrónhéj szerkezete

Az atommagot protonjainak számával megegyező számú elektron ( $e$ ) veszi körül. Az atom kifelé semleges.

Az atom, ill. az elektrónhéj szerkezetéről alkotott részletes elképzelések kialakulására nagy hatással volt a fizika néhány alapvető elméletének és törvényének, a Planck féle kvantumelméletnek (1900), az Einstein féle ekvivalencia elvnek, ill. a fotonelméletnek (1905) a kialakulása, továbbá spektroszkópiai kísérleti eredmények. Utóbbi az elektrónhéj felépítésének egyik legfontosabb vizsgálati módszerévé vált.

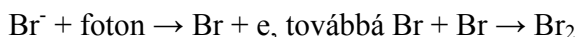
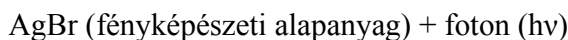
A *Planck féle kvantumelmélet* szerint az anyagok hevítésekor kisugárzott energia  $h\nu$  nagyságú adagokban, energiakvantumokban távozik. A  $h$  Planck féle hatáskvantum (univerzális állandó), amelynek számszerű értéke:  $h=6,626176 \cdot 10^{-34}$  Js,  $\nu$  a sugárzás rezgésszáma.

Az *Einstein féle ekvivalencia elv* értelmében a korpuszkuláris rendszer és a  $\nu$  rezgésszámú sugárzás (pl. fény) közötti tömeg- és energiaticserélődéskor a rendszer energiaváltozása ( $\Delta E$ ) és a sugárzás rezgésszáma között a következő összefüggés van:

$$\Delta E = h\nu$$

Einstein az elektromágneses sugárzás  $h\nu$  elemi energiaadagját *fotonnak* nevezte el.

Példa kölcsönhatásra:



Bohr a kvantumelméletre és a fotonelméletre támaszkodva az elektrónhéj felépítésére két posztulátumot állított fel:

- *Stacionárius pályák kvantumelmélete* értelmében az elektron a mag körül csak meghatározott (diszkrét) pályákon mozoghat, meghatározott energiával, sugárzás kibocsátása nélkül. Az elektron egyik pályáról a másikra való átugráskor az energiáját ugrásszerűen változtatja.

- *A frekvenciaelv* értelmében az atom által elnyelt vagy kisugárzott elektromágneses sugárzás és az elektron energiaváltozása között a következő összefüggés áll fenn:

$$E = E_1 - E_2 = h\nu$$

Ahol  $E_1$  és  $E_2$  az elektron energiája két lehetséges pályán. A két állapot közötti energiakülönbség – egyetlen elektron átmenete esetén – egy fotonnak felel meg. Emiatt az atomok spektruma vonalas szerkezetű.

A Bohr féle atommodell a hidrogénatomot nagy pontossággal írja le, a többi atomra azonban nem alkalmazható. Spektroszkópiai kísérletek során észlelt színeképvonal változások magyarázatára, továbbá az elektrónhéjban lévő elektronok számának, állapotának jellemzésére *négy kvantumszámot* vezettek be (melyek fizikai értelmezésével Sommerfeld próbálkozott).

Főkvantumszám:  $n$

$$n = 1, 2, 3$$

K L M (elektronhéj)

(Az  $n = 1$  főkvantumszámhoz tartozó K energiaszint a legalacsonyabb és az atommaghoz legközelebb eső tartózkodást jelent)

Mellékvantumszám:  $l$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

s p d....(elektron állapot, térbeli alak, **2. ábra**)

Mágneses kvantumszám

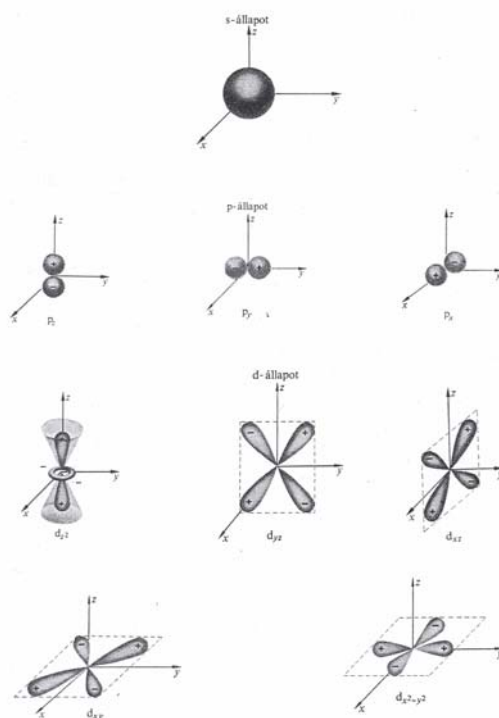
$$m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, +l$$

(pályamozgásból eredő mágneses momentum)

Spinquantumszám:  $s$

$$s = +1/2, -1/2$$

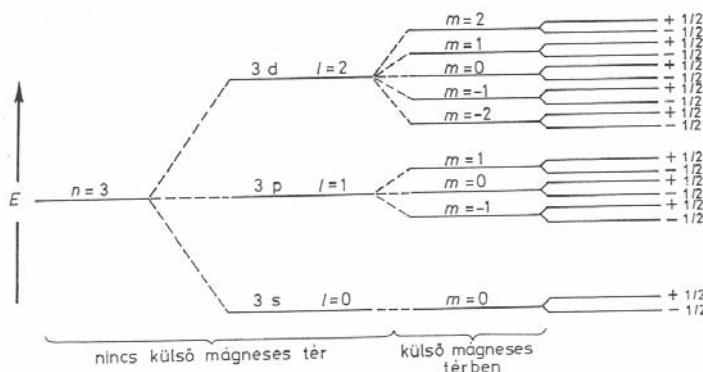
(saját impulzusmomentum, perdület)



2. ábra Az s, p és d állapotok orientációja [1]

A lehetséges energiaszintek egy esetét mutatja a **3. ábra**.

1. hét: Az anyagok szerkezete. A molekulák felépítése



3. ábra A lehetséges összes energiaszint n = 3 esetén [2]

Az elektronhéj felépítésére vonatkozó szabályok:

*Pauli elv:* egy atomban nem lehetnek olyan elektronok, amelyeknek mind a 4 kvantumszáma megegyezik.

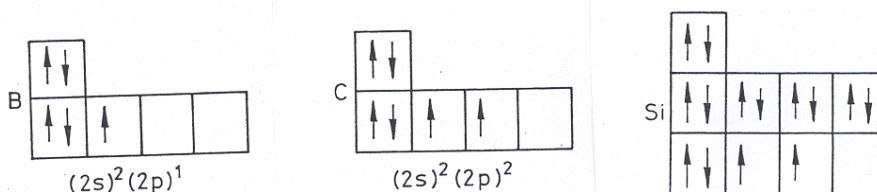
*Hund szabály:* egy elektronhéjon adott számú elektron úgy helyezkedhet el, hogy köztük minél több legyen a párosítatlan.

Az elemek elektronszerkezetét a periódusos rendszer 1., 2. és 3. periódusában az **1. táblázat** mutatja be, a **4. ábrán** pedig néhány elem elektronszerkezete látható a szokásos jelölésekkel.

Az atomok elektronrendszere

Periódus	Elem	Rendszám	Elektronok száma az alhéjakban														Héjakban			
			K		L		M			N				O				P	Q	
			1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f		6s	6p	6d
1	H	1	1																	
	He	2	2																	2
2	Li	3	2	1																
	Be	4	2	2																
	B	5	2	2	1															
	C	6	2	2	2															
	N	7	2	2	3															8
	O	8	2	2	4															
	F	9	2	2	5															
	Ne	10	2	2	6															
3	Na	11	2	2	6	1														
	Mg	12	2	2	6	2														
	Al	13	2	2	6	2	1													
	Si	14	2	2	6	2	2													
	P	15	2	2	6	2	3													8
	S	16	2	2	6	2	4													
	Cl	17	2	2	6	2	5													
	Ar	18	2	2	6	2	6													

1. táblázat Az atomok elektronrendszere (részlet, [2])



4. ábra Az elektronhéj felépülése a bór, szén és szilícium esetén [2]  
 ${}^5\text{B}:(1s)^2(2s)^2(2p)^1$   ${}^6\text{C}:(1s)^2(2s)^2(2p)^2$   ${}^{14}\text{Si}:(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$

## 1.2. A molekulák szerkezete. A kémiai kötések típusai.

A molekulák – mint a vegyületek azon legkisebb részecskéi, amelyek még önállóan léteznek és rendelkeznek az adott vegyület kémiai sajátágaival – az egyes atomokból épülnek fel. Az atomokat a molekulán belül a kémiai kötés tartja össze. Az atomok kapcsolódásakor külső elektronhéjaik eredeti rendje felbomlik, a molekulák így nem egyszerűen atomok összességei, hanem minőségileg új képződmények.

A kémiai kötésnek két határesetje létezik, és ennek megfelelően a kémiai vegyületeknek is két alapvető típusa van. Az első kötéstípusban a molekulát alkotó atomok elektromos töltéssel rendelkeznek, a másik fő kötéstípus esetében azonban nem. Az első kötést *ionos* vagy *heteropoláris* kötésnek, míg a másik fő kötéstípust *kovalens* vagy *homopoláris* kötésnek nevezzük.

E két határeset között helyezkednek el azok a vegyületek, amelyeknél a kötés típusa átmeneti, ezeket *poláris* kötéseknek, a vegyületeket pedig, melyek átmeneti kötéssel összekötött atomokból állnak, *poláris* vegyületeknek nevezzük.

Minden esetben átrendeződik a külső elektronhéj, de az átrendeződés csak olyan lehet, hogy az egész molekulára nézve is teljesüljön a Pauli féle tilalmi elv. A molekulának az alkotó atomokból felépült közös elektronhéjában sem lehet két vagy több olyan elektron, amelynek mind a négy kvantumszáma azonos lenne.

Hogy a kötés milyen módon jön létre, nagymértékben attól függ, hogy a kötés létrehozásában szerepet játszani tudó elektronok mennyire vannak kötve az atomban, ill. a másik atom ezekre milyen mértékű hatást gyakorol.

Az önálló, semleges atom elektronhéjában levő elektronokat az ún. ionizációs energia befektetésével távolíthatjuk el. (Az alkálifém atomokról lehet legkönnyebben az elektront leszakítani.) Ugyancsak energiaváltozással jár az is, ha a semleges atom elektronhéjába épül be elektron. Ez az energiaváltozás az elektronaffinitás. (Ennek kísérleti meghatározása nehezebb, mint az ionizációs energiáé.)

Az elektronátmenet az egyik atomról a másik atomra csak akkor történik meg önként, ha az átlépés energiefelzabarással jár. Az atomok elektronvonzó képességének számszerű mértékére, amit *elektronegativitásnak* nevezünk, a Pauling skála használatos (**2. táblázat**), amelynek önkényesen választott vonatkoztatási alapja a hidrogénre felvett 2,1 érték. Az elektronegativitás energiadimenziójú számadat, amely megmutatja, hogy egy atom a többihez viszonyítva milyen mértékben képes a kötést létrehozó elektronjait vonzani.

1. hét: Az anyagok szerkezete. A molekulák felépítése

Az egyes elemek elektronegativitási értékei

H 2,1											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Li 1,0	Be 1,5											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
Na 0,9	Mg 1,2															
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Cs 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La- Lu 1,1 1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np- No 1,3										

2. táblázat: Elektronegativitás értékek az elemek periódusos rendszerében [2]

Az elektronátmenet az ionizációs energia (I) és az elektronaffinitás (E) és kölcsönös nagyságával van összefüggésben.

Ha két, kötést létrehozó atom elektronegativitása között nagy a különbség, ionos kötés, ha nincs vagy kicsi, kovalens kötés, ha a különbség közepes, poláris kötés jön létre.

Az tehát, hogy valamely kis ionizációs energiájú atom ionos vagy kovalens kötésbe lép-e, az a másik, vele vegyülő atomtól is függ. A kötést létrehozó elektron átadása annál inkább végbemegy, minél nagyobb az ezzel kapcsolatos energiafelszabadulás. A vegyületek létrejötténél általában a stabilitásra való törekvés a hajtóerő, vagyis, hogy kisebb energiatartalmú képződmény jöjjön létre. A molekula energiatartalma kisebb, mint az őt alkotó szabad atomok energiáinak összege. Az energia különbsége egyenlő a kötési energiával.

## 2. hét: A kémiai kötés típusai, jellemzése

A kémiai kötések a kötések erőssége alapján két csoportra szokás osztani:

*Elsőrendű vagy fővegyérték kötés (80-800 kJ/mól):*

ionos, kovalens, datív és fémes kötés

*Másodrendű vagy mellékegyérték kötés:*

hidrogén kötés (hidrogénhíd), 20-40 kJ/mól

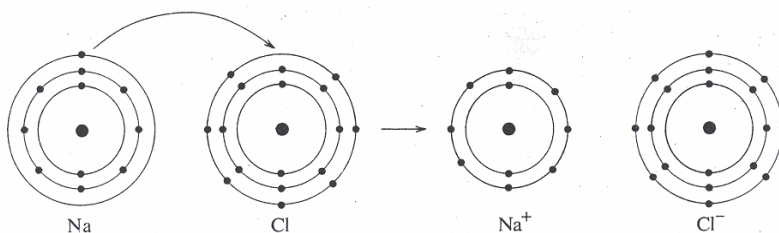
van der Waals kötések, 0,4-8 kJ/mól

### Ionos kötés, ionos vegyületek

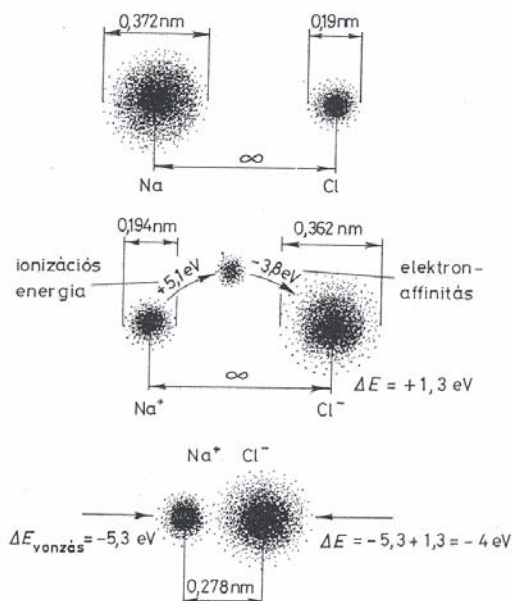
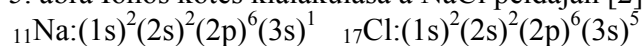
Az ionos kötés úgy jön létre, hogy két igen különböző elektronegativitású atom egymáshoz közeledésekor a kisebb elektronegativitású atomok vegyértékelektronjaikat átadják a nagyobb elektronegativitású atomoknak, miáltal az előbbieket pozitív az utóbbiak pedig negatív ionná alakulnak át és a képződött vegyületet az ellentétes töltésű ionok között működő elektrosztatikus erők tartják össze. Az ionos kötésnél a kapcsolatot létrehozó elektronok csak az őket felvevő atomhoz fognak tartozni.

A nátrium-klorid molekula képződésekor végbemenő változásokat az **5. ábra** szemlélteti.

Az ionos vegyület kialakulása méretváltozással jár, a kation mérete kisebb, az anion mérete nagyobb lesz, mint az eredeti atomé. (**6. ábra**)



5. ábra Ionos kötés kialakulása a NaCl példáján [2]



6. ábra Méretváltozás ionos kötés kialakulása esetén [2]

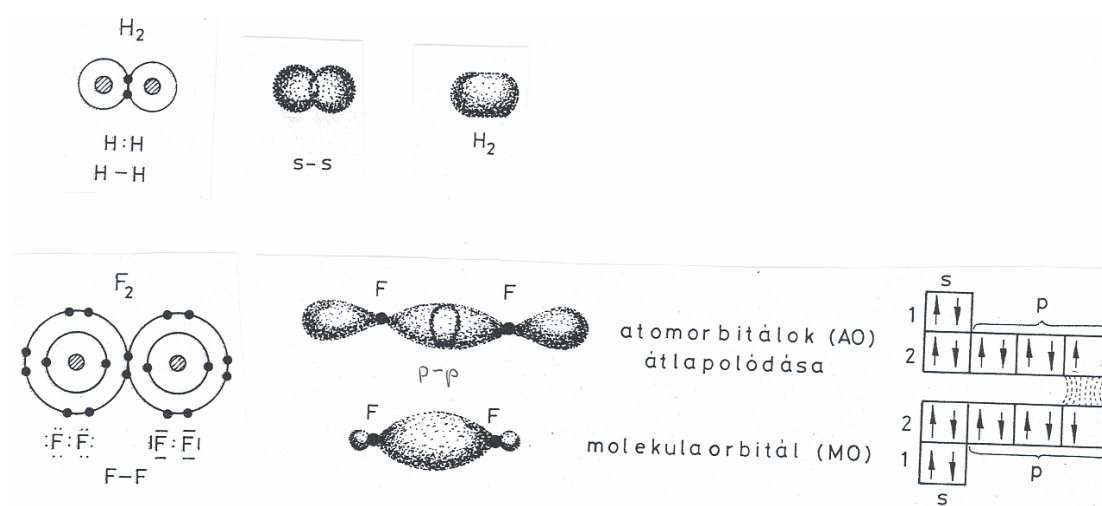
Az elektronátmenet következtében mindkét ionon kialakul az  $s^2p^6$  elektronoktett, a nemesgáz konfiguráció.

A periódusos rendszer középső részének elemeiből nem jön létre ionos vegyület.

### Kovalens kötés

A molekula az atomok külső, telítetlen burkán lévő, ún. vegyértékelektronok közvetítésével jön létre, amelyek egyaránt tartoznak mindkét atomhoz. A kötést létrehozó elektronpárok elektronjai megfelelő időt töltenek mindkét atom környezetében. Az elektronfelhők átlapolódnak. A közös elektronpárnak ellentett spinűeknek kell lenniük.

*Homonukleáris* kovalens kötés azonos atomok között jön létre. A **7. ábra** a hidrogén és a fluor molekula esetén kialakult kötést mutatja be.



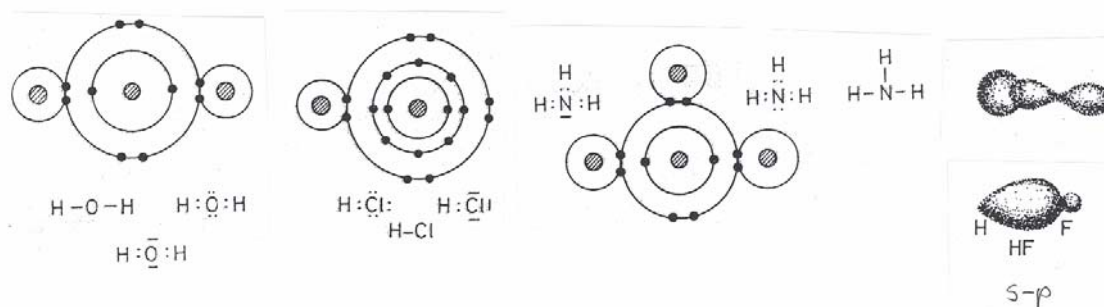
7. ábra Homonukleáris kovalens kötések kialakulása [2]

A bemutatott példák mutatják, hogy mind a hidrogén, mind a fluor molekulában megvalósul nemesgáz konfiguráció. A molekulák nem polárisak.

*Heteronukleáris* kovalens kötés jön létre különböző atomok összekapcsolódásakor. A **8. ábrán** a víz, a szén-dioxid és az ammónia kovalens kötését mutatjuk be, továbbá a hidrogén-fluorid molekula esetén a molekulaorbitál kialakulását.



2. hét: A kémiai kötés típusai, jellemzése

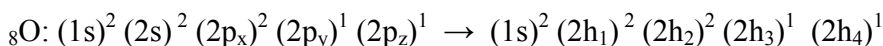
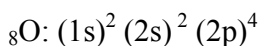


8. ábra Heteronukleáris kovalens kötések ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ) [2]

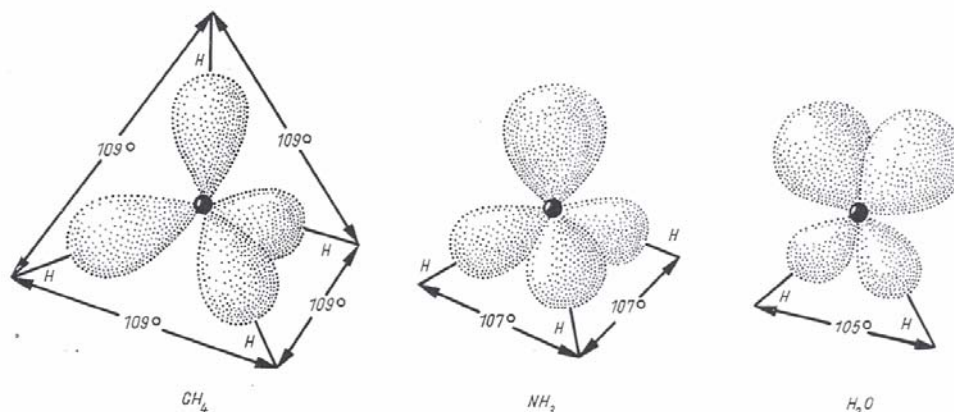
Ilyenkor az elektronok több időt töltenek azon atom közelében, amely jobban vonzza őket. A molekula dipólussá alakul, amelyben a töltések súlypontja nem esik egybe. A dipólusra jellemző a dipólusmomentum ( $p_e = e \cdot l$ , ahol  $l$  a két töltéssúlypont közötti távolság,  $e$  a töltés nagysága). A dipólusmomentum nagyságát befolyásolja a kötésben lévő atomok elektronegativitásának különbsége, továbbá az is, ha a külső elektronok sem egyformák (s-p).

Ez azt jelenti, hogy pl. a HF molekulában a H és F bizonyos mértékig ionos sajátsággal is rendelkezik és ez az elektrosztatikus vonzás is részt vesz a kötés stabilizálásában.

Többatomos molekulák esetén már egy molekulán belül s-s, p-s és p-p kötések egymás mellett egyaránt előfordulhatnak. Különösen akkor, amikor a Hund szabály értelmében maximális számú párhuzamos spinű, párnélküli elektronok száma viszonylag kis energiabefektetéssel még meg is növekedhet. Végbemeget az s és p elektronok energiakiegyenlítődése (hibridizáció). Az ilyen elektronokkal létesített kötés a hibrid kötés. A gerjesztési energiát a kötési energia fedezi. Ilyen változás következik be például a vízmolekula kialakulásakor az oxigén külső elektronhéján:



A két, már kompenzált spinű s és p elektronpár is befolyásolja a kötetést, a tetraéderez szerkezet torzul. (9. ábra)

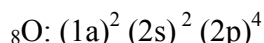
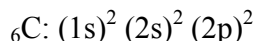


9. ábra Tetraéderez struktúra a metán (nincs szabad elektronpár), az ammónia (egy szabad elektronpár) és a víz (két szabad elektronpár) esetén. [3]

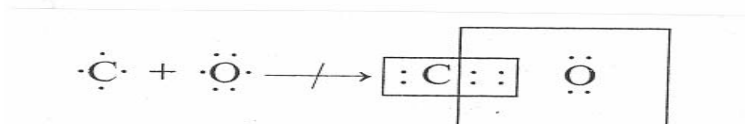
### Datív kötés

Vannak olyan vegyületek, amelyekben előfordul olyan atomfajta, amely körül sem elektronátmenettel, sem elektronpár képződéssel nem alakulhat ki nemesgáz konfiguráció.

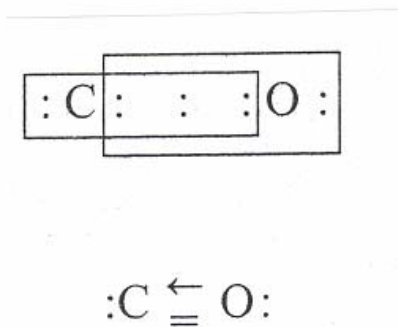
Ilyen például az igen stabilis szén-monoxid (CO) molekula. A C-nek eredetileg 2 párosítatlan vegyértékelektronja van és ugyanennyi van az oxigénnek is.



A két-két párosítatlan elektron összekapcsolódásával azonban a szén körül nem alakulhat ki elektronoktett:



Az  $s^2p^6$  konfiguráció csak úgy jöhet létre, ha az oxigénnek még egy elektronpárja bekapcsolódik a kötésbe az alábbiak szerint:

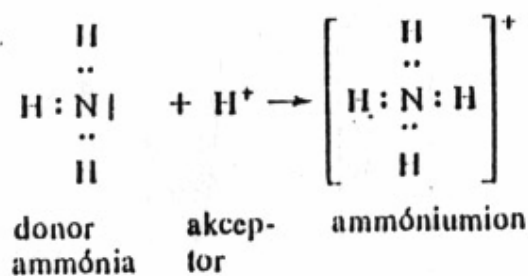


A plusz elektronpárt adó oxigén a *donor*, az elektronpárt felvevő szén az *akceptor*.

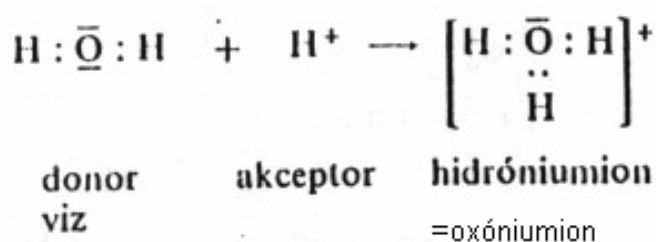
Elvi különbség a kovalens és a datív kötés között nincs, utóbbinak azonban töltésszimmetria a következménye. Dipólussá válik a molekula. Az oxigénnek részleges negatív, a szénnek részleges pozitív töltése lesz.

Datív kötés csak akkor jöhet létre, ha a donornak van szabad elektronpárja, az akceptorban viszont két elektron hiányzik a lezárt héjhoz.

Datív kötéssel képződnek az úgynevezett óniumionok (összetett ionok) molekula és ion kapcsolódásával. Ilyen például az ammóniumion ( $\text{NH}_4^+$ ):



és az oxóniumion (hidróniumion) ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ):



A pozitív ammónium ionban a 4 H atom elektronjai közül csak háromra van szükség a nemesgáz konfigurációjú közös héj felépítéséhez, az oxóniumionban pedig a 3 H atom elektronjai közül csak kettőre.

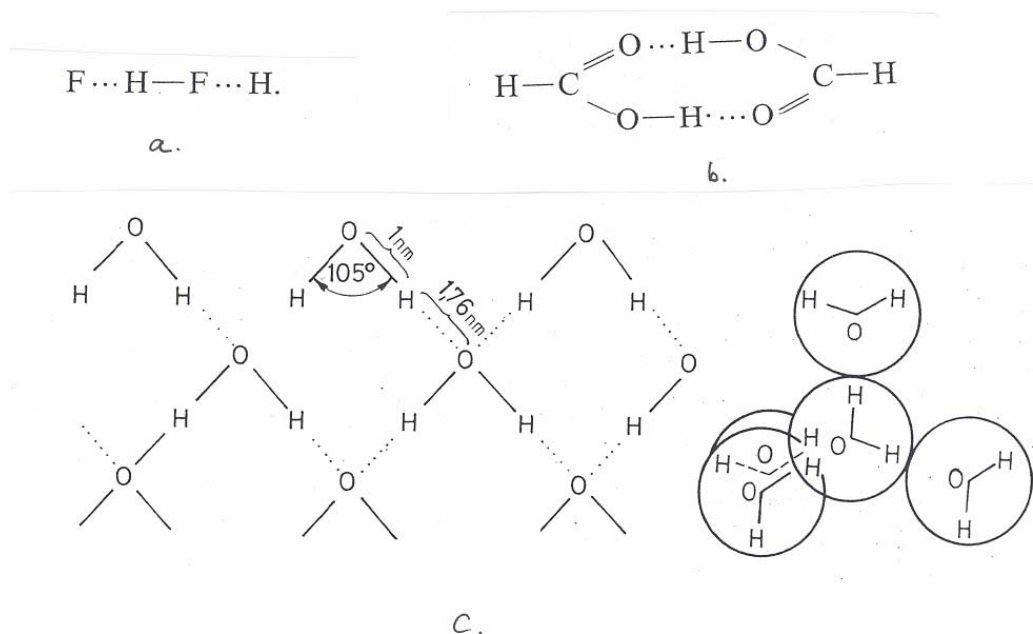
### Fémes kötés

A fémes kötésben pozitív töltésű fémionokat nem lokalizált elektronok felhője vesz körül. A fématomok által leadott elektronok együttesen tartoznak az összes fémionhoz. Fémes kötés csak fémkristályokban fordul elő (gőzállapotban atomok vannak jelen), ezért részletesebb tárgyalásra a fémes rácsnál kerül sor.

### Hidrogénkötés

Poláris kovalens molekulák, illetve utóbbiak és megfelelő atomok közötti, lényegében ionos, elektrosztatikus természetű, irányított jellegű kötés.

Molekulák és atomok között akkor lép fel, ha a poláris kovalens molekula ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ , stb.) hidrogénje erősen elektronegatív atomokkal (F, O, N) tud kapcsolatba lépni. **(10. ábra)**



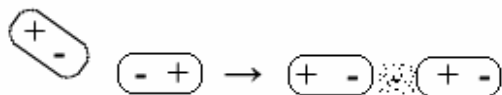
10. ábra Hidrogénkötés kialakulása a) HF, b) HCOOH (hangyasav) és c) H<sub>2</sub>O esetén [2]

A H atomátmérője rendkívül kicsi, egy elektronja van, ami közelről tud hatni. Hatása okozza a festékek, más segédanyagok kötését textilrostokon, bizonyos szerves vegyületek oldhatóságát vízben, OH és NH csoportokat tartalmazó molekulák szokatlanul nagy forráspontját, továbbá H-híd kötés nélkül a víz még kis hőmérsékleten is gázhalmazállapotú lenne.

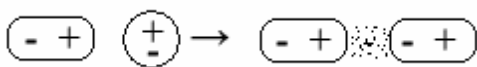
### Van der Waals kötőerők

A molekulák közötti kötéskapcsolatokat leggyakrabban nem a hidrogénkötés, hanem az ún. van der Waals féle erők hozzák létre. Abból származnak, hogy még a kovalens kötésű molekuláknak sem mindegyike töltésnélküli, hanem polarizáltságuknál fogva bizonyos nagyságú dipólusmomentummal rendelkeznek. Ez a molekulák között elektrosztatikus kölcsönhatást eredményez, ezek a van der Waals féle erők. Háromféle effektust szokás megkülönböztetni:

*Orientációs effektus:* azonos nagyságú dipólusmomentummal rendelkező molekulák irányítódása.



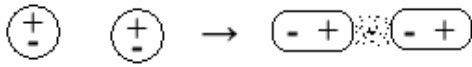
*Indukciós effektus:* dipólus indukálja az eredetileg dipólusmomentum nélküli molekulákban a töltésszimmetriát.



*Diszperziós effektus:* úgynevezett diszperziós erők által létrehozott kölcsönhatás eredetileg töltésszimmetrikus molekulák között.

## 2. hét: A kémiai kötés típusai, jellemzése

---



Legerősebb az orientációs effektus, leggyengébb a diszperziós effektus.

Ilyen erők lépnek fel pl. gázok és folyadékok molekulái között, utóbbiak többnyire a van der Waals erők miatt válnak önálló térfogattal rendelkező rendszerekké.

## 2. ANYAGI RENDSZEREK CSOPORTOSÍTÁSA, JELLEMZÉSE (HALMAZÁLLAPOT SZERINTI FELOSZTÁS)

### 2.1. Gázrendszerek

#### Gáztörvények

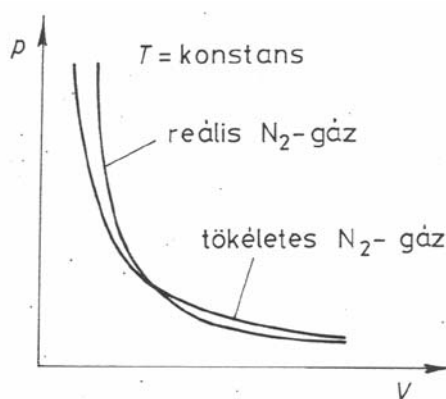
Az egyatomos nemesgázok és a gőz állapotú fémek kivételével a gázok molekulákból álló rendszerek. Ezekben a van der Waals erők olyan kicsik, hogy a molekulákat nem képesek egymáshoz rögzíteni, ezért a gázoknak saját alakjuk és térfogatuk nincsen és a mozgásukhoz rendelkezésre álló teret teljesen kitöltik.

*Tökéletes gázzól* akkor beszélünk, ha a molekulák közötti vonzóerőket teljesen elhanyagolhatjuk és feltételezzük, hogy a molekulák pontszerűek, kiterjedésük az egész gáztérfogathoz viszonyítva elhanyagolhatóan kicsi és rugalmasan ütköznek.

Ez egy ideális határállapot, amely kis nyomáson és megfelelően nagy hőmérsékleten is legfeljebb jól megközelíthető. A tökéletes gázra érvényes a *Boyle-Mariotte törvény*:

$$(pV)_T = \text{állandó}$$

(állandó hőmérsékleten a gázok nyomásának és térfogatának szorzata állandó) A törvény egy hiperbola egyenlete (**11. ábra**)



11. ábra  $p$ - $v$  összefüggése  $N_2$  esetén [2]

A gázok nyomásának és térfogatának változását a hőmérséklettel a Gay-Lussac törvények írják le.

*Gay-Lussac I. törvény*: a gáz térfogata  $t$  °C-on,  $p$ =állandó (izobár) körülmények között:

$$v_t = v_0 + v_0/273,15 \cdot t = v_0(1 + \alpha t)$$

ahol  $v_0$  – a gáz térfogata 0 °C-on

$\alpha$  - hőtágulási együttható (1/273,15)

*Gay-Lussac II. törvény*: a gáz nyomása  $t$  °C-on,  $v$ =állandó (izochor) körülmények között:

$$p_t = p_0 + p_0/273,15 \cdot t = p_0(1 + \alpha t)$$

ahol  $p_0$  – a gáz nyomása 0 °C-on

$\alpha$  - feszülési együttható (1/273,15)

3. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Gáz- és folyadékrendszerek

Tökéletes gázokra érvényes az egyesített gáztörvény (Boyle-Mariotte-Gay-Lussac):

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0(1 + \alpha \cdot t)$$

Figyelembe véve az

- Avogadro törvényt (a tökéletes gázok egyenlő térfogataiban azonos nyomáson és hőmérsékleten egyenlő számú molekula van)
- és a hőmérsékletet nem a jég olvadáspontjától, hanem az abszolút 0 ponttól számítva:

$$t = -273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T = t + 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}, t = T - 273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

A jég olvadáspontja Kelvinben

$$T_0 = 273,15 \text{ K}$$

1 mólnyi gázra, 1 bar nyomásra

$$\left. \begin{array}{l} T = t + 273,15 \text{ } ^\circ\text{C} \\ T_0 = 273,15 \text{ K} \\ 1 \text{ mólnyi gázra, 1 bar nyomásra} \end{array} \right\} \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = R$$

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \left(1 + \frac{T - 273,15}{273,15}\right)$$

R – egyetemes gázállandó

Az általános gáztörvény

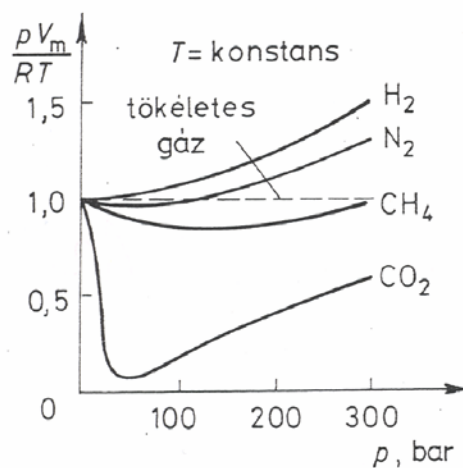
$$1 \text{ mól gázra: } P \cdot V = R \cdot T$$

$$n \text{ mól gázra: } P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

A természetes gázok nagy része, különösen nagyobb nyomáson úgynevezett *reális gáz*.

Reális gázok esetén a  $pV$  szorzat nem állandó, hanem függ a nyomástól,  $(pV)_T = f(p)$ . A reális gázok  $p$ - $v$  izotermájának lefutása eltér a tökéletestől (11. ábra: reális  $N_2$  gáz és 12. ábra)

A gázok  $p$ ,  $v$ ,  $T$  összefüggését megadó általános gáztörvényt módosítani kellett, be kellett iktatni egy olyan tagot ( $a/V^2$ ), amely figyelembe veszi a molekulák kölcsönös vonzását, a kohéziót, ami megnöveli a nyomást és egy olyan tagot ( $b$ ), amely figyelembe veszi a molekulák saját térfogatát. Ez csökkenti a molekulák mozgására rendelkezésre álló teret, így levonandó a  $V$  össztérfogatból.



12. ábra Reális gázok  $pV$ - $p$  összefüggése  $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ -on [2]

3. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Gáz- és folyadékrendszerek

Előbbieknek megfelelően van der Waals reális gázokra vonatkozó állapotegyenlete:

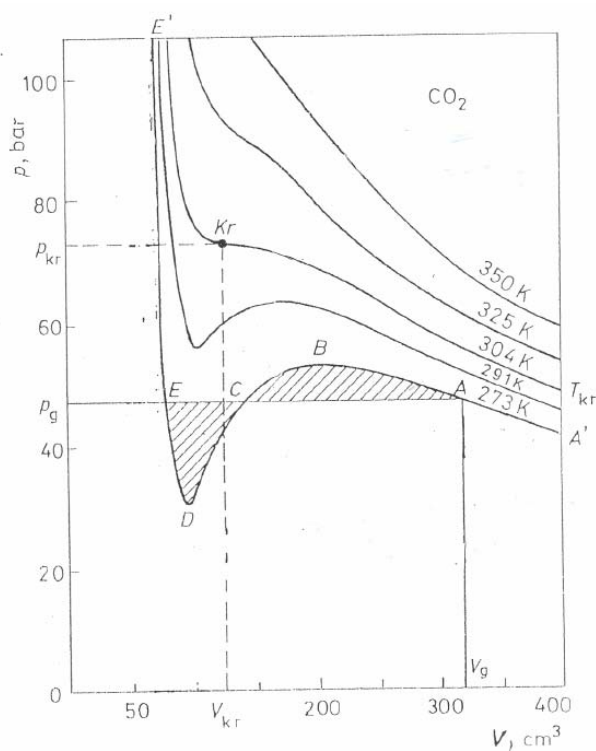
$$1 \text{ mól gázra: } \left( p + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T$$

$$n \text{ mól gázra: } \left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a: kohéziós állandó  
 b: térfogati állandó

} minden gáznál más és más

A CO<sub>2</sub>-re vonatkozó van der Waals izotermák láthatók a **13. ábrán**.



Minél nagyobb a hőmérséklet annál inkább közeledik a görbék alakja a tökéletes gázokéhoz. Az egyenlet V-re nézve harmadfokú, a *kritikus hőmérsékletnél* (CO<sub>2</sub> : T<sub>Kr</sub> = 304 K) alacsonyabb hőmérsékleteken egy nyomáshoz 3 térfogat is tartozik, ami egy fázis (gáz) esetén nem lehetséges. Folyadéknak is jelen kell lenni. „E” pontban a cseppfolyósodás befejeződik, az EÉ ág tiszta folyadéknak felel meg.

A kritikus hőmérséklet felett cseppfolyósodás nem lehetséges.

A víz 370 °C felett nem kondenzál (H<sub>2</sub>O: T<sub>Kr</sub> = 370 °C).

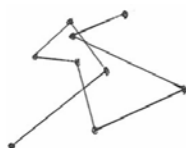
13. ábra A CO<sub>2</sub> van der Waals izotermái [2]

### A gázok mozgása

A gázmolekulák állandó mozgásban vannak: haladó és forgó mozgást végeznek egyidejűen, továbbá a molekulákat alkotó atomok rezgő mozgást is végeznek. A molekulák sebessége közönséges nyomáson kb. 100 m/sec, de ha a gázcsapot kinyitjuk, mégis csak késve észleljük a gázszagot. E jelenség az állandó ütközésekkel magyarázható, a molekulák zezugos pályát futnak be, s így az átlagos elmozdulásuk kicsi lesz.



### 3. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Gáz- és folyadékrendszerek



A gázok mozgásának jellemzésére bevezették a *közepes szabad úthossz* ( $\lambda$ ) fogalmát:

$$\lambda = A/\rho_{\text{gáz}} \quad (\lambda)_{V,T} = A'/p_{\text{gáz}}$$

A közepes szabad úthossz fordítva arányos a gáz sűrűségével ( $\rho_g$ ), illetve adott hőmérsékleten és térfogatban a gáz nyomásával ( $p_{\text{gáz}}$ ).  $A$  és  $A'$  anyagi állandók.

A közepes szabad úthossz az egyik jellemző tényezője a gázok *diffúziójának*. (Egy üvegedény aljára brómot cseppentve, bár molekulái nehezebbek a levegő részecskéinél, eljutnak az edény felső részébe is. Ha csökkentjük a nyomást vagy növeljük a hőmérsékletet nő a sebesség, gyorsul a folyamat.)

A molekuláknak az edény falába való ütközése okozza a gázok *nyomását*.

## 2.2. Folyadékrendszerek

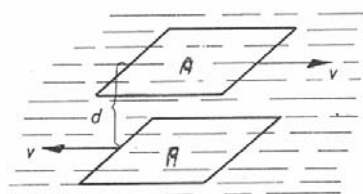
A reális gázok kritikus hőmérsékletük alatti hőmérsékleten és megfelelő nyomáson folyadékká komprimálhatók. Ugyancsak megközelíthetjük a folyadékállapotot a szilárd halmazállapot felől is, ha ugyanis szilárd anyagot melegítünk, az olvadáspontján folyékony halmazállapotba megy át, olvadékká alakul.

A folyadékoknak nincs önálló alakjuk (hasonlóan a gázokéhoz), a rendelkezésükre álló teret elég szorosan illeszkedve töltik ki. A folyadékmolekulák között viszonylag nagy vonzóerők, úgynevezett kohéziós erők működnek. Ezek az erők a molekulákat kondenzált állapotban tartják, de lehetővé teszik a hőmozgást (így nincs önálló alak). A vonzóerőkön kívül a molekulák között taszítóerők is működnek. Ezek főként akkor hatnak, ha a molekulák bizonyos fokon túl közelednek egymáshoz. Emiatt a folyadékok összenyomhatósága kicsi.

A molekulák főleg forgó és rezgő mozgást végeznek.

A folyadékok egyik jellemző sajátossága a *viszkózitás vagy belső súrlódás*.

A folyadék belsejében a folyadék molekulái között uralkodó vonzóerők kompenzálják egymást nyugalmi állapotban. Két folyadékréteg egymás melletti, ellentétes irányú elmozdulásakor (nyírásakor) már bizonyos ellenállást fejtenek ki az elmozdítás ellen. (**14. ábra**)



14. ábra Elmozduló rétegek a folyadék belsejében

A fellépő súrlódási ellenő (F) nagysága:

$$F = \eta A \cdot v/d$$

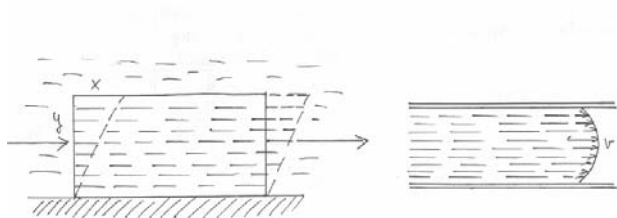
ahol  $\eta$  = belső súrlódás vagy viszkózitás.

A viszkózitás mértékegysége:  $\text{Nm}^{-2}\text{s} = \text{Pas}$ ,  
a gyakorlatban: mPas (milli Pascal sec)

Az így keletkezett viszkózitást *dinamikai viszkózitásnak* nevezzük.

3. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Gáz- és folyadékrendszerek

A viszkozitás a gyakorlat szempontjából igen fontos, például folyadékok csővezetékben való áramoltatásánál, szivattyúzásánál, zagyok, iszapok ülepedési folyamataiban, stb.



15. ábra Szilárd felülettel érintkező áramló folyadék

Szilárd felülettel érintkező folyadék nyírásakor réteges áramlás következik be: a folyadékrétegek egy irányban tolnak el (lamináris áramlás), de a felülettől számított különböző sebességgel. Legkisebb mértékben a felülethez tapadó réteg mozdul el. Vékony csőben áramlási profil alakul ki.

Az ideálisan viszkózus (newtoni folyadékok) viselkedését a Newton törvény fejezi ki:

$$\tau = \eta \cdot dv/dy = \eta \cdot \gamma \quad \eta = \tau / \gamma$$

ahol

$\tau$  a nyírófeszültség (nyíróerő/felület), mértékegysége Pa

$v$  az egyes rétegek lineáris sebessége ( $dx/dt$ ),

$dv/dy = \gamma$  a sebességgradiens (sebességésés), mértékegysége  $s^{-1}$

Állandó sebességű áramlás esetén dinamikus egyensúly áll be.

**Folyásgörbe típusok (16. ábra)**

Newtoni folyadékok esetén  $\tau$ , illetve  $\gamma$  növelésével a viszkozitás nem változik ( $\eta =$  állandó, 16.a ábra, 1. görbe)

A szerkezeti viszkozitást mutató folyadékok viszkozitása csökken a nyírófeszültséggel és egyúttal a sebességgradiens növekedésével. Így viselkednek az aggregált részecskéket tartalmazó folyadékrendszerek, melyekben nyírás hatására csökken, illetve megszűnik a részek közötti adhézió,



vagy pálcika alakú részeket tartalmazó rendszereknél a részecskék beállnak az áramlás irányába, ami miatt szintén csökken a viszkozitás.(16. a ábra, 2. görbe)



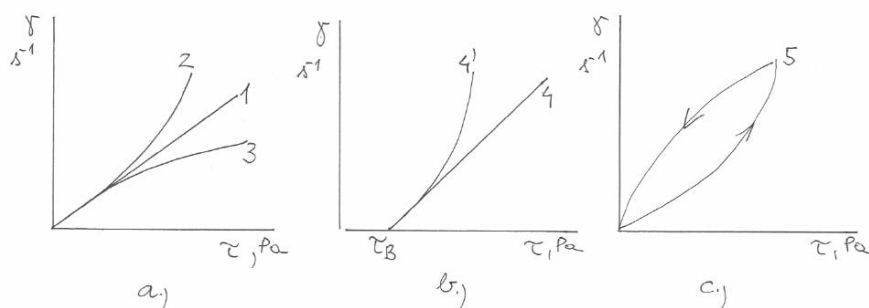
Azt a jelenséget, amikor  $\eta$  nő a nyírófeszültséggel, sebességgradienssel, dilatanciának nevezzük. Akkor lép fel, ha például hirtelen nyomás hatására a részecskék nem tudnak kitérni egymás útjából, összetorlódnak. (16. a ábra, 3. görbe)

Reális plasztikus testek  $\gamma$ - $\tau$  görbéje nem az origóból, hanem meghatározott  $\tau_B$  értékről indul. Ez a kritikus nyírófeszültség, amelynél a lamináris áramlás megindul, a Bingham féle folyáshatár.

3. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Gáz- és folyadékrendszerek

Az áramlás megindulásához a részecskék közötti erőket le kell győzni. Általános esetben egyúttal szerkezeti viszkozitás is fellép ezeknél a folyadékrendszereknél. (16. b ábra: 4. és 4' görbe)  
Folyáshatárt és rendszerint szerkezeti viszkozitást mutató rendszereknél igen gyakran lép fel egy régóta ismert jelenség, amelynek neve *tixotrópia*. (A neve az 1930-as évekből származik és azt

jelenti: érintésre mozgó.) Pl.: bentonit zagy állás közben megdermed, keverésre, rázásra folyékonyvá válik, nyugalomban ismét megdermed. A gyenge adhéziós erővel kötődő részecskék közötti kapcsolat csekély mechanikai energia közlésekor megszűnik. A  $\gamma$ - $\tau$  görbén jelentkező hurok területe jellemzi a tixotrópia mértékét. (16. c ábra, 5. görbe)



16. ábra Folyadékrendszerek folyásgörbe típusai

A folyadékok további fontos jellemzője a *sűrűség* (a **3. táblázatban** látható néhány anyag sűrűsége és viszkozitása, a két jellemző összehasonlítására) és a *felületi feszültség* (utóbbival későbbi fejezetben foglalkozunk).

3. táblázat: Anyagok sűrűsége és viszkozitása (tájékoztató adatok a hőmérséklet megjelölése nélkül)

	Sűrűség, $\rho$ [g/ml]	Viszkozitás, $\eta$ [mPas]
víz	1	1
Hg	13,5	2
méz	~ 1,1	~ 5000
bitumen	~ 1,2	~ 50000

## 2.3. Szilárd anyagok

A szilárd halmazállapotú testeknek állandó térfogatuk és alakjuk van. Legfontosabb csoportját a kristályok alkotják.

### 2.3.1. Kristályos szerkezetű szilárd anyagok

A kristályos szerkezetű anyagokra jellemző, hogy bennük az alkotó atomok, ionok vagy molekulák szabályszerű, periodikusan ismétlődő módon, térrácsot alkotva helyezkednek el. A kristályok homogének, de anizotrópok. Ez azt jelenti, hogy sajátságaik egy része (pl. sűrűség), valamint kémiai összetételük a kristályban mindenütt azonos, tulajdonságaik másik része (pl. fénytörés, elektromos és hővezető képesség) azonban az iránytól függ. Ez utóbbiak vektoriális sajátságok.

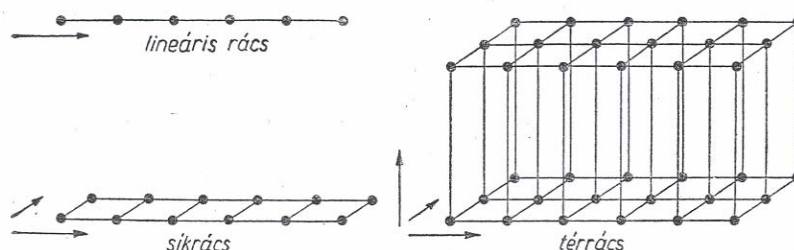
A kristályok anizotrópiája abban is megnyilvánul, hogy növekedési sebességük különböző irányokban más és más, de a párhuzamos irányokban egyenlő.

#### A kristályrács kialakulása, jellemzői

Ha egy pontot meghatározott irányban, adott távolsággal eltolva megismétlünk, és ezt az eltolást (transzlációt) tovább folytatjuk, egydimenziós végtelen pontsort, lineáris rácsot kapunk.

Ha a lineáris rácsot önmagával párhuzamosan meghatározott irányú és nagyságú transzlációval végtelen sokszor eltoljuk, kétdimenziós vagy síkrácsot kapunk.

Végül, ha a síkrácsot nem saját síkjába eső transzlációval toljuk el végtelen sokszor, háromdimenziós vagy térrácsot kapunk. (17. ábra)



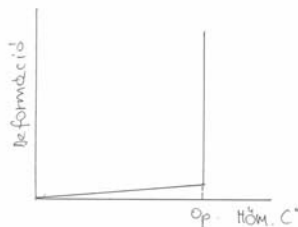
17. ábra A kristályrács felépítése [4]

A két szomszédos pont (térelem) közötti távolság az elemi transzláció vagy *rácsállandó* ( $d$ ). Ez a tér három irányában lehet egyenlő és különböző is. A rácspontok az elemi cellák csúcspontjai. Az elemi cellák tehát a térrács olyan legkisebb részei, amelyeket a tér három irányába eltolva a kristály elvileg felépíthető.

Az elemi cellák jellemezhetők a cella élhosszaival (rácsállandóval), azok nagyságrendje: 0,1 nm és az élek által bezárt szögekkel.

A kristályos szilárd test mólnyi mennyiségének kötési energiáját *rácsenergiának* nevezzük. Ennyi energia szabadul fel, ha az 1 mólnak megfelelő mennyiségű ionok, atomok vagy molekulák nagy távolságból kristályá egyesülnek. Másrészt ugyanekkora energiát kell befektetni ahhoz, hogy a kérdéses kristályt egymástól végtelen távoli ionokra, atomokra vagy molekulákra bontsuk szét.

A kristályrácsos anyagok szabályos szerkezete miatt olvadáspontjuk éles, mert az azonos erősségű kötések egyszerre szakadnak fel. (18. ábra)



18. ábra Kristályos szilárd anyagok deformáció-hőmérséklet diagramja

A kristályok legjellemzőbb sajátága a szimmetria. A szimmetriaviszonyok alapján megkülönböztethető kristályrendszerekkel bővebben a geológia tárgy foglalkozik.

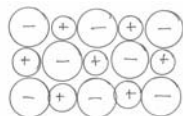
Az elemi celláknak négy alaptípusát különböztetjük meg:

- egyszerű elemi cella (tömegpontok csak a cella csúcsain)
- tércentrált (tömegpontok a cella csúcsain és a cella középpontjában)
- alaponcentrált (tömegpontok a cella csúcsain, valamint az alap és fedőlap közepén)
- lapcentrált (tömegpontok a cella csúcsain és valamennyi lapjának közepén)

### ***Kristályrács típusok***

A kristályrácsok a rácspontokban elhelyezkedő részecskék minősége és a közöttük ható erők természete alapján négy csoportba sorolhatók.

### ***Ionrács***



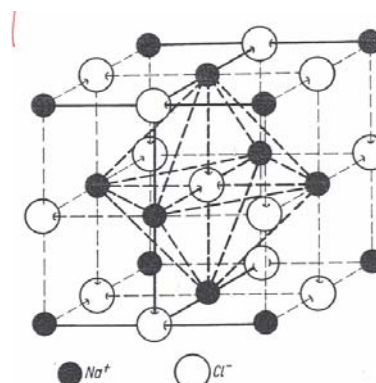
Az ionos kötésű vegyületekben az ionok úgy kapcsolódnak össze, hogy az ellentétes töltésűek egymáshoz lehetőleg közel, az azonos töltésűek pedig távol helyezkednek el. Mivel elektrosztatikus erők kötik össze az ionos vegyületeket, nincsenek kitüntetett irányok. A rácsszerkezetet elsősorban az anionok illeszkedése szabja meg (azok a nagyobbak). A kationok az anionok közötti hézagokban helyezkednek el.

Mind az olvadékokban, mind a kristályokban ionok sztöchiometriai arányú halmazai fordulnak elő és nem molekulák. Az egységes kristályrács, amelyben pozitív és negatív ionok szabályszerűen váltakozva foglalnak helyet ugyanis sokkal kisebb energiájú és ezért stabilabb, mintha az ionok páronként molekulákká különülnének el.

4. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd anyagok

---

A NaCl (kősó, konyhasó) kristályában minden egyes  $\text{Na}^+$  iont közvetlenül hat  $\text{Cl}^-$  ion vesz körül (és minden kloridiont hat nátriumion). Ezek együtt nagyobb vonzóerőt fejtenek ki a  $\text{Na}^+$ -ra, mint amekkorát a NaCl molekulában egyetlen kloridion fejtene ki. A kősórács olyan, mintha a nátrium- és kloridionok lapcentrálts rácsait egymásba tolnánk a kocka élhosszainak felével. (19. ábra)



19. ábra Kősórács [3]

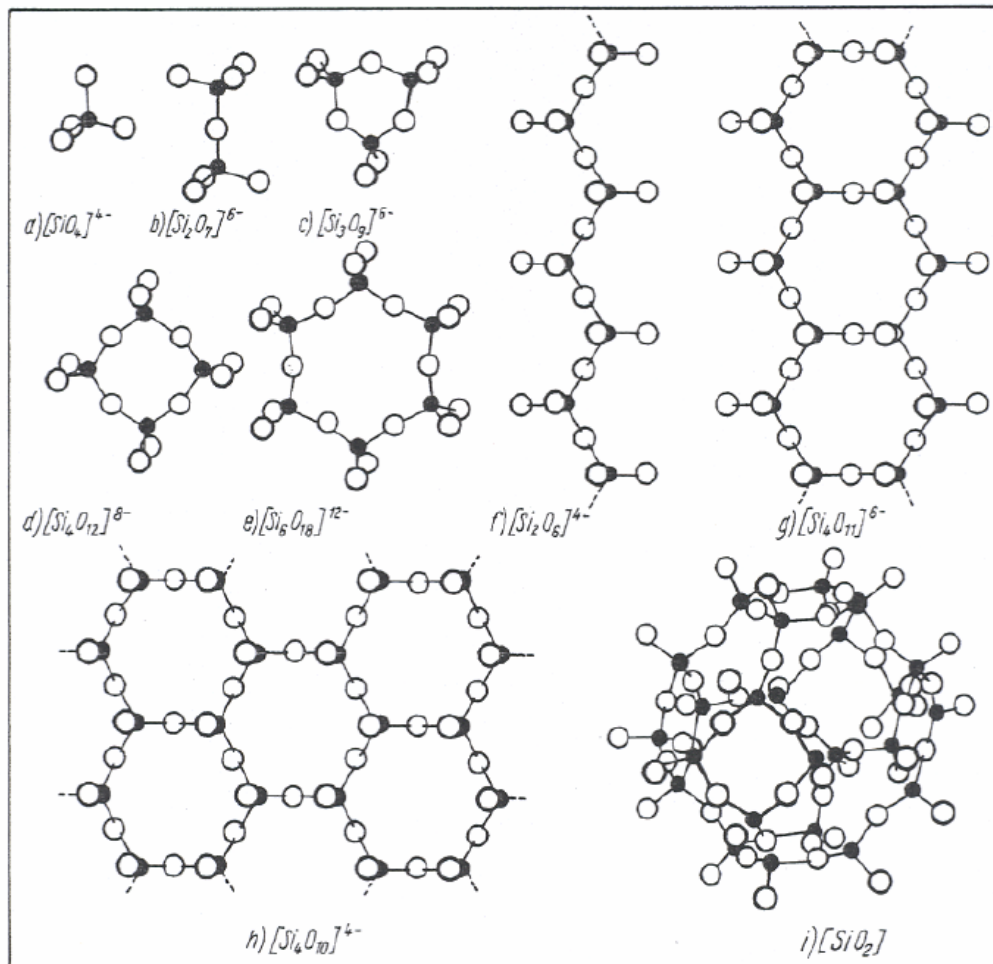
A kősó hevítésekor azonban már molekulák jutnak a gőztérbe, mivel ehhez kisebb energia szükséges, mintha az ionok egyenként hagynák el a kondenzált fázist. A NaCl gázmolekulában, ahol egyoldalú erőhatás érvényesül, az ionok közelebb vannak egymáshoz, mint a kősókristályban.

A kristályrács pontokban összetett ionok is lehetnek. A  $\text{CaSO}_4$  kristályrácsában pl.  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{SO}_4^{2-}$  ionok találhatóak. A szulfátionok tetraéder alakúak, ezekben a centrális kénatomhoz az oxigén atomok lényegesen közelebb vannak, mint a többi kénatomhoz.

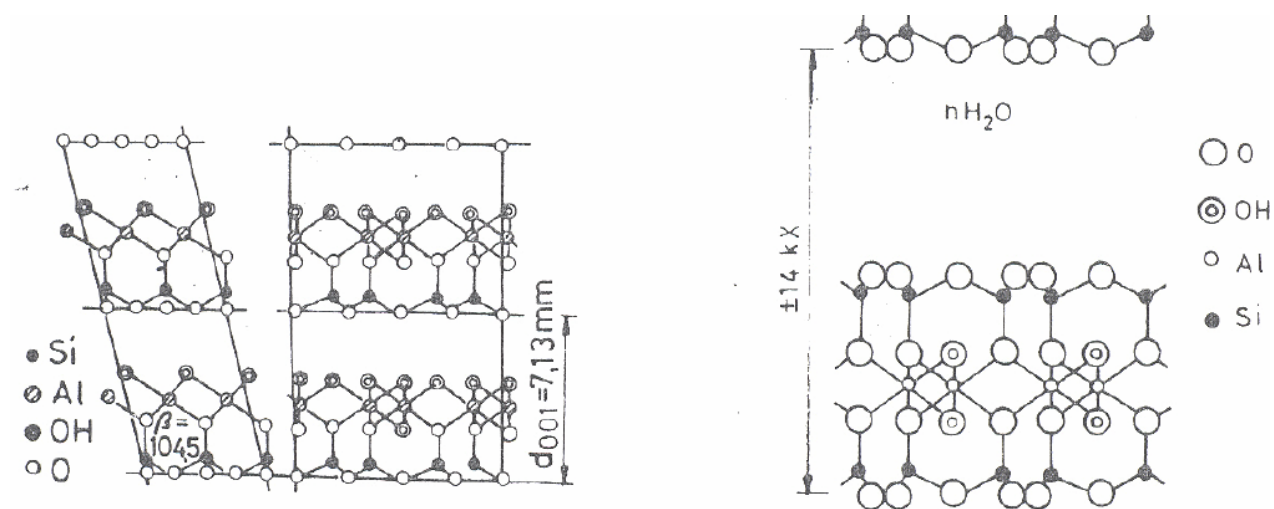
Az ionrácsos kristályok egyik speciális fajtája a *szilikátok* (csillámok, földpátok, kvarc, stb) csoportja. A szilikátok szerkezete lényegében visszavezethető az  $\text{SiO}_4^{4-}$  anion tetraéderes szerkezetére. Ezekben egy-egy szilíciumiont négy oxigénion vesz körül egy tetraéder csúcsain és két szilíciumiont és egy oxigénion köt össze sziget, csoport, lánc, réteg és térhálós szilikátokká. (20. ábra)

A rétegrácsos szerkezetű agyagok (alumínium-szilikát-hidrátok) jellemzője, hogy sok vizet képesek megkötni, és emiatt duzzadásra hajlamosak. A vízmolekulák hidrogénhid kötéssel kapcsolódnak a rétegek közé. (21. ábra)

4. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd anyagok



20. ábra Szilikátok kristályszerkezete [3]



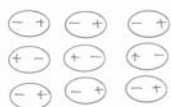
21. ábra Agyagásványok (balra kaolinit, jobbra montmorillonit) szerkezete [5]

#### 4. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd anyagok

---

Az ionkristályokban a rácselemek igen erősen kötöttek, ezért gyakorlatilag nem vezetnek, kevésbé illékonyak, olvadáspontjuk, fagyáspontjuk magas, keménységük nagy. A kristályrácsot felépítő ionok miatt sok ionrácsos kristályos vegyület jól oldódik vízben.

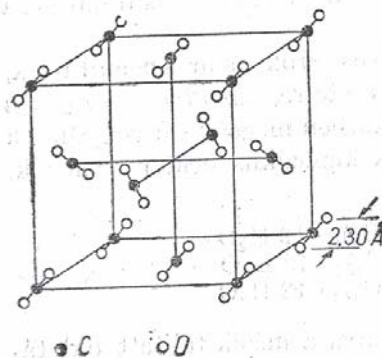
#### Molekularács



A rácspontokban (a nemesgázoktól eltekintve) két vagy többatomos molekulák vannak. A molekulákat csak gyenge intermolekuláris van der Waals erők vagy hidrogénhidak kapcsolják össze. A molekularácsos vegyületek szilárdsága tehát kicsi, olvadáspontjuk alacsony, illékonyak. Mivel bennük szabad ionok nincsenek, vízben kevésbé oldódnak és kicsi az elektromos vezetőképességük.

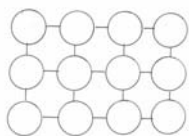
Tipikus képviselői a szerves vegyületek (paraffinok, naftalin, stb).

Molekularácsot alkot a jég is, ennek molekuláit H-hidak kapcsolják össze. A száraz jégben ( $\text{CO}_2$ ) a rácspontokban helyet foglaló széndioxid molekulákat van der Waals erők kötik össze (22. ábra)



22. ábra A száraz jég molekularácsa [4]

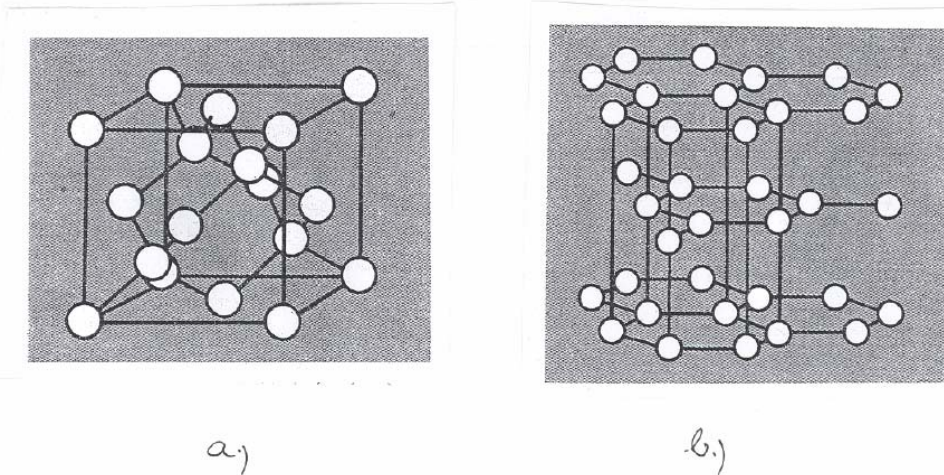
#### Atomrács



Az atomrácsos anyagokban kovalens, irányított erők tartják össze az atomokat. A rács geometriáját itt nem a szoros illeszkedés határozza meg, hanem inkább az irányított kovalens erők szabják meg.

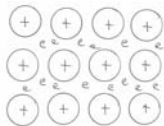
Jellegzetes példa a szén egyik módosulata, a gyémánt. Minden szén atomot négy másik vesz körül egyenlő távolságban, tetraéderes elrendezésben. (23. a) ábra) A gyémánt átlátszó, rendkívül kemény anyag. Ezzel szemben a grafit rétegrácsos kristályszerkezetű, itt az egyes szénatomoknak csak három szénatom szomszédja van és a rétegek között gyenge van der Waals erők létesítenek kapcsolatot. (23. b) ábra) A grafit sötét színű, puha, papíron nyomot hagy, a gyémánttal ellentétben vezeti az áramot.





23. ábra A gyémánt atomrácsa (a) és a grafit rétegrácsa (b) [1]

**Fémes rács**

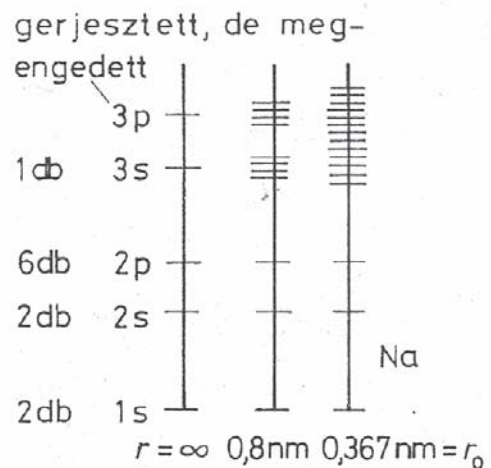


Amíg a nagy elektronegativitású, vagyis nemesfémek elemek molekulákat vagy atomokat képeznek, a kis elektronegativitású, tehát fémes elemek fémes rácsokat.

A fématomok fémkristályokká egyesülésekor a leváló vegyértékelektronok a rácspontokban helyet foglaló pozitív ionok között viszonylag szabadon mozognak, mintegy kollektíve tartoznak az egész kristályrácsához. A fémes kötés nem irányított. A kapcsolatot több atomhoz tartozó közös elektronok létesítik (sokcentrumos kötés) a kovalens kötéssel rokon, erős fémes kötésben.

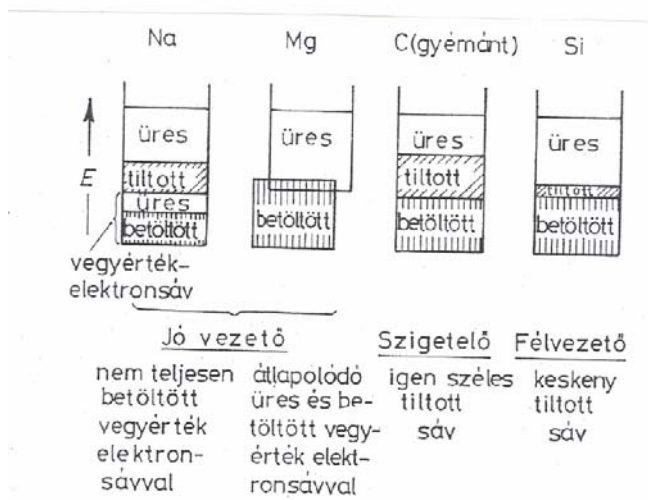
A fémek speciális kötési sajátosságait a szilárd testek úgynevezett sávmélete alapján értelmezhetjük. A gyengébben kötött 3sp<sup>d</sup> és 4sp<sup>d</sup> elektronok a fématomok közeledésekor felhasadnak, több megengedett energiaszint alakul ki. Az energiasávok átlapolódhatnak. Minden atom a kiszélesedett, közössé vált energiaszintre (sávra) adja az összes vegyértékelektronját. (24. ábra)

Ha az atomok száma nagy, a felhasadás következtében a szintek száma is nagy lesz.



24. ábra Energiaszintek felhasadása nátriumatomok közeledésekor [2]

4. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd anyagok



25. ábra Vezető, szigetelő és félvezető sajátságok értelmezése a sávmélettel [2]

A fémek, illetve általában a szilárd testek vezető, félvezető és szigetelő sajátságai a sávmélet alapján értelmezhetők. (25. ábra)

A sávok között ún. tiltott sávok helyezkednek el.

Például a gyémánt azért szigetelő, mert a már teljesen betöltött vegyértéksávot és a még teljesen üres vezetési sávot széles tiltott sáv választja el egymástól.

A nátrium esetén nincs az egész vegyértékelektronsáv betöltve, így kis energiával átvihető elektron a vezetési sávba.

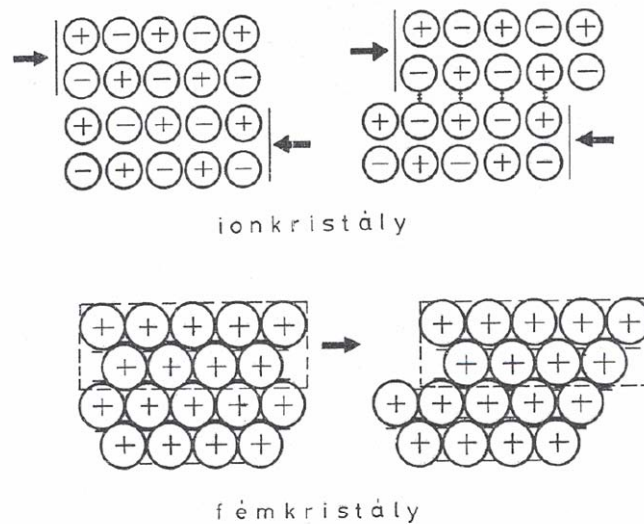
A félvezetők esetén a tiltott sáv kicsi.

A fémek rácsokban jelenlévő szabad elektronok miatt ezeknek az anyagoknak nagy az elektromos és hővezetőképessége. A fémek elektromos vezetőképessége a hőmérséklet növelésével csökken, mert az elektronok megnövekedett számú ütközése miatt csökken azok közepes szabad úthossza.

A fémek kristályos szerkezete magyarázza a képlékeny alakítás lehetőségét is. (26. ábra)

A rácscsúcsok egymáson elmozdulhatnak, deformáció nem következik be, mert a fémkristályban a töltéseloszlás gyakorlatilag egyenletes, azaz nem jár a rácspontok közötti távolság és erőhatások nagyobb megváltozásával. Az ionrácsos kristályokban viszont jelentős torzulás következik be a rácscsúcsok elmozdításakor.

Ez a magyarázata annak, hogy az összes kristályos test közül a fémek a legképlékenyebbek. Ugyanez magyarázza a nagy rugalmasságot is.



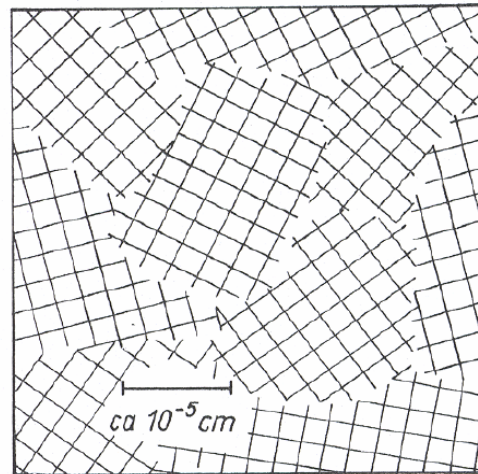
26. ábra Ionrácsos és fémrácsos kristályok síkjainak elmozdítása [2]

A fémek nagy sűrűségét a rácselemek igen tömör illeszkedése indokolja (a kisebb sűrűségű fémek esetén nagy az atomsugár kivéve ével magyarázható. (Kisebb sűrűséget a nagy atomsugár és a kis tömegszám (A) okoz)

### **Makroszkopikus kristályos testek**

#### *Kristályos szilárd testek kialakulása*

A makroszkópos kristályos szilárd testek, beleértve a fémeket is, általában nem egyristályok, hanem egymás mellett mozaikszerűen elhelyezkedő szubmikroszkópos méretű kristályszemcsékből (krisztallitokból) állnak. Az úgynevezett kristályosodási góccok (csírák) körül eleinte egymástól függetlenül növekedni kezdő és különbözőképpen orientált belső kristályszerkezetű szemcsék a megszilárdulás során érintkezésbe jutnak. Ezeknek a kristályszemcséknek az egymáshoz viszonyított elhelyezkedése, mérete szabja meg a kristály szövetszerkezetét (textúráját). (27. ábra)



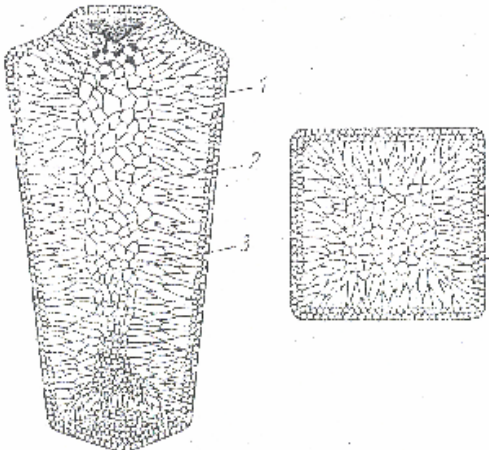
27. ábra Kristályos szilárd test szövetszerkezete [3]

#### *A kristályosodást befolyásoló tényezők*

A fémek *olvadékból* kristályosodnak; az olvadék nagy viszkozitása gátolja a kristályok növekedését, emiatt nem alakulnak ki szabályos lapfelületek, mint az *oldatból* kristályosodó szilárd anyagoknál.

A kristályok szövetszerkezete függ a *hőmérséklettől*. A cement például hidegben lassan szilárdul, de nagyobb szilárdságot adó, hosszúkristályos kalcium-szilikát-hidrátok alakulnak ki benne, míg magasabb hőmérsékleten rövidkristályos, kisebb szilárdságú reakciótermékek keletkeznek.

5. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd testek kialakulása. Üvegszerű és nagymolekulájú anyagok

<p>A szövetszerkezetet a <i>hűtés sebessége</i> is befolyásolja. A <b>28. ábra</b> bemutatja egy megszilárdult acélöntecs függőleges és vízszintes keresztmetszeti szelvényét. Ahol a hőelvonás sebessége a legnagyobb, aprókristályos zóna alakul ki (1). Ahol kisebb a hőelvonás sebessége, de gyakorlatilag egyenletesen változik a távolsággal, nagy, hosszúkristályos zóna alakul ki (2), míg a középén kialakuló kristályok növekedése egyenletes (3).</p>	
<p>28. ábra Lehűlő acélöntecs kristályszerkezete</p>	

Rácshibák

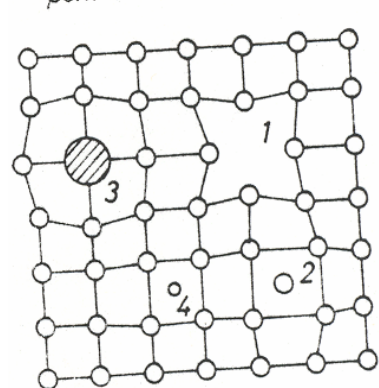
A tökéletes kristály, amelyekben az atomok, ionok, molekulák szigorú rendben helyezkednek el, csupán ideális határeset. A valóságos, reális kristályok nem teljesen szabályos felépítésűek. A tökéletes kristályról való mindennemű eltérést rácshibának nevezünk.

A kristályon belül az atomok nincsenek pontosan mind ugyanazon energiaállapotban. Adott körülmények között valamely, a felülethez közel lévő atom olyan nagy energiára tehet szert, hogy kijut a felületre és az eredeti helye betöltetlen marad, ún. *lyuk (vakancia)* ön létre.

Ha a geometriai viszonyok lehetővé teszik és minél nagyobb a hőmérséklet, az atom az eredeti helyéről az atomok közötti helyre léphet át, ez a *beékelődés (intersztíció)*. Beékelődhet idegen és saját atom is. Ha a rácspontban idegen atom (ion vagy molekula) ül, *helyettesítésről (szubsztitúció)* beszélünk. Ezeket a hibákat *ponthibáknak* nevezzük. (29. ábra)

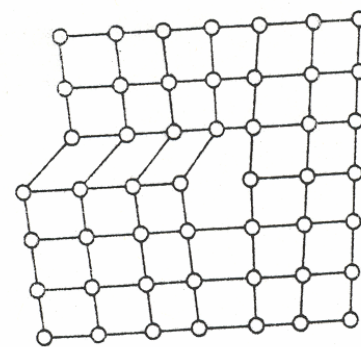
Az elemi cella méreteinek különböző torzulásai is bekövetkezhetnek a kristály kialakulása, növekedése során. Ezek a vonalmenti hibák (diszlokációk). (30. ábra)

pont alakú rácshibák



- 1 rácshely
- 2 rácspont közötti atom
- 3 idegen atom
- 4 idegen atom vagy ion a rácselemek között

29. ábra Kristályos anyagok ponthibái [6]



30. ábra Vonalmonti hiba [6]

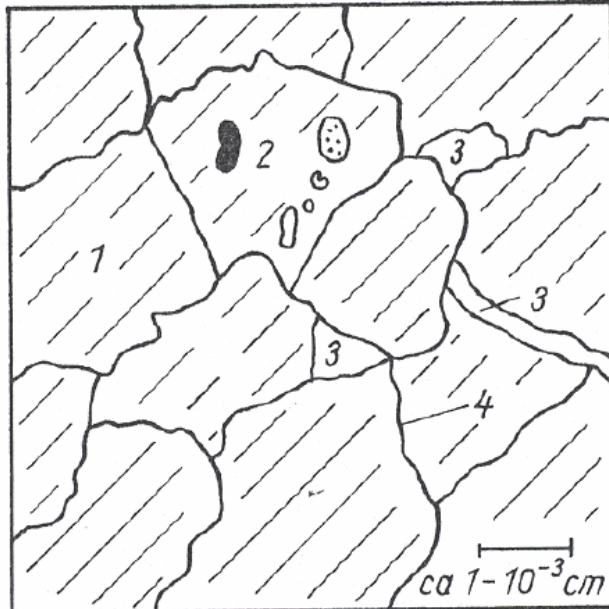
5. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd testek kialakulása. Üvegszerű és nagymolekulájú anyagok

---

A sík- és térhibákat a szemcsehatárokon fellépő rendellenességek, illetve az anyagban lévő pórusok, idegen anyag zárványok okozzák. (31. ábra)

- 1) kristályszemcse,
- 2) kristályszemcse szilárd, folyadék és gázzárvánnyal,
- 3) pórus,
- 4) szemcsehatár.

A kristályos anyagban előforduló hibák jelentősen befolyásolhatják annak számos makroszkópos sajátságát, például a mechanikai tulajdonságokat, korróziós hajlamot, stb.



31. ábra Sík és térhibák kristályos anyagban[3]

5. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd testek kialakulása. Üvegszerű és nagymolekulájú anyagok

### 2.3.2. Üvegszerű anyagok

Az üveg olyan szervesetlen olvadék, amely észrevehető kristályosodás nélkül hűlt le és dermedt meg. Az üvegszerű anyagok túlhűtött folyadékoknak tekinthetők, melyekben a nagy viszkozitás okozza, hogy nem alakul ki szabályos kristályszerkezet.

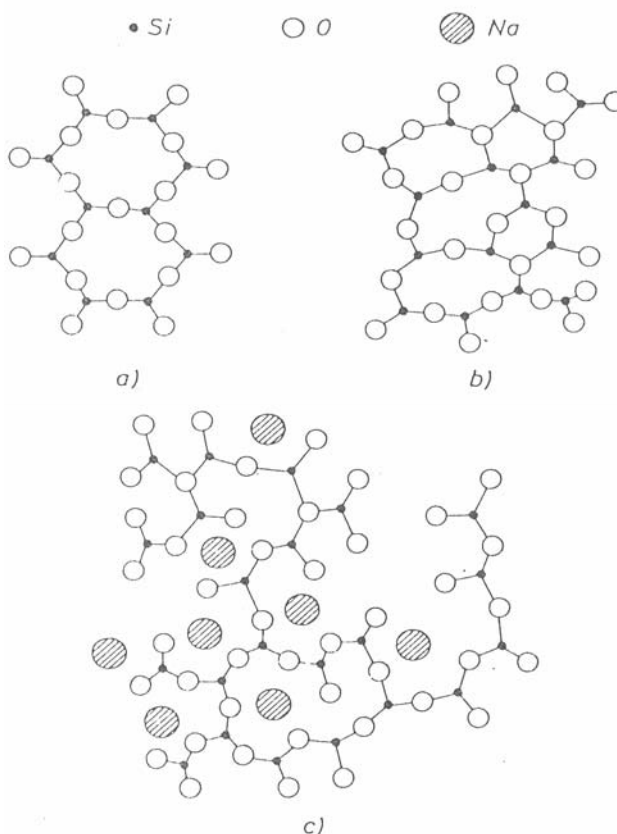
Felépítésük hasonló a szilikát-hálózatokéhoz (20. ábra), de a hálózat eltorzul a kristályos kvarcéhoz képest.

A 32. a) ábrán a szabályos, tetraéderez kristályszerkezetű kvarc ( $\text{SiO}_2$ ) hálózata látható.

Az ábra b) része szilikátüveget mutat be, ahol jól látszik, hogy az alkotó atomok azonossága mellett is jelentősen eltorzulnak a „gyűrűk”.

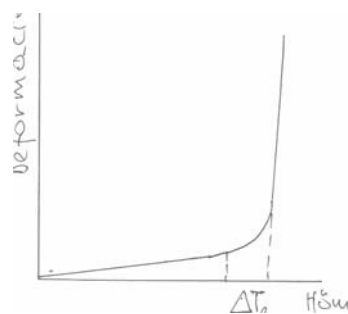
Tovább nő a szabálytalanság a nátronüveg szerkezetében (ábra c)része): a nátrium beépülése nyitott „gyűrűket” eredményez.

Az üvegszerű állapot metastabil állapot, melyben az anyag belső energiája és térfogata nagyobb, mintha kristályos lenne. Bizonyos körülmények között végbe is megy a kristályosodás (mattulás).



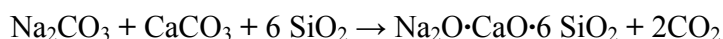
32. ábra A kvarc, a szilikátüveg és a nátronüveg szerkezete [6]

Az üvegszerű anyagok megolvadása nem egy meghatározott hőmérsékleten következik be, hanem viszonylag széles hőmérséklet intervallumban (lágyulási tartományban). A szerkezet torzulása miatt a kötések erőssége nem azonos, így az olvadás nem egyszerre következik be.



33. ábra Üvegszerű anyagok hőmérséklet-deformáció összefüggése

A közös üveg előállításához  $\text{SiO}_2$ -ot (kvarchomokot),  $\text{CaCO}_3$ -ot (mészövet) és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot (szódát) használnak, melyek között olvadék állapotban a következő reakció megy végbe:



*5. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd testek kialakulása. Üvegszerű és nagymolekulájú anyagok*

---

A felírt oxidok közül a szilícium-dioxid hálózatképző, a kalcium-oxid szerkezet stabilizáló, a nátrium-oxid pedig olvasztó hatású.

### **2.3.3. Nagymolekulájú (makromolekulás) anyagok**

A nagymolekulájú anyagok többsége nem rendelkezik még az üvegszerű anyagoknál bemutatott eltorzult kristályszerkezettel sem, ezért erre az anyagcsoportra használják az amorf anyagok megnevezést is. A makromolekulákat alkotó vegyületek kovalens kötéssel kapcsolódnak sokszor igen nagy, 40 000-300 000-es relatív molekulatömegű képződményekké.

#### ***Természetes makromolekulás anyagok***

*Gumi:* a kaucsukfa tejnedvéből (latexből) állítják elő. A latex izoprénben gazdag, polimerizálható nyers kaucsukká, majd kén hozzáadásával gumit állítanak elő belőle. Fekete színét a korom okozza.

*Cellulóz alapúak:* cellulóz nitrát: gyúlékony (celluloid, füst nélküli lőpor)

cellulóz acetát: nem gyúlékony (filmszalag)

viszkóz: facellulóz NaOH-ban és CS<sub>2</sub>-ban oldva (műselyem, cellofán)

#### ***Mesterséges makromolekulás anyagok: polimerek***

Polimereket monomerekből állítják elő. A monomerek legalább két reakcióképes csoportot tartalmazó (bifunkciós) szerves vegyületek, amelyeken keresztül a monomerek egymással C-C, C-N, C-O, stb. típusú kémiai kötések formájában kapcsolódhatnak.

n x monomer → polimer

n=többezer

n x monomer → oligomer

n=néhány

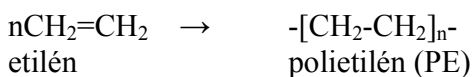
többféle monomer → kopolimer

#### ***A). Polimerizációval előállított makromolekulás polimerek***

Telítetlen monomerekből, a kettős kötés felhasadásával, melléktermék nélkül keletkeznek. A folyamat megindulása aktiválási energiát igényel, ami hővel vagy kémiai úton valósítható meg, láncczárás inhibitorokkal.

*Általános képlet:*  $nA \rightarrow (A)_n$

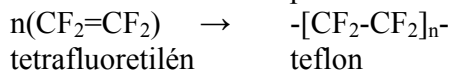
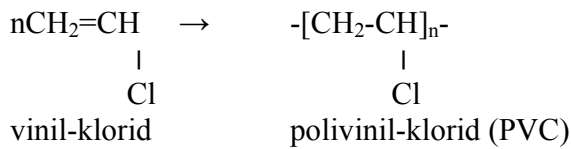
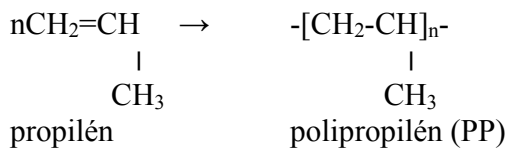
Példák:





5. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd testek kialakulása. Üvegszerű és nagymolekulájú anyagok

---



poli-vinil-benzol (poli-sztirol, PS)

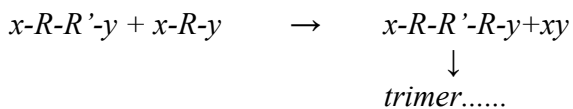
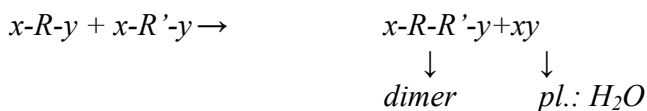
poli-metil-metakrilát (plexi, PMMA)

műkaucsuk, stb

**B) Polikondenzációval előállított makromolekulás anyagok**

A monomer molekulák összekapcsolódását valamilyen kis molekulájú melléktermék kilépése kíséri; leggyakrabban víz válik ki.

Általános képlet:



Példák:

Fenoplasztok (fenol + metanol  $\rightarrow$  bakelit)

Poliamidok, aminoplasztok, poli-észterek, szilikonok, stb

**C) Poliaddícióval előállított makromolekulájú anyagok**

A poliaddíció általánosan az  $nA + nB \rightarrow (AB)_n$  képlettel írható fel.

Példák: epoxi gyanta (pl. műanyag kötésű beton)

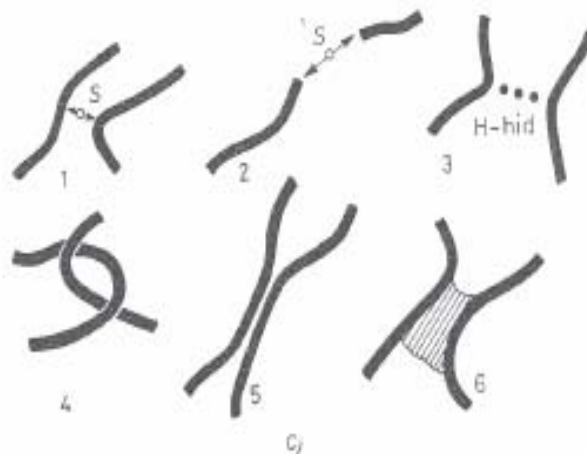
poli-uretán (PU, pl. festék, lakk, hab)

*Kapcsolódási lehetőségek*

5. hét: Az anyagi rendszerek halmazállapot szerinti felosztása, jellemzése. Kristályos szilárd testek kialakulása. Üvegszerű és nagymolekulájú anyagok

A lineáris makromolekulák közötti kapcsolódási lehetőségek sokfélék lehetnek. A kémiai kapcsolatokat a **34. ábra** 1, 2 és 3 része mutatja, amikor a láncok közötti, vagy a láncvégek közötti kénatom, illetve hidrogénhid létesít kötést. A kémiai kötéssel kapcsolt polimerek hőre keményednek (pl. gumi vulkanizálása).

A 34. ábra 4, 5 és 6 része fizikai kapcsolatot mutat be: hurkolódást, egymáshoz közeli láncok közötti kölcsönhatást és szilárd anyag, például korom beépülését. A fizikai kötések hő hatására meggyengülnek (pl. PVC, hőre lágyul).

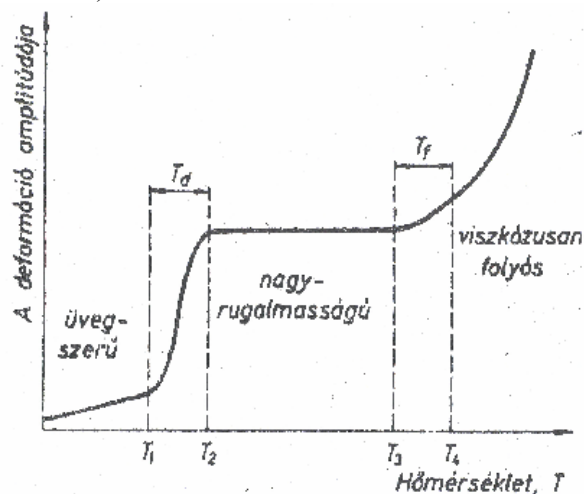


34. ábra Lineáris makromolekulák kapcsolódási lehetőségei [2]

A polimerek hő hatására bekövetkező viselkedése a *termomechanikai görbével* jellemezhető. (**35. ábra**)

A görbén jól megkülönböztethető a polimerek három fizikai állapota: üvegszerű, nagyrugalmasságú (elasztikus) és viszkózan folyós. Az állapotok közötti átmenetre a dermedési ( $T_d$ ), illetve a lágyulási ( $T_l$ ) tartomány jellemző.

Nem minden polimernek van meg mindhárom tartománya. A kis polimerizációs fokú polimer vagy csak üvegszerű, vagy csak viszkózan folyós. Az elasztikus szakasz a polimerizáció fokával (a monomerek számával) nő.



35. ábra Polimerek termomechanikai görbéje [6]

### 3. ANYAGI RENDSZEREK FELOSZTÁSA RÉSZECSKEMÉRET ÉS ELOSZLÁS SZERINT

Homogén (egynemű) anyagrendszerek:

Tiszta anyagok: elemek és vegyületek

Elegyek (oldatok)

Heterogén (különnemű) anyagrendszerek: keverékek

#### 3.1. Homogén anyagrendszerek

Homogén rendszerekben nincsenek makroszkopikus határfelületek. A homogén (egynemű) rendszerek egyetlen fázisból állnak. A részecskék nagysága  $10^{-9}$  m (1 nanométer) alatti és a rendszer minden részén egyforma a halmaz összetétele.

Lehetnek egy – vagy többkomponensűek.

*Egykomponensűek:* a tiszta anyagok (elemek, vegyületek), mert bennük csak egyféle alkotórész (atom, ionpár, molekula) van.

*Több komponensűek:* az elegyek, mert bennük többféle alkotórész található.

Például: gázelegy (levegő)

folyadékelegyek (etanol és víz elegye)

gáz-folyadék elegy ( $O_2$  vagy  $CO_2$  oldata vízben)

szilárd-folyadék elegy (NaCl vizes oldata)

szilárd-szilárd elegyek (homogén fémötvözetek)

Az elegyek, illetve oldatok lehetnek *ideálisak*, ebben az esetben a komponensek elegyítésekor semmiféle hőeffektus nem lép fel, továbbá az elegy térfogata a komponensek tiszta állapotban vett térfogatának összegeként adódik. Oka: a tiszta komponensek molekulái között ható kölcsönhatások gyakorlatilag ugyanolyan erősek, mint a két komponens molekulái között fellépő kölcsönhatások.

*Reális* elegyek, illetve oldatok esetén a komponensek elegyítésekor hőeffektus lép fel és az elegy össztérfogata sem lesz egyenlő a komponensek tiszta állapotban vett térfogatának összegével. (Pl.:  $20 \text{ cm}^3$  kénsav +  $80 \text{ cm}^3$  víz =  $98 \text{ cm}^3$  elegy.) Ha a térfogat nő, dilatációról, ha csökken, kontrakcióról beszélünk. A változást az okozza, hogy a kölcsönhatások a két alkotó anyag molekulái között kisebbek vagy nagyobbak, mint az egyes anyagok molekulái között.

#### Elegyek, oldatok

Gáz, szilárd vagy folyékony halmazállapotúak lehetnek. Azokat az elegyeket, ahol az egyik alkotórésznek a többivel szemben valamilyen gyakorlati szempontból fontos szerepet tulajdonítunk, *oldatnak* nevezzük. Utóbbiak folyékony vagy szilárd állapotúak lehetnek. A különleges szerepet játszó komponens az *oldószer*, ami maga is lehet elegy.

A korábban már tárgyalt állapotjelzőkön (p, v, T) kívül az elegyek jellemzésére az *összetétel* (*koncentráció*) ismerete is szükséges. Ez többféle módon adható meg.

a) Százalékos összetétel:

- *térfogat %:*  $100 \text{ cm}^3$  oldat hány  $\text{cm}^3$  oldott anyagot tartalmaz

- *vegyes %:*  $100 \text{ cm}^3$  oldat hány gramm oldott anyagot tartalmaz

- *tömeg %:*  $100 \text{ g}$  oldatban hány gramm oldott anyag van

b) 1 dm<sup>3</sup> (1 liter) oldattérfogatra vonatkoztatva:

- g/dm<sup>3</sup> 1 dm<sup>3</sup> oldatban hány gramm oldott anyag van

- 1mól/dm<sup>3</sup> = 1 mólos oldat: 1 dm<sup>3</sup> oldatban hány molekulatömegnyi oldott anyag van

### Gázok oldódása folyadékokban

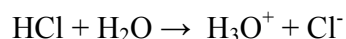
Henry és Dalton törvénye:  $c = k \cdot p$

ahol  $a$  - telítési koncentráció

$k$  - adott T-en a gáz és az oldószer anyagi minőségétől függő állandó

$p$  - gáznyomás (a gáz parciális nyomása)

Az oldhatóság annál nagyobb, minél nagyobb a *nyomás*, minél kisebb a *hőmérséklet*. Fémolvadékok esetén nő a gázok oldhatósága a hőmérséklettel (ott a gázok atomosan, illetve ionosan oldódnak). Ha *kémiai kötés* is kialakul, különösen nagy az oldhatóság, mint például a sósav vízben való oldódásakor:

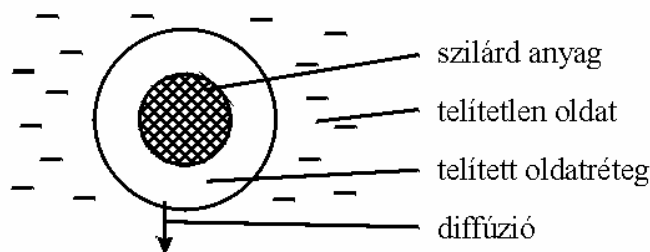


*Harmadik komponens* „kiszózó” hatású, azaz csökkenti a gáz oldódását. A cukor csökkenti a széndioxid oldódását vízben és hasonló hatású a nátrium-klorid az oxigénre.

### Szilárd anyagok oldódása folyadékokban

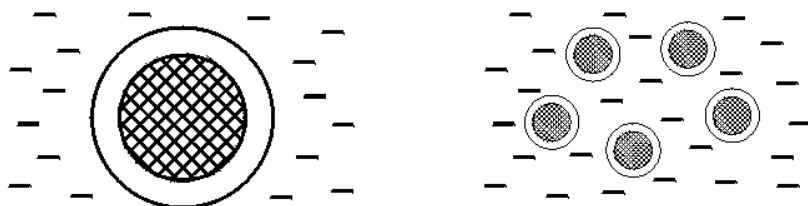
Az oldódás folyamata addig tart, amíg a szilárd (kristályos) és a folyadék fázis között egyensúly nem áll be. Ilyenkor telített az oldat. A különböző anyagok oldhatósága különböző. Függ az anyagi minőségtől, a hőmérséklettől, kismértékben a nyomástól. A hőmérséklet emelése általában növeli az oldhatóságot, de például a kalcium-hidroxidét (Ca(OH)<sub>2</sub>) csökkenti.

Az oldódás során a szilárd anyag szemcséi körül telített oldatréteg alakul ki, ahonnan diffúzióval kerül az oldott anyag a telítetlen oldatrészekbe.



Az oldódás sebességét növelni lehet:

- keveréssel
- a szilárd anyag szemcseméretének csökkentésével, azaz a fajlagos felület növelésével:



A fajlagos felület mértékegysége:  $\left[ \frac{m^2}{kg} \right] \left[ \frac{m^2}{m^3} \right]$

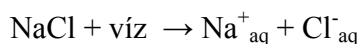
Az oldatok lehűtésekor (ha  $T$ -vel nő az oldhatóság) megkezdődik a kristályok kiválása. Előfordul a túltelítettség (metastabil állapot), de rázással vagy az oldott anyag kristályával való beoltással megkezdődik a kristályosodás, a szilárd anyag kiválása.

### Hidratáció, solvatáció

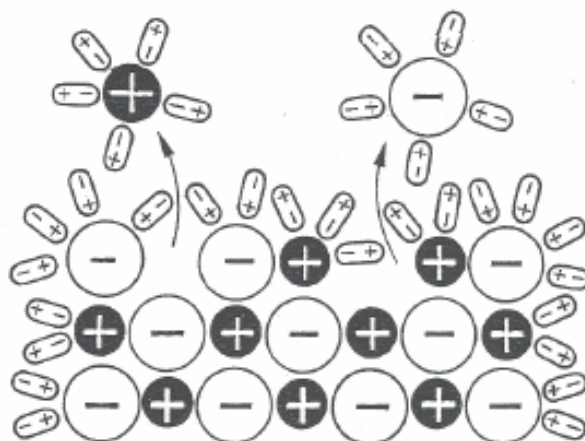
Tapasztalati megállapítás: „hasonló hasonlóan oldódik”, azaz poláris vegyületek poláris, kovalens kötésűek apoláris oldószerekben.

A termikus energia egymagában nem lehet elegendő a kristályrács szabad ionokra való felbontásához, mivel az oldódás legtöbbször már alacsony hőmérsékleten is végbemegy. A plusz energia az ionok és az oldószermolekulák kölcsönhatásából származik. Víz esetén hidratációs, egyéb oldószerek esetén solvatációs kölcsönhatás lép fel.

A **36. ábrán** NaCl kristály oldódása látható vízben. A víz dipólus molekulái megfelelően orientálódva körülveszik a nátrium-, illetve kloridionokat, és az így kialakult hidratációs kölcsönhatás elegendő ahhoz, hogy az egyébként erős, ionos kötésű rácsból a vízmolekulák ionokat szakítsanak ki. Az oldatban vízmolekulákkal körülvett, hidratált ionok vannak.



ahol aq = aqua (víz)

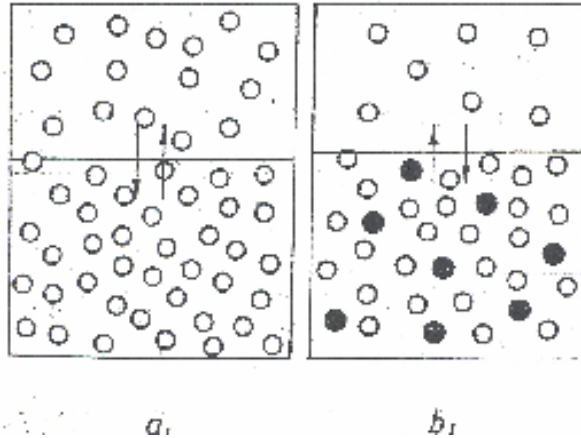


36. ábra Ionrácsos kristály (pl. NaCl) oldódása vízben [3]

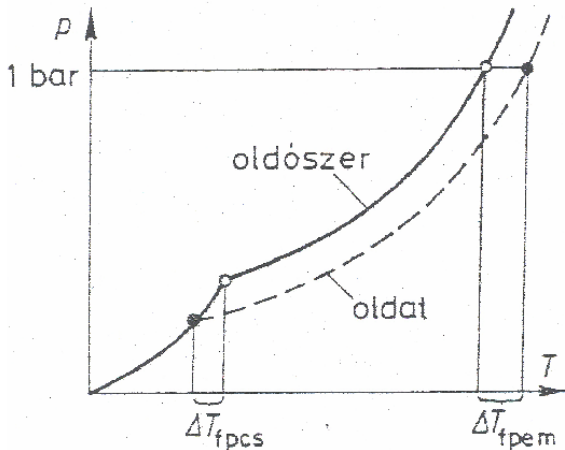
### Híg oldatok törvényei

Tapasztalati tény, hogy a híg oldatok fagyáspontja alacsonyabb, forráspontja magasabb, mint a tiszta oldószerké. A változás mértéke a koncentrációval arányos.

Ha tiszta oldószerben nem illékony anyagot oldunk, akkor az oldószer eredeti gőznyomása mindig csökken. A **37. ábra** a) része a tiszta oldószer esetén kialakult állapotot mutatja. A világos körök az oldószer molekuláit ábrázolják. A b) rész oldatra vonatkozik, amelyben a sötét körök az oldószerrel körülvevett molekulákat jelzik. Az oldatban relatíve kisebb lett a szabad oldószer molekulák mennyisége, így a gőztérbe kijutók száma is kisebb lesz és adott hőmérsékleten a gőznyomás is.



37. ábra Tiszta oldószer és oldat gőznyomása [2]



38. ábra Oldat és tiszta oldószer gőznyomásának hőmérséklet függése [2]

Az oldat gőznyomása, ha nem illékony komponenst oldunk, mindig kisebb, mint a tiszta oldószerre. (**38. ábra**)

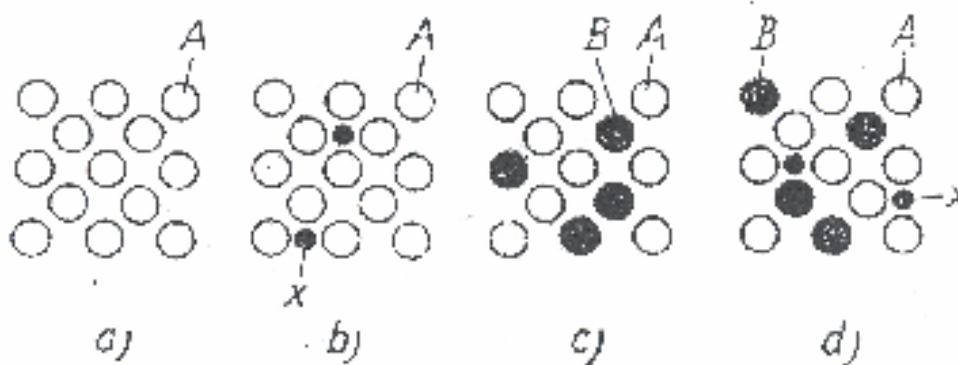
Az oldat gőznyomás (p)-T görbéje tehát a tiszta oldószeré alatt halad. Mivel forrás akkor következik be, amikor a telített gőznyomás eléri a külső légnyomást, az oldat magasabb hőmérsékleten fog forni, mint a tiszta oldószer ( $\Delta T_{fpcm}$ ).

Híg oldatok esetén (ahol csak az oldószer fagy ki) a fagyáspont kisebb lesz a tiszta oldószer fagyáspontjánál. Miután az oldat fagyáspontja az a hőmérséklet, ahol a szilárd és folyékony fázis gőznyomása egymással egyenlő, az ábrán látható módon fagyáspontcsökkenés ( $\Delta T_{fpc}$ ) lép fel.

### Folyadékok oldódása folyadékokban

Folyadékok egymásban való oldhatósága az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől függ. Az etil-alkohol és a víz korlátlanul elegyedik, a szénhidrogének és a víz gyakorlatilag egyáltalán nem oldódnak egymásban, a víz és az éter korlátozottan oldódik.





40. ábra Szilárd oldatok keletkezési lehetőségei [2]



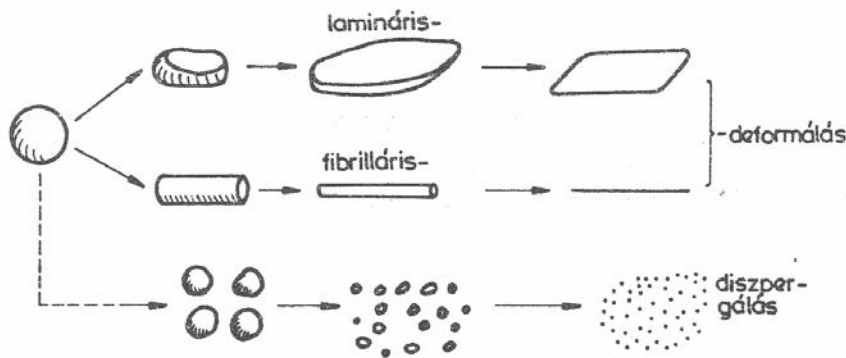
### 3.2. Heterogén anyagrendszerek

A heterogén (különnemű) rendszerek több fázisból állnak, a fázisokat makroszkopikus határfelületek választják el. A szétosztott részecskék nagysága  $10^{-9}$  m-nél (1 nm-nél) nagyobb.

A szétosztott (diszpergált) részecskék nagyságától függően megkülönböztetünk

- makroheterogén vagy durva diszperz rendszereket (részecskeméret 500 nm-nél nagyobb)
- mikroheterogén vagy kolloid diszperz rendszereket (részecskeméret 1 és 500 nm közötti)

Új felületelemeket a felület növelésével lehet létrehozni. (41. ábra) Ennek leggyakoribb módjai: a deformálás (lamináris, illetve fibrilláris deformálással keletkeznek az úgynevezett *difform rendszerek*), a diszpergálás (aprítással keletkeznek a *diszperz rendszerek*) és a kondenzálás (kristályosodás, páralecsapódás, ködképződés, stb).



41. ábra Deformálás és diszpergálás szemléltetése [7]

A 4. táblázatban a felület és a felületi energia változása látható 1 cm-es élhosszúságú kocka aprításakor.

4. táblázat: Felületnagyság és felületi energia az aprítottság függvényében [2]

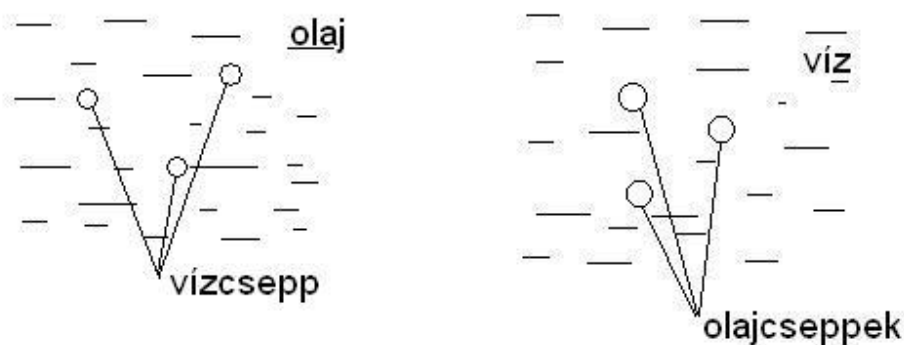
Élhossz	Kockák száma	Összes felület	Felületi energia [J]
1 cm	1	$6\text{cm}^2$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
1 mm	$10^3$	$60\text{cm}^2$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
1 $\mu\text{m}$	$10^{12}$	$6\text{m}^2$	$4,6 \cdot 10^{-1}$
1 nm	$10^{21}$	$6000\text{m}^2$	460

A diszperz rendszerek két részből állnak: homogén diszpergáló közegből és a benne szétosztott diszpergált anyagból. Mindkettő lehet gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú. A leggyakoribb osztályozási mód az 5. táblázatban látható.

5. táblázat: Diszperz rendszerek felosztása

Diszpergáló közeg (fázis) Ágyazó közeg	Diszpergált rész (fázis) Ágyazott anyag	Rendszer neve
gáz	folyadék	aeroszol (köd, felhő)
gáz	szilárd	szilárd aeroszol (füst, por)
folyadék	gáz	gázdiszperziók, habok (mosószerek habja, tűzoltó hab)
folyadék	folyadék	emulziók (tej, kőolaj)
folyadék	szilárd	szuszpenziók, szolok (agyagpép, agyagos víz)
szilárd	gáz	szilárd hab (száraz beton, horzsakő)
szilárd	folyadék	szilárd emulziók, gélek (nedves beton, borostyán)
szilárd	szilárd	heterogén ötvözetek (fémötvözetek, üvegek, zárványok)

Az emulziók két jellegzetes típusát szemlélteti a **42. ábra**. A v/o típusú emulziók esetén vízcseppek vannak szétosztatva olajban, az o/v típusú emulziók pedig vízben szétosztatott olajcseppeket tartalmaznak.



42. ábra Baloldalon v/o, jobboldalon o/v típusú emulzió [8]

### 3.3. Heterogén rendszerek egyensúlyi viszonyai. Fázistörvény

Két vagy több fázisból álló heterogén rendszerek állapotváltozásait, az egyes halmazállapotok, kristálymódosulatok egymásba alakulásának feltételeit és  $p$ ,  $V$ , illetve  $T$  intervallumait jól szemléltetik a fázisdiagramok.

Az egymással egyensúlyt tartó heterogén fázisokra, amelyben kémiai változás nem játszódik le érvényes a Gibbs féle fázisszabály:

$$f + sz = k + 2$$

ahol  $f$  - az egyensúlyban lévő fázisok száma

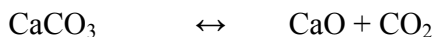
$sz$  – a szabadsági fokok száma (azon állapotjelzők száma, amelyek adott körülmények mellett, bizonyos határok között szabadon változtathatók anélkül, hogy közben a fázisok száma megváltozna)

$k$  – a komponensek (amelyek feltétlenül szükségesek a heterogén rendszer felépítéséhez úgy, hogy azok tömegei tetszés szerinti arányban legyenek jelen)

Kémiaileg egységes anyagok állapotjelzője a nyomás, hőmérséklet és a térfogat, melyek közül csak kettő független egymástól. Több vegyületből álló rendszerek esetén a koncentráció értékek is független állapotjelzők.

A víz és a vele egyensúlyban levő vízgőz esetén a komponensek száma egy, a fázisok száma kettő.

A mészkő bomlása és a keletkező mész szilárdulásának egyensúlyi folyamatában:



a rendszer három fázisú, komponenseinek száma azonban csak kettő, mert bármelyik két anyaggal a harmadik előállítható.

#### Egykomponensű rendszerek fázisdiagramja

A víz fázisdiagramját a **43. ábra** szemlélteti.

A víz (és hasonlóan a jég és gőz) tartományban:

$k = 1$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )

$f = 1$  (víz)

$sz = 2$  ( $p$  és  $T$  a tartományon belül szabadon változtatható)

Az  $A-0$  vonalon (jég-gőz egyensúly, hasonlóan  $0-B$  és  $0-K$  vonalon):

$k = 1$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )

$f = 2$  (jég és gőz)

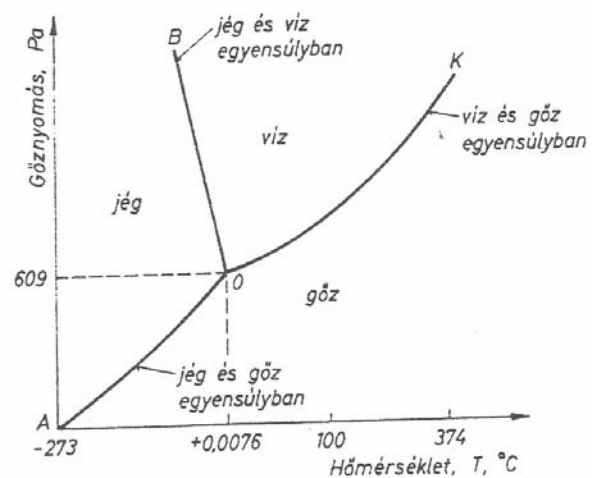
$sz = 1$  (vagy  $T$ , vagy  $p$  változtatható)

A  $0$  pontban:

$k = 1$  ( $\text{H}_2\text{O}$ )

$f = 3$  (jég, víz és gőz)

$sz = 0$

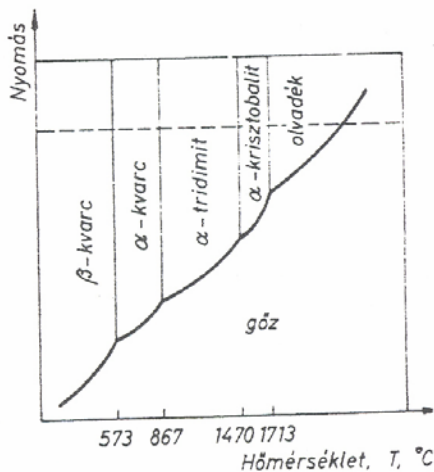


43. ábra A víz fázisdiagramja [6]

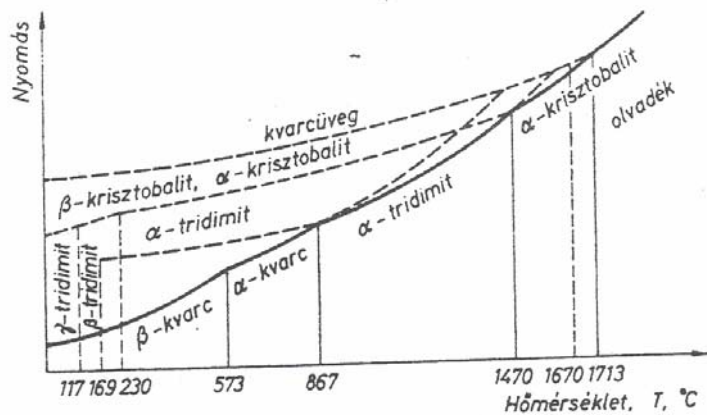
7. hét: Heterogén anyagrendszerek jellemzése, felosztása. Fázisdiagramok

A fázisdiagram 0 pontja, az úgynevezett hármaspont csak zárt rendszerben érhető el, nem egyenlő a víz fagyáspontjával. Utóbbi esetén két fázis, víz és jég van jelen és a nyomás 102000 Pa.

Egykomponensű rendszer a SiO<sub>2</sub> is, amelynek különböző kristályos módosulatai ismertek. A különböző hőmérséklet tartományokban stabilis módosulatokat a Fenner diagram mutatja. (44. ábra)



44. ábra SiO<sub>2</sub> fázisdiagramja [6]



45. ábra SiO<sub>2</sub> módosulatok kialakulása a hűlési sebesség függvényében [6]

Az 573 °C-on bekövetkező módosulatváltozás (βkvarc → αkvarc) gyors, a többi átalakulás lassú. Az üveg előállításánál a kvarcolvadék lehűlése viszonylag gyors és nem alakulnak ki a 43. ábra szerinti stabilis módosulatok, ezért az üveg metastabil állapotban van. (45. ábra)

A SiO<sub>2</sub> módosulatváltozásai egyúttal térfogatváltozással is járnak (β kvarc → α kvarc 2,4 térf. %, β kvarc → α krisztobalit 19,8 térf. %), amit egyes építőanyagok előállításánál, illetve a kvarc felhasználásánál figyelembe vesznek.

Fémek és fémötvözetek esetén az állapotváltozók közül a nyomás kihagyható, ennek megfelelően módosul a fázistörvény:

$$f + sz = k + 1$$

A 46. ábra a vas lehűlése és felfűtése során keletkező módosulatokváltozások hatását szemlélteti.

A lehülési (és felfűtési) görbe vízszintes szakaszain (1536 °C-on, a vas olvadáspontján, 1392 °C -on a  $\delta$  vas -  $\gamma$  vas módosulatváltozáskor, stb) a fázistörvény értelmében:

$$k = 1 (\text{Fe})$$

$$f = 2 \text{ (1536 °C-on: olvadék és } \delta \text{ vas, 1392 °C -on } \delta \text{ vas és } \gamma \text{ vas)}$$

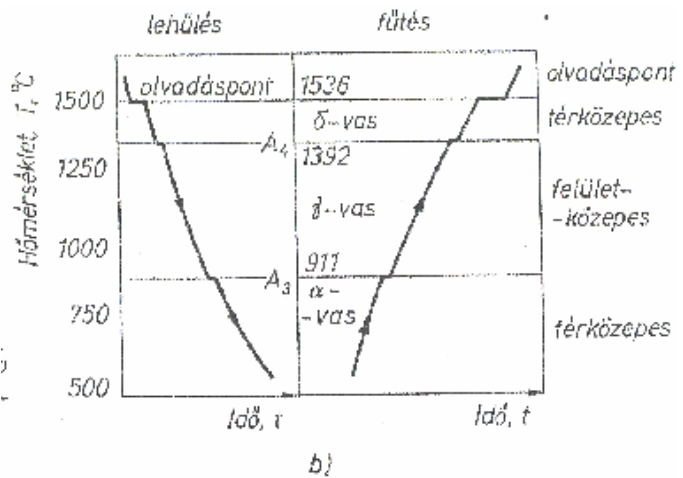
$$sz = 0$$

A lefelé és felfelé menő szakaszokon:

$$k = 1 (\text{Fe})$$

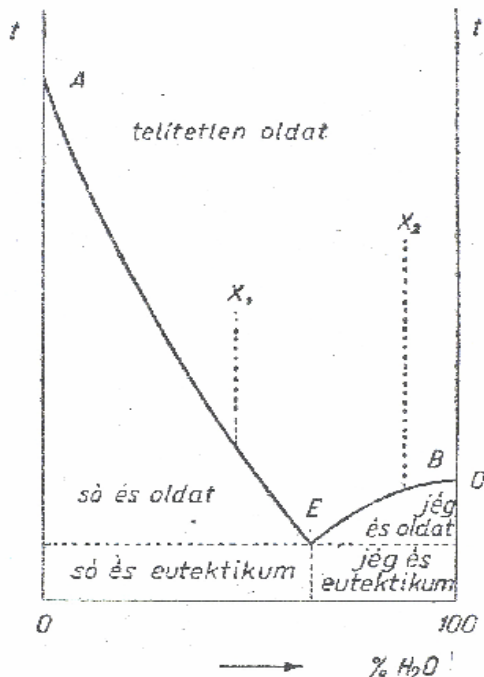
$$f = 1 \text{ (1536 °C felett olvadék, 1536 és 1392 °C között } \delta \text{ vas)}$$

$$sz = 1 \text{ (adott szakaszon a T változhat)}$$



46. ábra Módosulatváltozások a vas lehülési és felfűtési görbéjén [6]

### Kétkomponensű rendszerek fázisdiagramja (A komponensek nem alkotnak vegyületet)



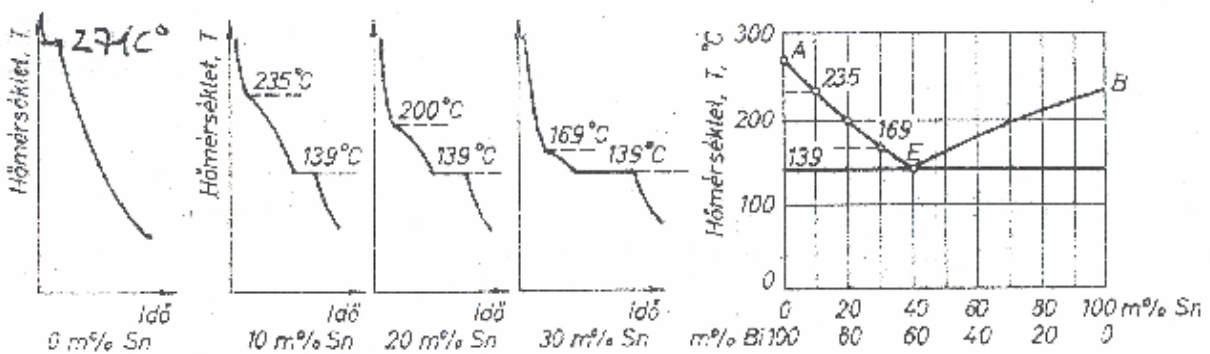
47. ábra Sóból és vízből álló rendszer fázisdiagramja

Sóból és vízből álló rendszer fázisdiagramját mutatja a 47. ábra. A függőleges tengelyen a hőmérséklet, a vízszintes tengelyen a koncentráció van feltüntetve. *A* a tiszta só, *B* a tiszta víz fagyás-, illetve olvadáspontja. Ha a vízhez növekvő mennyiségben sót adunk, az oldat fagyáspontja a *BE* vonal mentén csökken. *E* pontban az oldat telítetté válik. Az *AE* görbe a sóhoz adott növekvő vízmennyiség hatását mutatja.  $x_1$  összetételű, telítetlen oldatot hűtve, az *AE* görbét elérve só válik ki,  $x_2$  összetételből pedig, a *BE* görbét elérve jég válik ki. *E* összetételű oldat hűtéskor, az *E* pontnak megfelelő hőmérsékleten jégből és sókristályból álló keverék, eutektikum válik ki. Az eutektikus összetétel és az eutektikus hőmérséklet a komponensek anyagi minőségétől függően más és más.

7. hét: Heterogén anyagrendszerek jellemzése, felosztása. Fázisdiagramok

Ha sót és jeget az eutektikus összetételnek megfelelő arányban keverünk össze, akkor a rendszer hőmérséklete az eutektikus hőmérsékletnek megfelelő értékre csökken. Ilyenkor a só a jég felületén megolvadt vízben feloldódik, ez a telített oldat azonban nincs egyensúlyban a 0 °C-os olvadó jéggel, az oldat hígításához ezért a jég olvadásnak indul, hőt vonva el a környezettől. A lehűlés addig tart, amíg a keverék hőmérséklete el nem éri az eutektikus hőmérsékletet. Ezen az elven alapul a hűtőkeverékek előállítása és az utak jégmentesítő sózása is. (Finomra tört jég és konyhasó keverékének hőmérséklete legfeljebb mínusz 22 °C-ig süllyedhet.)

A 48. ábrán lehülési görbék és a fázisdiagram szerkesztése látható kétkomponensű, heterogén rendszerek esetén.



48. ábra Fázisdiagram szerkesztése

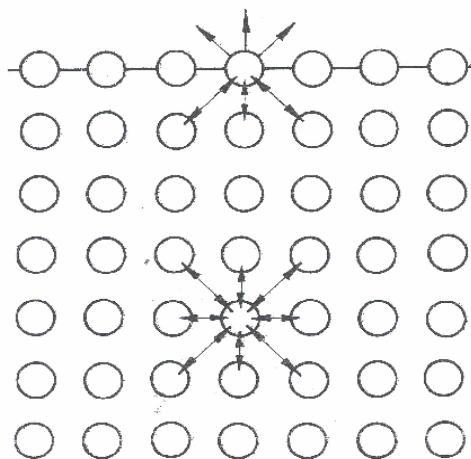
### 3.4. Határfelületi jelenségek

Két fázis határán levő atomokra ható erők nem azonosak a fázisok belsejében levő atomokra ható vonzóerőkkel, mert a felületen kifelé lekötetlen erők hatnak. A határfelületen fellépő, a fázis átlagos energiájánál nagyobb energiát határfelületi energiának nevezük.

Egy testrendszer összes energiája emiatt két részből áll:

$$E_0 = E_b + E_f$$

A testrendszer alkotóinak (atomok, ionok, molekulák) energiája, a *belső energia* ( $E_b$ ) arányos a test tömegével, illetve térfogatával, a *felületi energia* ( $E_f$ ) pedig a felület méretével, az élek, csúcsok, üregek számával és nagyságával.



#### Folyadékok felületi feszültsége

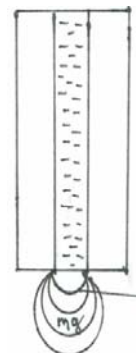
A felületi rétegre ható, befelé húzó erő a molekulákat mintegy egymáshoz szorítja, amikor tehát a felületet nagyobbítani akarjuk, ez ellen – a felület csökkentése ellen irányuló erő ellen – kell munkát végezni. Ezt az összehúzó erőt nevezzük felületi feszültségnek. (Mértékegysége: N/m).

A felületi feszültség ( $\gamma$ ) szabja meg, hogy egy kapillárisból ( $r = 0,1-0,3$  mm) lassan kiszivárgó folyadék mekkora cseppek alakjában távozik. A csepp leválását a cső pereme mentén ható felületi feszültség gátolja. A leszakadás pillanatában:

$$mg = 2\pi r \gamma$$

Néhány folyadék felületi feszültsége ( $10^{-3}$  N/m):

víz.....	73 (18 °C-on)
glicerin.....	20 (66,6 °C-on)
benzol.....	20 (29 °C-on)
etil-alkohol.....	20 (22 °C-on)



#### A felületi feszültség hőmérsékletfüggése

A felületi feszültség változását a hőmérséklettel az Eötvös - törvény írja le:

$$\gamma V_m^{2/3} = k (T_{kr} - 6 - T)$$

ahol  $T$  – aktuális hőmérséklet

$T_{kr}$  – kritikus hőmérséklet

$V_m$  – moláris térfogat

$k$  – Eötvös állandó

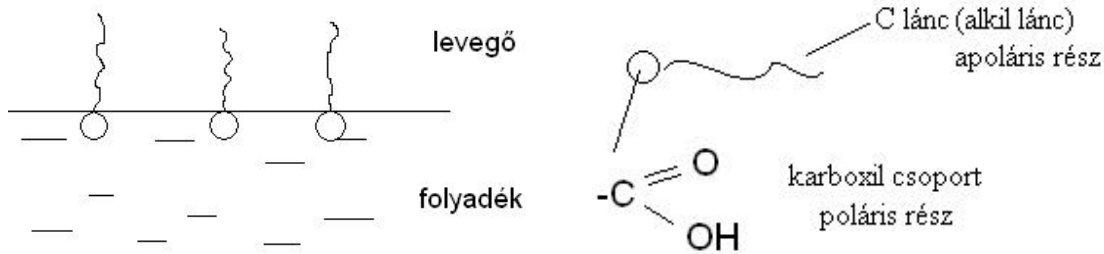
Ha  $T = T_{kr}$ , a felületi feszültség zérussá válik.

$\gamma Vm^{2/3}$  a moláris felület létrehozásához szükséges munkát jelenti.

Az Eötvös állandó normális folyadékokra:  $2,1 \cdot 10^{-7} JK^{-1}mol^{-2/3}$

Ha  $k < 2,1 \cdot 10^{-7}$ , azt jelenti, hogy összetapadt részek (asszociátumok) vannak a folyadékban, azaz szerkezete van. Ilyen például a víz.

Ha  $k > 2,1 \cdot 10^{-7}$ , akkor a molekulák a folyadék felületén irányítottan állnak. Így kisebb helyet foglalnak el, mintha gömbök lennének, ezért megváltozik a felület energiája.  
Pl.: butil – alkohol, karbonsavak (poláris kovalens molekulák)



Ez a jelenség poláris csoportokat tartalmazó, hosszú szénláncú molekulák oldataiban is fellép.

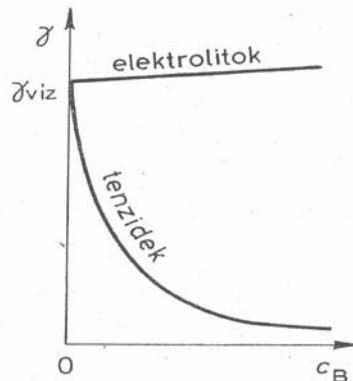
### Kapilláraktív és kapillárinaktív anyagok

Ha egy anyag koncentrációja a folyadék felületén megnő, pozitív adszorpcióról, ha csökken, negatív adszorpcióról beszélünk. Előbbi csökkenti a felületi feszültséget, utóbbi növeli. Azokat az anyagokat, amelyek a felületi feszültséget nagymértékben megváltoztatják, *kapilláraktív anyagoknak (tenzideknek)* nevezzük, amelyek csak kismértékben, vagy egyáltalán nem változtatják a felületi feszültséget, *kapillárinaktív* anyagok. (49. ábra)

Vízre vonatkoztatva

kapilláraktív anyagok: szerves vegyületek, alkoholok, szappanok (tenzidek)

kapillárinaktív anyagok: elektrolitok, erősen poláris szerves vegyületek, pl. cukrok



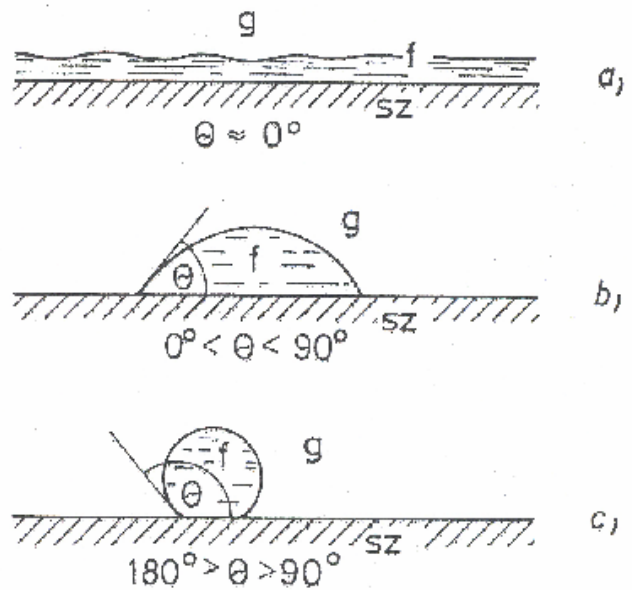
49. ábra A víz felületi feszültségének változása elektrolitok, illetve tenzidek mennyiségének függvényében [2]



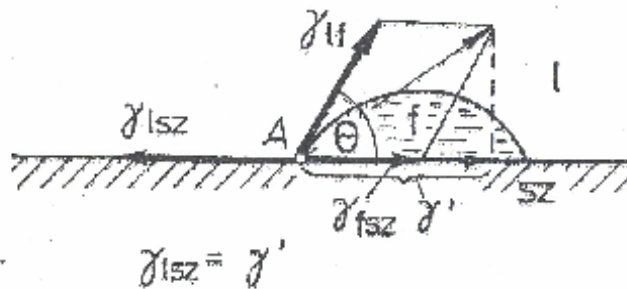
### Nedvesedés

Folyadékot cseppentve egy szilárd felületre három eset különböztethető meg

- a folyadék egyenletesen szétterül, ez a *teljes nedvesedés* esete. Oka: a szilárd felület és a folyadék molekulái között erősebb a kölcsönhatás, mint a folyadék részecskék egymás közötti kölcsönhatása. A nedvesedési vagy kontakt szög,  $\theta \approx 0$
- lencseszerű a folyadék alakja, *részleges nedvesedésről* beszélünk.  
 $0^\circ < \theta < 90^\circ$
- gömbalakú a folyadékcsepp, gyakorlatilag *nincs nedvesedés*.  
 $180^\circ > \theta > 90^\circ$



Részleges szétterülés esetén háromféle határfelületi feszültséggel kell számolni. A határfelületi feszültségek erő jellegű mennyiségek, vektorokkal ábrázolhatók.



Egyensúlyi helyzetben a folyadékcsepp nem változtatja az alakját, felírható a következő összefüggés:

$$\gamma_{ls} = \gamma_{fs} + \gamma_{lf} \cos \theta = \gamma'$$

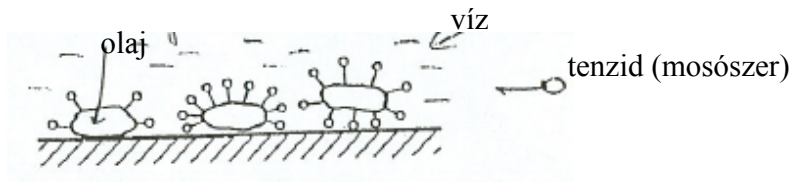
ahol  $\gamma'$  a  $\gamma_{lf}$  és  $\gamma_{fs}$  vektorok eredőjének a vetülete.

A határfelületi feszültségek változtatásával befolyásolható a csepp alakja, azaz a nedvesedés.

A kis felületi feszültségű folyadékok (benzol, olajok, stb) gyakorlatilag valamennyi szilárd felületet jobban nedvesítik, mint a víz. A víz jól nedvesíti az üveget, különböző ásványokat.

### Mosóhatás

Az előbbieken elmondottak miatt szilárd felületekről az olajat tiszta vízzel nem lehet eltávolítani. Ha megfelelő kapilláráktív anyagokkal (például mosószerrel), csökkentjük a víz felületi feszültségét, mostmár az fogja jobban nedvesíteni a szilárd felületet és a szennyeződés eltávolítható.



### Gyakorlati szempontból fontos diszperz rendszerek

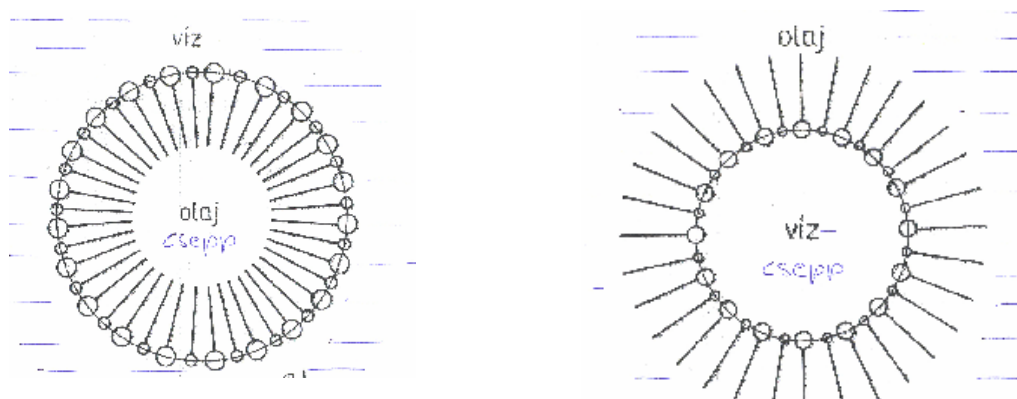
A diszperziós közegben eloszlott diszpergált részecskék felülettel rendelkeznek, ezért közöttük adhézió hat. Idővel a diszperz rendszer megszűnhet

- a szilárd részecskék aggregációja (összetapadása), illetve
- a folyadék részecskék koagulálása (összefolyása) miatt.

A megszűnést ülepedés vagy leföleződés jelzi, attól függően, hogy a diszperz rész vagy a közeg nagyobb sűrűségű-e.

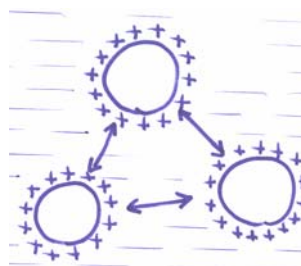
Sok esetben **stabilizálni kell a diszperz rendszereket**, leggyakrabban az emulziókat, szuszpenziókat, habokat.

Az **50. ábra** o/v (olaj a vízben) és a v/o (víz az olajban) típusú emulziók stabilizálását szemlélteti **kapilláráktív anyagokkal**. A kapilláráktív anyag (emulgeátor) poláris része, például karboxil csoportja (-COOH) mindkét esetben a szintén poláris víz felé irányítódva adszorbeálódik. Az apoláris rész (pl. alkil lánc) ugyanakkor az apoláris olaj felé irányul. Létrejön tehát egy olyan határréteg, amely átmenetet képez a diszpergáló közeg és a diszpergált részecskék között, ami mechanikusan is megakadályozza a részek aggregációját, koagulálását.



50. ábra Emulziók satabilizálása kapilláráktív anyagokkal (balra o/v, jobbra v/o típusú emulzió)

Megfelelő *elektrolitok* a diszpergált részecskék felületén adszorbeálódhatnak (vagy a kationok vagy az anionok), ennek következtében az azonos felületi töltéssel rendelkező részek taszítják egymást és ez biztosítja a stabilitást.



Szuszpenziók esetenként stabilizálhatók a részek felületére adszorbeált *durva részecskékkel*.

A gyakorlatban számtalanszor szükség van **diszperz rendszerek** (füstök, emulziók, szuszpenziók) **megszüntetésére**. Ennek is különféle módjai lehetnek.

*A diszperz rész elkülönítése*

Ülepítéssel :

- a fázisok sűrűségkülönbsége alapján, a folyamat például a közeg viszkozitásának változtatásával befolyásolható
- centrifugálással

Szűréssel: a módszer alkalmazásának feltétele, hogy a közeg jobban nedvesítse a szűrőt, mint a diszpergált részecskék

*Koagulálás (emulziók esetén)*

A stabilitást biztosító határreteg (kapilláráktív anyag) hatásának megszüntetése (demulgeálás) – ami speciális gyakorlati feladat

*Elektroforézis*

A felületi töltéssel stabilizált részek elektromos térbe helyezve elmozdulnak (kationok a negatív katód, anionok a pozitív anód irányába), melynek eredményeként a két fázis elkülönül.

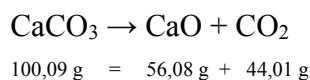
#### 4. Kémiai reakciók

A különböző anyagok kémiai összetételének, illetve szerkezetének megváltozásával járó folyamatokat, amelyeket 40-400 kJ/mól nagyságrendű energiaváltozások kísérnek, kémiai átalakulásoknak vagy kémiai reakcióknak nevezzük. (Az oldódás, kiválás, halmazállapotváltozás kisebb-nagyobb energiaváltozással járó kémiai jellegű folyamat).

(A kémiában legfontosabb anyagmennyiség a mól. Ez annak a rendszernek az anyagmennyisége, amely annyi elemi egységet ( elektront, protont, atomot, iont, molekulát ) tartalmaz, mint ahány atom van a 12,000 gramm 12-es tömegszámú szénizotópban. 1 mólnyi anyagban  $6,023 \cdot 10^{23}$  számú részecske van.)

A kémiai átalakulásokat reakcióegyenletekkel szemléltethetjük. Bal oldalon az egymásra ható, jobb oldalon a keletkezett anyagok kémiai képletei állnak. A reakcióegyenletek anyagmérlegnek is tekinthetők, mert a képletek a mólnyi mennyiségeket jelentik. Úgynevezett sztöchiometriai számítások is elvégezhetők az egyenletek alapján.

Példa:



##### 4.1. A kémiai reakciók sebessége

A reakciósebesség az időegység alatt átalakuló anyag mennyisége.

##### *A reakciók sebességét befolyásoló tényezők*

###### *Koncentráció*

Az  $A + B = C + D$  reakcióban C és D keletkezéséhez A-nak és B-nek ütköznie kell. Állandó hőmérsékleten az ütközések annál gyakoribbak, minél nagyobb a *koncentráció*.

C és D képződési sebességére felírható:  $v = k [A] [B]$

ahol  $k$  sebességi állandó (értéke állandó hőmérsékleten független a koncentrációtól)  
[A] és [B] a kiindulási anyagok koncentrációja.

Általános esetben:  $n_1A + n_2B = m_1C + m_2D$ , továbbá  $v = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}$

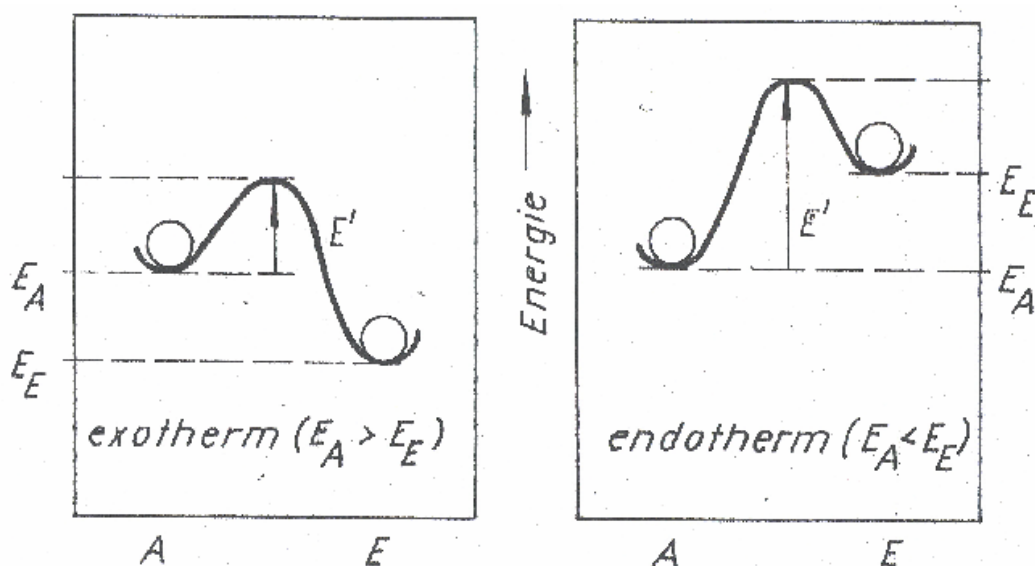
###### *Hőmérséklet*

A hőmérséklet növelése gyorsítja a reakciópartnerek mozgását, így növeli az ütközések számát is.

###### *Aktiválási energia*

A kémiai reakciók nagy többsége csak akkor megy végbe, ha a molekulák ütköznek egymással és energiájuk nagyobb az átlagosnál.

A hőfelszabadulással járó (exoterm) és a hőelnyeléssel járó (endoterm) reakciók esetére az **51. ábra** mutatja a reakcióhő és az aktiválási energia alakulását.



51. ábra: Exoterm és endoterm reakciók [3]

Az ábrán  $E_A$  a kiindulási állapot,  $E_E$  a végállapot energiaszintje,  $E'$  a folyamat megindításához szükséges aktiválási energia. Az  $E_A$  és  $E_E$  közötti különbség a reakcióhő. Az aktiválás mindig energia felvételt jelent. Forrása lehet hőenergia, fény, stb.

A reakcióhő nagysága az aktiválási energiától független. Az aktiválási energia viszont befolyásolja a reakciósebességet, minél kisebb, annál gyorsabb a reakció.

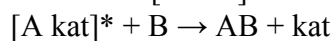
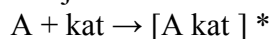
#### Katalizátorok

A katalizátorok olyan idegen anyagok, amelyek a reakciók sebességét nagymértékben megnövelik anélkül, hogy maguk a folyamatban maradandóan megváltoznának. Átmenetileg vesznek részt a folyamatban. Kis mennyiségük is legendó.

A katalizált reakció más és kisebb aktiválási energiájú úton megy végbe.

Például:  $A + B \rightarrow AB$  katalizátor nélkül

Katalizátor jelenlétében:



#### Fajlagos felület, szemcseméret

Heterogén fázisú reakciók esetén a részecskék méretének csökkentése megnöveli a reakciópartnerek érintkezési felületét, ami gyorsítja a reakció.

#### Keverés

Heterogén fázisú reakciók esetén a keverés gyorsítja a reakciósebességet, mert elősegíti a reakciótermékek eltávolítását a reakciózónából. Keverés nélkül erre csak a diffúzió ad lehetőséget.

## 4.2. A kémiai reakciók típusai

*Milyen fázisban vannak a résztvevő anyagok?*

- Homogén reakciók: a résztvevő anyagok ugyanabban a fázisban vannak jelen. Gáz vagy folyadék fázisúak lehetnek.
- Heterogén reakciók: a résztvevő anyagok különböző fázisokban vannak, a kémiai átalakulás a fázisok határfelületén megy végbe. Lehet gáz-folyadék, gáz-szilárd, folyadék-folyadék (nem elegyedő), szilárd-szilárd.

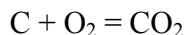
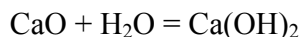
*Mi szolgáltatja a reakcióhoz szükséges energiát?*

- Hő – termikus reakció
- Fény - fotokémiai reakció
- Radioaktív sugárzás – radiokémiai reakció
- Hang – akusztokémiai reakció

*Lehetnek katalizáltak, nem katalizáltak*

*Formális felosztás:*

- Egyesülés* (két vagy több anyagból egyetlen új keletkezik)



- Bomlás*: kémiai kötés szakad meg, miközben két vagy több részecske keletkezik.

Homolízis:  $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$  (A kovalens kötőelektronpár felbomlik.)

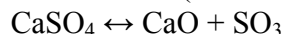
Heterolízis:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$



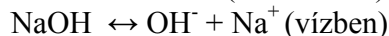
(A kovalens kötés mindkét elektronja az egyik bomlástermékben marad.)

Disszociáció: megfordítható (reverzibilis) bomlás

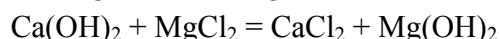
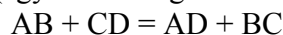
Termikus disszociáció (hő hatására)



Elektrolitikus (elektrolit oldatokban szolvatáció hatására)



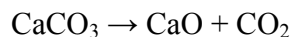
Cserebomlás (egyidőben végbemenő egyesülés és bomlás)



- Izomer vagy intramolekuláris átalakulás* (más szerkezetű anyag keletkezik)

*Reakciómechanizmus szerint*

- Egyszerű reakciók: telített molekulák egy lépésben lezajló reakciói. Nagy az aktiválási energia, mert állandó kémiai kötéseknek kell felbomlani.



- b) Láncreakciók: láncfolyamatok szabad atomok, gyökök részvételével  
A láncindító első lépés aktiválási energiája rendszerint nagy, az ezt követő lépéseké csökken, azokban már szabad atomok vesznek részt.

pl. HBr képződése

$\text{Br}_2 = 2\text{Br}$  nagy aktiválási energia – láncindító

$\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$  láncvivő

$\text{H} + \text{Br}_2 = \text{HBr} + \text{Br}$  láncvivő

$\text{H} + \text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}$  láncvivőt termel, de fogyaszt is

$\text{Br} + \text{Br} = \text{Br}_2$  megszakítja a láncot – lánczáró

A láncreakciók általában nagy sebességűek (pl. égés, robbanás)

- c) Ionos reakciók: főleg oldatokban játszódnak le, ahol az oldószer molekulák elősegítik az ionok képződését.

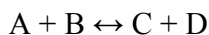
$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  (sav - bázis közömbösítési reakció)

$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \underline{\text{AgCl}} + \text{NaNO}_3$  (csapadékképződési reakció)

## 5. Kémiai reakciók egyensúlyai.

### 5.1. A tömeghatás törvénye

Ha egy kémiai reakció megfordítható, reverzibilis, azt  $\leftrightarrow$  nyíllal szokás jelölni.



A megfordítható reakció egyik irányban sem teljes. Mindkét reakcióra felírható a reakció sebesség:

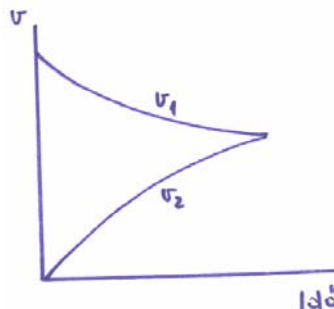
$$\rightarrow v_1 = k_1 [A] [B]$$

$$\leftarrow v_2 = k_2 [C] [D]$$

Kezdetben a  $v_1$  nagy, majd a kiindulási anyagok koncentrációjának csökkenésével csökken.

C és D koncentrációja időben nő, nő a  $v_2$  is.

Egyensúlyban a két ellentétes irányú folyamat sebessége megegyezik.



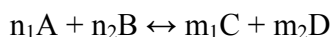
$$v_1 = v_2$$

$$k_1 [A] [B] = k_2 [C] [D]$$

Mivel  $k_1$  és  $k_2$  sebességi állandók állandó hőmérsékleten függetlenek a koncentrációtól, felírható:

$$K = k_1/k_2 = [C][D]/[A][B]$$

Általánosságban:



$$K = \frac{[C]^{m_1}[D]^{m_2}}{[A]^{n_1}[B]^{n_2}}$$

Ez a tömeghatás törvénye, K egyensúlyi állandó

Eszerint: egyensúly esetén a reakcióban keletkezett termékek egyensúlyi koncentrációinak megfelelő hatványon vett szorzata, osztva a kiindulási anyagok egyensúlyi koncentrációinak megfelelő hatványon vett szorzatával, állandó hőmérsékleten és nyomáson állandó érték.

Ha az egyik anyag koncentrációját növeljük (hozzáadunk) vagy csökkentjük (kivonjuk a rendszerből), olyan irányba fordul a reakció, hogy K értéke állandó maradjon.

A Le Chatelier – Braun elv alapján: ha egy egyensúlyban levő rendszert valamilyen külső hatás ér, akkor olyan változás megy benne végbe, amely a gyakorolt hatás nagyságát tompítani igyekszik. (A rendszer kitér a beavatkozás elől). Ez az alapelv a legkisebb kényszer elve (a természetben mindenütt érvényes).

A rendszer egyensúlyi állapotában akkor is bekövetkezik kisebb-nagyobb változás, ha a térfogatot, hőmérsékletet vagy a nyomást változtatjuk.

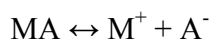
A nyomás növelése a rendszert a térfogat csökkenése irányába viszi el. Az exoterm reakciók egyensúlyi állandója a hőmérséklet növelésével csökken.



## 5.2. Protolitikus folyamatok

### A víz disszociációja, a pH fogalma

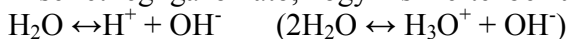
Az elektrolitok oldataikban kisebb-nagyobb mértékben ionokra disszociálnak (bomlanak).



Az egyensúlyi folyamatra érvényes a tömeghatás törvénye ( $K_d$  disszociációs egyensúlyi állandó):

$$K_d = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}$$

Kísérletileg igazolható, hogy kis mértékben a víz is disszociál:



$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$K_d$  felírható a disszociációfokkal:

$$\alpha \text{ (disszociáció fok)} = \frac{\text{Disszociált (elbomlott) molekulák száma}}{\text{Összes molekulák száma}}$$

a koncentrációkat  $c$ -vel jelölve:

$$K_d = \frac{\alpha * c * \alpha * c}{(1 - \alpha) * c} = \frac{\alpha^2 * c}{1 - \alpha}$$

A víz vezetőképesség méréséből megállapítható disszociációfoka rendkívül kicsi (25 °C-on  $1,8 \cdot 10^{-9}$ ), így értéke a nevezőben 1 mellett elhanyagolható. A víz bemérési koncentrációja  $c = 55,5$ , mivel:

$$M_{\text{víz}} = 18 \text{ g} \\ 1000 \text{ g} = 1000 \text{ cm}^3 \text{ vízben} : c = 1000/18 = 55,5 \text{ mól/dm}^3$$

$$K_d = (1,8 * 10^{-9})^2 * 55,5 = ,8 * 10^{-16}$$

A rendkívül kis disszociáció miatt a tömeghatás törvényében a víz egyensúlyi koncentrációja állandónak vehető ( $55,5 \text{ mól/dm}^3$ ) és összevonható  $K_d$ -vel:

$$K_d = 1,8 * 10^{-16} \frac{[H^+][OH^-]}{55,5}$$

$$K_d * 55,5 = K_v = [H^+][OH^-] = 1 * 10^{-14} \text{ mól/dm}^3$$

Ahol  $K_v$  a vízionszorzat, 25 °C-on  $1 * 10^{-14} \text{ mól/dm}^3$

Semleges oldatban:

$$[H^+] = [OH^-] = 1 * 10^{-7} \text{ mól/dm}^3$$

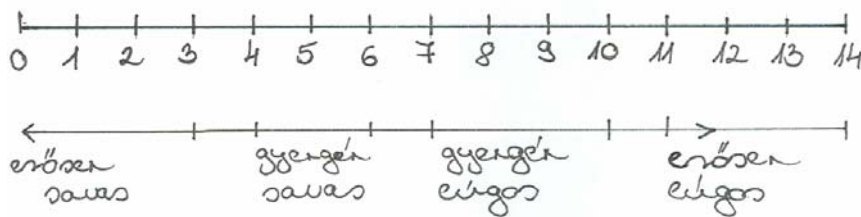
Savas közegben a  $H^+$  ionok, lúgos közegben az  $OH^-$  ionok koncentrációja nő meg. Egyik ion koncentrációjának ismeretében a másiké kiszámítható.. Mivel a hidrogénion koncentrációja viszonylag egyszerűen mérhető, annak mérőszámával fejezzük ki a kémhatást.

$pH = -\lg[H^+]$  (Sørensen javaslatára)  
semleges oldatban:  $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

Példa:

$pH = 9,25$       $\lg[H^+] = -9,25 = 0,75 - 10$       $[H^+] = 5,62 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$

A pH skála és a jellemző tartományok. (A pH lehet negatív is, ha  $[H^+] < 10^0 = 1 \text{ mol/l}$ )



### Savak-bázisok

Savak azok a molekulák, ionok, amelyek proton leadására hajlamosak, bázisok amelyek protont képesek megkötni.

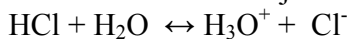
Erős savak:  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$

Gyenge savak:  $H_2CO_3$ ,  $CH_3COOH$

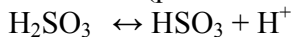
Erős lúgok:  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$

Gyenge lúg:  $NH_4OH$

Egyértékű savak disszociációja vízben:



Többértékű savak (pl. kénessav) disszociációja:

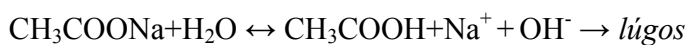


Mindegyik folyamat jellemezhető disszociációs egyensúlyi állandóval.

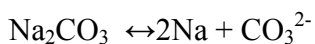
### Sók hidrolízise

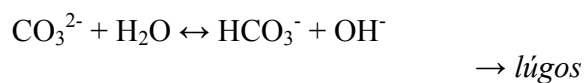
Vizes sóoldatokban kialakuló kémhatás (pH) értelmezése

Nátrium-acetát,  $CH_3COONa$  (gyenge sav – erős bázis sója)



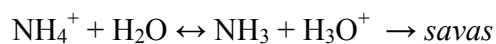
Nátrium-karbonát,  $Na_2CO_3$ , szóda (erős bázis – gyenge sav sója)





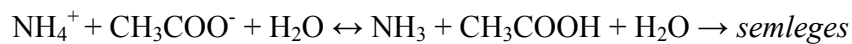
Az acetát és karbonátion protonaffinitása nagyobb mint a vízé, a szabadra váló hidroxidionok miatt az oldatok pH-ja lúgos lesz.

*Ammónium-klorid*,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (gyenge bázis - erős sav sója)



A víz protonaffinitása nagyobb, mint az ammóniáé

*Ammónium-acetát*,  $\text{NH}_4\text{COOH}$  (gyenge bázis - gyenge sav sója)



Az ammónia és az acetátion protonaffinitása gyakorlatilag azonos.

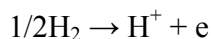


Ha a Zn és a Cu között fémes összeköttetést létesítünk, és az elektrolitoldatok közé diafragmát vagy sóhidat teszünk (a porózus diafragma megakadályozza az oldatok összekeveredését, de az elektromos áram, ill. az ionok számára nem jelent gátat), a cink által leadott elektronok a vezetón keresztül eljutnak a rézionokhoz. Az elemnek a Zn elektród lesz a negatív sarka (anód), mert a fém ilyen töltést nyert, a Cu pedig a pozitív sarka (katód). A Zn lemez oldódik, a Cu lemezen pedig Cu válik ki. Az áram az anódon lép be az oldatba. Az így kialakult galvánelem szokásos jelölése:

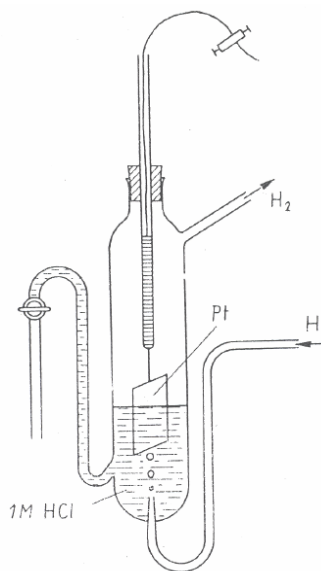


Megállapodás szerint a galvánelem pozitív pólusát alkotó elektród potenciálja pozitív előjelű.

A fém-elektrodokon kívül gázelektrodok is ismeretesek. A hidrogénelektrod felépítését az **54. ábra** mutatja. Mivel a gázok közönséges körülmények között az elektromosságot nem vezetik, elektronközvetítőre van szükség a gázfázis és az oldat között. Erre a célra alkalmas a platina, amelyben a hidrogén bizonyos mértékig oldódik és az így keletkezett hidrogénatom ionizálódik. A hidrogénelektrod potenciálját a következő folyamat szabja meg:



A sósav oldatba merülő platina egyúttal az elektromos csatlakozást is biztosítja.



54. ábra A hidrogénelektrod felépítése [2]

Az **55. ábrán** a hidrogénion koncentráció (pH) mérésére alkalmas üvegelektrod látható. Ennek alsó része vékony üvegmembrán, amelyben állandó hidrogénion tartalmú oldat van, platina szál kivezetéssel. Ha a membrán külső felülete a mérendő hidrogénion tartalmú oldattal érintkezik, potenciálkülönbség jön létre, amely a pH függvénye.



55. ábra Üvegelektrod felépítése [2]

Ha a galvánelemen áram nem halad keresztül, a pólusok közötti potenciálkülönbséget elektromotoros erőnek (E) nevezzük. Értéke függ az anyagi minőségtől, a koncentrációtól,

hőmérséklettől. Mivel az elektródokon az áram ellentétes irányba halad (elektródból oldatba és fordítva), különbséget képezünk:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \varepsilon_{\text{katód}} - \varepsilon_{\text{anód}}$$

$\varepsilon$  értéke a Nernst képlettel fejezhető ki:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (RT/zF)\ln c$$

ahol

$\varepsilon_0$  - anyagi állandó

R - egyetemes gázállandó

T - hőmérséklet

Z - az elektródfolyamatban résztvevő ionok vegyértéke

F - Faraday állandó (Coulomb/mól)

c - ion koncentráció (mól/dm<sup>3</sup>)

10-es alapú logaritmusra átvéve, 25 °C-on a Nernst képlet:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + (0,059/z)\log c$$

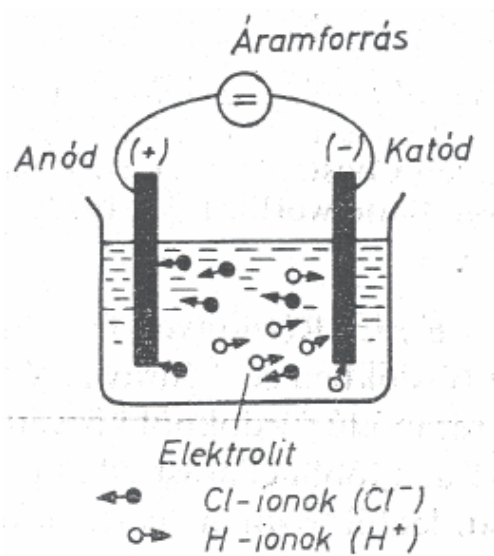
Ha  $c = 1 \text{ mól/dm}^3$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , tehát  $\varepsilon_0$  az egységnyi ionkoncentráció esetén fellépő elektródpotenciál. Abszolút értékét mérni nem lehet, ezért  $\varepsilon_0$ -nak azt a potenciált tekintjük, amelyet a kérdéses elektród az összehasonlítás alapjául választott hidrogénelektróddal szemben mutat. Ez nem zavaró, mert minden esetben potenciál különbségekkel dolgozunk. Ha mindkét elektród oldatának koncentrációja  $1 \text{ mól/dm}^3$ , a H<sub>2</sub> nyomása 1 bar, 25 °C-on kapjuk az úgynevezett normálpotenciálokat (standardpotenciálokat). Néhány közismert fém normálpotenciál értékét az alábbiakban adjuk meg, azzal a megjegyzéssel, hogy a különböző szakirodalomban közölt adatok sok esetben nem egyeznek. Ennek oka leggyakrabban az, hogy a fémek egy részének többféle oxidációs állapota is megvalósulhat (pl. Fe, Sn, stb.):

Kálium (K)	- 2,94
Magnézium (Mg)	- 2,37
Alumínium (Al)	- 1,66
Cink (Zn)	- 0,76
Vas (Fe)	- 0,44
Hidrogén (H)	0,00
Ón (Sn)	+ 0,22
Réz (Cu)	+ 0,34
Euüst (Ag)	+ 0,80
Higany (Hg)	+ 0,85
Platina (Pt)	+ 1,20
Arany (Au)	+ 1,50

A hidrogénnél negatívabb normálpotenciálú fémek savakban hidrogén fejlődéssel oldódnak, míg a pozitív normálpotenciálúak nem fejlesztenek hidrogént.

Bármely fém a nála negatívabb normálpotenciálú elemmel kiválaszthatunk az oldatából.

Ha elektrolit oldatba egyenáramot vezetünk (56. ábra), akkor elektrolízis játszódik le a rendszerben. Itt az áramforrás negatív pólusa a katód, pozitív pólusa az anód. Az áram a pozitív póluson lép be az oldatba. Megállapodászerűen az áramirány ellentétes az elektronok haladási irányával. A pozitív töltésű kationok a katód felé vándorolnak, ahol elektront vesznek fel (redukálódnak), míg a negatív töltésű anionok az anód felé fognak vándorolni, ahol elektront adnak le (oxidálódnak).

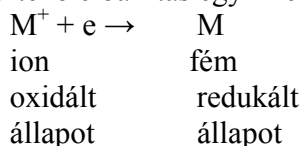


56. ábra Elektrolízis szemléltetése [9]

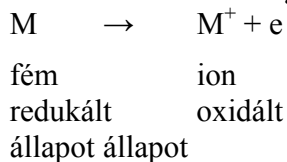
## 6.2. Fémek korróziója

A közhasználatú fémek túlnyomó többsége nincs termodinamikailag egyensúlyban az őket körülvevő közegekkel. A természetben oxidált formáik (oxidjaik, szulfidjaik, stb.) a stabilisak, ásványaikban fordulnak elő.

Az ércekből történő előállítás egyik lényegi lépése minden esetben a redukció:



A korrózió során a termodinamikailag stabilis állapothoz vezető oxidációs folyamatok játszódhatnak le:



### **Korróziós folyamatok**

A fémes állapotból a nem fémes vegyületekké való átalakulás *kémiai* vagy *elektrokémiai* folyamatokon keresztül megy végbe. Eközben a fémes rácsból fémion és vele egyenértékű elektron lép ki, feltéve, hogy a reakciótermék kialakulásakor felszabaduló energia elegendő a fémion és az elektron kilépéséhez.

#### *Kémiai korrózió*

A kémiai korrózió során a fémion és az elektronkilépése 0,4 nm-nél kisebb távolságon belül következik be. Ilyen folyamat során keletkezik

- az alumínium felületén oxidréteg ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), amely tömör és így védi a fémeket a további korróziótól.
- Kémiai korrózió a vas revésedése (oxidációja) a meleg hengerdében, ez az oxidréteg azonban porózus),
- továbbá kénvegyületek jelenlétében az ezüsttárgyak feketedése.

#### *Elektrokémiai korrózió*

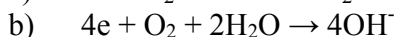
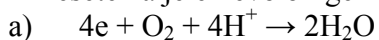
Az elektrokémiai korrózió során a fémion és elektron kilépése térben elkülönül és elektrolit (pl. víz) jelenlétében következik be.

*Anódos részfolyamat* vas esetén:



*Katódos részfolyamat* (pH függő)

pH > 4 esetén a jelenlévő oxigén veszi fel az elektront



pH < 4 esetén a hidrogénion is felveheti az elektront





### A fémkorróziót befolyásoló tényezők

#### a) Potenciálkülönbség kialakulása

Az elektrokémiai korrózió megindulásához potenciálkülönbségre van szükség. Ennek egyik lehetősége két különböző fém érintkezése. Ilyen korróziós folyamat (kontakt korrózió) megy végbe a vas felületére felhordott fém védőrétegek kilyukadásakor nedvesség jelenlétében.

Azt, hogy melyik fém oldódik (oxidálódik) a folyamat során, a normálpotenciál értékek határozzák meg, tudni kell azonban, hogy azok függenek az elektrolittól, a hőmérséklettől stb., ezért akár változhat is a sorrend.

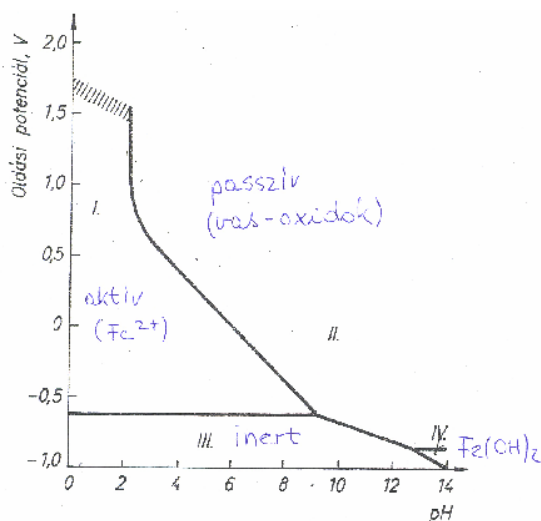
A fémekben lévő *ötvözők, szennyeződések* hatására szintén kialakulhat galvánelem.

Gyakori korróziós ok a *környezet, illetve a fémre érő hatások különbözősége* miatt kialakuló potenciálkülönbség. Például ugyanazon fém horzsolts és érintetlen része között, hőkezelt és kezeletlen része között, továbbá a fémrel érintkező elektrolit heterogenitása miatt is létrejöhet galvánelem. Utóbbi okozza például a vas ún. atmoszférikus korrózióját, és okozhatja a talajba helyezett csövezetékek korrózióját.

#### b) pH

A fémre körülvevő környezet hidrogénion koncentrációja befolyásolja a korrózió sebességét.

A pH és a fém normál (oldási) potenciálja között jellemző összefüggés van, amit vas esetére a Pourbaix diagram szemléltet. (57. ábra) Az ábrán jelölt területek a vas különböző korróziós hajlamát mutatják. Láthatóan a 9 feletti pH értékeknél a vas széles potenciáltartományban passzív állapotban van. Az alumínium semleges közegben stabil, savak és lúgok viszont megtámadják.



57. ábra A vas Pourbaix diagramja [6]

#### c) Oxigén koncentráció

Nélkülözhetetlen a korróziós folyamatokhoz. Oxigénben dús környezetben felgyorsul a korrózió.

d) *Nedvességtartalom, szennyezett közeg*: növeli a korróziós folyamatok sebességét

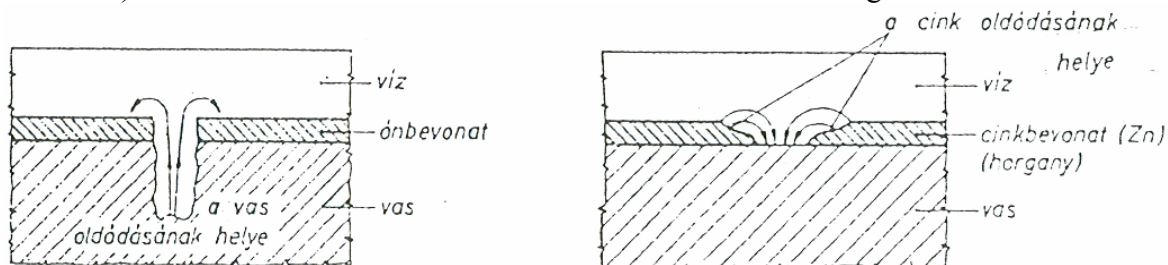
e) *A hőmérséklet növelése* gyorsítja a folyamatot.

### Néhány korróziós károsodás

#### Kontakt korrózió

Az 58. ábrán vasra felhordott ón, illetve cinkbevonat meghibásodása miatt lejátszódó elektrokémiai korrózió egyszerű ábráját mutatjuk be. A korróziós folyamat megindulásához a potenciálkülönbséget a két különböző fém érintkezése biztosítja. A folyamathoz szükséges elektrolit (víz) csapadékból vagy a levegő páratartalmából, az oxigén a levegőből rendelkezésre áll.

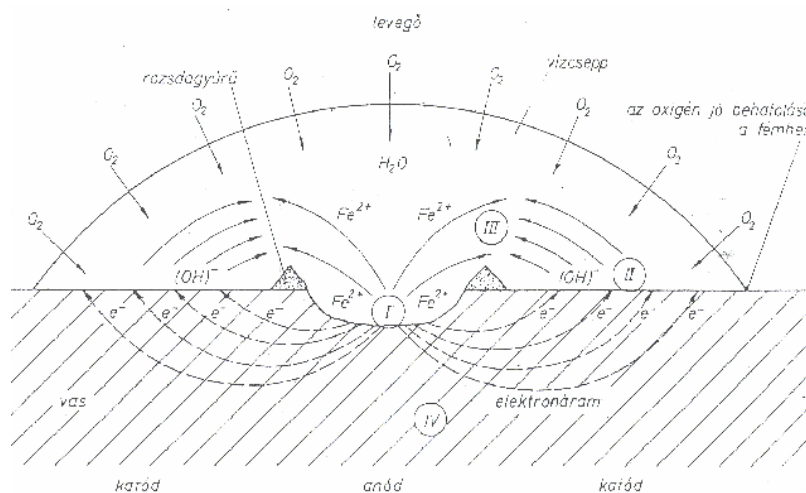
Az önbevonat sérülésekor a negatívabb normálpotenciálú (kevésbé “nemes”) vas fog oxidálódni ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ), míg a másik példán – azonos okok miatt – a cink fog oldatba menni ( $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ). A fémek által leadott elektronokat mindkét esetben az oxigén veszi fel.



58. ábra Kontakt korrózió különböző védőbevonatok esetén [6]

*A környezet különbözősége által okozott korrózió*

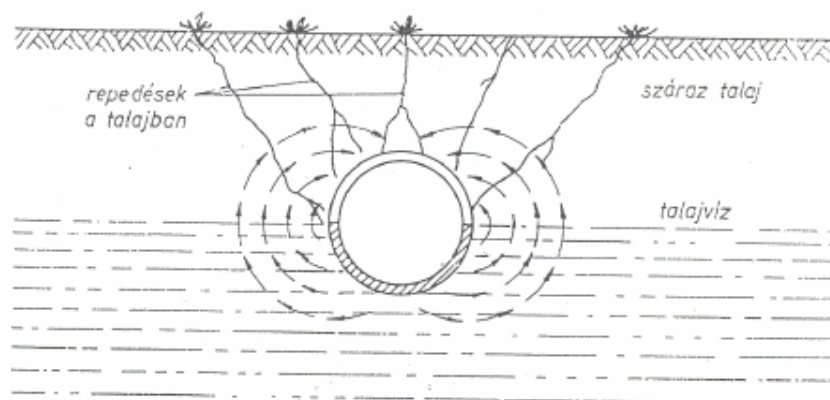
Az **59. ábra** vas atmoszférikus korrózióját szemlélteti. A vas felületén levő vízcseppben nem egyforma az oldott oxigén koncentrációja: a széleken nagyobb, közepén kisebb. Ez a koncentrációkülönbség galvánelem kialakulását teszi lehetővé a vason. Ahol az oxigén koncentrációja kisebb, ott alakul ki az anód, a vas oldódik, míg a nagyobb oxigén tartalmú széleken lesz a katód. A katódos folyamatban az oxigén veszi fel a vas által leadott és a fémbe a szélekre vándorolt elektronokat.



59. ábra Helyi elem képződése vas felületen vízcsepp hatására [6]

A vasionok ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a katódos folyamatban keletkező hidroxidionokkal ( $\text{OH}^-$ ) a vízcseppben vas-hidroxiddá alakulnak ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), majd további oxidációs és átalakulási folyamatok során rozsdát képeznek ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Az **60. ábrán** bemutatott esetben a talajban lévő vas csővezeték különböző nedvesség-, illetve oxigéntartalmú környezettel érintkezik. A száraz talajban több az oxigén (ezt a repedések is elősegítik), a vízben kevesebb. Az oxigénkoncentráció különbsége és a jelenlévő víz hatására korróziós elem jön létre, a vas a kisebb oxigéntartalmú víz felől oldódik anódosan.



60. ábra Talajba fektetett vas csővezeték elektrokémiai korróziója [10]

## 7. ÉPÍTŐIPARI KÖTŐANYAGOK

### 7.1. NEM HIDRAULIKUS KÖTŐANYAGOK

(Víz alatt nem kötnek és tartós víz alatti tároláskor elveszítik a szilárdságukat.)

#### 7.1.1. Mész

##### *A mész előállítása*

Mészkőből ( $\text{CaCO}_3$ ) vagy dolomitos mészkőből ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), égetéssel.

> 900 C° -on:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

> 600 C° -on:  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$

A keletkezett égetett mész (CaO) tulajdonságait befolyásolja:

- *Égetési hőmérséklet*

900-1000 C°: megmarad az eredeti kristályszerkezet, pórusos, nagy fajlagos felületű, „lágyan” égetett mész keletkezik

1100-1300 C°: a kristályszerkezet változik, tömörebb, kisebb fajlagos felületű, „keményen” égetett mész keletkezik.

- *Szemcseméret*

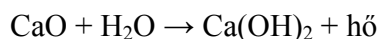
Egyenetlen méretű mészkődarabok égetésekor a kisebbek túlégnek

- *MgCO<sub>3</sub> tartalom*

A magnézium-karbonátból túlégetett magnézium-oxid keletkezik

##### *A mész oltása*

Az oltás veszélyes folyamat, mert a kalcium-hidroxid erősen lúgos kémhatású, maró anyag és nagy a hőfejlődés.

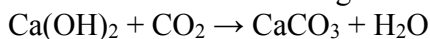


A lágyan égetett mész gyorsan (5-10 perc alatt), a keményen égetett és a túlégetett mész lassan oltódik. Előbbi adja az ún. „kövér” meszet, utóbbi pedig a „sovány” (szürke, dolomitos) meszet.

Sok esetben az oltódás csak a felhasználás után megy végbe, ez a folyamat térfogatnövekedéssel jár és lepattogzást okoz („mészkukac”). Ezért az oltott meszet felhasználás előtt néhány hétig pihentetni kell.

##### *A mész szilárdulása*

A kalcium-hidroxid a levegőből szén-dioxidot vesz fel és kalcium-karbonáttá alakul:



A folyamat lassú, kokszt elégetésével gyorsítható (szén-dioxid keletkezik és hő fejlődik).

Szilárdulás alatt zsugorodás megy végbe.

### 7.1.2. Gipsz

#### a) Természetes gipszek

A gipsz a természetben hidratvízmentes, azaz anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ) és hidratvizet tartalmazó ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), azaz gipszkő állapotban fordul elő. Ha a gipszkövet  $110\text{-}180^\circ\text{C}$  hőmérsékleten égetik, akkor



egyenlet szerint *félhidrátgipszet* kapnak. Ezt nevezzük építési gipsznek. Ez a gipsz vízzel gyorsan köt, szilárdul.



Az építészetben használatos ún. *esztrich gipszet*  $600\text{-}1200^\circ\text{C}$  hőmérsékleten állítják elő. Ez a gipsz túlnyomórészt anhidritből áll, de  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaO}$  összetételű bázisos kalcium-szulfátot is tartalmaz. Az esztrich gipsz lassabban köt, mint az építési gipsz, de nagyobb szilárdságú.

Közbenső hőmérsékleten égetett gipsz tulajdonsága eltérő:  $180\text{-}300^\circ\text{C}$  között kötőképes anhidrit keletkezik ( $\text{CaSO}_4$ ), míg  $300\text{-}600^\circ\text{C}$  hőmérsékleten agyonégetett anhidrit ( $\text{CaSO}_4$ ), amely a kristályszerkezetben bekövetkezett maradandó változás miatt nem vagy alig tud vizet felvenni, tehát alig tud szilárdulni.

A félhidrátgipszet megőrölve, timsóval, borax-szal vagy más fémsóval keverve, majd kb.  $800^\circ\text{C}$  hőmérsékleten újra kiégetve nagyszilárdságú, nagyömörségű, ún. *márványgipsz* keletkezik.

#### b) Mesterséges gipszek

Különböző ipari folyamatoknál melléktermékként is keletkezik gipsz. Például füstgázok mészköves kénmentesítésekor keletkezik a REA gipsz (finom szerkezetű kalcium-szulfát dihidrát).

## 7.2. CEMENT (HIDRAULIKUS KÖTŐANYAG)

(Víz alatt is köt (szilárdul) és tartós víz alatti tároláskor sem veszít a szilárdságából.)

### 7.2.1. Szilikátcement (portlandcement)

#### *Tiszta portlandcement alapanyagai*

Mészke	75-80% ( $\rightarrow$ CaO)
Agyag	20-25% ( $\rightarrow$ SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Gipszke	max. 5% (kötésszabályozó)

#### *Heterogén cementek alapanyagai*

mint előbb +

hidraulikus pótlékok (pernye, kohósalak, trasz) és/vagy mézsköliszt

#### *Gyártási folyamat*

##### *A) Klinker előállítása*

Nyersliszt (agyag + mézskö őrlemény) égetése forgókemencében:

*Szárítás:* szembeáramló füstgázokkal

*Előmelegítés:* 450-550°C-on az agyagásványok elvesztik kristályvizüket, 600-800°C-on a MgCO<sub>3</sub> dekarbonátosodik ( $\rightarrow$  MgO)

*Kalcinálás:* > 900°C-on a CaCO<sub>3</sub> dekarbonátosodik ( $\rightarrow$  CaO), 1200°C körül megkezdődnek a szilikátképzési reakciók

*Zsugorítás:* 1450°C-ig. Exoterm folyamatban kialakulnak a klinkerásványok.

*Hűtés, pihentetés:* ez alatt a szabad CaO reagál a levegőben lévő vízzel, ill. szén-dioxiddal (későbbi átalakulása duzzadást okozza)

##### *B) Cement előállítása*

A lehűlt klinkert összeőrlik a gipszkövel és – heterogén cementek előállításakor - hozzáőrlik vagy hozzáadják a hidraulikus pótlékokat.

Fontos, hogy a klinker kellően lehűljön, mert

- a meleg őrlés rontja az őrleberendezést,
- a gipszköből kötőképes félhidrát alakulhat ki, amely a cement felhasználásakor, vízzel gyorsan szilárdul (álkötés)

#### *A portlandcement oxidos összetétele*

CaO	60-67%	szabad CaO	0-4%
SiO <sub>2</sub>	19-24%	egyéb alkotók (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O,	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-8%	TiO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> , stb.)	0-3%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-6%		
MgO	1-5%		

### **Klinkerásványok fajtái, jellemzése**

Szilikátkémiai rövidítések: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H = H<sub>2</sub>O, továbbá Cs = CaSO<sub>4</sub>, és CH = Ca(OH)<sub>2</sub>

3CaO·SiO<sub>2</sub>, *alít*, trialcium-szilikát (röv.: C<sub>3</sub>S), a legfontosabb klinkerásvány, nagy kezdőszilárdság, nagy kötési hő. Mennyisége a cementben: 37-60%

2 CaO·SiO<sub>2</sub>, *belít*, dikalcium-szilikát (röv.: βC<sub>2</sub>S), lassú kezdeti szilárdulás, kis kötési hő, kedvező utószilárdulás. Mennyisége: 15-37%

3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *felít*, trialcium-aluminát (röv.: C<sub>3</sub>A), a leggyorsabban kötő, legtöbb hőt fejlesztő klinkerásvány, szulfátállósága rossz (lassításához adagolnak gipszkövet). Mennyisége: 7-15%

4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *celít*, tetralcium-aluminát-ferrit (röv.: C<sub>4</sub>AF), kis szilárdság, kedvező szulfátállóság

*Jellemző modulusok (az oxidos összetétel alapján)*

Hidraulikus modulus:

$$HM = \frac{CaO\% - 0,7SO_3\%}{SiO_2\% + Al_2O_3\% + Fe_2O_3\%}$$

értéke normál portlandcement esetén 1,7 és 2,3 között

Szilikátmodulus:

$$SM = \frac{SiO_2\%}{Al_2O_3\% + Fe_2O_3\%} \quad \text{értéke 1,6 és 3,2 között}$$

Aluminátmodulus:

$$AM = \frac{Al_2O_3\%}{Fe_2O_3\%}$$

értéke 0,6 és 2,5 között (szulfátálló cementek esetén max. 0,7%, mérsékelt szulfátálló cementeknél max. 1,0%)

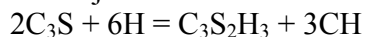
### **A cement kötése, szilárdulása**

A cementhez vizet adva a klinkerásványok hidratálódnak (a vizet kalcium-szilikát hidrátok, illetve kalcium-aluminát hidrátok alakjában megkötik). Előbb géles, később kristályos anyag (cementkő) keletkezik.

A kötés, szilárdulás alatt végbemenő folyamatok:

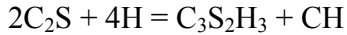


Rövid jelöléssel:





Rövid jelöléssel:



**Egyszerűsített kötési, szilárdulási folyamat:**

**Cement (fő klinkerásványok) + víz → CSH + mész**

*CSH: kalcium-szilikát hidrátok, szilárdsághordozó fázis*

*mész: (kalcium-hidroxid), lúgos (pH ≈ 12,3) közeget biztosít (ilyen környezetben a CSH fázisok stabilak, az acélbetét passzív)*

A heterogén cementekben lévő *hidraulikus pótlékok* kötésük során fogyasztják a cement kötésekor keletkezett meszet, emiatt adagolási arányuk korlátozott.

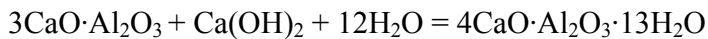
**Kohósalak:** a nyersvasgyártáskor keletkezett salakolvadék hideg vízzel hűtve kellően sok amorf, gerjesztő anyaggal (SO<sub>3</sub> és mész) kötni képes alkotót tartalmaz. SO<sub>3</sub> tartalma miatt önmagában is köt. Maximálisan adagolható mennyisége: 80%.

**Pernye:** a porszéntüzelésű erőművek hamuja. Kalcium-hidroxiddal köt. Max. mennyisége: 35%.

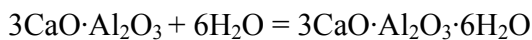
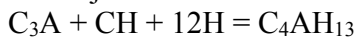
**Trasz:** természetes tufa. Kalcium-hidroxiddal köt. Max. mennyisége: 20%.

**A gipszkő kötőszabályozó szerepe**

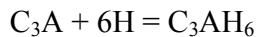
Gipszkő távollétében a 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>3</sub>A) és a víz reakciójából gyors reakcióban kalcium-aluminát-hidrátok keletkeznek:



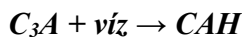
Rövid jelöléssel:



Rövid jelöléssel:



**Egyszerűsítve leírva a folyamatot:**



**CAH = kalcium-aluminát –hidrátok, nagy hőfejlesztés közben gyorsan szilárdulnak**

Fenti folyamat miatt a cement gyorsan megkötne, ami a felhasználást sok esetben lehetetlenné tenné.

**Gipszkő jelenlétében nem az előbbi gyors, szilárdulást okozó reakció megy végbe, hanem ettringit (triszulfát) képződik, ami nem szilárdító fázis.**



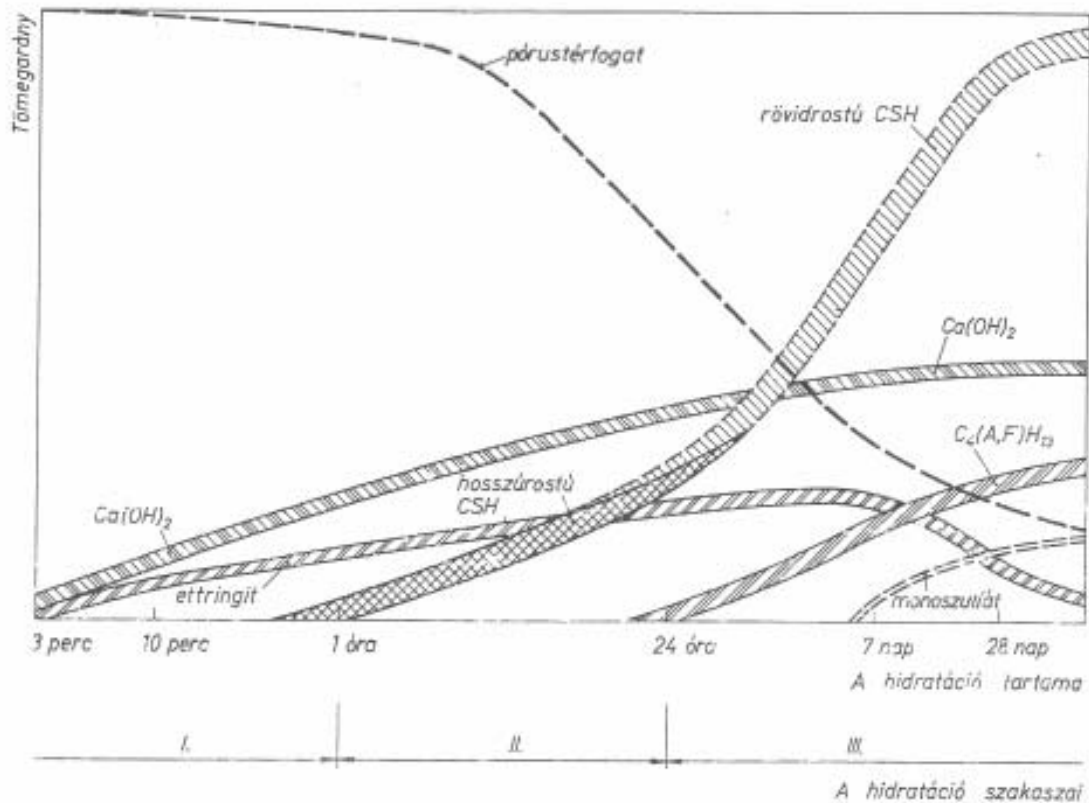


Rövid jelöléssel:



Ez a folyamat is gyors és duzzadással jár, de a pépben még van hely a nagy hidrátvíztartalmú ettringit kialakulására. Az ettringit később monoszulfáttá ( $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}_s\cdot\text{H}_{12}$ ) alakul.

A cement kötése és szilárdulása során keletkező reakciótermékek mennyiségének időbeli alakulása a 61. ábrán tanulmányozható.



61. ábra Hidráttermékek kialakulása a cement kötése és szilárdulása során [6]

### **A cement kötési, szilárdulási sebességét befolyásoló tényezők**

#### *Szemcsefinomság*

Minél kisebb a szemcse, annál nagyobb a fajlagos felület, annál gyorsabb a vízzel való reakció. A kisebb szemcsék ( $< 20 \mu\text{m}$ ) belseje is hidratál, míg a nagyobb szemcséknek csak a felületi rétege (a hidrátaréteg gátolja a további víz behatolását). A finomabb cement végszilárdsága is nagyobb.

#### *Hőmérséklet*

A hőmérséklet emelése többnyire növeli a kémiai reakciók, így a cement hidratációjának sebességét is.

A Saul képlet szerint (betonokra):

$$k = \sum \Delta t_i (T_i + 10)$$

amelyben

$k$  az érettség foka ( $\rightarrow$  szilárdság)

$T_i$  a  $\Delta t_i$  időkor átlaghőmérséklete,  $^{\circ}\text{C}$

A szilárdulás  $-10^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten megszűnik.

#### *Adalékszerek*

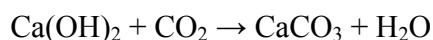
Kötésgyorsítók katalizátorként gyorsítják a hidratációt, de rövid rostú CSH-ok keletkeznek, így kisebb lesz a végszilárdság (hasonlóan a magasabb hőmérsékleten végzett, ún. gőzérleléses szilárdításhoz).

Kötésslassítók lassítják a hidratációt, viszont megnö a hosszú rostú CSH-ok aránya, nő a végszilárdság.

### **Átalakulási folyamatok a megszilárdult cementben (cementkőben)**

#### **Karbonátosodás**

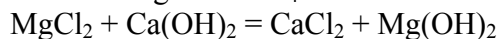
Karbonátosodási folyamat a levegő  $\text{CO}_2$  tartalma hatására:



A folyamat során a pH fokozatosan csökken, csökken az acélbetét passziválása is.

#### **Cserebomlási korrózió**

Főként a  $\text{Mg}^{2+}$ - és  $\text{NH}_4^+$ -ion tartalmú vizek hatására cserebomlási reakció játszódik le:



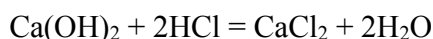
A folyamat során csökken a kalcium-hidroxid fázis mennyisége, helyette jól oldódó kalcium-klorid és kimosódó magnézium-hidroxid keletkezik.

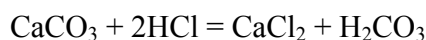
Az ammóniumsók (jobb oldhatóságuk miatt) még veszélyesebbek.

#### **Savak hatása**

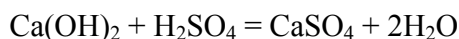
Az erős és gyenge, illetve szerves és szervetlen savak (sósav, kénsav, salétromsav, szénsav, ecetsav, tejsav, hangyasav) a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  fázis mellett a karbonátosodás során keletkező kalcium-karbonátot is kioldják.

Reakció sósav hatására:

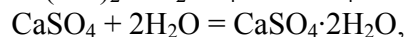




Reakció kénsav hatására:



továbbá:



tehát végeredményben gipszkő keletkezik, ami térfogatnövekedéssel járó korróziót okozhat. A folyamat miatt csökken a cementkő pH-ja.

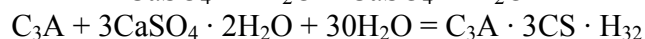
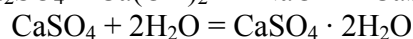
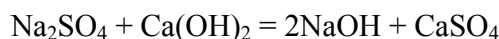
A reakció szénsavval:



melynek során vízben jól oldódó kalcium-hidrogén-karbonát keletkezik, ami szénsav vesztéssel kalcium-karbonáttá alakul ("karsztosodási" folyamat)

### Térfogat növekedést okozó kémiai reakciók

Szulfátiont tartalmazó ipari és talajvizek hatására a megkötött cement  $\text{C}_3\text{A}$  fázisával is keletkezhet ettringit, ami jelentős térfogat növekedést és repedést okoz:



### 7.2.2. Aluminátcement (bauxitcement)

Alapanyag: mészkő és

alumíniumtartalmú kőzet (pl. bauxit)

Az égetés során főként gyorsan kötő kalcium-aluminátok (pl.  $\text{C}_3\text{A}$ ) keletkeznek. Az aluminátcement kalcium-aluminát-hidrátok képződése közben gyorsan és nagy hőfejlődéssel szilárdul. A hidrátok jó része instabil és idővel átalakul alumínium-hidroxiddá és kalcium-karbonáttá, miközben a szilárdság jelentősen csökken.

Ma már főként tűzálló betonok kötőanyagául használják.

## 8. KÖSZÖNETNYIVÁNÍTÁS

Hálás köszönetemet fejezem ki azoknak az építőmérnök hallgatóknak (Abért Zolee, Andrásy Dóra, Atanazov Gábor, Dobsa Imre, Dolgos András, Gécsek Máté, Jancsó Lídia, Maller Márton, Mezei Marcell, Petres Dávid, Román Zsolt, Suhajda Zsuzsanna, Szaszák Albert, Tocsev Ádám és Váradi Klaudia), akik a 2005/2006-os tanévben feldolgozták és interneten hozzáférhetővé tették az előadáson elhangzott anyagot, amellyel a jegyzet elkészítésében segítségemre voltak.

## 9. FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] Bodor E.: Szervetlen kémia (1983) Tankönyvkiadó, Budapest
- [2] Berecz E.: Kémia műszakiaknak (1991), Nemzeti tankönyvkiadó
- [3] O. Henning, D. Knöfel: Baustoff Chemie (2002), Verlag Bauwesen, Berlin
- [4] Lengyel B., Prosz J., Szarvas P.: Általános és szervetlen kémia (1960), Tankönyvkiadó, Budapest
- [4] Juhász A., Tasnádi P.: Érdekes anyagok – Anyagok érdekessége (1992), Akadémiai kiadó, Budapest]
- [6] Balázs Gy.: Építőanyagok és kémia (2002), Műegyetemi kiadó, Budapest
- [7] Juhász A. Z.: Általános és szilikátkémiai kolloidika (1995), Veszprémi Egyetem,
- [8] Kémia (2005), <http://bmeeok.uw.hu> (hallgatói összeállítás)
- [9] Palotás L.: Mérnöki szerkezetek anyagtana 2. (1979), Akadémiai kiadó, Budapest
- [10] O-A. Neomüller.: Römpp vegyészeti lexikon (1982), Műszaki könyvkiadó, Budapest