

<p><b>termodinamikai egyensúlyi állandó és a reakcióhányados</b></p> <p><b>thermodynamic equilibrium constant and the reaction quotient</b></p>	<p>A reakció-szabadentalpia definíció egyenletébe</p> $\Delta_r G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_j \nu_j \mu_j$ <p>behelyettesítve a kémiai potenciál általános definíció egyenletét (<math>\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_j</math>) azt kapjuk, hogy</p> $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ <p>ahol <math>\Delta_r G^\ominus = \sum_j \nu_j \mu_j^\ominus</math> a <i>standard reakció-szabadentalpia</i>, <math>Q</math> pedig az ún. <i>reakcióhányados</i>:</p> $Q = \prod_j a_j^{\nu_j}$ <p>A <math>\Pi</math> operátor láncszorzást jelöl.</p> <p>A <math>K_a</math> <i>termodinamikai egyensúlyi állandó</i> a <math>Q</math> reakcióhányados az egyensúlyi aktivitásokkal (<math>\bar{a}_j</math>) kiszámolva:</p> $K_a = \left( \prod_j \bar{a}_j^{\nu_j} \right)_{eq}$ <p>Az egyensúlyi állandó értéke nem függ a kiindulási aktivitásoktól (koncentrációktól), adott hőmérsékleten és nyomáson a vizsgált reakcióra jellemző, dimenzió nélküli <i>termodinamikai állandó</i>.</p>
<p><b>elektrolit</b></p> <p><b>electrolyte</b></p>	<p>Az <i>elektrolit</i> kifejezést többszörös értelemben használjuk:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Egyrészt olyan anyagot jelent, amelyet feloldva az elektromosságot ionosan vezető oldatot kapunk. Ennek ellentéte a <i>nemelektrolit</i>.</li> <li>• Másrészt elektrolitnak nevezünk minden olyan közeget, amely az elektromosságot ionosan vezeti (pl. az ionvegyületek oldata vagy olvadéka).</li> <li>• Harmadrészt pedig elektrolitnak nevezük azt a közeget is, amely a galvánelemek elektródjában szerepel.</li> </ul> <p>Poláros oldószerben az ionvegyületek pozitív töltésű <i>kationokra</i> és negatív töltésű <i>anionokra</i> disszociálnak. Az elektrolitok híg oldatai a jól ismert kolligatív sajátságokat (forráspont-emelkedés, fagyáspontcsökkenés, ozmózis) mutatják, melyek alapján a disszociáció mértéke meghatározható.</p> <p>Az elektrolitok osztályba sorolhatók a <i>moláris fajlagos vezetés</i> (<math>\Lambda_m</math>) koncentrációfüggése alapján.</p>
<p><b>erős elektrolit</b></p> <p><b>strong electrolyte</b></p>	<p><i>Erős elektrolitoknak</i> nevezük azokat az anyagokat, amelyek oldataikban teljesen disszociálnak. Ilyenek az ionkristályos vegyületek (többnyire sók), az erős savak és erős bázisok.</p>
<p><b>gyenge elektrolit</b></p>	<p><i>Gyenge elektrolitoknak</i> nevezük azokat az anyagokat, amelyek oldataikban csak részlegesen disszociálnak. Ilyenek a gyenge savak és</p>

<b>weak electrolyte</b>	gyenge bázisok. A gyenge elektrolitok híg oldatában a koncentráció ( $c$ ) csökkentésével a disszociáció foka ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ) meredeken növekszik ( $c \rightarrow 0$ esetén $\alpha \rightarrow 1$ ).
<b>Ostwald-féle hígítási törvény</b> <b>Ostwald's dilution law</b>	A gyenge elektrolitok disszociációs egyensúlyi állandója ( $K_d$ ) az elektrolitkoncentrációval ( $c$ ) és a disszociáció fokkal ( $\alpha$ ) kifejezve a következő egyenlettel adható meg: $K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$ Ezt az összefüggést linearizálva kapjuk: $\frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_d}$ Az Ostwald-féle hígítási törvényhez úgy jutunk el, hogy a fenti egyenletben a disszociációfokot a moláris fajlagos vezetés ( $\Lambda_m$ ) és a végtelen híg oldatra vonatkozó érték ( $\Lambda_m^0$ ) viszonyaként fejezzük ki: $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$ . A hígítási törvény így kapott egyenlete: $\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m c}{K_d (\Lambda_m^0)^2}$
<b>ionok képződési függvényei és meghatározásuk</b> <b>enthalpy, free energy and entropy of formation for ions and their determination</b>	Az oldatban lévő <i>ionok képződési függvényeit</i> ugyanúgy definiáljuk és alkalmazzuk, mint a semleges részecskékre vonatkozó függvényeket. Mivel csak kationokat vagy anionokat tartalmazó oldatokat nem lehet előállítani, megegyezés szerint a hidrogénion vizes oldatbeli képződésére: $0,5\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$ a következő standardértékeket definiáljuk minden hőmérsékleten: <ul style="list-style-type: none"> <li>- standard képződési entalpia: <math>\Delta_f H^\theta(\text{H}^+, aq) = 0</math>,</li> <li>- standard képződési szabadentalpia: <math>\Delta_f G^\theta(\text{H}^+, aq) = 0</math>.</li> </ul> Az oldatban lévő ionok entrópiáját olyan skálán adjuk meg, amelyen a vízben lévő hidrogénion entrópiáját önkényesen nullának vesszük: $\Delta S^\theta(\text{H}^+, aq) = 0, \quad \text{minden hőmérsékleten.}$ Az ionok képződési függvényei kísérletileg a termokémia standard módszereivel határozhatók meg ill. számíthatók az ún. Born–Haber-körfolyamat alkalmazásával.
<b>aktivitás, aktivitási együttható, közepes ionaktivitási együttható</b> <b>activity, activity coefficient, mean activity coefficient</b>	Az <i>ionaktivitást</i> ugyanúgy definiáljuk, mint a semleges részecskék aktivitását: $a_j = \gamma_j \frac{m_j}{m^\ominus}$ ahol $a_j$ a $j$ -edik ionféleség aktivitása, $0 < \gamma_j \leq 1$ az <i>ionaktivitási együtthatója</i> , $m_j$ pedig a molalitása (az 1 kg oldószerben oldott anyag

	<p>móljainak száma). A standard molalitás értéke <math>m^\ominus = 1,0 \text{ mol kg}^{-1}</math>.</p> <p>Az <math>M_pX_q</math> általános képlettel leírható elektrolitok vizes oldatára az egyedi ionaktivitási együtthatók helyett az ún. <i>közepes ionaktivitási együtthatót</i> alkalmazzuk:</p> $\gamma_{\pm} = \sqrt[s]{\gamma_M^p \gamma_X^q}, \quad s = p + q.$ <p>Ennek bevezetését az indokolja, hogy az ionok egyedi hozzájárulása az ideálistól való eltéréshez kísérletileg nem határozható meg, s így <math>\gamma_+</math> és <math>\gamma_-</math> értéke külön-külön nem határozható meg.</p>
<p><b>Debye-Hückel-formula a közepes ionaktivitási együttható kiszámítására</b></p> <p><b>Debye-Hückel limiting law to calculate the activity coefficient</b></p>	<p>A közepes ionaktivitási együttható értékének kiszámítására a <i>Debye-Hückel-formulát</i> (határtörvényt) alkalmazzuk:</p> $\lg \gamma_{\pm} = -A  z_+ z_-  \sqrt{I/I^\ominus}$ <p>ahol <math>A = 0,509</math> (vizes oldatban és 298,15 K-en), <math>z_+</math>, <math>z_-</math> az elektrolitot alkotó ionok töltésszáma, <math>I</math> az ún. <i>ionerősség</i>, melynek standard értéke <math>I^\ominus = 1,0 \text{ mol kg}^{-1}</math>. Ha az oldat ionerőssége nagy (<math>m &gt; 0,01 \text{ mol kg}^{-1}</math>), akkor a közepes ionaktivitási együttható értékét az ún. <i>kiterjesztett Debye-Hückel-törvény</i> szerint számoljuk:</p> $\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A  z_+ z_-  \sqrt{I/I^\ominus}}{1 + B \sqrt{I/I^\ominus}}$ <p>ahol <math>B</math> változtatható paraméter.</p>
<p><b>ionerősség és számítása</b></p> <p><b>ionic strength and its calculation</b></p>	<p>Az <i>ionerősség</i> az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás erősségének jellemzésére bevezetett termodinamikai mennyiség:</p> $I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2 \quad (\text{mol kg}^{-1})$ <p>Az ionerősség standard értéke <math>I^\ominus = 1,0 \text{ mol kg}^{-1}</math>.</p>
<p><b>Oldhatóság, oldhatósági szorzat</b></p> <p><b>solubility, solubility product</b></p>	<p>Az <i>oldhatóság</i> (oldékonyság) egy adott anyag telített oldatának koncentrációja adott oldószerben, adott hőmérsékleten és nyomáson. Értékét a gyakorlati életben rendszerint molaritásban (<math>\text{mol dm}^{-3}</math>), a termodinamikai összefüggésekben pedig inkább molalitás (<math>\text{mol kg}^{-1}</math>) mértékegységben szokás megadni.</p> <p>Az <math>M_pX_q</math> általános képlettel leírható, rosszul oldódó só oldódási egyensúlya vizes közegben, teljes disszociációt feltételezve, a következő egyenlettel írható le:</p> $M_pX_q(s) \rightleftharpoons pM^{q+}(aq) + qX^{p-}(aq)$ <p>Az <i>olhatósági szorzat</i> a heterogén egyensúlyra felírható <math>K_s</math> egyensúlyi állandó:</p> $K_s = a(M^{q+})^p a(X^{p-})^q$

	<p>-----</p> <p>1 : 1 elektrolit esetén az oldhatósági egyensúly:</p> $\text{MX}(s) \rightleftharpoons \text{M}^+(aq) + \text{X}^-(aq)$ <p>s így az oldhatósági szorzat</p> $K_s = a(\text{M}^+)a(\text{X}^-) = \frac{m(\text{M}^+) m(\text{X}^-)}{(m^\theta)^2} \gamma_{\pm}^2 = \frac{S^2}{(m^\theta)^2} \gamma_{\pm}^2$ <p>ahol S az elektrolit oldhatósága (mol kg<sup>-1</sup>).</p> <p>-----</p> <p>2 : 1 elektrolit esetén az oldhatósági egyensúly:</p> $\text{M}_2\text{X}(s) \rightleftharpoons 2\text{M}^+(aq) + \text{X}^-(aq)$ <p>s így az oldhatósági szorzat</p> $K_s = a(\text{M}^+)^2 a(\text{X}^-) = \frac{m(\text{M}^+)^2 m(\text{X}^-)}{(m^\theta)^2} \gamma_{\pm}^2 = \frac{4S^3}{(m^\theta)^3} \gamma_{\pm}^3$ <p>ahol S az elektrolit oldhatósága (mol kg<sup>-1</sup>).</p>
<p><b>galvánelem</b> <b>galvanic cell</b></p>	<p>A <i>galvánelem</i> (másképpen <i>elektrokémiai cella</i>) olyan berendezés, amelyben kémiai energiát alakítunk át elektromos energiává. Ebben – általában – két fémesen vezető <i>elektród</i> van, melyek ionosan vezető <i>elektrolitba</i> merülnek. A két elektród merülhet ugyanabba az elektrolitba is, de ha az elektrolitok különbözőek, akkor a két elektródteret (a félcellákat) ionos vezetést biztosító áramkulccsal (pl. sóhíddal) kell összekötni. Tágabb értelemben szokás az elektród és az elektrolit együttesét, az elektródteret is elektródnak nevezni.</p> <p>A galvánelemben – általában – elektronátmenettel járó redoxireakciók játszódnak le térben elkülönítve a két félcellában. A <i>katód</i>on redukció (elektronfelvétel), az <i>anód</i>on pedig oxidáció (elektronleadás) történik. Az elektromos munkát a két elektródot összekötő külső fémes vezetőben elmozduló elektronok végzik.</p>
<p><b>koncentrációs galvánelem</b> <b>concentration cell</b></p>	<p>A <i>koncentrációs galvánelemek</i> olyan elektrokémiai cellák, amelyekben a két félcella (elektród+elektrolit) azonos felépítésű, de az elektrolit vagy az elektródfém koncentrációi eltérőek, illetve gázelektrodok esetén eltérő a gáznyomás a két félcellában.</p>
<p><b>gyakorlatban használt galvánelemek</b> <b>galvanic cells in use</b></p>	<p>A <i>gyakorlatban használt galvánelemek típusai</i>:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>primer elemek</i> (nem tölthető elemek) – például: Daniell-elem, Leclanché-elem (savas-, nedves-, száraz- és lúgoselem), Weston-féle normálelem, higanyoxid-gombelem, ezüstoxid-gombelem</li> <li>• <i>szekunder elemek</i> (újratölthető elemek/akkumulátorok) –például: ólomakkumulátor, Edison-féle Ni/Cd (Ni/Fe) lúgos akkumulátor, Ni-MH akkumulátor, Li-ion akkumulátor</li> <li>• <i>tüzelőanyag-elemek</i> –például: Grove- vagy Bacon-elem (hidrogén-</li> </ul>

	oxigén), direkt metanolos membráncella (Oláh György).
<b>cellapotenciál és meghatározása</b> <b>cell potential and its determination</b>	<p>A <i>galváncella cellapotenciálja</i> (<math>E</math>) a jobb- (j) és baloldali (b) félcellák elektródpotenciáljának (<math>\varepsilon_j</math> és <math>\varepsilon_b</math>) különbsége:</p> $E = \varepsilon_j - \varepsilon_b = E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln Q$ <p>ahol <math>E^\theta</math> a standard cellapotenciál (V), <math>R</math> az egyetemes gázállandó, <math>T</math> a hőmérséklet (K), <math>z</math> a redoxi folyamatban résztvevő elektronok száma. <math>F = N_A e</math>, a Faraday állandó (96485 C/mol), ahol <math>N_A</math> az Avogadro-állandó, <math>e</math> az elemi töltés. <math>Q</math> a cellareakció reakcióhányadosa.</p> <p>A <i>standard cellapotenciál</i> (V) a két standard állapotú félcella standard elektródpotenciáljának különbsége:</p> $E^\theta = \varepsilon_j^\theta - \varepsilon_b^\theta$ <p>A standard állapot <math>p^\theta = 10^5</math> Pa standard nyomást és <math>a^\theta = 1</math> mol/kg standard aktivitást jelent minden potenciál-meghatározó részecskefajtára.</p> <p>A <i>cellapotenciált</i> mérhetjük terhelésmentesen, áramtermelés nélkül (ezt nevezzük elektromotoros erőnek, <i>e.m.e.</i>), vagy terheléssel, azaz áram termelése közben (ezt nevezzük kapocsfeszültségnek).</p> <p>Az <i>e.m.e.</i> mérése technikailag megoldható az ún. kompenzációs módszerrel (teljesen árammentes módszer) vagy nagyon nagy belső ellenállású (<math>R &gt; 10^{10} \Omega</math>) feszültségmérővel (gyakorlatilag árammentes módszer). A kapocsfeszültséget egyszerű voltmérővel is mérhetjük.</p>
<b>cellapotenciál és cellareakció reakció-szabadentalpia kapcsolata</b> <b>connection between cell potential and Gibbs free energy</b>	<p>A <i>cellapotenciál</i> (<math>E</math>) és a <i>cellareakció reakció-szabadentalpiája</i> (<math>\Delta_r G</math>) közötti kapcsolat általános esetben:</p> $\Delta_r G = -zFE$ <p>amely azt fejezi ki, hogy a kémiai reakció energiája elektromos munkává alakul. Standard állapotban:</p> $\Delta_r G^\theta = -zFE^\theta$
<b>cellapotenciál és cellareakció egyensúlyi állandójának kapcsolata</b> <b>connection between cell potential and equilibrium constant</b>	<p>A <i>standard cellapotenciál</i> (<math>E^\theta</math>) és a <i>cellareakció egyensúlyi állandójának</i> (<math>K</math>) kapcsolata a termodinamika egyik alapegyenletéből</p> $\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$ <p>és a standard cellapotenciál definíciójából:</p> $\Delta_r G^\theta = -zFE^\theta$ <p>vezethető le:</p> $E^\theta = \frac{RT \ln K}{zF}$ <p>vagy</p>

	$\ln K = \frac{zFE^\ominus}{RT}$ .
<b>elektrod és fajtái</b> <b>types of electrodes</b>	<p>Az elektrokémiai cella alkotórészeit, a katódteret és az anódteret, amelyekben a félcellareakciók (a redukció és az oxidáció) játszódnak le, gyakran egyszerűen csak <i>elektroddnak</i> nevezzük. Az így értelmezett elektrodok alaptípusai:</p> <p><i>Elsőfajú elektrod:</i></p> <p>Az elektrod felépítése: <math>M(s)   M^{z+}(aq)</math>,</p> <p>ahol <math>M(s)</math> a fémet, a függőleges vonal pedig a fém és az <math>M^{z+}(aq)</math> kationt tartalmazó elektrolit közötti határreteget jelöli.</p> <p>Az elektrodreakció redukciós irányban: <math>M^{z+}(aq) + ze^- \rightarrow M(s)</math></p> <p>Az elektrodpotenciál (V) képlete:</p> $\varepsilon(M^{z+}/M) = \varepsilon^\ominus(M^{z+}/M) + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$ <p><i>Másodfajú elektrod:</i></p> <p>Az elektrod felépítése: <math>M(s)   MX(s)   X^-(aq)</math></p> <p>ahol <math>M(s)</math> a fémet, az első függőleges vonal a fém és a rosszul oldódó, <math>MX(s)</math> összetételű sója közötti határreteget, a második függőleges vonal pedig a rosszul oldódó só és az <math>X^-(aq)</math> aniont tartalmazó elektrolit közötti határreteget jelöli.</p> <p>Az elektrodreakció redukciós irányban: <math>MX(s) + e^- \rightarrow M(s) + X^-(aq)</math></p> <p>Az elektrodpotenciál (V) képlete:</p> $\varepsilon(MX/M, X^-) = \varepsilon^\ominus(MX/M, X^-) - \frac{RT}{F} \ln a_{X^-}$ <p>A fenti képletből megállapítható, hogy egy másodfajú elektrod potenciálja állandó, ha az anion aktivitását (koncentrációját) egy inert sója alkalmazásával állandó értéken (pl. <math>1 \text{ mol dm}^{-3}</math>) tartjuk. Elterjedten alkalmazzák az inert só adott hőmérsékleten telített oldatát is.</p> <p><i>Egyéb elektrod típusok:</i></p> <p><i>Gázelektrodok</i> (pl. hidrogénelektrod), <i>redoxielektrodok</i>, <i>membránelektrodok</i> (pl. üvegmembrán-elektrod), <i>fémkomplexelektrod</i>, <i>enzimelektrodok</i>, <i>ionszelektív-elektrodok</i>, <i>amalgám- és ötvözetelektrodok</i>.</p>
<b>standard hidrogénelektrod</b> <b>standard hydrogen electrode</b>	<p>Az elektrodpotenciálok értékeit az ún. <i>standard hidrogénelektrodhoz</i> (SHE) képest definiáljuk és mérjük, melynek elektrodpotenciálját valamennyi hőmérsékleten – önkényesen – nullának vesszük.</p> <p>A hidrogénelektrod felépítése: <math>Pt(s)   H_2(g)   H^+(aq)</math></p> <p>ahol <math>Pt(s)</math> indifferens platinaelektrodot jelöl. A platinakorommal bevont Pt-drót- vagy -lemezelektrodot hidrogénionok vizes oldatába</p>

	<p>merítjük, és az oldaton keresztül tiszta hidrogéngázt buborékoltatunk át. A függőleges vonalak a fázishatárokat jelölik.</p> <p>A hidrogénelektrodában lejátszódó reakció reduktív irányban:</p> $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}).$ <p>Az elektródpotenciál (V) képlete:</p> $\varepsilon(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}^+)(p^\ominus)^{1/2}}{f(\text{H}_2)^{1/2}}.$ <p>Mivel standard körülmények között <math>f(\text{H}_2) = p^\ominus = 10^5 \text{ Pa}</math> és <math>a(\text{H}^+) = 1 \text{ mol kg}^{-1}</math>, így <math>\varepsilon^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0</math> valamennyi hőmérsékleten.</p> <p>A hidrogénelektrodát alkalmas a <i>pH</i> mérésére is, hiszen <math>f(\text{H}_2) = p^\ominus</math> esetén</p> $\varepsilon(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = -\frac{2,303RT}{F} \text{pH} = -59,16 \text{ mV} \times \text{pH}$
<p><b>üvegelektrod</b> <b>glass electrode</b></p>	<p>A gyakorlatban a <i>pH</i>-mérésére <i>üvegelektrodokat</i> alkalmazunk. Régi megfigyelés, hogy bizonyos üvegféleségek alkálifémionjai hidrogénionokra cserélhetők, és ezzel a hidrogénion-tartalmú elektrolitok és az üveg között jól definiált potenciálkülönbség alakul ki. A membránpotenciált meghatározó egyensúlyi folyamat a következő:</p> $\text{H}^+(\text{ads}) \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq})$ <p>ahol <math>\text{H}^+(\text{ads})</math> a duzzadt üvegfelületi rétegben adszorbeált hidrogénion, <math>\text{H}^+(\text{aq})</math> pedig az oldatban lévő akvatált hidrogéniont jelöli. Ismeretes, hogy a hidrogénion aktivitása a duzzadt üvegfelületi rétegekben gyakorlatilag állandó marad függetlenül az érintkező oldatok <i>pH</i>-jától igen széles tartományban.</p> <p>Az üvegelektrod <math>\varepsilon</math> elektródpotenciálja (V) a membrán két oldalán (a belső oldal egy pufferrel érintkezik, a külső pedig a mérendő oldattal) kialakuló membránpotenciálok összege, amelyről megmutatható, hogy egyenes arányos a mérendő oldat <i>pH</i>-jával:</p> $\varepsilon = \text{konstans} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \text{konstans} + 0,059 \times \text{pH}$
<p><b>elektrodpotenciál definíciója, koncentrációfüggése és mérése</b> <b>definition, concentration dependence and measurement of an electrode potential</b></p>	<p>A fémesen vezető sajátosságú <i>elektrod</i> és a vele érintkező, ionosan vezető <i>elektrolit</i> közötti határfelület legegyszerűbb modellje szerint <i>elektromos kettősréteg</i> alakul ki akkor, amikor a semleges oldatból fémionok válnak ki, az oldatban pedig negatív töltésű anionok maradnak vissza, vagy ezzel ellentétesen, a fémből fémionok mennek az oldatba és a fémben pedig elektronok maradnak vissza. Első közelítésben ezen elektromos kettősréteg potenciálját tekinthetjük az <i>elektrodpotenciálnak</i>. Más megfogalmazás szerint az elektródpotenciál egy konstanstól eltekintve az ún. <i>Galvani-feszültség</i>, amely a fém belseje és az oldat belseje közötti potenciálkülönbség.</p> <p><i>Az elektródpotenciál koncentrációfüggésére</i> általánosan érvényes</p>

	<p>összefüggés nem adható meg, mert az elektród típusától függően más-más egyenlet alkalmazandó. Azonban, az egyenletekből egyértelműen kiolvasható, hogy 25°C-on a <math>Q</math> reakcióhányados egy nagyságrenddel (10-es alapon) történő megváltoztatása <math>2,303RT/zF = 0,059/z</math> volttal növeli vagy csökkenti az elektródpotenciál értékét.</p> <p>A gyakorlatban egy elektród elektródpotenciálját valamilyen ismert (állandó) elektródpotenciálú referenciaelektróddal összeállított galvánelem terhelésmentesen mért cellapotenciáljából (<i>e.m.e.</i>) számítjuk ki (a diffúziós potenciált kiküszöböljük vagy elhanyagoljuk). A vonatkoztatási elektród általában másodfajú elektród (például telített Ag/AgCl-elektrod, telített kalomel-elektrod stb.).</p>
<p><b>cella és az elektród Nernst-egyenlete</b> <b>Nernst equation of a cell and an electrode</b></p>	<p>A <i>galvancia</i> Nernst-egyenlete:</p> $E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln Q$ <p>ahol <math>E</math> a cellapotenciál, <math>E^{\ominus}</math> a standard cellapotenciál (V), <math>R</math> az egyetemes gázállandó, <math>T</math> a hőmérséklet (K), <math>z</math> a redoxifolyamatban résztvevő elektronok száma, <math>F</math> a Faraday-állandó (96485 C/mol), <math>Q</math> pedig a reakcióhányados.</p> <p>Egy elektród (félcella) Nernst-egyenlete:</p> $\varepsilon_j = \varepsilon_j^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln Q_j$ <p>ahol <math>\varepsilon_j</math> az elektródpotenciál, <math>\varepsilon_j^{\ominus}</math> a standard elektródpotenciál (V), <math>Q_j</math> pedig a vizsgált elektródban lejátszódó félcellareakcióra vonatkozó reakcióhányados.</p>
<p><b>redoxielektrod, redoxipotenciál definíciója és mérése</b> <b>redox electrode, definition and measurement of redox potential</b></p>	<p><i>Redoxielektrod:</i></p> <p>Az elektródfelépítése: Pt(s)   Ox(aq), Red(aq)</p> <p>ahol Pt(s) az indifferens platinaelektrod, Ox(aq) és Red(aq) egy ion vizes oldatbeli redukált és oxidált formáját, a függőleges vonal pedig a fém és az elektrolit közötti fázishatárt jelöli.</p> <p>Az elektródreakció redukciós irányban:</p> $\text{Ox(aq)} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Red(aq)}$ <p>Az elektródpotenciál (vagy másképpen redoxipotenciál) (V) képlete:</p> $\varepsilon(\text{Ox/Red}) = \varepsilon^{\ominus}(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$ <p>A standard redoxipotenciál értékét is a standard hidrogénelektrodhoz képest adjuk meg. A pozitív standard redoxipotenciál azt jelenti, hogy a fémion oxidált formája a standard hidrogénelektrodban lévő hidrogént hidrogénionná oxidálja, miközben ő maga redukálódik, a negatív standard redoxipotenciál pedig azt jelenti, hogy a fémion redukált</p>



	<p>formája a standard hidrogénelektrodban lévő hidrogéniont hidrogénné redukálja, miközben ő maga oxidálódik. Hasonló elvi alapon állították fel a fémionok/fémek <i>elektrokémiai sorát</i> is.</p> <p>A gyakorlatban a redoxipotenciál (és a standard redoxipotenciál) értékét ismert elektródpotenciálú referenciaelektroddal összeállított galvánelem terhelésmentesen mért cellapotenciáljából (<i>e.m.e.</i>) számíthatjuk ki (a diffúziós potenciált kiküszöböljük vagy elhanyagoljuk). A vonatkoztatási elektród általában egy állandó elektródpotenciálú másodfajú elektród (például telített Ag/AgCl-elektrod, telített kalomel-elektrod stb.).</p>
<p><b>diffúziós potenciál kialakulása és kiküszöbölése</b></p> <p><b>diffusion potential and its elimination</b></p>	<p>Ha egy galvánelemben két különböző (vagy különböző koncentrációjú) elektrolit érintkezik, akkor a két elektrolit határfelületén ún. <i>diffúziós potenciál</i> alakul ki, mely kb. 1-2 mV hozzájárulást jelent a cellapotenciál értékéhez. Az érintkezés helyén a mozgékonyabb ionok a hígabb oldatba diffundálnak, míg a kevésbé mozgékony ellenionok lemaradnak, s így töltésszeparáció, azaz potenciálkülönbség jön létre. Ezt nevezük diffúziós potenciálnak.</p> <p><i>A diffúziós potenciál kiküszöbölése</i> sóhíddal történhet, amely telített KCl- vagy KNO<sub>3</sub>-oldatot tartalmaz agar-agar gélben. Így a diffúziós potenciál a sóhíd mindkét oldalán közel azonos és független lesz az elektródtérben lévő híg elektrolitoldatok koncentrációjától. Mivel a kálium-, a klorid- és a nitrátionok mozgékonyasága közel azonos, a kicsiny diffúziós potenciál gyakorlatilag elhanyagolhatóvá válik.</p>
<p><b>transzportfolyamatok: diffúzió, hővezetés, viszkozitás</b></p> <p><b>transport properties: diffusion, thermal conduction, viscosity</b></p>	<p>Azokat a folyamatot, melyek során anyag, energia vagy valamilyen más mennyiség egyik helyről a másik helyre jut, <i>transzportfolyamatoknak</i> nevezzük. Az áramlás sebességét a fluxussal (áramsűrűséggel) jellemzük, ami az egységnyi keresztmetszeten, arra merőlegesen, egységnyi idő alatt áthaladó egységnyi fizikai mennyiség mértéke.</p> <p>A <i>diffúzió</i> sebessége, az anyagáramsűrűség a következő egyenlettel adható meg:</p> $J_z = -D \frac{dN}{dz}$ <p>ahol <math>J_z</math> a <math>z</math> irányú anyagáramlás fluxusa (<math>m^{-2} s^{-1}</math>), <math>N</math> a részecskeszám-sűrűség (<math>m^{-3}</math>), <math>D</math> pedig a diffúziós együttható (<math>m^2 s^{-1}</math>).</p> <p>A <i>hővezetésre</i>, a hő formájában történő energiaterjedésre, a következő transzportegyenlet érvényes:</p> $J_z = -\kappa \frac{dT}{dz}$ <p>ahol <math>J_z</math> az energiaáramlás <math>z</math> irányú fluxusa (<math>J m^{-2} s^{-1}</math>), <math>T</math> a hőmérséklet (K), <math>\kappa</math> pedig a hővezetési együttható (<math>J K^{-1} m^{-1} s^{-1}</math>), melynek számértéke megadja a fluxus értékét egységnyi hőmérsékletgradiens esetén.</p> <p>Az egyenlet jobb oldalán szereplő negatív előjel azt fejezi ki, hogy a hőáramlás – önként – a magasabb hőmérsékletű helyről az</p>

	<p>alacsonyabb hőmérsékletű hely felé történik, adiabatikus rendszerben a hőmérsékletek kiegyenlítődésegig.</p> <p>A <i>viszkozitás</i> az egymással érintkező folyadékrétegek lamináris áramlásával kapcsolatos fogalom. A folyás Newton-féle modellje szerint a lassabban áramló rétegek visszatartó hatást fejtenek ki a gyorsabban áramlókra, s ezt <i>áramlási viszkozitásnak</i> nevezzük. Mivel az effektust az határozza meg, hogy hogyan kerül át például az <math>x</math> irányú impulzus (lendület) a szomszédos rétegekbe (például a <math>z</math> irányban), az áramlási viszkozitás az <math>x</math> irányú impulzus <math>z</math> irányú fluxusától függ. Az impulzus fluxusára vonatkozó transzportegyenlet:</p> $J_z = -\eta \frac{dv_x}{dz}$ <p>ahol <math>J_z</math> az <math>x</math> irányú impulzus <math>z</math> irányú fluxusa (<math>\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}</math>), <math>v_x</math> a kiszemelt folyadékréteg <math>x</math> irányú áramlási sebessége (<math>\text{m/s}</math>), <math>\eta</math> pedig a viszkozitás együttható (<math>1 \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1} = 1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P (Poise)}</math>), melynek számértéke megadja a fluxus értékét egységnyi sebességgradiens esetén.</p>
<p><b>Fick I. törvénye, diffúziós együttható</b> <b>Fick's first law of diffusion, diffusion coefficient</b></p>	<p><i>Fick I. törvénye</i> kimondja, hogy az anyagáramlás fluxusa (<math>J</math>), a diffúzió hatására egységnyi felületen, arra merőlegesen, egységnyi idő alatt áthaladt anyagmennyiség (<math>\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}</math>), egyenesen arányos a koncentrációgradienssel. Egydimenziós (pl. <math>x</math> irányú) anyagáramlás esetén a következő egyenlet érvényes:</p> $J_x = -D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_t$ <p>ahol <math>J_x</math> az <math>x</math> irányú diffúziós anyagáramsűrűség, <math>D</math> a diffúziós együttható (<math>\text{m}^2 \text{s}^{-1}</math>), <math>(\partial c / \partial x)_t</math> pedig a koncentráció <math>x</math> irányú gradiense.</p> <p>Az egyenlet jobb oldalán szereplő negatív előjel azt fejezi ki, hogy az anyagáramlás – önként – a nagyobb koncentrációjú (nagyobb kémiai potenciálú) helyről a kisebb koncentrációjú (kisebb kémiai potenciálú) hely felé történik, zárt rendszerben a koncentrációk (kémiai potenciálok) kiegyenlítődésegig.</p> <p>A <i>diffúziós együttható</i> jelentése: számértéke megadja az anyagáramsűrűség értékét egységnyi koncentrációgradiens esetén.</p>
<p><b>Fick II. törvénye, diffúzióegyenlet</b> <b>Fick's second law of diffusion, diffusion equation</b></p>	<p><i>Fick II. törvénye</i>, az ún. <i>diffúzióegyenlet</i> lehetővé teszi, hogy kiszámítsuk a diffúzió hatására adott helyen, adott idő alatt bekövetkező koncentrációváltozást. Egydimenziós (pl. <math>x</math> irányú) anyagáramlás esetén a következő egyenlet érvényes:</p> $\left( \frac{\partial c}{\partial t} \right)_x = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)_t$ <p>amely kimondja, hogy adott helyen és időpillanatban a koncentrációváltozás sebessége, <math>(\partial c / \partial t)_x</math>, arányos a <math>c(x, t)</math> függvény ugyanezen helyhez és időpillanathoz tartozó távolság szerinti második</p>

	<p>parciális deriváltjával. Az arányossági tényező a diffúziós együttható.  <i>A diffúzióegyenlet megoldásához meg kell adni a koncentráció kezdeti helyfüggésére vonatkozó ún. kezdeti feltételeket és a vizsgált térbeli tartomány peremén érvényes ún. peremfeltételeket.</i></p>
<p><b>ionok mozgékonyasága</b>  <b>ion mobility</b></p>	<p>Az elektromos erőterben elmozduló ionok az oldószer közegellenállása miatt (a gyorsító és fékező erők kiegyenlítődését követően) állandó <math>s</math> sebességgel (<math>\text{cm s}^{-1}</math>) vándorolnak:</p> $s = uE$ <p>ahol <math>E</math> az elektromos térerősség (<math>\text{V/cm}</math>), <math>u</math> pedig az ionmozgékonyaság (<math>\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}</math>). Ez utóbbi tulajdonképpen a vándorlási sebesség értékét adja meg egységnyi elektromos térerősség (<math>1 \text{ V/cm}</math>) esetén. Ez teszi lehetővé az ionok vezetőképességi tulajdonságainak összehasonlítását.</p> <p>A gömb alakú részecske folyadékban történő mozgására vonatkozó Stokes-egyenlet szerint a közegellenállási (fékező) erő:</p> $F_s = fs = (6\pi\eta a)s$ <p>ahol <math>a</math> a vizsgált ion ún. hidrodinamikai sugara, <math>\eta</math> pedig a közeg viszkozitása. Egy <math>z</math> töltéssel rendelkező részecskére ható gyorsító erő:</p> $F_e = zeE$ <p>ahol <math>e = \frac{F}{N_A} = 1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}</math> az elemi töltés. A két erő egyenlőségét feltételezve az ionmozgékonyaság a következő képlettel számítható:</p> $u = \frac{ze}{6\pi\eta a}$ <p>Az <i>Einstein-összefüggés</i> szerint az ionok oldatbeli <math>D</math> diffúziós együtthatója és <math>u</math> mozgékonyasága között a következő egyenlet teremt kapcsolatot:</p> $D = \frac{uRT}{zF}$
<p><b>vezetés, fajlagos vezetés,</b>  <b>moláris fajlagos vezetés</b>  <b>conductance, conductivity,</b>  <b>molar conductivity</b></p>	<p>Egy oldat <math>G</math> vezetése (mértékegysége Siemens, melynek jele S) az oldat <math>R</math> ellenállásának (<math>\Omega</math>) reciproka (<math>1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}</math>):</p> $G = \frac{1}{R} = \frac{\kappa}{C^*}$ <p>ahol <math>\kappa</math> a <i>fajlagos vezetés</i> (<math>\text{S cm}^{-1}</math>), amely az egységnyi keresztmetszetű és egységnyi élhosszúságú oldatrészlet (kocka) vezetése, <math>C^* = l/A</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>) pedig a vezetőképességi cella geometriai méreteitől (<math>l</math> a hosszúság, <math>A</math> pedig a keresztmetszet) függő <i>edényállandó</i> vagy <i>cellakonstans</i>. <math>C^*</math> értékének meghatározása kalibrálással, azaz ismert <math>\kappa^*</math> fajlagos vezetőségű elektrolit <math>G^*</math> vezetésének mérésével történik:</p> $C^* = \frac{\kappa^*}{G^*}$ <p>Mivel az elektrolitoldat vezetése függ a benne lévő ionok számától, a</p>

	<p>vezetési tulajdonságok összehasonlíthatósága érdekében bevezették a <i>moláris fajlagos vezetést</i>, melyet a következő egyenlet definiál:</p> $\Lambda_m = \frac{1000 \text{ (cm}^3/\text{dm}^3) \kappa}{c}$ <p>ahol <math>c</math> az elektrolit moláris koncentrációja (<math>\text{mol dm}^{-3}</math>). A fenti egyenlet szerint számított moláris fajlagos vezetési mértékegysége <math>\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}</math>.</p> <p>Az <i>erős elektrolitok</i> moláris fajlagos vezetése a <i>Kohlrausch-szabály</i> szabály szerint a koncentráció négyzetgyökével arányosan csökken:</p> $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - \mathcal{K}c^{1/2},$ <p>ahol <math>\Lambda_m^0</math> a végtelen híg elektrolitoldatok moláris fajlagos vezetése, a <math>\mathcal{K}</math> pedig olyan állandó, amely sokkal inkább az elektrolit összetételétől (pl. <math>\text{MX}</math> vagy <math>\text{MX}_2</math>), mintsem annak anyagi minőségétől függ.</p> <p>A <i>gyenge elektrolitok</i> oldatában a moláris fajlagos vezetési mérték meredeken nő a koncentráció csökkentésével, amelyet az Ostwald-féle hígítási törvény ír le:</p> $\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m c}{K_d (\Lambda_m^0)^2}$ <p>ahol <math>K_d</math> a gyenge elektrolitok disszociációs egyensúlyi állandója, <math>c</math> pedig a koncentrációja (<math>\text{mol dm}^{-3}</math>).</p>
<p><b>Kohlrausch-törvény: az ionok független vándorlása</b> <b>law of the independent migration of ions</b></p>	<p><i>Kohlrausch</i> kimutatta, hogy végtelen híg elektrolitoldatok moláris fajlagos vezetése (<math>\Lambda_m^0</math>) kifejezhető az elektrolitot alkotó ionok végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetési mértékének (<math>\lambda_+^0</math> és <math>\lambda_-^0</math>) sztöchiometriai számok (<math>\nu_+</math> és <math>\nu_-</math>) szerint súlyozott összegével:</p> $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0.$ <p>Kísérleti tapasztalat az is, hogy <math>\lambda_+^0</math> ill. <math>\lambda_-^0</math> értéke csak az adott ionra jellemző, független az elektrolit többi ionjától. Mivel eszerint végtelen híg oldatban az ionok nincsenek egymásra hatással, a Kohlrausch által megfogalmazott fenti összefüggést az <i>ionok független vándorlása</i> törvényének nevezzük.</p> <p>Egy ion végtelen híg oldatbeli egyedi moláris fajlagos vezetési mértéke (<math>\lambda_i^0</math>) és ionmozgékonyossága (<math>u_i^0</math>) közötti kapcsolat:</p> $\lambda_i^0 = z_i u_i^0 F,$ <p>ahol <math>z_i</math> az ion töltésszáma.</p>
<p><b>átviteli szám és mérése</b> <b>transport number and its measurement</b></p>	<p>Az <i>átviteli szám</i> megadja, hogy az <math>i</math>-edik oldatbeli ion által szállított <math>q_i</math> töltés hányadrésze az oldaton áthaladó teljes <math>q</math> töltésnek:</p> $t_i = \frac{q_i}{q} = \frac{I_i}{I},$ <p>ahol <math>I_i</math> és <math>I</math> a megfelelő áramerősségek.</p>

	<p>Az összes átviteli szám összege:</p> $\sum_i t_i = \sum_i \frac{q_i}{q} = \frac{\sum_i q_i}{q} = \frac{q}{q} = 1.$ <p>A töltések szállítása az ionok mozgékonyásával van szoros kapcsolatban, így a végtelen híg oldatbeli <math>t^0</math> átviteli számot kifejezhetjük (számíthatjuk) az ionmozgékonyságok ill. a végtelen híg oldatbeli moláris fajlagos vezetés segítségével is:</p> $t_j^0 = \frac{z_j v_j u_j^0}{\sum_i z_i v_i u_i^0} = \frac{v_j \lambda_j^0}{\sum_i v_i \lambda_i^0} = \frac{v_j \lambda_j^0}{\Lambda_m^0}$ <p>Megjegyzendő, hogy <math>t_j^0</math> értéke – a <math>\lambda_j^0</math> mennyiségtől eltérően – mindig függ az oldatban jelen lévő többi iontól is. Kísérletileg az átviteli számot a <i>mozgó határfelületek módszerével</i> vagy a <i>Hittorf-módszerrel</i> határozhatjuk meg.</p>
<p><b>reakciósebesség definíciója, mértékegysége</b> <b>definition and unit of reaction rate</b></p>	<p><u>Állandó térfogatú rendszerben</u> a <i>reakciósebesség</i> (<math>v</math>) a reakciókoordináta (<math>\xi</math>) időegység alatt bekövetkező változása térfogategységre vonatkoztatva:</p> $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ <p>ahol <math>V</math> a térfogat, <math>t</math> pedig az idő. Figyelembe véve a reakciókoordináta változására (<math>d\xi</math>) vonatkozó, korábban (lásd kémiai egyensúly) bevezetett definícióegyenletet</p> $d\xi = dn_j / \nu_j$ <p>ahol <math>dn_j</math> a <math>j</math>-edik anyagféleség mólszámváltozása, és <math>\nu_j</math> pedig a sztöchiometriai együtthatója az adott reakcióban (<math>\nu_j &gt; 0</math> a termékekre, és <math>\nu_j &lt; 0</math> a reaktánsokra), a reakciósebesség egyszerűbben is megadható a a reakcióban résztvevő <math>j</math>-edik anyagféleség koncentrációjának változási sebességével (<math>d[J]/dt</math>),</p> $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{1}{V} \frac{dn_j}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[J]}{dt}$ <p>Az így definiált reakciósebesség mértékegysége <math>\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}</math>.</p> <p><u>Nem állandó térfogatú rendszerben</u> a <math>j</math>-edik anyagféleségre vonatkozó <i>reakciósebességet</i> (<math>v_j</math>) egyszerűbb a mólszámváltozás sebességével definiálni:</p> $v_j = \frac{dn_j}{dt},$ <p>ahol <math>n_j</math> a <math>j</math>-edik anyagféleség mólszáma az adott időpillanatban. Az így definiált reakciósebesség mértékegysége <math>\text{mol s}^{-1}</math>.</p>

<p><b>sebességi együttható</b> <b>rate coefficient</b></p>	<p>A <i>sebességi együttható</i> a kinetikai tömeghatástörvény (ez egy történeti elnevezés) szerint felírt vagy gyakran kísérletesen meghatározott reakciósebességi egyenletben</p> $v = k \prod_j c_j^{\alpha_j}$ <p>a <math>c_j</math> koncentrációk megfelelő hatványon vett szorzata és a reakciósebesség (<math>v</math>) közötti <math>k</math> arányossági tényező. Az <math>\alpha_j</math> hatványkitevő a <math>j</math>-edik anyagfajta ún. kinetikai részrendűsége. A <math>\Pi</math> operátor láncszorzást jelöl.</p> <p>A sebességi együttható értéke időben állandó, nem változik a koncentrációkkal, de változhat a hőmérséklettel, a nyomással, a közeg permittivitásával és az ionerősséggel. Értéke megadja a reakciósebesség számértékét egységnyi koncentrációkat feltételezve. A sebességi együttható mértékegysége a reakció bruttó kinetikai rendűségétől függ.</p>
<p><b>kinetikai rendűség, rész- és bruttórendek példái</b> <b>reaction order, order of a reaction with respect to a given species, overall order</b></p>	<p>A bruttó kinetikai rendűség (<math>\alpha</math>) a</p> $v = k \prod_j c_j^{\alpha_j}$ <p>reakciósebességi egyenletben szereplő <math>\alpha_j</math> részrendűségek összege (<math>\alpha = \sum_j \alpha_j</math>). Az egyes anyagfajtákra vonatkozó részrendűség általában nem azonos a <math>j</math>-edik anyagfajta adott reakcióbeli sztöchiometriai együtthatójával. A részrendűség lehet pozitív és negatív ill. egész- és törtszám is.</p> <p>A bruttó kinetikai rendűség alapján beszélhetünk például kinetikailag nulladrendű, elsőrendű, másodrendű, harmadrendű, törtrendű stb. reakciókról.</p>
<p><b>elsőrendű reakció sebességi egyenlete és integrálása</b> <b>first order kinetic equation and its integrated form</b></p>	<p>Az <math>A \rightarrow P</math> reakcióegyenlet szerint lejátszódó, kinetikailag elsőrendű reakció sebességi egyenlete:</p> $v = -\frac{d[A]}{dt} = k [A],$ <p>ahol <math>[A]</math> a reaktáns koncentrációja adott időpillanatban. A kinetikai differenciálegyenlet megoldása (az integrálás eredménye):</p> $[A] = [A]_0 e^{-kt},$ <p>ahol <math>[A]_0</math> a reaktáns kezdeti koncentrációja. Az egyenlet logaritmizált alakja:</p> $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt,$ <p>amely lehetővé teszi, hogy a sebességi együtthatót a kísérleti adatok ábrázolásából egy egyenes meredekségként határozzuk meg.</p>
<p><b>elemi reakció</b></p>	<p>Az <i>elemi reakció</i> olyan reakciólépés, amely egyetlen molekuláris eseményként játszódik le pontosan a felírt reakcióegyenlet szerint.</p>

<b>elementary reaction</b>	Érvényes rá a kinetikai tömeghatástörvény, s ebben az esetben a sebességi egyenletben szereplő részrendűségek megegyeznek a sztöchiometriai együtthatókkal.
<b>molekularitás molecularity</b>	A reakció <i>molekularitását</i> az elemi reakcióban résztvevő molekulák száma adja meg. Eszerint megkülönböztetünk unimolekuláris, bimolekuláris és trimolekuláris reakciókat. A molekularitás azonos a bruttó rendűséggel (pl. a bimolekuláris reakció egyben másodrendű is), de a fordított állítás nem feltétlenül igaz.
<b>reakciómechanizmus reaction mechanism</b>	A <i>reakciómechanizmus</i> a reakciót meghatározó elemi lépések listája, együttese, lehetőség szerint kiegészítve az elemi lépések sebességi együtthatóját és ezek hőmérséklet- és nyomásfüggését tartalmazó táblázattal.
<b>sebességmeghatározó lépés rate determining step</b>	A <i>sebességmeghatározó lépés</i> az a leglassúbb reakciólépés, amely megszabja a bruttó reakció sebességét, és sebességi együtthatójának kis növelése jelentősen megnöveli a végtermék képződési sebességét.
<b>felezési idő és képlete nullad-, első- és másodrendű reakció esetén half-life and its calculation for zero-, first- and second-order reactions</b>	A <i>felezési idő</i> az az időtartam, amely alatt egy anyagféleség (az alábbi példákban A) kezdeti koncentrációja a felére csökken. A felezési idő <ul style="list-style-type: none"> <li>• nulladrendű reakció esetén: <math>t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}</math>,</li> <li>• az <math>A \rightarrow P</math> elsőrendű reakció esetén: <math>t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}</math>,</li> <li>• a <math>2A \rightarrow P</math> másodrendű reakció esetén: <math>t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0}</math>.</li> </ul>
<b>párhuzamos reakciók parallel reactions</b>	A következő reakcióséma szerint lejátszódó reakciókat $A \xrightarrow{k_1} P_1,$ $A \xrightarrow{k_2} P_2,$ $\vdots$ $A \xrightarrow{k_N} P_N,$ <p><i>párhuzamos (vagy paralell) reakcióknak</i> nevezzük. Ekkor az A reaktáns fogyásának kinetikai differenciálegyenlete a következő:</p> $-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_2 + \dots + k_N) [A],$ <p>ahol <math>k_i</math> az elsőrendű kinetika szerint lejátszódó <math>i</math>-edik részreakció sebességi együtthatója. A <math>P_1, P_2, \dots, P_N</math> termékek koncentrációinak arányát bármely időpillanatban a sebességi együtthatók viszonya szabja meg, feltéve, hogy kezdeti koncentrációjuk nulla volt.</p>
<b>sorozatos reakciók consecutive reactions</b>	Az $A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C$ reakcióséma szerint lejátszódó reakciókat <i>sorozatos (vagy konszekutív) reakcióknak</i> nevezzük. A koncentrációk időbeli változását leíró egyenletek a következők: $[A] = [A]_0 e^{-k_a t}$

	$[B] = \frac{k_a(e^{-k_a t} - e^{-k_b t})}{k_a - k_b} [A]_0$ $[C] = \left\{ 1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right\} [A]_0,$ <p>feltéve, hogy – amint szokásos – B és C kezdetben nincs jelen a rendszerben. A köztitermék (B) koncentrációjának maximuma a <math>k_a</math> és <math>k_b</math> sebességi együtthatók viszonyától függ. Ha <math>k_a \gg k_b</math>, akkor B felhalmozódik, mielőtt terméké alakulna, míg ha <math>k_a \ll k_b</math>, akkor a köztitermék koncentrációja a reakció nagy részében elhanyagolhatóan kicsi marad.</p>
<p><b>láncreakciók, láncrobbanás</b>  <b>chain reactions, chain-branching explosions</b></p>	<p>A <i>láncreakciókban</i> nagy reaktivitású köztitermékek, <i>láncvívők</i> keletkeznek, amelyek a végtermék képződése közben képesek reagálni a kiindulási anyaggal, de eközben maguk is újraképződnek. A láncreakciók tipikus részlépései: <i>láncindítás, láncterjedés és láncclezárás</i>. Az olyan <i>láncelágazási</i> lépés, amelyben egyszerre több láncvívő képződik, <i>láncrobbanáshoz</i> (a láncvívők számának robbanásszerű növekedéséhez) vezethet. Tipikus példája a durranógáz reakció. Bizonyos láncreakciókban előfordul ún. <i>inhibíciós</i> reakciókban ugyanannyi láncvívő keletkezik, mint amennyi elfogy; eközben a végtermékek is fogynak, s így csökken a bruttó reakció sebessége.</p>
<p><b>enzimkinetika és értelmezése: Michaelis-Menten-mechanizmus</b>  <b>enzyme-catalysed reactions and their interpretation: the Michaelis-Menten mechanism</b></p>	<p>Az <i>enzimek</i> nagy molekulatömegű, fehérjéket tartalmazó molekulák, amelyek már kis koncentrációban is hatékonyan és specifikusan gyorsítják (katalizálják) egy-egy reaktáns molekula (szubsztrát) átalakulását. A kísérleti tapasztalatok szerint sok enzimkatalizált reakció sebessége lineárisan nő az enzim koncentrációjának növelésével, de jellegzetes telítési görbe szerint változik a szubsztrát koncentrációjának növelésével.</p> <p>A Michaelis–Menten-mechanizmus szerint az enzimkatalizált reakciókban a következő reakciólépések kapnak szerepet:</p> $E + S \xrightarrow{k_a} ES$ $ES \xrightarrow{k'_a} E + S$ $ES \xrightarrow{k_b} E + P$ <p>A mechanizmus alapján a termék (<i>P</i>) képződésének sebessége a következő egyenlettel adható meg:</p> $v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_b[S][E]_0}{K_M + [S]},$ <p>ahol <math>[E]_0</math> az enzim kezdeti koncentrációja, <math>K_M</math> pedig az ún. Michaelis-állandó:</p> $K_M = \frac{k_b + k'_a}{k_a}.$



	<p>A sebességi egyenlet magyarázatot ad mindkét kísérleti megfigyelésre. Így az enzimkatalizált reakció maximális sebessége a következőképpen számítható:</p> $v_{\max} = k_b[E]_0,$ <p>a Michaelis-állandó pedig megadja azt a szubsztrát koncentrációt, amelynél az enzimkatalizált reakció sebessége éppen fele a maximális sebességnek.</p>
<p><b>steady-state közelítés</b> <b>steady-state approximation</b></p>	<p><i>Steady-state közelítés</i> (vagy másként kvázistacionárius közelítés): A vizsgált reakciómechanizmusban szereplő bizonyos köztitermékek koncentrációváltozásának sebességét nullának vesszük. Ekkor a kiválasztott köztitermékekre vonatkozó kinetikai differenciálegyenletek algebrai egyenletrendszer eredményeznek, amelyek megoldása megadja a köztitermékek steady-state (állandósult, kvázistacionárius) koncentrációinak értékét a többi anyagfésülés koncentrációjának függvényében. A maradék differenciálegyenleteket és az algebrai egyenletrendszer együttesen megoldva az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásához nagyon közeli megoldást kapunk. A módszert kiterjedten alkalmazzuk a kinetikai vizsgálatok egyszerűsítésére minden olyan esetben, amikor nagyon reaktív köztitermékek képződnek, például lánreakciókban, polimerizációs reakciókban stb.</p> <p>Az <math>A \xrightarrow{k_a} B \xrightarrow{k_b} C</math> reakcióséma szerint lejátszódó sorozatos reakcióban a B reaktív köztitermék képződési sebességére steady-state (kvázistacionárius) közelítést alkalmazhatunk, ha <math>k_a \ll k_b</math>, és írhatjuk, hogy</p> $\frac{d[B]}{dt} = k_a[A] - k_b[B] = 0,$ <p>amiből B állandósult koncentrációja egyszerűen számítható.</p>
<p><b>előegyensúlyi közelítés</b> <b>pre-equilibrium</b></p>	<p>Ha egy <i>gyors előegyensúlyi reakcióban</i> résztvevő anyagféséseket sokkal lassúbb reakciók fogyasztják, akkor ezen anyagfésések időfüggő koncentrációja is jó közelítéssel számítható az egyensúlyi állandónak megfelelő kifejezéssel, mivel az egyensúly az anyagfésések fogyását követve gyorsan eltolódik a megfelelő irányba. A többi reakció termékeinek képződési sebességére felírt kinetikai differenciálegyenletekben az előegyensúly feltételezésével számított időfüggő koncentrációkat használjuk fel.</p> <p>Ha az <math>A + B \rightleftharpoons I \rightarrow P</math> reakcióséma szerint lejátszódó reakcióban az első lépés egy gyors előegyensúly (egyensúlyi állandója <math>K</math>), amelyet egy lassú, sebességmeghatározó lépés követ (sebességi együtthatója <math>k</math>), a <math>P</math> termék képződésének sebessége (amely egyben a bruttó reakció sebessége is) a következőképpen számítható:</p> $\frac{d[P]}{dt} = kK[A][B].$

<p><b>Arrhenius-egyenlet, Arrhenius-paraméterek</b></p> <p><b>Arrhenius equation, Arrhenius parameters</b></p>	<p>Az <i>Arrhenius-egyenlet</i> a reakciósebességi együttható (<math>k</math>) hőmérsékletfüggését írja le (állandó térfogaton):</p> $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$ <p>ahol <math>A</math> a preexponenciális tényező, <math>E_a</math> az aktiválási energia (<math>\text{J mol}^{-1}</math>), <math>R</math> az egyetemes gázállandó, <math>T</math> pedig a termodinamikai hőmérséklet (K).</p> <p>Az <i>Arrhenius-paraméterek</i> (<math>A</math> és <math>E_a</math>) értékei az egyenlet logaritmizált alakjából:</p> $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$ <p>a kísérleti pontokra illesztett egyenes tengelymetszetéből (<math>\ln A</math>) és meredekségéből (<math>-\frac{E_a}{R}</math>) számíthatók. A logaritmikus formulából levezethetjük az aktiválási energia (a reakció lejátszódásához szükséges energiatöbblet) általánosabb definícióját is:</p> $E_a = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_V$ <p>vagy másképpen:</p> $E_a = -R \left( \frac{\partial \ln k}{\partial (1/T)} \right)_V.$
<p><b>szterikus faktor, ütközési hatáskeresztmetszet</b></p> <p><b>steric factor, reaction cross section</b></p>	<p>Az ütközési elmélet szerint egy bimolekuláris reakció <math>k_2</math> sebességi együtthatója a következő egyenlettel számolható:</p> $k_2 = \sigma P \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-\frac{E_a}{RT}},$ <p>ahol <math>\sigma</math> az <i>ütközési hatáskeresztmetszet</i>, <math>P</math> a <i>szterikus faktor</i>, <math>k</math> a Boltzmann-állandó, <math>T</math> a termodinamikai hőmérséklet (K), <math>\mu</math> az ún. redukált tömeg, <math>N_A</math> az Avogadro-állandó, <math>E_a</math> az aktiválási energia, <math>R</math> pedig az egyetemes gázállandó.</p> <p>Az <math>R_A</math> és <math>R_B</math> sugarú, nem deformálható gömbök esetén az <i>ütközési hatáskeresztmetszet</i> (<math>\sigma</math>) az ún. <i>ütközési csatorna</i> keresztmetszete:</p> $\sigma = \pi(R_A + R_B)^2.$ <p>A <math>\mu</math> redukált tömeg a két részecske tömegéből (<math>m_A</math> és <math>m_B</math>) számítható:</p> $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}.$ <p>A <math>P</math> szterikus faktor értéke általában kisebb mint 1. Az ütközési hatáskeresztmetszet és a szterikus faktor szorzatát (<math>\sigma^* = \sigma P</math>) <i>reaktív hatáskeresztmetszetnek</i> nevezzük.</p>
<p><b>átmeneti állapot, átmeneti komplex</b></p> <p><b>transition state, activated</b></p>	<p>A kémiai reakciók modern elmélete szerint, amikor az A és B reaktánsok egy bimolekuláris elemi reakcióban megközelítik egymást, a potenciális energia egy maximum értékhez tartva fokozatosan növekszik. Azt az atomegyüttest és elrendeződését, ami a</p>

<b>complex</b>	<p><i>maximumhoz közeli helyen</i> valósul meg, <i>átmeneti (aktivált) komplexnek</i>, a potenciális energia maximumán megvalósuló elrendeződést pedig a reakció <i>átmeneti állapotának</i> nevezzük. A molekulák ebből az állapotból még visszatérhetnek a kiindulási állapotba, de ha ezen az elrendeződésen áthaladnak (valamilyen kis mértékű hatásra), akkor bekövetkezik a terméké alakulás.</p>
<b>Eyring-egyenlet</b> <b>Eyring equation</b>	<p>Az átmeneti (aktivált) komplex elmélete szerint az</p> $A + B \xrightarrow{k_2} P$ <p>bimolekuláris gázreakció a következő reakcióséma szerint játszódik le:</p> $A + B \rightleftharpoons C^\ddagger \rightarrow P,$ <p>amelyben a <math>C^\ddagger</math> átmeneti (aktivált) komplex egy gyors előegyensúlyi reakcióban képződik, majd egy lassú, unimolekuláris reakcióban alakul át P terméké. Mivel a sebességmeghatározó lépés ez utóbbi reakció, a</p> $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B]$ <p>bruttó reakciósebességi egyenletben szereplő bimolekuláris sebességi együttható:</p> $k_2 = k^\ddagger K^\ddagger,$ <p>ahol <math>k^\ddagger</math> az unimolekuláris reakció sebességi együtthatója, <math>K^\ddagger</math> pedig a gyors előegyensúlyi reakció egyensúlyi állandója.</p> <p>Az átmeneti (aktivált) komplex elmélete szerint:</p> $k^\ddagger = \kappa \nu,$ <p>ahol <math>\kappa</math> az ún. transzmissziós tényező, ami sok esetben jó közelítéssel 1, <math>\nu</math> pedig a reakciókoordináta mentén történő rezgés frekvenciája az átmeneti állapotban való áthaladás során (vagy másként a komplex széteséséhez, azaz a termék képződéséhez vezető kritikus rezgés frekvenciája). Továbbá,</p> $K^\ddagger = \frac{kT}{h\nu} \bar{K},$ <p>ahol <math>k</math> a Boltzmann-állandó, <math>T</math> a termodinamikai hőmérséklet (K), <math>h</math> pedig a Planck-állandó. A képletben szereplő <math>\bar{K}</math> egy olyan egyensúlyi állandó jellegű mennyiség, amely a statisztikus termodinamika szerint az A, B és <math>C^\ddagger</math> részecskék ún. állapotösszege segítségével számolható ki a reaktánsok és az aktivált komplex molekuláris paraméterei alapján, de le van választva belőle a terméké képződéséhez vezető rezgés állapotösszege (<math>kT/h\nu</math>).</p> <p>Mindezek alapján az <i>Eyring-egyenlet</i> a következő:</p> $k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \bar{K}.$
<b>aktiválási szabadentalpia, -</b>	<p>Az átmeneti (aktivált) komplex elmélet szerint a bimolekuláris</p>

**entalpia és -entrópia****Gibbs energy of activation, enthalpy and entropy of activation**

gázreakcióra vonatkozóan

$$\bar{K} = \frac{RT}{p^\theta} \bar{K}_p,$$

ahol  $p^\theta$  a standard nyomás,  $\bar{K}_p$  pedig egy egyensúlyi állandó jellegű konstans, amiből a  $C^\ddagger$  egyik rezgési állapotának állapotösszegét elkülönítettük.

Az aktiválási szabadentalpiát a kémiai egyensúlyra vonatkozó termodinamikai alapegyenlet alapján a következő módon definiálhatjuk:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \bar{K}_p,$$

amiből a bimolekuláris gázreakció sebességi együtthatója:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^\theta} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}.$$

A szabadentalpia ismert termodinamikai definícióját alkalmazva az átmeneti (aktivált) komplex képződésére írhatjuk, hogy

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger,$$

ahol  $\Delta H^\ddagger$  az aktiválási entalpia,  $\Delta S^\ddagger$  pedig az aktiválási entrópia. Így a sebességi együtthatóra vonatkozó kifejezés a következőképpen módosul:

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times \frac{RT}{p^\theta} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = B e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}},$$

ahol a  $B$  paraméter jelentése az egyenletből könnyen kiolvasható. Alkalmazva azt, hogy gázfázisú bimolekuláris reakciók esetén

$$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT,$$

a

$$k_2 = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

Arrhenius-egyenletben szereplő  $A$  konstans a következő lesz:

$$A = e^2 B e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}.$$

Eszerint az aktiválási entrópia a preexponenciális tényezőtől bimolekuláris gázreakciók esetében könnyen kiszámítható:

$$\Delta S^\ddagger = R \left( \ln \frac{A}{B} - 2 \right).$$

Hasonló összefüggések vezethetők le a bimolekuláris oldatreakciókra és az oldat- és gázfázisban lejátszódó unimolekuláris reakciókra is. Felhasználva azt, hogy ezekben az esetekben

$$k_2 = \kappa \frac{kT}{h} \times e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = B' e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}},$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT,$$

	$A = eB'e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}},$ <p>s így</p> $\Delta S^\ddagger = R \left( \ln \frac{A}{B'} - 1 \right).$
<b>katalízis</b> <b>catalysis</b>	A <i>katalízis</i> az jelenség, amikor a kémiai reakció katalizátor közreműködésével gyorsabban játszódik le. A <i>katalizátor</i> olyan anyagfajta, amely egy reakció sebességét új, kisebb aktiválási energiájú reakcióút megnyitásával növeli meg, de a reakció teljes lejátszódása után változatlan formában és mennyiségben megmarad illetve kinyerhető. A katalizátor a reakció egyensúlyi helyzetét nem változtatja meg, mivel egyformán gyorsítja mind az oda-, mind a visszafelé irányuló reakció sebességét.
<b>homogén és heterogén katalízis</b> <b>homogeneous and heterogeneous catalyses</b>	Ha a reaktánsok és a katalizátor azonos fázisban vannak, akkor <i>homogén</i> , ha különböző fázisban vannak, akkor <i>heterogén</i> katalízisról beszélünk. A heterogén katalitikus reakciók esetében a katalizátor tipikusan szilárd halmazállapotú, a reaktánsok pedig gáz- vagy oldatfázisban vannak.
<b>autokatalízis</b> <b>autocatalysis</b>	<i>Autokatalízisnek</i> nevezzük azt a jelenséget, amikor a termékek egyike gyorsítja azt a reakciót, amelyikben önmaga képződik. Az $A + P \rightarrow 2P$ reakcióegyenlet szerint lejátszódó autokatalitikus reakció sebességi egyenlete a következő:
	$v = \frac{d[P]}{dt} = k[A][P],$ <p>amely P koncentrációjának időbeli változására egy jellegzetes S-alakú görbét eredményez. Az autokatalitikus reakció a maximális sebességét az S-alakú görbe inflexiós pontjának megfelelő időpontban éri el.</p>
<b>bistabilitás</b> <b>bistability</b>	Nyílt, egyensúlytól távoli rendszerben (például jól kevert, átáramlásos reaktorban) az autokatalitikus reakció ún. <i>bistabilitást</i> is eredményezhet. Ez azt jelenti, hogy a rendszer előéletétől függetlenül ugyanazon paraméterekhez (tápáramsebesség, betáplálási koncentrációk, hőmérséklet stb.) kétféle, egy kisebb és egy nagyobb konverziójú, időtől független állapot is tartozhat. A két stacionárius állapot közötti átmenet a rendszer alkalmas megzavarásával (perturbációjával) valósítható meg. A bistabilis rendszerek bifurkációs diagramja (pl. egy köztitermék időben állandósult koncentrációjának ábrázolása egy alkalmasan megválasztott bifurkációs paraméter függvényében) jellegzetes <i>hiszterézis</i> hurkot mutat.
<b>oszcilláció</b> <b>oscillation</b>	Az <i>oszcilláció</i> a köztitermékek koncentrációjának periodikus, időben ismétlődő változását jelenti. Kialakulásának feltétele az, hogy a reakciórendszer az egyensúlytól távol legyen, és legyenek benne egymással versengő pozitív és negatív visszacsatolási reakciók (pl. autokatalízis és inhibíció). Zárt izoterm rendszerben az oszcillációk

	száma mindig véges, mert a rendszer előbb-utóbb eléri az egyensúlyi állapotot ( a folyamat végén természetesen már csak monoton változással). Nyílt rendszerben az oszcillációs viselkedés állandósulhat, amelyet a köztitermékek koncentrációjának <i>fázisterében</i> egy zárt görbével, rendszerint ún. <i>határciklussal</i> írhatunk le.
<b>foton hatásai: gerjesztés, ionizáció, kötéshasítás</b> <b>photochemical processes: excitation, photo-ionization, photolysis</b>	A részecske-hullám természetű fény <i>fotonokból áll</i> , melyek energiája az $E = h\nu$ egyenlettel adható meg, ahol $h$ a Planck-állandó, $\nu$ pedig az elektromágneses hullám rezgési frekvenciája. A fotonok elnyelésével az atomok ill. molekulák külső atom- ill. molekulapályáján lévő elektronok <i>gerjesztődnek</i> , azaz nagyobb energiájú pályákra kerülnek. Az energiátöbblet megszűnhet fizikai folyamatokban (pl. egyszerű hőleadás, fluoreszcencia vagy foszforeszcencia stb.), kémiai reakciókban (ionizáció, homolitikus vagy heterolitikus kötéshasítás, kioltás stb.) vagy a kettő kombinációjában (kemilumineszcencia).
<b>fotokémia alaptörvényei</b> <b>basic laws of photochemistry</b>	<i>A fotokémia alaptörvényei:</i> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. <i>Grotthus–Draper-törvény:</i> csak az a fény okoz kémiai változást, amelyet a rendszer elnyel. Ha a fény teljesen visszaverődik, vagy a közeg transzparens az adott hullámhosszúságú elektromágneses rezgésre, akkor nincs kémiai változás.</li> <li>2. <i>Bunsen–Roscoe-törvény:</i> a fotokémiai hatás (<math>H</math>) arányos a besugárzó fény intenzitásával (<math>I</math>) és a besugárzási idő (<math>t</math>) szorzatával: <math>H = I \times t</math>.</li> <li>3. <i>Einstein–Stark-törvény:</i> egy foton elnyelése egy primer fotokémia folyamatot eredményez, amit sok szekunder reakció követhet. A lézerekkel ma már többelektronos folyamatokat is meg tudunk valósítani. A primer folyamat lehet valamilyen gerjesztés vagy fotodisszociáció.</li> </ol>
<b>kvantumhasznosítási tényező</b> <b>quantum yield</b>	<i>A primer kvantumhasznosítási tényező (<math>\Phi</math>)</i> azt fejezi ki, hogy egy foton elnyelődése egy reaktánsmolekulából hány meghatározott, elsődleges termék (új molekula, atom vagy ion) képződéséhez vezet. A kvantumhasznosítási tényező függ az alkalmazott fény hullámhosszától. Értéke általában kisebb, mint 1, de láncreakciók esetén ennél jóval nagyobb is lehet.
<b>sugárhatás-kémia</b> <b>radiation chemistry</b>	<i>A sugárhatás-kémia</i> célja különböző nagy energiájú (pl. röntgen (X), $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , és neutron) sugárzások hatására bekövetkező kémiai változások tanulmányozása, hasznosítása és a káros hatások megelőzése. A keV-MeV energiatartományba eső sugárzások hatásai nem specifikusak, és elsősorban romboló jellegűek.  A sugárzások lehetnek ionizáló ill. nem-ionizáló hatásúak, forrásuk lehet természetes eredetű (pl. kozmikus ill. teresztrikus radioaktív sugárzások) vagy mesterséges (pl. Röntgen-sugárzás). Az ionizáló sugárforrás erősségének mértékegysége az 1 becquerel (1 Bq = 1 bomlás perc <sup>-1</sup> ), az elnyelt sugárdózis egysége az 1 gray (1 Gy = 1 J/1 kg elnyelő anyag), a biológiailag hatásos dózis egysége az 1 sievert (1 Sv =

	1 J/kg).
<p><b>oldatreakciók: diffúziógátolt és energiagátolt reakciók</b></p> <p><b>reactions in solution: diffusion-controlled and activation-controlled reactions</b></p>	<p>Az oldatban lejátszódó reakciók leírására a következő egyszerű kinetikai modellt alkalmazzuk:</p> $A + B \rightarrow AB \quad v = k_d[A][B]$ $AB \rightarrow A + B \quad v = k'_d[AB]$ $AB \rightarrow P \quad v = k_a[AB]$ <p>ahol AB a szolvátburokban képződő <i>ütközési komplex</i>, <math>k_d</math> a diffúzió-kontrollált bimolekuláris reakció sebességi együtthatója, <math>k'_d</math> az ütközési komplex reaktánsokká történő visszaalakulásának sebességi együtthatója, <math>k_a</math> pedig az ütközési komplex terméké alakulásának elsőrendű sebességi együtthatója.</p> <p>Az AB ütközési komplex képződési sebességére steady-state (kvázistacionárius) közelítést alkalmazva, a reakció, azaz a termék képződés sebessége a következő egyenlettel adható meg:</p> $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[A][B] = \frac{k_a k_d}{k_a + k'_d} [A][B].$ <p>Két határeset különböztethetünk meg:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Ha <math>k'_d \ll k_a</math>, akkor az eredő sebességi együttható <math>k_2 \approx k_d</math>. Ekkor a reakciót diffúziógátolt reakciónak tekintjük, melynek sebességi együtthatója a következőképpen számítható (feltéve, hogy az A és B részecskék sugara azonos): <math display="block">k_d = \frac{8RT}{3\eta},</math> ahol <math>\eta</math> a közeg viszkozitása.</li> <li>Ha <math>k_a \ll k'_d</math>, akkor az eredő sebességi együttható <math>k_2 \approx k_a K</math>, ahol <math>K = \frac{k_d}{k'_d}</math> az első egyensúlyi lépés egyensúlyi állandója. Ekkor a reakciót energiagátoltnak tekintjük.</li> </ul>
<p><b>kinetikus sóhatás</b></p> <p><b>kinetic salt effect</b></p>	<p>Töltéssel rendelkező részecskék közötti bimolekuláris oldatreakció sebességi együtthatója (<math>k_2</math>) függ a sótartalmú oldat ionerősségétől (<math>I</math>). A Debye–Hückel-féle határtörvény alkalmazásával a következő egyenlet adódik:</p> $\lg k_2 = \lg k_2^0 + 2Az_A z_B I^{1/2},$ <p>ahol <math>k_2^0</math> az egységnyi aktivitásokhoz tartozó sebességi együttható, <math>z_A</math> és <math>z_B</math> az A és B ionok töltése (kationok esetén pozitív, anionok esetén negatív). A fenti egyenlet a <i>kinetikus sóhatás</i> kvantitatív kifejezése.</p>
<p><b>adszorpció, fizisorpció, kemisorpció</b></p> <p><b>adsorption, physisorption, chemisorption</b></p>	<p>Az <i>adszorpció</i> valamely anyag (<i>adszorptívum</i>) megkötődése egy másik anyag (<i>adszorbens</i>) felszínén. Ha a felületi megkötődés gyenge, másodlagos kötőerőkkel történik, akkor <i>fizisorpcióról</i> beszélünk. Ha a felületi megkötődés során kémiai kötések keletkeznek a felület és az adszorptívum között, akkor <i>kemisorpcióról</i> beszélünk. Ekkor a</p>

	megkötött részecskék sokkal közelebb vannak a felülethez, mint fiziszorpció esetén.
<b>relatív borítottság</b> <b>fractional coverage</b>	A <i>relatív borítottság</i> ( $0 \leq \Theta \leq 1$ ) az adszorptívum által elfoglalt adszorpciós (aktív) helyek száma osztva az összes aktív hely számával.
<b>adszorpciós izoterma</b> <b>adsorption isotherm</b>	Állandó hőmérsékleten a felületek borítottságának nyomással való változását <i>adszorpciós izotermáknak</i> nevezzük. A legegyszerűbb adszorpciós izoterma az ún. Langmuir-izoterma. A többrétegű adszorpció lehetőségét figyelembe vevő legáltalánosabb adszorpciós egyenlet a BET-izoterma.
<b>Langmuir-izoterma</b> <b>Langmuir isotherm</b>	A legegyszerűbb adszorpciós izoterma az ún. Langmuir-izoterma, amely egy gáz monomolekuláris rétegben történő adszorpciójának nyomásfüggését írja le akkor, ha a felület minden aktív helye egyenértékű és megkötő képessége független a szomszédos aktív helyek betöltöttségétől. A Langmuir-izoterma egyenlete: $\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp'}$ ahol $K = k_a/k_d$ az adszorpciós-deszorpciós egyensúly egyensúlyi állandója, $k_a$ az adszorpció, $k_d$ a deszorpció folyamat sebességi együtthatója, $p$ pedig a gáz nyomása.
<b>BET-izoterma</b> <b>BET isotherm</b>	A többrétegű adszorpció lehetőségét figyelembe vevő legáltalánosabb adszorpciós egyenlet a BET-izoterma: $\frac{V}{V_{\text{mon}}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}}$ ahol $z = p/p^*$ , $p^*$ egy makroszkopikusan vastag adszorbeált folyadékréteg feletti gőznyomás, $V_{\text{mon}}$ az egyrétegű teljes borítottságnak megfelelő térfogat, $c$ pedig az adott rendszert jellemző állandó; értéke nagy, ha az egyszeres borítottság felületről történő deszorpció $\Delta H_d^\ominus$ entalpiája nagy az adszorbeált folyadék $\Delta H_{\text{vap}}^\ominus$ párolgási entalpiájához képest. Konkrétan: $c = e^{(\Delta H_d^\ominus - \Delta H_{\text{vap}}^\ominus)/RT}$
<b>Galvani-, Volta- és felületi potenciál</b> <b>Galvani potential, Volta potential, surface potential</b>	Az elektródot képzeletben elválasztjuk a vele érintkezésben lévő elektrolittól, és mind a fém, mind az oldat töltését befagyaszttjuk. Egy kiválasztott pozitív próbatöltést nagy távolságból az elektród felé közelítve az elektrosztatikus potenciál növekedését tapasztaljuk, azonban körülbelül 100 nm távolságban csaknem állandóvá válik. Ezt az értéket <i>Volta-potenciálnak</i> ( $\psi$ ) nevezzük. A próbatöltést ezután a fémelektród belsejébe juttatva a potenciál ismételt növekedését tapasztaljuk, s ezt a potenciálváltozást <i>felületi potenciálnak</i> ( $\chi$ ) nevezzük. Az elektródfém belsejében lévő potenciált (a Volta- és



	<p>felületi potenciálok összegét) <i>Galvani-potenciálnak</i> (<math>\Phi_M</math>) nevezzük, ahol az M index a fém belsejére utal.</p> <p>Hasonló változások figyelhetők meg, ha a pozitív próbatöltést az elkülönített oldat felületéhez közelítjük, majd az oldat belseje felé haladva átvisszük rajta. A potenciál ebben az esetben is felveszi a <i>Volta-potenciál</i> értéket, amint a próbatöltés a töltött közegbe jut, majd a <i>Galvani-potenciál</i> értékét (<math>\Phi_S</math>), amint a próbatöltés az oldat belsejébe kerül. Az S index az oldatra (solution) utal.</p> <p>Az elektródfém belsejére és az oldat belsejére jellemző Galvani-potenciálok különbségét Galvani-feszültségnek (<math>\Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_S</math>) nevezzük. Egy konstanstól eltekintve ez az, amit hagyományosan elektródpotenciálnak (<math>E</math>) nevezünk. Az összes itt említett potenciál mértékegysége a volt (V).</p>
<p><b>elektrokémiai potenciál</b> <b>electric potential</b></p>	<p>Az <i>elektrokémiai potenciál</i> (<math>\bar{\mu}</math>) egy ion kémiai potenciálja elektromos erőterben:</p> $\bar{\mu} = \mu + zF\Phi,$ <p>ahol <math>\mu</math> az ion kémia potenciálja elektromos erőter hiányában, <math>F</math> a Faraday-szám, <math>zF\Phi</math> pedig az az elektromos munkavégzés, amely ahhoz szükséges, hogy 1 mól <math>z</math> töltésű iont <math>\Phi</math> potenciálú helyre vigyünk.</p> <p>Ha a részecske semleges (<math>z = 0</math>), akkor az elektrokémiai potenciál azonos a kémia potenciállal. Ha az ion kation (<math>z &gt; 0</math>) és <math>\Phi &gt; 0</math>, akkor az elektrokémiai potenciál nagyobb, mint a kémiai potenciál, mert az ion egy energetikailag kedvezőtlen térben van. Ezzel szemben, ha <math>\Phi &lt; 0</math>, akkor a kation elektrokémiai potenciálja kisebb, mint kémiai potenciálja, mert az ion egy energetikailag kedvező térben van. Értelmszerűen, hasonló megállapítások tehetők az anionokra is.</p>
<p><b>elektrolizáló cella</b> <b>electrolytic cell</b></p>	<p>Az elektrolizáló cella elvi felépítése nagyon hasonló a galváncelláéhoz: ez is két félcéllából, anódból és katódból áll. A különbség az, hogy az elektrolizáló cellában egy külső áramforrásból nyert elektromos energiával oxidációs-redukciós folyamatokat valósítunk meg. Az elektrolizáló cellában lejátszódó folyamatot <i>elektrolízisnek</i> nevezzük.</p> <p>Az elektrolizáló cellában az <i>anódfém</i> a <i>pozitív pólus</i>, ahol a negatív anionok válnak le, és az oxidáció (elektronleadás) során az anódfém elektront vesz fel. A <i>katódfém</i> a <i>negatív pólus</i>, ahol a pozitív kationok válnak le, és a redukció (elektronfelvétel) során a katódfém elektront ad le. Az áramforrást tartalmazó külső áramkörben az elektronok az anódfémtől az áramforrás pozitív pólusa felé, ill. az áramforrás negatív pólusától a katódfém felé vándorolnak.</p>
<p><b>elektrolízis Faraday-féle törvényei</b> <b>Faraday laws of electrolysis</b></p>	<p>I. törvény: Az elektrolízis során az elektródokon képződő anyag tömege (<math>m</math>) arányos az áthaladó elektromos töltésmennyiséggel (<math>Q</math>).</p> $m = kQ,$

	<p>ahol a <math>k</math> arányossági tényező az ún. <i>elektrokémiai egyenértékűsúly</i>.</p> <p>II. törvény: Adott elektromos töltésmennyiséggel elektrolizált anyag mennyisége arányos az anyag <i>kémiai egyenértékűsúlyával</i> (<math>M/z</math>), ahol <math>M</math> az adott anyag molekula- vagy atomtömege, <math>z</math> pedig a töltése. Más szavakkal: azonos töltésmennyiség különböző elektrolitokból kémiai egyenértékű anyagmennyiséget választ ki.</p> <p>A két törvény egyesítéséből következik, hogy a kémiai egyenértékűsúlyok viszonya megegyezik az elektrokémia egyenértékűsúlyok viszonyával:</p> $\frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} = \frac{k_1}{k_2},$ <p>ahol az 1 és 2 index különböző anyagféleséget jelöli.</p>
<b>polarizáció</b> <b>polarization</b>	A <i>polarizáció</i> azt jelenti, hogy az elektrolízis vagy a galvánelem működésének hatására megváltozik az oldat (elektrolit) összetétele az elektródokkal kapcsolatban lévő rétegben.
<b>csereáramsűrűség</b> <b>exchange current density</b>	Amikor az elektródokon nem folyik eredő áram (például a galvánelemet egy külső feszültségforrással éppen kiegyensúlyozzuk), az elektrokémiai cella egyensúlyban van. Ilyenkor a $j_c < 0$ katódos és $j_a > 0$ anódos áramsűrűségek ellentétes előjellel azonosak:
	$j_a =  j_c  = j_0$ <p>és értékük az ún. csereáram-sűrűség, melynek jele <math>j_0</math> (mA/cm<sup>2</sup>).</p>
<b>túlfeszültség, Butler-Volmer-egyenlet</b> <b>overpotential, Butler-Volmer equation</b>	Ha a cella áramot termel, akkor az elektródok potenciálja ún. működési értéket vesz fel. A túlfeszültség ( $\eta$ ) a működési potenciál ( $E_{\text{működési}}$ ) és a nyugalmi potenciál ( $E$ ) különbsége:
	$\eta = E_{\text{működési}} - E.$ <p>A túlfeszültség hatására kialakuló eredő áramsűrűség (<math>j</math>) a Butler-Volmer-egyenlettel számítható:</p> $j = j_0 \{ e^{(1-\alpha_c)f\eta} - e^{-\alpha_c f\eta} \},$ <p>ahol <math>f = F/RT</math>, és <math>0 \leq \alpha_c \leq 1</math> a katódos folyamathoz rendelhető ún. átlépési tényező.</p>
<b>bomlásfeszültség</b>	A gyakorlatban fontos a cella azon minimális elektromos potenciálkülönbségének az ismerete, amelynél nagyobb feszültségnél már a kívánt cellareakció játszódik le. Ezt a minimális feszültséget gyakran <i>bomlásfeszültségnek</i> nevezik. A bomlásfeszültség értelemszerűen a két elektród azon potenciálkülönbségéből adódik, amely az áram megindulásakor mérhető. Az egyes elektródok potenciáljait ekkor <i>leválási potenciáloknak</i> nevezik.
<b>Tafel-egyenletek</b> <b>Tafel plot</b>	A <i>Tafel-egyenletek</i> a katódos ill. anódos áramsűrűség értékének változását írják le nagy túlfeszültség alkalmazásakor ( $ \eta  \geq 0,12$ V). Ha a túlfeszültség (bomlásfeszültség) nagy és pozitív egy elektródon

	<p>(anódos áram), akkor:</p> $\ln j_a = \ln j_0 + (1 - \alpha_c) f \eta .$ <p>Ha a túlfeszültség (bomlásfeszültség) nagy negatív érték (katódos áram), akkor:</p> $\ln(-j_c) = \ln j_0 - \alpha_c f \eta .$ <p>Ezek az egyenletek tulajdonképpen a Butler–Volmer-egyenlet határesetei. A Tafel-egyenleteknek megfelelő grafikus kiértékeléssel (Tafel-ábrázolás) az egyenes meredekségéből az átlépési tényezőt, tengelymetszetéből pedig a csereáram-sűrűséget lehet meghatározni.</p>
<p><b>diffúziós határáram-sűrűség</b> <b>limiting current density</b></p>	<p>A túlfeszültség növelésével kialakuló határáram-sűrűség az ún. <i>diffúziós határáram-sűrűség</i>, melynek jele <math>j_L</math>. Ekkor az elektródokon lejátszódó töltésátviteli folyamatok sebességét a töltéssel rendelkező részecskéknek az elektród felületéhez történő lassú diffúziója szabja meg. Értéke a következő egyenlettel számítható:</p> $j_L = zFD \frac{c}{\delta},$ <p>ahol <math>z</math> az elektródreakcióban résztvevő részecske töltése, <math>F</math> a Faraday-állandó, <math>D</math> a részecske diffúziós együtthatója az adott közegben, amelyben koncentrációja <math>c</math>, és <math>\delta</math> pedig az ún. <i>Nernst-féle diffúziós réteg</i> vastagsága (általában kb. 0,1 mm).</p>
<p><b>akkumulátor</b></p>	<p>Az akkumulátorok ún. szekunder elemek. Jellemzőjük, hogy áramtermeléskor galvánelemként, külső áramforrással történő töltésükkor pedig elektrolizáló cellaként működnek.</p> <p>Az ólomakkumulátor az egyik legrégebben kifejlesztett szekunder elem, de máig is a legjobb eszköz gépkocsik indítására.</p>
<p><b>ólomakkumulátor</b></p>	<p>Az <i>ólomakkumulátor</i> az egyik legrégebben kifejlesztett szekunder elem, és máig is a legjobb eszköz gépkocsik indítására. A gyakorlatban alkalmazott ólomakkumulátor (elektrolit kb. 20 %-os kénsav) <i>cellafeszültsége</i> a töltöttségtől függően 1,99-2,13 V között változik .</p> <p>-----</p> <p>Szerkezete töltés előtt: (–)Pb   PbSO<sub>4</sub>   H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>   Pb(+)</p> <p>Az ólomakkumulátor töltéskor (elektrolízis) lejátszódó folyamatok a következők:</p> <p>a katódon (-): PbSO<sub>4</sub> + 2e<sup>-</sup> → Pb + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p> <p>az anódon(+): PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O – 2e<sup>-</sup> → PbO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p> <p>Bruttó folyamat töltéskor: 2PbSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O → Pb + PbO<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 2SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></p> <p>-----</p> <p>Szerkezete kisütés előtt: (–)Pb   PbSO<sub>4</sub>   H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>   PbO<sub>2</sub>   Pb(+)</p> <p>Az ólomakkumulátor kisütésekor (áramtermelés) fordított folyamatok</p>

	<p>játszódnak le:</p> <p>a katódon (-): <math>\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4</math></p> <p>az anódon(+): <math>\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math></p> <p>Bruttó folyamat kisütéskor: <math>\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math></p>
<p><b>nem-termikus aktiválás</b> <b>non-thermic activation</b></p>	<p><i>A nem-termikus aktiválás példái:</i> dinamikus elektrokémia, fotokémia, sugárhatáskémia (radiokémia), mikrohullámú kémia, magnetokémia, szonokémia (ultrahang), mechanokémia, tribokémia (a súrlódó felületek és a kenőolaj kémiai változásainak vizsgálata).</p>