

Elegyek

Fizikai kémia előadások biológusoknak 4.



Turányi Tamás
ELTE Kémiai Intézet

Elegyedés

DEF elegyek: makroszkopikusan homogén, többkomponensű rendszerek.

Nemreaktív elegyben kémiai reakció nincs,
de szerkezeti változás lehet!
Pl. hidrogénhidas szerkezetek megváltozhattak

DEF korlátlan elegyedés: tetszőleges arányban elegyednek egymással.

DEF korlátozott elegyedés: csak meghatározott arányok mellett elegyednek

DEF oldhatóság: adott komponens maximális elegybeli koncentrációja

Ha az elegyben az egyik komponens mindig túlnyomó mennyiségben van jelen

- ez a komponens az oldószer
- a kis mennyiségben jelen levő komponens az oldott anyag
- az elegy az oldat

Koncentráció-egységek

DEF tömegtört: az adott komponens tömegét osztjuk az elegy teljes tömegével. Az összes komponens tömegtörtjének összege 1. A tömegszázalék (% , m/m%) a tömegtört 100-szorosa.

DEF móltört (x): az adott komponens anyagmennyiségét osztjuk az elegy teljes anyagmennyiségével (tehát az összes komponens anyagmennyiségének összegével). Az összes komponens móltörtjének összege 1. A mólszázalék (mol%) a móltört 100-szorosa.

DEF molaritás (c , [mol dm⁻³]) az 1 dm³ oldatban levő anyagmennyiség. Hátránya, hogy a térfogat miatt függ a hőmérséklettől.

DEF Raoult-koncentráció vagy molalitás (m , [mol kg⁻¹]) 1 kg oldószerben oldott anyagmennyiség.

Híg oldatban a molaritás és a molalitás egyaránt egyenesen arányos a móltörrel. Híg vizes oldatban m és c számértéke közel megegyezik.

Extenzív mennyiségek változása elegyedéskor

Tetszőleges Y extenzív mennyiség elegyedés miatti változása:

$$\Delta Y = Y - \sum_i n_i Y_{m,i}^*$$

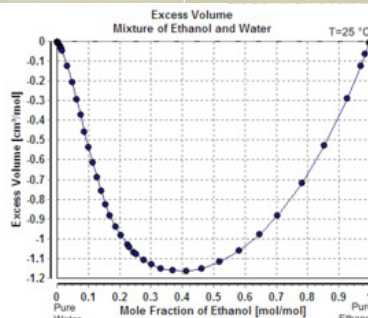
Y az elegy Y mennyisége
 $Y_{m,i}^*$ az i -edik tiszta komponens moláris Y mennyisége
 n_i az i -edik komponens anyagmennyisége
 ΔY megváltozás elegyedéskor

ΔY lehet például:

ΔH elegyedési entalpia
 ΔV elegyedési térfogat
 ΔS elegyedési entrópia

etanol-víz elegyedési térfogat

$$\Delta V = V - (n_{\text{víz}} V_{m,\text{víz}}^* + n_{\text{etanol}} V_{m,\text{etanol}}^*)$$



Elegyedési szabadentalpia

Állandó nyomáson és hőmérsékleten az elegyek képződése a szabadentalpia csökkenésével járó folyamat.

Ez természetes, hiszen spontán lejátszódó folyamat

Elegyedési szabadentalpia:

$$\Delta G = G - \sum_i n_i G_{m,i}^* < 0$$

G az elegy szabadentalpiája

$G_{m,i}^*$ az i -edik tiszta komponens moláris szabadentalpiája

n_i az i -edik komponens anyagmennyisége

ΔG szabadentalpia megváltozása elegyedéskor

5

Ideális elegyek

DEF Ideális elegy: olyan elegyek, amelyek képződésekor (p , T állandó) az elegyedési szabadentalpia:

$$\Delta G = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

$0 < x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i$ negatív $\Rightarrow x_i \ln x_i$ negatív $\Rightarrow \Delta G$ mindig negatív
 $\Rightarrow G$ mindig csökken elegyedéskor

ideális elegyek értelmezése (ez nem a definíció!):

azonos részecskék közötti kölcsönhatások ugyanolyanok, mint a különböző részecskék közöttiek.

Közel ideális elegyek képződnek rokon kémiai szerkezetű komponensek elegyítésekor. Pl. szénhidrogének elegyei.

Például: benzol (B) – toluol (T) elegy: két B-B molekula kölcsönhatása közel ugyanakkora, mint a T-T és B-T kölcsönhatások. **Figyelem!** Ezek a kölcsönhatások nagyok, nem úgy, mint az ideális gázok részecskéi között! ⁶

Ideális elegy képződésénél $\Delta H = 0$ és $\Delta V = 0$

A szabadentalpia hőmérsékletfüggése
(Gibbs–Helmholtz egyenlet) : $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \frac{1}{T}\right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$

$$-\frac{\Delta H}{T^2} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \frac{1}{T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T} nR \sum_i x_i \ln x_i\right)_p = 0 \quad \text{tehát mindig } \Delta H = 0$$

A szabadentalpia nyomásfüggése: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial p} nRT \sum_i x_i \ln x_i\right)_T = 0 \quad \text{tehát mindig } \Delta V = 0$$

7

Elegyedési entrópia

minden elegyedéskor $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ideális elegyeknél $\Delta H = 0$

ideális elegyeknél $\Delta G = -T\Delta S \Rightarrow \Delta S = -\Delta G / T$

ideális elegyeknél: $\Delta G = nRT \sum_i x_i \ln x_i$

Az elegyedési entrópia ideális elegyre: $\Delta S = -nR \sum_i x_i \ln x_i$

$0 < x_i < 1 \Rightarrow \ln x_i$ negatív $\Rightarrow x_i \ln x_i$ negatív $\Rightarrow \Delta S$ mindig pozitív
 \Rightarrow **S mindig növekszik elegyedéskor**

Reális elegyek:

- nem ideális elegy

- ΔV és ΔH nem nulla, ΔG és ΔS nem számítható a fenti egyenletekkel

Híres reális elegyek:

etanol – víz elegy: ΔV és ΔH nem nulla

kénsav – víz elegy: ΔV és ΔH nem nulla (jelentős hőfejlődés elegyedéskor!)

Parciális moláris térfogat

gondolatkísérlet:

nagy hordóban víz van, hozzáadunk 1 mól vizet. Mennyi lesz a térfogatváltozás?

1 mól víz térfogata (= a víz moláris térfogata) = 18 cm^3

A térfogatváltozás 18 cm^3 lesz.

2. gondolatkísérlet:

nagy hordóban 50% etanol – 50% víz elegy van, hozzáadunk 1 mól vizet.

Mennyi lesz a térfogatváltozás?

1 mól víz kevesebb térfogatot foglal el az elegyedés után,

a térfogatváltozás az előbbinél kevesebb ($16,9 \text{ cm}^3$) lesz.

A hozzáadás után is marad az 50%-50% összetétel!



Parciális moláris térfogat:

az elegy térfogatának megváltozása,

ha az elegyhez az egyik komponens egy mólját adjuk hozzá.

- függ az elegy összetételétől.

- nem függ az elegy mennyiségétől (ha biztosítjuk az összetétel állandóságát)

- függ attól, melyik komponens adjuk hozzá.

- ha tiszta 1. anyaghoz adjuk az 1. anyag egy mólját, akkor azonos a moláris térfogattal

Parciális moláris mennyiségek

DEF parciális moláris mennyiség: egy extenzív mennyiség változása,

ha elegyhez

állandó T hőmérséklet, p nyomás és elegyösszetétel mellett

az i -edik komponens egy mólját adjuk.

$$\text{parciális moláris mennyiség} \Rightarrow \bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \begin{array}{l} \leftarrow \text{megnézzük } Y \text{ megváltozását} \\ \leftarrow \text{egy mólt adunk hozzá} \\ \leftarrow \text{állandónak tartjuk: } p, T \text{ és összetétel} \end{array}$$

tiszta anyaghoz tartozó parciális moláris mennyiség = moláris mennyiség

A parciális moláris mennyiségek függenek az elegy összetételétől és lehetnek negatívak is.

Fontos tulajdonság: a parciális moláris mennyiségekből kiszámítható a reális elegy Y extenzív mennyisége :

$$Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$$

Kémiai potenciál

DEF Elegy i -edik komponensének μ_i kémiai potenciálja a parciális moláris szabadentalpia:

$$\text{parciális moláris szabadentalpia (kémiai potenciál)} \Rightarrow \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

\Leftarrow megnézzük G megváltozását
 \Leftarrow egy mólt adunk hozzá
 \Leftarrow állandónak tartjuk: p, T és összetétel

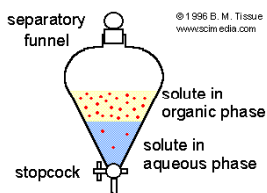
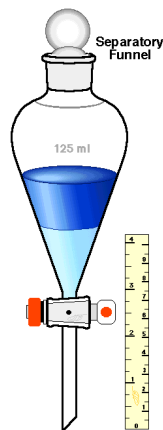
EMLÉKEZTETŐ:

Egykomponensű rendszerekben akkor van fázisegyensúly, ha az anyag moláris szabadentalpiája minden fázisban ugyanakkora.

TV Többkomponensű és többfázisú rendszerek akkor vannak egyensúlyban, ha mindegyik anyagfajtára külön-külön igaz, hogy kémiai potenciálja a rendszer minden fázisában ugyanaz az érték.

11

Rázótölcsér



rázótölcsér *avagy* választótölcsér

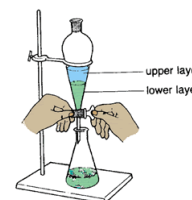
a vizes fázisban (alul)
 apoláros szerves anyag van feloldva.
 apoláros oldószert öntünk hozzá
 (felül külön fázis)

összerázás, beáll az egyensúly
 alul: kevés anyag vízben oldva
 felül: sok oldott anyag az oldószerben

FONTOS:

Nem akkor van egyensúly,
 ha az oldott anyag koncentrációja
 azonos a két elegyben,
**hanem amikor az oldott anyag
 kémiai potenciálja azonos
 a két térrészben!**

A koncentrációk nagyon különbözők lehetnek!



12

Kémiai potenciál számítása ideális elegyben

TV Ideális elegyben az i anyag kémiai potenciálja:

$$\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln x_i$$

Következménye:

tiszta oldószer: $x_1 = 1 \Rightarrow \ln x_1 = 0 \Rightarrow \mu_1 = G_{m1}^*(p, T)$

az oldószer kémiai potenciálja ekkor azonos a moláris szabadentalpiájával
(Ezt egy parciális moláris mennyiségtől elvártuk.)

Ha kevés anyagot feloldunk az oldószerben, pl.

$x_2 = 0,01 \Rightarrow x_1 = 0,99 \Rightarrow \ln 0,99 =$ kis negatív szám

az oldószer kémiai potenciálja

közel azonos marad a moláris szabadentalpiával, de kicsit kisebb lesz.

(Itt x_1 az oldószer móltörtje, x_2 az oldott anyag móltörtje)

Ha egyre több anyagot oldunk fel az oldószerben

x_2 nagyobb lesz $\Rightarrow x_1$ kisebb lesz

az oldószer kémiai potenciálja egyre csökken

ahogy az oldószer móltörtje csökken!

13

Kémiai potenciál számítása ideális elegyben 2.

A képlet levezetése. Nem kell tudni vizsgán. Csak annak, akit érdekel.

Ezzel kezdtük: G megváltozása elegyedéskor $\Delta G = G - \sum_i n_i G_{mi}^* \quad (1)$

(1) átrendezve: $G = \sum_i n_i G_{mi}^* + \Delta G \quad (2)$

ideális elegy definíciója: $\Delta G = nRT \sum_i x_i \ln x_i = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (3)$

(3) behelyettesítve (2)-be: $G = \sum_i n_i G_{mi}^* + RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (4)$

(4) átrendezve (közös szummázás): $G = \sum_i n_i (G_{mi}^* + RT \ln x_i) \quad (5)$

kémiai potenciál definíciója: $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (6)$

(5) egyenlettel számított G függvény

deriválása (6) szerint. Az összegből

csak az n_i -s tag szorzótényezője marad meg: $\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln x_i$

pl. $d(ax + by + cz) / dy = b$

14

Kémiai potenciál számítása tökéletes gázok elegyeiben

A tökéletes gázok elegyei a kölcsönhatások hiánya miatt biztosan ideális elegyek.

Ideális elegyekre az általános képlet: $\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln x_i$ (1)

Gázoknál a moláris szabadentalpiát $p^\theta = 10^5$ Pa nyomáson: $G_{mi}^*(p^\theta, T)$ az összetételt parciális nyomással (p_i) szeretjük megadni.

Emiatt gázelegyeknél így előnyösebb számítani a kémiai potenciált:

$$\mu_i = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta}$$

Levezetése (nem kell tudni vizsgán):

$x_i = p_i/p$ behelyettesítése (1)-be:

$$\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln \frac{p_i}{p} = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln p_i - RT \ln p \quad (2)$$

G nyomásfüggése ideális gázoknál (korábban már volt!):

$$G_{mi}^*(p, T) = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln \frac{p}{p^\theta} = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln p - RT \ln p^\theta \quad (3)$$

(3) behelyettesítése (2)-be (p össznyomás kiesik!):

$$\mu_i = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln p_i - RT \ln p^\theta = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta}$$

15

Reális elegyek: aktivitás és fugacitás

Ezek a képletek nagyon szépek, de sajnos csak ideális elegyekben használhatók:

$$\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln x_i \quad \text{gázoknál: } \mu_i = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\theta}$$

Ötlet: megtartjuk ezeket a képleteket (nagyon megszerettük őket), inkább az

x_i móltört helyett elkezdjük használni az a_i „effektív móltörtet”.

p_i parciális nyomás helyett elkezdjük használni az f_i „effektív parciális nyomást”.

Kémiai potenciál számítása reális elegyben:

$$\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln a_i \quad \text{gázoknál: } \mu_i = G_{mi}^*(p^\theta, T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\theta}$$

a_i : aktivitás („effektív móltört reális elegyben”); mértékegysége: -

f_i : fugacitás („effektív parciális nyomás reális elegyben”); mértékegysége: Pa

Ha a reális elegy közel ideális elegy, akkor az aktivitás/fugacitás közel azonos a móltörttel/parciális nyomással.

16

Kolligatív sajátságok

Csak az oldott anyag mennyiségétől függenek,
anyagi minőségétől nem

Kolligatív sajátságok:

- forráspontemelkedés,
- fagyáspontcsökkenés
- ozmózisnyomás

- forráspontemelkedésnek és a fagyáspontcsökkenésnek ugyanaz a lényege

- mindhárom kolligatív sajátságban közös, hogy a háttere az,
hogy az oldószer kémiai potenciálja csak az oldószer koncentrációjától függ,
és független attól, milyen fajta anyagot oldottunk fel benne.

17

Fagyáspontcsökkenés és forráspont-emelkedés oka

vízjég/víz/vízgőz/vizes oldat rendszer:

a víz G_m moláris szabadentalpiája
(illetve oldatnál a kémiai potenciálja)
a T hőmérséklet függvényében

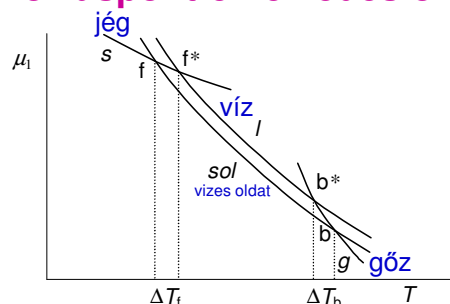
volt már (3. előadás, 20. oldal):

$$dG_m = V_m dp - S_m dT$$

Állandó nyomáson ($dp = 0$):

$$dG_m / dT = -S_m$$

tehát ha T növekszik, akkor G_m (illetve μ_m) csökken (S_m mindig pozitív).



jég: S_m kicsi $G_m(T)$ görbe kis negatív meredekségű

víz: S_m nagyobb $G_m(T)$ görbe nagyobb negatív meredekségű

gőz: S_m nagy $G_m(T)$ görbe nagy negatív meredekségű

a víz kémiai potenciálja a móltört arányában csökken, ha valamit oldunk benne.

A jég és a gőz moláris szabadentalpiája nem változik, a vízé csökken,

a görbéje lefelé tolódik:

$$\mu_i = G_{mi}^*(p, T) + RT \ln x_i$$

18

Forráspontemelkedés

Adott nyomáson minden oldat forráspontja nagyobb, mint a tiszta oldószeré.

Az előző ábra alapján, a metszéspontok eltolódásából levezethető, hogy a forráspontemelkedés:

$$\Delta T = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{\text{vap}}} \right) x_2$$

T^* az oldószer forráspontja, ΔH_{vap} az oldószer párolgási entalpiája

x_2 az oldott anyag móltörtje nem tartalmaz adatot az oldott anyag minőségére!

Jobban szeretik a molalitás (Raoult-féle) koncentrációt használni:

$$\Delta T = K_b m_2 \quad K_b = \frac{RT^{*2} M_1}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

m_2 az oldott anyag molalitása, M_1 az oldószer moláris tömege,
 K_b az ebulioszkópos állandó

K_b ebulioszkópos állandót általában nem a fenti képlettel számítják, hanem inkább megméri. Pl. víz oldószerben $K_b = 0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$

Tehát 1 mól anyag feloldva 1 kg vízben 0,51 K-el emeli a forráspontot.

19

Fagyáspontcsökkenés

Adott nyomáson minden oldat fagyáspontja kisebb, mint a tiszta oldószeré.

Az előző ábra alapján, a metszéspontok eltolódásából levezethető, hogy a fagyáspontcsökkenés:

$$\Delta T = \left(\frac{RT^{*2}}{\Delta H_{\text{fus}}} \right) x_2$$

T^* az oldószer fagyáspontja, ΔH_{fus} az oldószer olvadási entalpiája

x_2 az oldott anyag móltörtje nem tartalmaz adatot az oldott anyag minőségére!

Jobban szeretik a molalitás (Raoult-féle) koncentrációt használni:

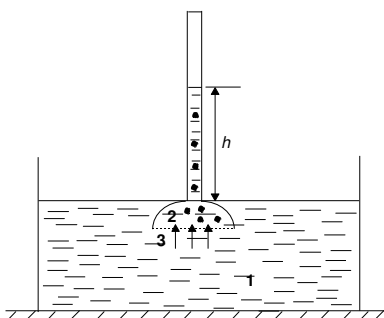
$$\Delta T = K_f m_2 \quad K_f = \frac{RT^{*2} M_1}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

m_2 az oldott anyag molalitása, M_1 az oldószer moláris tömege,
 K_f a kriozkópos állandó

K_f kriozkópos állandót általában nem a fenti képlettel számítják, hanem inkább megméri. Pl. víz oldószerben $K_f = 1,86 \text{ K kg mol}^{-1}$

Tehát 1 mól anyag feloldva 1 kg vízben 1,86 K-el csökkenti a fagyáspontot.²⁰

Ozmózis



- 1 tiszta oldószer
- 2 oldószer + oldott anyag
- 3 féligáteresztő hártya

A híg oldatot és a tiszta oldószerrel féligáteresztő hártya választja el. Ezen az oldószer részecskéi áthatolnak, az oldott anyag részecskéi nem.

A féligáteresztő hártyán át oldószer áramlik az oldatba egészen addig, amíg az oldószer kémiai potenciálja azonos nem lesz a hártya két oldalán. Ehhez az kell, hogy belül nagyobb legyen a nyomás.

DEF Az egyensúlyi nyomáskülönbség a hártya két oldalán az ozmózisnyomás.
A fenti elrendezésben az ozmózisnyomás a h magasságú oldatoszlop hidrosztatikai nyomása.

21

van't Hoff egyenlete az ozmózisnyomás számítására

$$\Pi V = n_2 RT \quad \text{vagy} \quad \Pi = c_2 RT$$

Π az ozmózisnyomás, R gázállandó, T hőmérséklet, V az oldat térfogata
 n_2 a feloldott anyag mennyisége, c_2 a feloldott anyag koncentrációja

van't Hoff egyenlet levezetése (a lényegét kell tudni!):

Alapötletek:
a víz kémiai potenciálja növekszik, ha az oldat nyomása növekszik
a víz kémiai potenciálja csökken, ha valamit oldunk benne
a fenti növelés és csökkentés hatása azonos **ozmotikus egyensúlyban**
víz kémiai potenciálja a hártyán belül = víz kémiai potenciálja a hártyán kívül

$$\mu_1^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp + RT \ln x_1 = \mu_1^*(p)$$

Innen: $\int_p^{p+\Pi} V_m dp = -RT \ln x_1 \Rightarrow \Pi V_m = x_2 RT \Rightarrow \Pi \frac{V}{n} = \frac{n_2}{n} RT$

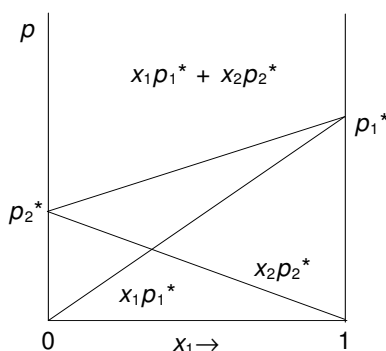
(1) integrál egyszerűsített számítása ΠV alakban
(2) ha $x_2 \ll 1$ akkor $\ln x_1 = \ln(1-x_2) \approx -x_2$,

22

Raoult törvénye

TV Raoult törvénye: Ideális elegyknél a gőztérben a komponensek p_i parciális nyomása a tiszta komponens p_i^* telített gőznyomásához képest a folyadékbeli x_i móltört arányában lecsökken.

$$p_i = x_i p_i^*$$



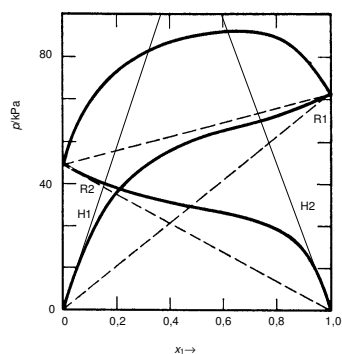
Tehát a lehető legegyszerűbb a helyzet:

az (1) tiszta anyag gőznyomásából a (2) tiszta anyag gőznyomásába lineáris az átmenet az (1) anyag folyadékbeli móltörtje szerint.

23

Henry törvénye

TV Henry törvénye: reális elegyknél a gőztérben a kis koncentrációjú komponensek p_i parciális nyomása arányos a folyadékbeli x_i móltörtjükkel.



$$p_i = x_i K_i$$

K_i a Henry-állandó [Pa]
az i anyagra vonatkozik adott elegyben

Henry-törvény fő alkalmazása:
gázok oldódása folyadéokban
(pl. O_2 vízben, N_2 a bűvár vérében)

Szén diszulfid (1)–aceton (2) elegy gőznyomás–összetétel diagramja.

Alsó vastag görbék: kísérleti parciális nyomások

felső vastag görbe: kísérleti össznyomás

R1, R2: Raoult-törvénynek megfelelő szakaszok (-----)

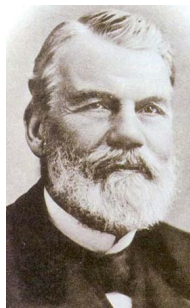
H1, H2: Henry-törvénynek megfelelő szakaszok (vékony vonal)

24

van't Hoff – Raoult – Henry



Jacobus Henricus van 't Hoff
(1852 –1911)
holland fizikus és vegyész
első kémiai Nobel-díj, 1901



François-Marie Raoult
(1830 - 1901)
francia vegyész

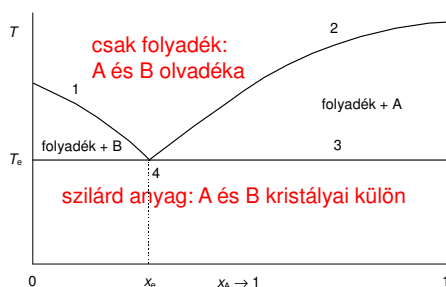


William Henry
(1774 –1836)
angol vegyész

25

Eutektikumok

Eutektikum akkor lesz, ha folyadékállapotban az elegyedés (csaknem) teljes és a szilárd állapotú komponensek egyáltalán nem elegyednek



Ha magas hőmérsékletről és tetszőleges összetételből indulunk ki, a folyadékfázis összetétele mindig a „4” pont felé tart!

1. és 2. görbék: a szilárd fázissal egyensúlyban levő, adott összetételű elegy fagyáspontja
3. görbe alatta nincs folyadékfázis
4. pont eutektikus pont, ami meghatározza a következőket:
eutektikus hőmérséklet
eutektikus összetétel

DEF Az eutektikus összetételű szilárd anyag az eutektikum.

26

Híres eutektikumok

NaCl-víz elegy:

az eutektikus összetétel légköri nyomáson 23 % NaCl, 77% H₂O

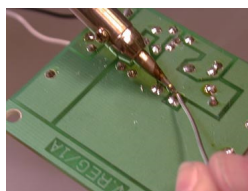
az eutektikus hőmérséklet $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Forrasztóón:

az eutektikus összetétel légköri nyomáson 67 % Sn, 33% Pb

az eutektikus hőmérséklet $183\text{ }^{\circ}\text{C}$.



27

Eutektikumok tulajdonságai

Nincs olyan folyadékelegy, amelynek fagyáspontja az eutektikus hőmérsékletnél alacsonyabb lenne.

Ezért nem lehet a jeget sózással felolvasztani, ha a hőmérséklet az eutektikusnál alacsonyabb.

A hőszigetelt rendszerben levő jég, ha hófoka az eutektikusnál magasabb, só hozzáadására olvadni kezd és olvadáshő következményeként a hőmérséklet egészen az eutektikus hőmérsékletig csökkenhet.

Ez az adott hűtőkeverékkel elérhető legkisebb hófok.

Már az alkímisták is tudtak $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot előállítani nyáron konyhasóval és jéggel!

28

Elegyek
téma

VÉGE

