

TŐKÉS BÉLA
DÓNÁTH-NAGY GABRIELLA

*KÉMIAI ELŐADÁSOK
ÉS LABORATÓRIUMI GYAKORLATOK*



SAPIENTIA – ERDÉLYI MAGYAR TUDOMÁNYEGYETEM
MAROSVÁSÁRHELYI MŰSZAKI ÉS HUMÁNTUDOMÁNYOK KAR
GÉPÉSZMÉRNÖKI TANSZÉK

A kiadvány megjelenését a Sapiientia Alapítvány támogatta.

TÓKÉS BÉLA

DÓNÁTH-NAGY GABRIELLA

KÉMIAI ELŐADÁSOK

ÉS LABORATÓRIUMI GYAKORLATOK

| Scientia Kiadó |
| Kolozsvár · 2002 |

Lektor:

Kékedy Nagy László

Sorozatborító:

Miklósi Dénes



Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

TÓKÉS BÉLA

Kémiai előadások és laboratóriumi gyakorlatok / Tóké

Béla, Dónáth-Nagy Gabriella. – Kolozsvár [Cluj-Napoca]:

Scientia, 2002.

280 p.; 16,5×23,5 cm.

Bibliogr.

ISBN 973-85750-6-0

I. Dónáth-Nagy Gabriella

TARTALOM

Előszó	11
Bevezetés	13
 I. AZ ANYAG SZERKEZETE	
1. Az atom	17
1.1. Az atomelmélet fejlődése	17
1.1.1. A Bohr-féle atommodell	18
1.1.2. A Bohr-féle atommodell továbbfejlesztése: a kvantumszámok kialakulása. Az elektronburok	22
1.1.3. Moseley törvénye. A magtöltés (rendszer) meghatározása	28
1.2. Az elemek periódusos rendszere	29
1.2.1. A periódusos törvény. A periódusos rendszer különböző alakjai	29
1.2.2. A periódusos rendszer határai. Az elemek elterjedtsége a természetben és a Világegyetemben	33
1.3. A kvantummechanika elemei	35
1.3.1. A Bohr-féle elmélet elégtelensége	35
1.3.2. A de Broglie-féle anyaghullámok	36
1.3.3. A Heisenberg-féle bizonytalansági elv	37
1.3.4. A Schrödinger-féle egyenlet	37
1.3.5. A kvantummechanikai atommodell	41
2. A molekula	45
2.1. A kémiai kötés elméletének fejlődése	45
2.2. Az ionos kötés	47
2.3. A kovalens kötés	49
2.3.1. A kovalens kötés klasszikus elektronelmélete	49
2.3.2. A kémiai kötés kvantummechanikai elmélete	50
2.3.3. Bonyolultabb molekulák kémiai kötése. A promóció	53

2.3.4. A hibridizáció	55
2.3.5. A σ - és π -kötések	60
2.3.6. A koordinációs kötés. A kémiai kötés komplex vegyületekben	65
2.3.7. Lokalizált elektronhiányos három- és többcentrumos kötések	73
2.3.8. A telítetlen kötések kölcsönhatása. A konjugációs energia	74
2.3.9. A π -komplex kötés	76
2.3.10. Molekuladiagramok	77
2.4. A kémiai kötéstípusok közötti átmenetek. Az elektronegativitás	78
2.5. Az elektroneutralitás elve	80
2.6. A molekulák geometriája	81
3. Atom- és molekulahalmazok	84
3.1. A halmaz fogalma. A halmazok osztályozása	84
3.1.1. A gázállapot és törvényei	85
3.1.2. A folyadékok szerkezete. A víz	87
3.1.3. Szilárd halmazok. Kristályrács-rendszerek	90
3.1.3.1. Molekularácsos halmazok	92
3.1.3.2. Atomrácsos halmazok	93
3.1.3.3. A fémes halmazok szerkezete	94
3.1.3.4. Az ionrács	95
3.1.3.5. A polimorfia és az izomorfia	97
3.2. Halmazállapot-változások	97
3.2.1. A párolgás és a forrás	97
3.2.2. Kristályos testek olvadása és szublimálása	99
3.3. Keverék-halmazok. Oldatok	101
3.3.1. Vegyületek és keverékek	101
3.3.2. Az oldás	102
3.3.3. Az oldhatóság. Az oldhatósági görbék	103
3.3.4. Az oldatok koncentrációja	105
3.3.5. Az oldatok tulajdonságai	106
3.3.5.1. Diffúzió oldatokban	106
3.3.5.2. Az ozmózis és az ozmózisnyomás	107

3.3.5.3. A gőztenzió-csökkenés	108
3.3.5.4. A forráspont-emelkedés és a fagyáspontcsökkenés	109
3.3.6. Ideális és reális oldatok	110
3.3.7. Az elektrolitok oldatai	110

II. A KÉMIAI RENDSZER ÖSSZETEVŐINEK SAJÁTOSÁGAI

1. Az atom- és molekulatömeg és kísérleti meghatározásuk	112
2. Az atomok és ionok mérete, atommagtávolságok, atomrádiuszok, ionrádiuszok	114
3. A kötési energia, a képződéshő és a rácsenergia	115
4. Az elektronegativitás kiszámítása	116
5. A dipólusmomentum	117
6. A relatív parciális töltés	118
7. Mágneses sajátságok	119
8. A tulajdonságok periódusos jellege	121

III. A KÉMIAI RENDSZEREK ÉS ÁTALAKULÁSAIK OSZTÁLYOZÁSA. SZTÖCHIOMETRIA

1. A sztöchiometria alapelvei	123
2. Az oxidációfok	124
3. A vegyületek nevezéktana	126
4. A vegyületek rendszertana	129
4.1. Hidridek	130
4.2. Halogenidek	131
4.2.1. Egyszerű halogenidek	131
4.2.2. Összetett halogenidek	132
4.3. Oxidok	132
4.3.1. Egyszerű oxidok	133
4.3.1.1. Biner oxidok	133
4.3.1.2. Peroxidok és szuperoxidok	134
4.3.1.3. Oxohalogenidek	134
4.3.2. Összetett oxidok	135
4.3.2.1. Bázisok és hidroxidok	135
4.3.2.2. Oxosavak	136

4.3.2.3. Oxoanionok	138
4.3.2.4. Oxokationok	139
4.3.2.5. Kettős oxidok	139
4.4. Szulfidok	140
4.5. Nitridek és foszfidok	140
4.6. Karbidok, cianidok, karbonilok	141
4.7. Nem sztöchiometrikus vegyületek	141
5. A kémiai folyamatok szimbolizálása	142
6. A kémiai reakciók osztályozása	145
7. Az egyenértékűség (ekvivalencia) és az egyenértéktömeg	148

IV. A KÉMIAI RENDSZEREK KÖLCSÖNHATÁSA KÖRNYEZETÜKKEL

1. Termokémia	150
1.1. A reakcióhő	150
1.2. A termokémia törvényei	151
1.2.1. Lavoisier–Laplace törvénye	151
1.2.2. Hess törvénye	151
2. Elektrokémia	153
2.1. Az elektrokémiai folyamatok osztályozása	153
2.2. Az elektrolízis	154
2.3. A galvánelemek	155
3. Fotokémia	157

V. A KÉMIAI FOLYAMATOK SEBESSÉGE ÉS MECHANIZMUSA

1. A kémiai kinetika alapfogalmai	159
2. A kémiai folyamatok mechanizmusa	161

VI. KÉMIAI EGYENSÚLYOK

1. A tömeghatás törvénye	163
2. Homogén egyensúlyok	165
2.1. Gyenge elektrolitok disszociációs egyensúlyai	165
2.2. Sók és savak, valamint sók és bázisok oldatainak egyensúlyai	168

2.3. A sók hidrolízise	169
2.4. Tompító (kiegyenlítő, vagy puffer-) oldatok	171
2.5. Indikátorok	172
3. Heterogén egyensúlyok	173
4. A kémiai reakciók és reakcióképesség elméletének fejlődése	174
4.1. A savak és bázisok elméletei	174
4.2. A Lewis-féle sav-bázis reakciók	
Pearson-féle értelmezése	177
4.2.1. A savak és bázisok csoportosítása	
Pearson szerint	177
4.2.2. A kémiai reakciók értelmezése	
Pearson elmélete alapján	179

VII. AZ ELEMÉK ÉS VEGYÜLETEK LEÍRÁSA A SZERKEZET FÜGGVÉNYÉBEN

1. Alapelvek	182
2. Általános előállítási módszerek	183
3. Az elemek és vegyületek általános tulajdonságai	188
3.1. Az elemek és vegyületek	
általános fizikai tulajdonságai	188
3.2. Az elemek és vegyületek	
általános kémiai tulajdonságai	197
3.3. Az elemek biológiai tulajdonságai, jelentősége	
és körforgása a természetben	208
3.4. Az elemek és vegyületek gyakorlati felhasználásai	211

VIII. ALAPVETŐ LABORATÓRIUMI MŰVELETEK ÉS MÉRÉSEK

1. A laboratóriumi munkarend	219
1.1. Munkavédelmi rendszabályok	220
1.1.1. Védekezés mechanikai sérülések ellen	220
1.1.2. Védekezés a vegyszerek mérgező hatása ellen	220
1.1.3. Védekezés a tűz- és robbanásveszélyes	
anyagok ellen	221
1.1.4. Védekezés az elektromos áram káros hatása ellen	222

2. Laboratóriumi felszerelés	222
2.1. Az üveg- és porcelánedények tisztítása	225
3. Alapvető laboratóriumi műveletek	226
3.1. Tömegmérés	226
3.1.1. A mérlegek csoportosítása a méréshatár szerint	227
3.2. Térfogatmérés	229
3.2.1. Térfogatmérő eszközök	230
3.2.2. A térfogatmérésnél elkövethető hibák	231
3.3. Sűrűségmérés	232
3.4. Hőmérsékletmérés	234
3.4.1. A hőmérsékletmérésnél elkövethető hibák	235
3.5. Melegítés, bepárlás, szárítás	236
3.6. Oldás, aprítás, keverés, csapadék-leválasztás (kicsapás)	238
3.7. Szűrés, üleptetés (dekantálás)	245
3.8. Kristályosítás	249
3.9. Desztilláció, szublimálás	251
4. Heterogén diszperz rendszerek. Kolloidok	254
5. Reverzibilis (megfordítható) reakciók vizsgálata	256
6. Indikátorok, pH-mérés, tompító (puffer-) oldatok	258
7. Neutralizációs analízis (Sav-bázis titrálások)	265
8. A mérési eredmények kiértékelése és kifejezése. Hibaszámítás	269
1. Függelék – Az elemek rövid periódusos rendszere	273
2. Függelék – Az elemek hosszú periódusos rendszere	274
Szakirodalom	275

ELŐSZÓ

Ez a jegyzet elsősorban a mérnökkari hallgatók számára készült. Ennek megfelelően célja nem az elemek és vegyületek részletes leírása, hanem az alapfogalmak, az ok-okozati összefüggések, törvények kiemelése, illetve megfogalmazása, rendszerezési elvek bevezetése, ami lehetővé teszi ebben az igen gazdag tényanyagban a biztos eligazodást. A leszűrt törvényszerűségek tudományos előrelátást tesznek lehetővé, gyakran kiterjeszthetők az interdiszciplináris, sőt a látszólag távolabbi területekre is, és megkönnyíti azok sajátos jelenségeinek a mélyebb megismerését, a nyert ismeretek alkalmazását.

A jegyzet fő fejezetei tárgyalják a fizikai és a kémiai jelenségek sajátosságait, kapcsolatait és különbségeit, majd – a kémia alaptörvényei megfogalmazása után – az atom- és molekulaszervezet (kémiai kötés), illetve a halmazok kérdéseit. Így lehetőség nyílik a szerkezet-tulajdonságok összefüggéseinek a kihangsúlyozására. Központi helyet foglal el a kémiai rendszerek és átalakulásaik osztályozása, továbbá a kémiai rendszer és környezete közötti (termikus, elektromos és fény-) energiacserék, kölcsönhatások elemzése, az átalakulások kinetikájának és mechanizmusának a megismerése.

A leíró rész tömörítése és – ugyanakkor – könnyebb áttekinthetősége érdekében, összefoglalóan tárgyaltuk az elemek és a vegyületek általános előállítási módszereit, fizikai és kémiai tulajdonságaikat és felhasználásukat. A kémiai átalakulások lehetőségét számos esetben affinitásai értékeivel is alátámasztottuk.

A kémiai ismeretek elsajátítását lényegesen elősegíti a legfontosabb vegyi műveletek gyakorlati megismerése. Ennek szellemében külön fejezetben gyűjtöttük össze a laboratóriumi munka néhány alapvető összetevőjét (oldás, kicsapás, szűrés, szárítás, izzítás; tömeg-, térfogat-, sűrűségmérés; különböző koncentrációjú oldatok készítése; a savas-bázikus jelleg színindikátoros és műszeres – potenciometrikus – mérése; titrálások). Mivel több esetben a leírt laboratóriumi munka eredménye mennyiségileg is mérhető, annak helyes kifejezése érdekében a jegyzet tartalmazza a hibaszámítás néhány alapelemét is.

A jegyzetet rugalmas alapnak tekintjük a kémia alapelemeinek elsajátításához; a mindenkor i óraszám függvényében bővíthető, illetve szűkíthető.

BEVEZETÉS

A tudomány célja az anyagi világ *törvényszerűségeinek* megismerése és azok alkalmazása az emberi társadalom érdekében. Tudományon tehát ismereteink összefüggő rendszerét értjük. Rendezetlen és egymással össze nem függő ismeretek halmaza ugyanis nem felelhet meg a tudomány fő céljának, annak, hogy segítségével bizonyos folyamatokat, eseményeket – hacsak közelítőleg is – előre kiszámíthassunk és tudásunkat a gyakorlatban alkalmazzuk. A felismert törvények egyértelmű *definíciókban* jutnak kifejezésre.

Az egzakt természettudományok a *megfigyelések* és *kísérletek* során végzett *mérések* eredményeit matematikai eszközökkel dolgozzák fel.

Hiba volna azonban azt gondolni, hogy a tiszta empiria minden, és hogy a tudománynak nincs szüksége többé képzelőerőre, *feltevésekre, elméletekre, axiómákra*. Ellenkezőleg, ezek ma is nélkülözhetetlen elemei a tudomány fejlődésének, azonban a *tényanyagra* kell támaszkodniuk, és helyességüket a gyakorlatnak kell bebizonyítania. Jellemzően fejezi ki az elmélet és a gyakorlat kötelező egységét Boltzmann híres mondása: „Semmi sem gyakorlatibb, mint az elmélet.”

A természet gazdag változatosságának és sokféleségének megfelelően a természettudomány ágazatokra tagozódik. A tudomány fejlődésének kezdeti szakaszában a rendelkezésre álló tényanyagot egyetlen kutató is át tudta fogni és fel tudta dolgozni. Az ismeretek bővülésének bizonyos fokán azonban ez már nem volt lehetséges; a tudomány törzséből leszakadtak a *résztudományok*. Elsősorban két fő csoportot kell megkülönböztetni, éspedig az *élettelen anyaggal* és az *élő anyaggal* foglalkozó tudományt. Elsődleges az élettelen anyagot vizsgáló tudomány (fizika, kémia), mivel enélkül az élő anyag tudománya (biológia) nem fejlődhetett volna ki.

Minden tudományág az anyag meghatározott változásait, mozgását vizsgálja, az anyagi világ pedig állandó változásban, mozgásban van, csakis ily módon létezik. Minket – jelen esetben – az első csoport, s abból is a *kémia* érdekel. Ehhez viszont határt kell vonnunk a fizika és a kémia között. A határ azonban nem éles, mivel a két jelenségcsoport sok esetben egymásra tevődik, egymásba hatol. A *fizika* az anyag *általános* tulajdonságaival és ezek változásaival foglalkozik, úgyszólván tekintet nélkül a testek méreteire (az asztrofizikától az atomfizikáig). A kémiát

ugyanakkor az anyagok sajátosságainak a *fajlagossága*, ezek változásai és a különbségek okai érdeklik, tehát azokra a dimenziókra korlátozódik, amelyek a fajlagos tulajdonságokat meghatározzák. Ezek a kolloidális méretektől, a molekulákon keresztül, az elektronig terjednek. Ez – a makroszkópos világ szemléletéhez szokott ember számára – szűk (kb. 10^{-6} – 10^{-15} m) tartomány azonban igen változatos világot tartalmaz. Tehát, a *fizikai mozgásfajta* (*fizikai változás*) nem terjed ki az összes tulajdonságokra, és általában *folytonos*, ellentétben a *kémiai mozgásfajta*val (*kémiai változás*), amely szükségképpen *valamennyi* tulajdonság *ugrásszerű* megváltozásával jár. Pl. a víz desztillációja (elpárologatás, lecsapás) során fizikai változás történik, a cseppfolyós víz és a gőz tulajdonságai nem különböznek ugrásszerűen és mindenben. Más körülmények között, pl. magas hőmérsékleten (1500–2000 °C-on) ugrásszerű változások állnak be, új anyag (hidrogén és oxigén) keletkezik, amelynek egyetlen tulajdonsága sem egyezik a víz vagy a vízgőz megfelelő tulajdonságával. Ez kémiai változás (termikus bomlás). A kémiai változás (reakció) fő jellemzői az *azonosság* (a termék tulajdonságait a kiinduló anyagok tulajdonságai határozzák meg), a *diszkontinuitás* (a kiinduló anyagok és a végtermék tulajdonsága között) és az *invariancia* (a termék összetétele és tulajdonságai nem változnak a hőmérséklettel, nyomással és a kiinduló összetétellel). Az invariancia a reakció állandó *sztoichiometriai* viszonyában fejeződik ki. *Energetikai* szempontból, a kémia tárgykörébe azok a kölcsönhatások tartoznak, amelyek kb. 2–200 kcal/mol (1 kcal = 4,186 kJ) energiaváltozással járnak. Mindenfajta változás, amely jellemzői közül az említettek valamelyike hiányzik, fizikai változásnak tekinthető.

Miután elhatároltuk a kémiát a fizikától, szorítkozzunk a következőkben a kémiára. *A kémia tárgya*:

- (a) az anyagok összetételének (*miből* épülnek fel?),
- (b) szerkezetének (*hogyan* épülnek fel?)
- (c) és tulajdonságainak (*milyen?*)

a vizsgálata. A tulajdonságok egy része fizikai tulajdonság (s nagyrészt számszerűen, fizikai állandókkal fejezhető ki), más része kémiai tulajdonság, amely a kémiai átalakulások során nyilvánul meg. A kémia rendszeres tárgyalása során ezekre a kérdésekre adunk választ.

A kémia napjainkig hosszú, több korszakot (alkémia, jatrokémia, flogiszonkorszak, modern kémia) felölelő utat tett meg. A modern kémia alapjait Lomonoszov és Lavoisier rakta le. Lomonoszov (1748) fogalmazta meg először az anyagmegmaradás elvét a kémiai folyamatokban. Ezt a törvényt Lavoisier nagyszámú kísérlettel támasztotta alá, főképp az

égési jelenségek köréből. Mérései igen pontosak, a mennyiségi kémiai analízis alapjait vetették meg. Lavoisier munkássága lehetővé tette a *kémia alaptörvényeinek* a felfedezését, az ókori atomelmélet újraélesztését és a molekulafogalom bevezetését.

1. Az első törvény maga a *tömegmegmaradás elve*, amely szerint a reakcióba lépő anyagok tömegeinek összege egyenlő a termékek tömegeinek összegével. A törvény ma is érvényes, mindössze azt kell figyelembe venni, hogy – mint azt a relativitáselmélet tömeg–energia ekvivalencia elve is kifejezi – nagy energiaigényű átalakulások esetén az anyag mező megnyilvánulási formája is mérhető tömegvesztéshez, vagy nyereséghez vezet. Ennek értéke az $\Delta m = E/c^2$ összefüggésből számítható ki. Tehát a tömegmegmaradás törvénye egy időben vonatkozik mind a nyugalmi, mind a mozgási tömegre. Ez utóbbi értéke azonban a kémiai folyamatokban nem különbözik észrevehető módon a nyugalmi tömegtől. Pl. egy $E = 100$ kcal/mól hőeffektusú vegyfolyamat során $\Delta m = 4,6 \cdot 10^{-9}$ g tömegváltozás lép fel mólonként. Mivel a legjobb mérlegek is legfeljebb 10^{-6} g pontossággal mérnek, ez a változás nem észlelhető.

2. Az *állandó súlyviszonyok törvénye* (Proust, 1799): adott vegyületben, bárhonnan származzék is, vagy bárhogyan állítottuk is elő, az alkotóelemek tömegeinek viszonya szigorúan állandó és az illető vegyületre jellemző. Pl. a vízben (H_2O) $H:O = 1:8$, a sósavban (HCl) $H:Cl = 1:35,5$, a szén-monoxidban (CO) $C:O = 3:4$ stb.

3. A *sokszoros súlyviszonyok törvénye* (Dalton, 1808): ha két elem egymással többféle vegyületet alkot, akkor az egyik elem azon mennyiségei, amelyek a másik elem meghatározott mennyiségével vegyülnek, úgy viszonyulnak egymáshoz, mint a kis egész számok. Pl. a nitrogén-oxidokban az adott tömegű nitrogénnel vegyülő oxigénmennyiségek tömegeinek a viszonya $1:2:3:4:5$ (azaz N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5), a klór-oxidokban $1:4:6:7$ (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7), a szén-oxidokban $1:2$ (CO , CO_2), a mangán-oxidokban $2:3:4:7$ (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7) stb.

4. A *vegyülő gázok térfogati törvénye* (Gay-Lussac, 1808): gázreakciókban az egymásra ható és a keletkező gázok térfogatai, állandó hőmérsékleten és nyomáson, úgy aránylanak egymáshoz, mint a kis egész számok. Pl. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ reakció esetén az arány $1:1:2$, a $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ reakcióban $2:1:2$ stb.

A vegyülés súlyviszony- és térfogati törvényei szolgáltatták a tapasztalati alapot az atom- és molekulaelmélet első tudományos körvonalazásához. Ezt Dalton végezte el, aki szerint az *atomok* az elemek legkisebb, tömegükben oszthatatlan részei. Az összetett testek, Dalton

szerint, az elemek atomjainak összekapcsolódásából keletkezett és a vegyületre jellemző legkisebb részek, amelyeket később *molekuláknak* neveztek el. Ugyanannak a vegyületnek a molekulái egymással mindenben megegyeznek (az atomok minőségében, számában és elrendeződésében). Dalton elmélete sikeresen magyarázta a súlyviszonytörvényeket, de éppen azért, mert csak a résztvevő elemek tömegeinek az arányát adta meg, nem fejezhette ki a molekula összetételét, sem pedig a molekula tömegét. Pl. a vízben $H:O = 1:8$, ami viszont megfelelhetne H_2O , H_4O_2 stb. összetételeknek.

A nehézséget *Avogadro* oldotta meg híres *tételével* (1811): azonos állapotú, egyenlő térfogatú gázokban a molekulák száma egyenlő. Első ízben tekinti a kémiában a legkisebb önálló egységnek a molekulát. A térfogati törvény magyarázatával kapcsolatos ellentmondásokat egycsapásra megszünteti oly módon, hogy a gázmolekulákat kétatomosoknak tekinti.

Az Avogadro-tétel fontos következménye, hogy lehetővé teszi a különféle molekulák relatív tömegeinek a meghatározását. Valamelyik molekula tömegét egységnek tekintve (akkoriban az oxigénmolekula tömegének az $1/32$ -ed részét), megadható az összes többi molekula viszonylagos tömege. Ezt grammban kifejezve a gramm-molekulatömeghez (móltömeg, mól, M) jutunk. Ma relatív tömegegységként a $^{12}_6C$ izotóp atomtömegének a $1/12$ -ed részét fogadjuk el és a viszonyszámot kg-ban fejezzük ki (kmól). $1 \text{ ate} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

A mólnyi mennyiségű anyag térfogata a *móltérfogat*. Avogadro törvényéből következik, hogy minden gáz móltérfogata, azonos állapotban, egyenlő, az anyagi minőségtől függetlenül ($V_M = 22,4129$ liter).

A XIX. sz. második felében különböző módszerekkel megmérték az 1 mólban foglalt molekulák számát, amelyek eredményeképpen az $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ molekula/mól) eredményhez jutottak. Ez az *Avogadro-szám*. Az Avogadro-szám segítségével meghatározhatjuk egyetlen molekula abszolút tömegét: $m = M/N$. Pl. $m_{H_2} = 3,34 \cdot 10^{-24} \text{ g}$.

Az utóbbi évtizedekben valóra vált az atomok és molekulák közvetlen, elektronmikroszkópos megfigyelése is. Ez a Dalton-féle atom- és molekula-hipotézis meggyőző igazolása.

I. AZ ANYAG SZERKEZETE

1. Az atom

1.1. Az atomelmélet fejlődése

Az anyag elemi egységeinek kutatása, Démokritosztól számítva, már a harmadik évezrede folyik, továbbfejlesztésre alkalmas elmélet azonban csak mintegy másfél évszázaddal ezelőtt alakult ki. A Dalton-féle atomelmélet szerint az anyag legkisebb része az *atom*. Az elemek *azonos* atomokból épülnek fel, a *vegyületek* különböző elemek atomjaiból állnak. Dalton a különböző atomokat tévesen az anyag legkisebb, oszthatatlan részecskéinek tartotta. Mégis, elméletének vitathatatlan érdeme, hogy az elem és a vegyület fogalmát ma is elfogadható módon definiálta. Megnyitotta az utat az atomsúly és molekulasúly (helyesen: -tömeg) fogalmának kifejlődéséhez, megteremtve ezzel a sztöchiometria, a kinetikus gázelmélet, a termodinamika, valamint a részletes kémia alapjait.

A XIX. sz. végén felismert egyes sugárzásjelenségek (pl. a katódsugárzás, a fényelektromos hatás, a természetes radioaktivitás) arra utaltak, hogy bizonyos körülmények közt az anyagból az atomnál kisebb részecskék, *elektronok* válnak szabaddá. Eszerint az atomnak még „elemibb” részecskékből felépített, összetett egységnek kell lennie. Az elektron negatív töltésű részecske, abszolút töltése az eddig észlelt legkisebb töltés (*elemi töltés*), amelynek értékét Millikan mérte meg: $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Megfelelő berendezéssel a *fajlagos töltése* (e/m_e) is megmérhető. E két adat ismeretében kiszámítható az elektron *tömege* és „atomsúlya”. Az elektron kb. 2000-szer könnyebb a hidrogén atomtömegénél (pontosabban 1836-szor), tehát „atomsúlya” kb. $1/2000 = 0,0005$.

Mivel az atomok elektromosan semleges részecskék, következik, hogy az elektronok számával megegyező töltésű, de ellenkező jelű (tehát pozitív) részecskéket is kell tartalmazniuk. Lénárd, majd Rutherford (1911) α -sugaraknak fémfóliákon való áthaladása során észlelt szóródásából kísérletileg is megállapította, hogy az atom pozitív töltésű *atommagból* és negatív töltésű *elektronokból* álló összetett részecske. A kétféle töltés algebrai összege nulla. Gyakorlatilag az atom egész tömege a magban összpontosul, ennek ellenére az atommag *sugara* 5 nagyságrenddel kisebb, mint az atom sugara (10^{-15} m , illetve 10^{-10} m). Az atommag pozitív töltéseinek száma a

rendszer (Z). Ez az érték az elemek röntgenszínképéből – Moseley törvénye alapján – pontosan meghatározható.

A *Rutherford-féle atommodell* szerint a mag körül a magtöltéssel azonos számú elektron kering. Az elektronokra ható centrifugális erő egyensúlyban van az elektrosztatikus vonzóerővel. Ez az atommodell azonban nincs összhangban a klasszikus elektrodinamika törvényeivel. Ezek szerint ugyanis a keringő – tehát gyorsuló mozgást végző – elektron állandóan energiát sugároz ki (elektromágneses térhullámok energiája formájában), az energiaveszteség következtében a körpálya sugarának állandóan csökkennie kellene, míg végül az elektron a magba hullana. A Rutherford-féle atommodell ellentmondásossága arra utal, hogy a mikrorészecskék fizikai leírására a klasszikus fizika törvényei nem alkalmazhatók.

1.1.1. A Bohr-féle atommodell

Az atom szerkezetéről kialakított további elképzelések kifejlődésére nagy hatással volt a *Planck-féle kvantumelmélet* (1900) és az *Einstein-féle ekvivalenciaelv*, illetve a *fotonelmélet* (1905) kidolgozása.

A Planck-féle kvantumelmélet szerint az anyagi rendszerek által elnyelt vagy kisugárzott energia $h\nu$ nagyságú adagokban (*energiakvantumokban*) történik. $[h] = \text{energia} \times \text{idő} = \text{hatás}$ ($h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{Js}$).

Az Einstein-féle ekvivalenciaelv szorosan kapcsolódik a kvantumelmülethez. Ennek értelmében a korpuzszkuláris rendszer és a ν rezgésszámú elektromágneses sugárzás (foton) kölcsönhatásakor fellépő tömeg- és energiakicserélődés során a rendszer ΔE energiaváltozása a rezgésszámtól függ:

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{I.1})$$

Bohr (1913) a Rutherford-féle atommodell ellentmondásait *két posztulátum* bevezetésével oldotta fel:

(1) *A stacionárius pályák kvantumelve*: Az elektron csak meghatározott energiával, diszkrét pályákon keringhet a mag körül. A keringés során – a klasszikus elektrodinamika törvényeivel ellentétben – sugárzásos energiaveszteség nem történik.

(2) *A frekvenciaelv*: Az elektron az egyik meghatározott energiájú pályáról a másikra való átmenetkor energiáját ugrásszerűen megváltoztatja. Ha az elektronnal kívülről energiát közlünk, egy belsőbb pályáról külsőbb pályára kerül; energialeadáskor külsőbb pályáról belsőbb pályá-

ra esik vissza, miközben az energiakülönbségnek megfelelő frekvenciájú elektromágneses sugárzás jön létre. Az atom által kisugárzott vagy elnyelt elektromágneses sugárzás és az elektron energiaváltozása között a következő összefüggés áll fenn:

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu, \quad (\text{I.2})$$

amelyben E_n és E_m az elektron energiája két lehetséges pályán $E_n > E_m$. Fénykibocsátás (emisszió) esetén E_n a kiinduló- és E_m a végállapot energiáját jelöli, míg a fényelnyelés (abszorpció) leírására a jelöléseket felcseréljük. A két állapot közti ΔE energiakülönbség egyetlen foton energiájának felel meg. A kibocsátott vagy elnyelt sugárzás ν frekvenciája nem lehet tetszés szerinti, hanem csak a ΔE -nek megfelelő meghatározott érték. Érthető tehát, hogy az atomok színeképe diszkrét, vonalas szerkezetű. Az atomok kvantumszerű energiafelvételét Franck és Hertz kísérletileg igazolta (1913).

(3) Az első posztulátum kiegészítő feltétele (*kvantálási szabály*) kimondja, hogy az r sugarú körpályán keringő elektron impulzuszórája (hatásszorzata) egy teljes periódus alatt a hatáskvantumnak csak egész számú többszöröse lehet:

$$m_e v r \cdot 2\pi = n h, \quad n = 1, 2, \dots, n \quad (\text{I.3})$$

$$\text{ahonnan} \quad m_e v r = n h / 2\pi = n \hbar \quad (\text{I.4})$$

A felsorolt posztulátumok alapján elvégezhető a *hidrogénatom* fizikai leírása. Ennek érdekében rendre kiszámítjuk a kvantált r_n , v_n , illetve p_n , E_n , ν és λ^{-1} mennyiségeket.

Az 1. posztulátum szerint az elektron állapota stacionárius, a ráható centrifugális erő egyensúlyban van az elektrosztatikus vonzóerővel:

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \quad (\text{I.5})$$

Az elektron összenergiája:

$$E = E_p + E_k \quad (\text{I.6})$$

$$\text{Azaz} \quad E = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{1}{2} m_e v^2 \quad (\text{I.7})$$

Az (I.5) egyenlet felhasználásával nyerjük:

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{2} E_p \quad (\text{I.8})$$

Az (I.4) és (I.5) összefüggésekből az n pálya sugara egyszerűen kiszámítható:

$$r_n = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{m_e \pi e^2} \quad (\text{I.9})$$

Az első pálya sugara ($n = 1$):

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{m_e \pi e^2} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ \AA} = 0,529 \text{ \AA} \quad (\text{I.10})$$

Ez az ún. *Bohr-féle sugár* (r_B). A többi pályák sugara az

$$r_n = n^2 r_1 \quad (\text{I.11})$$

összefüggésből számítható.

Az n pályán keringő elektron v_n sebessége az (I.4) alapján:

$$v_n = n \frac{h}{2\pi m_e r_n} = \frac{1}{n} \frac{e^2}{2h\epsilon_0} \quad (\text{I.12})$$

Az első pályán mozgó elektron sebessége:

$$v_n = \frac{e^2}{2h\epsilon_0} = 2,18 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1} = 2,18 \cdot 10^3 \text{ kms}^{-1} \quad (\text{I.13})$$

Általában:

$$v_n = \frac{1}{n} v_1 \quad (\text{I.14})$$

Mivel az impulzus $p = m_e v$, következik, hogy

$$p_n = \frac{1}{n} \frac{m_e e^2}{2h\epsilon_0} \quad (\text{I.15})$$

A keringő elektron szögsebessége a következőképpen számítható ki:

$$\omega_n = \frac{v_n}{r_n} = \frac{1}{n^3} \frac{m_e \pi e^4}{2h^3 \epsilon_0^2} \quad (\text{I.16})$$

Az elektron összenergiája:

$$E_n = -\frac{e^2}{8 \pi \varepsilon_0} \frac{1}{r_n} = -\frac{1}{n^2} \frac{m_e e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^2} \quad (\text{I.17})$$

Az első pálya energiája:

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8 h^2 \varepsilon_0^2} = -13,60 \text{ eV} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{I.18})$$

Általában:

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad (\text{I.19})$$

Az n szorzótényezőt *kvantumszámnak* nevezzük; értéke csak pozitív egész szám lehet ($n = 1, 2, 3, \dots, n$).

A kibocsátott vagy elnyelt sugárzás rezgésszáma a 2. posztulátum alapján számítható ki:

$$\nu = \frac{E_n - E_m}{h} = \frac{E_1}{h} \left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right] = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \varepsilon_0^2} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (\text{I.20})$$

A megfelelő hullámszám pedig:

$$\lambda^{-1} = \frac{\nu}{c} = \frac{m_e e^4}{8 h^3 \varepsilon_0^2 c} \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (\text{I.21})$$

A hidrogénatom színeképét már a múlt században Balmernek, majd általánosabban Rydbergnek, a következő empirikus összefüggéssel sikerült megadnia:

$$\lambda^{-1} = R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (\text{I.22})$$

Az m és n pozitív egész számok; $m > n$, ahol $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. Az m értékétől függően a hidrogénatom színeképének különböző tartományait (szérieszek) nyerjük:

$m = 1$: Lyman-sorozat (ultraibolya tartomány)

$m = 2$: Balmer-sorozat (látható tartomány)

$m = 3$: Paschen-sorozat (közeli infravörös tartomány)

$m = 4$: Brackett-sorozat (közép infravörös tartomány)

$m = 6$: Pfund-sorozat (távoli infravörös tartomány)

$m = 7$: Humphreys-sorozat (távoli infravörös tartomány)

Az R_H együttható az ún. Rydberg-állandó. Az (I.21) és (I.22) képletek összehasonlításából következik, hogy

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8h^3 \varepsilon_0^2 c} = 1,097373 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

A számított és a tapasztalati értékek igen jó egyezése a Bohr-féle atommodell helyességét bizonyítja a hidrogénatom esetében.

A többelektronos atomok színekpvonalainak hullámszámai a Balmer-képlethez hasonló összefüggéssel számíthatók ki, figyelembe véve, hogy a Z magtöltést a vegyértékelektronoktól a közbeeső elektronhéjak árnyékolják, tehát kisebb erővel hat, mint az számértékéből közvetlenül következne. Így a hidrogénatomra vonatkoztatott Rydberg-állandó a következőképpen adható meg:

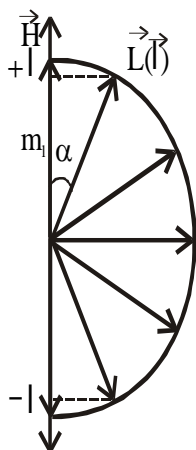
$$R = (Z-a)^2 R_H \quad (\text{I.23})$$

Az a az ún. árnyékolási tényező, a $(Z - a)$ különbség pedig az effektív magtöltés (Z_{eff}). Az a értéke függ az árnyékoló elektronhéjak és pályák, valamint a bennük foglalt elektronok számától. Feltételezve, hogy az elektron kiinduló- és végállapotában az árnyékolás kb. azonos mértékű ($a_m \approx a_n = a$), a hullámszám kifejezése a következő:

$$\lambda^{-1} = (Z - a)^2 R_H \left[\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right] \quad (\text{I.24})$$

1.1.2. A Bohr-féle atommodell továbbfejlesztése: a kvantumszámok kialakulása. Az elektronburok

A hidrogénatomot nagy pontossággal leíró Bohr-féle atommodellt már a héliumatomra sem sikerült kielégítően alkalmazni. Ezenkívül a nagyobb rendszámú elemeknél nagy felbontóképességű spektroszkóppal több színekpvonalat észleltek, mint amennyi az n kvantumszámok egyszerű kombinációjából várható. A további vizsgálatok azt mutatták, hogy a színekpvonalak mágneses térben (Zeeman-effektus), vagy elektromos erőter hatására (Stark-effektus) ismét több vonalra hasadnak fel. Az említett kísérleti tények szerint az elektronhájban levő elektronnak többféle állapota lehetséges, mint amennyi az n kvantumszám alapján adódna. A színekpvonalak észlelt változásainak magyarázatára az elektronháj elektronállapo-



1. ábra. Az elektron pályájának orientációja külső mágneses térben

tait négyféle kvantumszámmal: a fő-, mellék-, mágneses és spinkvantumszámmal definiálták. Ezek segítségével magyarázni lehetett az atomok színképét. Egzakt fizikai értelmezésüket komoly erőfeszítések után sem sikerült megadni. Ilyen próbálkozások történtek Sommerfeld részéről (1915), aki – felhasználva az égi mechanika és a relativitáselmélet eredményeit – a Bohr-féle körpályákon kívül elliptikus elektronpályákat is lehetségesnek tartott, s az elektron állapotát két kvantumszámmal jellemezte. Ezek: az n *főkvantumszám* (az ellipszis nagytengelyét, tehát a pálya energiáját határozza meg) és az n_ϕ *azimutális kvantumszám* (az ellipszis kistengelyét, az elektron impulzusmomentumát határozza meg). A két kvantumszám viszonya az ellipszis excentricitását adja. Értékeik: $n = 1, 2, 3, \dots, n$; $n_\phi = 1, 2, 3, \dots, n$. Mivel az impulzusmomentum zérus értéket is felvehet, következik, hogy a megfelelő kvantumszám zérus értékkel is kell hogy szerepeljen, tehát az n_ϕ helyett bevezették az $\ell = n_\phi - 1$ *mellékkvantumszámot*. Ezekhez még két kvantumszámot csatoltak, s így módon lehetővé vált, ha csak formálisan is, az elektron lehetséges állapotainak a leírása.

A *főkvantumszám* (n) 1, 2, 3, ..., n pozitív, egész értékeket vehet fel. A nekik megfelelő elektronhéjakat K, L, M, N, O, P, Q betűkkel jelöljük. A legkisebb energianívót a K jelenti, az elektron itt tartózkodik a legközelebb a maghoz.

A *mellékkvantumszám* (ℓ) a 0, 1, 2, ..., $(n - 1)$ tartományban bármely egész szám lehet. A megfelelő elektronállapotokat az *s, p, d, f, g, h* betűkkel jelöljük. A mellékkvantumszám tehát a főkvantumszámtól

függ. Ha $n = 1$ (K), az ℓ csak zérus (s) lehet; ha $n = 2$ (L), az ℓ már két-féle értéket vehet fel: 0 (s) és 1 (p). Adott főkvantumszám esetén az s energiaszint a legalacsonyabb és a p, d, f sorrendben növekszik.

A *mágneses kvantumszám* (m_ℓ). Az eddigiek alapján az elektron ellipszis pályája síkban van, melynek térbeli irányítottága tetszőleges. Külső mágneses térben azonban a keringő elektron – mint elemi mágnes – pályasíkja energetikailag csak jól meghatározott, kvantált helyzeteket vehet fel a mágneses térerővektorhoz (\vec{H}) viszonyítva (1. ábra). Mint említettük:

$$\vec{L} = \vec{p} \times \vec{r} = \vec{\ell} \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I.25})$$

Az \vec{L} meghatározza az elektronpálya síkját, tehát csak jól meghatározott szögekben (α) helyezkedhet el a \vec{H} -hoz viszonyítva, éspedig úgy, hogy az \vec{L} vetülete a \vec{H} -ra a $\frac{h}{2\pi}$ egészszámú többszöröse legyen:

$$L \cos \alpha = m_\ell \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I.26})$$

Az (I.25) és (I.26) alapján látható, hogy:

$$\begin{aligned} \ell \cos \alpha &= m_\ell, \\ \text{illetve} \quad \cos \alpha &= m_\ell / \ell. \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

Mivel: $-1 \leq \cos \alpha \leq +1$, következik, hogy $-1 \leq m_\ell / \ell \leq +1$, azaz $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$. Látható, hogy adott ℓ -hez összesen $2\ell + 1$ különböző m_ℓ egész számú érték tartozik.

A *spinkvantumszám* (s, m_s). Még három különböző kvantumszám sem bizonyult elegendőnek arra, hogy a színképek finom szerkezetét (multiplicitását) leírja. Ezért 1925-ben Uhlenbeck és Goudsmit egy negyedik kvantumszámot vezetett be. Ehhez feltételezték, hogy az elektron a saját tengelye körül is forog és ennek a mozgásnak is van számításba jövő forgási impulzusa. Itt csak két eset lehetséges: jobbra vagy balra történő forgása, illetve az impulzusmomentum-vektor irányítása megegyezik vagy ellentétes a \vec{H} térerő irányításával. A megfelelő kvantumszám (s) két vetülete közötti különbség egységnyi kell legyen, abszolút értékeik pedig egymással egyenlők kell legyenek. Ennek a feltételnek az $s = \frac{1}{2} (m_s = \pm s = \pm \frac{1}{2})$ érték tesz eleget.

A négy kvantumszám kombinációi megadják a lehetséges elektronkonfigurációkat. Pl. az első négy főkvantumszám esetén:

1. táblázat. A kvantumszámok és az elektronkonfigurációk

n	l	m_l	m_s	összesen: alhéj/héj	
1(K)	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	$2 = 2 \cdot 1^2$
	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	
2(L)	1 (p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	$8 = 2 \cdot 2^2$
	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	
3(M)	1 (p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	$18 = 2 \cdot 3^2$
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10	
	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	
4(N)	1 (p)	-1, 0, +1	$\pm 1/2$	6	
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm 1/2$	10	$32 = 2 \cdot 4^2$
	3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	$\pm 1/2$	14	
	0 (s)	0	$\pm 1/2$	2	

Általában, adott n főkvantumszámú héjon lehetséges elektronok maximális száma a következőképpen számítható ki:

$$z_n = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2 \{1+3+5+\dots+[2(n-1)+1]\} = 2n \frac{1+(2n-1)}{2} = 2n^2 \quad (\text{I.28})$$

Ebből az n^2 az elektronpálya-konfigurációk száma.

A részletes elektronkonfigurációt a főkvantumszámmal, a mellékkvantumszámmal és az adott pályán elhelyezkedő elektronok számával adhatjuk meg. Az n és az ℓ az elektronok energiaszintjét jelöli. Pl. a $_{10}\text{Ne}$ elektronkonfigurációja: $1s^2 2s^2 2p^6$; a $_{11}\text{Na}$ elektronkonfigurációja: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, vagy $[\text{Ne}] 3s^1$ stb. Az elektronoknak az atommag körüli elhelyezkedése – a négy kvantumszámmal megszabott állapotok mellett – a *Pauli-féle tilalmi elv* és az *energiaminimumra való törekvés* figyelembevételével írható le.

A *Pauli-féle tilalmi elv* (1925) kimondja, hogy az atom elektronburkában nem lehetséges két olyan elektron, amelynek mind a négy kvantumszáma megegyezik. Más szóval: adott állapotban, amelyet négy kvantumszám határoz meg, csak egyetlen elektron lehet.

Az *energiaminimumra való törekvés* abban nyilvánul meg, hogy az elektronok mindig a rendelkezésre álló legkisebb energiájú szabad szintet foglalják el. Figyelembe kell azonban venni, hogy az energiaszintet a főkvantumszám egymagában nem határozza meg minden esetben (csak a hidrogénatomnál), hanem csak a mellékkvantumszámmal együtt. Pl. a 3d nívó energiában gazdagabb, mint a 4s. A feltöltődés sorrendjét Klecskovszkij ún. $(n+\ell)$ -szabálya adja meg: az energiaszintek növekvő sorrendje azonos az $(n+\ell)$ összeg növekvő sorrendjével. Csak azonos $(n+\ell)$ értékek esetében ér-

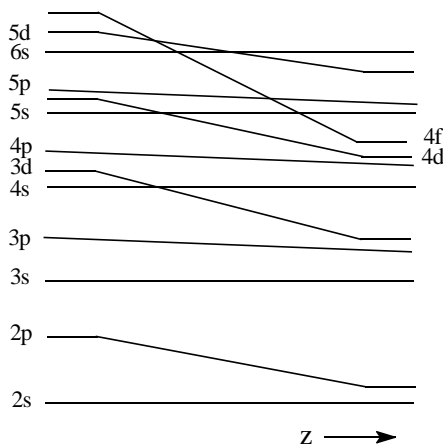
vényesül az a hidrogénatomra vonatkozó megállapítás, hogy a kisebb n értékű állapot egyben alacsonyabb energiájú is. Tehát, ez a sorrend:

héj	1s	2s 2p	3s 3p	4s 3d 4p	5s 4d 5p	6s 4f 5d 6p	7s 5f 6d 7p
$n+l$	1	2 3	3 4	4 5 5	5 6 6	6 7 7 7	7 8 8 8
P	I	II	III	IV	V	VI	VII
z_n	2	8	8	18	18	32	32

Az azonos energiaszintű állapotokat *degeneráltaknak* nevezzük.

Látható, hogy az elektronszerkezet feltöltődése *periódusos*. Új főkvantumszámú héj (ún. periódus, P) kialakulása akkor kezdődik meg, ha a megelőző héj már kialakította az s^2p^6 elektronszerkezetet (*nemesgáz-konfiguráció*). Nem szükséges tehát, hogy a kisebb főkvantumszámú d és f alhéjak telítődjenek. Az első periódusban 2, a másodikban és a harmadikban 8–8, a negyedikben és az ötödikben 18–18, a hatodikban és a hetedikben 32–32 új elektron épülhet be az elektronszerkezetbe.

Az egyes szintek energiáját természetesen a magtöltés is meghatározza. Ennek következtében az említett belépési anomália a nagyobb rendszámú atomokban megszűnik, az energianívók sorrendje megegyezik a főkvantumszámok növekvő sorrendjével; azonos főkvantumszámok mellett a kisebb mellékvantumszámú állapotokhoz tartozik az alacsonyabb energiaszint (2. ábra).



2. ábra. Az energiaszintek eltolódása a rendszám növekedésével

Eltérést észleltek a Klecskovszkij-szabálytól egyes többelektronos alhéjak félig és teljes feltöltődése közelében. Pl. a króm esetében $[\text{Ar}]4s^23d^4$ helyett kísérletileg a félig feltöltött d alhéjú $[\text{Ar}]4s^13d^5$ konfi-

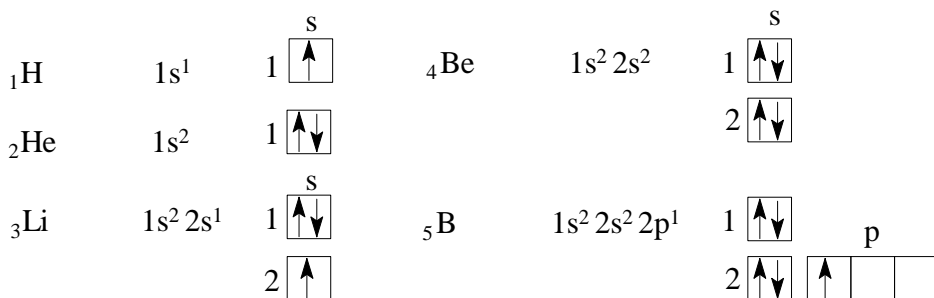
guráció bizonyult stabilabbnak. A Cu, Ag, Au alapállapotában a várt $ns^2(n-1)d^9$ konfigurációk helyett az $ns^1(n-1)d^{10}$ konfigurációkat figyelték meg, amelyekben a d-alhéjak teljesen feltöltődtek az ns rovására. Következik tehát, hogy a d^5 és a d^{10} konfigurációk stabilabbak a többi d-elektroneloszlásoknál és a lehetőségektől függően ezek alakulnak ki.

Anomália lép fel az f-alhéjak kiépülésében is: a $6s^2$ és a $7s^2$ szintek után nem az $(n-2)f$ nívó kiépülése kezdődik meg, hanem előbb az $(n-1)d$ nívóé egy-egy elektronnal ($_{57}\text{La}$, illetve $_{89}\text{Ac}$), ezután folytatódik az $(n-2)f$ szintek betöltése 14–14 elektronnal, majd a már megkezdett $(n-1)d$ alhéjak egészülnek ki. (A VII. periódus csonka.)

Végeredményben, az egyes elektronok energiája mind az atommag töltésétől, mind pedig a héjban levő többi elektronok állapotától függ. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy két, azonos kvantumszámmal jellemzett elektron közül (pl. $1s$) az foglal el alacsonyabb energiaszintet, amelyik nagyobb rendszámú atomhoz tartozik.

A színképek tanúsága szerint, adott ℓ érték esetén az elektronok úgy oszlanak el, hogy minél nagyobb legyen a párhuzamos spinű pár nélküli elektronok száma és – ennek folytán – minél nagyobb legyen az eredő spinmomentum is (*a maximális multiplicitás elve*). Ez a *Hund-szabály* (1928), amely hozzáadódik a Pauli-elv és az energiaminimum teljesülésének követelményeihez. Ez csak úgy valósulhat meg, ha a különböző m_ℓ -állapotokat a megegyező (párhuzamos) spinű elektronok először egyesével foglalják el. Az ellentétes spinű elektronok közötti „párképzés” csak a rendelkezésre álló valamennyi degenerált állapot részleges betöltése után indul meg.

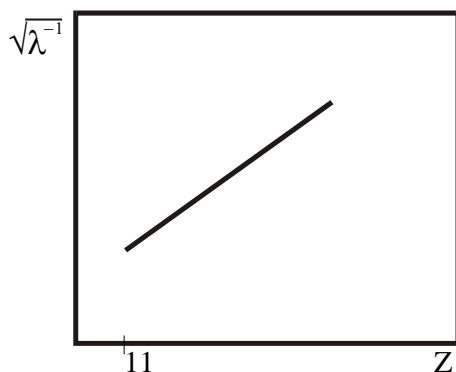
Az atomok elektronjainak kvantumállapota szemléletesen tüntethető fel, ha az adott m_ℓ értékeknek megfelelő állapotokat négyzetekkel (körökkel stb.) ábrázoljuk. A Pauli-elv értelmében minden ilyen négyzetben legfeljebb két (ellentétes spinű) elektron foglal helyet. Az elektronokat (spinüknek megfelelően) nyíllal jelöljük. Pl.:



Külső hatásokra (gerjesztés, mágneses erőter stb.) általában csak a külső, le nem zárt héjban levő elektronok állapota változik meg, ezek közül is a párosítatlan elektronoké (*vegyértékelektronok*). Az atommag és a belső lezárt elektronhéjak együttesen alkotják az *atomtörzset*.

1.1.3. Moseley törvénye. A magtöltés (rendszám) meghatározása

Ha elég nagy energiájú katódsugarak érnek szilárd anyagot, akkor röntgensugárzás lép fel. A röntgensugárzás részben az elektronok lefékezéséből származik és folytonos színeképet ad, részben pedig az antikatódra jellemző vonalas színeképet hoz létre. A vonalak a rendszám növekedésével a rövidebb hullámhosszak felé tolódnak el, ami arra utal, hogy a röntgenszíneképek az atommag közvetlen hatása alatt álló elektronoktól származnak, vagyis az elektronburok belsejéből erednek, s nem a periodikusan ismétlődő szerkezetet mutató külső elektronhéjból. Evvel összhangban van az a tény is, hogy a legkisebb rendszámú elemeknek nincs röntgensugárzásuk: ez a jelenség csak a 11. rendszámú nátriumtól kezdve lép fel. Keletkezésének mechanizmusa a következő: a katódsugár nagy sebességű elektronjai nemcsak felületi ionizációt okoznak, hanem behatolnak a belső rétegekbe is, és innen taszítanak ki elektronokat (belső ionizáció). Mivel a Pauli-féle elv értelmében a belső héjak teljeseek, a kilökött elektronok kénytelenek az atom felületére távozni, vagy az atomot teljesen elhagyni. A belső héjban így támadt hiány valamelyik külsőbb héjból csakhamar pótlódik, s a két héj energiakülönbsége röntgensugárzás alakjában hagyja el az atomot. Ha a belső ionizáció során az $n = 1$ (K) héjból lököddött ki elektron, akkor a K-héj üres helyére az



3. ábra. A hullámszám és a rendszám összefüggése

$n = 2$ (L), $n = 3$ (M) stb. héjról ugrik be elektron. Így keletkeznek a *K-sorozat* vonalai (K_α , K_β stb.). A színek az (I.24) összefüggés alapján írható le. Pl. a különböző elemek K_α vonalai esetén ($a = 1$, $n = 1$, $m = 2$):

$$\lambda^{-1} = (Z - 1)^2 R_H \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right] \quad (\text{I.29})$$

Látható, hogy a K-vonalak hullámszámának a négyzetgyöke lineárisan változik az elem rendszámával (*Moseley törvénye*, 1913).

A Moseley-törvény fontossága abban áll, hogy lehetővé teszi a rendszám egyértelmű meghatározását a röntgenspektrumokból.

A vonalas röntgenszínek csak emisszióban jelennek meg; vonalas abszorpciós röntgenszínkép nincs, csak folytonos. Ez a belső elektronhéjak zártságának, azaz a Pauli-elv helyességének a bizonyítéka.

1.2. Az elemek periódusos rendszere

1.2.1. A periódusos törvény. A periódusos rendszer különböző alakjai

Az elemeknek a környezetükkel való kölcsönhatását, nevezetesen a kémiai sajátságait elsősorban a külső elektronhéjukon lévő elektronok száma és állapota szabja meg. Megvizsgálva az atomok elektronkonfigurációit megállapíthatjuk, hogy pl. a kémiailag teljesen hasonló nemesgázok külső elektronhéján (a hélium kivételével) s^2p^6 elektronkonfiguráció alakul ki, a halogének külső elektronkonfigurációja s^2p^5 , az alkálifémeké s^1 , az alkáliföldfémeké pedig s^2 . A kémiai tulajdonságok az elektronhéjszerkezettel vannak kapcsolatban, tehát a rendszám függvényében *periódikusan* változnak.

Az atomtömeg közel azonos sorrendben változik a rendszámmal, ezért a *periódusos törvény* felismerőinek, Mengyelejevnek és – kb. egy időben vele – Lothar Meyernek, jóval az elektronhéjszerkezet tisztázása előtt sikerült az elemeket, a növekvő atomtömeg függvényében, úgy rendszerezni, hogy periódusos rendszerük (1869) az újonnan felismert elemek atomjainak a besorolása után ma is megfelelő csoportosítás. A periódusos törvény alapján Mengyelejev „megjósolta” több, akkor még ismeretlen elem felfedezését és tulajdonságait (Ga, Sc, Ge, Re, Tc). Három inverziót hajtott végre (Ar – K, Co – Ni, Te – I), a növekvő tömeg szerinti sorrendet felcserélve. Ma ez a sorrend, a növekvő Z rendszám függvényében, teljesen indokolt.

Ma a periódusos rendszert több alakban ábrázolják. Kezdetről fogva két különböző formája terjedt el, rövid, illetve hosszú szakaszokkal. Ennek oka az, hogy – mint azt láttuk – a periódusok valóban nem egyforma hosszúak. Mind Lothar Meyer, mind Mengyelejev első táblázata hosszú periódusokat tartalmazott, minthogy valóban ez a szabatosabb és tökéletesebb forma. Tekintettel azonban az ilyen táblázatok kevésbé kényelmes és tömör voltára, bevezették a rövid periódusú táblázatokat is.

Kezdjük tehát a „rövid” periódusos rendszerrel. A vízszintes vonalakkal elválasztott elemek alkotnak egy periódust. A periódusokba tartozó elemek száma és minősége megegyezik az atomok elektronhéjszerkezete szerint kialakult megfelelő periódusokéval. A függőleges vonalak 8 oszlopra osztják a rendszert (1. függelék). Az oszlopok bal oldalán álló egymás alatti atomok külső héjának elektronszerkezete azonos: *s* és *p* elektronok foglalnak rajta helyet (az *s*-, illetve *p*-mező elemei). Ezek alkotják az ún. *főcsoportokat* (A-oszlopok). Az oszlopok jobb oldalára kivétel nélkül olyan atomok kerülnek, amelyekben a külső héj alatti *d* energiaszintek (kívülről számított második héj) töltődnek fel (a *d*-mező elemei). Ezek az atomok képezik az ún. *mellékcsoportokat* (B-oszlopok). Külső elektronhéjukon általában s^2 elektron van. Az említett elektronszerkezeti egyezés folytán nemcsak az alcsoportukhoz tartozó, hanem a velük egy periódusban lévő szomszédos atomokhoz is hasonlóak. Ez a hasonlóság azoknál az atomoknál jelentős, amelyeknek a *d*-alhéja már majdnem feltöltődött. Kémiai szempontból ezért nem zavaró, hogy a Mengyelejev eredeti felosztásából kifejlődött „rövid” periódusos rendszer nyolcadik B-oszlopába nem egy-egy, hanem három-három atomfajta kerül. Ilyen módon ugyanis az A- és B-oszlopok száma megegyezik, jól lehet nem 8, hanem 10 *d*-állapot létezik. Azokat az atomfajtákat azonban, amelyekben az *f*-alhéjak töltődnek fel (kívülről számított harmadik héj), nem tudjuk a megfelelő oszlopokba besorolni. Ezek az ún. *lantanoidek* és *aktinoidok* (az *f*-mező elemei). Külső elektronhéjuk megegyezik, ezért tulajdonságaik alig térnek el egymástól.

Ma leggyakrabban az ún. „hosszú” periódusos rendszert használják (2. függelék). Ez elvben a rövid periódusos rendszerhez hasonló felépítésű, azonban nem 8, hanem 18 oszlopa van. Ennek következtében az első három periódus hiányosnak tűnik, de az üres helyek nem jelentenek hiányzó atomokat. Az első periódusban itt is 2, a másodikban és a harmadikban 8–8 atom foglal helyet. A negyedik periódustól kezdve már mind a 18 oszlopba kerül atom. Itt az A-oszlopok a táblázat két szé-

lén helyezkednek el, közrefogva a B-oszlopokat. Ennek következtében a *d*-mező elemei a hosszú periódusos rendszer középső részére kerülnek.

Napjainkban elsősorban, a IUPAC-ajánlásnak megfelelően, a hosszú periódusos rendszernek egy olyan változatát használják, amelyben a hidrogént kiemelik a periódusok fölé, evvel is kifejezve, hogy – szigorúan véve – egyik oszlopba sem tartozik, továbbá az oszlopokat a feltöltődés *s-d-p* sorrendjében 1-től 18-ig számozzák.

A periódusos rendszeren belül, a tulajdonságokban, illetve a külső elektronhéjkonfigurációban mutatkozó hasonlóságok alapján, az elemek több csoportját különböztethetjük meg. Hagyományosan az elemeket *fémekre* és *nemfémekre*, illetve *bázisképző* és *savképző* elemekre osztják. Alaposabb elemzés, finom szerkezetük és sajátosságaik figyelembevétele alapján ez a felosztás árnyaltabbá tehető és a következő csoportokhoz vezet:

1. *A hidrogén*. Az elemek közt egyedülálló helyet foglal el. $1s^1$ elektronja sokkal nehezebben távolítható el, mint az alkálifémek atomjainak külső elektronja, ezért nem sorolhatók ugyanabba a csoportba.

2. *Nemesgázok* (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). A VIII. oszlop főcsoportját alkotják. Külső elektronhéjszerkezetük igen stabilis ($1s^2$ -*dublett*, illetve ns^2np^6 -*oktett*).

3. *Nemfémek* (C; a nitrogén-csoport: N, P; a kalkogének: O, S, Se; a halogének: F, Cl, Br, I). Ez a tíz elem a *p*-mező elemeihez tartozik.

4. *Félfémek* (Be, B, Al, Si, Ge, As, Sb, Te, Po, At). A tíz félfém közül alapállapotban csak a berilliumnak nincs *p*-elektronja; a többi a *p*-mező elemeihez tartozik. Nem különülnek el élesen a nemfémektől. Külön csoportba való beosztásukat elsősorban az indokolja, hogy már fémekre jellemző tulajdonságaik is vannak (félvezetők vagy fémes vezetők).

5. *Másodfajú fémek* (a réz-csoport: Cu, Ag, Au; a Mg és a cink-csoport elemei: Zn, Cd, Hg; a gallium-csoport: Ga, In, Tl; az ón-csoport: Sn, Pb, Bi). A felsorolt 13 elemből álló csoport látszólag igen heterogén: a Mg formálisan az alkáliföldfémekkel együtt a fémek csoportjába kellene kerülni, továbbá a réz- és cink-csoport elemei bizonyos szempontból átmeneti fémeknek is tekinthetők. A réz- és cink-csoport tagjainak atomjaiban a kívülről második héjon lévő *d*-alhéj egészül ki. Ez alhéj azonban – a külső héjon lévő *s*-elektronok rovására – már a réz-csoport atomjainál is teljesen feltöltődik. A cink-csoport valamennyi eleme ugyancsak $(n-1)d^{10}$ konfigurációjú. Vegyértékhéjuk tehát, hasonlóan a gallium-csoport és az ón-csoport atomjaiéhoz, $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ konfigurációjú ún. *nemesfémhéjon* helyezkedik el. Ez a nemesfémhéj ugyan teljes, de még közel sem olyan tömör, mint az utánuk következő félfémek vagy nemfémek ese-

tében a *nemesgázhéj*. A vegyértékhéj alatti lezárt héj viszonylagos lazasága okozza a másodfajú fémek különleges sajátságait. Az $(n-1)$ főkvantumszámú nemesfémhéj a réz-csoport elemeinél a leglazább, és így ezek az elemek az $(n-1)d$ elektronjaikat is igénybe vehetik kémiai reakciókban. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy a réz-csoport tulajdonképpen átmenetet képez az átmeneti fémek és a másodfajú fémek között.

Hasonló megfontolások alapján indokolhatjuk a Mg idetartozását is. Az alkáliföldfémek ns^2 vegyértékelektronjai tömör nemesgázhéjon helyezkednek el. A kis rendszámú Mg vegyértékelektronjai alatti L-héj nem különül el ilyen határozottan. A magnéziumot ezért – a vegyértékhéjon levő elektronok számán és mellék-kvantumszámán túlmenően – a lezárt héj kisebb tömörsége is hasonlóvá teszi a cink-csoport atomjaihoz.

6. *Fémek* (alkálifémek: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; alkáliföldfémek: Ca, Sr, Ba, Ra). Mind a tíz elem az *s*-mezőbe tartozik.

7. *Átmeneti fémek* (a szkandium-csoport: Sc, Y, La, Ac; a titán-csoport: Ti, Zr, Hf; a vanádium-csoport: V, Nb, Ta; a króm-csoport: Cr, Mo, W; a mangán-csoport: Mn, Tc, Re; a vas-csoport: Fe, Co, Ni; a platinafémek: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). A felsorolt 25 fém külső ns^2 , illetve ns^1 , ns^0 konfigurációjú héja alatt megkezdett, de feltöltetlen *d*-alhéj van (a *d*-mező elemei). A feltöltetlen *d*-alhéj elektronjai vegyértékelektronok is lehetnek, ezért egyes vegyületeikben sok hasonlóságot mutatnak az azonos oszlopban lévő nemfémek megfelelő vegyületeivel (pl. HMnO_4 , HClO_4 , H_2CrO_4 és H_2SO_4 stb.).

8. *Lantanoidák és aktinoidák*. Az ide tartozó kétszer 14 elem az *f*-mezőt képezi. A lantanoidák sok tekintetben hasonlítanak a harmadik oszlopban lévő szkandium-csoport elemeihez.

Az aktinoidák feltöltetlen *f*-alhéja lazább, mint a lantanoidáké, könnyebben perturbálható (nagyobb vegyértékkal képeznek vegyületeket). Ennek következtében a periódusos rendszerben egymás alatt elhelyezkedő lantanoidák és aktinoidák között sokkal nagyobb a különbség, mint bármely más két egymás alatt álló átmeneti fém között.

Azokat az elemeket, amelyeknek – a külsőt kivéve – az összes elektronhéjai teljesek, szokták még *tipikus elemeknek* is nevezni. Ide tehát az ns^1 – ns^2np^5 külső elektronhéjkonfiguráció-határok közé eső elemek tartoznak, beleértve a réz- és a cink-csoport elemeit is.

Végeredményben, a periódusos rendszerben helyet foglaló elemek között horizontális, vertikális és diagonális rokonság állapítható meg. A *horizontális rokonság* az egyes periódusokban egymás mellett elhelyezkedő elemek tulajdonságai között figyelhető meg. Ez általában a rend-

szer közepe felé nő (pl. Fe–Co–Ni). A *vertikális rokonság* az egyes oszlopokban egymás alatti elemek hasonló sajátosságaiból adódik, s általában a periódusos rendszer szélei felé növekszik (pl. alkálifémek, halogének, nemesgázok). Egyes esetekben *diagonális (átlós) rokonság* is megfigyelhető, mint pl. a fémfémek lépcsőzetes elhelyezkedésében.

Az elemek fizikai és kémiai sajátosságainak periodicitását kifejező periódusos törvény a természet egyik legfontosabb alaptörvénye. Jelentőségét már nem sokkal felfedezése után bebizonyította az a tény, hogy lehetővé tette az akkor még ismeretlen elemek sajátosságainak elméleti megállapítását, amelyeket a későbbi felfedezések igazoltak. A periódusos rendszer, kiegészítve újabb ismereteinkkel, ma is alapvetően tükrözi a kémiai elemek legfontosabb szerkezeti vonásait, ezért az *elemek természetes rendszerének*, a tudományos megismerés alapvető útmutatójának tekintjük.

1.2.2. A periódusos rendszer határai. Az elemek elterjedtsége a természetben és a Világegyetemben

Az aktinoidák ($_{90}\text{Th}$ – $_{103}\text{Lw}$) után következő elemek (*transzaktinoidák*) sora még nem lezárt.

Felvetődik a kérdés: meddig terjedhet a periódusos rendszer? Az elérhető határ függ a technika színvonalától (pl. gyorsítók stb.). Másrészt, a számítások szerint léteznek ún. „stabilitási szigetek” („szupernehéz” elemek), amelyeket ezért „soron kívül” fognak majd előállítani, illetve egyeseket talán a természetben felfedezni.

A ma ismert kb. 110 elem legnagyobb része megtalálható a természetben, túlnyomórészt kötött állapotban (vegyületként), mint a földkéreg (atmoszféra, hidroszféra, litoszféra) alkotórészei. A kb. 16–20 km rétegvastagságban végzett nagyszámú elemzés adatai alapján az elemek geokémiai gyakoriságát a 2. táblázat szemlélteti.

Látható, hogy a földkéreg tömegének kereken a felét az oxigén, negyedrészt pedig a szilícium teszi ki; 99,5%-át a kettővel együtt mindössze 12 elem alkotja. Meglepő, hogy egyes – általában ritkának tartott – elemek (pl. Zr, V, Ti stb.) aránylag nagy mennyiségben szerepelnek. Az elemek gyakorisága nem áll arányban gyakorlati fontosságukkal: míg az oxigén valóban fontos elem, a szilícium jelentősége már sokkal kisebb. Másrészt, a szén és a nitrogén, melyek fontossága felmérhetetlen, mindössze néhány század százalékban fordul elő.

2. táblázat. *Az elemek gyakorisága a Földön*

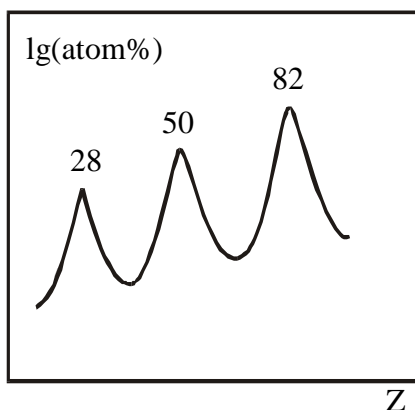
Elem	%	Elem	%	Elem	%
O	49,5	H	0,90	Cr	0,030
Si	25,7	Ti	0,60	N	0,030
Al	7,5	Cl	0,20	F	0,030
Fe	4,7	P	0,12	Zr	0,020
Ca	3,4	Mn	0,09	Sr	0,020
Na	2,6	C	0,08	Ni	0,020
K	2,4	S	0,06	V	0,016
Mg	1,9	Ba	0,04	Cu	0,010

Halmazállapotukat tekintve, csak néhány elem gáznemű (H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 , nemesgázok), mindössze két elem cseppfolyós (Br, Hg). Az összes többi elem szilárd és általában kristályos.

A tömegszázalékban kifejezett gyakoriság némileg félrevezető, mivel nem veszi figyelembe, hogy ugyanaz a százalék a kisebb atomtömegű elemből többet jelent, mint a nagyobb tömegűből. Ezért célszerűbb a gyakoriságot atomszázalékban feltüntetni, vagyis minden elem tömegszázalékát elosztani a megfelelő atomtömeggel, s az így kapott relatív számokat összegük százalékában kifejezni. Így lényeges sorrendcseréket figyelhetünk meg. A leggyakoribb elemek a következők: O (52%), H (17%), Si (16%), Al (5,5%), Na (2,0%), Fe (1,5%) stb. Előbbre kerül ily módon a H, C, N.

Érdekes, hogy a gyakoriság és az elemek rendszáma között bizonyos összefüggés figyelhető meg. Az összefüggés periodikus, ha a $\lg(\text{atom}\%)$ -ot a Z rendszám függvényében ábrázoljuk (4. ábra). A páros, különösen a 28, 50, 82 „mágikus” rendszámú elemek gyakorisága kb. egy nagyságrenddel nagyobb, mint a velük szomszédos, páratlan rendszámú elemeké (*Harkins–Oddo-féle szabály*).

A Világegyetemben az eloszlás más képet mutat. Különösen érvényes ez a hidrogénre és a héliumra, amelyek a Kozmoszban több nagyságrenddel gyakoribbak, mint a Földön. Ennek az az elfogadható magyarázata, hogy a Kozmoszban a kis rendszámú elemekből még csak kismértékben szintetizálódtak a nagyobb rendszámúak, a Földön viszont ez a magyszintézis már lejátszódott. A héliumnál nagyobb rendszámú elemek kozmikus gyakorisága a rendszám növekedésével rohamosan csökken kb. a 45-ös elemig, ezután a változás már elég csekély.



4. ábra. A Harkins–Oddo-féle szabály

Az elemek Földön kívüli gyakoriságáról az első közvetlen adatokat a holdközetek analízise szolgáltatta. A holdközetek fő összetevői az oxigén, szilícium, vas, kalcium, alumínium, titán és magnézium. A többi elem gyakoriságának összege a fél százaléknál is kisebb.

Az a tény, hogy a Földön és más égitesteken ugyanazok az elemek fordulnak elő, a Világegyetem anyagi egységét bizonyítja.

1.3. A kvantummechanika elemei

1.3.1. A Bohr-féle elmélet elégtelensége

A Bohr-féle atommodell alkalmazása a periódusos rendszer értelmezésére lehetővé tette az elemek ellentmondásmentes rendszerének kialakítását. De az elért eredmény még ennél is több. Nem lehet kétséges, hogy az elemek atomjainak az itt vázolt felépítése az anyag természetes fejlődését követi. Bebizonyosodott, hogy az elemek változatos tulajdonságaiban jelentkező *minőségi* különbségek az elemi építőkövek *mennyiségében* mutatkozó különbségekre vezethetők vissza. Klasszikusan érvényesül tehát a dialektikának az az alaptétele, amely szerint a fejlődés a mennyiségi felhalmozódásból fakadó minőségi ugrás.

A Bohr-féle atommodell megnyitotta az utat az atomok egymáshoz való kapcsolódásának fizikai értelmezéséhez. Itt azonban zsákutcába jutott, mert már a legegyszerűbb, ún. ionos kötést sem volt képes egzakt módon megmagyarázni. A Bohr-féle atommodell még a legegyszerűbb atom, a hidrogénatom esetében sem írja le helyesen az atommag körül

elhelyezkedő elektron mozgását. Szerinte ugyanis az elektron síkban mozog, így a hidrogénatom lapos korong alakú volna. Ezzel szemben a kísérletek egyértelműen igazolták, hogy a hidrogénatom alapállapotában a negatív (elektron)töltés eloszlása gömbszimmetrikus. Világossá vált, hogy a Bohr-féle elméletet a klasszikus fizika alapján továbbfejleszteni nem lehet.

1.3.2. A de Broglie-féle anyaghullámok

Az atomelmélet továbbfejlesztésére új távlatokat nyitott de Broglie felismerése, miszerint az atomokat alkotó korpuszculáknak hullámjellegük is van. Kiindulópontként Einstein relativitáselmélete szolgált (1905), amely szerint a tömeg és az energia az

$$m = \frac{E}{c^2} \quad (\text{I.30})$$

összefüggéssel kapcsolható egymáshoz. Ennek segítségével könnyen értelmezhetjük az $E = h\nu$ energiájú és vákuumban c sebességgel mozgó foton tömegét (m_f):

$$m_f = \frac{E}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} = 7,36 \cdot 10^{-48} \text{ v} \quad g = 7,36 \cdot 10^{-51} \text{ v kg}$$

Behelyettesítve a $\nu = \frac{c}{\lambda}$ értékét, következik, hogy

$$m_f = \frac{h}{c\lambda} \quad \text{és} \quad \lambda = \frac{h}{m_f c} = \frac{h}{p_f}, \text{ vagy } p_f = \frac{h}{\lambda} \quad (\text{I.31})$$

A fotonimpulzus létezését többek között a Lebegyev által felismert fénynyomás (1901) és a Compton-effektus (1923) gyakorlatilag is igazolta.

Ezt az összefüggést de Broglie (1924) alapvető feltételezéssel általánosította. Feltevése szerint minden ν sebességű, illetve p impulzusú korpuszculához olyan hullámmozgás tartozik, amelynek hullámhosszát a

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m\nu} \quad (\text{I.32})$$

egyenlet szabja meg. Ezeket a hullámokat *anyaghullámoknak* nevezzük. Létezésüket Davisson és Germer (1926) az *elektrondiffrakció* és *interferencia* jelenségével kísérletileg is bebizonyította.

Az atomokat alkotó korpuszculák hullámjellegének felismerése nem volt magyarázható a klasszikus fizika alapján, ezért szükségessé vált egy

általánosabb, a mikrorészecskékre is alkalmazható elméletnek, a *kvantummechanikának* (*hullámmechanikának*) a kifejlesztése.

1.3.3. A Heisenberg-féle bizonytalansági elv

Mivel az elektronok és a fotonok egyidejűleg hullám- és korpuszkula-sajátossággal is rendelkeznek, következik, hogy a makroszkopikus testek törvényei nem alkalmazhatók rájuk korlátozás nélkül. Ez a korlátozás abban nyilvánul meg, hogy az elektronok és egyéb mikrorészecskék helyzetét és energiáját (sebességét, impulzusát) nem lehet egyidejűleg tetszés szerinti pontossággal meghatározni (*Heisenberg-féle bizonytalansági elv*, 1927). Heisenberg kimutatta, hogy ha a részecske helymeghatározásának bizonytalansága Δx , az impulzus bizonytalansága Δp , akkor:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar, \text{ vagy } \Delta x \cdot \Delta v \geq \hbar/m \quad (\text{I.33})$$

Ha az egyik adat pontossága nő, a másiké szükségszerűen csökken. A bizonytalansági elv nem a mérőeszközök tökéletlenségéből származik, hanem elvi jelentőségű, az anyag hullámtermészetének következménye. Az atomelmélet e nehézségén a hullámmechanika úgy segít, hogy lemond az egyes elektronok állapotának *egyenként* való tanulmányozásáról, és megelégszik nagyszámú elektron állapotára vonatkozó statisztikus valószínűségi megállapításokkal. A bizonytalansági elv nem jelenti az oksági kapcsolatok megszűnését az atomi méretek világában, hanem csak azt a határt jelöli meg, ameddig a klasszikus mechanika fogalmai-val a mikrorészecskék sajátosságai megközelíthetők.

1.3.4. A Schrödinger-féle egyenlet

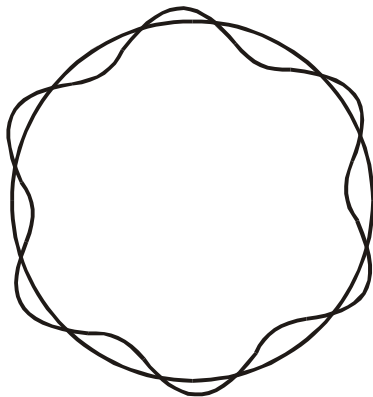
Az elektronok interferenciájára vonatkozó kísérletek alapján arra az eredményre jutottunk, hogy az elektronoknak hullámtermészete is van, s hullámhosszukat tömegük, valamint sebességük határozza meg. Az atomok elektronburkának kvantitatív leírására a kvantummechanika abból indul ki, hogy a mag körül keringő elektronnal a hozzátartozó hullám is a pálya mentén terjed. Ez a hullám csak akkor lehet stacionárius (vagyis csak akkor maradhat fázisban), ha a pálya kerülete egyszáz számú többszöröse a hullámhossznak (a két végén rögzített húr esetéhez hasonló módon, amelyben állóhullámokat hozunk létre); r sugarú körpálya esetén:

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{m_e v}, \quad (\text{I.34})$$

innen $m_e v r = n \frac{h}{2\pi}, \quad (\text{I.35})$

ahol n pozitív egész szám. Az elektron hullámtermészetéből tehát az következik, hogy az atom stacionárius állapotában nem lehetséges tetszés szerinti elektronpálya, hanem csak olyan, amelynek szögimpulzusa a $\frac{h}{2\pi}$ egész számú többszöröse. Ez a kvantumfeltétel azonos a Bohr-féle kvantálási szabállyal és a hullámelméletből külön feltevés nélkül következik. A kifeszített húr rezgéseinek analógiájára felírható az u sebességgel terjedő hullámmozgás egyenlete, ha x koordinátájú helyén t időpontban az amplitúdó a :

$$\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} \quad (\text{I.36})$$



5. ábra. Elektron-állóhullámok az atomban

A differenciálegyenlet megoldható, ha a kétváltozós amplitúdót két egyváltozós függvény szorzataként adjuk meg:

$$a = f(x) \cdot F(t) \quad (\text{I.37})$$

Az időbeli változás egy szinuszgörbe mentén történik (harmonikus rezgés):

$$a = f(x) \cdot \sin 2\pi \nu t \quad (\text{I.38})$$

Képezve a $\frac{\partial^2 a}{\partial x^2}$ és a $\frac{\partial^2 a}{\partial t^2}$ parciális differenciálhányadosokat, majd behelyettesítve az (I.36) hullámegyenletbe, az azonos tényezők egyszerűsítése után a következő kifejezést nyerjük:

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2 v^2}{u^2} f(x)$$

De $u = \lambda v$, tehát

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \quad (\text{I.39})$$

Térbeli hullámok esetén az $f(x)$ függvényt $\Psi(x, y, z)$ háromdimenziós függvénnyel helyettesíthetjük:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi \quad (\text{I.40})$$

Az elektron összenergiája: $E = E_p + 1/2(m_e v^2)$ és az (I.32) összefüggés alapján:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{m_e^2 v^2}{h^2} = \frac{2m_e}{h^2} (E - E_p)$$

Behelyettesítve:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (\text{I.41})$$

Ez az ún. *Schrödinger-féle egyenlet*, amely az atom- és molekulafizika, valamint a kémia számára számos kérdés megoldását teszi lehetővé. A tömörség érdekében célszerű a háromváltozós másodrendű parciális differenciálást egyetlen műveleti szimbólummal (az ún. *Laplace-operátorral*, Δ) jelölni:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_p) \psi = 0 \quad (\text{I.42})$$

vagy

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta \psi + E_p \psi = E \psi$$

Ebben $-\frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \Delta + E_p$ az ún. *Hamilton-féle energiaoperátor*, H , tehát

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.43})$$

A Schrödinger-egyenletnek csak bizonyos E energiaértékekre van megoldása (*sajátértékek*). Ezek az E sajátértékek megfelelnek a Bohr-féle atommodell megengedett energiaértékeinek. A hullámmechanika alapfeltételeiből tehát külön posztulátum nélkül következik, hogy az atomok energiatartalma stacionáriusan csak meghatározott értékeket vehet fel. A ψ függvény megfelelő értékeit a Schrödinger-egyenlet *hullámfüggvényeinek* vagy *sajátfüggvényeinek* nevezik.

A hullámfüggvény fizikai értelmét a fény-, illetve a hanghullámokkal való analógia alapján tisztázhatjuk. Ismeretes, hogy ezeknél az amplitúdó négyzete az intenzitással arányos. A hullámfüggvény is hasonlóan értelmezhető, figyelembe kell azonban venni, hogy a bizonytalansági elvnek megfelelően az elektronra csak statisztikus valószínűségi megállapításokat tehetünk. Ennek megfelelően, ψ^2 annak a valószínűsége, hogy az elektron adott időpontban a tér valamely helyén található. Ez a valószínűség arányos az adott helyen mutatózó átlagos töltéssűrűséggel (tartózkodási valószínűség). A valószínűségnek az atommagtól különböző távolságokban maximuma, illetve minimuma van. A maximumok helyei tekinthetők az elektron „pályáinak” az atomban. Erre való tekintettel szokás a hullámfüggvényeket *pályafüggvényeknek*, vagy röviden *pályáknak* (*orbitáloknak*) is nevezni. A kvantummechanika értelmében azonban ezek nem az elektron klasszikus értelemben vett „valódi” pályáit jelzik, hanem a tartózkodási valószínűség maximumainak helyeit (dV térfogatelemben ez $\psi^2 dV$). A *hidrogénatom* esetében ($E_p = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$) alapállapotban ($n = 1$, $\ell = 0$, $m_1 = 0$) az eloszlás göbbszimmetrikusnak adódik és a maximális tartózkodási valószínűség éppen $r_{\max} = 0,53\text{\AA}$ -nél van (tehát $r_{\max} = r_B$); a megfelelő energiaszint is egybeesik a Bohr-féle E_1 értékkel. A legegyszerűbb esetben tehát a hullámmechanika ugyanazt az eredményt adja, mint az egyszerű Bohr-féle elmélet. Az átfogóbb, bár bonyolultabb hullámmechanikai felfogást az teszi jogosulttá, hogy az elektroneloszlások és szimmetriaviszonyok leírásával mind az egyszerűbb, mind a bonyolultabb esetek, valamint a molekulaképződés magyarázatára is felhasználható. A hullámegyenlet megoldásában, minden önkényes feltevés nélkül, itt is megjelenik az n , ℓ , m_ℓ és s kvantumszám; míg azonban a klasszikus kvantumeleméletben

a pálya és a saját szögimpulzust $\ell h/2\pi$, illetve $sh/2\pi$ adta meg, a kvantummechanikában ezek az összefüggések:

$$L_\ell = m_e v r = \sqrt{\ell(\ell+1)} \frac{h}{2\pi}, \quad (\text{I.44})$$

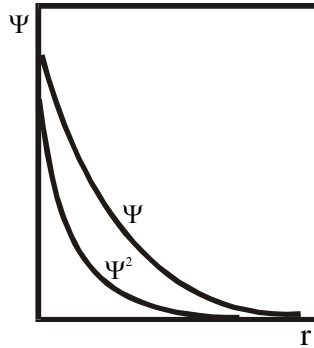
illetve
$$L_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{h}{2\pi} \quad (\text{I.45})$$

1.3.5. A kvantummechanikai atommodell

A kvantummechanika alapján, az elmondottak értelmében, nem lehet pontosan meghatározni az atom elektronjainak az állapotát adott időben, hanem csak a hullámfüggvényt értelmező statisztikus valószínűségi megállapításokat lehet tenni. Annak valószínűsége, hogy az elektron a tér valamely dV térfogatú részében van: $\psi^2 dV$. A valószínűségi függvény értéke az atommagtól való távolsággal folytonosan változik s a tér adott pontjaiban maximumai vannak. A ψ -függvény valószínűségi jellegének megértésére képzeljük el a hidrogénatom elektronját egy világító pontnak. Ez a pont a tér különböző helyein a ψ -függvény által megszabott valószínűséggel található meg. Ha egymás után nagyon sok atomról készítünk fényképet, s ezeket úgy helyezzük egymásra, hogy az atommag képe egybeessen, akkor az elektront jelképező világító pontok képei „felhővé” folynak össze („elkent” elektron). Ha a hidrogénatom alapállapotban volna, akkor a felhőnek a magtól $0,53\text{\AA}$ távolságra lévő gömbhéján volna a legnagyobb a radiális sűrűsége, s ettől minden irányban rohamosan csökkenne, majd a végtelenben zérussá válna. Ha a Bohr-féle elmélet helyesen írná le az atomot, akkor a vázolt eljárással éles kör-, illetve elliptikus pálya képe adódnék. A kvantummechanika statisztikus jellege e gondolat-kísérletben azáltal domborodik ki, hogy éles pályák helyett a felhőszerű elektrontöltés sűrűségmaximumai jelentkeznek, s e felhő alakját lehet átvitt értelemben elektrorpályának (orbitálnak) nevezni.

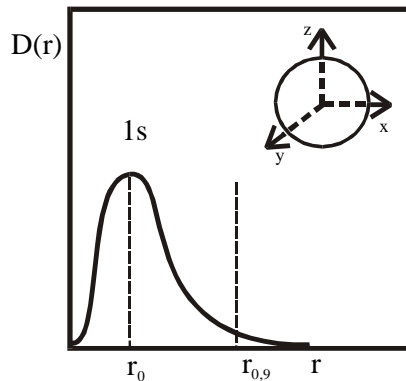
A kvantummechanika alapján kiszámítható, hogy az atomok különböző állapotaiban hogyan változik a töltéssűrűség a helyvel. Az elektronfelhő állapotának a leírására továbbra is megtartjuk az ismertetett négy kvantumszámot. Az n , ℓ , m_ℓ kvantumszámhármass legegyszerűbb esetében $(1, 0, 0)$ a hidrogénatom alapállapotának hullámfüggvénye (azaz az $1s$ -orbitál):

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi r_0^3}} e^{-\frac{r}{r_0}} \quad (\text{I.46})$$



6. ábra. Az elektronsűrűség változása a magtól mért távolság függvényében

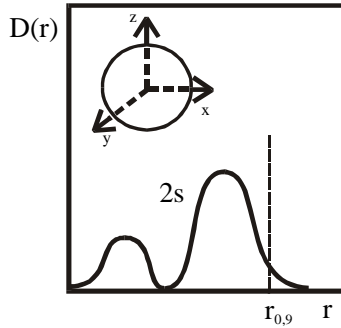
Kvalitatíve látható, hogy az elektroneloszlás gömbszimmetrikus (a $\Psi_{1,0,0}$ exponenciálisan csökken, kitéüntetett irány nélkül, a távolság függvényében). A $\Psi_{1,0,0}^2$ lefutása arra utal, hogy az $r = 0$ helyen (a mag közvetlen közelében) a legnagyobb az elektronsűrűség, s kifelé fokozatosan csökken (6. ábra). Az elektroneloszlás a mag körül nem csak az elektronsűrűségtől függ, hanem a dV térrésztől is. Gömbszimmetrikus eloszlás esetén a dV térelem egy elemi vastagságú gömbréteg: $dV = 4\pi r^2 dr$. Tehát az eloszlást a $\Psi_{1,0,0}^2 dV = \Psi_{1,0,0}^2 4\pi r^2 dr$ érték változása fejezi ki a távolság függvényében. A $\Psi_{1,0,0}^2 4\pi r^2 = D(r)$ kifejezést *radiális elektronsűrűségnek* nevezzük. Ha $dr \rightarrow 0$: a gömbréteg gömbfelületté fajul. Kiszámítva a $D(r)$ függvény értékeit, látható, hogy az eloszlás valóban maximumon halad át. A maximum helye éppen $r_0 = r_B$ -nél van (7. ábra).



7. ábra. A radiális elektronsűrűség eloszlása a mag körül a H-atom alapállapotában

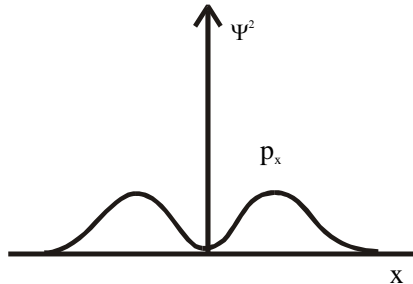
Az elektronfelhő azonban elvileg csak a végtelenben tűnik el. Felvetődik a kérdés: mekkora az alapállapotú hidrogénatom sugara? Gyakorlatilag az atomban hatássféraként azt a burkoló felületet tekintik, amelyen belül az elektron tartózkodási valószínűsége 90%. Egyszerű számítások szerint a hidrogénatom sugara $r_{0,9} = 1,4 \text{ \AA}$, a gyakorlattal jó egyezésben.

Növelve a főkvantumszámot, s a másik kettőt zéruson hagyva, rendre $2s$ ($\Psi_{2,0,0}$), $3s$ ($\Psi_{3,0,0}$) stb. orbitálokhoz jutunk. Ábrázolva a radiális elektronsűrűségeket, itt is gömbszimmetriás eloszlásokat kapunk, amelyek a magtól mért távolság függvényében lépcsőzetes maximumot adnak ($1s$, $2s$, $3s$). Térbeli kiterjedésüket ugyancsak a 90%-os tartózkodási valószínűség alapján számíthatjuk ki (8. ábra).



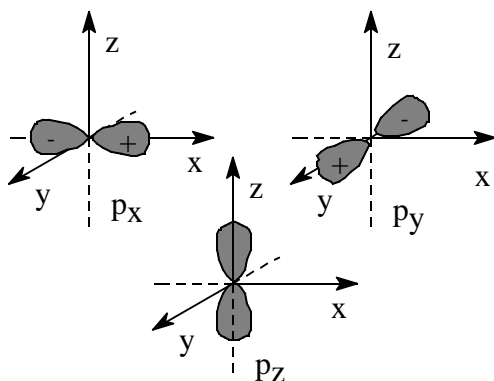
8. ábra. A $2s$ -állapot radiális elektronsűrűsége

Megváltozik a helyzet, ha a főkvantumszám mellett a mellékvantumszám értéke is különbözik alapállapotbeli értékétől. Ekkor a gömbszimmetria megszűnik, és a tér különböző irányában a függvény más-más értékeket vesz fel. Ha $n = 2$, $\ell = 1$, $m_\ell = \pm 1, 0$ (p -orbitálok): $\Psi_{2,1,0} = f(r)z = p_z$, $\Psi_{2,1,1} = f(r)x = p_x$, $\Psi_{2,1,-1} = f(r)y = p_y$.



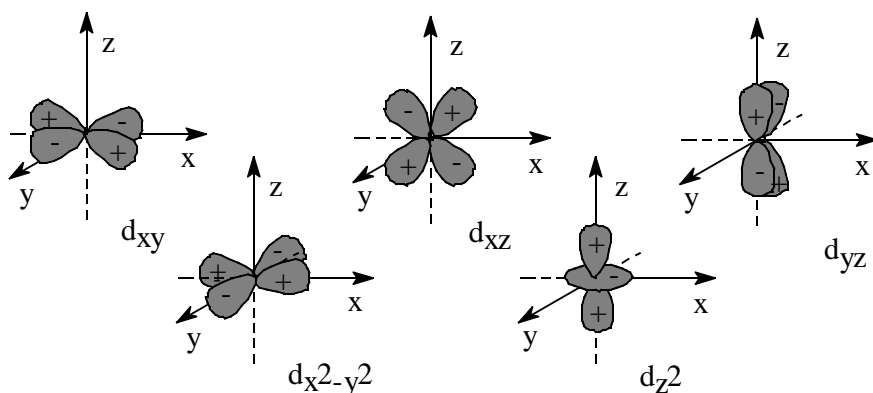
9. ábra. A p -állapot elektronsűrűsége adott tengely irányában

Derékszögű koordináta-rendszerben három, egymásra merőleges, azonos alakú és energiájú (háromszorosan degenerált) pályát kapunk (9. ábra). Az elektronsűrűség ez esetben a magban zérus. A p -orbitálok a 90%-os tartózkodási valószínűség követelményét betartva, a 10. ábrán látható, hengersizmetrikus lobusokkal ábrázolhatók.



10. ábra. A p -orbitálok orientációja derékszögű koordináta-rendszerben

Ha $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = \pm 2, \pm 1, 0$ öt orbitálhoz jutunk, amelyek csak térbeli orientációjukban különböznek egymástól (ötszörösen degenerált pályák). A d -orbitálok keresztmetszete négylevelű lóheréhez hasonlít, amely $m_2 = 0$ esetén deformált. Térbeli eloszlásuk síkszimmetrikus (11. ábra).



11. ábra. A d -orbitálok orientációja derékszögű koordináta-rendszerben

Mint látható, a főkvantumszám növekedésével egyre újabb atompálya-típusok jelennek meg. Az $n = 4$ és $\ell = 3$ állapotban $m_\ell = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$, tehát hétféle *f-orbitál* lehetséges, amelyeknek megfelelő töltéseloszlások az eddigieknél még bonyolultabbak.

Az a körülmény, hogy csak az s-pályák gömbszimmetrikusak, míg a többi orbitál elektroneloszlása iránytól függő, a térben irányított vegyértékek felismeréséhez vezet.

2. A molekula

2.1. A kémiai kötés elméletének fejlődése

Miután Nicholson és Carlisle 1800-ban felfedezte az elektrolízist, számos vegyület felbontásának módszerét, egymásután láttak napvilágot azok az elméletek, amelyek az atomokat molekulákká összetartó erők természetét igyekeztek megmagyarázni. Ezek a próbálkozások vezettek a kémiai kötés *elektrokémiai* vagy *dualista* elméletének a megjelenéséhez (Berzelius, 1819). Mivel ez az elmélet nem magyarázhatta meg az összes vegyülettípusok létrejöttét, vele csaknem párhuzamosan kidolgozták a *gyökelméletet* (Liebig, Wöhler, Bunsen), majd a *típuselméletet* (Gerhardt). Frankland volt az első (1852), aki bevezette a *vegyérték* fogalmát.

A típuselmélet, amely már felismerte az atom, molekula és egyenérték fogalmai közti viszonyt, lényeges haladást jelentett az előző elméletekhez viszonyítva. Nem tudta megmagyarázni azonban az ún. „affinitási erők” természetét. Pl. miért gyengébb a szénatomok között a két „affinitási erővel” létrehozott kötés, mint az egyszerűs?

A kémiai kötés és szerkezet kutatása mélyebbre csak az atomszerkezetre vonatkozó ismeretek felhalmozódása után hatolhatott. Az elektron felfedezése (J. J. Thomson, Stoney, 1895) már a XX. század elején azt sugalmazta, hogy ez az elemi részecske fontos szerepet játszik a molekulaszerkezetben is. Ezt a felfogást Drude mélyítette el (1904). A *Rutherford-Bohr-féle elmélet* alapján egyre nyilvánvalóbbá vált, hogy a kémiai kötés csak az elektron állapotváltozásaival magyarázható, a sokkal nagyobb tömegű atommag állapotváltozásait első megközelítésben figyelmen kívül lehet hagyni.

Kossel és Lewis (1916), a periódusos rendszer elemeinek egymással való kapcsolódási képességét tanulmányozva, felhívta a figyelmet a nemességzek nagyfokú kémiai inerciájára. Ezek az elemek egyatomos mole-

kulákat képeznek, míg a többi elem legalább kétatomos molekulájú. A nemesgázok atomjai tehát igen stabil, minimális energiájú rendszereknek tekinthetők. Minden más atom, a vegy folyamatok során, vagyis amikor kémiai kötést hoz létre, ilyen minimális energiájú rendszer létrehozására, azaz a nemesgázokra jellemző s^2p^6 elektronkonfiguráció (oktett) megvalósítására törekszik (*oktett-elv*).

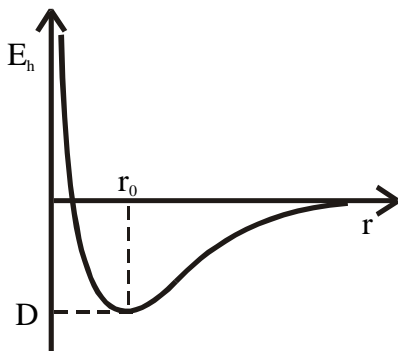
Az oktett-elméletet először Kossel és Lewis ionos vegyületekre alkalmazta, s általában sikerült kielégítő módon leírni ezek képződését. Elméletüket később kiterjesztették nemionos vegyületekre is. Az oktett-elv tökéletesítése Langmuir nevéhez fűződik.

Ma már az oktett-elv eredeti formájában túlhaladottnak tekinthető. Mint láttuk, a periódusos rendszer mellékcsoportjainak elemei d-pályákat töltik fel; így módon a kötést létrehozó elektronok száma meghaladhatja a nyolcat. Ez a jelenség különösen a komplex vegyületek képződését jellemzi. Ismeretesek ezeken kívül olyan vegyületek, amelyek atomjai vegyértékhejukon nyolcnál kevesebb elektront tartalmaznak, pl. a H_2^+ molekulaion, amelyben mindössze egy elektron biztosítja a kötést. Hibái ellenére, az oktett-elmélet nagymértékben elősegítette a kémiai kötésre vonatkozó ismereteink fejlődését.

Mi a kémiai kötés? *Kémiai kötésen* azt a kölcsönhatást értjük, amellyel két vagy több atom, vagy atomcsoport együttesének olyan állapota alakul ki, amely minimális energiával rendelkezik, és pedig kisebb, mint amennyi a tökéletesen elszigetelt atomok vagy atomcsoportok energiáinak összege. Ha az atomokat közelítjük egymáshoz, a rendszer helyzeti energiája a távolság függvényében minimumon halad át (12. ábra). A kémiai kötés energiája az eredeti állapot és a minimumhoz tartozó állapot energiáinak a különbsége. Ekkora energiát kell ugyanis közölni a molekulával, hogy a kialakult kötés felbomoljon (*D*, *disszociációs energia*). A kötési energia nagysága szerint, egyezményesen, megkülönböztünk *fizikai kötések*et és *kémiai kötések*et. Éles határ nincs köztük; a 10 kcal/mól értéket meghaladó kötésenergiák a kémiai kötésekre jellemzők, míg az ennél kisebb energiájúakat fizikai kötéseknek tekintjük.

A kémiai kötések nemcsak disszociációs energiájukban különböznek egymástól. Egyes esetekben a kötési energiák alig különböznek, mégis a vegyületek tulajdonságai igen eltérőek. Éppen ezért, kialakulásuk módja, valamint a kötőelektronfelhő eloszlása szerint a kémiai kötések hagyományosan a következő három csoportba oszthatók: *ionos* (elektrovalens), *kovalens* és *fém*es kötésekre. Tulajdonképpen diszkrét molekulát közönséges körülmények között csak a kovalens kötés hoz

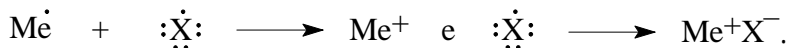
létre. Az ionos kötésű vegyületek kristályrácsos halmazokat alkotnak, amelyek nem tartalmaznak molekulákat. Magas hőmérsékleten, gőz állapotban azonban az ionos kötésű vegyületek is valódi szabad molekulák-ból állnak. Amikor tehát a következőkben az ionos molekulák kötését tanulmányozzuk, ezt a megszorítást szem előtt kell tartanunk. A fémes kötés csak halmazban (fémes kristályrácsban, illetve olvadékban) alakul ki és a pozitív rácspontok (fémkationok) között szabadon mozgó elektronok hozzák létre. Mind az ionos, mind a fémes kötést részleteiben a halmazoknál tárgyaljuk.



12. ábra. A kémiai kötés energiája

2.2. Az ionos kötés

A kémiai kötés első elektronelméletét Kossel és Lewis dolgozta ki a Bohr-féle elmélet és a periódusos törvény alapján (oktett-elmélet). Mint már szó volt róla, az oktett-konfiguráció mind elektronleadással, mind elektronfelvétellel megvalósulhat, attól függően, hogy energetikailag melyik út a kedvezőbb. Az elektropozitív alkálifémek könnyen adnak le elektront és ionos vegyületet képeznek az elektronegatív halogénekből elektronfelvétellel keletkezett anionnal. Ez – Kossel szerint – a következőképpen vázolható:



Általában az ionos kötés képződése annál könnyebben megy végbe, minél inkább különböznek a résztvevő atomok az elektronegatív–elektropozitív jelleg szempontjából. A képződött ionokat – első közelítésben

– coulombi erők tartják össze. Ezek az erők gömbszimmetrikusan hatnak, a térben kitüntetett irányuk nincs.

A *maximális pozitív vegyérték* egyenlő a periódusos rendszer megfelelő oszlopszámával, vagyis a vegyértékelektronok számával (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} stb.). A *maximális negatív vegyérték*, az oktett-elv értelmében, a (8 – oszlopszám) különbségből számítható ki. Látható, hogy a maximális pozitív és negatív vegyértékek összege 8 (*Abegg-szabály*, 1904). A gyakorlatból ismeretes azonban, hogy – különösen egyszerű ionok esetén – a maximális ionos vegyérték nem lehet nagyobb, mint 2–3. A korlátozás oka a következő: semleges atomból indulva, ahhoz, hogy *pozitív iont* hozzunk létre, le kell szakítanunk egy elektront. Ehhez jól meghatározott energiamennyiséget kell befektetnünk, amit mólnyi mennyiségre vonatkoztatva *ionizációs energiának* nevezünk. A következő (a második) elektron leszakítása már sokkal nagyobb energiát igényel, mivel a negatív töltésű elektront most már egy pozitív töltésű ion erőteréből kell kiszakítani. A harmadik elektron leszakítása, természetesen, még nehezebb, úgyhogy ennél nagyobb pozitív töltésű ion gyakorlatilag nem jöhet létre. A *negatív ionok* képződése hasonlóképpen értelmezhető. Míg egyetlen elektron aránylag könnyen elhelyezhető valamely atom vegyértékhéján, a következő elektronok beépülése már nagymértékben gátolt a kialakult negatív töltések taszítása folytán; –2, –3-nál nagyobb vegyértékű anionok csak kristályrácsban fordulnak elő. Az egy elektron bevitelkor felszabaduló vagy elnyelt energia mértéke – mólnyi mennyiségre vonatkoztatva – az *elektronaffinitás*.

Kossel elméletének más hibái is vannak. Ha ugyanis az ionok közt csak coulombi erők hatnak, a részecskék teljes egybeolvadásig kellene közeledjenek egymáshoz. Ez a valóságban nem történik meg.

Az *ionos molekulák modern elméletét* Born és Heisenberg dolgozta ki 1925-ben. Eszerint egy NaCl típusú molekula potenciális energiája, némileg egyszerűsítve, a következő összefüggéssel fejezhető ki:

$$U = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{be^2}{4 \pi \epsilon_0 r^n} \quad n > 1 \quad (\text{I.47})$$

A második tag, a két ion közt igen kis távolság mellett, az elektron-felhők taszításából fellépő taszítóerőt írja le; b az ionok elektronszerkezetétől függő állandó. Az összefüggésből látható, hogy aránylag nagy távolságok esetén a vonzóerő van túlsúlyban, s ez az ionok közeledését segíti elő; igen kis távolságok esetén viszont a taszítóerők a nagyobbak. A két ionból alkotott rendszer egyensúlyi helyzete (r_e távolságban) a po-

tenciális energia minimumának felel meg. Ekkor: $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right) = 0$. Az r_e az ionok közti egyensúlyi távolság. Alkalmazva az $r=r_e$ egyensúly feltételét, kifejezhető a b paraméter:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right) = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_e^2} - \frac{n b e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_e^{n+1}} = 0,$$

ahonnan
$$b = \frac{1}{n} r_e^{n-1}$$

A b behelyettesítése után a következő energiaképlethez jutunk:

$$U = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} + \frac{1}{n} r_e^{n-1} \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r^n} = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \left[1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_e}{r} \right)^{n-1} \right] \quad (\text{I.48})$$

Az egyensúlyi kötési energia ($r = r_e$, $U = U_e$):

$$U_e = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_e} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = -\frac{n-1}{n} \cdot \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_e} \quad (\text{I.49})$$

Az n értéke függ az elektronfelhő típusától: a Ne elektronburka esetén kb. 7 (Na^+ , F^-), az Ar típusú esetén kb. 9 (K^+ , Cl^-), a Kr típus esetén kb. 10 (Rb^+ , Br^-), a Xe típus esetén kb. 12 (Cs^+ , I^-).

2.3. A kovalens kötés

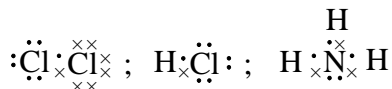
2.3.1. A kovalens kötés klasszikus elektronelmélete

Mivel az oktett-elv nagy szolgálatot tett az ionos kötés értelmezésében, megkísérelték kiterjeszteni nemionos molekulákra is. Mindaddig azonban, amíg teljes analógiára törekedtek, nem juthattak eredményre. Így ugyanis már a legegyszerűbb szervetlen molekulák kialakulása sem volt értelmezhető. Tekintsük pl. a klórmolekula képződését. A kiinduló két klóratom külső elektronhéj-konfigurációja s^2p^5 , azaz egy-egy elektronjuk hiányzik az oktettből. Molekulatömeg-mérésekből tudjuk, hogy a képződött klórmolekula kétatomos. Ha az analógia az ionos molekulákkal fennállna, akkor az egyik atom a másiknak egy elektront kellene átadjon. Így egy Cl^+ -kation és egy Cl^- -anion keletkezne (s^2p^4 , illetve s^2p^6 konfigurációval), amelyek elektrosztatikusan vonzanák egymást. Ez az elképzelés azonban fizikailag alaptalan. Először is, a klór-

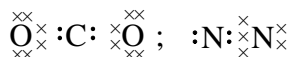
kation nem teljesíti az oktett-feltételt, továbbá, nem magyarázható meg, hogy két teljesen azonos atom közül az egyik miért ad le, míg a másik – éppen fordítva – vesz fel egy elektront. Egyébként is a kísérleti adatok bizonyítják, hogy a klórmolekula apoláris, tehát nem lehet ionos.

A kérdés megoldását Lewis a következőképpen adta meg: az oktett-elv értelmében minden atom s^2p^6 konfigurációt kell kiépítsen; ez itt úgy kell megvalósuljon, hogy a kialakult molekula elektromosan szimmetrikus legyen. A klór esetében mindkét atom átad a másiknak egy-egy elektront, de közben ezek az elektronok (összesen kettő) az eredeti atomokhoz is tartoznak (kovalens kötés). Ez esetben is csak a vegyérték-elektron játszik szerepet.

Példák:



Egyes esetekben az atomok több elektronnal is kapcsolódnak egymáshoz, kettős, illetve hármas kötések hozva létre. Pl.:



A közössé tett elektronokat *kollektivizált elektronoknak* nevezzük. Lewis megfogalmazta az *elektronpárok szükségességének elvét* a kovalens kötés kialakításában. A klasszikus vegyértékvonalak tehát egy-egy kötőelektronpárral egyenértékűek.

Lewis elmélete megmagyarázta egy sor vegyület kötésviszonyait. Egyes esetekben azonban kiigazításra szorul. Pl. a H_2^+ vagy He_2^+ molekulaionok is stabilak, amit az oktett-elv nem tud megmagyarázni. Nem magyarázta meg a kémiai kötés *természetét* sem.

Ezekre a kérdésekre a kvantummechanika ad választ.

2.3.2. A kémiai kötés kvantummechanikai elmélete

A kvantummechanika legfőbb eredménye a kémia elméletében (*kvantumkémia*) éppen a kémiai kötés természetének a felderítése. Lehetővé tette a kovalens kötés *telítődésének* értelmezését, *energiájának* és *térbeli irányítottságának* a kiszámítását.

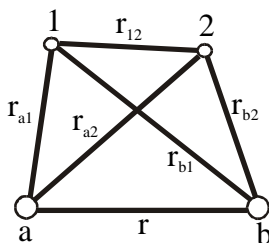
Az első lépést a legegyszerűbb molekula, a *hidrogénmolekula* kiszámítása jelentette, Heitler és London (1927) közelítő módszere segítségével. A kvantumkémia a Schrödinger-egyenletre támaszkodik, amelynek

bonyolultsága a molekula összetettségével változik. Már a hidrogénmolekula esetén is annyira bonyolult, hogy csak közelítő módszerekkel oldható meg. A már ismert rövidített jelölésmódot használva:

$$\Delta_1 \Psi + \Delta_2 \Psi + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_p) \Psi = 0, \quad (\text{I.50})$$

ahol

$$E_p = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r} - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} \right)$$



13. ábra. A H₂-molekula vázlatja

Kezdetben a két atomot alapállapotban lévőnek tekintjük, végtelen nagy távolságban egymástól, hogy kölcsönhatásuktól eltekinthessünk. Ez esetben a két izolált atomból álló rendszer összenergiája: $E = 2E_0$ (E_0 az izolált atom energiája). Fokozatosan közelítve a két atomot egymáshoz, elektronfelhőik egyre inkább egymásba hatolnak, tehát a kölcsönhatás köztük nő (13. ábra), az elektronok (1, 2) egyre inkább mindkét maghoz (a, b) tartozóknak tekinthetők, tehát az atomi elektronfelhők helyett molekuláris elektronfelhő (*molekuláris orbitál*, MO) alakul ki. Ez vonzóerők megjelenését eredményezi, amelyek az atomokat egy egyensúlyi (r_0) távolságig közelíti. Ekkor a rendszer összenergiája kisebb, mint $2E_0$, és egyben minimális. Az atomok tovább nem közelednek, mert a magok között fellépő taszítóerő túlkompenzálná a vonzóerőt. A kölcsönhatásból származó ún. perturbációs energiával (ΔE) módosított összenergia az egyensúlyi állapotban a következő:

$$E = 2E_0 + \Delta E \quad (\text{I.51})$$

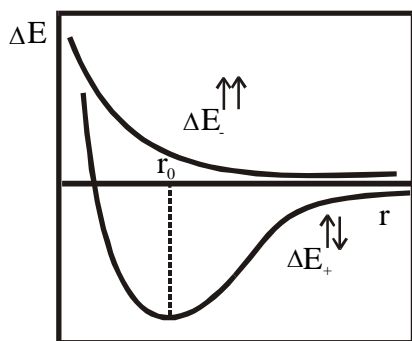
Ahol

$$\Delta E = \frac{C \pm A}{1 \pm S} \quad (\text{I.52})$$

Az összefüggésben C a *coulombi* kölcsönhatás energiája; A az ún. „cserélődési” energia (klasszikus megfelelője nincs, a *mikrorészecskék*

azonosságának a következménye); S az *átfedési tényező* (az elektronfelhők egymásra tevődéséből származik). Az A és a C tag negatív, de $|A| > |C|$. Ugyanakkor $0 < S < 1$. Ebből következik, hogy $E_+ < 0$ és $E_- > 0$. Stabil állapotnak érthető módon a negatív perturbációs értékek felelnek meg, az összenergia ilyen esetben halad át minimumon.

A *Pauli-elv* a molekulára is vonatkozik: a kötő elektronpár elektronjainak kvantumszámai különbözők kell hogy legyenek. A hidrogénmolekula esetén csak a spin különbözhet, azaz a két kötőelektronnak ellentétes perdületűnek kell lennie (14. ábra). Általában, adott molekulaorbitálon legfeljebb két elektron lehet; ezeknek spinben különbözniük kell. Az instabil állapot éppen a megegyező spin következménye.



14. ábra. A perturbációs energia a kötőelektronok azonos és ellentétes perdülete esetén

A Pauli-elv a kovalens kötés telítődését is magyarázza. Pl. miért nem jön létre kötés a He- és a H- atom között? A két atom vegyértékelektron-állapota a $\text{He}^{\uparrow\downarrow}$, illetve H^{\uparrow} szimbólummal jelölhető. Ha belőlük molekula jönne létre, akkor abban két elektron spinje feltétlenül megegyezne. Ugyanez az oka a $\text{H}_2^{\uparrow\downarrow} + \text{H}^{\uparrow} = \text{H}_3$ reakció alapján várható molekula instabilitásának.

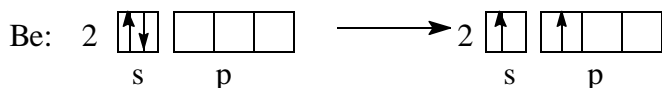
A feltöltött külső elektronszféra taszítása az ionos molekulákban is fellép. Pl. a K^+ és Cl^- ionok külső elektronszféra-konfigurációja az argonéval azonos, csak töltésükben különböznek tőle. Messziről vonzzák egymást, kis távolságban azonban a vonzóerőt túlkompenzálja az azonos spinű elektronok kölcsönhatásából származó pozitív kicserélődési energia. Az egyensúlyi távolságot a két erő egyensúlya biztosítja. Ezt az ionos kötés modern elmélete is figyelembe veszi, amikor az (I.47) egyenletbe pozitív energiatagot vezet be.

2.3.3. Bonyolultabb molekulák kémiai kötése. A promóció

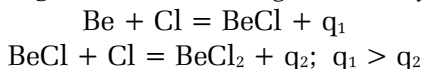
Az egyszerűbb molekulák kvantumkémiai számítása során nyert eredmények arra a következtetésre vezettek, hogy a kémiai kölcsönhatások alapja *elektromos kölcsönhatás*, továbbá, hogy az egyszeres kötést *el-lentétes spinű elektronpár* hozza létre. Mivel a kötést létrehozó elektronok eredetileg általában két különböző elemhez tartoznak, az atomok *vegyértékét* a *magános elektronok* száma határozza meg. Másrészt, ugyancsak a magános elektronok száma határozza meg az atom *eredő spinjét* is; tehát a *vegyérték (V)* és az *eredő spin (S)* szoros kapcsolatban áll egymással, nevezetesen: $S = V/2$. Ez azért fontos, mert az eredő spint az elem színképéből meg lehet határozni, abból pedig kiszámítható a *vegyérték*. Ha így járunk el, a következő adatokhoz jutunk:

1. a Li, Na, B, Al, Cl stb. egyvegyértékűek
2. a C, Si, O, S stb. kétvegyértékűek
3. a N, P stb. háromvegyértékűek
4. a Mg, Be, Ne stb. zérusvegyértékűek.

Látható, hogy az így számított *vegyérték* sok esetben kisebb, mint amennyinek a gyakorlatból ismerjük. Pl. a Be és a Mg esetén $V = 0$ adódik, habár a valóságban kétvegyértékűek. Az eltérés oka, hogy vegyületképzés közben a külső elektronhéj s^2 -elektronpárja elektronjainak a spinje párhuzamossá válik, ami csak úgy lehetséges, hogy a $2s^2$, illetve $3s^2$ elektronpárok egyik elektronja a megfelelő p pályára (2p, 3p) gerjesztődik (*promóció*):

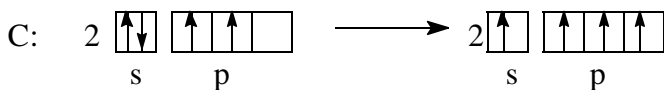


A *vegyértékgerjesztés*hez szükséges energia a kémiai reakciók végbemeneteléséhez szükséges *aktivációs energiában is kifejeződik*. Pl.



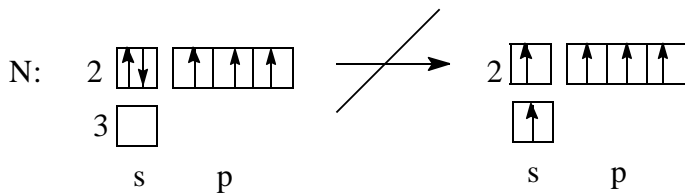
A reakcióhők q_1 – q_2 különbségének oka az, hogy az első lépés tartalmazza a gerjesztéshez szükséges (aktivációs) energiát is.

Igen fontos és jellemző a *szén* példája. A szabad szénatom eredő spinje $S = 1$, tehát $V = 2$, azaz két magános elektronja van. A kísérleti anyag szerint a szén négyvegyértékű, tehát első lépésben itt is *promóció* történik. Feltevődik a kérdés: honnan kapja a szénatom a *promóció*hoz szükséges, kb. 161,5 kcal energiát atommólonként?

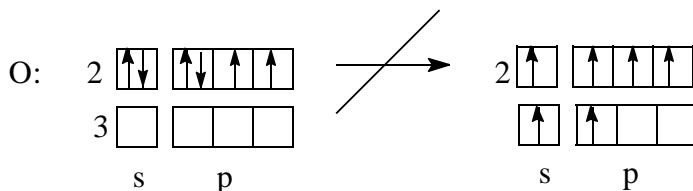


A gerjesztés során két új vegyérték keletkezett, és így az atom két kötéssel többet tud kialakítani, mint gerjesztés nélkül. Minden új kötés kialakulása többletenergia-felszabadulással jár. Pl. egy C – H kötésre 93 kcal/mól esik, a két új kötésből származó energianyereség $2 \times 93 = 186$ kcal. Ez fedezi a gerjesztés során befektetett energiát: $186 - 161,5 = 24,5$ kcal.

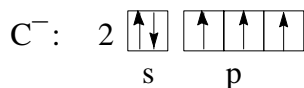
A *nitrogén* háromvegyértékű. Ahhoz, hogy ötvegyértékűvé gerjesszük, igen nagy energia kellene, mivel a promóció során meg kellene változtatni a főkvantumszámot is:



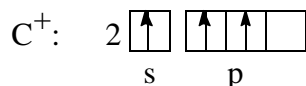
A két új vegyérték kötésenergiája itt nem fedezné a gerjesztés energiáját, ezért ötvegyértékű nitrogén nincs. Hasonló okok miatt nincs négyvegyértékű *oxigén* sem:



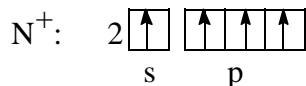
Néha a vegyértékállapotok *elektronfelesleggel* vagy *elektronhiánnyal* alakulnak ki. Pl. a *szén* képes átvenni reakciópartnere egy elektronját, ha annak elektronegativitása kicsi; így három kovalens vegyértékű és –1 töltésű karbanionná alakul:



Ha a partner elektronaffinitása nagy, a szénatom átadhatja egy elektronját és így ugyancsak három kovalens vegyértékű pozitív karbóniumionná (karbokationná) alakul:



A *nitrogén* elektronvesztéssel N^+ négy kovalens vegyértékű ionná válik, megfelelő reakciótárs jelenlétében (pl. az NH_4^+ -ban):



2.3.4. A hibridizáció

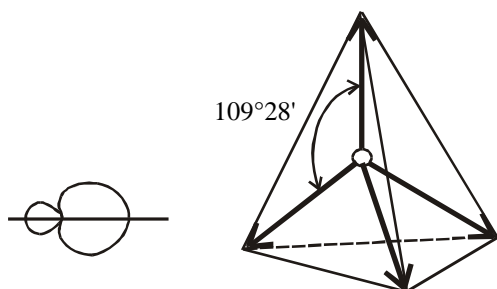
A szén vegyértékgerjesztésével kapcsolatban láttuk, hogy az eredeti s^2p^2 elektronkonfiguráció sp^3 konfigurációvá alakul. Ez azonban geometriailag és energetikailag ellentmond a szénvegyületek tulajdonságainak. Az sp^3 konfiguráció ugyanis azt sugalmazza, hogy a három p-orbitállal létrehozott kötés egymásra merőleges kell hogy legyen, míg a negyedik (s-orbitál) a másik oldalon a maximális szimmetriájú helyzetben alakít ki kötést. Ezek szerint viszont a szén négy vegyértéke nem egyenértékű. Kísérleti tény azonban, hogy telített szénhidrogénekben a négy vegyérték teljesen egyenértékű és egymással $109^\circ 28'$ -es szöget zár be. Ez azt jelenti, hogy a szén vegyértékei térben egy tetraéder négy csúcsa irányába mutatnak; a tetraéder középpontjában a szénatom van (van't Hoff és Le Bel, 1874). Az sp^3 elektroneloszlás a molekulában tehát olyan állapotot jelent, amelyben a négy orbitál mind geometriai, mind energetikai szempontból azonos, szimmetriája pedig tetraéderes.

A különböző szimmetriájú és energiájú atomi orbitálok átalakulását ugyanolyan számú, de teljesen azonos szimmetriájú és energiájú orbitálokká – *hibridizációnak* nevezzük. A képződött azonos orbitálok – *hibrid orbitálok* (hibridek).

A hibridizáció is energiát igényel, amit a kötések képződéshője fedez. Ebből következik, hogy a szabad atomokban hibridorbitálok nem létezhetnek, csak molekulákban. A hibridorbitálokkal képezett molekulák energiája minimális.

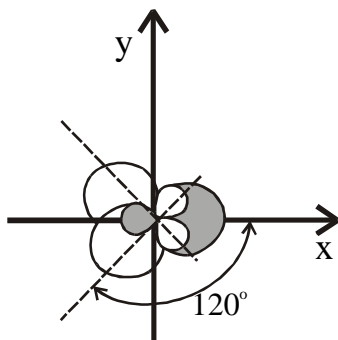
Az sp^3 -hibridizáció során keletkező hibridorbitálok alakja hasonló a p-orbitálokéhoz, ugyancsak henger-szimmetriájúak, de egyik irányban el-

torzultak. A négy sp^3 hibrid egy tetraéder csúcsai irányába mutat (*tetragonális hibridizáció*). Ez a típusú hibridizáció az alifás szénhidrogénekben és azok szubsztituált származékaiban fordul elő: a szénatom a szomszédos atomokkal mindig sp^3 hibridorbitálokkal kapcsolódik (15. ábra).



15. ábra. Az sp^3 -hibridorbitálok alakja és térorientációja

A telítetlen és aromás szénhidrogénekben a szénatom másfajta hibridállapotban található. A rendszer energiája úgy lesz minimális, ha az s-orbitállal csak két p-orbitál kombinálódik (sp^2 -hibridizáció), a harmadik p-orbitál változatlan marad s így vesz részt a kötés kialakításában. A három sp^2 -hibrid síkban helyezkedik el, szimmetrikusan, tehát *vegyértékszögük* 120° (*trigonális hibridizáció*). A harmadik, tiszta p-orbitál merőleges a hibridek síkjára. Ilyen típusú hibridorbitálok vesznek részt a kettős kötések kialakításában (16. ábra). A harmadik hibridizációs lehetőség a szénatom számára úgy valósul meg, hogy az s-orbitál csak egy p-orbitállal kombinálódik (sp -hibridizáció), a másik két p-orbitál vál-



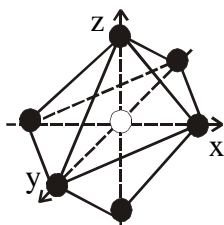
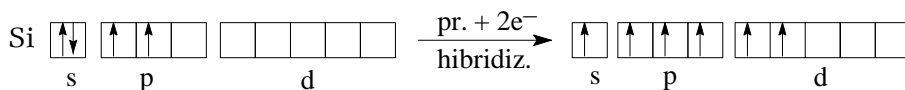
16. ábra. Az sp^2 -hibridorbitálok orientációja

tozatlan marad. Az energia akkor lesz minimális, ha a két hibridorbitál tengelye egybeesik, de irányításuk ellentétes, tehát vegyértékszögük 180° (*digonális hibridizáció*). A két nem hibridizált p-orbitál merőlegesen helyezkedik el egymásra és a hibridorbitálok közös tengelyére. Ilyen típusú hibridizáció jelentkezik pl. a hármas kötések, illetve a kumulált kettős kötések kialakításában (17. ábra).



17. ábra. Az *sp*-hibridorbitálok orientációja

Ugyanez a három lehetőség áll fenn elvben a *szilícium* orbitáljainak a hibridizációja esetén is. Ezekhez még hozzáadódik ez esetben a d-orbitálok hibridizációja is; pl. a SiF_6^{2-} komplexanionban sp^3d^2 -hibridizáció valósul meg (*oktaéderes térkitöltés*). Ez az anion két elektron felvételével jön létre (18. ábra).

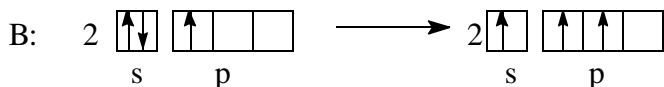


18. ábra. Az oktaéderes hibridizáció térkitöltése

Tekintsük át most a periódusos rendszer többi oszlopa elemeinek főbb hibridizációs lehetőségeit.

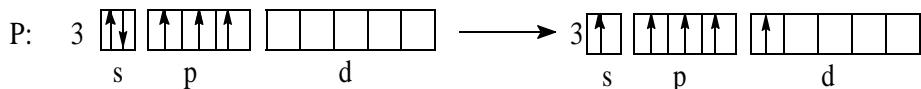
A *második oszlopban* a *berillium* digonális *sp*-hibridizációt szenved. Ez annyiban különbözik a szén *sp*-hibridizációjától, hogy itt nem maradnak szabad p pályák (pl. a BeCl_2 -ban).

A harmadik oszlopban, a bór képezhet sp^2 - (trigonális) hibridpályákat (pl. BF_3), vagy – egy elektron felvételével – tetragonális sp^3 -orbitálokat (pl. BF_4^-):



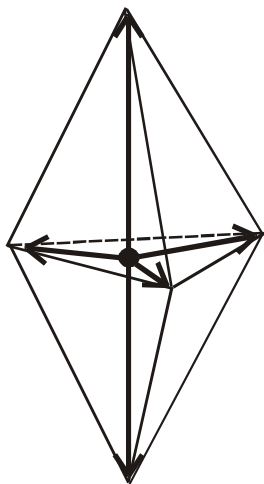
Az ötödik oszlop képviselői közül a *nitrogén* hibridizációja különleges esetet képvisel. Alapállapotában három magányos p-elektronja van, mégis a három vegyértékű nitrogén vegyértékszöge (pl. az NH_3 -ban) nem a várt 90° , hanem annál sokkal nagyobb (107°). Ennek oka az, hogy a három p-orbitál részlegesen hibridizálódik az s^2 -elektronpárral (részleges sp^3 -hibridizáció), s ezt p^3 -hibridizációnak nevezzük. A nitrogén tulajdonképpen (tetraéderes) sp^3 -hibridizációja csak az elektronhiányos N^+ -ionban jöhet létre (pl. az NH_4^+ -sókból).

Míg a nitrogén energetikai okokból nem lehet pentakovalens, a *foszfor* esetén már megváltozik a helyzet. Ez esetben a külső elektronhéj főkvantumszáma 3, tehát megjelennek a d-orbitálok is. Lehetségessé válik így módon az sp^3d -konfiguráció kialakítása az s^2p^3 -alapállapot promóciója folytán:



Az öt orbitál hibridizálódik, és trigonális bipiramis alakú térkitöltést valósít meg (19. ábra): a közös egyenlő oldalú alapháromszög középpontjában a foszforatom helyezkedik el, a csúcson pedig a többi atom (pl. PCl_5). Látható, hogy az öt kötés nem egyenértékű. A foszfor többi hibridállapota megegyezik a nitrogénével.

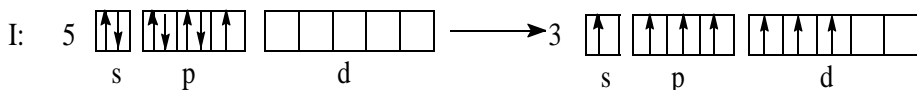
A hatodik oszlop fő képviselője az *oxigén*. Mivel alapállapotában $s^2p_x^2p_y^1p_z^1$ elektronkonfiguráció jellemzi, azaz tartalmaz két magányos p-elektront, várható lenne, hogy vegyértékszöge (pl. a H_2O -ban) 90° legyen. A valóságban ez az érték $104,5^\circ$. Az eltérés ugyancsak részleges hibridizációval magyarázható: a két magányos p-orbitál részlegesen kombinálódik az s^2 - és a p_x^2 -orbitálokkal, és ennek eredményeképpen egy részleges sp^3 -hibridizáció jön létre. A vegyértékszög nem éri el a $109^\circ 28'$ értéket, az állapot közbeeső az alap és az sp^3 -hibridállapot között. Az ilyen típusú hibridizációt p^2 -hibridizációnak nevezzük.



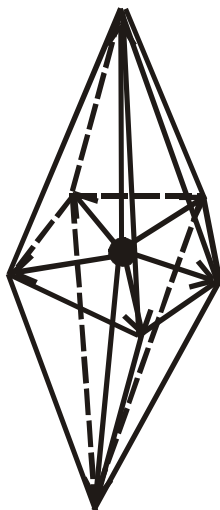
19. ábra. A trigonális bipiramisos hibridizáció téralakja

A kén esetében a p^2 -hibridizáció kisebb mértékben jelentkezik (pl. a SH_2 -ben a vegyértékszög 92°). A kénnek d -orbitáljai is vannak, amelyek gerjesztéssel elfoglalhatók, és sp^3d^2 -konfigurációt alakítanak ki; az ebből létrejövő sp^3d^2 hibridállapot oktaéderes térelrendeződésű (pl. SF_6).

A hetedik oszlopban ugyancsak létrejön részleges sp^3 -hibridizáció (pl. minden HX vegyületben). Érdekesebbek viszont azok a hibridállapotok, amelyek a d -orbitálok részvételével valósulnak meg. Pl. a jó d s^2p^5 elektronkonfigurációjából a pentagonális bipiramisos elrendeződésű sp^3d^3 -hibridpályák alakulnak ki (pl. a IF_7 esetében) (20. ábra):



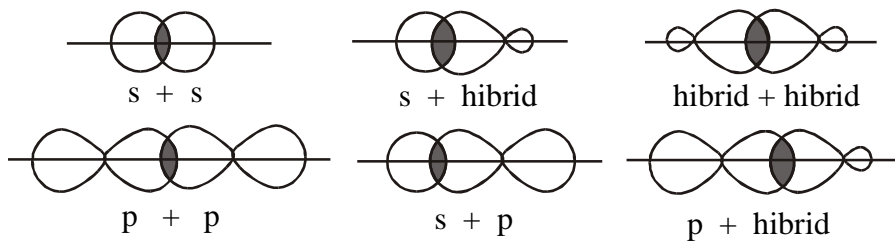
A mellékcsoportok d -mező elemei esetén, az említett fő típusokon kívül, a d -orbitálok részvételével a hibridállapotoknak még számos formája alakulhat ki. Ezeknek, természetesen, a téralakzatok, illetve a szimmetriaviszonyok sokrétűsége felel meg. Az s -, p - és d -állapotok lehetséges hibridtípusai meghaladják a negyvenet.



20. ábra. A pentagonális bipiramisos hibridizáció téralakja

2.3.5. A σ és π -kötések

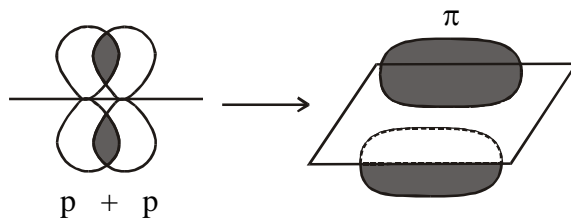
A kémiai kötések létrehozása során az atomi orbitálok egymásba hatolnak, átfedik egymást és molekuláris orbitálokká alakulnak. A molekuláris orbitálok (elektronfelhők) szimetriaviszonyai az őket alkotó atomi orbitálok szimetriaviszonyaiból vezethetők le. A következő főbb kombinációs lehetőségeket különböztetjük meg (21. ábra):



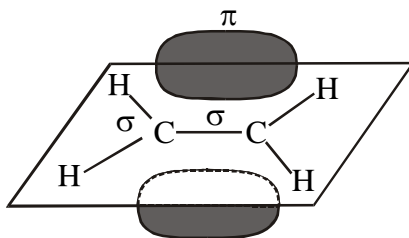
21. ábra. A σ -kötés kialakulása

Az így kialakult molekuláris orbitálok hengersizmetrikusak a kötés tengelyére vonatkoztatva. Ezt a kötéstípust σ -kötésnek nevezzük.

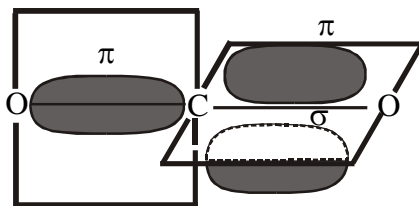
Ha a p-orbitálok párhuzamos tengellyel képeznek molekuláris orbitált, akkor síkszimmetriás π -kötés jön létre (22. ábra).

22. ábra. A π -kötés kialakulása

Az eddigiekből kitűnik, hogy egy kémiai kötés létrehozása többféleképpen lehetséges, de a lehetőségek közül az valósul meg, amelyik a legnagyobb energiacsökkenéssel jár. A *maximális átfedés kritériuma* szerint a kialakult kötés annál erősebb, minél nagyobb térrészben fedik át egymást az atomi orbitálok. A σ - és a π -kötések közül az átfedés a σ -kötésben nagyobb, tehát ez valósul meg elsősorban. *Minden egyes kötés σ -kötés.* π -kötés csak akkor jön létre, ha egy σ -kötés már kialakult a két atom között. Egynél több σ -kötés adott atompár között nem jön létre, mivel ezt a kötéstípust a tengely mentén elhelyezkedő elektronfelhők hozzák létre (s erre egyetlen lehetőség van), π -kötés viszont kétszeresen is kialakulhat, mivel ezt a kötéstengelyre merőleges tengelyű orbitálok (p_y , p_z) hozzák létre. Pl. az *etén* kettős kötése $1\sigma + 1\pi$ kötésből áll. A két szénatom sp^2 -hibridállapotban található. A három hibridorbitál képezi a molekula σ -kötésekből álló vázát: 1 C–C és 4 C–H kötést. Ezek egy síkban vannak. A két szénatom megmaradt két tiszta p-orbitálja egymással párhuzamosan áll be és átfedi egymást (π -kötés); csak így teljesül a maximális átfedés követelménye. A vegyértékszögek 120° -osak (23. ábra). Ugyancsak $\sigma + \pi$ összetételű a *szén-dioxid* két C = O kötése: a szén sp -

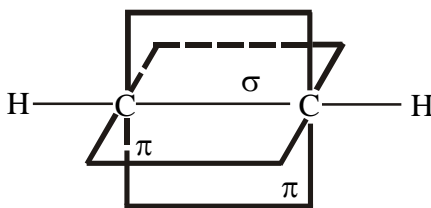
23. ábra. Az *etén* kötésrendszere és térszerkezete

hibridállapotban van (vegyértékszöge 180°); a két hibrid a két oxigénatom egy-egy p-orbitáljával egy-egy σ -kötést hoz létre, a megmaradt két tiszta p-orbitál pedig az oxigénatomok másik p-orbitáljával egy-egy π -kötést alakít ki, amelyek egymáshoz képest 90° -kal elfordultak (a két tiszta p-orbitál egymásra merőleges). A molekula lineáris (24. ábra).



24. ábra. A CO₂-molekula kötése és alakja

A *hármas kötésben* a molekuláris orbitálok hasonlóképpen alakulnak ki. Pl. az *etinben* (25. ábra) a két szénatom sp-hibridállapotban van. A két-két sp-hibrid hozza létre a hidrogénekkel és egymással a molekula vázát alkotó, egyvonalba eső három σ -kötést. A megmaradt két-két p-orbitál páronként átfedi egymást és két egymásra merőleges szimmetriás π -kötést hoz létre. A *nitrogénmolekula* hármas kötése teljesen hasonló, avval az eltéréssel, hogy itt a σ -kötés p + p összetételű.



25. ábra. Az etin kötése és alakja

Erősségüket tekintve, a legerősebb a σ -kötés, gyengébb az első π -kötés és még gyengébb a második π -kötés. Ezért általában a telítetlen vegyületek reakcióképesebbek.

A σ -kötések hengersizmetriája lehetővé teszi az egyes kötéssel kapcsolódó atomok vagy atomcsoportok egymáshoz viszonyított *szabad forgását*, mivel a forgás a kötés tengelye mentén történik és ezért nem érinti az elektronfelhő eloszlását, illetve energiáját. A kettős és hármas kötésű molekulákban azonban a kötésmenti forgás megszüntetné a π -kö-

tésen belüli maximális átfedést. Ez azonban csak aránylag nagy energia-befektetéssel valósítható meg. Éppen ezért a kettős kötéssel összekapcsolt atomcsoportok egymáshoz viszonyított helyzete merev. Evvel magyarázható a szerves telítetlen vegyületek *cisz-transz izomériája*.

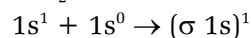
Ha a két atom kölcsönhatása folytán kémiai kötés jön létre, a kvantummechanika *molekulapálya elmélete* szerint az atomok energiaszintjei felhasadnak és emiatt kétszer annyi lehetséges állapot adódik, mint amennyi az atomi vegyértékhéjaknak megfelelne. Azokat a molekulapályákat, amelyeknek kisebb az energiája, mint a megfelelő atompályáké, *kötőpályáknak*, amelyeké viszont nagyobb, *lazítópályáknak* nevezzük. A kötőelektronok tartózkodási valószínűsége nagyobb az atommagok közötti térben, a lazító elektronoké viszont itt csaknem nulla. Kémiai kötés akkor jön létre, ha a kötőpályákon levő elektronok száma nagyobb, mint a lazítópályákon levőké.

A molekulapályák kialakulására is érvényes a Pauli-féle elv, az energiaminimum elve és a Hund-szabály. Ennek megfelelően, a molekulaorbitálok feltöltődési sorrendje a következőképpen adható meg (a lazítópályákat csillag jelöli):

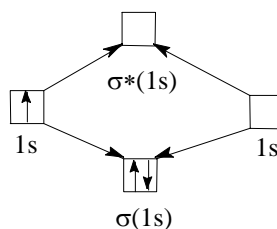
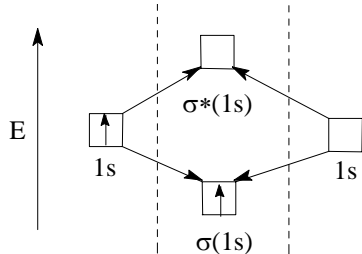
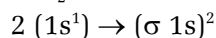
Atomi orbitálok	Molekulaorbitálok
1s	$(\sigma 1s) < (\sigma^* 1s)$
2s	$(\sigma 2s) < (\sigma^* 2s)$
2p	$(\sigma 2p_x) < (\pi 2p_y) = (\pi 2p_z) < (\pi^* 2p_y) = (\pi^* 2p_z) < (\sigma^* 2p_x)$

A kötésképzés szemléltetésére felírjuk mind a kiinduló atomi orbitálok, mind a keletkező molekulaorbitál elektronkonfigurációját, a relatív energiaszintek figyelembevételével. Néhány példa:

A H_2^+ -molekulaion

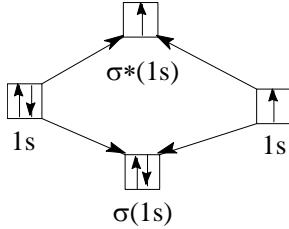
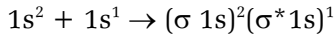


A H_2 -molekula

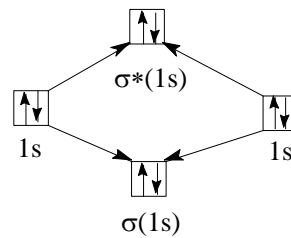
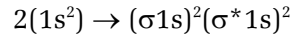


Mivel egy kötésnek egy elektronpár felel meg, és a kötések számát a kötő és a lazító elektronpárok különbsége adja meg, az első esetben $\frac{1}{2} - 0 = \frac{1}{2}$, a másodikban $1 - 0 = 1$ rendű kötés alakul ki.

A He_2^+ -molekulaion

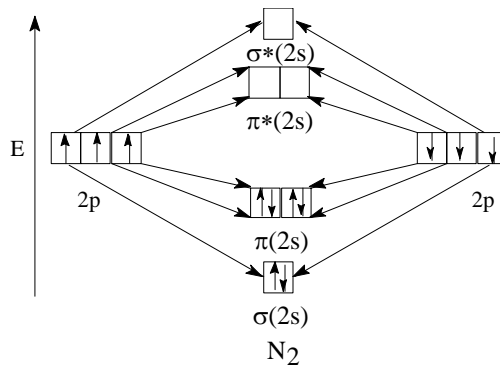


A He_2 -molekula



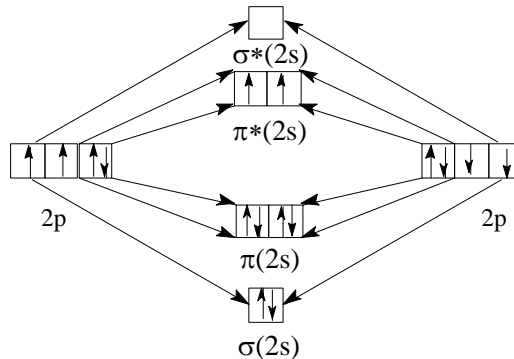
A kötések száma $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, illetve $1 - 1 = 0$. Tehát, míg a He_2^+ létezik, a He_2 nem létezik.

A N_2 -molekula: $2(2p^3) \rightarrow (\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2$



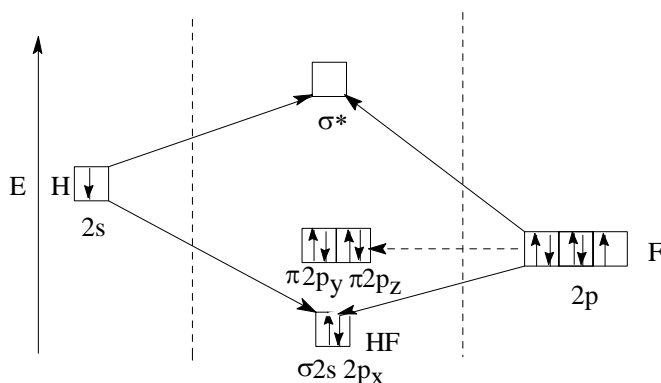
A kötések száma: $3 - 0 = 3$.

Az O_2 -molekula: $2(2p^4) \rightarrow (\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi^* 2p_y)^1(\pi^* 2p_z)^1$



A kötések száma: $3-2 \times \frac{1}{2} = 2$, azaz 1σ és két $\frac{1}{2}\pi$. Mivel a π^*2p_y és π^*2p_z lazítópályákra a két elektron, a Hund-szabály értelmében, párhuzamos spinnel helyezkedik el, az oxigénmolekula kétszeresen szabadgyök és paramágneses.

Ha a molekulát különböző atomok képezik (*heteronukleáris molekulaorbitál*), az atomi orbitálok energiaszintjei nem egyenlők egymással, aminek következtében az elektronok tartózkodási valószínűsége a molekulaorbitálon aszimmetrikus, a kötő elektronfelhő közelebb kerül a kisebb energiájú (nagyobb elektronegativitású) atomhoz. A molekula poláris. Pl. a *HF-molekula*:

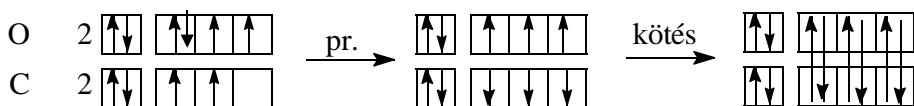


Látható, hogy a HF-molekulában egy σ -kötés van. A fluor $2p_y^2 2p_z^2$ elektronpárjai többé-kevésbé változatlan, ún. *nem kötő* (magános vagy inert) elektronpárok.

2.3.6. A koordinációs kötés. A kémiai kötés komplex vegyületekben

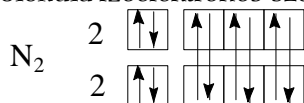
Mint láttuk, a kovalens kötés általában egy vagy több elektronpár kollektivizálása folytán jön létre. Lewis kimutatta, hogy a közös elektronpár származhat egyetlen atomtól is. Az így létrehozott kötés ugyancsak kovalens, de különleges esetet képvisel. Az az atom, amely a kötőelektronpárt biztosítja, a *donor*, a másik, amellyel a kötés létrejön, de elektronnal nem járul hozzá, az *akceptor*. A donor, mivel csak ad, de nem kap elektront, részlegesen pozitívvá válik, az akceptor pedig, mivel elektronfeleslegre tesz szert, részlegesen negatív lesz. Ezért ezt a kötést *szemipoláris kötésnek* is nevezik. Más elnevezései: *koordinációs kötés*, *donor-akceptor kötés*, vagy – különleges esetben, amikor a közössé tett elektronpár a d-orbitálon van – *datív kötés*.

Tekintsünk néhány példát. A szén-monoxid *szénatomját* sok ideig két vegyértékűnek tekintették, ami a külső elektronhéjak következő szerkezetét feltételezné: $\text{:C::}\ddot{\text{O}}\text{:}$. Eszerint az oxigénatomnak teljes oktettje van, míg a szénatomnak csak szeksztettje. Egy ilyen molekulának instabillnak kellene lennie, holott a gyakorlatból tudjuk, hogy a szén-monoxid igen stabil vegyület. Az a tény, hogy tulajdonságai sok tekintetben a nitrogénmolekula tulajdonságaira emlékeztetnek, felvetette elektron-szerkezetük hasonlóságának a lehetőségét. A nitrogénmolekulában hármas kötés van. Lehetséges-e, hogy a szén-monoxidban is hármas kötés legyen? Ez csak úgy lehetséges, ha a meglévő két kötésen kívül, egy elektronpár közössé tételével, egy újabb kötés alakul ki a két atom között. Ezt az elektronpárt csak az oxigénatom adhatja, éspedig úgy, hogy $2p_x^2$ elektronpárja felhasad, az egyik elektron átmegy a szén üres $2p_z$ orbitáljára, majd a pár nélküli elektronok kötést hoznak létre. Itt tehát az oxigén donor, a szén az akceptor:

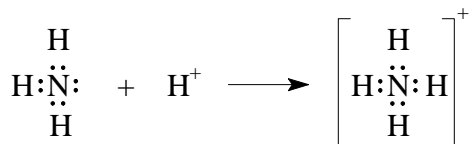


A használatosabb ábrázolásmódok: $\overset{\delta-}{\text{C}} \equiv \overset{\delta+}{\text{O}}$, $\text{C} \equiv \text{O}$, $\text{:C::}\ddot{\text{O}}\text{:}$

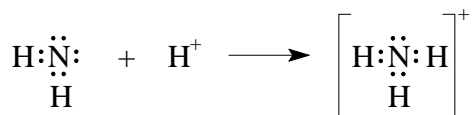
Mindegyik ábrázolásmód aláhúzza a molekula egy-egy sajátosságát (szemipoláris jelleg, donor–akceptor kapcsolódás, oktetszabály teljesülése stb.). A CO- és a N_2 -molekula *izoelektronos* szerkezetű (*izosztérák*).



Ha a koordinatív kötés kialakult, utólag gyakran lehetetlen megkülönböztetni a közönséges kovalens kötéstől. Ilyen esetben a donor–akceptor elnevezés főleg a kötés múltjára vonatkozik, nem pedig a jelenére. Pl. a nitrogénatom szabad elektronpárja az *ammóniában* még egy protont képes koordinálni:



A négy hidrogénatom tökéletesen egyenértékű. Hasonló a helyzet a *hidróniumion*ban. A pozitív töltés az egész atomcsoporton oszlik el:



Általában *donorként* az ötödik, hatodik és hetedik főcsoport elemei szerepelnek, mivel szabad elektronpárjuk van (N, O, F, P, S, Cl). Az *akceptor* szerepét az első, második, harmadik oszlop elemei játszhatják, amelyeknél tiszta kovalens kötéssel nem alakul ki teljes oktett (B, Al, Mg stb.). Koordinációs kötés semleges molekulák közt is kialakulhat (*molekuláris vegyületek*). Pl. az ammónia nitrogénatomjának szabad elektronpárja kötést hozhat létre (donorként) egy BF₃ molekulával (akceptor), ugyanis a bóratomnak ebben a vegyületében egy elektronpár-hiánya van az oktettig:



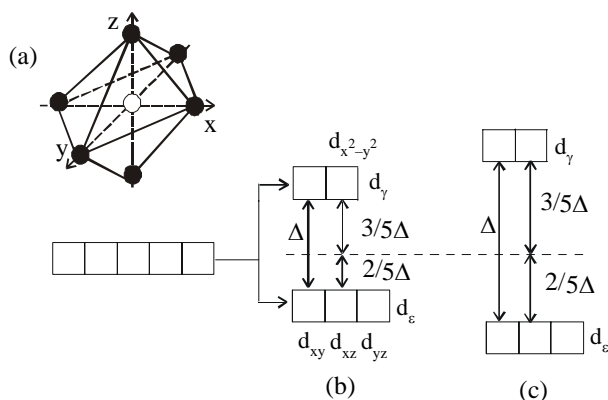
A szervetlen vegyületekben igen gyakori a víznek koordinációs megkötése (pl. a *kristályhidrát*-képződés egyes esetei).

Az alacsonyabb rendszámú elemek koordinációs vegyületeiben s²p⁶ konfiguráció valósul meg, a magasabb periódusok elemeinél azonban, különösen az átmeneti fémeknél, az oktett-szabály sok esetben nem teljesül. Az elektronpárok számát, amelyek valamely *centrális atomhoz* vagy *ionhoz* kötést létesíthetnek, az illető atom *koordinációs számának* nevezzük. A koordinációs szám leggyakrabban 4 vagy 6 (tetraéderes, illetve oktaéderes téralkat), de ritkábban 2, 3, 5, 7, sőt 8 is lehet. Egyes *ligandumokra* nézve a központi atom vagy ion koordinációs száma általában állandó és jellemző érték (*karakterisztikus koordinációs szám*). Hozzávetőleges szabály, hogy a koordinációs szám az iontöltés kétszerese (pl. [AgCl₂]⁻, [CdCl₄]²⁻, [Fe(CN)₆]³⁻ stb.). Sidgwick szerint a központi atom vagy ion a ligandumoktól mindig annyi elektront vesz át koordinatív kötés képzése közben, amennyivel eléri a legközelebbi nemesgáz elektronszámát. Pl. a [Fe(CN)₆]⁴⁻ képzése során, a vas(II) elektronszáma 24, a 6 CN⁻-ion koordinatív kötéssel 6x2 = 12 elektront szolgáltat; ez összesen 36, éppen a legközelebbi nemesgáz, a kripton elektronszámával egyenlő. A központi ion körül kialakult elektronszámot Sidgwick *effektív rendszámnak* nevezte. Így könnyen magyarázható lett a Ni(CO)₄ (28 + 4x2 = 36), a Fe(CO)₅ (26 + 5x2 = 36) képződése. A koordinációs szám nemcsak a rendelkezésre álló orbitáloktól függ, hanem az energetikai viszonyoktól, illetve a központi atom körül elhelyezkedő atomok sugarától (térigényétől) is.

Már Werner észrevette a XIX. század végén (1891), hogy egyes elemek bizonyos esetekben a megszokottnál több kötést képesek más

atomokkal létrehozni, azaz több atomot képesek koordonálni. Werner *koordinációs elméletében* feltételezte, hogy ezeknek az atomoknak a normális vagy *fővegyértékükön* kívül *mellékvegyértékük* is van, s ez teszi lehetővé a bonyolultabb (komplexebb) vegyületek létrehozását (*komplexe*k). A modern kötéselmélet tükrében a fővegyérték a kolligáció révén kialakuló kötések, a mellékvegyérték pedig a már meglévő elektronpárok által létesített koordinatív kötések számát adja meg. A koordinációs szám pedig ezek összege.

Komplex képződésekor, ha a d-orbitálokat tartalmazó pozitív töltésű fémion negatív töltésű egyszerű vagy összetett ionnal, illetve negatív pólusával feléje irányított poláros molekulával – mint ligandummal – kölcsönhatásba lép, a központi ion energiája a szabadion energiaszintjéhez képest megváltozik, felhasad, azaz megszűnik a degenerációja. Az ún. *ligandumtér-elmélet* szerint a kölcsönhatás mértéke és az energiaszint-felhasadás módja a ligandumok térkonfigurációjától függ, a központi ion körül (van Vleck).



26. ábra. A d-orbitálok energiafelhasadása oktaédresz szimmetria esetén: (a) oktaédresz elrendeződés, (b) felhasadás gyenge ligandumtérben, (c) felhasadás erős ligandumtérben

Szabályos oktaédresz elrendezést tételezve fel, a központi ion energiaszintjeinek a ligandumok hatására bekövetkező felhasadását a 26. ábrán látható módon vázolhatjuk. Ehhez figyelembe kell venni, hogy a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} orbitálok töltésfelhői a tengelyek irányába esnek, vagyis a szabályos oktaéder csúcsai felé irányulnak. A d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} orbitálok elektronfelhői viszont a tengelyek között tartózkodnak. Mivel a ligandumok az x, y és z tengelyek mentén helyezkednek el, a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} orbitá-

lokon levő elektronok és a ligandumok között viszonylag nagyobb lesz a taszítás, aminek következtében ezeknek az orbitáloknak az energiája nő, a stabilitása csökken. A d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} orbitáloknak – mivel elkerülik a ligandumok taszító hatását – az energiája viszonylag ugyanannyival csökken, a stabilitása pedig növekszik. (Az energiamegmaradás törvénye

értelmében: $2(d_{xy})\frac{3}{5}\Delta - 3(d_{z^2})\frac{2}{5}\Delta = 0$.) A d-orbitálok így kialakuló

energiakülönbségét *ligandumtérierősségnek* (Δ) nevezzük. Értéke (20–100 kcal/mól) elsősorban a központi ion magtöltésétől és méretétől, a ligandumok minőségétől (töltésétől, méretétől, deformálhatóságától) és számától, valamint a szimmetriaviszonyoktól függ. Az egyes ligandumok növekvő ligandumtérierősségük alapján – azonos körülmények között – a következő *spektrokémiai sorozattal* jellemezhetők:

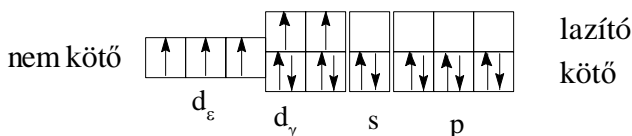


A következőkben azt vizsgáljuk meg, hogyan épülnek be az elektronok az oktaéderes szimmetriájú komplex esetén, attól függően, hogy a ligandumtér gyenge vagy erős. Az elektronok eloszlására, mint már szó volt róla, érvényes a Pauli-elv, az energiaminimum elve és a Hund-szabály. Amíg a d-elektronok száma 1, 2 vagy 3, ezek a legkisebb energiájú d-orbitálokon helyezkednek el, párosítatlan spinnel. A ligandumtér erősségének a hatása itt még nem érvényesül. Ha a d-elektronok száma 4, 5, 6 vagy 7, két eset különböztethető meg. Erős ligandumok esetén az elektronok ellentétes spinnel épülnek be a d_{z^2} orbitálokra, és csak ha ezek teljesen feltöltődtek, tehát kialakult a $d_{z^2}^6$ konfiguráció, akkor kerül sor a nagyobb energiájú d_{xy} orbitálok kiépülésére. Gyenge ligandumtér esetén az elektronok előbb párosítatlan spinű elrendeződésben betöltik a nagyobb energiájú d_{xy} orbitálokat is, és csak a $d_{z^2}^3 d_{xy}^2$ konfiguráció elérése után épülnek be az ellentétes spinű elektronok mindkét alhéjba.

Abból a szempontból, hogy a lehetséges kétféle (párosított és párosítatlan spinű) elektronelrendeződés közül melyik valósul meg, az energia minimumra való törekvés elve az irányadó. Össze kell ezért hasonlítani a két alhéj (d_{z^2} és d_{xy}) energiaszintjeinek a különbségét az ún. *elektronpárosítási energiával* (P). Ez az az energia, amely két elektronnak ugyanarra a pályára való viteléséhez szükséges. Ha a ligandumtér erőssége kisebb, mint az egy elektronpárra vonatkozó elektronpárosítási energia ($\Delta < P$), vagyis a tér gyenge, nagy spinszámú, *ionos* jellegű komplexek

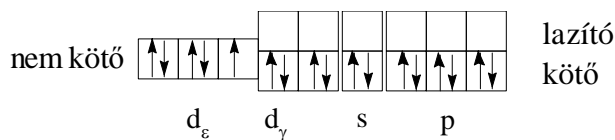
jönnek létre. Ilyen pl. a $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ stb., ha viszont a ligandumtér erőssége a nagyobb ($\Delta > P$), vagyis a tér erős, a spinkompenzáció következtében kis spinszámú, *kovalens* jellegű komplexek képződnek. Pl. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ stb. A kötések kialakulásmódját illetően, a d_ϵ elektronok nem kötő, d_γ elektronok lazító pályára kerülnek, a hat ligandum elektronpárjai pedig koordinatíve betöltik a d_γ , s és p kötő orbitálokat (d^2sp^3 -hibridizáció):

a) gyenge ligandumtér: pl. $[\text{FeF}_6]^{3-}$



Látható, hogy a komplex paramágnességét a nem kötő atomi orbitálok és a lazító molekulaorbitálok párosítatlan elektronjai okozzák.

b) erős ligandumtér: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

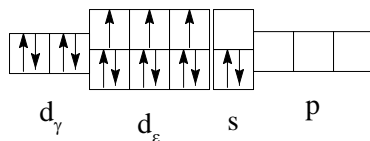


A kialakult hat kötés mindkét esetben σ -kötés.

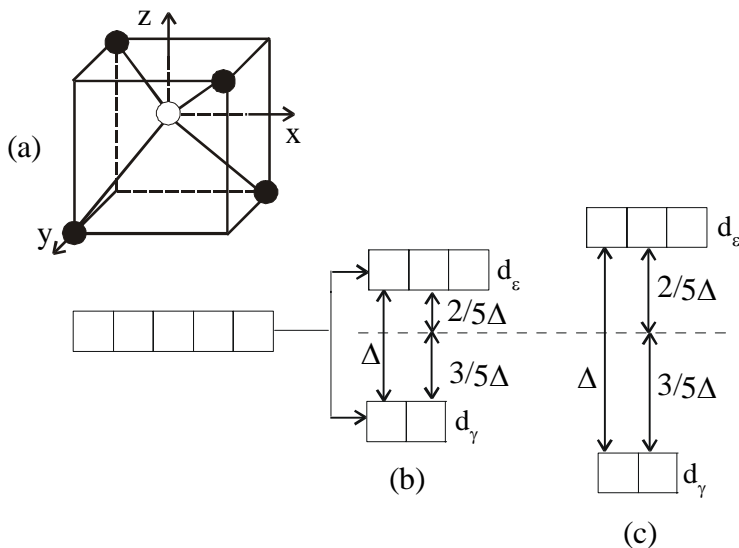
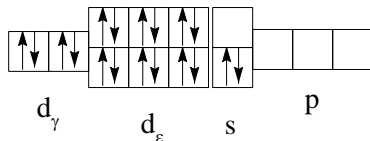
A ligandumtér-elmélet alapján értelmezhetők a tetraéderes szimmetriájú komplexek sajátosságai is (27. ábra).

A tetraéder négy csúcsa (a ligandumok helye) egybeesik egy kocka minden második csúcsával, amelynek középpontjában a fémion helyezkedik el. Ebből látható, hogy a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} orbitálok a ligandumoktól aránylag távol, míg a d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} orbitálok inkább a ligandumok irányában helyezkednek el. Tehát a ligandumtaszítás a $d_{x^2-y^2}$ és d_{z^2} orbitálok irányában kisebb (az energia kisebb), a d_{xy} , d_{xz} és d_{yz} irányában pedig nagyobb (az energia nagyobb), és a d-orbitálok energiaszintjei ennek megfelelően hasadnak fel. Mint az ábrából látható, kétféle – párosítatlan vagy párosított spinű – elrendeződés csak kettőnél több és hétnél kevesebb d-elektron esetén alakulhat ki, a Δ és P relatív értékeinek megfelelően. Nagy spinszámú (gyenge ligandumterű) komplex pl. a $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, kis spinszámú (erős ligandumterű) komplex pl. a $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. A kötések elektronszerkezetének tárgyalása az előbbiekhöz hasonló módon történik (d^3s -hibridizáció):

a) gyenge ligandumtér: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Co^{2+} : $3d^7$)

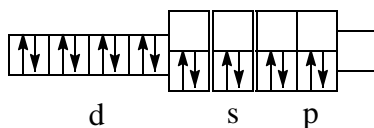
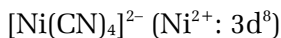
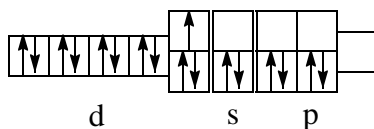
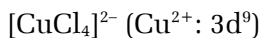


b) erős ligandumtér: $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ (Cu^+ : $3d^{10}$)

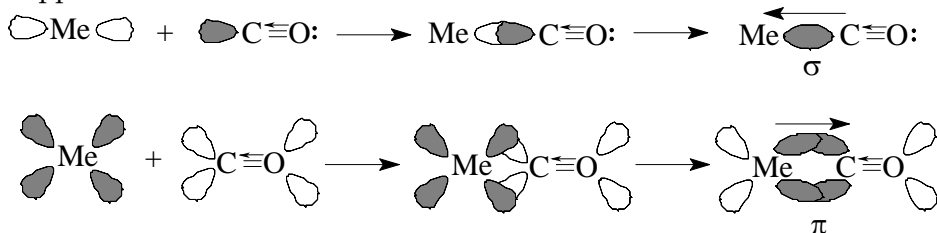


27. ábra. A d -orbitálok energiaszintjeinek felhasadása tetraédes szimmetria esetén: (a) tetraédes elrendeződés, (b) felhasadás gyenge ligandumtérben, (c) felhasadás erős ligandumtérben

A központi ion körül a négy ligandum egy síkban, négyzetesen is elhelyezkedhet, ha a hibridizáció dsp^2 típusú. Pl. ilyen a párosítatlan spinű $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ és a kompenzált spinű $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ezt az elrendeződést az oktaéderből úgy származtatjuk, hogy abból a z tengelyen elhelyezett két ligandumot eltávolítjuk (a megfelelő pályaeenergia csökken). Ennek megfelelően a kötések a következőképpen ábrázolhatók:



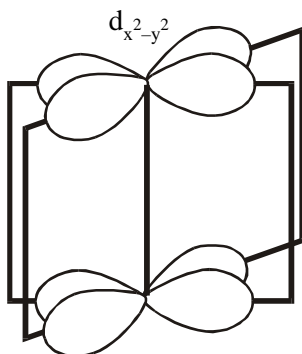
Egyes esetekben az elektronátadás kétirányú: a ligandumról a fémmre (*direkt datív kötés*) és a fémről a ligandumra (*retrodatív kötés*). Pl. a fém-karbonilokban a CO szenen lokalizált elektronpárja a fém üres d-orbitálját tölti be (σ -*datív kötés*), ugyanakkor a fém betöltött d-orbitáljairól egy elektronpár lép be a CO üres lazítópályájára (*retrodatív π -kötés*). Ilyen módon a fémen nem halmozódik fel túlságosan nagy elektronfelesleg, ami a fém-szén kötés erősségét növeli. A kötéskialakulás a következőképpen ábrázolható:



A π -kötés kialakulása lazítópályák részvételével természetesen a Me–C kötés gyengüléséhez vezet.

Ha a komplex kialakulása után a fématomon kompenzálatlan spinű d-elektron marad, a molekula fém–fém kötés kialakulásával dimerizálódik, miközben a d-orbitálok lobusai páronként átfedik egymást (δ -*kötés*; 28. ábra). Pl. $\text{Co}(\text{CO})_4$ molekulában.

A kémiai kötés lényegének alaposabb megismerésével az egyszerű és komplex vegyületek értelmezése közti különbség fokozatosan eltűnik; a koordinációs elmélet úgyszólván valamennyi vegyület szerkezetének a leírására előnyösen alkalmazható. Ily módon a *koordinációs kémia* a vegyületek szerkezeti (koordinációs) kérdéseivel foglalkozó általános

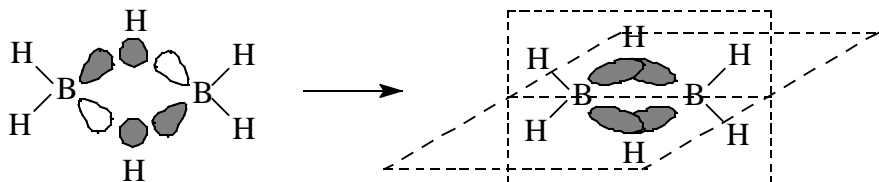


28. ábra. A δ -kötés kialakulása

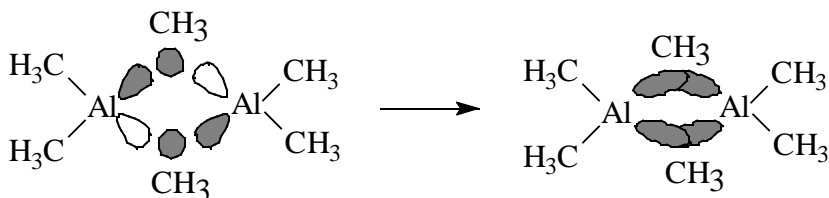
szemléletté vált. Ez jut kifejezésre a kémiai elnevezések fejlődésében is. A központi atom, ligandum, koordinációs szám kifejezéseket régebben csak a klasszikus értelemben vett komplex vegyületek esetén használták. Ma már pl. az egyszerű ammónia-molekulában is nevezik központi atomnak a nitrogént és ligandumnak a hidrogéneket.

2.3.7. Lokalizált elektronhiányos három- és többcentrumos kötések

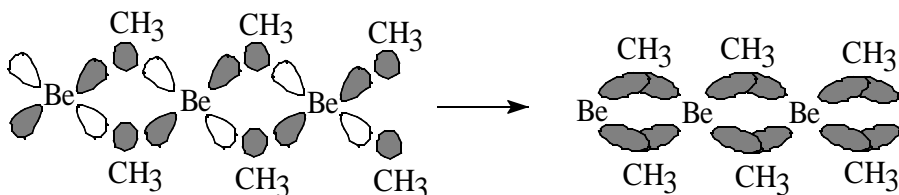
Az ns^2 és az ns^2np^1 elektronkonfigurációjú elemek (pl. Be, B, Al, Zn) egyes vegyületei (hidridek, szerves fémvegyületek stb.) „elektronhiányosak”, aminek következtében polimerizációra hajlamosak, annak ellenére, hogy nem tartalmaznak donor atomot. Ez a kapcsolódás három-, illetve többcentrumos kötések létrejöttével érthető meg. Pl. a boránok közül nem a BH_3 , hanem a B_2H_6 a legegyszerűbb létező vegyület, amelyben az sp^3 -hibridállapotú bóratomok két-két B–H σ -kötést hoznak létre két-két vegyértékelektron felhasználásával. A kialakult BH_2 -csoportoknak még rendelkezésére áll két-két sp^3 -orbitál és egy-egy kötőelektron, amelyek páronként egy-egy hidrogénatom betöltött s-orbitáljával átfedésbe kerülnek és létrehoznak két tricentrikus kételektronos kötést (*banánkötés, hidridkötés*).



Hasonlóan alakulnak ki a szerves fémvegyületek kötése is, avval a megjegyzéssel, hogy itt a H s-orbitálja helyett a kapcsolódó szénatom egy sp^3 -hibridje hoz létre háromcentrumos kötést. Pl. az $Al(CH_3)_3$ dimerizációja:



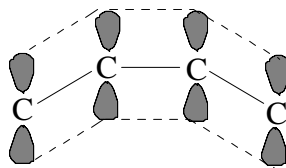
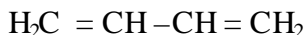
Vagy a $Be(CH_3)_2$ polimerizációja:



A háromcentrumos kötések általában gyengébbek, mint a kétcentrumosak. Pl. az utóbbi vegyületben a kötésenergia kb. 20 kcal/mól.

2.3.8. A telítetlen kötések kölcsönhatása. A konjugációs energia

Az egymással szomszédos, illetve térben nem túlságosan elkülönült kötések kölcsönhatásba lépnek. Ez különösen a telítetlen kötésekre érvényes, amelyek mozgékony π -elektronfelhői könnyen módosulnak más elektronfelhők erőterében. A π -kötés létrehozásához az szükséges, hogy a p-orbitálok párhuzamosan álljanak be, az átfedés maximális legyen. Belátható, hogy ha egy p-orbitál több p-orbitállal párhuzamos, elvileg mindegyikkel kötésbe léphet, ha a távolság nem túlságosan nagy. Ez a *konjugált* kettős kötések tartalmazó vegyületek esetén valósul meg. Pl. a butadiénben:

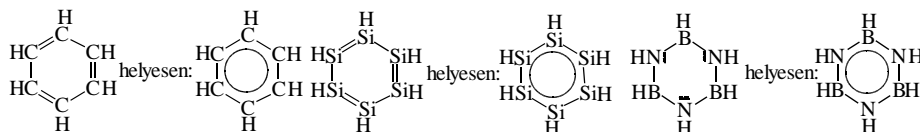


Konjugáció jöhet létre π -kötések és egy szomszédos atom szabad elektronpárja között is. Pl. a nitrátionban:



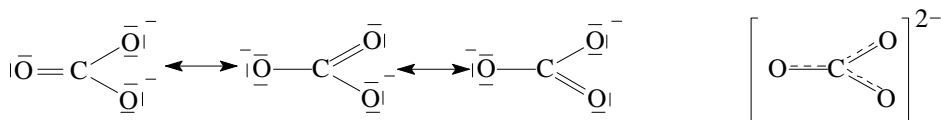
A konjugáció eredményeképpen a kötések kiegyenlítődéssre törekszenek, mert a rendszer energiája így minimális. A butadiénben (π - π -konjugáció) a kettős kötések megnyúlnak, az egyes kötés megrövidül. A nitrátionban (p - π -konjugáció) a N–O kötések teljesen egyenértékűek: nincs egy kettős és két egyes kötés, hanem három 1,3-rendű kötés; a vegyértékszögek is egyenlőek (120°). Ilyen esetekben tehát a kötések *nem lokalizáltak* (*delokalizáltak*).

Konjugáció nemcsak *lineáris* molekulákban valósul meg, hanem *gyűrűs* vegyületekben is. A szerves kémiában jól ismert a benzol példája, de ismertek hasonló szerkezetű szervetlen vegyületek is. Pl. a Si_6H_6 , a $\text{Si}_6(\text{CH}_3)_6$, a borazol (*szervetlen benzol*) stb.



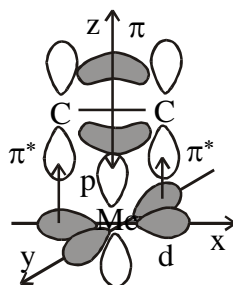
Ezek a vegyületek *aromás* jellegűek, jellemző rájuk a π -szekszett.

A nem lokalizált elektroneloszlású vegyületek stabilitása nagyobb, mint a megfelelő (fiktív) lokalizált kötésű vegyületeké. A reális molekula mért és a fiktív molekula számított képződéshő közötti különbség az ún. *delokalizációs* (*rezonancia*, *mezoméria*) energia. Ez a vegyület stabilitásának a mértéke. A mezoméria elnevezés arra utal, hogy minden olyan esetben, amikor a klasszikus ábrázolásmód egy vegyület molekulájára több, ún. *határszerkezetet* ad meg, a valóságos szerkezet átmenetnek (mezomer) felel meg ezek között a fiktív szerkezetek között. Pl. a karbonátion szerkezete:



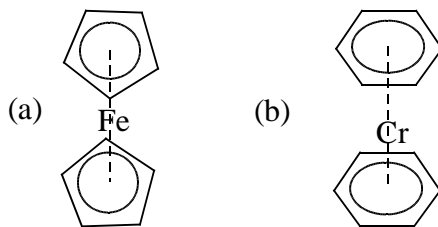
2.3.9. A π -komplex kötés

Egyes koordinációs vegyületek kötése úgy alakulnak ki, hogy a donor szerepét nem egy atom egyetlen elektronpárja játssza, hanem egy molekula π -kötésének, vagy π -kötésrendszerének elektronfelhője. Ezt a kötéstípust Dewar π -komplex kötésnek nevezte. Ily módon kapcsolódnak pl. az akceptor fématomok vagy kationok olefinekhez, aromás szénhidrogénekhez. A kötés kialakulásában a ligandum π -orbitálja donorként, π^* -orbitálja pedig akseptorként szerepel (29. ábra).



29. ábra. A π -kötés kialakulása olefin és kation között

A π -komplexek csoportjába tartoznak az ún. *Sandwich-szerkezetű vegyületek* is, amelyekben a központi atomot vagy iont két, párhuzamos síkú gyűrűs ligandum veszi közre, pl. a ciklopentadienil a ferrocénben: $\text{Fe}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ és a benzol a dibenzolkrómban. Mindkét vegyület aromás jellegű (30. ábra).



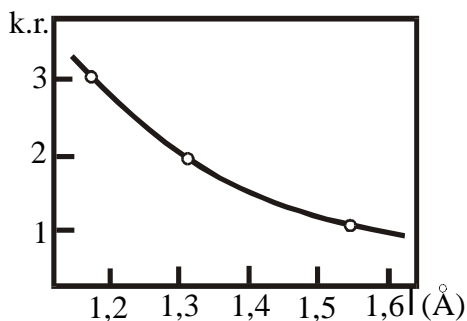
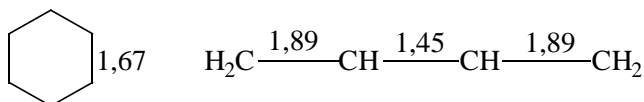
30. ábra. A Sandwich-vegyületek szerkezete

2.3.10. Molekuladiagramok

A vegyületek molekuláit felépítő atomok és atomcsoportok között lépő kölcsönhatások következtében – különösen konjugált rendszerekben – a hagyományos képletírásmód sok esetben nem kielégítő. Konjugált rendszerekben a kötő elektronpárok töltésfelhői nem csak két atomhoz, hanem az egész atomcsoporthoz, vagy molekulához tartoznak, tehát az elektronpárt szimbolizáló vegyértékvonal helyett olyan jelölésmódra van szükség, amely az egyes, kettős, hármas kötések közti fokozatos átmenetet kifejezi. A molekula reális állapotának a minél jobb megközelítése érdekében bevezették az ún. *kötésrendet*, amely nem feltétlenül egész szám. A kötésrend (k. r.) értékének a számszerű meghatározása leggyakrabban a kötéshossz (r) mérésével történik, alapul véve egyes nem konjugált vegyületek lokalizált („tisztá”) kötéseinek rendűségét és kísérletileg mért hosszait. Pl. a szénvegyületek esetén, alapként az etán, etén és etin adatait használják fel (31. ábra):

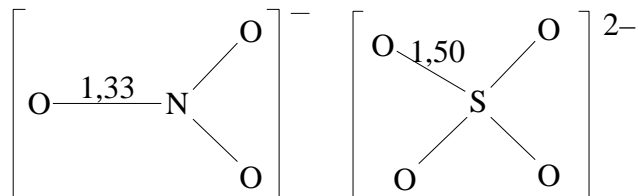
etán	C – C	k. r. = 1,00	$r = 1,54 \text{ \AA}$
etén	C = C	k. r. = 2,00	$r = 1,32 \text{ \AA}$
etin	C \equiv C	k. r. = 3,00	$r = 1,18 \text{ \AA}$

Mérve adott kötés hosszát, grafikus interpolációval kiszámítható a megfelelő kötésrend. Ezeket az értékeket ráírva a vizsgált vegyület σ -kötésű vázára, a *molekuladiagramhoz* jutunk. Pl.



31. ábra. A kötésrend és a kötéshossz összefüggése

Más, heteroatomot tartalmazó nemlokalizált kötésű molekulák esetén hasonlóképpen járunk el. Pl.



A molekuladiagram kifejezi a kötések rendűség szerinti eloszlását a molekulában.

2.4. A kémiai kötéstípusok közötti átmenetek. Az elektronegativitás

A homonukleáris és a heteronukleáris molekulaorbitálok közötti lényeges különbség, hogy míg az előbbiekben az atomi orbitálok egyenlő arányban kombinálódnak (pl. H_2 , Cl_2 stb.):

$$\psi_{\text{MO}} = c(\psi_1 + \psi_2),$$

a heteronukleáris kötés MO-ja a résztvevő AO-k különböző részarányú kombinációjából képződik (pl. HF, HCl stb.):

$$\psi_{\text{MO}} = c(\psi_1 + \lambda\psi_2), \quad 0 \leq \lambda \leq \infty$$

A λ tényező éppen a kombináció arányát adja meg. Ez utóbbi esetben a kötő elektronfelhő valószínűségi sűrűségeloszlása aszimmetrikus. Pl. a HF-ban a kötőelektronpárnak nagyobb a tartózkodási valószínűsége a fluor körül, mint a hidrogén környezetében. Az a mennyiség, amely megmutatja, hogy egy atom a kémiai kötésben a többi atomokhoz viszonyítva milyen mértékben képes a közös elektronfelhőt maga köré sűríteni, az illető atom *elektronegativitása* (x) (3. táblázat).

Belátható, hogy ha két kapcsolódó atom elektronegativitásainak a különbsége kicsi ($\Delta x = x_A - x_B = 0$), a kötés kovalens. Ha viszont ez a különbség nagy, az elektronfelhő gyakorlatilag csak az egyik atomhoz tartozik, tehát a kötés ionos. A két határeset között fokozatos átmenet van, azaz csaknem bármely kötésnek egy időben kovalens és ionos

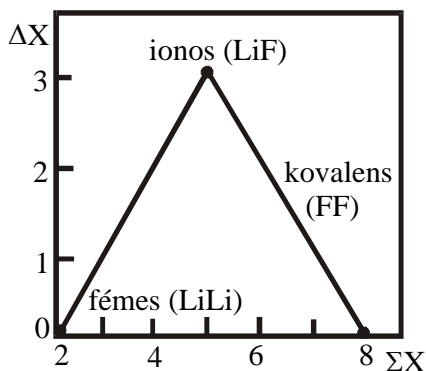
3. táblázat. Az atomok elektronegativitás-értékei

Elem	x	Elem	x	Elem	x	Elem	x
F	4,0	H	2,1	Zn	1,6	Be	1,5
O	3,5	B	2,0	Au	2,4	Mg	1,2
Cl	3,0	As	2,0	Ag	1,9	Ca	1,0
N	3,0	Sb	1,9	Cu	1,9	Sr	1,0
Br	2,8	Bi	1,9	Pt	2,2	Li	1,0
I	2,5	Si	1,8	Pd	2,2	Ba	0,9
S	2,5	Ge	1,8	Fe	1,8	Ra	0,9
C	2,5	Sn	1,8	Co	1,8	Na	0,9
Se	2,4	Pb	1,8	Ni	1,8	K	0,8
Te	2,1	Hg	1,9	Cr	1,6	Rb	0,8
P	2,1	Cd	1,7	Mn	1,5	Cs	0,7

jellege is van. Ezt a viszonyt számszerűen az ún. *százalékos ionos jelleg* (i%) fejezi ki, s az elektronegativitásoktól a következőképpen függ:

$$i\% = 16 |x_A - x_B| + 3,5 |x_A - x_B|^2$$

Pl. a sósavmolekulában ($x_H = 2,1$; $x_{Cl} = 3,0$) $i\% = 17$, azaz a kötésben a kovalens jelleg dominál (83%).



32. ábra. Átmenetek a kötéstípusok között az elektronegativitások függvényében

Az átmenet a fémes kötés irányában is észlelhető, különösen a delokalizált elektronfelhőt tartalmazó rendszerekben. A fő kötéstípusok közötti átmeneteket szemléletesen a 32. ábrán tüntettük fel. Az elektronegativitások összege (Σx), amely gyakorlatilag 2 és 8 között változhat, nagyobb érték, viszont a különbség (Δx) kicsi az apoláros kovalens kötések esetében.

Ugyanakkora Σx esetén a különbség növekedésével a kötés egyre ionosabbá válik. Viszont, változatlan Δx esetén, az összeg csökkenése a fémes kötés felé változtatja át. Ha a Σx viszonylag kis érték, az elektronegativitások különbségének növekedése ionos jelleghez vezet. Összefoglalóan: *ionos kötés* esetén az elektronegativitások összege és különbsége is nagy; *kovalens kötés* esetében az összeg nagy, a különbség azonban kicsi; *fémes kötésnél* az összeg kicsi, a különbség gyakorlatilag zérus.

2.5. Az elektroneutralitás elve

Az elektroneutralitás elve igen hasznos támpont az elektronszerkezeti képletek megállapításában. A következőképpen fogalmazható meg: a stabil molekulák elektronszerkezete úgy alakul ki, hogy minden atomjuk elektromos töltése közel zérus legyen (+1 és -1 között). Ennek a korlátozottságnak energetikai okai vannak, hasonlóan azokhoz, amelyek az ionok töltését is szabályozzák (l. 2.2. fejezet). Pl. a cián-hidrogén két alakban írható: HCN és HNC. Melyik a stabilabb szerkezet?

A $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$: elektronszerkezetnek csaknem semleges atomok felelnek meg. A kötések részlegesen ionos jellege (4% a $\text{H}-\text{C}$ és 7% mindegyik $\text{C}-\text{N}$ kötésre) következtében +0,04 töltés alakul ki a H-, +0,17 a C- és -0,21 a N-atomon. Ezek a kis töltések összeegyeztethetők az elektroneutralitás elvével. A $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}$: szerkezet 4 vegyértékelektront tulajdonít a N- és 5 elektront a C-atomnak, ami N^+ és C^- jelenlétének felel meg. A kötések részleges ionos jellegének +0,04 töltés felel meg a H-, +0,75 a N- és -0,79 a C-atomon. Látható módon ez utóbbi szerkezet a kevésbé stabil, valószínűbb a HCN.

Az elektroneutralitás elve hozzásegít pl. a CO szerkezetének részletesebb vizsgálatához. Mint láttuk, az oktett-elv alapján felírható egyetlen képlet $:\text{C}\equiv\text{O}:$, amely C^- és O^+ jelenlétének felelne meg, ha a kötő elektronpárok megoszlása azonos a két atom között. Az $x_{\text{O}} - x_{\text{C}} = 1$ különbség 22% ionos jellegnek felel meg minden kötésre nézve, azaz -0,34 töltésnek a C- és +0,34 töltésnek az O-atomon. Egy másik lehetséges szerkezet a $:\text{C}=\ddot{\text{O}}:$, itt azonban a szén elektronhiányos, s a következő töltéseknek felel meg: +0,44 a C- és -0,44 az O-atomon. Levonható az a következtetés, hogy a két szerkezet kb. ugyanolyan mértékben járul hozzá egy hibridszerkezet kialakításához (mezoméria), amely az elektroneutralitás elvének teljes mértékben megfelel.

Hasonló módon értelmezhető a komplex vegyületek kötéseinek nagyfokú kovalens jellege. Ellenkező esetben a központi ionon nagy pozitív

töltéseknek kellene lokalizálódniuk. Pl. a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ komplexionban a töltések megoszlanak mind a központi ionon, mind a ligandumokon.

2.6. A molekulák geometriája

A kovalens kötés kialakulását tanulmányozva láttuk, hogy a résztvevő atomi orbitálok, illetve hibridorbitálok típusa utal a molekula geometriájára.

Viszonylag egyszerűen tájékozódhatunk azonban a nem túlságosan bonyolult molekulák és összetett ionok geometriájáról úgy is, hogy csupán a központi atomhoz kapcsolódó atomok, vagy atomcsoportok, valamint a vegyértékhéjban előforduló magános elektronpárok számát vesszük figyelembe. A vegyértékhéjat alkotó elektronpárok – függetlenül attól, hogy kötést létesítenek vagy sem – a központi atomtörzs körüli tér meghatározott részét foglalják el. Ezek az elektronpárok egymáshoz képest minél távolabb igyekeznek elhelyezkedni. Egyszerűség kedvéért a vegyértékhéjat gömbnek tekintjük. Ha a központi atomot A-val, a hozzákapcsolódó atomokat X-szel, a magános elektronpárokat E-vel jelöljük, a molekulák geometriai viszonyait a 4. táblázat szemlélteti.

4. táblázat. *A molekulák geometriai viszonyai a központi atomhoz kapcsolódó atomok és a szabad elektronpárok száma függvényében*

Képlet	Alak	Példák
AX_2	lineáris	BeCl_2 , CO_2 , N_2O , HCN
AX_3	háromszög	BF_3 , SO_3 , NO_3^-
AX_2E	anguláris	SO_2 , PbCl_2 , NO_2^-
AX_4	tetraéder	CH_4 , CCl_4 , SO_2Cl_2 , POCl_3
AX_3E	trigonális piramis	NH_3 , SOCl_2 , IO_3^-
AX_2E_2	anguláris	H_2O , ClO_2^- , XeO_2
AX_5	trigonális bipiramis	PCl_5 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$
AX_4E	szabálytalan tetraéder	SF_4 , IF_4
AX_3E_2	T-alak	ClF_3 , BF_3
AX_2E_3	lineáris	XeF_2
AX_6	oktaéder	SF_6 , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$
AX_5E	négyzetes piramis	IF_5 , SbCl_5
AX_4E_2	négyzet	XeF_4

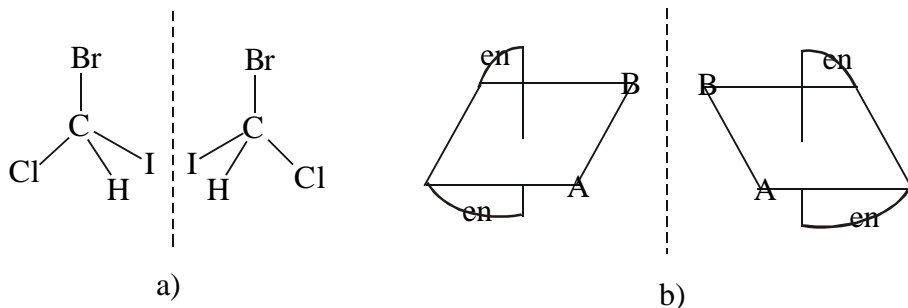
A kötésszögek gyakran eltérnek az ideális értéktől. Ennek megértéséhez a következő szabályokat kell figyelembe vennünk:

1. A magános elektronpárnak a kötőelektronpárnál lényegesen nagyobb a térigénye. A nagyobb taszítás eredményeként a szomszéd kötések által alkotott kötésszög csökken (pl. CH_4 $109,5^\circ$, NH_3 107° , H_2O 105°).

2. A többszörös kötések térigénye nagyobb, mint az egyszeres kötéseké (pl. BF_3 120° , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ -ben a $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ szög 113°).

3. A kötőelektronpárok térigénye a ligandumok elektronegativitásával fordított irányban változik (pl. az NH_3 , NCl_3 , NF_3 sorrendben a kötésszögek fokozatosan csökkennek, annak megfelelően, hogy az elektronegativitás-értékek a H, Cl, F sorrendben nőnek).

A molekulák *térszerkezete* (konfigurációja) még változatosabbá válik, ha egy központi atomhoz nem azonos, hanem különféle atomok, atomcsoportok (ligandumok) kapcsolódnak. Pl. míg a CH_4 , CCl_4 térszerkezete csak egyféle lehet, ha a szénatomhoz négy különböző atom (atomcsoport) kapcsolódik (pl. CHClBrI), már két izomer konfiguráció alakulhat ki. Ezek egymással fedésbe nem hozhatók, s szerkezeti aszimmetriájuk miatt egymás tükörképei. Az ilyen izomerek fizikai és kémiai sajátosságai megegyeznek egymással, csupán optikai forgatóképességük iránya különbözik. Az egyik izomer a polarizált fény polarizációsíkját jobbra (dextrógir), a másik ugyanolyan mértékben balra forgatja (levógir). A jelenséget *optikai (tükör)izomériának*, az izomereket *enantiomereknek* vagy *optikai antipódoknak* nevezzük. Az optikai izoméria a molekulaszervezet aszimmetriájának (*kiralitásának*) következménye. A molekula aszimmetriájának az oka vagy az, hogy aszimmetrikus atomot (pl. szén) tartalmaz, vagy pedig az, hogy a molekula egész felépítése aszimmetrikus (csak szimmetriatengelye van, síkja és központja nincs). Nemcsak a szénatom, hanem a nitrogén-, kén-, fém- stb. atomok is lehet-



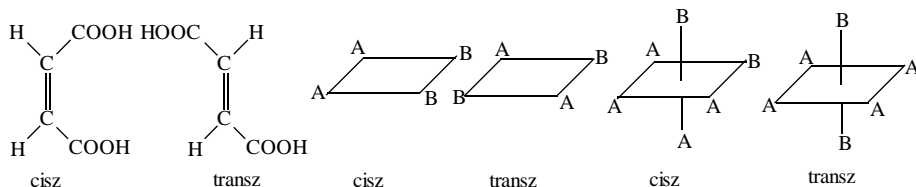
33. ábra. Aszimmetriás tetraéderes a) és oktaéderes b) molekulák

nek aszimmetriásak. Ebből következik, hogy az optikai izoméria fellép komplex vegyületeknél is, mind a tetraédes, mind pedig egyes oktaédes felépítésű vegyületek esetén. Ez utóbbi esetben egy vagy több ligandum két-két donor atommal kapcsolódik a központi atomhoz (kétfogú ligandum, pl. az etilén-diamin, rövid. en).

A fémkomplexeknél optikai aktivitást okozhat a ligandum saját, a komplexképződés előtt is meglévő aszimmetriája [pl. $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$]. Néha mind a két ok fellép.

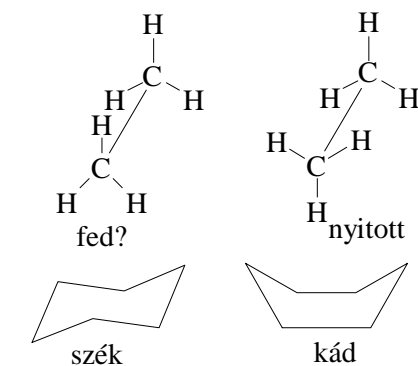
A két izomér egyenlő mennyiségű keveréke optikailag inaktív (*racém elegy*).

Különböző konfigurációs lehetőségek lépnek fel az ún. *cisz-transz izoméria* esetén is. Ez észlelhető az olefinszármazékoknál, a kettős kötés merevsége következtében. Pl. a maleinsav-fumársav izomériája. A cisz-transz izoméria négyes koordináció esetén csak síknégyszetes elrendeződésnél alakulhat ki, tetraédesnél nem (a kettős kötések sp^2 -hibridállapotú szene is egy síkba esik a vele kapcsolódó atomokkal). Hatos (oktaédes) koordinációnál akkor lép fel cisz-transz izoméria, ha a hat ligandum közül kettő vagy három különböző.



34. ábra. A *cisz-transz izoméria*

A konfigurációt az egymással közvetlen kapcsolódó atomok térbeli elrendeződése szabja meg, tehát adott vegyület molekulájának egyetlen konfigurációja lehetséges. Több atomos molekulák esetén azonban egyetlen konfiguráció esetén is sokféle lehetőség van az egymással közvetlenül nem kapcsolódó atomok (atomcsoportok) relatív térhelyzetére (*konformáció*). Ez a σ -kötések mint tengely körüli többé-kevésbé szabad forgásának a következménye. Pl. az etánmolekula két metilcsoportjának relatív elfordulása. Mivel forgás közben a két csoport hidrogénatomjai közelebb (*fedő helyzet*), illetve távolabb (*nyitott helyzet*) kerülnek egymáshoz viszonyítva, a megfelelő állapotok energiái különböznek (a nyitott alak kb. 3 kcal-val stabilabb mólonként). Ennek megfelelően, közönséges körülmények között, az etánmolekulának kb. 99 %-a nyitott állású konformációhoz áll közelebb. Hasonlóképpen tárgyalható a H_2O_2 konformációja is.



35. ábra. Nyílt láncú és gyűrűs vegyületek konformációja

A konformáció kérdése egyes gyűrűs szerkezetű vegyületeknél is felmerül. Pl. a ciklohexán molekula úgy valósíthatja meg az ideális kötősszöget, ha szemben lévő szénatomjai a gyűrű síkjából kifordulnak és a molekula *szék* vagy *kád* alakot vesz fel. Mivel a kád konformáció mólónként kb. 9 kcal energiatöbblettel rendelkezik, a molekuláknak adott pillanatban csak kb. 1/1000 része veszi fel ezt az alakzatot.

3. Atom- és molekulahalmazok

3.1. A halmaz fogalma. A halmazok osztályozása

Az eddigiek során egyetlen atomból, illetve egyetlen diszkrét molekulából álló anyagi rendszerek szerkezetét vizsgáltuk. Az atom és a molekula olyan kis anyagi egység, hogy észlelése általában csak közvetett úton lehetséges. A közvetlenül érzékelhető és mérhető anyagmennyiség legalább 10^5 – 10^{10} darab molekulából áll. Ezeket a megfigyelhető, diszkrét molekulákból, atomokból vagy ionokból álló rendszereket *halmazoknak* nevezzük. Egy elem vagy vegyület tulajdonságait vizsgálva tulajdonképpen mindig az illető anyag halmazának a sajátosságait állapítjuk meg.

A halmazt nem lehet egyszerűen sok atom vagy molekula együttesének nevezni. Ennek több oka van. A halmazban állandó mozgást végző molekulák olyan közel kerülhetnek egymáshoz, hogy elektronhéjukban kölcsönösen perturbációt idézhetnek elő. Ez azt jelenti, hogy a halmazokban más a potenciális erőter, mint a diszkrét molekulákban. Az apo-

láros és a dipólusos molekulák közt gyenge elektrosztatikus kölcsönhatások lépnek fel (*van der Waals-féle erők*). Az erősen poláros molekulák ionokra esnek szét, amelyek között viszont erős elektrosztatikus kölcsönhatás alakul ki (*Coulomb-féle erő*).

A klasszikus fizika a halmazokat három csoportba osztja: *gázokra*, *folyadékokra* és *szilárd* testekre. A fizikai világkép fejlődése során azonban olyan korpuszkulákból álló anyagi formák is ismertekké váltak, amelyek nem sorolhatók az említett halmazállapotokba. Több millió K-on az atomokból *plazma* keletkezik. Hasonlóképpen nem sorolhatók a klasszikus halmazállapotok közé azok sem, amelyekben az anyagok a *szuperfolyékonyság* vagy a *szupravezetés* állapotában vannak.

A továbbiakban elsősorban a szokványos értelemben vett halmazállapotokkal foglalkozunk.

Gázhalmazállapotban a molekulák átlagos távolsága sok nagyságrenddel nagyobb saját átmérőjüknél. Ennek következtében a perturbáció kicsi, sőt egyes esetekben (tökéletes gázok) el is hanyagolható. A gázok *önálló, diszkrét molekulákból* állnak és ezek orientációja teljesen *rendezetlen*. Kinetikus energiájuk nagy, mozgásuk translációs (haladó), rotációs (forgási) és vibrációs (rezgési) összetevőkre bontható.

Folyékony halmazállapotban a molekulák állandóan érintkeznek egymással, ezért a perturbáció jelentős, csökkenti a rendezetlenséget, *lokális rendezettséget* hoz létre. A molekulák mozgása elsősorban rotációs és vibrációs komponensekből áll.

Szilárd halmazállapotban a kinetikus energia még kisebb, a molekulák mozgása főleg vibrációs jellegű. A perturbáció igen jelentős, szakszosan ismétlődő potenciális erőteret hoz létre a halmazban belül. Ennek hatására a molekulák elhelyezkedése *globálisan rendezett*.

3.1.1. A gázállapot és törvényei

Noha a gázok alkotórészei a molekulák, számos sajátságuk mégsem tekinthető az egyes molekulák sajátságai összegének. Pl. a nyomás csak nagyszámú molekula együttes sajátsága.

A gázt alkotó molekulák állandó mozgásban vannak. Mozgásuk egyenes vonalú és egyenletes mindaddig, amíg egymásba vagy az edény falába nem ütköznek. Átlagos sebességük csak a molekulák tömegétől és a hőmérséklettől függ. $v \sim \sqrt{T/M}$. Pl. 0 °C-on a hidrogéngáz molekuláinak átlagos sebessége 1837 m/s, az oxigénmolekuláké 461 m/s (általában meghaladják a hang terjedési sebességét, a 330 m/s-ot). Ennek elenére a

molekulák előrehaladása (pl. diffúziója) aránylag lassú a gyakori ütközések miatt.

A gázokban – mivel a molekulák közötti távolság saját méreteikhez képest igen nagy – a molekulák egyéni sajátságai számos vonatkozásban elenyésznek. Ez az oka annak, hogy a különböző halmazállapotú testek közül a gázoknak a legegyszerűbbek és legegységesebbek a sajátságai.

Adott m mennyiségű gáz állapota három adattal: a térfogattal (V), a nyomással (p) és a hőmérséklettel (T) jellemezhető. Az állapotjelzők összefüggéseit a *gáztörvények* fejezik ki. Általános alakban (*Mengyelejev–Clapeyron egyenlete*):

$$pV = nRT, \quad (\text{I.54})$$

ahol $n = m/M$ a gáz móljainak száma, R az *egyetemes gázállandó* ($R = 0,082 \text{ liter atm mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 8,31 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 1,987 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Ha $n = 1 \text{ mol}$, $V = V_M$ (*móltérfogat*):

$$pV_M = RT \quad (\text{I.55})$$

Ha $T_0 = 273 \text{ K}$, az azonos mennyiségű gáz paraméterei p_0 és V_0 , akkor:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (\text{I.56})$$

Ebből levezethető a gáz állapotfüggvénye *állandó hőmérsékleten* (*Boyle–Mariotte törvénye*):

$$pV = \text{állandó} \quad (\text{I.57})$$

állandó nyomáson (*Gay-Lussac törvénye*):

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} = V_0 \alpha T = V_0 (1 + \alpha t) \quad (\text{I.58})$$

és *állandó térfogaton* (*Charles törvénye*):

$$p = p_0 \frac{T}{T_0} = p_0 \alpha T = p_0 (1 + \alpha t) \quad (\text{I.59})$$

Az utolsó két összefüggésben $\alpha = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273} \text{ K}^{-1}$, $t = (T - T_0) ^\circ\text{C}$.

Az (I.54.) összefüggésből kifejezhető M :

$$M = \frac{RT}{p} \cdot \frac{m}{V}, \quad (\text{I.60})$$

ahol $\frac{m}{V} = \rho$ a gáznak T hőmérsékleten és p nyomáson mért *abszolút sűrűsége*. Látható, hogy a móltömeg a sűrűséggel arányos. Ha egy ismert móltömegű (M_0) gáz abszolút sűrűségét (ρ_0) vonatkoztatási alapul fogadunk el ($\rho_0 = 1$, $\rho = d$), akkor a fenti egyenletből:

$$\frac{M}{M_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = d, \quad (\text{I.61})$$

azaz a *relatív sűrűség* (d) a tömegek arányából számítható ki. A gázok sűrűségét gyakran a levegő sűrűségére vonatkoztatják. Ehhez tudni kell, hogy a levegő átlagos móltömege $M = 29$ (21% O_2 $M = 32$, 78% N_2 $M = 28$). Tehát:

$$d = \frac{M}{29} \quad (\text{I.62})$$

A gáztörvények szigorúan véve csak *tökéletes gázokra* érvényesek (a molekulák pontszerűek, kölcsönhatás közöttük nem lép fel). A *valódi gázok* a tökéletes gázállapotot annál inkább megközelítik, minél kisebb a nyomásuk. Azokat a gázokat, amelyeknek kritikus hőmérséklete a környékes hőmérséklet alatt van, *permanens gázoknak* nevezik (pl. a nemesgázok, H_2 , O_2 , N_2).

3.1.2. A folyadékok szerkezete. A víz

A folyadékok röntgeninterferenciás elemzése alapján ezek szerkezetét úgy kell elképzelnünk, hogy az olvadáspont közelében igen kis térfo-
gatokban a kristályoshoz hasonló elrendeződés jelentkezik, amely azonban csak kevés molekulára terjed ki (*cibotaktikus csoportok*). A cibotaktikus csoportok nem állandóak, hanem – a molekulák mozgása következtében – folytonos felbomlásban és újraalakulásban vannak. Ez folyékonyságukat biztosítja.

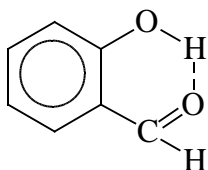
A hőmérséklet emelésével a cibotaktikus csoportok, a hőmozgás növekvő energiája hatására, fellazulnak s a kritikus hőmérséklet közelében szerkezetük a gázokéhoz hasonló rendezetlenségbe megy át. A hőmérséklet csökkenésével nő a cibotaktikus csoportok nagysága, s az olvadáspont közelében a szilárd állapotnak megfelelő elrendeződéshez vá-

lik hasonlónak. Látható tehát, hogy a folyadékok szerkezete átmenetet képez a gázok és a szilárd testek szerkezete között, de közelebb áll az utóbbiakhoz.

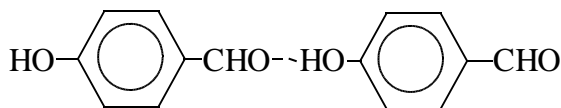
A folyadékmolekulákat összetartó kötések két csoportba sorolhatók: a van der Waals-féle kötések és a hidrogénhid kötés csoportjába.

A *van der Waals-féle erők*, a molekulaszervezet függvényében, három csoportba oszthatók: (a) *orientációs* vagy *Keesom-féle erők*: a poláris molekulák között lépnek fel, amelyek egymás erőterében orientálódnak és vonzzák egymást; (b) *indukciós* vagy *Debye-féle erők*: a dipólusok és az apoláris molekulák között hatnak, mivel a poláris molekulák az apolárisokban átmenetileg dipólust indukálhatnak; (c) *diszperziós* vagy *London-féle erők*: apoláris molekulák között lépnek fel az elektronfelhők kölcsönös perturbációja eredményeként keletkező pillanatnyi töltésszimmetria következtében. Míg apoláris molekulákban csak a diszperziós hatás lép fel, poláris molekulákban egy időben hat mind a három fajta erő. A van der Waals-féle erők a molekulák közötti távolság 7. hatványával fordítottan arányosak ($F \sim r^{-7}$), tehát csak igen kis távolságban hatnak. Az így létrehozott kötés igen gyenge (energiája kisebb, mint 10 kcal/mól), s a fizikai kötések csoportjába sorolható.

A *hidrogénhid kötés* a hidrogénatomot, valamint a legnagyobb elektronegativitású atomokat tartalmazó molekulák (pl. HF, H₂O, NH₃) között alakul ki. Nem kovalens jellegű, mivel a Pauli-elv értelmében a hidrogénatom csak egyetlen elektrópárral hozhat létre kötet. A hidrogénhid kötés bizonyos mértékben elektrosztatikus jellegű, s lényegét a következőképpen magyarázhatjuk: a hidrogén atommagja rendkívül kis méreténél fogva nemcsak a vele közvetlenül kapcsolódó fluor, oxigén vagy nitrogén elektronfelhőjét polarizálja (deformálja), hanem a szomszédos molekula F, O és N atomjait is. Energiája kb. 2–8 kcal/mól. Az –NH₂, –NO₂, –CHO, –COOH stb. csoportokat tartalmazó szerves vegyületek esetén nemcsak molekulák között (*intermolekuláris*), hanem a molekulán belül is alakulhat ki (*intramolekuláris*) hidrogénkötés. Ez utóbbi vegyületeket *hidrogénkelátoknak* is nevezik. Molekuláikban a megfelelő térközelségben levő hidrogén-, valamint oxigén- vagy nitrogénatomok gyűrűvé záródnak. Legstabilabbak közülük az öt- vagy hattagú gyűrűt alkotó vegyületek. Az intramolekuláris hidrogénkötés kialakulása általában akadályozza a molekulák közötti asszociációt, az intermolekuláris hidrogénhidak létrejöttét. Emiatt illékonyabbak, mint a nemkelátok. Benzolszármazékok esetén kelát csak orto-helyzetű csoportok között jöhet létre (*orto-hatás*). Pl:

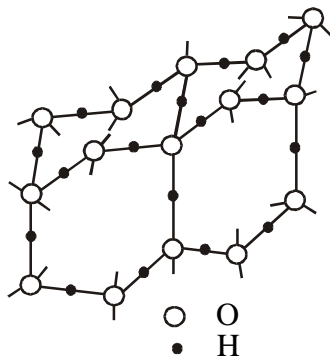


Szalicilaldehid



p-hidroxi-benzaldehid

A víz szerkezete. A jégkristályokban minden oxigénatomot négy más oxigénatom vesz körül, tetraédereken (sp^3 -hibridizáció), $2,7 \text{ \AA}$ távolságban. Közöttük egy-egy hidrogénatom van, amely mindkét oxigénatomhoz kapcsolódik, az egyikhez σ -kovalens kötéssel, erősebben, a másikhoz hidrogénhíd kötéssel, tehát gyengébben. Ez utóbbi energiája kb. 5 kcal/mol . A kétféle kötésnek megfelelően a jégben a hidrogénatom távolsága az egyik oxigénatomtól $1,00 \text{ \AA}$, a másiktól $1,76 \text{ \AA}$. A jégkristályban tehát bizonyos értelemben megtaláljuk a H_2O -molekulát, habár a kristály teljes egészében egyetlen molekulának is tekinthető. Megolvadáskor ez a szerkezet felbomlik, megmaradnak azonban a lokális cibotaktikus csoportok. A cseppfolyós vízben is minden oxigénatomot másik négy oxigénatom vesz közre, de a jéghez képest valamivel megnövekedett távolságban ($2,90 \text{ \AA}$). Az olvadásponton a jég sűrűsége kisebb, mint a vízé, mivel a jégben a kötések kitüntetett (tetraédereken) irányúak, azaz a kristályrács nem szoros illeszkedésű. Folyékony fázisban viszont, ahol csak lokális a rendezettség, az illeszkedés szorosabb, tehát a sűrűség nagyobb. A hőmérséklet emelésével két ellentétes tendencia lép fel: a

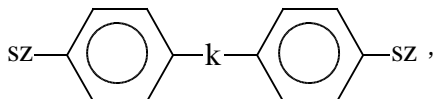


36. ábra. A cseppfolyós és a szilárd víz szerkezete

hőmozgás fokozódásának megfelelő általános fellazulás (térfogatnövekedés) és a merev hidrogénkötések felszakadásával járó tömörebb illeszkedés. 0–4 °C között még ez utóbbi dominál, majd ezt túlkompenzálja az első hatás. Ezért a víz sűrűsége +4 °C-on a legnagyobb.

Ugyancsak a hidrogénkötés jelenlétével magyarázhatók a víz többi *anomális* tulajdonsága: a nagy fajhő és párolgáshő, a magas olvadáspont és forráspont stb.

Különleges, átmeneti helyet (mezomorf állapot) foglalnak el a folyadékok és a szilárd testek között az ún. *folyadékkristályok*. Ilyen rendszerek hosszú molekulájú kristályos anyagok megolvadásakor keletkeznek és *anizotrópok*. Tovább melegítve, ezek az anyagok egy jól meghatározott hőmérsékleten folyadékokká alakulnak. A mezomorf állapot úgy jön létre, hogy a megnyúlt alakú molekulák kötegekbe egyesülnek és ezek egymáshoz képest elcsúszhatnak (szmektikus és nematikus állapot). A mágneses tér a kötegekre (a nematikus állapotban) irányító hatással van. Ezt a sajátságot az elektronikában értékesítik (kijelző rendszerek). A folyadékkristályok kialakulásának szerkezeti feltételei vannak. Általánosan a következő képlettel írhatók le:



ahol *k* az ún. összekötő (benzolgyűrű, etén-, etin-, észter- stb.) csoport, az *sz* ún. szárnycsoport, amely normális vagy elágazó paraffinláncot, alkoxi- vagy karbonsavészter-csoportot tartalmaz.

3.1.3. Szilárd halmazok. Kristályrács-rendszerek

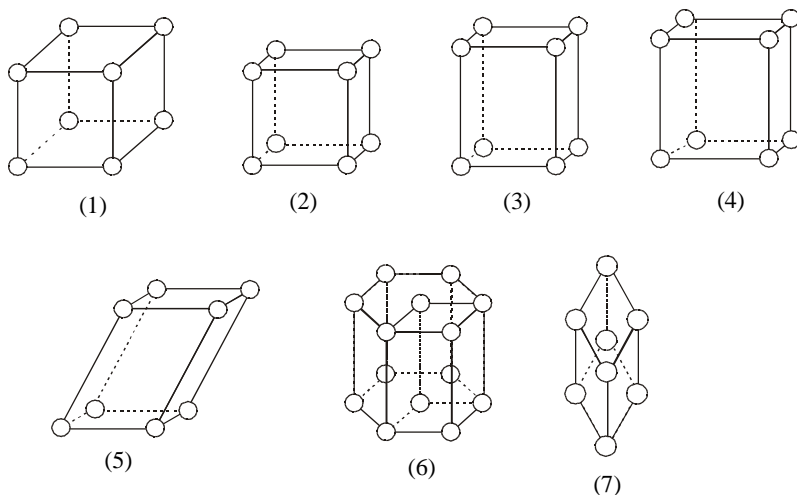
A folyékony és szilárd halmazok molekuláinak részleges, illetve globális rendezettsége azonos szerkezeti egységek (*elemi cellák*) kialakulásában mutatkozik meg. Az elemi cella csúcs- vagy más pontjain (*a rácspontokon*) molekulák, ionok vagy atomok helyezkednek el. Míg a folyadékok elemi cellái állandóan változtatják orientációjukat, a szilárd testekben ez változatlan. A *kristályok* olyan szilárd anyagok, amelyekben az elemi cellák orientációja megegyező. Az ugyancsak szilárd *amorf* anyagokban az elemi cellák orientációja nem egyezik meg.

A meghatározott módon elrendeződött elemi cellák alakítják ki a kristályok *rácsszerkezetét*. A rácsszerkezeteket négy főbb csoportba osztjuk:

1. *Molekularács*: a rácspontokban molekulák helyezkednek el, amelyeket gyenge elektrosztatikus erők (van der Waals-féle kötés) tartanak össze.
2. *Atomrács*: a rácspontokban atomok vannak, amelyeket σ -kötések kapcsolnak össze.
3. *Fémrács*: a rácspontokban lévő fématomokat nem lokalizálható kémiai kötés tartja össze.
4. *Ionrács*: a rácspontokban ionok vannak, amelyeket erős elektrosztatikus kötés (ionkötés) tart össze.

Geometriai alakjuk szerint a kristályok *hét rendszerét* különböztetjük meg (37. ábra).

1. *Köbös rendszer (A)*: az elemi cella három szimmetriatengelye egymással 90° -ot zár be; oldalai egyenlőek (NaCl, Ag).
2. *Négyzetes rendszer (B)*: három szimmetriatengelye egymásra merőleges; két éle egyenlő, a harmadik nem (TiO_2).
3. *Rombos rendszer (C)*: három tengelye merőleges; mindhárom éle különböző (rombos kén).
4. *Egyhajlású (monoklin) rendszer (D)*: két tengelye merőleges, a harmadik nem; mindhárom éle különböző (monoklin kén).
5. *Háromhajlású (triklin) rendszer (E)*: a három tengely egymásra nem merőleges; élei különbözők (K_3AlF_6).



37. ábra. A kristályrendszerek elemi cellái

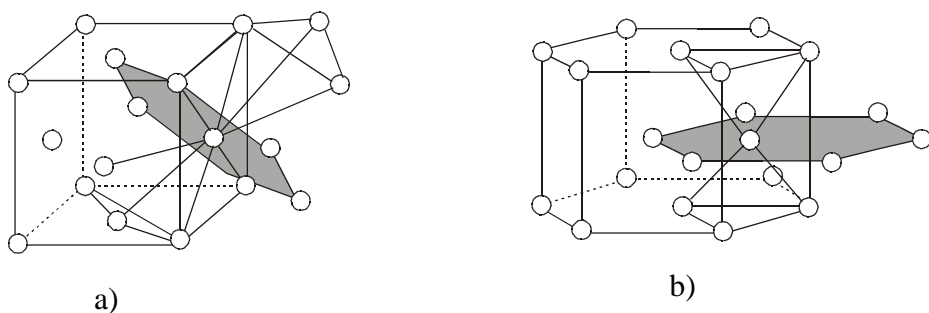
6. *Hexagonális rendszer* (F): négy tengelye van, amelyek közül három egymásban van, a negyedik merőleges erre a síkra (Mg, Zn, szilárd kén-dioxid).
7. *Romboédes (trigonális rendszer)* (G): három tengelye egymásra nem merőleges, a hajlásszögek azonosak; mindhárom éle egyenlő (Bi, CaCO_3 , MgCO_3).

A hét rendszer 32 osztályra és 230 csoportra tagozódik.

Sok esetben a rács típusok keverednek egymással. A következőkben a tiszta típusokkal foglalkozunk.

3.1.3.1. Molekularácsos halmazok

A nemesgázok elektronhéjai gömbszimmetrikus potenciáltérben helyezkednek el. A gömbszimmetria csupán a többé-kevésbé poláris pillanatnyi állapotok átlaga, tehát a nemesgázok is okozhatnak kismértékű perturbációt egymás elektronhéjában. Ha a rövid időre polárisává vált nemesgáz molekulák (azaz atomok) tartósan közel kerülnek egymáshoz, gyenge elektrosztatikus kölcsönhatás jön létre köztük (van der Waals-féle kötés). Az apoláris molekulák közt ily módon létrejött vonzóerőt – mint láttuk – diszperziós vagy London-féle erőnek nevezzük. Mivel a nemesgáz-molekulák egyatomosak és jó közelítéssel gömböknek tekinthetők, ezek legszorosabb illeszkedése úgy valósulhat meg, hogy minden egyes molekulát 12 más molekula vesz körül. Ez két rács típust eredményez: a *lapon centrált köbös* és a *hexagonális molekularácsot* (38. ábra).



38. ábra. Lapon centrált köbös (a) és hexagonális (b) molekularács

Ugyancsak diszperziós erők tartják össze a többatomos apoláris molekulákat kristályaik elemi celláiban (pl. CH_4 , CO_2).

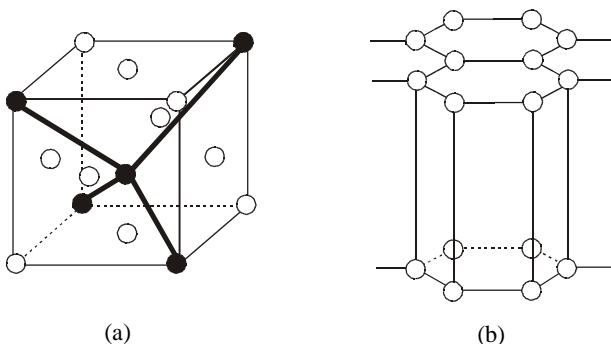
A poláris molekulák közül molekularácsot képez az NH_3 , HgCl_2 , As_4O_6 és számos szerves vegyület.

Mivel a van der Waals-féle erők segítségével létrehozott kötések igen gyengék, az apoláris és kevésbé poláris molekulákból álló elemek és vegyületek olvadáspontja és forráspontja alacsony. A van der Waals-féle kötés annál erősebb, minél nagyobb főkvantumszámú orbitálok közt alakul ki (pl. a klór gázhalmazállapotú, a bróm cseppfolyós, a jód szilárd).

A molekularácsok rácspontjain diszkrét molekulák vannak, ezek atomjait viszont kovalens kötések tartják össze.

3.1.3.2. Atomrácsos halmazok

Az atomrácsos halmazok tipikus képviselője a szén (39. ábra). A szén egyik módosulata a *gyémánt*, amelyben sp^3 -hibridorbitálok képeznek egymással σ -kötéseket (minden szénatom másik négy szénatommal), s ún. *gyémánt*rácsot alakítanak ki. A kovalens kötések tetraédres irányúak, vegyértékszögük $109^\circ 28'$. A gyémánt a legideálisabb atomrács képviselője. Nincsenek benne diszkrét molekulák, az egész halmaz egyetlen óriásmolekula. Keménysége igen nagy.



39. ábra. A gyémánt (a) és a grafit (b) kristályrácsa

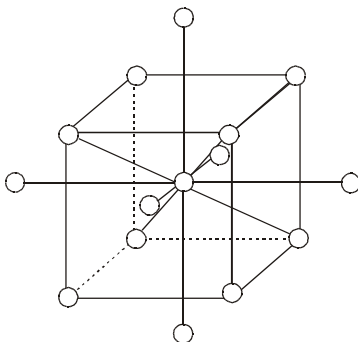
Még alacsonyabb energiaszintre kerülnek az elektronok a másik módosulatban, a *grafitban*, amelyben az atomokat trigonális sík sp^2 -hibridekből létrejövő σ -kötések és a megmaradt p_z -atómi orbitálokból kialakult nemlokalizált $1/3 \pi$ -kötések kapcsolják össze. A vegyértékszögek 120° -osak. Így hatszögekből álló síkrács alakul ki, amelyet kétdimenziós óriásmolekulának tekinthetünk. Több síkrács rétegeződik egymásra, s ezeket van der Waals-féle diszperziós erők *rétegrács*sá kapcsolják össze. A szénatomok távolsága a grafitban kisebb (1,42), mint a gyémántban (1,54), mivel az előbbiben 1 σ - és $1/3 \pi$ -kötés, az utóbbiban pedig 1 σ -kötés kapcsolja őket össze. A grafit van der Waals erőkkel összekapcsolt síkrácsai sokkal nagyobb távolságra (3,34 Å) vannak egymástól. A

síkrácsban lévő nem lokalizált π -kötések következtében a grafitkristály a síkban vezeti az elektromos áramot. A síkrácsokat összetartó gyenge van der Waals erőknek megfelelően a grafit lágy, rétegesen szétválasztható. A grafit szerkezetében valójában háromfajta rács típus található meg: a síkrács σ -kötései atomrács-, π -kötései fémrács, míg a rétegek közötti kapcsolat molekularács jellegű.

A színen kívül atomrácsot képez még a szilícium, a germánium és a bór. A szilícium és a germánium szerkezete a gyémántéhoz hasonló. A vegyületek közül megemlíthető a ZnS (szfalerit), a SiO_2 (kvarc) stb.

3.1.3.3. A fémek halmazok szerkezete

A fémek elemi cellái folyékony és szilárd halmazállapotban nem tartalmaznak diszkrét molekulákat. A fémek külső elektronhéján kivétel nélkül s^1 , illetve s^2 állapotú elektronok vannak. Ezek sokkal nagyobb mértékben perturbálódnak, mint a nemfémek elemek p-elektronokat is tartalmazó orbitáljai. A perturbáció olyan nagy lehet, hogy egy, illetve két elektronjuk könnyen nem lokalizálható MO-ra kerül, és ezek az egész óriásmolekula erőterében helyezkednek el. A nem lokalizált elektronok a fématomokból háromdimenziós fémrácsot alakítanak ki. A fémek a legszorosabb illeszkedésű rács típusokban kristályosodnak. Ide tartoznak a 12-es koordinációs számú, lapon centrált köbös rács és a hexagonális rács, valamint a $(8 + 6)$ -os koordinációs számú, térben centrált köbös rács (40. ábra). Ez utóbbiban a hexaéder középpontjában lévő atomhoz nem csupán a csúcspontokban lévő 8 atom koordinálódik, hanem a szomszédos kockák középpontjaiban lévő atomok is koordinálódnak.



40. ábra. A térben centrált köbös rács

A nem lokalizálható elektronok számára alapállapotban n energiaszint áll rendelkezésre, ha n az óriásmolekula atomjainak a száma. Ha a külső elektronhéj konfigurációja s^1 , akkor az összes elektronok $n/2$ energiaszintet foglalnak el, mivel a Pauli-elv értelmében egy orbitált legfeljebb két elektron tölthet be, a növekvő energiaszintek sorrendjében. Ezek az elektronok hozzák létre a *fémes kötést*. Az ilyen rácsok *ideális fémrácsok* (pl. Cu, Ag, Au). Vannak s^2 (pl. alkáliföldfémek, lantanoidák, aktinoidák), s^2p^1 (az alumínium-csoport), illetve s^2p^2 (pl. Pb) külső elektronhéj-konfigurációjú fémek is. Ezekben a nem lokalizált kötés kialakításában nem vesz részt mindegyik külső elektron. Pl. az ólomban csak a p^2 -elektronok, az alumíniumban csak a p^1 -elektronok hoznak létre fémes kötést.

Az atomok elektronhéj-konfigurációjától függően folytonos átmenet tapasztalható a fémrácstól az atomrácsig, és pedig annak mértékében, ahogy a külső héjban a p -elektronok száma nő, vagy – az azonos főcsoportokon belül – ahogy a főkvantumszám csökken. Ezért pl. az ólom rácsa hangsúlyozottabban fémes jellegű, mint az óné, vagy a bizmuté (Pb: $6s^2p^2$; Sn: $5s^2p^2$; Bi: $6s^2p^3$).

A fémrácsokra jellemző tehát, hogy az atomok leglazábban kötött elektronjai nem lokalizált MO-ra kerülnek, amely a kristályt háromdimenzióban átszövi.

3.1.3.4. Az ionrács

Mivel az ionkötés térben nem irányított, az anionok és a kationok a legszorosabb illeszkedésre törekednek, a van der Waals-féle kötés esetén érvényesülő törekvéshez hasonlóan. Az elemi cellák felépítésében érvényesül továbbá az *elektroneutralitás elve*. A legszorosabb illeszkedés lehetőségei nagymértékben függenek az anionok és a kationok relatív méreteitől.

A legegyszerűbb esetben azonos iontöltésszámú anionok és kationok kapcsolódnak egymással (*AB képletű ionrács*; pl. az alkálihalogenidok). A számítások azt mutatják, hogy az ionsugarak 1 és 0,73 arányai közt a lehető legszorosabb illeszkedés a *térben centrált köbös rács* formájában valósul meg. Ha az ionsugárárány 0,73 és 0,41 közé esik, a legszorosabb illeszkedést a *lapon centrált köbös rács* elégíti ki. Ennek megfelelően a NaCl elemi cellája lapon centrált köbös rács, a CsCl-é pedig térben centrált köbös rács.

Ha a kation és az anion töltéseinek az aránya 2:1, akkor *AB₂ összetételű ionrács* alakul ki (pl. a rutil: TiO₂, a fluorit: CaF₂). Ha a kat-

ion–anion sugárárány 1 és 0,73 közé esik (CaF_2), akkor a kation koordinációs száma 8, az anioné 4. Ha az arány 0,73 és 0,41 között van (TiO_2), a megfelelő koordinációs számok 6, illetve 3.

Az ionrácsos vegyületekre jellemző a magas olvadáspont, anélkül, hogy ez az atomrácsos vegyületekét elérné.

Heisenberg ionos kristályrács-elmélete szerint a rács potenciális energiája:

$$U = -\frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{be^2}{4\pi\epsilon_0 r^n} \quad (\text{I.63})$$

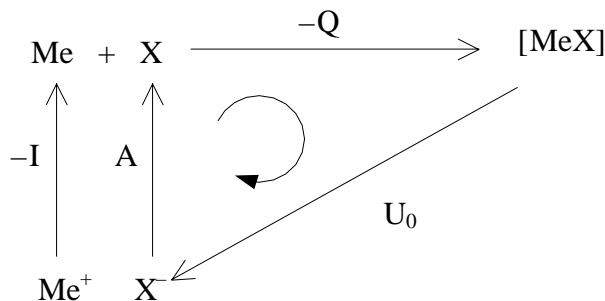
függ annak geometriai adataitól is, amit az a Madelung-állandó tükröz. A helyzeti energia a rácsállandónak megfelelő távolságban (r_0) minimumon halad keresztül (U_0 , rácsenergia). Alkalmazva a minimum feltételét (l. Az ionos kötés c. fejezetet), kifejezhető a b :

$$b = \frac{a}{n} \cdot r_0^{n-1},$$

majd a rácsenergia:

$$U_0 = -\frac{n-1}{n} \cdot \frac{ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \quad (\text{I.64})$$

A szükséges adatok közül r_0 röntgenanalízissel mérhető, a kiszámítható a kristály elemi cellájának alakjából. Az U_0 rácsenergia a *Haber–Born-ciklusból* határozható meg, amely a következő vázlattal szemléltethető:



Mivel a körfolyamatok energiaváltozása zérus:

$$-Q + U_0 - I + A = 0,$$

következik, hogy:

$$U_0 = Q + I - A \quad (\text{I.65})$$

A kristály atomokból történő Q képződéshője kalorimetriásan, az I ionizációs energia és az A elektronegativitás spektroszkópián határozható meg. Az adatok behelyettesítése után kiszámítható az n .

Gőzállapotban ($a = 1$) az (I.49) összefüggéshez jutunk.

3.1.3.5. A polimorfia és az izomorfia

Ugyanaz az elem, illetve ugyanaz a vegyület különböző kristályszerkezeti formában is előfordulhat. Ezek legfontosabb kémiai sajátosságai megegyeznek, fizikai tulajdonságaik azonban lényegesen különbözhetnek egymástól. Elemek esetén ez a jelenség *allotropia* néven ismert (pl. a gyémánt és a grafit, a rombos és a monoklin kén, a fehér- és a vörösfoszfor stb.). Hasonló jelenséget a *vegyületek* körében is ismerünk. Pl. a CaCO_3 előfordul romboéderes kalcit és rombos aragonit alakban. Ez a két ásvány tehát kristályszerkezetének felépítésében különbözik egymástól. A jelenséget *polimorfjának* nevezzük.

Gyakori eset azonban az is, hogy különböző kémiai összetételű vegyületeknek a szerkezeti felépítése azonos. Ezt a jelenséget, amelyet Mitscherlich már 1819-ben felismert, *izomorfjának* nevezzük. A jelenség oka az, hogy az ionvegyületekben az azonos töltésű és kb. azonos átmérőjű ionok helyettesíthetik egymást. Pl. a KMnO_4 izomorf a KClO_4 -tal. Ha az izomorf vegyületek azonos szerkezeti felépítésű ionokból állnak (MnO_4^- és ClO_4^-), *izostrukturális* kristályok képződnek.

3.2. Halmazállapot-változások

3.2.1. A párolgás és a forrás

A folyadék molekuláknak a légüres térbe (vagy gáztérbe) való átlépése a *párolgás*. Ez a folyamat a molekuláris kinetika elmélet alapján értelmezhető: a folyadék molekulái között mindig vannak olyanok, amelyek sebessége elég nagy ahhoz, hogy a folyadék felszínében levő molekulák vonzását legyőzzék, e felületből kilépjenek és a felette lévő térbe kerüljenek. Ily módon, ebben a térben a folyadék molekuláiból álló gáz keletkezik, melynek nyomása mindaddig nő, amíg a gáztérbe kerülő molekulák száma növekszik. Másrészt, a gázmolekulák egy része ütközik a folyadék felületébe, s onnan eltávozni nem tud, azaz *kondenzálódik*. A kondenzálódó molekulák száma a gáztérben lévő molekulák számával arányos, úgy, hogy végeredményben a két ellentétes folyamat egyensúlyba kerül, vagyis az időegységben elpárolgó és kondenzálódó molekulák száma

egyenlővé válik, s ettől kezdve a gáztér nyomása nem változik. A folyadékkal érintkezésben lévő gázt *gőznek*, illetve egyensúly esetén *telített gőznek* nevezzük, a megfelelő nyomást pedig *gőznyomásnak*, illetve *tenziónak*. A gőznyomás az anyagi minőség és a hőmérséklet függvénye.

Nyitott edényben levő folyadékra a külső légköri nyomás nehezedik. Ha a folyadékot olyan hőmérsékletre hevítjük, hogy gőznyomása eléri a külső nyomás értékét, akkor a folyadék már nem csak a felületén párolog, hanem – buborékképzés közben – a fázis belsejében is, vagyis *forrni* kezd. A forrási hőmérséklet a külső nyomás függvénye. Az 1 atm nyomásnak megfelelő forrási hőmérsékletet *forráspontnak* (fp) nevezzük. Számértéke az anyagi minőségtől függően a legkülönbözőbb lehet, s arra jellemző. Ha egy folyadék elérte a forráspontját, hőmérséklete mindaddig állandó marad, amíg teljes mennyisége gőzzé nem alakul. Az állandó hőmérsékleten (fp) és nyomáson (1 atm) 1 kg folyadék elpárologtatására befektetett hőmennyiség a *fajlagos latens párologáshő* (J/kg). Ha 1 móltra vonatkoztatjuk – *moláris latens párologáshő* a neve (J/mol vagy kcal/mol).

A forrás sok esetben csak magasabb hőmérsékleten következik be, mint amilyen a gőznyomás a külső nyomást eléri (*késleltetett forrás*). Ennek oka az, hogy a buborékképződéshez le kell győzni, a külső nyomáson kívül, a folyadék hidrosztatikus nyomását is, továbbá, a buborék új határfelületének kialakítására többletenergiát kell befektetni. Nagy felületű anyagok hozzáadása (forrkő, horzsakő), a megkötött levegő révén elősegíti a buborékképzést (*forráskönnyítők*).

Mivel a forráspont a külső nyomás függvénye, következik, hogy csökkentett nyomáson (vákuumban) a forráspont alacsonyabb.

Ha a telített gőzöket lehűtjük, a gőzfázis túltelítetté válik, a tenziót meghaladó felesleg kondenzálódik. Ezen alapszik a *desztilláció*, amit a folyadékok elválasztására, illetve tisztítására használnak. A csökkentett nyomáson végzett lepárlás a *vákuumdesztilláció*. Ez utóbbit főleg a könnyen hőbomlást szenvedő folyadékok tisztítására használják.

Zárt térben történő hevítéskor a hőmérséklet emelésével a gőz sűrűsége nő, a folyadéké csökken. Egy adott hőmérsékleten a két sűrűség egyenlővé válik, tehát a folyadék–gőz megkülönböztetés értelmét veszti. Eltűnik a határfelület is. Ez az ún. *kritikus állapot*, adatai pedig a *kritikus hőmérséklet*, a *kritikus nyomás*, a *kritikus térfogat* és a *kritikus sűrűség*. A kritikus hőmérséklet felett a gőz semmilyen nyomáson nem cseppfolyósítható, tehát a gőz fogalma elveszti értelmét, itt a folyadékmolekulák gáz állapotban vannak.

3.2.2. Kristályos testek olvadása és szublimálása

A hőmérséklet emelésével a kristályrács rácspontjaiban rezgő részecskék kinetikus energiája megnő. Ha a kirezgés elér egy bizonyos értéket, a rács összeomlik, a kristály *megolvad*. A megfelelő hőmérsékleten, az *olvadásponton* (op), a fázisátmenet rendszerint ugrásszerűen következik be, s mindaddig, amíg a két fázis (szilárd és olvadék) egyensúlyban van, a hőmérséklet nem változik. Mivel az olvadáspont kismértékben a nyomástól is függ, azt általában 1 atm nyomásra vonatkoztatják.

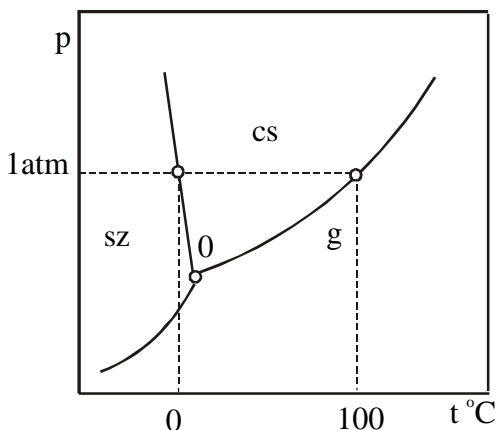
Az olvadással ellentétes fázisátmenet a *fagyás*. Ez akkor valósul meg, amikor a folyadékok lehűtése során elérkezünk ahhoz a hőmérséklethez, amelyen a csökkenő hőmozgás a molekulák közt fellépő alaktartó erőket többé nem képes elnyomni. Az *olvadáspont* és a *fagyáspont* azonos.

A tiszta folyadékok néha a fagyáspont alá hűthetők kristályosodás nélkül (*túlhűtés*). Ez az állapot azonban az adott hőmérsékleten nem állandó (*metastabilis*), rázogatóásra, egy-két kristály hozzáadására (beoltás) rohamosan megindul a fagyás, miközben a hőmérséklet a normális fagyáspontra emelkedik. A *metastabilis fázis* önként átmegy *stabilis fázisba*.

A szilárd testek kinetikus elméletéből következik, hogy ezek felületén vannak olyan részecskék, amelyek nagy rezgési amplitudójuk folytán elhagyják helyüket és a gáztérbe lépnek. A szilárdból a gázállapotba való fázisátmenetet *szublimációnak*, és a két fázis közti egyensúlyi nyomást *szublimációs nyomásnak* nevezzük. Sok anyag szublimációs nyomása már az olvadáspont alatt eléri az 1 atm-t. Ilyenkor az anyag megolvadás nélkül, közvetlenül a gázhalmazállapotba megy át (jód, kámfor stb.). A szublimálás műveletét ugyanúgy használják tisztításra, mint a desztillációt.

A halmazállapot-változásokat grafikusan is leírhatjuk. Tekintsük pl. a víz p - t koordinátákkal leírt halmazállapot-változásait (41. ábra). Az 0 pontban a három fázis egyidejűleg jelen van, itt a jég és a víz telített gőzének a nyomása egyenlővé válik (hármaspont). Koordinátái: $p = 4,579$ Hgmm és $t = 0,0076$ °C. A három görbe: a tenziógörbe, a szublimációs görbe és az olvadási görbe. Az olvadási görbe lefutása a víz esetén azt mutatja, hogy az olvadáspont a nyomás növekedésével csökken. A legtöbb anyagnál a görbe hajlása fordított irányú. Ezt az ábrát *fázisdiagramnak* nevezzük, mert leolvashatjuk róla, hogy az állapotjelzők (p , t) tetszés szerinti értékei mellett milyen fázis valósítható meg. Pl. $p = 1$ atm nyomás mellett, növekvő hőmérséklet hatására a következő fázisok,

illetve átalakulások figyelhetők meg: jég – olvadás – cseppfolyós víz – forrás – gőz.



41. ábra. A víz fázisdiagramja

Gibbs szerint, az adott fázisösszetétel mellett szabadon változtatható állapotjelzők (szabadsági fokok) száma megadható, ha a komponensek számához hozzáadunk kettőt és kivonjuk a fázisok számát (*fázisszabály*):

$$sz = k + 2 - f$$

Pl. egyetlen fázis belsejében ($f = 1$), mivel $k = 1$ (a víz), $sz = 2$, azaz mind a nyomás, mind a hőmérséklet szabadon változtatható. Két fázis-egyensúly esetén ($f = 2$): $sz = 1 + 2 - 2 = 1$, azaz szabadon csak a nyomás, vagy a hőmérséklet változtatható. A hármaspontban ($f = 3$): $sz = 1 + 2 - 3 = 0$, a rendszer invariáns, sem a nyomás, sem a hőmérséklet nem változtatható, értékük adott.

Mint már említettük, gyakran előfordul, hogy egy anyag két- vagy többféle szilárd halmazállapotban jelentkezik (pl. a rombos, illetve a monoklin kén). Ez az *allotropia* (elemi testek esetén), illetve általában *polimorfia* jelensége. Az egyes fázisok az *allotrop módosulatokkal* azonosak. Ha a két módosulat egymásba reverzibilisen átalakítható, az átváltozás *enantiotrop* (pl. a kén módosulatai), ha csak egy irányban történik átalakulás, akkor az átváltozás *monotrop* (pl. a gyémánt \rightarrow grafit, szén).

3.3. Keverékhalmazok. Oldatok

3.3.1. Vegyületek és keverékek

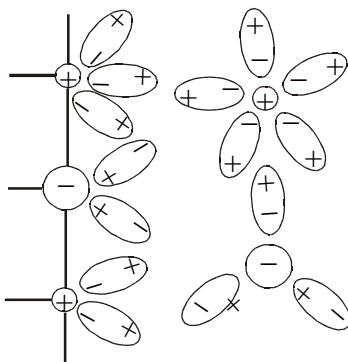
Mint láttuk, vegyületek úgy jönnek létre, hogy az őket alkotó atomok vagy atomcsoportok kölcsönhatásba lépnek, aminek eredményeképpen olyan rendszer képződik, amelynek energiája kisebb, mint a komponensek energiáinak összege. A két energiaszint különbsége adja a kialakult kötés energiáját ($D \geq 10$ kcal/mol).

Igen gyakran a vizsgált rendszert két- vagy többféle molekulafajta (elem, vagy vegyület) is alkothatja, amelyek egymás közötti kölcsönhatása sokkal gyengébb, mint a molekulán belüli kötések erőssége. Az ilyen rendszert *keveréknek* nevezzük. Ha az egyes anyagok halmazainak a felaprózottsági foka (diszperziós fok) eléri a molekuláris méreteket, a keverék egynemű (*homogén*) rendszert alkot, s *oldatnak* nevezzük. Az oldatok lehetnek gázok keverékei (gázoldatok), cseppfolyós oldatok és szilárd oldatok (elegykristályok). A keverékek komponensei egyes esetekben külön fázisokat alkothatnak; az egyes fázisok a tiszta anyagok halmazai, amelyek csak határfelületükön érintkeznek. Az ilyen rendszerek *heterogének*. Ha a keverékhalmazok aprítási foka nem éri el a molekuláris méreteket (homogén, valódi oldatok), de nem is annyira durva, hogy a komponensek részecskéit szabad szemmel, vagy akár mikroszkóppal látni lehessen, *ultramikroheterogén* vagy *kolloid rendszereknek* nevezzük őket. A kolloid rendszerek részecskéinek mérete 10^{-9} és 10^{-6} m közé esik. Az egyik fázis (diszperz fázis) igen finoman felaprózva oszlik el a másik fázisban (diszperziós közeg). A két fázis bármilyen halmazállapotú lehet, kivéve amikor mind a kettő gáz.

Szűkebb értelemben oldaton a cseppfolyós halmazállapotú keverékeket értjük. Az oldatok összetételében megkülönböztetünk két fő komponenst: az *oldószert* és az *oldott anyagot*. Az oldószer általában a nagyobb mennyiségben jelenlévő alkatrész. Ha az oldás során egyik komponens változást szenved (asszociáció, disszociáció), oldószernek a változatlan komponenst tekintjük (pl. az ecetsav vízben, illetve benzolban). Az oldatok több komponenst is tartalmazhatnak; néha maga az oldószer is elég.

3.3.2. Az oldás

Az oldást sokáig egyszerű fizikai jelenségnek tekintették, amely során az oldott anyag molekulái egyenletesen eloszlanak az oldószer molekulái között, mint pl. a gázok elegyedésekor. Ez a felfogás nem vette figyelembe, hogy az egyszerű fizikai keveredés mellett, a két anyag molekulái közt kölcsönhatások is fellépnek. Az oldás kísérő jelenségei (pl. hőhatása) az oldást a kémiai folyamatokhoz teszik hasonlóná. Az oldás egyik fő folyamata a *hidratáció* (általában *szolvatáció*), amelynek során az oldott anyag molekuláit vagy ionjait, többé-kevésbé jól meghatározott számban, oldószermolekulák veszik körül, s vegyületekhez hasonló képződményeket, *hidrátokat* (*szolvátokat*) hozva létre. Egyes esetekben a szolvát annyira erős kölcsönhatás eredménye, hogy az oldott anyag tulajdonságait szemmel látható módon is megváltoztatja (pl. a vízmentes Cu^{2+} szintelen, hidratáltan – vizes oldatban: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}_4)^{2+}$ – kék). Az oldás nem minden szakaszában spontán folyamat. Az első szakaszban az oldandó anyag halmazából ki kell szakítani az egyes molekulákat, illetve ionokat. Ez a folyamat energiát igényel (endoterm), mert a rendszerrel közölni kell a megfelelő kötésenergiákat (pl. ionrácsos anyag esetén a megfelelő rácsenergiát). Ezt az energiát a második szakaszban, a szolvatációban, felszabaduló energia fedezi (exoterm folyamat). Minél nagyobb a rácsenergia, annál nehezebben megy végbe az oldás (pl. a gyémánt gyakorlatilag nem oldódik). Tekintsük pl. a NaCl-halmaz vízben történő oldását (42. ábra): a NaCl rácsenergiája 183 kcal/mol, a Na^+ -ion hidratációs hője -100 kcal/mol, a Cl^- -ion hidratációs hője -82 kcal/mol; az oldáshő $183 - 100 - 82 = 1$ kcal/mol, vagyis a konyhasó oldása enyhén endoterm folyamat.



42. ábra. Az oldás mechanizmusa

Az oldószer hatása elsőrendű fontosságú az oldás szempontjából. Oldás csak akkor történik, ha az oldószer molekulái képesek kölcsönhatásba lépni az oldott anyag molekuláival, máskülönben a két komponens két külön fázisban marad. Az oldószerek lehetnek *polárisak* és *apolárisak*. Mindegyik a hasonló szerkezetű anyagot oldja: a poláris a polárist, az apoláris az apolárist („Similia similibus solvantur”). A víz erősen poláris oldószer, nagymértékben képes hidratálni az ionokat és a poláris molekulákat. A képződött hidrátok gyakran olyan stabilak, hogy a víz a szilárd anyag kikristályosítása után sem hagyja el annak molekuláit, hanem *kristályhidrátokat* képez. Pl. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a vitriolok: $\text{Me(II)SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a timsók: $\text{Me(I)Me(III)(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Az eddigiekből látható tehát, hogy az oldott molekulák kölcsönhatásba lépnek az oldószer molekuláival (van der Waals-kötés, hidrogénhíd kötés, koordinációs kötés); a keletkezett szolvát általában nem tekinthető azonban vegyületnek, mert az összetétele változó, a körülmények függvénye.

3.3.3. Az oldhatóság. Az oldhatósági görbék

Adott hőmérsékleten egy meghatározott mennyiségű oldószer csak jól meghatározott mennyiségű anyagot old fel; ha ennél többet adunk hozzá, a felesleg külön fázisban marad, s általában leülepszik (*üledék*). Az így előállított oldat *telített*, a feloldott anyagmennyiség pedig az *oldhatóságot* fejezi ki számszerűen. Az oldhatóság tehát az elérhető koncentrációk felső határát (C_t) jelenti; bármely kisebb koncentrációjú oldat *telítetlen*, s még képes bizonyos anyagmennyiséget feloldani. A telítettségi állapot nem statikus állapot: az oldandó anyag most is állandóan oldódik, de időegység alatt az oldatból ugyanannyi anyag válik ki (dinamikus egyensúly). Az oldhatóság számértéke – egyezményesen – egyenlő a 100 g oldószerben foglalt oldott anyag g-jainak maximális számával.

Mint már szó volt róla, az oldhatóság számértéke nagymértékben függ a komponensek anyagi minőségétől, valamint a hőmérséklettől. A vízben való oldhatóság szempontjából, 20 °C-on, az anyagokat a következő csoportokra osztjuk:

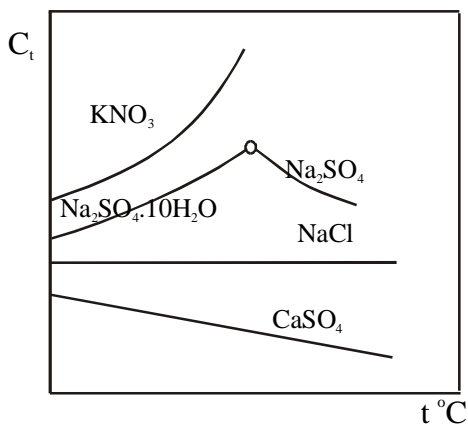
1. jól oldódó anyagok: az oldhatóság nagyobb, mint 10 g ($C_t > 10$)
2. közepesen oldható anyagok: $1 < C_t < 10$
3. nehezen oldható anyagok: $0,01 < C_t < 1$
4. gyakorlatilag nem oldódó anyagok: $C_t < 0,01$

Pl. a NaCl vízben jól oldódó ($C_t = 36$), a CaSO_4 nehezen oldódó ($C_t = 0,21$), a CaCO_3 gyakorlatilag oldhatatlan ($C_t = 0,0007$). Tulajdonképpen oldhatatlan anyagok nincsenek.

A felsorolt példák 20°C -ra vonatkoznak. A hőmérséklet emelése igen gyakran növeli az oldhatóságot (pl. a KNO_3 , Na_2CO_3 esetén). Ritkábban, az oldhatóság csökken a hőmérséklet emelésével (pl. a CaSO_4 esetén), néha pedig változatlan marad (pl. a NaCl-é). A C_t -hőmérsékletgörbéket *oldhatósági görbéknek* nevezzük. Egyes oldhatósági görbéken egy vagy több töréspont jelentkezik. A töréspontnak megfelelő hőmérsékleten megváltozik az oldott anyag összetétele. Pl. a $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oldhatósági görbéje $32,4^\circ\text{C}$ -ig emelkedik, itt törést szenved, majd csökken. Ennek megfelelően, $32,4^\circ\text{C}$ -ig a dekahidrát a stabil, itt azonban elveszti kristályvizét, s a görbe a továbbiakban a vízmentes Na_2SO_4 oldhatóságát írja le.

Az oldhatóság hőmérsékleti függése új lehetőséget nyit a szilárd anyagok tisztítására. Ez a művelet az *átkristályosítás*. Ha az anyag melegen jobban oldódik, mint hidegen, forró telített oldatot készítenek belőle, majd ezt lehűtik. Mivel alacsonyabb hőmérsékleten az oldhatóság kisebb, a felesleg kristály alakban kiválik, s leszűrhető. A szennyeződések általában kisebb koncentrációban vannak jelen, nem érik el a telítettséget, s így végig oldatban maradnak.

A *folyadékok* szintén oldják – kölcsönösen – egymást. Előfordulhat, hogy két folyadék korlátlanul, minden arányban oldja egymást (pl. alkohol-víz), más esetekben az elegyedés korlátozott (pl. éter-víz; két réteg marad, mindkettő telített a másik anyagra nézve). A hőmérséklet általában növeli az oldhatóságot. A korlátozottan elegyedő folyadékokat mele-



43. ábra. Oldhatósági görbék

gítve, vagy hűtve, elérhető egy olyan hőmérséklet (*kritikus elegyedési hőmérséklet*), amelyen az oldhatóság korlátlaná válik.

A gázok általában jól oldódnak a folyadékokban. Pl. 1 l vízben 20 °C-on és 1 atm nyomáson 19 liter levegő, 450 liter sósavgáz, vagy 600 liter HBr oldódik. Az oldhatóság nő a gáz nyomásával és csökken a hőmérséklet emelésével. A *Bunsen-féle abszorpciós koefficiens* megadja, hogy 1 liter folyadékban hány liter gáz oldódik. Az oldószerrel kémiai kölcsönhatásba nem lépő gázok (pl. O₂, N₂, H₂ vízben) oldhatóságára érvényes *Henry* törvénye: az oldhatóság egyenesen arányos a gáz nyomásával. Végeredményben, az oldhatóságot megszabja az abszorpciós együttható és a nyomás. Ezért, bár a levegőben az oxigén parciális nyomása kisebb, mint a nitrogéné (O₂ 21%, N₂ 78%), a vízben oldott relatív mennyisége nagyobb (34,9%). Ez a vízi élőlények számára fontos. Mivel a gázok oldhatósága csökken a hőmérséklet emelésével, ezek forralással teljes mértékben eltávolíthatók a folyadékból, kivéve azokat, amelyek az oldószerrel kémiai kölcsönhatásba léptek.

3.3.4. Az oldatok koncentrációja

Az oldatok alkatrészeinek mennyiségi viszonyát a *koncentráció (töménység)* fejezi ki. Számszerű megadása különböző módokon történhet, amelyek közül a legfontosabbak a következők:

1. *tömegszázalékos összetétel*: a 100 g oldatban foglalt oldott anyag g-jainak száma; jele %;
2. *térfogatszázalékos összetétel*: a 100 ml oldatban foglalt oldott anyag ml-inek száma; jele: v/v%; főleg folyadékelegyek esetén használják (pl. etanol-víz);
3. *moláros (mólos) koncentráció* (M): az 1 liter oldatban foglalt oldott anyag móljainak száma; egy oldat tehát 1 mólos (1M), ha 1 liter oldatban 1 mól anyagot oldottunk fel; többszörösei: 2M, 3M, 10M stb.; részei: 0,1M, 0,01M stb.;
4. *normalitás (normálkoncentráció)* (N): az 1 liter oldatban foglalt oldott anyag egyenértékeinek száma (a fogalmat lásd később); egy oldat tehát 1 normálos (1N), ha 1 liter oldatban 1 egyenérték anyagot oldottunk fel; többszörösei: 2N, 3N, 10N stb.; részei: 0,1N, 0,01N ($1 \cdot 10^{-2}$ N) stb.;
5. *molálos koncentráció* (m): az 1000 g oldószerben feloldott anyag móljainak száma;

6. *móltört* (X): az oldott anyag móljai számának és az oldatban lévő komponensek összes móljai számának aránya:
az oldott anyag móltörtje:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{I.66})$$

az oldószer móltörtje:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (\text{I.67})$$

Látható, hogy $X_1 + X_2 = 1$ (I.68)

Mivel a koncentrációk részben tömegre, részben térfogatra vonatkoznak, s gyakran kell egyik egységből a másikba átszámítani, ismernünk kell az oldatok sűrűségét. Táblázatok tartalmazzák a százalékos koncentráció mellett az illető oldatok sűrűségét is. Ezt ismerve, az oldatok tömege és térfogata az ismert összefüggéssel ($v = m/d$) számítható ki.

Az összetétel jellemzésére használhatjuk a koncentráció reciprok értékét, a *hígítást* is. A hígítás tehát az az oldattérfogat, amely az oldott anyag egységnyi mennyiségét tartalmazza. A tömeg és térfogategységek ugyanúgy választhatók meg, mint a koncentrációknál (liter/mol, 1000g/mol stb.).

3.3.5. Az oldatok tulajdonságai

3.3.5.1. Diffúzió oldatokban

A molekuláris kinetikus elméletnek megfelelően, az oldatok komponensei igyekeznek egyenletesen kitölteni a rendelkezésükre álló teret. Tehát, ha az oldott anyag kezdetben az oldat egyes részeiben tömesebb, mint máshol, egy idő után a koncentráció-különbségek kiegyenlítődnek. Az oldott anyag és az oldószer molekuláinak a spontán szállítása (*transzportja*) *diffúzió* útján történik: az oldott anyag molekulái egyenletesen behatolnak az oldószer molekulái közé. Ez a jelenség főleg színes anyagok oldása során észlelhető közvetlenül (pl. a kristályos KMnO_4 oldódása vízben). A diffúzió sebességét *Fick I. törvénye* írja le:

$$\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (\text{I.69})$$

azaz, az S felületen az időegység alatt szállított anyagmennyiség arányos a koncentráció-gradienssel (D – diffúziós állandó).

3.3.5.2. Az ozmózis és az ozmózisnyomás

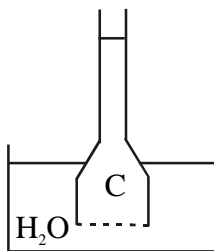
Az oldatok jellegzetes jelensége az *ozmózis*, akkor lép fel, ha különböző töménységű oldatok ún. *féligáteresztő hártyán* át érintkeznek egymással. Féligáteresztő hártyaként szolgálhatnak a növényi és az állati hártyák, többek között maga a sejtfa is (az oldószer molekuláit átengedik, az oldott anyagéit nem). Mesterségesen előállítható hártya pl. a $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, amellyel elsőként Pfeffer (1877) végzett mennyiségileg is leírt kísérleteket. Ha egy féligáteresztő hártyafalú, nyitott csőben végződő edényt, amelybe pl. cukoroldatot tettünk, egy vízzel telt edénybe merítünk, észrevevesszük, hogy a csőben az oldat szintje emelkedik, majd adott magasságban megállapodik. A csőben létrejövő folyadékoszlop magasságából leolvasható nyomáskülönbség adja a cukoroldat *ozmózisnyomását* (π). Az ozmózisnyomás annak következtében alakul ki, hogy a belső térben a víz koncentrációja kisebb, mint kívül, a tiszta vízé. Mint-hogy a koncentráció-különbségek kiegyenlítődni igyekeznek, a cukormolekulák viszont nem léphetnek ki a belső edényből, a víz diffúziója indul meg kívülről befelé a féligáteresztő falon át. Ez mindaddig tart, amíg a befele igyekvő vízmolekulák számát a behatolásuk következtében kialakuló hidrosztatikai nyomás, és az ennek hatására a belső térből kiszorított molekulák száma ki nem egyenlíti. Az ozmózisnyomást éppen a manométeren leolvasható hidrosztatikai nyomás méri. Pfeffer mérésekkel mutatta ki, hogy az ozmózisnyomás csak a koncentrációtól és a hőmérséklettől függ és független az oldott anyag minőségétől:

$$\pi = CRT \quad (\text{I.70})$$

De $C = n/V$, tehát:
$$\pi = \frac{n}{V}RT, \quad (\text{I.71})$$

illetve
$$\pi V = nRT \quad (\text{I.72})$$

Ezekben az összefüggésekben C a mólos koncentráció, n a V térfogatban oldott anyag móljainak számát, R pedig az egyetemes gázállandót jelenti. Az (I.72) egyenlet hasonló alakú az (I.54) gáztörvénnyel: az ozmózisnyomás, *híg oldatok* esetén, egyenlő avval a nyomással, amelyet az oldott anyag gázállapotban fejtene ki azonos hőmérsékleten és azonos térfogaton.



44. ábra. Ozmométer
elvi vázlata

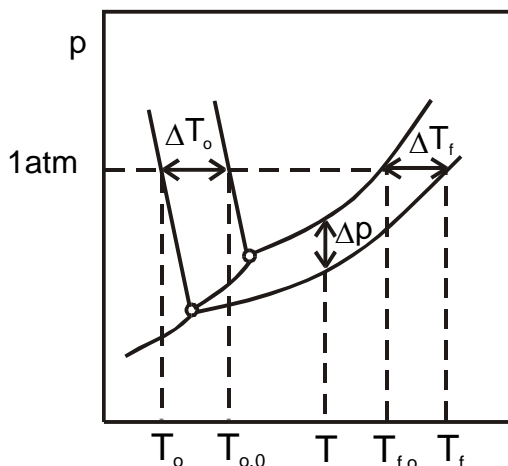
Az ozmózis jelensége élettani szempontból is nagy jelentőségű. Pl. a vörsejtek az őket körülvevő közeggel, a vérplazmával, csak akkor vannak ozmotikus egyensúlyban, ha a sejten belül és kívül uralkodó ozmózisnyomás-értékek azonosak. Ez a sejtek normális életműködésének előfeltétele. Ha a közeg ozmózisnyomása a nagyobb (*hipertóniás*), a sejt vízvesztés során zsugorodik. Ellenkező esetben (*hipotóniás*) a sejt megduzzad. Mindez súlyos fiziológiai zavarokhoz vezet. Az egyenlő ozmózisnyomású oldatokat *izotóniás* vagy *izozmotikus* oldatoknak nevezzük. A vérplazma ozmózisnyomásának a 0,9%-os konyhasóoldat ozmózisnyomása felel meg (kb. 7 atm); ez a *fiziológiás konyhasóoldat*. Befecskendezéskor a hatóanyagot rendszerint fiziológiás oldatban feloldva viszik a szervezetbe az ozmózis okozta zavarok elkerülése végett.

3.3.5.3. A gőztenzió-csökkenés

Az oldatokban a folyadék felületének egy részét a nem illékony oldott anyag molekulái foglalják el, emiatt az oldószermolekulák egy része a párolgás szempontjából nem jön számításba, tehát a folyadék-gőz egyensúly alacsonyabb tenzióértéknél (p) áll be, mint tiszta oldószer esetén (p_0). A tenziócsökkenés az oldott anyag molekuláinak a számától függ. Híg oldatokban ($n_2 \ll n_1$) ezt Raoult törvénye (1882) írja le:

$$\frac{p - p_0}{p_0} = X_2 \simeq \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{I.73})$$

Az oldat tenziógörbéje tehát mindig a tiszta oldószer tenziógörbéje alatt marad (45. ábra).



45. ábra. Híg oldatok gőznyomáscsökkenése, fagyáspontcsökkenése és forráspont-emelkedése

3.3.5.4. A forráspont-emelkedés és a fagyáspontcsökkenés

Az oldatok tenziócsökkenésének közvetlen következménye, hogy az oldatok fagyáspontja alacsonyabb, a forráspontja pedig magasabb, mint a tiszta oldószeré. Az oldat tenziógörbéje ugyanis az oldószer szublimációs görbét alacsonyabb hőmérsékleten metszi, mint az oldószer fagyáspontja (*fagyáspontcsökkenés*), ugyanakkor viszont a forráshoz szükséges külső, légköri nyomást csak magasabb hőmérsékleten éri el, mint az oldószer (*forráspont-emelkedés*) (45. ábra).

A fagyáspontcsökkenés és a forráspont-emelkedés csak az oldószer anyagi minőségétől és az oldott anyag molekuláinak számától függ, de független az oldott anyag minőségétől. Raoult kimutatta, hogy mindkét esetre hasonló alakú összefüggés érvényes:

$$\Delta T_o = K C_m \quad (I.74)$$

és

$$\Delta T_f = E C_m \quad (I.75)$$

K és E az oldószertől függő arányossági tényezők: *krioszkópiás*, illetve *ebullioszkópiás állandó*; C_m – molális koncentráció. A K és E még nevezhető molális fagyáspontcsökkenésnek, illetve molális forráspont-emelkedésnek, mivel $C_m = 1$ koncentrációnál értékük éppen a ΔT_o fagyáspontcsökkenéssel, illetve a ΔT_f forráspont-emelkedéssel egyenlő.

Az oldatok fagyáspontcsökkenését, illetve forráspont-emelkedését mérve, meghatározhatjuk az oldott anyag koncentrációját vagy móltömegét (*krioszkópia*, illetve *ebullioszkópia*). Ugyanis, ha m_1 g oldószerben m_2 g – azaz m_2/M_2 mól-anyagot oldottunk, akkor:

$$C_m = \frac{1000 \ m_2}{m_1 M_2}$$

Tehát:
$$\Delta T_0 = K \frac{1000 \ m_2}{m_1 M_2} \quad (I.76)$$

és
$$\Delta T_f = E \frac{1000 \ m_2}{m_1 M_2} \quad (I.77)$$

Ha az oldószer víz, akkor $K = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C}$ és $E = 0,52 \text{ } ^\circ\text{C}$.

A gőztenzió-csökkenés, a fagyáspontcsökkenés, a forráspont-emelkedés és az ozmózisnyomás híg oldatokban csak az oldott mólok számától függ; hasonló jelenségcsoportot ölelnek fel, ezért *kolligatív mennyiségeknek* nevezzük őket.

3.3.6. Ideális és reális oldatok

Azokat az oldatokat, amelyekre érvényes Raoult törvénye – *ideálisnak* neveznek. Minél nagyobb az oldott anyag koncentrációja, annál nagyobb eltérések figyelhetők meg ettől a törvénytől. Hogy a törvény nagyobb koncentrációkra is érvényes maradjon, a koncentrációkat meg kell szorozni egy korrekciós tényezővel (*aktivitási tényező*, γ): γC . Az így nyert mennyiséget *aktivitásnak* nevezzük: $a = \gamma C$. Az aktivitási tényező általában kisebb, mint 1, vagy egységnyi.

Az ideálistól eltérő viselkedés oka az ún. *reális oldatokban* a molekulák, illetve ionok kölcsönhatásából származtatható.

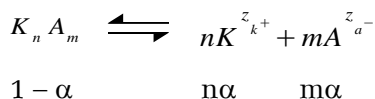
3.3.7. Az elektrolitok oldatai

Ionos vegyületek vizes oldatai eltérően viselkednek, mint ahogy azt a híg oldatok törvényei alapján várnók. Pl. a NaCl híg vizes oldatában a fagyáspontcsökkenés, forráspont-emelkedés és ozmózisnyomás kétszerese a molálos, illetve a mólos koncentráció alapján várt értéknek. Hogy az elméletileg számított kolligatív mennyiségektől eljussunk a mért értéke-

kig, az előbbieket meg kell szoroznunk egy egységnél nagyobb számmal (i). Pl. $\pi^* = i\pi$, ahol i az ún. *van't Hoff-féle tényező*. Ez a NaCl esetén 2.

Ez a jelenség úgy magyarázható, hogy vizes oldatban az ionos kötésű vegyületek és a poláros kovalens kötésű vegyületek részben vagy teljesen ionokra esnek szét (*elektrolitoldatok, elektrolitos disszociáció*). Mivel a kolligatív mennyiségeket csak az oldott részecskék száma határozza meg, azok ilyen esetben olyan arányban nőnek meg, ahogy a disszociáció során a részecskék száma megnőtt. Pl. $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, azaz 1 mól NaCl –ből 2 mól ion lett, tehát $i = 2$.

Egyes esetekben az elektrolit nem disszociál teljesen, csak bizonyos hányada. Az a szám, amely megmutatja, hogy az összmolekulaszám hányadrésze disszociált, a *disszociófok* (α). Ilyen esetekben a részecske-számnövekedést az alábbi, általánosan felírt disszociációs egyensúly figyelembevételével számíthatjuk ki:



1 mól α -hányada disszociál, tehát $1 - \alpha$ mól marad disszociálatlanul. A disszociáció során az egyes ionfajtákból $n\alpha$, illetve $m\alpha$, azaz összesen $(n + m)\alpha$ mól keletkezik. Az $(n + m)$ összeg az egyetlen molekula disszociációjából keletkező ionok számát adja $v = n + m$. Végeredményben tehát minden mól elektrolitból $1 - \alpha + \alpha v = 1 + (v-1)\alpha = i$ mól keletkezik. Ha a disszociáció teljes ($\alpha = 1$), akkor $i = v$. Pl. a NaCl vizes oldatában $\alpha = 1$, $v = 2$, tehát $i = 2$.

II. A KÉMIAI RENDSZER ÖSSZETEVŐINEK SAJÁTOSSÁGAI

A kvantumkémiai meggondolások alapján elvben az anyag jellemző tulajdonságai kiszámíthatók. A számítások azonban csak közelítők és igen nehézkesek. Az anyag egyik jellemző sajátossága, pl. a kötési energia, amely az atomoknak molekulákká való egyesülésekor szabadul fel, az atomok és a molekulák elektronszintjének energiaszint-különbsége. A kötési energia kísérleti úton – spektroszkópiásan, kalorimetriásan – igen pontosan meghatározható. Ugyancsak pontosan mérhető az atommagok távolsága a molekulán belül, azaz a kötéshossz. Ezek az adatok ma már, legalábbis az egyszerűbb molekulákra, kvantumkémiai számítással is meghatározhatók néhány egyetemes természeti állandó (h , e , m_e , c) felhasználásával.

Az anyag sajátosságainak jelentős részét és kémiai viselkedését azonban ma még nem tudjuk néhány univerzális állandóból kiindulva kiszámítani. Az ezekre vonatkozó kísérleti adatok viszont félkvantitatív módon összhangba hozhatók a kvantummechanikai megfontolásokkal és jobban megalapozott eredményhez vezetnek, mint a Bohr-féle atommodell.

1. Az atom- és molekulatömeg és kísérleti meghatározásuk

Mint már említettük, *relatív tömegegységül* a $^{12}_6\text{C}$ izotóp atomi tömegének $1/12$ -ed részét fogadták el. A g-atom-, illetve a g-molekulatömeg valójában az Avogadro-számmal kifejezett, azaz $N = 6,023 \cdot 10^{23}$ atom vagy molekula *tényleges* tömegével egyenlő.

Az atom- és molekulatömeg meghatározására több, már klasszikusnak számító módszer használatos. Ezek egy része Avogadro törvényére, valamint a gázok állapotegyenletére támaszkodik, és mind a gázokra, mind pedig az illékony, cseppfolyós és szilárd anyagokra alkalmazható. Az elterjedten használt *Victor Meyer-féle módszer* (1878) az (I.54) összefüggést használja fel, azaz mérve az m tömegű illékony anyag gáz (gőz) állapotú V térfogatát $p = 1$ atm nyomáson és T hőmérsékleten, kiszámítható az M móltömeg. Kétatomos gázok esetén az atomtömeg $A = M/2$.

A nem illékony elemek és vegyületek móltömegének, illetve atomtömegének a meghatározására sokáig használták *Dulong és Petit közelítő atomhőszabályát*: bármely atom tömegének és fajhőjének szorzata (atomhője) állandó (kb. 6,4 cal K⁻¹):

$$C_A = A c = 6,4 \quad (\text{II.1})$$

Mérve a *c* fajhőt, kiszámítható a hozzávetőleges atomtömeg.

Mint már láttuk, az izomorf vegyületek gyakran izostrukturálisak is, azaz a kémiai összetételük hasonló. Ha két vegyület izostrukturális, akkor az egyik összetételét pontosan, mennyiségileg is ismerve, ki tudjuk számítani a másik vegyület nem közös atomjának a relatív tömegét. Pl. a KClO₄ és KMnO₄ izomorfíája alapján kiszámítható az ismeretlen atomtömegű alkatrész (pl. a Mn) relatív tömege. Ennek érdekében elemi analízissel meghatározzák mindkét vegyület százalékos összetételét, majd – a KClO₄-tal mutatott hasonlóság alapján – kiszámítják, hogy mekkora az a mangán mennyiség, amely 1 g-atom káliummal és 4 g-atom oxigénnel vegyül. Ez a mennyiség éppen a mangán atomtömege (*Mitscherlich-féle izomorfia-törvény*).

Az oldott anyagok molekulatömegei meghatározhatók a *kolligatív* mennyiségek mérése útján is (l. I.3.3.5. fejezet).

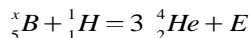
Az atomtömeg meghatározására kidolgozott eljárások az utóbbi évtizedekben rohamosan fejlődtek. Ennek eredményeképpen ma a legtöbb atomtömeget 0,001 egységnyi pontossággal ismerjük. A legérzékenyebb módszerek közül kettőt említünk meg:

1. *A tömegspektrográfia*. Ennek segítségével első lépésben meghatározzák az ionizált izotópok fajlagos töltését (*ze/m*), amelyből kiszámítható az adott *izotóp tömege*. Az egyes izotópok egy fényérzékeny ernyőn százalékos összetételükkel arányos megfeketedést okoznak, amiből kiszámítható az átlagos atomtömeg. Pl. a szén esetében két izotópot kell figyelembe venni, a 12 (98,892%) és 13 (1,108%) tömegszámokkal:

$$A_c = \frac{12,000\,000 \times 98,892 + 13,003\,354 \times 1,108}{100} = 12,01112$$

2. *A magreakciós módszer*. Mérik egy olyan magreakcióban felszabaduló energiát, amelyben a vizsgált izotóp is részt vesz, majd kiszámítják az ennek megfelelő $\Delta m = E/c^2$ tömegváltozást. Ezt az értéket figyelembe veszik a magreakció tömeg-

mérlegének a felírásában (tömegmegmaradás elve), majd a többi reakciópartner tömegének ismeretében kiszámítják a kérdéses izotóp tömegét. Pl. a bór atomtömege a következő magreakcióból határozható meg:



és

$$m_{\text{B}} = 3m_{\text{He}} - m_{\text{H}} + \Delta m$$

2. Az atomok és ionok mérete, atommagtávolságok, atomrádiuszok, ionrádiuszok

A kvantummechanikai atommodell alapján belátható, hogy a vegyületekben lévő atomokat nem lehet merev gömböknek tekinteni, legfeljebb arról a térrészről beszélhetünk, amelyben az adott atomok elektronfelhői 90%-os valószínűséggel találhatók. A molekulák és halmazok kialakulásakor, a kölcsönös perturbáció eredményeképpen, az atomok eredeti méretei lényegesen megváltozhatnak. A méretváltozás függ a rács jellegétől és a koordinációtól. Ennek ellenére igen előnyös az empirikus adatokból nyert látszólagos *atomrádiuszokkal* és *ionrádiuszokkal* dolgozni. Ez azonban csak célszerű munkahipotézis, mivel az atomok és ionok valójában nem merev gömbök. Kísérleti úton csak *atommagtávolságokat* tudunk meghatározni. Az erre a célra használt legfontosabb módszerek a mikrohullám- és infravörös spektroszkópia, a röntgensugár-, elektronsugár- és neutronsugár-diffrakció.

Az atommagtávolságok ismeretében elhatárolhatjuk a két atomot és kiszámíthatjuk a látszólagos atomrádiuszokat, illetve ionrádiuszokat, feltételezve, hogy az atommagtávolság (r) a két atom(ion)rádiusz összege: $r = r_1 + r_2$. A kovalens kötésű atomok ún. *kovalens rádiuszát* a kétatomos molekulák atommagtávolságából számítják. Pl. a klórmolekulában a Cl–Cl kötéstávolság 1,98 Å, a klóratom kovalens rádiusza tehát 0,99 Å. Az egyes kötésű szénatom kovalens rádiusza 0,77 Å, tekintve, hogy a telített szénhidrogénekben a C – C távolság 1,54 Å. Ugyanígy, a kettős kötésű szén kovalens rádiusza 0,66 Å, a hármas kötésűé 0,59 Å. A kovalens rádiuszok additivitása szigorú értelemben csak a tiszta kovalens kötés esetén áll fenn, máskor a kötés hossza az elektronegativitások különbsége következtében fellépő ionos jelleg arányában csökken. Shomaker és Stevenson szerint:

$$\text{Pl.} \quad r_{\text{C-Cl}} = 0,77 + 0,99 - 0,09 \left| x_1 - x_2 \right| \quad (\text{II.2})$$

$$= 0,77 + 0,99 - 0,09 \left| 2,5 - 3,0 \right| = 1,71 \text{ \AA}$$

A valóságban az atomok elektronfelhői bizonyos mértékben átfedésbe kerülnek, deformálódnak, gömbszimmetriájuk megszűnik. A deformáció annál fokozottabb, minél nagyobb a külső elektronhéj főkvantumszáma. Az azonos főkvantumszámú külső elektronhéj annál közelebb húzódik a maghoz (annál kevésbé deformálható), minél nagyobb a rendszám (pl. az $1s^2$ héj ionrádiusza különböző rendszámok esetén: H^- 2,08; Li^+ 0,68; Be^{2+} 0,30; B^{3+} 0,20; C^{4+} 0,15; N^{5+} 0,10 Å).

Adott atomokból származó ionos (kation-, anion-), illetve kovalens rádiuszok viszonya a következő: $r_+ < r < r_-$.

A szabad, tehát egymáshoz kémiaiilag nem kapcsolódó atomok sugarát, ameddig kémiai kölcsönhatás nélkül megközelíthetők, *van der Waals-rádiusznak* nevezzük. Ez megközelítően 0,8 Å-mel nagyobb, mint a kovalens rádiusz: $r_w = r + 0,8 \text{ \AA}$ (pl. H 1,2; N 1,5; O 1,4; Cl 1,8 stb.).

3. A kötési energia, a képződéshő és a rácsenergia

A molekulán belüli kötések *disszociációs energiája*, amelyet spektroszkóposan határoznak meg, megadja azt az energiakülönbséget, amely a molekula elektronhéjának és a vegyértékállapotban lévő atomok elektronhéjának energiaszintje közt áll fenn. Kéttomos molekulák esetén a két atom közti kapcsolatot kialakító kötés bruttóenergiája, mólnyi mennyiségre vonatkoztatva, az ún. *kötési energia*. A többtomos molekulák disszociációs energiája a bennük lévő egyes atomkapcsolatok ún. *kötésfelszakítási energiáira* bontható. Pl. a metán disszociációs energiája négy C-H kötésfelszakítási energia összegével egyenlő. A különböző molekulák disszociációs energiája azonban nem minden esetben adódik ki pontosan az átlagos kötésfelszakítási energiák összegéből, mivel a kötési energiák a szomszédos atomoktól, illetve atomcsoportoktól is függnék.

A *képződéshő* a mólnyi mennyiségű vegyület elemeiből való képződésének hőeffektusa normálynomáson és 25 °C-on (*entalpiaváltozás*). Az elemek képződéshőit egyezményesen zérusnak tekintjük.

A szilárd halmazállapotú anyagok rácspontjain lévő atomokat, molekulákat, illetve ionokat a *rácsenergia* tartja össze. Értéke sok esetben

elméletileg is kiszámítható, máskor a Haber–Born-féle ciklus alapján határozható meg.

4. Az elektronegativitás kiszámítása

A különböző rendszámú atomokból álló diszkrét molekulák elektronszerkezete rendszerint nem szimmetrikus. Ez a jelenség annak a következménye, hogy a különböző rendszámú atomok különböző mértékben „vonzzák” magukhoz a közös elektronszámot. Pauling a vonzás mértékére bevezette az *elektronegativitás* fogalmát (l. az I.2.4. fejezetet). Számértékét a disszociációs energiák ismeretében számította ki, a következő megfontolás alapján. Ha egy molekula (AB) elektroneloszlása teljesen szimmetrikus lenne, akkor a disszociációs energiája az AA és a BB molekulák disszociációs energiáinak számtani középértéke volna:

$$D_{AB, h} = \frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \quad (\text{II.3})$$

A valóságban az elektroneloszlás nem szimmetrikus, tehát a kísérletileg meghatározott $D_{AB, k}$ és a fenti hipotetikus $D_{AB, h}$ disszociációs energiaértékek nem azonosak. Különbségük: $\Delta_{AB} = D_{AB, k} - D_{AB, h}$ éppen az atomok elektronegativitásainak a különbözőségét tükrözi (*extraionos energia*). Pauling definíciója szerint:

$$X_A - X_B = 0,208 \sqrt{\Delta_{AB}} \quad (\text{II.4})$$

A hidrogén elektronegativitását önkényesen 2,1-nek véve, kiszámítható bármely más atom adata.

Mulliken az elektronegativitást az atom ionizációs energiájának és elektronaffinitásának a különbségeként definiálja:

$$x_A = \frac{1}{2}(I - A) \quad (\text{II.5})$$

Az elektronegativitást más összefüggésekkel is leírták. Gordy a következő összefüggést adja meg:

$$x_A = 0,31 \frac{n+1}{r} + 0,50, \quad (\text{II.6})$$

ahol n a vegyértékelektronok száma, r a kovalens rádiusz (Å).

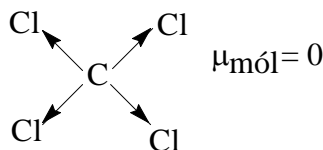
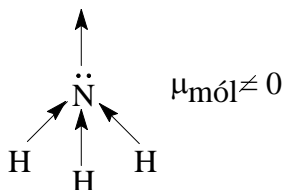
A különböző eljárásokkal kapott értékek egymást elég jól megközelítik. Az elektronegativitási skála kiküszöböli az „elektropozitív” és az „elektronegatív” megjelölés párhuzamos használatát. Az értékek gyakran a lítium elektropozitivitására, mint egységre vonatkoznak ($x_{\text{Li}} = 1,00$); a többi atomé 0,7 (Cs) és 4,0 (F) között változik (l. 3. táblázat).

5. A dipólusmomentum

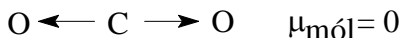
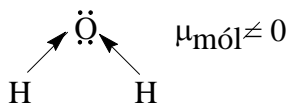
A poláris molekulákban – mint láttuk – az elektronok eloszlása aszimmetrikus, a pozitív és a negatív elektromosság súlypontja nem esik egybe: a molekula *permanens dipólusként* viselkedik. Ha a pozitív és a negatív töltés súlypontja d távolságra van egymástól, akkor a dipólus hatását jellemző permanens *dipólusmomentum*:

$$\vec{\mu} = q \vec{d} \quad (\text{II.7})$$

Ez vektor jellegű mennyiség, a kötés mentén az elektronegatívabb atom felé mutat. A molekulák dipólusmomentuma az egyes kötések dipólusmomentumainak vektori összege. Pl. az ammónia molekulájában három N–H kötés és a nitrogén magános elektronpárjának elektromos momentumai összegeződnek. Szimmetrikus molekulák (pl. CCl_4) dipólusmomentuma a vektori összegeződés következtében zérus.



Dipólusmomentum-mérésből a molekulák alakjára és szerkezetére lehet következtetni. Pl. a vízmolekula anguláris, mert $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$, a szén-dioxid pedig lineáris, mert $\mu_{\text{CO}_2} = 0$.



Külső erőter hatására átmenetileg az apoláros molekulák is dipólusokká válhatnak. A megfelelő dipólusmomentumot *indukált dipólusmomentumnak* nevezzük, értéke pedig arányos az E külső térerősséggel:

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E} \quad (\text{II.8})$$

Az α arányossági tényező a molekula *polarizálhatósága* (vagy *deformálhatósága*) és a molekulában egységnyi térerősség által indukált dipólusmomentumot jelenti. Ez annak a mértéke, hogy milyen könnyen mozdul el egymáshoz képest a pozitív és a negatív elektromos töltés, vagyis az atommagok és az elektronburok. A polarizálhatóság ezek szerint a molekulák szerkezetére jellemző adat, amely annak mértéke, hogy milyen könnyen torzítható el (deformálható) az elektronburok. Mint már említettük, az elektronburok deformálhatósága annál kifejezettebb, minél nagyobb a külső héj főkvantumszáma. Ily módon a polarizálhatóság a molekulák térfogatának közelítő mértéke.

6. A relatív parciális töltés

Mivel a poláris molekulákban, az eltérő elektronegativitások következtében, a pozitív és a negatív töltések súlypontja nem esik egybe, következik, hogy az egyes atomok vagy atomcsoportok környezetében pozitív vagy negatív töltésfelesleg alakul ki. Pl. a hidrogén-fluorid molekulában: $\overset{\delta+}{H} - \overset{\delta-}{F}$. A töltésfelesleget *parciális töltésnek* nevezzük, mert nem éri el az egységet, és a kötés parciális ionos jellegét tükrözi.

Sanderson bevezette a *relatív parciális töltés* fogalmát, amely a molekulán belül az egyes atommagok viszonylagos elektronellátottságát tükrözi. Ez azért fontos, mert azok az atomok, amelyeken kicsi az elektronellátottság (parciális pozitív töltés) és van még üres MO-juk, képesek magános elektronpárokat átvenni és koordinatív kötést létrehozni. A nagy elektronellátottságú (parciálisan negatív) atomok viszont könnyen bocsátanak koordinatív kötések rendelkezésére magános elektronpárokat.

Diszkrét, semleges molekulában a relatív parciális töltések algebrai összege zérus. Pl. a vízmolekulában az oxigénatom relatív parciális töltése $-0,250$, a hidrogénatomoké $+0,125$, amiből következik, hogy az oxigén elektronellátottsága sokkal jobb, mint a protoné, ezért magános elektronpárjaival donorként szerepelhet koordinatív kötésekben; ezzel szemben, a protonok hajlamosak elektronhiányukat szomszédos molekulák oxigénjének magános elektronpárjaival pótolni. Így alakul ki egyrészt a hidrogénhíd kötés, másrészt fellép a víz kismértékű disszociációja.

7. Mágneses sajátságok

Mágneses erőter hatására minden anyag mágnesessé válik. Az anyagok egy részét az erőter a nagyobb térerősség irányában vonzza (*paramágneses és ferromágneses anyagok*), más részét a kisebb térerősségek irányában taszítja (*diamágneses anyagok*). A molekulákban a mágneses erőter hatására mágneses momentum indukálódik, illetve egyesekben már eredetileg is van mágneses momentum. Ez érthető, mivel az atomokban és molekulákban elmozduló elektronok köráramokként tárgyalhatók, amelyeknek mágneses terük van. A mágneses momentum a két pólus távolságának és a pólusokban lévő mágneses mennyiségnek a szorzatából számítható ki.

Természetes állapotukban az anyagok, kevés kivételtől eltekintve, nem mágnesesek. A térfogategységben létrejövő *mágneses momentum* (J , *mágnesezés*) a külső mágneses tér H erősségétől függ:

$$\bar{J} = \chi \bar{H} , \quad (\text{II.9})$$

ahol χ az anyag *mágneses szuszceptibilitása* (azaz az egységnyi térfogatban egységnyi térerő által létrehozott mágneses momentum). Ha a mágnesezést atom-, illetve móltérfogatra vonatkoztatjuk, akkor az arányossági tényező neve *atom-*, illetve *mólsuszceptibilitás* (χ):

$$\overline{J_{mol}} = \chi \bar{H} \quad (\text{II.10})$$

A diamágneses anyagokban a külső erőter hatására indukált mágneses momentum mindig ellentétes irányú az erőterrel, a diamágneses szuszceptibilitás tehát negatív. A paramágneses szuszceptibilitás pozitív.

A mágneses sajátságok magyarázatára abból indulunk ki, hogy az atomok elektronjai egyrészt az atommagok körül keringenek, másrészt spinjük van. Mindkét mozgásnak mágneses momentum felel meg, amely egy elemi mágneses momentum (μ_B , *Bohr-féle magneton*) többszöröse:

$$\mu_p = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \mu_B \quad (\text{II.11})$$

$$\mu_s = 2 \sqrt{s(s + 1)} \mu_B = \sqrt{3} \mu_B \quad (\text{II.12})$$

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} \quad (\text{II.13})$$

Az egész atom, illetve molekula külső erőterétől független permanens mágneses momentuma az egyes elektronok pálya- és spinmomentumából vektoriálisan tevődik össze. Azok az anyagok, amelyek molekuláinak eredő mágneses momentuma van, *paramágnesesek*, azok viszont, amelyeknek nincs permanens mágneses momentuma, *diamágnesesek*. A lezárt elektronhéjak elektronjainak mágneses momentumai kompenzálják egymást, eredőjük zérus. A csak lezárt elektronhéjakat tartalmazó atomok és molekulák diamágnesesek. A páratlan számú elektront tartalmazó atomoknak és molekuláknak mindig van permanens mágneses momentuma, azaz paramágnesesek, de lehet mágneses momentuma a páros számú elektront tartalmazó atomoknak és molekuláknak is, ha spinjük nem kompenzált (pl. Ag, O₂). Ezek többnyire szabad gyökök.

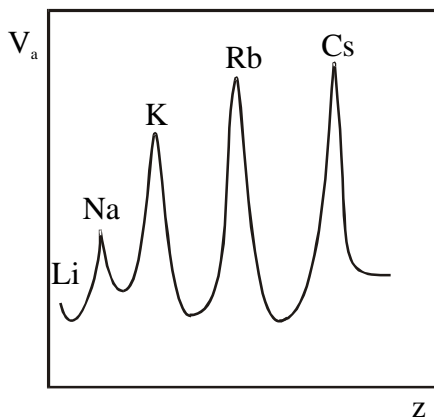
Habár a paramágneses anyagok molekuláinak permanens mágneses momentuma van, ez közönséges körülmények között, halmazban, nem mutatkozik meg, mert a hőmozgás következtében a molekulák mágneses momentumai teljes rendezetlenségben vannak. Külső mágneses tér hatására az elemi mágnesek igyekeznek beállni az erővonalak irányába és így eredőjük zérustól különböző lesz. Különlegesen viselkednek a mágnesezés szemponjából az ún. *ferromágneses anyagok* (pl. a vasötvözetek). Ezek paramágneses atomokból állnak, amelyek már igen gyenge mágneses tér hatására is igen erősen mágnesesződnek, és mágnességük a külső erőter kikapcsolása után is megmarad (*permanens mágnesek*). A *kollektív, rendezett mágnességnek* más formái is ismeretesek, amelyekben a szomszédos paramágneses részecskék momentumai részben (*ferri-mágnesség*), vagy teljesen (*antiferromágnesség*) kompenzálják egymást. Diamágneses anyagok általában a nemfémek (kivéve az O₂, S₂) és néhány fém. Ezek és vegyületeik színtelenek. A fémek többsége paramágneses; ezek és vegyületeik többnyire színesek.

A mágneses szuszceptibilitás vizsgálatával gyakran tisztázhatók egyes molekulák szerkezeti kérdései is. Így pl. mivel a higany(I)-klorid diamágneses, e vegyület helyes képlete Hg₂Cl₂. A HgCl összetételű molekulának ugyanis, páratlan számú elektronja miatt, paramágnesesnek kellene lennie.

8. A tulajdonságok periódusos jellege

A tulajdonságok közül azok, amelyeket a külső elektronhéjak határoznak meg, a rendszám periódusos függvényei. Ezek közül fontosabbak a következők:

Az atomok (ionok) méretei: az atom- és ionrádiuszok, illetve az atom- és iontérfogatok nem teljesen szabályos periódusú görbe szerint változnak a rendszám függvényében. Legnagyobb atomsugaruk, illetve -térfogatuk az alkálifémeknek van, utánuk a nemesgázok és az alkáliföldfémek következnek. Legkisebbek a periódusok közepén levő elemek (elsősorban az átmeneti fémek) atomjai (46. ábra). Mivel az atomtömeg monoton növekvő (nem periódusos) adat és $d = A/V_a$, következik, hogy a sűrűség is szakaszosan változik a rendszámmal. A görbe maximum-minimum pontjai ebben az esetben az előzőhöz képest fordított elhelyezkedést mutatnak.



46. ábra. Az atomtérfogatok periódusos változása a rendszám függvényében

További ilyen periódusos szabályszerűséget találunk az *olvadáspontok* és *forráspontok* változásaiban is: a kis atomtérfogatú elemek olvadáspontjai és forráspontjai magasak, és fordítva, a nagy térfogatúakéi alacsonyak. Adott periódusban ezek a paraméterek balról jobbra haladva, a IV. oszlopig nőnek, majd a periódus végéig csökkennek. Az a hőmérséklet, amelyen az olvadás bekövetkezik, a rácspontokat összetartó (kohéziós) erők függvénye. Mivel a kristályok *keményisége* is a kohéziós erőktől függ, ezért a keménység általában az olvadásponttal együtt változik.

Periodicitás lép fel az *ionizációs energia* és az *elektronaffinitás*, valamint a belőlük számítható *elektronegativitás* értékeiben is. Legkiseb-
bek az ionizációs energiaértékek az alkálifémeknél és a legnagyobbak a
nemesgázoknál, ami az s^2 , illetve s^2p^6 konfiguráció nagyfokú stabilitását
hangsúlyozza. Az elektronaffinitás számszerűen – de ellentétes előjellel
– egyenlő az X^- negatív töltésű ion ionizációs energiájával. Érthető, hogy
ugyancsak szakaszos függvény, amelynek maximumai és minimumai az
ionizációs energiákhoz viszonyítva, a periódusos rendszerben egy elem-
mel balra tolódnak el. Az elektronegativitás lényegében ugyanilyen mó-
don változik; értéke a periódusos rendszerben jobbról balra és felülről
lefele csökken.

III. A KÉMIAI RENDSZEREK ÉS ÁTALAKULÁSAIK OSZTÁLYOZÁSA. SZTÖCHIOMETRIA

1. A sztöchiometria alapelvei

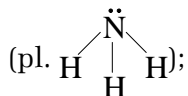
A sztöchiometria a kémiában alkalmazott olyan szimbolikus jelölési és számítási mód, melynek segítségével az elemek és a vegyületek összetételét, valamint a közöttük lejátszódó kémiai folyamatokat a *tömeg- és energiamegmaradás törvényének* figyelembevételével adjuk meg. A sztöchiometriai törvények segítségével kiszámíthatjuk a vegyületek százalékos összetételét, és megadhatjuk a kémiai folyamatokban résztvevő, illetve keletkező anyagok tömegviszonyait. Tehát a sztöchiometria a *kémia alaptörvényeire* támaszkodik, amelyek az atom- és molekulaszervezet ismeretében elméletileg is megalapozottakká váltak.

Az atomokat az egyezményes *vegyjelek*, a diszkrét molekulákból álló elemek és vegyületek összetételét pedig a *molekulaképletek* segítségével írjuk le. A molekulaképleteknek több fajtáját különböztetjük meg:

1. *összegképlet*: az elemi analízis adatai alapján megadja az atomok fajtáját és számát (pl. NH_3);
2. *szerkezeti képlet*: vegyértékvonalakkal síkban jelöli az egymással kapcsolódó atomok minőségét és sorrendjét, és néha

a kötéskialakulás módját. Pl. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, illetve $\text{C}\equiv\text{O}$;

3. *térszerkezeti képlet*: megmutatja a vegyértékek térirányát is



4. *elektronszerkezeti képlet*: megadja a külső és kötőelektronháj összetételét (pl. $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$);

5. *sztöchiometriai (viszony) képlet*: a korlátlan számú atomot tartalmazó óriásmolekulákból vagy ionokból álló elemeket vagy vegyületeket írja le, úgy, hogy csak az alkotó atomok arányát adja meg (pl. NaCl , Na_2SO_4). Az atomrácsú vagy fémrácsú elemek esetén erre az atomjel szolgál (pl. C, Na, Cu, Fe).

Megállapodás szerint az atom jele és a molekula képlete (pl. H_2 , He, Pt, illetve H_2 , CO_2 stb.) annak móltömegével egyenlő mennyiséget jelent. A sztöchiometriai képlet esetén természetesen csak *képlettömegről*, azaz a legkisebb alkotó egység mólnyi mennyiségéről lehet szó.

A *mól* annak a rendszernek az anyagmennyisége, amely annyi elemi egységet (elektront, protont, neutron, atomot, iont, ionsoportot, kötést, molekulát) tartalmaz, mint ahány atom van 12,00 000 g 12-es tömegszámú szénizotopban (atom-mol, kötés-mol stb.). Ez a szám, amint már szó volt róla, az Avogadro-féle szám ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$). Móltömeg esetén a fenti mennyiséget g-ban vagy kg-ban fejezzük ki.

2. Az oxidációfok

A poláris kötések következtében a molekulákat alkotó egyes atommagok körül átlagosan több-kevesebb elektron tartózkodik, mint a különálló atomok esetén. Ha valamely atommag körül az elektronhéj átlagosan több elektront tartalmaz, mint az elem rendszáma, az elem *redukálódott*, ha pedig az atom elektronburka a rendszámnál kevesebb elektront tartalmaz, akkor *oxidálódott*. A molekulát alkotó atomok oxidációs, illetve redukációs állapota a molekula jellemző adata. Pl. a HCl-molekulában a közös elektronhéj elektronjai átlagosan többet tartózkodnak az elektronegatívabb klór környezetében, mint annak elemi állapotában, tehát a klór redukálódott, míg a hidrogén – fordítva – oxidálódott. A következőkben *formálisan* úgy tekintjük, hogy a kötő-elektronpár (vagy párok) teljesen az elektronegatívabb atomhoz tartoznak. Az a szám, amely megmutatja, hogy egy atom a molekula kialakulása következtében hány elektront veszített vagy nyert, az illető atom *oxidációfoka*. Természetesen, az apoláris kovalens kötések révén kialakult molekulákban, azaz az elemek molekuláiban (pl. H_2 , N_2 , P_4 , S_8 , gyémánt stb.) az alkotó atomok oxidációfoka zérus. A heteronukleáris molekulákban egy atom oxidációfoka pozitív, illetve negatív egész szám lehet. Egy molekulán belül az atomok oxidációfokainak összege zérus.

Az oxidációfok előjelét és számértékét abból az alapvető megállapításból kiindulva adhatjuk meg, hogy az oxigén kovalens vegyértéke 2. Nagy elektronegativitása következtében vegyületeiben oxidációfoka -2 . A hidrogén oxidációfoka viszont (kivéve az alkáli- és alkáliföldfém-hidridekben) minden vegyületében $+1$; az alkálifémeké is $+1$, az alkáliföldfémeké $+2$. Ezek alapján pl. a kénsavban lévő kénatom oxidációfokát (x)

a következő módon számítjuk ki: a molekulában két, egyenként +1 oxidációfokú hidrogén és négy, egyenként -2 oxidációfokú oxigénatom van. Mivel a molekulában az oxidációfokok algebrai összege zérus: $2(+1) + 4(-2) + 1(x) = 0$, következik, hogy a kénsavban a kén oxidációfoka: $x = +6$.

Egy atom különböző vegyületeiben változó oxidációfokkal is szerepelhet. Pl. a kén a H_2S -ben -2, az SO_2 -ben +4, míg a H_2SO_4 -ben +6 oxidációfokkal szerepel.

Az azonos atomok összekapcsolódása nem vezet oxidációfok-változáshoz. Ezért pl. a hidrogén-peroxidban ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) és minden más peroxidban mindkét oxigénatom oxidációfoka csak -1, mivel csak a hidrogén-oxigén kapcsolat jelent oxidációfok-változást. Hasonló módon, a szén a CH_4 -ben -4, ugyanakkor a C_2H_6 -ban csak -3 oxidációfokkal jellemezhető.

Előfordulhat, hogy egy molekulán belül ugyanaz az atomfajta különféle oxidációfokokkal szerepel. Pl. míg az etánban mindegyik szénatom egyenértékű (-3), a butadiénben a szének különbözők, mert különböző számú szénatommal kapcsolódnak: a C_1 és C_4 oxidációfoka -2, a C_2 és C_3 atomoké -1. Ilyenkor a sztöchiometriai számítások leegyszerűsödnek, ha bevezetjük az illető atomok oxidációfok-átlagát, az *oxidációs számot*. Pl. a N_2O -ban az egyik N-atom oxidációfoka zérus, a másiké +2, tehát a nitrogén oxidációs száma +1. Az oxidációs szám törtszám is lehet; pl. a butadiénben a szén oxidációs száma -1,5.

Az eddigiekből is látható, hogy a vegyérték és az oxidációfok nem mindig egyezik meg. Pl. a szén vegyértéke minden említett esetben 4, oxidációfoka viszont -4 és +4 között változik, sőt egyes esetekben zérus is lehet (pl. H_2CO).

Az ionokat alkotó atomok oxidációfok-értéke általában megegyezik az oszlopszámmal (pl. a széné +4, a nitrogéné +5, a kéné +6, a mangáné +7, a cinké +2); kivételt képeznek a réz- és a vascsoport elemei, a platinafémek, valamint az oxigén és a fluor. A periódusos rendszerben egymás alatt lévő elemek atomjainak nemcsak vegyértékelektronjai, hanem általában a maximális és minimális oxidációfokai is megegyeznek.

3. A vegyületek nevezéktana

A vegyületek elnevezése nem mindig egységes, ugyanazt a vegyületet gyakran több néven ismerjük (*szinonimek*). A régóta ismert, széles körben elterjedt vegyületeknek ún. közönséges (triviális) elnevezése terjedt el. Ilyen *triviális nevek*: víz, sósav, konyhasó, égetett mész, rézgalic stb. Belőlük a vegyület pontos összetétele nem állapítható meg. Ismerve azonban a vegyület tapasztalati képletét, abból a *tudományos (szisztematikus) név* leolvasható, és megfordítva, a tudományos név alapján a vegyületek képletei felírhatók. A szisztematikus vegyületneveket úgy képezzük, hogy megnevezzük a vegyület összetevőit és azok arányát. A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ajánlat erre, a magyar nyelvhasználatot is figyelembe véve, a következő: első helyen a kisebb elektronegativitású összetevő neve áll. A binér típusú vegyületek nevében a később álló elem neve *-id*-re végződik. Pl. a hidrogén-klorid (HCl), kálium-jodid (KI), kalcium-oxid (CaO), vas-szulfid (FeS).

Ha az elektronegatív összetevő többféle atomból áll, neve általában *-át-ra*, *-id-re* vagy *-it-re* végződik; pl. kálium-nitrát (KNO₃), nátrium-karbonát (Na₂CO₃), magnézium-szulfát (MgSO₄), nátrium-szulfit (Na₂SO₃), kálium-hidroxid (KOH).

Ha az elektropozitív alkatrész állandó vegyértékű, a sztöchiometriai arányokat nem jelezzük; más esetekben az elemek neve elé tett görög számnevekkel (mono-, di-, tri- stb.) fejezzük ki, pl. titán-dioxid (TiO₂), kén-trioxid (SO₃), dinitrogén-oxid (N₂O), dinitrogén-tetroxid (N₂O₄).

A vegyületek elnevezésében gyakran szükséges az összetevők oxidációs állapotának a feltüntetése is. Régebben az alacsonyabb oxidációs fokra *o*, a magasabbra az *i* végződés utalt. Ma ezt az elem neve után zárójelbe tett római számmal jelöljük. Pl.:

CuCl	kupro-klorid	ma: réz(I)-klorid
CuSO ₄	kupri-szulfát	réz(II)-szulfát
FeCl ₂	ferro-klorid	vas(II)-klorid
FeCl ₃	ferri-klorid	vas(III)-klorid
SnCl ₂	sztanno-klorid	ón(II)-klorid
SnCl ₄	sztanni-klorid	ón(IV)-klorid

Az oxosavak szisztematikus nevét alkotóelemeik sorrendjében, oxidációs állapotuk és az anion komplex felépítésének a megjelölésével képezzük. Pl.

H_2SO_4	hidrogén-[tetraoxo-szulfát(VI)]
HNO_3	hidrogén-[trioxo-nitrát(V)]
HNO_2	hidrogén-[dioxo-nitrát(III)]
H_3PO_4	hidrogén-[tetraoxo-foszfát(V)]
HClO	hidrogén-[oxo-klorát(I)]

A szisztematikus név helyett azonban rendszerint az oxosavak triviális nevét használjuk; ezeket a központi atom vagy a megfelelő ásvány neve és a „sav” szó összekapcsolásával képezzük, pl. kénsav, foszforsav, salétromsav stb.

A változó oxidációfokú elemek oxosavainak és sóinak triviális nevében a központi elem magasabb oxidációfokára *-át*, az alacsonyabbra *-os* vagy *-es*, illetve *-it* végződéssel utalunk, pl.:

HClO_3	klórsav	sója: -klorát
HClO_2	klórossav	-klorit
H_2SO_4	kénsav	-szulfát
H_2SO_3	kénessav	-szulfit
HNO_3	salétromsav	-nitrát
HNO_2	salétromossav	-nitrit

Az oxidációfokok további csökkenését *hipo-*, növekedését *per-* szócskával jelöljük, pl.:

HClO	<i>hipoklórossav</i>	sója: <i>-hipoklorit</i>
HClO_4	<i>perklórsav</i>	<i>-perklorát</i>

Ha az oxosav több molekula víz leadására képes, a kötött vízben leggazdagabb alakját *orto-*, a legszegényebbet *meta-*, a közbeeső fokozatot *piro-* előnévvel jelöljük; pl. ortofoszforsav (H_3PO_4), pirofoszforsav ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) és metafoszforsav (HPO_3).

Az egyszerű sók nevét összetevőik nevéből a már megismert módon kell képezni. A *savanyú* sókat *hidrogén* szóval jelöljük, pl. nátrium-hidrogén-szulfát (NaHSO_4), kálium-hidrogén-karbonát (KHCO_3). A több fémrel helyettesíthető hidrogént tartalmazó savak sóinak nevében a

helyettesített hidrogénatomok számát primer, szekunder vagy tercier szavakkal is kifejezhetjük, pl.: NaH_2PO_4 nátrium-dihidrogén-foszfát vagy primer nátrium-foszfát, Na_2HPO_4 dinátrium-hidrogén-foszfát vagy szekunder nátrium-foszfát, Na_3PO_4 trinátrium-foszfát vagy tercier nátrium-foszfát.

A *komplex molekulák* és kationok elnevezésénél a központi atom neve változatlan, a komplex anionok nevében a központi atom *-át* végződést kap. A koordinált semleges molekula neve változatlan, kivétel a víz és az ammónia, amelyeket *akva-*, illetve *ammin-* szóval jelölünk. Az anion-ligandumok nevét *o* végződéssel képezzük. Pl.:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	[triammin-trinitro-kobalt(III)]
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	[hexaakva-króm(III)]-klorid
$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	[pentaammin-kloro-kobalt(III)]-klorid
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	kálium-[hexaciáno-ferrát(III)]
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	kálium-[hexaciáno-ferrát(II)]
$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$	nátrium-[tetrahydroxo-aluminát]

Vegyes ligandumú komplexek esetén a ligandumokat betűrendes sorrendben nevezzük meg. Az egyszerűbb ligandumok számát – mint az eddigi példákból is láttuk – a *di-*, *tri-*, *tetra-* stb. görög számnevekkel adjuk meg. Bonyolultabb ligandumok, illetve szimmetrikus polinukleáris komplexek esetén a *bisz-*, *tris-* vagy *tetrakis-* görög sorszámneveket alkalmazzuk. Azokat a szerves ligandumokat, amelyek a komplexképződésben savakként viselkednek (protont veszítenek), az elnevezés szempontjából anionosnak tekintjük. Nevüket a vegyület nevéből *-átó* végződéssel képezzük. Pl.:

$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO})_2]$	[bisz-glicináto-réz(II)]
$[\text{Pt}(\text{Py})_4][\text{PtCl}_4]$	[tetrakis-piridin-platina(II)]-[tetrakloroplatinát(II)]

Polinukleáris komplexekben a hídligandum neve elé megkülönböztetésül a μ betűt írjuk. Az OH^- mint hídligandum neve *ol*. Pl.: $[(\text{H}_3\text{N})_5\text{Co-OH-Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$: $[\mu\text{-ol-bisz(pentaammin-kobalt(III))}]$ -klorid.

4. A vegyületek rendszertana

A vegyületek, mint láttuk, heteronukleáris atomokból álló, anyagi rendszerek. Azokkal a vegyületekkel, amelyeknek vázát σ -, esetleg π -kötéssel összekapcsolt szénatomok alkotják, a *szerves kémia* foglalkozik. Az elemek és a többi vegyületek leírása a *szervetlen kémia* körébe tartozik. Újabban külön ágat képvisel a *szerves fémvegyületek* (elemorganikus vegyületek) kémiája („harmadik kémia”). Ez azokat a vegyületeket tanulmányozza, amelyekben egy szerves csoport szénatomja egy nála kevésbé elektronegatív központi atomhoz közvetlenül kapcsolódik.

A következőkben a szervetlen vegyületeket osztályozzuk.

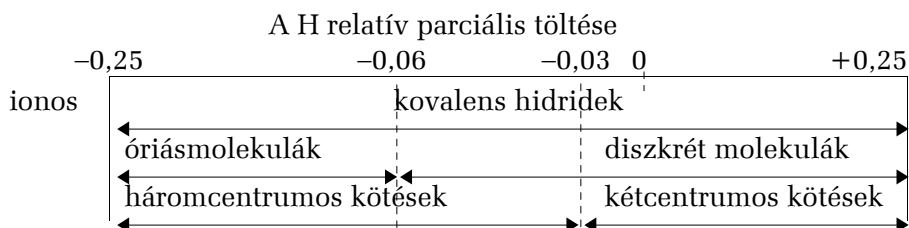
Az osztályozás áttekinthetőbb, ha az *azonos ligandumokat* tartalmazó vegyületeket soroljuk egy csoportba, szemben a hagyományos és sok esetben nem egyértelmű csoportosítással, amely *oxidokat*, *savakat*, *bázisokat* és *sókat* különböztet meg. A vegyületek ligandum szerinti osztályozása még határozottabban kidomborítja a periódusos rendszer alapvető rendező elvének jelentőségét. Az azonos ligandumokat tartalmazó különböző vegyületek szerkezeti felépítését, továbbá fizikai és kémiai tulajdonságait összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy ezek a sajátságok elsősorban a *központi atom* elektronhéj-szerkezetének függvényei. Figyelembe kell venni, hogy a ligandumok mono-, bi-, vagy trifunkciós gyökök-e. A legegyszerűbb, monofunkciós ligandumokat tartalmazó vegyületekben (pl. a halogenidekben) a központi atommal σ -kötés alakul ki. Ha bifunkciós ligandum (pl. oxidgyök) is szerepel a vegyületben, az atomok közt rendszerint π -kötések is létrejönnek, illetve konjugáció is felléphet.

Míg a szerves vegyületek nagy többségében diszkrét molekulák alakulnak ki, ez a szervetlen vegyületeknek csak kis hányadánál figyelhető meg. Nagy részük óriásmolekulákból (óriásionokból) áll, és ion- vagy atomrács, ritkábban pedig delokalizált elektronrendszerű fémrácsos halmazokat képez. A rács típus meghatározza a vegyületek tulajdonságait (olvadáspont, forráspont, vezetőképesség, oldhatóság stb.). Gyakoriak a vegyes vagy átmeneti alakok (pl. a szilikátok mind az ionos, mind az atomrács típusba besorolhatók).

4.1. Hidridek

A hidridek a hidrogén binér vegyületei. A legtöbb elem hidridjei ismertek, kivéve a nemesgázokat és néhány nagy rendszámú másodfajú fémet (Ag, Au, Hg, Tl, Bi).

Az átmeneti fémekben a hidrogén oldódik (*intersticiális hidridek*), elektronja a fémes vezetést biztosító delokalizált π -orbitálokra helyezkedik el. Ezek nem sztöchiometrikus hidridek. A kis elektronegativitású fémek (alkáli- és alkáliföldfémek) hidridjei *ionosak*. A másodfajú fémek és félfémek hidridjei kevésbé polárisak, sőt a nemfémek hidridjeiben pozitív parciális töltésű hidrogén van (*kovalens hidridek*). A kovalens hidridek szerkezeti felépítése, fizikai és kémiai tulajdonságai nem olyan egyöntetűek, mint az ionos vagy akár az intersticiális hidrideké. A nemfémes elemek hidridjei kivétel nélkül diszkrét molekulákból álló vegyületek, hőállandóságuk nagy, gázok vagy illékony folyadékok (pl. HCl, H₂F₂, H₂O). A félfémek és a másodfajú fémek hidridjei kevésbé hőállandók, egyesek diszkrét molekulákból álló gázok (pl. B₂H₆, AsH₃), vagy óriásmolekulájú szilárd anyagok (pl. (AlH₃)_n, (ZnH₂)_n). Az ns^2 és az ns^2np^1 konfigurációjú elemek (Be, B, Al, Zn) hidridjei elektronhiányos vegyületek, ezért háromcentrumos kötést is tartalmaznak. A hidridek *jellege, szerkezete és a hidrogén relatív parciális töltése közötti kapcsolat* a következő módon szemléltethető:



Ha a kovalens hidridek hidrogénjének parciális töltése +0,05 és +0,25 között van, poláris molekulák jelenlétében (pl. vízben oldva) a hidrogén a partnermolekula egy donoratomjához kapcsolódva biztosít magának kiegyensúlyozottabb töltéseloszlást; ezek a vegyületek vízben anionra és hidróniumionra disszociálnak, tehát savak. Sav jellegük a periódusos rendszerben balról jobbra és felülről lefele fokozódik. Ennek magyarázata az, hogy a protonlehasadás – azaz a saverősség – mind a partnerion (atomtörzs) átmérőjétől, mind pedig az iontöltéstől függ. Pl.

rendre változtatva az iontöltést (adott periódusban), illetve az ionátmérőt (adott oszlopban), a savasság a következő sorrendben változik:

Iontöltés: $\text{HF} < \text{H}_2\text{O} < \text{H}_3\text{N}$

Saverősség: $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_3\text{N}$

Másrészt:

Átmérő: $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$

Saverősség: $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$

Vagy:

Átmérő: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Saverősség: $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

A hidridion a *komplex hidridekben* ligandumként szerepel (pl. LiAlH_4).

4.2. Halogenidek

A He, Ne, Ar és F kivételével valamennyi elemnek ismeretes legalább egy halogenidje. Alapállapotban a halogénatomok vegyértékhéján csak egy párosítatlan elektron van, tehát a képződő halogenid általában *monofunkciós*, habár léteznek *bifunkciós* (pl. a Fe_2Cl_6 -ban), sőt egyes esetekben *többfunkciós* halogenidgyökök is (főleg szilárd állapotban, átmenetként az atom-, ion- és molekularács között).

A központi atomok száma szerint megkülönböztetünk egyszerű és összetett halogenideket.

4.2.1. Egyszerű halogenidek

A nemesgázok, a nemfémek és a félfémek egyszerű halogenidjei *kovalens* jellegűek, a fémekéi *ionosak*. A másodfajú és az átmeneti fémek halogenidjei közbülső helyet foglalnak el és rendszerint óriásmolekulákból állnak.

A változó vegyértékű átmeneti és másodfajú fémek halogenidjeiben az ionos, illetve kovalens jelleg a központi atom oxidációfokának is függvénye: kis oxidációfok esetén az ionos jelleg az uralkodó, nagy oxidációfokú központi atomok halogenidjei viszont kovalens diszkrét molekulákból állnak és szilárd állapotban molekularácsot alkotnak (pl. a SnCl_2 , illetve SnCl_4). Azonos oxidációfokú központi atomok esetén az ionos vagy kovalens jelleg a halogén rendszámától is függ: a fluoridok inkább ionos, a bromidok, jodidok inkább kovalens jellegűek.

A biner halogenidek fizikai adatai szoros kapcsolatban állnak a halogenid szerkezetével, illetve jellegével. Az olvadáspont, a forráspont, az

olvadék elektromos vezetőképessége jellemző módon tükrözi az ionos, illetve a kovalens jelleget. Ha egy adott elem halogenidjei a molekulavegyületek csoportjába tartoznak, akkor az olvadáspont és a forráspont a fluorid–klorid–bromid–jodid sorrendben nő. Ionos halogenidek esetén a sorrend fordított.

A diszkrét molekulákból álló biner halogenidek vízzel hidrolizálnak (pl. a SiCl_4 , PI_3).

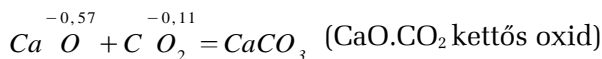
4.2.2. Összetett halogenidek

Az összetett halogenidek feloszthatók *kettős halogenidekre* (kétféle egyszerű kationból és halogenidionokból állnak, pl. a karnallit: $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) és *halogenokomplexekre* (halogenokomplexionból és egyszerű ionokból állnak, pl. a Pink-só: $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, a kriolit: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). Az utóbbiakat főleg a másodfajú és az átmeneti fémek képezik.

4.3. Oxidok

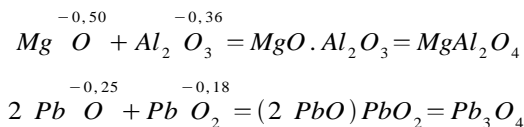
Az oxidok -2 oxidációfokú oxigénligandumot tartalmazó vegyületek. A He, Ne, Ar kivételével valamennyi elemnek előállították már legalább egyfajta oxidját. Az oxigénligandum bifunkciós, mivel két pár nélküli elektronjával két kovalens kötést hoz létre. Ha az oxidban csak egyfajta központi atom van, akkor *egyszerű oxidnak* nevezzük, ha két vagy több központi atomja van, akkor az oxid *összetett*.

Az oxigén relatív parciális töltése mindig negatív, és pedig annál negatívabb, minél kisebb a biner oxidot képező atom elektronegativitása és oxidációfoka. Ha a nagy negatív parciális töltésű oxigént tartalmazó (bázikus) biner oxidok kisebb elektronellátottságú oxigént tartalmazó (savanyú) oxiddal kerülnek kapcsolatba, donorként szerepelnek, pl.:

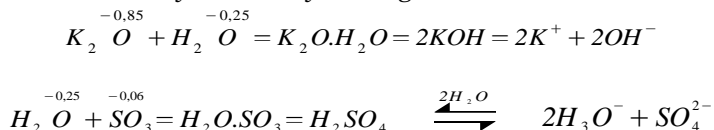


A keletkezett kettős oxidban az elektronellátottságok kiegyenlítődnek, az elektronhéjszerkezet lényegesen átrendeződik és kialakul a nagyrészt Ca^{2+} és CO_3^{2-} ionokból álló kristályrács.

Ha a reagáló oxidok oxigénjeinek parciális töltései nem sokban különböznek, akkor nem képződnek ionok, megmarad a kettős oxid jelleg és többé-kevésbé atomrács típusú vegyület jön létre, pl.:



A víz tulajdonképpen a hidrogén oxidja. Az előbbieket alapján a következő reakciók lefolyása könnyen megérthető:



A közepes, nem túl nagy negatív parciális töltésű oxigént tartalmazó oxidok (pl. a víz is) *amfoterek*.

A bázikus jellegű oxidok és a víz reakciójával fémkationokból és hidroxid-anionokból álló bázisok keletkeznek. Az amfoter fém-oxidokból így nem keletkezik ionos vegyület, hanem hidrogénhíd kötésekkel is tartalmazó, kismértékben atomrács jellegű fém-hidroxid. A savas jellegű oxidok és a víz reakciója viszont olyan összetett oxidokhoz vezet, amelyek vizes oldataikban hidrónium-kationra és oxo-anionra disszociálnak: ezek a vegyületek a *savak*.

A vegyületek rendszerezése általánosabbá tehető, ha a mindennapi szóhasználatban bázisoknak és savaknak nevezett vegyületeket is az oxidok (összetett oxidok) csoportjában tárgyaljuk. Ugyanide soroljuk az oxosavak sóit is, amelyek tulajdonképpen oxokomplexeknek is tekinthetők. A továbbiakban az oxidokat ebben az értelemben csoportosítva tárgyaljuk.

4.3.1. Egyszerű oxidok

Ebben a vegyületcsoportban egyfajta központi atomhoz oxid-, peroxid- vagy szuperoxid-ligandumok koordinálódnak. Az oxidok általában sokkal stabilabbak, mint a peroxidok és a szuperoxidok.

4.3.1.1. Biner oxidok

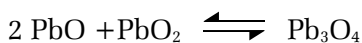
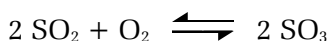
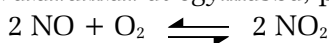
Többségük óriásmolekulákból áll, csupán néhány nemfém, nemesgáz és nagy oxidációfokú átmeneti fém képez diszkrét molekulából álló oxidot. Vegyülettípus szerint az *atom-* és *ionrács* közötti átmenet dominál; ennek megfelelően a legtöbb oxid szilárd halmazállapotú. A halogének, a nitrogén, a kén és a szén oxidjai nagyrészt gázneműek (kivételek a

SO₃, N₂O₅, I₂O₅). Az ismertebb oxidok közül csak a Cl₂O₇ és a Mn₂O₇ folyadék.

Általában az oxid annál *ionosabb*, minél kisebb a társatom elektronegativitása és oxidációfoka. A *kovalens* jelleg viszont a nagy elektronegativitású nemfémes elemek és a nagy oxidációfokú átmeneti fémek oxidjaiban kerül előtérbe.

Az oxidok stabilitása annál nagyobb, minél nagyobb a képződéshőjük. Legstabilabbak az alkáli- és alkáliföldfémek, a bór és az alumínium oxidjai.

Ha valamely elemnek többféle oxidja van, akkor azok rendszerint egyensúlyi reakciókban alakulnak át egymásba, pl.:



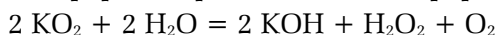
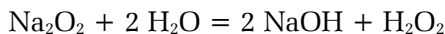
Az oxidok lehetnek mind erőlyesen oxidáló (SO₃, PbO₂, CrO₃), mind pedig redukáló anyagok (CO, As₂O₃).

4.3.1.2. Peroxidok és szuperoxidok

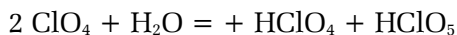
Viszonylag állandó peroxidokat és szuperoxidokat csak a kis elektronegativitású elemek (fémek) képeznek. Többbé-kevésbé *ionos* vegyületek (általában O–O kötésű O₂²⁻ illetve O₂⁻ anionokat tartalmaznak). Az oxigénatomok mindkettőben sp³ hibridállapotúak, oxidációfokuk –1, illetve zérus. A szuperoxidok paramágnesesek.

A nagy elektronegativitású elemek kovalens peroxidjai igen bomlékonyak, pl. a ClO₄, SO₄.

A peroxidok és szuperoxidok jellegüktől függően hidrolizálnak. Az ionosak:



A kovalensek:



4.3.1.3. Oxohalogenidek

A központi atomhoz részben oxigén-, részben pedig halogenidligandumok koordinálódnak. Általános képletük EO_mX_n. Oxohalogenideket csak azok az elemek képeznek, amelyeknek legalább négy vegyértékelektronjuk van. Ezek a vegyületek formálisan olyan halogenideknek

tekinthetők, amelyekben két monofunkciós halogenidgyököt egy bifunkciós oxidgyök helyettesít (pl. PCl_5 és POCl_3 , CCl_4 és COCl_2).

4.3.2. Összetett oxidok

Az összetett oxidokat formálisan két, esetleg több, egyszerű oxidból vezetjük le: $x\text{E}_m\text{O}_n.y\text{E}'_m\text{O}_n$. Ha az egyik komponens a víz, akkor $x\text{E}_m\text{O}_n.y\text{H}_2\text{O}$. Ezekkel a képletekkel valamennyi oxosav, hidroxid, illetve bázis sztöchiometriai összetétele megadható.

4.3.2.1. Bázisok és hidroxidok

Ezek a vegyületek közepes vagy nagy negatív parciális töltésű oxigént tartalmazó oxidok és a víz kettős oxidjainak tekinthetők. Óriásmolekulák, és – ennek megfelelően – szilárd halmazállapotúak. A hidroxidok óriásmolekuláit a fém és a hidroxidgyök közötti σ -, esetleg ionos kötésen kívül gyakran két hidroxidgyök között kialakuló különleges hidrogénhid kötés (ún. hidroxidkötés) tartja össze. A hidroxid kötések tartalmazó vegyületek az *amfoter hidroxidok*.

A hidroxidok óriásmolekula-szerkezetéből következik, hogy vízben általában rosszul oldódnak. Csupán az erősen ionos jellegű alkálihidroxidok oldódnak jól, kisebb mértékben a bárium-, stroncium- és kalciumhidroxid is.

A hidroxidok termikus stabilitása kicsi, bomlás nélkül csak az erősen ionos jellegűek olvaszthatók meg. Egyesek már szobahőmérsékleten, mások néhány száz fokon vizet veszítenek.

Az amfoter hidroxidok kettős jellege annak a következménye, hogy bennük az E–O és az O–H kötések polaritása, illetve polarizálhatósága közel megegyezik, szemben a bázikus hidroxidokkal, amelyekben az E–O kötés polárisabb, mint az O–H kötés. Az $[\text{E}(\text{OH})_4]^{n-4}$ illetve $[\text{E}(\text{OH})_6]^{n-6}$ képletű komplex hidroxidok központi atomjai csak olyan elemek atomjai lehetnek, amelyek amfoter hidroxidokat képeznek (pl. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ stb.).

Az $\text{E}(\text{OH})_n$ általános képletű hidroxidok annál lúgosabbak, minél kisebb az n , illetve minél nagyobb az E atomtömege. A jelenség ez esetben is magyarázható az iontöltés, illetve az ionátmérő hatásával. Az atomtörzs pozitív töltése adott periódusban balról jobbra nő, egyre erősebben köti a negatív töltésű oxigént (csökken az OH^- lehasadása), sőt a periódus második felében a fokozódó elektrosztatikus taszítás következtében a H^+ disszociál le egyre nagyobb mértékben (nő a sávoasság; l. oxosavak); pl.:

Az ionátmérő hatása adott főcsoport elemei hidroxidjainak az összehasonlításával mutatható ki: felülről lefele az átmérő (tehát az E^{n+} és OH^- töltésközéppontjai közti távolság) nő, aminek következtében a közöttük ható coulombi vonzóerő csökken, a bázikus jelleg nő. Pl. ($n = 1$):



Az oxosavak kis negatív parciális töltésű oxigént tartalmazó oxidok és a víz összetett oxidjaiként foghatók fel. Szerkezeti szempontból a következőképpen csoportosíthatók:

b) *Egyszerű oxosavak.* Központi atomjaik oxigén- és hidroxid-ligandumokat koordinálnak. Nagy részük csak vizes oldatban létezik (pl. H_2CO_3 , HNO_2 , H_2SO_3 , HClO_2 , HClO_3 , HBrO_3). Közöséges körülmények között csak a HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 folyadék, a többi szilárd kristályos vegyület.

Érdekes összefüggés állapítható meg az összetétel és a sáverősség között. Az oxosavak H_nEO_m általános képlettel írhatók le, és erősségük szerint négy csoportba oszthatók:

1. $m = n$: rendkívül gyenge savak (pl. HOCl , H_3BO_3).
2. $m = n + 1$: közepesen gyenge savak (pl. HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4)
3. $m = n + 2$: közepesen erős savak (pl. HNO_3 , HClO_3 , H_2SO_4)
4. $m = n + 3$: igen erős savak (pl. HClO_4 , HMnO_4)

Természetesen a sáverősség megítélese szempontjából csak az OH alakban megkötött hidrogének jöhetnek számításba, a központi atomhoz közvetlenül kapcsolódó hidrogén nem. Pl. a H_3PO_3 -ban egy H a foszforhoz kapcsolódik, tehát az $m = n + 1$ csoportba tartozik ($n = 2$) és így a foszforosav közepesen gyenge sav, éppen úgy, mint a hipofoszforosav: $\text{H}_3\text{PO}_2 = \text{HOPH}_2\text{O}$ ($n = 1$).

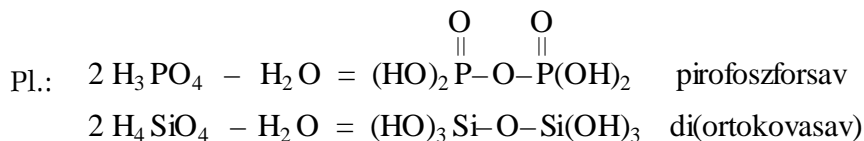
Az elmondottak értelmében, valamely elem lehetséges oxosavjainak erőssége az oxigénatomok számával együtt nő. Pl.: $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$.

c) *Polisavak*. Olyan oxosavak, amelyeknek legalább két központi atomjuk van. Egyesekben a központi atomok σ -kötéssel egymáshoz kap-

csolódnak (pl. a hiposalétromossavban: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$), többségükre azonban az jellemző, hogy nemfémes központi atomjaikat bifunkciós oxigényökök kapcsolja össze (pl. a pirofoszforsav: $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$). A polisavak az oxosavak komplex származékainak tekinthetők, amelyekben az oxigénligandumokat részben vagy egészben más savgyökök cserélték ki. Ha az oxosav központi atomja és a belépő savgyökök központi atomja megegyezik, *izopolisavak*, ellenkező esetben *heteropolisavak* képződnek.

Térbeli szerkezetüket illetően a polisavak anionjai az egyszerű anionpoliéderekből (tetraéder, oktaéder) közös csúccsal, éllel vagy lappal egymáshoz kapcsolódásuk révén vezethetők le, és EO_3 , EO_4 vagy EO_6 koordinációs egységekből épülnek fel.

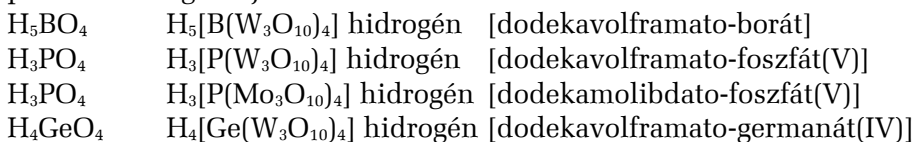
Az *izopolisavak* főleg gyenge savakból kondenzációval képződnek.



Kondenzációs képességük alapján az oxosavak több csoportba oszthatók:

1. Nem kondenzálódó oxosavak (pl. H_2CO_3 , HNO_3 , HClO_4).
2. Csak meghatározott fokig kondenzálódó savak (pl. H_2CrO_4 , H_2SO_4). Legstabilabbak a disavak ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), a magasabb fokú kondenzáció termékei egyre kevésbé állandók ($\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$).
3. Mind meghatározott, mind korlátlan számban kondenzálódó savak (pl. H_4SiO_4 a szilikátokban; meghatározott: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{8-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{13}]^{10-}$ stb.; korlátlan számban: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ egységekből felépülő láncok, szalagok, rétegek, illetve térhálós rácsok).
4. Korlátlan fokban kondenzálódó savak (pl. a poliantimonsav, amely $[\text{SbO}_8]^{11-}$ egységekből épül fel).

A *heteropolisavak* több-bázisú gyenge vagy középérős oxosavakból (H_3PO_4 , H_4SiO_4) származtathatók a már említett módon. Az oxigént helyettesítő savgyököket molibdén-, volfrám-, vanádiumsav, illetve ezek polisavai szolgáltatják. Pl.:



H_4SiO_4 $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ hidrogén [dodekavolframato-szilikát]
 H_3AsO_4 $\text{H}_3[\text{As}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ hidrogén [dodekavolframato-arzenát(V)]

Ezekben a polisavakban a központi atom körül tetraéderesen 4 O-atom helyezkedik el, amelyek ugyanakkor három-három WO_6 (vagy MoO_6)-oktaédernek is egy-egy közös csúcsát képezik. A tetraéder csúcsain elhelyezkedő WO_6 -oktaéderek egy-egy éle közös, tehát minden csúcson lényegében egy-egy W_3O_{10} egység található. Ismertek a polisavoknak megfelelő sók is, pl. a foszforsav meghatározására használt ammónium-foszfo-molibdát tulajdonképpen $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

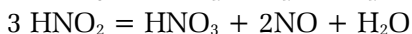
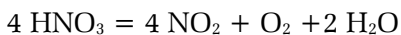
Ha egy oxosavban az oxigénligandumok nincsenek mind savgyökökkel kicserélve, a heteropolisav *telítetlen*.

A polisavak, a $\text{H}:\text{O} = n:m$ aránynak megfelelően, általában erős savak.

Az oxosavak hőállósága általában kicsi. Bomlásuk kétféleképpen mehet végbe: egyesek savanhidriddé alakulnak, pl.:



mások diszproporcionálódnak:



Az oxosavak egy része redox szempontból közömbös (pl. H_3BO_3 , H_3PO_4), nagy részük azonban oxidáló (a peroxosavak, a halogének oxosavai, HNO_3), vagy redukáló anyagok (pl. H_3PO_2 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Egyesek a körülményektől függően oxidálnak vagy redukálnak (*redox-amfoteria*, pl. HNO_2).

d) *Peroxosavak*. Rendkívül labilis, peroxocsoportot tartalmazó vegyületek. A H_2SO_5 és a $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ szilárdak; a legtöbb peroxosav csak vizes oldatban létezik.

4.3.2.3. Oxoanionok

Viszonylag kevés elemnek létezik tisztán előállítható oxosava. Ennek fő oka, hogy a víz nem eléggé bázikus oxid, azaz oxigénjének negatív töltésfeleslege nem elég nagy ahhoz, hogy a savanyú oxidokkal koordinálódva kialakítsa az oxoanion-szerkezetet (pl. a víz SiO_2 -dal nem képez szilikátiont). Ezzel szemben, a kis elektronegativitású fémek oxidjai már képesek oxoaniont létrehozni (pl. $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$).

A fontosabb oxoanionok a következőképpen csoportosíthatók:

a) EO_3^{n-6} *összetételű oxoanionok*: ha központi atomjuk a periódusos rendszer II. periódusának 3., 4. vagy 5. oszlopából származik, az

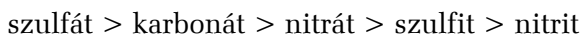
oxoanionok sp^2 -hibridizációjúak és síkszerkezetűek (pl. BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^-); a 6. és 7. oszlopba, illetve a III., IV. vagy V. periódusba tartozó központi atomok oxoanionjai trigonális piramis alakúak (pl. SO_3^{2-} , ClO_3^- , BrO_3^-).

b) EO_4^{n-8} *összetételű oxoanionok*: sp^3 hibridizációjú tetraéderes térszerkezetű ionok (pl. SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-).

c) EO_6^{n-12} *összetételű oxoanionok*: oktaéderes térszerkezetűek (pl. IO_6^{5-}). Ezek általában polinukleáris makroionokká alakulnak.

Ahhoz, hogy oxosó képződhessen, az oxoanion oxigénjeinek kis negatív parciális töltésűeknek kell lenniük. Így magyarázható meg az, hogy sok fémes jellegű elemnek létezik klorátja és szulfátja, de szulfitja és nitritje nincs. Az öt leggyakrabban előforduló oxoanion (szulfát, nitrát, karbonát, szulfit, nitrit) közül a szulfátion a legáltalánosabb. Ha egy elemnek létezik egyáltalán oxoanionnal képezett sója, akkor szulfátja biztosan van. Legritkábban a nagy negatív parciális töltésű oxigént tartalmazó szulfit- és nitrition sói képződnek.

A vegyületek *stabilitása* mindkét iontól függ. Minél nagyobb a fém elektronegativitása, annál kisebb a só termikus stabilitása. Ebből következik, hogy az alkáli- és az alkáliföldfémek alkotják a legstabilabb sókat. Termikus stabilitásuk és az oxoanionok függvényében a következő sorítható fel:



4.3.2.4. Oxokationok

Az oxokationok pozitív töltésű biner csoportok, amelyekben az oxigénatomok negatív parciális töltése nagy; ezért erős savak anionjaival többé-kevésbé ionos vegyületeket alkotnak. Pl. a jodozil IO^+ , nitrozil NO^+ , antimonil SbO^+ , uranil UO_2^+ . Egyes összetett oxidok is felfoghatók oxokation-vegyületeknek, pl. a N_2O_5 mint $(NO_2^+)(NO_3^-)$.

4.3.2.5. Kettős oxidok

Ha az összetett oxidban az oxigének relatív parciális töltései nem különböznek lényegesen, nem oxokationok, illetve anionok, hanem kettős (komplex) oxidok képződnek. Pl. a Rinmann-zöld ($CoO \cdot ZnO = CoZnO_2$) és a Thénard-kék ($CoO \cdot Al_2O_3 = CoAl_2O_4$).

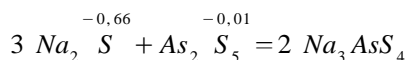
4.4. Szulfidok

A kén vegyértékhéja sokkal lazább, mint a nagy elektronegativitású oxigéné. Ez lehetővé teszi, hogy a molekulaorbitálok delokalizációja az egész halmazra kiterjedjen, aminek következtében számos szulfid *félfémes* jellegű lesz.

A nemfémek szulfidjai *diszkrét molekulákból* állnak, a többi elem kénnel *óriásmolekulákat* képez. A kénatomokból S_2^{2-} diszulfid-, illetve S_x^{2-} poliszulfidionok is kialakulhatnak: a diszulfidok elsősorban az átmeneti fémekkel, a poliszulfidok pedig az alkáli- és az alkáliföldfémekkel képződnek.

Két vagy több *egyszerű* szulfidból *összetett* szulfidok is levezethetők. Ha az egyik egyszerű szulfid a kénhidrogén, akkor az oxosavakhoz és oxobázisokhoz hasonló *tiosavakhoz* és *tiobázisokhoz* jutunk. Ezek igen bomlékonyak (pl. a H_2CS_3).

Az alkálifémek szulfidjaiban a kénatomok negatív parciális töltése olyan nagy, hogy számos félfém, másodfajú fém és átmeneti fém szulfidjaival *tioanionok* képződése közben reagálnak. Pl.:



Gyakoribbak az olyan összetett szulfidok, amelyekben a kétfajta központi atomhoz kb. egyenlő mértékben koordinálódnak a szulfidligandumok (*kettős szulfidok*, pl. $CuFeS_2 = Cu_2S \cdot Fe_2S_3$).

4.5. Nitridek és foszfidok

A nemfémek közül csak a C, P és S, az alkálifémek közül pedig csak a Li képez binér nitridet. Elterjedtebbek a félfémek, a másodfajú fémek, az átmeneti fémek, valamint az alkáliföldfémek nitridjei. Általában *óriásmolekulák*. A nemfémes elemek nitridei *molekulavegyületek*, a fémekéi *ionrácsosak*, az átmeneti fémekéi *fémrácsosak*, a félfém- és a másodfajú fémnitridek esetén pedig túlnyomórészt az *atomrácsjelleg* dominál.

A nemfémeknek nincsenek biner foszfidjaik. A többi elem foszfidjai *óriásmolekulák*: a fémekéi *atomrács*, a többi foszfidok *fémrács jellegűek*.

4.6. Karbidok, cianidok, karbonilok

Mindhárom vegyülettípusban E–C kötések alakulnak ki. A karbidokban és a cianidokban a kötésrendszer kialakításához a központi atom és a ligandumok egyaránt szolgáltatnak elektronokat. Ezzel szemben, a karbonilokban elsősorban a meglévő elektronpárok létesítik a kémiai kötést, nem alakulnak ki új elektronpárok, s így a központi atom oxidációfoka gyakran zérus is lehet.

A nemesgázoknak és a nemfémeknek nincs *bíner karbidjuk*. A félfémek közül is csak a négy legkisebb rendszámú (Be, B, Al, Si), a másodfajú fémek közül pedig csak az I. és II. alapsoportbeliek képeznek bíner karbidot. Jól ismertek az alkálifémek és az alkáliföldfémek, továbbá az átmeneti fémek, a lantanoidák és az aktinoidák karbidjai. Kémiai tulajdonságaik és szerkezetük alapján megkülönböztetünk *kovalens* (B_4C , SiC), *ionos* (a másodfajú fémek, lantanoidák, aktinoidák és a fémek karbidjai) és *intersticiális karbidokat* (az átmeneti fémek nem sztöchiometrikus karbidjai).

Egyszerű cianidjai a fémeknek, a másodfajú fémeknek és néhány átmeneti fémnek vannak. A fémek cianidjai *ionos*, a többi elemé *kovalens* jellegűek. A *komplex cianidok* az átmeneti és a másodfajú fémekre jellemzőek. Ezekben egyes esetekben a központi atom oxidációfoka meglepően kicsi. Pl.: $[Mn(CN)_6]^{5-}$, $[Ni(CN)_4]^{4-}$.

A *karbonilokban* ugyancsak gyakori a zérus oxidációfokú központi atom. Pl. $[Ni(CO)_4]$, $[Fe(CO)_5]$.

4.7. Nem sztöchiometrikus vegyületek

Az állandó összetételű vegyületeken kívül, amelyekre érvényes az állandó és a sokszoros tömegviszonyok törvénye, léteznek változó összetételű vegyületek is. Ezek szilárd fázisban figyelhetők meg, ha a rácspontok nem mind foglaltak, illetve ha a rácsot felépítő elemek feleslegben megtalálhatók a rácsközi térben is. Ezekben a vegyületekben a sztöchiometrikus együtthatók nem egész, hanem törtszámok, s szemben az állandó összetételű ún. *daltonidákkal*, *bertollidáknak* nevezzük őket. Elvben bármely szilárd test (kivéve a molekularácsos felépítésűeket, pl. H_2O , CO_2 , CCl_4 , NH_3) változó összetételű. Pl. a $NaCl$ is eltérhet – adott körülmények között – a sztöchiometrikus viszonytól (pl. Na -gőz atmoszférában melegítve a $NaCl$ -kristályok világos kékre színeződnek).

A vegyületcsoport legelterjedtebb képviselői a d-mező elemeinek egyes *rácsponthiányos*, illetve *intersticiális* vegyületei: oxidok (pl. $\text{Ti}_{0.7}\text{O} - \text{TiO}_{1.3}$), szulfidok (pl. $\text{TiS}_{1.8}$), hidridek (pl. $\text{ThH}_{1.7} - \text{ThH}_{2.3}$, $\text{PdH}_{0.6}$), karbidok (pl. $\text{TiC}_{0.6} - \text{TiC}$), nitridek (pl. Ta_3N_5 , Ta_4N_5 , Ta_5N_6 , Ta_2N , Ta_2N), boridok (pl. $\text{La}_{0.82}\text{B}_6 - \text{La B}_6$) stb.

Az összetétel változásával a tulajdonságok (képződéshő, vezetőképesség stb.) is számottevően változnak.

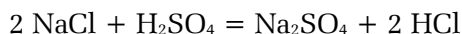
A nem sztöchiometrikus vegyületek csoportjába tartoznak az ún. *klatrátok* (*zárványvegyületek*): egyik vegyület molekulái beékelődnek a másik anyag kristályterébe. Ide soroljuk a gázok hidrátjait, amelyekben a jégkristályok intersticiális terébe bezáródnak a Cl_2 , CH_4 , H_2S , Ar , Xe , SO_2 stb. molekulái, és az $\text{X} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (kerekítve $\text{X} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) összetételű klatrátok képződnek. Elsőként a $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gázhidrátot állították elő (Davy, 1811) a klórral telített víz hűtésével.

A klatrátok elméleti és gyakorlati jelentősége igen nagy. Számos gázvegyület (szénhidrogének, nemesgázok) komponensei (pl. izomerek) választhatók el így egymástól. Egyes gázok előnyösen tárolhatók klatrát alakban. Nagy mélységekben, különleges körülmények között, tekintélyes mennyiségű metán található szilárd hidrátként.

5. A kémiai folyamatok szimbolizálása

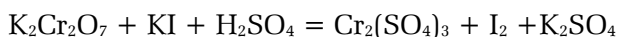
A kémiai folyamatok szimbolizálására *reakcióegyenleteket* használunk. A reakcióegyenletek bal oldalára a kiinduló anyagok, jobb oldalára a termékek képleteit írjuk. Az egyenletek felírásánál elsősorban a *tömegmegmaradás törvényét* tartjuk tiszteletben, de egyes esetekben figyelembe vesszük a *hőeffektusokat* is. A tömegmegmaradás törvényét úgy tartjuk szem előtt, hogy *szttöchiometriai együtthatók* alkalmazásával egyik vagy másik molekulának a többszörösét írjuk fel. Tehát a reakcióegyenletek nem csak azt mutatják meg, hogy mik a reakciópartnerek és termékek, hanem azt is, hogy milyen *mólarányban* vesznek részt a reakcióban. Gázhalmazállapotú anyagok esetén tömeg helyett a móltérfogattal számolunk.

Aránylag egyszerű az olyan folyamatok szimbolizálása, amelyek során egyik atom oxidációfoka sem változik. Pl.:



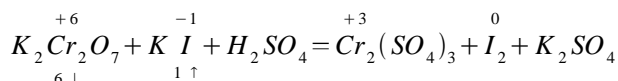
Megállapodás szerint a kémiai képlet annyi mól anyagot jelent, amennyit az együttható jelöl.

Lényegesen bonyolultabb a helyzet, ha a reakció során egyes atomok oxidációfoka megváltozik. Egy atom oxidációfokának a megváltozása a kémiai reakcióban mindig egy másik atom oxidációfokának a megváltozásával jár, oly módon, hogy a növekedés egyenlő legyen a csökkenéssel. Ezért a reakcióegyenlet csak akkor helyes, ha a bal és a jobb oldalon szereplő atomok oxidációs számának növekedése megegyezik az oxidációs szám csökkenésével. Az ilyen reakciók *oxidációs-redukciós reakciók*. Írjuk fel pl. a következő reakció egyenletét:

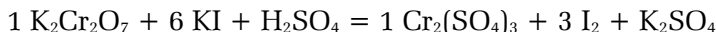


A megoldás a következő szakaszokban történik:

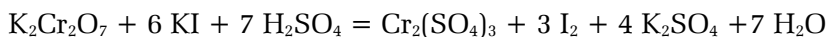
1. Meghatározzuk az egyes atomok oxidációfokát
2. Megállapítjuk, hogy melyek azok az atomfajták, amelyek oxidációfoka megváltozott, és kiszámítjuk, hogy molekulánként mennyi az oxidációfok-változás:



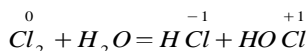
3. Megállapítjuk a redoxifolyamatban részt vevő molekulák együtthatóját, úgy, hogy az egyenleten belül az oxidációfok-csökkenés és -növekedés megegyezzek.
4. A megváltozott oxidációfokú atomokat tartalmazó molekulák együtthatóit most már a jobb oldalon is felírjuk:



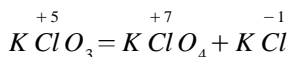
5. Végül eleget teszünk a tömegmegmaradás törvényének a többi atomfajtaára is. A hidrogénatomokra vonatkozóan ezt az egyenlet megfelelő oldalára írt, szükséges számú vízmolekulával biztosítjuk (az 1 sztöchiometriai együtthatót nem írjuk ki):



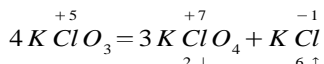
Számos olyan redoxifolyamat ismeretes, amelyekben a molekulában lévő azonos atomok egy része oxidálódik, a másik része pedig redukálódik (*diszproporcionálódás*). Pl.:



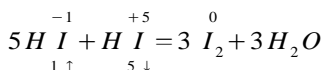
vagy



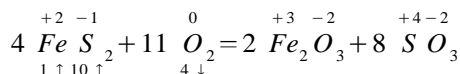
A sztöchiometriai együtthatók ilyenkor legkönnyebben úgy számíthatók ki, hogy a reakciót jobbról balra lefolyónak tekintjük:



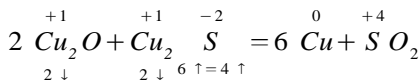
A diszproporcionálódás ellentéte a *szinproporcionálódás*. Pl.:



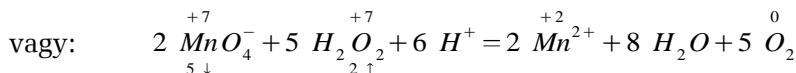
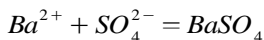
Előfordulhat, hogy ugyanabból a molekulából egy időben két vagy több elem is oxidálódik vagy redukálódik. Pl. a pirit oxidációja során mind a vas(II)-, mind a diszulfidcsoport oxidálódik. Ilyenkor az illető molekula, mint egység, összoxidációfok-változásával számolunk ($1\uparrow + 10\uparrow = 11\uparrow$):



vagy:

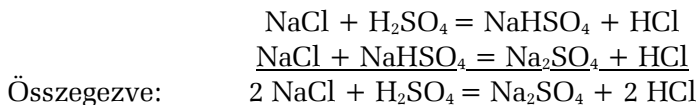


A poláros oldószerekben oldott elektrolitok többé-kevésbé ionjaikra disszociált állapotban vannak. Az oldatokban végbemenő kémiai folyamatok szimbolizálása egyszerűbbé válik, ha csak az ionok között lejátszódó reakciót tüntetjük fel (*ionegyenletek*). Ilyen esetekben az előbbi megállapításokon kívül még figyelembe kell venni, hogy – az *elektroneutralitás* elvének megfelelően – a reakcióegyenlet két oldalán az iontöltések algebrai összegének meg kell egyeznie. Pl.:



A kémiai változások még a legegyszerűbb esetekben is több részlet-folyamatból állnak, amelyek nem mindig jutnak kifejezésre a reakció-

egyenletben. Pl. a nátrium-klorid és a kénsav közötti reakció két lépésben megy végbe (*elemi reakciók* vagy *részreakciók*):

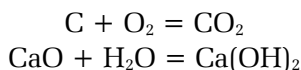


az ún. *bruttóegyenlethez* jutunk.

6. A kémiai reakciók osztályozása

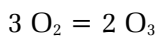
A kémiai reakciók több szempontból osztályozhatók. *Formailag* a következő reakciótípusokat különböztetjük meg:

A) *Egyesülési reakciók*: a kiinduló anyagokból egyetlen termék keletkezik. Pl.:

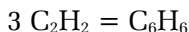


Az egyesülési reakciók körében megkülönböztetünk bizonyos különleges eseteket is:

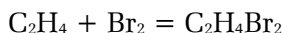
1. *Allotróp átalakulások*: pl.



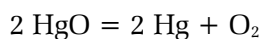
2. *Polimerizáció*: ugyanazok a molekulák többszörösen kapcsolódnak egymással, pl.:



3. *Addíció*: különböző fajta molekulák egyesülnek, pl.:



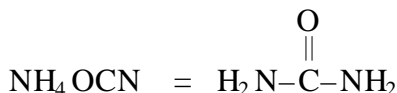
B) *Bomlási reakciók*: az egyesülési reakciókkal ellentétes vegyfolyamatok. Pl.:



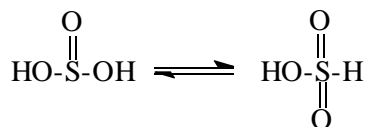
A bomlás különleges esete a *disszociáció*; pl. az ammónium-klorid hőhatásra bekövetkező *termikus disszociációja*:



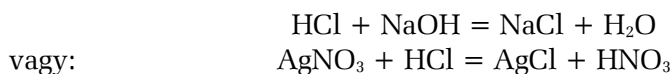
C) *Izomer- vagy intramolekuláris átalakulások*: a kiinduló anyag és a termék csupán az atomok elrendeződésében különbözik egymástól. Pl.:



Az izomer átalakulás gyakran mindkét irányban lefolyik; ekkor *tautomér-átrendeződés* a neve. Pl.:



D) A legáltalánosabb reakciótípus a *cserebomlás*, amelyben két vegyületből két új vegyület keletkezik, miközben az azonos jellegű csoportok mindössze helyet cserélnek. Pl.:



Az ilyen átalakulást nevezhetjük *szubsztitúciós (helyettesítési)* reakciónak is.

A reakciók rendszerezése történhet más szempontok szerint is. Az egyik szempont az, hogy a molekulákat alkotó atomok *oxidációfoka* változik-e vagy sem. Eszerint két reakcióosztályt különböztetünk meg:

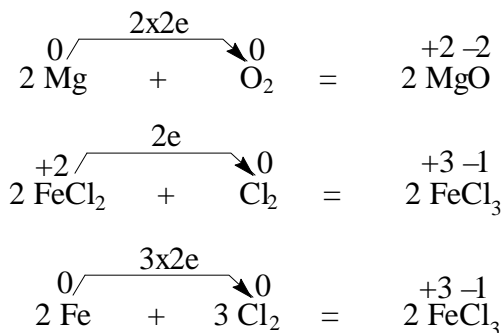
1. *Cserebomlásos vagy sav-bázis reakciók*: nem járnak oxidációfok-változással.

2. *Oxidációs és redukciós (redoxi) reakciók*: az oxidációfok változást szenved.

Eredetileg *oxidáción* valamely anyag oxigénnel való egyesülését, *redukción* pedig oxigénleadást, illetve hidrogénnel való egyesülést értettek. Pl.:

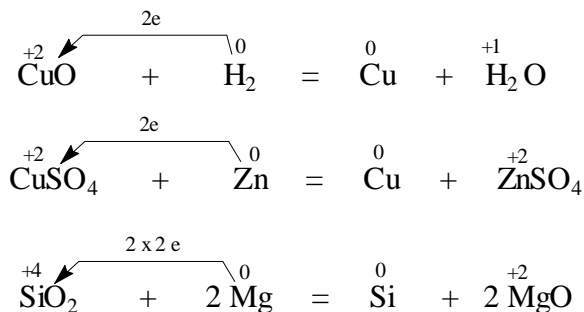


Megfigyelhető viszont, hogy ezekben és a hasonló folyamatokban mindig oxidációfok-változás lép fel: egyes atomok elektront „nyernek” (*redukálódnak*), mások elektront „veszítene” (*oxidálódnak*). Azokat az atomokat, illetve molekulákat, amelyekben a reakciók során az oxidációfok csökken (elektront „nyernek”), *oxidálószer*eknek nevezzük, függetlenül attól, hogy oxigénről van szó vagy sem. Az okozott átalakulás (elektronvesztés, negatívöltés-csökkenés, illetve pozitívöltés-növekedés) neve *oxidáció*. Pl.:



Az oxigénen kívül az oxidálószer

ek csoportjába tartozik a Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , a peroxidok, HOCl , CrO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ stb. Hasonlóképpen, azokat az atomokat, illetve molekulákat, amelyekben az oxidációfok nő (elektront „veszítene”), *redukálószer*eknek, az okozott átalakulást pedig (elektronfelvétel, negatívöltés-növekedés, illetve pozitívöltés-csökkenés) *redukciónak* nevezzük. Pl.:



Fontosabb redukálószer, a hidrogénen kívül, a C, HI, H₂S, CO, az aktív fémek (Na, Mg, Zn, Fe) stb.

Mint már említettük, az oxidációfok növekedését mindig azonos értékű oxidációfok-csökkenés kíséri, azaz az elektronleadással egy időben mindig elektronfelvétel is történik, ugyanazon a reakción belül. Ezért nem beszélhetünk oxidációról és redukcióról külön-külön, hanem csak egymáshoz kapcsolt *oxidációs-redukációs folyamatokról* (röviden: *redoxi-reakciókról*).

A kémiai reakciók osztályozhatók még aszerint, hogy a reakcióban atomok, molekulák, ionok vagy szabadgyökök vesznek-e részt (*atom-, molekula-, ion- vagy gyökös reakciók*), a reakció társak halmazállapota szerint (*gáz-, oldat-, olvadék- vagy szilárd fázisú reakciók*), időbeli lefolyásuk alapján (*lassú és gyors reakciók*), megfordíthatóságuk szempontjából (*reverzibilis és irreverzibilis reakciók*) stb.

7. Az egyenértékűség (ekvivalencia) és az egyenértéktömeg

Az elemek és a vegyületek azon mennyiségeit, amelyek egymással vegyülni, vagy egymást a kémiai reakciókban helyettesíteni képesek, *egyenértékűeknek* nevezzük.

Ha valamely elemnek tetszés szerinti mennyiségét alapul választva kiszámítjuk, hogy ezzel a mennyiséggel más elemek mekkora mennyiségei képesek egyesülni, vagy azt helyettesíteni, akkor az így kapott számok az illető elemek *egyenértékét* adják. Megegyezés szerint vonatkoztatási alapul a hidrogén g-atomtömegnyi mennyiségét (1,008 g) szokás választani. Eszerint az egyenérték az a szám, amely megmutatja, hogy a különböző elemek mekkora mennyiségei képesek 1,008 g hidrogénnel (vagy 8,000 g oxigénnel, illetve 3,000 g szénnel) vegyülni, vagy azt helyettesíteni. A g-ban kifejezett egyenérték a *g-egyenértéktömeg*.

A változó vegyértékű elemek, természetesen, többféle egyenértéktömeggel szerepelhetnek.

A többféle egyenértékűség különösen érvényes a vegyületekre, mivel ugyanaz a vegyület többféle kémiai átalakulásban is részt vehet. Ahhoz tehát, hogy az elemek és a vegyületek egyenértéknyi mennyiségeit (egyenértéktömegét) kiszámíthassuk, tudnunk kell, hogy milyen reakcióban vesznek részt. Tekintsük ennek érdekében a kémiai reakciók két alapvető osztályát:

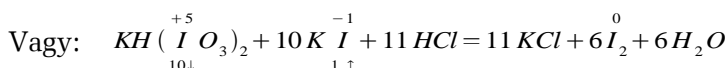
1. *Cserebomlásos reakciók* (az oxidációfok nem változik): az egyenértéktömeget úgy kapjuk meg, hogy a vegyület móltömegét elosztjuk a vegyület azon vegyértékeinek számával, amelyek a cserebomlásban részt vettek (felbomlottak és más atomokkal kapcsolódtak össze). Pl.:

	$\text{HCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	
Móltömeg (M)	36,5	56,1
Egyenértéktömeg (E)	36,5/1	56,1/1
Vagy:	$3 \text{HCl} + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	
M	36,5	106,8
E	36,5	$106,8/3 = 35,6$
Vagy:	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2 + \text{KOH} = 2 \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	
M	390,0	56,1
E	390,0	56,1

A $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ timsó egyenértéke $M/1 = M$, ha a kálium cserélődik ki, $M/3$ az alumíniumra vonatkoztatva és $M/4$ a szulfátra (illetve az összkationra) nézve.

2. *Redoxireakciók* (az oxidációfok változik): az egyenértéktömeg a molekulatömeg és az egy molekulára eső összoxidációfok-változás hányadosa. Pl.:

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{KI} + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{I}_2 + 4 \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	
M	294,2	166,0
E	$294,2/6$	166,0



Ezt a reakciót ismert mennyiségű jódot előállítására használják. Mivel minden mól $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 12 g-egyenérték jódot termel, következik, hogy a $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ jódra vonatkoztatott egyenértéktömege $M/12 = 390,0/12 = 32,5$. Látható ugyanakkor, hogy a $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ – a reakciótól függően – különböző egyenértékekkel szerepelhet (M és $M/12$).

IV. A KÉMIAI RENDSZEREK KÖLCSÖNHATÁSA KÖRNYEZETÜKKEL

1. Termokémia

A termokémia a reakciók során a rendszerben fellépő energia(hő)-változásokat, és ennek következtében a kémiai rendszer és környezete közötti *hőcserét* tanulmányozza.

1.1. A reakcióhő

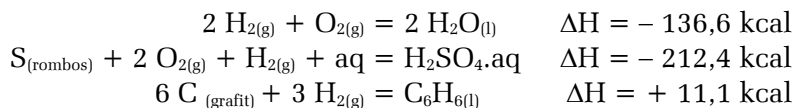
A reakciók lefolyása során, adott körülmények között (nyomás, hőmérséklet, a rendszer térfogata) felszabaduló vagy elnyelt hőmennyiséget a kémiai folyamat hőeffektusának (*reakcióhőnek*) nevezzük. Értékét J/mol vagy kcal/mol egységben fejezzük ki. A megválasztott körülménytől függően a reakcióhő kétféle lehet:

1. *Izoterm–izoszter* (T és V állandó): állandó térfogaton mért reakcióhő (belsőenergia-változás, ΔU).
2. *Izoterm–izobár* (T és p állandó): állandó nyomáson mért reakcióhő (entalpiaváltozás, ΔH).

Leggyakrabban a nyomást tartják állandó értéken (p = légköri nyomás).

A kémiai reakció *hőtermelő* (*exoterm*), ha az átalakulás során a környezetének hőt ad át, és *hőemésztő* (*endoterm*), ha a rendszer a környezetétől hőt von el. Mivel az energiacserét a rendszer szempontjából értékeljük, az exoterm hőeffektusok *előjele* negatív, az endoterm hőhatásoké pedig pozitív.

Azokat a kémiai egyenleteket, amelyek a hőeffektusokat is jelzik, *termokémiai egyenleteknek* nevezzük. Ezekben az egyenletekben meg kell adni a komponensek halmazállapotát, illetve módosulatát is, mivel ezek is befolyásolják a reakcióhő értékét (s – solidus, l – liquidus, g – gáz). Ha a kémiai rendszerben a reakcióban részt nem vevő, nagyobb mennyiségű víz is van, aminek folytán a termék híg vizes oldata keletkezik, azt az *aq* (aqua) jelzéssel juttatjuk kifejezésre. A reakcióhő számértékét az egyenlettel egy sorban, külön tüntetjük fel. Pl.:



Az átalakulások nem korlátozódnak pusztán a *kémiai folyamatokra*, ide soroljuk a hőváltozással járható *fizikai jelenségeket*, pl. az olvadást, párolgást is. Pl.:

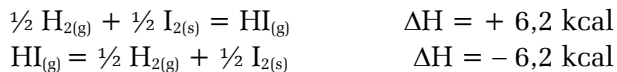


A különféle átalakulásoknak megfelelően a reakcióhőket is különböző módon nevezzük el. Ilyenek: az *olvadáshő* (fagyáshő), a *párolgáshő* (kondenzálási hő), a *módosulátváltozási hő*, az *oldáshő*, a *képződési hő*, a *közömbösítési hő*, az *égéshő*, a *hidratációshő* stb. A hőeffektusokat mindig 1 mólra számítjuk, s általában 1 atm nyomásra és 25 °C-ra (*standard körülmények*) vonatkoztatjuk.

1.2. A termokémia törvényei

1.2.1. Lavoisier–Laplace törvénye

Lavoisier–Laplace törvénye (1780) kimondja, hogy valamely anyag felbontásához szükséges hőmennyiség egyenlő az illető anyagnak eleméből való képződésekor felszabaduló hőmennyiséggel. A két hőeffektus csak előjelben különbözik. Pl.:

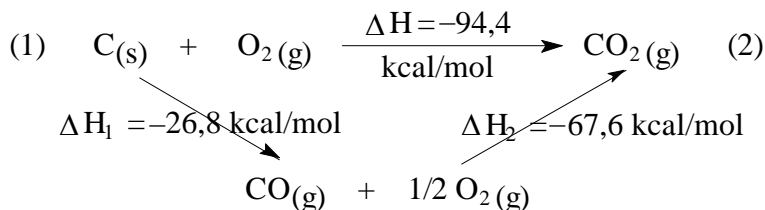


Ebből következik, hogy a reakcióhő a keletkezett vegyület stabilitásának a mértéke.

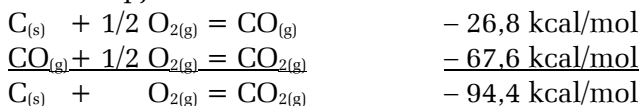
1.2.2. Hess törvénye

A Hess-féle *állandó hőösszeg törvénye* (1840) a termokémia főtétele. Nevezik még a *reakcióhők additivitása* törvényének is. Lényege a következő: a reakcióhő független attól, hogy a kémiai folyamat egyetlen vagy több lépésben megy-e végbe; más szóval: csak a kiinduló anyagok és a

végtermékek határozzák meg a reakció hőeffektusát, azaz a reakcióhő független a reakció útjától. Ez a törvény tulajdonképpen az *energiamegmara-dás elvének* alkalmazása a kémiai folyamatokra. Pl. a szénnek szén-dioxid-dá való elégése végbemehet egyetlen lépésben, vagy két szakaszban:

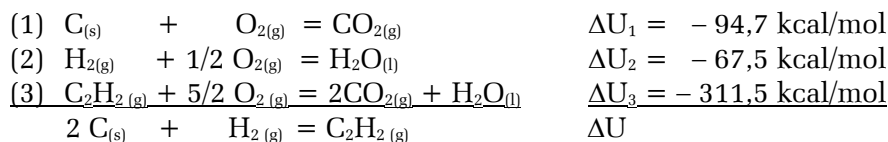


Hess törvényének közvetlen következménye az, hogy a termokémiai egyenletek ugyanúgy adhatók össze, vagy vonhatók ki egymásból, mint az algebrai egyenletek. Pl. az említett kémiai reakció két lépését összeadva, a bruttóreakció egyenletét kapjuk:



Ily módon kiszámíthatók termokémiai adatokból az összes reakcióhők, beleértve a *képződéshőket* is. Ha a képződéshő negatív, a vegyület *exoterm*, ellenkező esetben *endoterm*.

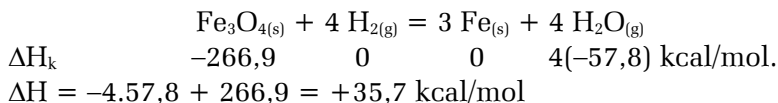
Tekintsük példaként az acetilén képződéshőjének a meghatározását. Az eljárás abban áll, hogy mind az acetilént, mind pedig alkotó elemeit, a szenet és a hidrogént, elégetik és égéshőjüket kalorimetriásan meghatározzák (V állandó).



Látható, hogy az acetilén képződésének reakcióegyenlete a fenti egyenletek $2(1)+(2)-(3)$ kombinációjával állítható elő, tehát $\Delta U = 2 \Delta U_1 + \Delta U_2 - \Delta U_3 = 2(-94,7) - 67,5 - (-311,5) = +54,4 \text{ kcal/mol}$.

Másrészt, ismerve a kiinduló anyagok és a termékek képződéshőit, kiszámítható bármely *reakció hőeffektusa*, ha kivonjuk a termékek képződéshőiből a kiinduló anyagok képződéshőit. Ez érthető, ha figyelembe vesszük, hogy az új vegyületek kialakulásához előbb a régi köté-

seknek fel kell szakadniuk (befektetjük a képződéshőket), az újaknak pedig ki kell alakulniuk (felszabadulnak a képződéshők). Pl.:



2. Elektrokémia

2.1. Az elektrokémiai folyamatok osztályozása

Míg a termokémia a kémiai rendszerek és környezetük közötti hőki-cserélődés törvényszerűségeit tárgyalja, addig az elektrokémia a kémiai rendszer és környezete közötti *elektromos kölcsönhatásokat* tanulmányozza. Jóllehet a kölcsönhatások nem jelentkeznek olyan általánosan, mint a hőhatás, mégis a kémia kiterjedt és fontos területére jellemzők. Ezek a hatások két irányban nyilvánulhatnak meg: egyrészt úgy, hogy a rendszer kívülről elektromos energiát vesz fel, ami kémiai átalakuláshoz vezet (*elektrolízis*), másrészt pedig úgy, hogy a rendszerben lefolyó kémiai reakció eredményeként kifelé hasznosítható elektromos energia jelentkezik (*galvánelemek*).

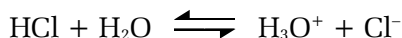
Ahhoz, hogy az említett két átalakulás végbemehessen, fel kellett tételezni, hogy egyes anyagok molekulái oldatban vagy olvadátkban elektromosan töltött részecskékre (ionokra) esnek szét. Mint már láttuk, ezt a folyamatot *elektrolitos disszociációnak*, s az anyagokat, amelyekkel ez végbemegy, *elektrolitoknak* nevezzük. A disszociáció nem mindig teljes. Mértékét a *disszociációfok* fejezi ki.

Mivel az elektrolitoldatok töltéssel rendelkező részecskéket tartalmaznak, vezetik az elektromos áramot. Szemben az *elsőrendű fémvezetőkkel*, amelyekben az elektromosságot az elektronok szállítják, az elektrolitokat *másodrendű vezetőknek* nevezzük.

Egy elsőrendű (fém-) és egy másodrendű (elektrolit) vezető együttesét *elektródnek* nevezzük. Két elektród együtt *elektrolizáló cellát*, illetve *galvánelemet* alkot, attól függően, hogy melyik típusú átalakulás megy végbe benne.

2.2. Az elektrolízis

Az elektrolizáló cellában az ionok a külső feszültség hatására az elmentéses töltésű elektród felé (katód, anód) vándorolnak, ott elvesztik töltésüket és semleges alkatrész formájában leválnak. Ez a *primer (elsődleges) folyamat*. Ezt gyakran a semleges atomok (atomcsoportok) további átalakulása kíséri (*szekunder, azaz másodlagos folyamat*). Pl. a sósav vizes oldatának elektrolízise a következő részfolyamatokból tevődik össze:



A katódfolyamatok:



Az anódfolyamatok:



Az *elektrolízis törvényeit* Faraday állapította meg. Ezek a következő képletbe sűrítethetők:

$$m = \frac{AIt}{zF} = kIt, \quad (\text{IV.1})$$

azaz az elektródon leváló termék m tömege arányos az áramerősséggel (I), az idővel (t) és a kémiai egyenértéktömeggel (A/z). Látható, hogy ha $m = A/z$, akkor a szükséges elektromos mennyiség állandó érték: $It = F = 96\,500 \text{ C}$. Adott anyagra az A/zF arány állandó, jellemző mennyiség és *elektrokémiai egyenérték* a neve.

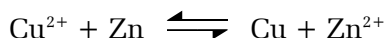
Ha egy oldatban több fajta ion van jelen, az elektrolízis során olyan sorrendben válnak le, amilyen sorrendben nő az ehhez szükséges elektromos munka (*leválási potenciál*). A kationok közül elsőnek az válik le, amelyiknek a leválási potenciálja a legkevésbé negatív, az anionok közül pedig az, amelyiknek a leválási potenciálja a legkevésbé pozitív. Belátható, hogy az elektrolízis csak akkor indul meg, ha az elektródok közti feszültség nagyobb, mint az oldatból legkönnyebben kiválasztható kation és anion leválási feszültségének az algebrai különbsége (*bomlás-feszültség*).

Az elmondottakból kitűnik, hogy az elektródokon elektromos töltésleadás, illetve felvétel történik. Ebből következik, hogy az elektródfolya-

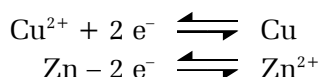
matok is *oxidációs-redukciós reakciók*, nevezetesen, a katódon redukció, az anódon pedig oxidáció történik, a résztvevő ion szempontjából.

2.3. A galvánelemek

A galvánelemek működése az elektrolízissel ellentétes folyamaton alapszik: a cellában végbemenő kémiai átalakulás hasznosítható elektromos energiát termel. Pl. ha a



reakció oxidációs és redukciós folyamatait térben szétválasztjuk:



és az elektronokat kényszerítjük, hogy a két elektród közti utat egy külső vezetőben tegyék meg, s így módon az elektromos áramot munkavégzésre használjuk fel, galvánelemet nyerünk (Daniell-elem). Elvi vázlata a következő (egyezményesen a negatív pólust bal oldalon, a pozitív pólust pedig jobb oldalon írjuk):



A rézlemez a pozitív elektród, mert a Cu^{2+} -ionok itt válnak le (*redukció, katód*), míg a cinklemez negatív, mivel itt a cink Zn^{2+} -ionként oldódik (*oxidáció, anód*). Mint látható, az elektród elnevezését nem a töltése, hanem a szerepe szabja meg.

A két elektród fém/oldat határán potenciálkülönbség lép fel, amelyet *elektródpotenciálnak* nevezünk (ε). Értéke függ az elektród anyagi minőségétől, és az ionok koncentrációjától:

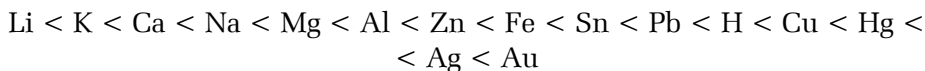
$$\varepsilon = \varepsilon^0 \pm \frac{RT}{zF} \ln C_{\pm}, \quad (\text{IV.2})$$

vagy, ha áttérünk a tizes alapú logaritmusra és az állandók értékeit behelyettesítjük ($T = 298 \text{ K}$):

$$\varepsilon = \varepsilon^0 \pm \frac{0,059}{zF} \ln C_{\pm} \quad (\text{IV.3})$$

Ezekben az összefüggésekben ε^0 az ún. *normál-elektrodpotenciál*, azaz az elektrodpotenciál értéke, ha $C_{\pm} = 1M$, $T = 273\text{ K}$ és a külső nyomás 1 atm . Ha $T = 298\text{ K}$, az ε^0 -nak *standard elektrodpotenciál* a neve. A C_{\pm} a potenciálmeghatározó ion (C_{+} -kation, C_{-} -anion) koncentrációja. A tört előjele az ion töltéselőjelének megfelelően változik.

Mivel az elektrodfolyamat redoxireakció, az elektrodpotenciál az elektród anyaga (mint semleges elem) és a megfelelő ionból alkotott redoxirendszer oxidációs, illetve redukációs képességét fejezi ki. Pl. a Zn/Zn^{2+} rendszer esetén $\varepsilon^0 = -0,76\text{ V}$, a Cu/Cu^{2+} rendszer esetén $\varepsilon^0 = +0,34\text{ V}$. Minél pozitívabb az ε^0 , adott koncentráció mellett, annál erősebben oxidál az adott redoxirendszer minden olyan más redoxirendszert, amelynek a normál potenciálja kevésbé pozitív. A megfelelő fémek kiszorítják a nagyobb normálpotenciálú ionokat vegyületeikből, s ezek fém formájában kiválnak. Ezt a sorrendet fejezi ki az empirikus *Volta–Beketov-féle sor* (a *fémek feszültségi sora*) is:



Mivel az elektrodpotenciálok abszolút értékeit jelenleg még nem lehet megmérni vagy kiszámítani, viszonyítási alapul egyezményesen a $H_2/2H^{+}$ -elektrod *normálpotenciálját* veszik, $\varepsilon_{H_2/2H^{+}} = 0,00\text{ V}$.

Az elmondottak érvényesek a negatív ionokat képező elemekre is, itt azonban a kiszorítás fordított sorrendben történik (a nagyobb normálpotenciálú rendszerek semleges összetevői kiszorítják a kisebb normálpotenciálú rendszerek ionjait), ugyanis ebben az esetben a semleges elem képviseli az oxidált alakot. Pl. a klór ($2Cl^{-}/Cl_2$ $\varepsilon^0 = +1,36\text{ V}$) kiválasztja a bromidból a brómot ($\varepsilon^0 = +1,07\text{ V}$), a jodidokból a jódot ($\varepsilon^0 = +0,66\text{ V}$), míg fordítva a reakció gyakorlatilag nem megy végbe.

Ha egy semleges elektród adott elem két különböző vegyértékű ionjainak oldatába merül, *redoxielektrodot* nyerünk, potenciálját pedig *redoxipotenciálnak* nevezzük. Pl. a Fe^{2+}/Fe^{3+} rendszer esetén $\varepsilon^0 = +0,76\text{ V}$. A viszonylagos oxidációs-redukációs képességet ezúttal is a redoxipotenciálok sorrendje szabja meg, amely az anyagi minőség és a két alak koncentrációi viszonyának a függvénye:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \quad (IV.4)$$

ahol ε^0 a *normál (standard) redoxipotenciál*.

Az adott galvánelem elektródpotenciáljainak egyensúlyi különbségét *elektromotoros feszültségnek* (*e.m.f.*) nevezzük. Ez a galvánelemre jellemző érték (E^0 : *normál e.m.f.*):

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_2}{C_1} = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (\text{IV.5})$$

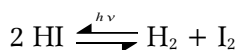
3. Fotokémia

A fotokémia azokat a kémiai változásokat öleli fel, amelyek a rendszer és környezete közötti *fényenergia-kicserélődéssel* (fényelnyeléssel vagy fénykibocsátással) kapcsolatosak. Ha valamely kémiai rendszer fényt nyel el, s ennek hatására kémiai átalakulást szenved, *fotokémiai reakcióról* beszélünk; ha a kémiai reakció során felszabaduló energia fény alakjában sugárzódik ki – *kemilumineszcenciáról* van szó.

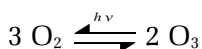
A rendszer fényenergia formájában elnyelt vagy kisugárzott energiáját, 1 mól anyagra vonatkoztatva, az *Einstein-féle ekvivalenciaelv* adja meg:

$$\Delta E = Nh\nu \quad (\text{IV.6})$$

Ha az elnyelt fény hatására a molekulák bomlanak (disszociálnak), a folyamatot *fotolízisnek* nevezzük. Pl.:



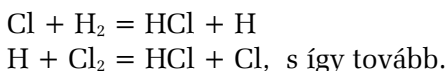
Más esetekben fény hatására egyszerűbb anyagokból bonyolultabbak képződnek (*fotoszintézis*). Pl.:



A fotokémiai reakció érdekes példája a sósavszintézis, elemeiből. Az első lépés a Cl_2 -molekula endoterm fotolízise:



A keletkezett klóratomok energiában igen gazdagok, s a következő reakciósorozatot váltják ki:



Látható, hogy egyetlen klórmolekula fotolízise (1 foton energiájának az elnyelése következtében) nagy számú (kb. 10^6) sósavmolekula keletkezéséhez vezet (láncreakció).

Az a szám, amely megmutatja, hogy egyetlen foton hány molekula átalakulását okozza, a *kvantumhatásfok* (γ). Pl. a sósavsztézis esetén $\gamma=10^6$. Általános esetben $\gamma \gg 1$.

A kemilumineszcenciára példa a foszfor oxidációja nyomán felszabaduló energiának zöldes fény formájában történő kisugárzása.

V. A KÉMIAI FOLYAMATOK SEBESSÉGE ÉS MECHANIZMUSA

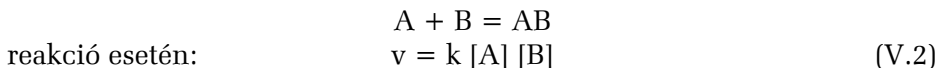
1. A kémiai kinetika alapfogalmai

A kémiai átalakulások gyakorlati végbemenetéhez szükséges idő igen tág határok közt változik. Sok reakció – főleg az ionreakciók – gyakorlatilag pillanatszerűen játszódik le, mások sebessége végtelen kicsi (pl. a H_2 és O_2 reakciója alacsony hőmérsékleten). Aránylag kevés a mérhető sebességű kémiai reakció (pl. a $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ bomlás vizes oldatban).

A kémiai reakciók *sebességét* az időegység alatt átalakult anyagmennyiség méri, azaz, adott térfogatú reakciótérben, az időegység alatt bekövetkezett koncentráció-változás:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad (\text{V.1})$$

A „+” jelet akkor használjuk, ha C a termék, míg a „-” jelet akkor, ha C valamelyik kiindulóanyag koncentrációja. Másrészt, a reakciósebesség az átalakuló anyagok pillanatnyi koncentrációjával arányos. Pl. az



A k a *reakció sebességi állandója* (fajlagos sebesség). Látható, hogy $k=v$, ha $[\text{A}] = [\text{B}] = 1 \text{ M}$. Attól függően, hogy a sebességet hány koncentráció (illetve a koncentrációk hányadik hatványa) határozza meg, megkülönböztetünk *elsőrendű*, *másodrendű* és – általában – *n-ed rendű* reakciókat. A *reakciórend* a sebességegyenlet koncentrációi hatványkitevőinek összege. Pl. a fenti esetben: $[\text{A}]^1$ és $[\text{B}]^1$, tehát a rendűség $= 1+1 = 2$.

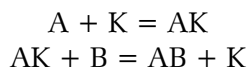
A reakció *molekularitását* a reakció egy elemi szakaszában résztvevő molekulák száma adja meg. Pl. a már említett reakcióban: 1 A és 1 B, tehát $1 + 1 = 2$. A molekularitás fontos adat a *reakciómechanizmus* tanulmányozásában. Értéke gyakran megegyezik a reakciórenddel, vannak azonban kivételek is.

A *hőmérséklet* emelésével a reakciósebesség rohamosan nő – 10 °C-onként két-háromszorosára. Arrhenius szerint ez a változás exponenciális:

$$k = Ae^{-\frac{E^*}{RT}}, \quad (\text{V.3})$$

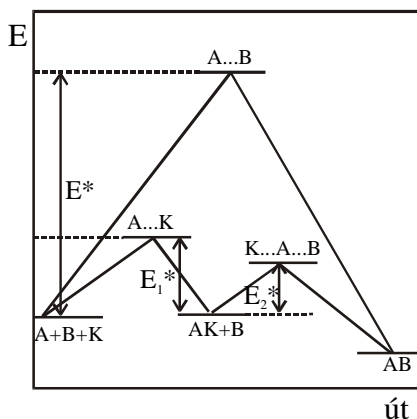
ahol A arányossági tényező (*frekvenciatényező*); E^* az ún. *aktiválási energia*, azaz 1 mól anyag aktívvá tételéhez szükséges energia. Az a tény, hogy a kémiai reakciók megindításához aktivációs energia szükséges, az elemek és vegyületek *kémiai inerciáját* bizonyítja.

A reakciósebességet nagymértékben növelik egyes adalékanyagok, az ún. *katalizátorok*. A katalizátorok részt vesznek a reakcióban, közbeeső, átmeneti terméket képeznek, majd visszaképződnek és a végtermék mellett eredeti alakjukban és mennyiségben megtalálhatók. Pl. az említett általános reakció katalizátor (K) jelenlétében így alakul:



A katalizátor hatása elsősorban avval magyarázható, hogy *csökkenti a reakció aktiválási energiáját* (az aktivációs gát magasságát) (47. ábra).

Egyes anyagok a reakciók sebességét csökkentik (*inhibitorok*), mások a katalizátorok hatását fokozzák, anélkül, hogy ők maguk katalizátorok lennének (*promotorok*).



47. ábra. A kémiai reakciók aktiválási energiája katalizátor nélkül és katalizátorral

A reakciók lejátszódhatnak egyetlen fázisban (*homogén reakciók*), vagy két fázis határán (*heterogén reakciók*). Ez utóbbi esetben a kémiai átalakulás sebességét, a tulajdonképpeni kémiai reakción kívül, a diffúzió sebessége is meghatározhatja.

2. A kémiai folyamatok mechanizmusa

A kémiai reakciók mechanizmusát, az átalakulások elemi lépéseit végső soron a reakcióegyenletben található vegyületek, ezek elektronszerkezete, reaktivitása határozza meg. A *reakcióképeség* rendszerint két értelemben használt fogalom: *termodinamikailag* adott típusú kémiai átalakulás elvi megvalósíthatóságát jelenti, *kinetikai* szempontból pedig a reakció sebességére utal. Érthető tehát, hogy a reakciók mechanizmusára vonatkozó legértékesebb felvilágosításokat a reakciósebességek tanulmányozása adja. A reakciómechanizmusok megismerése nemcsak tudományos, hanem gyakorlati szempontból is fontos, mivel lehetővé teszi a kívánt vegyefolyamat legcélravezetőbb és leggazdaságosabb irányítását.

A reakciómechanizmus szempontjából a kémiai átalakulásokat több szempont szerint tárgyalhatjuk:

1. A reakciók elemi lépéseiben, illetve az összetett reakciók sebességmeghatározó szakaszában résztvevő *molekulák száma* (*molekularitás*) szerint: mono-, bi-, trimolekuláris reakciók.

2. Az *elemi lépések mechanizmusa* szerint: elektronsere, kovalens kötések felhasadása, illetve képződése.

3. Az elemi lépésekből felépíthető *reakciók típusa* szerint: szubsztitúciós, addíciós, eliminációs, redox, gyökös (lánc)reakciók stb.

Természetesen, a különböző szempontokból vizsgált átalakulások részben vagy egészen fedhetik egymást.

Ami adott mechanizmusú kémiai reakció lefolyásának *elvi* (*termodinamikai*) lehetőségét illeti, azt a vizsgált átalakulás *affinitása* (A , a reakció hajtóereje) mutatja meg. Ennek mértéke a kérdéses kémiai reakció *szabadentalpia*- (vagy *szabadenergia*-) *változása* (ΔG , illetve ΔF), azaz a rendszer adott állapotából, az egyensúlyi állapotba való átviteléhez szükséges munka:

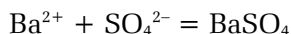
$$A = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{V.4})$$

Itt a ΔS a folyamat entrópiaváltozása, amely a rendszer rendezettségében fellépő változást tükrözi. Spontán módon a folyamatok a növekvő rendezetlenség irányába mennek végbe ($\Delta S > 0$). A ΔH reakcióhő és a ΔS entrópiaváltozás kalorimetriás adatokból is meghatározható, illetve sok esetben már táblázatokba foglalt adatbázisból. Ily módon, bármely kémiai reakció affinitása egyszerű kísérleti, vagy elméleti úton hozzáférhető. Ha értéke negatív, akkor a folyamat önként végbemegy (csak az aktiválási energiát kell a rendszerrel közölni), ha ellenben a ΔG -re pozitív számot kapunk, a tanulmányozott kémiai reakció nem valósítható meg. Nulla, vagy ahhoz közeli affinitás ($-10 \leq A \leq +10$ kcal/mol) az egyensúlyi állapotot jellemzi. Minél távolabb van a rendszer az egyensúlyi állapottól, azaz minél negatívabb az affinitása, annál nagyobb az összetevőinek (elemek, vegyületek) a reakcióképessége.

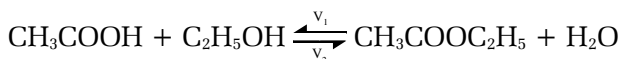
VI. KÉMIAI EGYENSÚLYOK

1. A tömeghatás törvénye

A sztöchiometriai egyenletekben kifejezésre jutó anyagmérleg és az ezen alapuló számítások arra a *feltételezésre* támaszkodnak, hogy a reagáló rendszer kezdeti állapotát az egyenlet bal oldala, végállapotát pedig annak jobb oldala fejezi ki, vagyis az átalakulás maradéktalanul megtörténik. Sok esetben a reakció valóban így megy végbe, s akkor *teljesen lefolyó*, vagy *meg nem fordítható (irreverzibilis)* reakcióról van szó. Pl.:



Számos olyan reakciót ismerünk azonban, amelyben az átalakulás csupán részleges, csak egy közbeeső *egyensúlyi állapotig* megy végbe ($A \approx 0$), s ebben az állapotban az átalakulás és a visszaalakulás sebessége ugyanakkora. Ezek a *megfordítható (reverzibilis)* reakciók. Pl.:



A megfordíthatóságot a kétirányú nyíl jelöli. A felső, illetve az alsó nyíl irányába végbemenő reakciók sebességét a szokott módon felírva:

$$v_1 = k_1 [\text{sav}] [\text{alkohol}]; \quad v_2 = k_2 [\text{észter}] [\text{víz}] \quad (\text{VI.1})$$

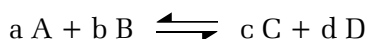
Az egyensúlyi állapotban: $v_1 = v_2$, azaz:

$$k_1 [\text{sav}] [\text{alkohol}] = k_2 [\text{észter}] [\text{víz}] \quad (\text{VI.2})$$

Innen:

$$\frac{[\text{észter}] [\text{víz}]}{[\text{sav}] [\text{alkohol}]} = \frac{k_1}{k_2} = K = \text{állandó} \quad (\text{VI.3})$$

Általában:



$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K \quad (\text{VI.4})$$

Ez a *tömeghatás törvényének* a matematikai kifejezése (Guldberg és Waage, 1867). Eszerint: egyensúly esetén a reakcióban keletkezett termékeknek és a kiinduló anyagoknak a megfelelő sztöchiometriai együtthatók hatványára emelt egyensúlyi koncentrációi szorzatainak aránya, állandó hőmérsékleten és nyomáson, állandó érték. A tömeghatás törvénye megmutatja, hogy egyensúlyi reakciókat hogyan lehet eltolni a termékek keletkezésének irányába. Mivel a tört értéke állandó, ahhoz, hogy a számláló (a termékek koncentrációja) nőjön, növelni kell a nevezőt (a kiinduló anyagok koncentrációit); vagy: folyamatosan ki kell vonni a terméket a rendszerből, mivel így csökken a számláló, és – hogy a tört állandó maradhasson – újabb kiinduló anyagmennyiségek alakulnak át a terméké.

A külső tényezők (nyomás, hőmérséklet) hatására bekövetkező egyensúlyeltolódások irányát a *legkisebb kényszer elve* (Le Chatelier és Braun, 1887) fogalmazza meg: bármely egyensúlyi rendszer a kívülről ráható tényezőkkel szemben úgy reagál, hogy e kényszer elől igyekszik kitérni. Pl. ha a *hőmérsékletet* növeljük, az egyensúly a hőelnyelő (endoterm) reakciók irányába tolódik el, míg a hőleadó (exoterm) folyamatok visszaszorulnak. Fordítva, a hőmérséklet csökkenése az exoterm reakcióknak kedvez. A *külső nyomás* növekedése elől a rendszer úgy igyekszik kitérni, hogy térfogatát csökkenti, azaz az egyensúly abba az irányba tolódik el, amelyben a térfogat csökken. Pl. az



egyensúlyi reakció a nyomás növelésére a végtermék, míg a nyomás csökkentésére a fordított irányba tolódik el.

A *koncentráció-változás* hatása hasonló: a kiinduló anyagok koncentrációinak a növelése a termékek koncentrációinak a növekedéséhez vezet, és fordítva, vagyis a koncentráció megváltoztatásában megnyilvánuló külső kényszert a rendszer úgy védi ki, hogy az adott komponens átalakul.

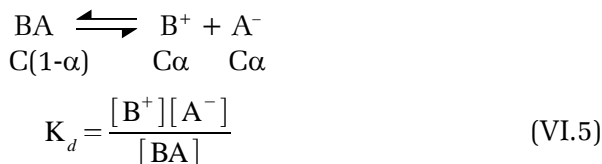
A Le Chatelier–Braun-féle elv egészen általános, és nemcsak a kémiai, hanem fizikai folyamatokra is alkalmazható. Pl. a jég olvadása térfogatcsökkenéssel jár, tehát a nyomás növelése elősegíti.

A tömeghatás törvénye mind a homogén, mind a heterogén kémiai egyensúlyokra igen termékenyen alkalmazható. A következő fejezetekben néhány példával találkozunk majd.

2. Homogén egyensúlyok

2.1. Gyenge elektrolitok disszociációs egyensúlyai

A gyenge elektrolitok elektrolitos disszociációja megfordítható folyamat, jellemezhető az egyensúlyi állandóval. Pl. a legegyszerűbb (kétionos) esetben:



A *disszociációs egyensúlyi állandó* (K_d) kifejezhető a disszociációfok (α) segítségével: az egyensúly állapotában minden mol BA elektrolitból α mol disszociál B^+ , illetve A^- ionokra; visszamarad $1-\alpha$ mol. Ha C koncentrációból indultunk ki, akkor mindegyik mennyiséget C-vel szorozzuk. Tehát:

$$K_d = \frac{C^2 \alpha^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \quad (\text{VI.6})$$

amelyben $V = 1/C$ az ún. *hígítás*. A (VI.6) az *Ostwald-féle hígítási törvény matematikai* kifejezése, amelyből látható, hogy minél nagyobb egy adott gyenge elektrolit oldatának a hígítása, annál nagyobb a disszociáció foka.

Különleges figyelmet érdemel a víz disszociációja:



A disszociációból származó proton (H^+) oldatban nem létképes, egy molekula vízzel azonnal stabil H_3O^+ hidróniumiont képez. A víz disszociációját annak kismértékű elektromos vezetőképessége kísérleti tényként is alátámasztja. Alkalmazva a tömeghatás törvényét:

$$K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (\text{VI.7})$$

Mivel a víz disszociációfoka igen kicsi ($\alpha \cong 10^{-8}$), a nem disszociált molekulák koncentrációja gyakorlatilag változatlanul tekinthető ($[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56 \text{ M}$), s beolvasztható a disszociációállandóba. Az így nyert értéket a víz ionszorzatának (K_v) nevezzük:

$$K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (25 }^\circ\text{C-on)} \quad (\text{VI.8})$$

Eszerint a tiszta vízben, vagy bármely híg vizes oldatban a hidróniumionok és a hidroxidionok koncentrációinak a szorzata, állandó hőmérsékleten, állandó érték. A tiszta vízben a hidróniumionok koncentrációja egyenlő a hidroxidionok koncentrációjával, és egyenlő 10^{-7} M -al. Mivel a hidrogénionok (illetve a hidróniumionok) jelentősége mind a technikában, mind pedig a biológiában igen nagy, koncentrációját pontosan kell ismerni. Sok esetben ez a koncentráció igen kicsi, törtszámmal fejezhető ki (pl. a tiszta vízben $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,0000001 \text{ M}$). Az ilyen kicsi számokat kényelmesebben lehet kifejezni a tizes alap hatványkitevőjeként, ha előbb megváltoztatjuk annak előjelét. Pl. az előbbi esetben a 10^{-7} helyett csak a 7-et adjuk meg. Ez tulajdonképpen a koncentráció ellentétes előjellel vett logaritmus, amelyet Sørensen javaslatára használunk és *pH*-nak nevezzük. Tehát:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{VI.9})$$

Tiszta, *semleges* vízben a $\text{pH} = 7$. Ha a vízben oldott anyagok hatására a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ nagyobb, mint 10^{-7} (pl. $0,1 \text{ M}$ sósavoldatban $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-1} \text{ M}$, azaz $\text{pH} = 1$), a $\text{pH} < 7$; ekkor az oldat *savas*. Fordított esetben, ha $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$, azaz ha $\text{pH} > 7$, az oldat *lúgos*.

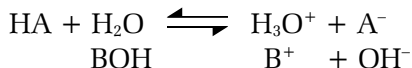
Hasonlóképpen lehet definiálni a pOH -t, mint $-\lg [\text{OH}^-]$ -t. A víz ionszorzatát logaritmálva, majd előjelét megváltoztatva, láthatjuk, hogy:

$$\begin{aligned} -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] - \lg [\text{OH}^-] &= 14, \\ \text{azaz} \quad \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned} \quad (\text{VI.10})$$

A két érték összege 14, tehát egyik ismeretében a másik kiszámítható. Pl. egy $0,01 \text{ M}$ NaOH -oldatban $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, azaz $\text{pH} = 14 - 2 =$

= 12. A semleges pontban, ahol $\text{pH} = 7$, a pOH értéke ugyancsak 7. A $[\text{H}_3\text{O}^+]$, OH^- , pH és pOH viszonyát a 48. ábra szemlélteti.

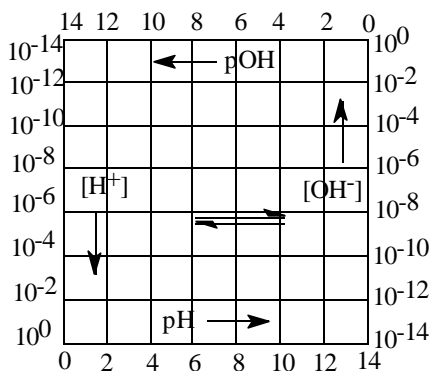
A tömeghatás törvénye a *savak és bázisok erősségének* a mennyiségi kifejezését is lehetővé teszi. Minél erősebb egy sav, illetve bázis, annál nagyobb a disszociációfoka, azaz a disszociáció folytán szabaddá tett H_3O^+ , illetve OH^- -ionok koncentrációja:



Ez viszont a disszociációállandóval arányos, mivel a tömeghatás törvénye szerint:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HA}]}; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}]} \quad (\text{VI.11})$$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{BOH}]}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b[\text{BOH}]} \quad (\text{VI.12})$$

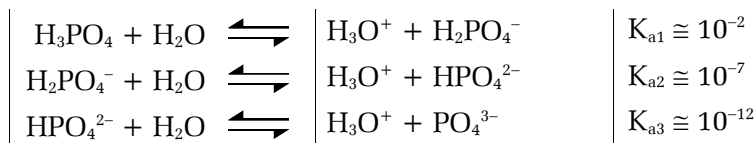


48. ábra. Összefüggés a $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$, pH és pOH között, tiszta vízben

A disszociációállandó tehát a sav vagy a bázis erősségére jellemző anyagi állandó. Pl. CH_3COOH $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$, HCN $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$, NH_4OH $K_b = 1,87 \cdot 10^{-5}$. Egyezményesen, az elektrolitot *erősnek* tekintjük, ha $K_d > 1$, *gyengének* ha $K_d < 10^{-2}$, és *középerősnek*, ha $10^{-2} < K_d < 1$.

A többértékű savak és bázisok *lépcsőzetesen disszociálnak*. Éppen evvel magyarázható, hogy a hidrogénatomok és az OH -gyökök egyen-

ként helyettesíthetők, miközben savanyú, illetve bázikus sók keletkeznek. Pl.:

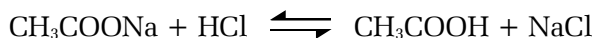


Mindig az első fokozat disszociációállandója a legnagyobb, mert a második és a harmadik proton már negatív törzsről kell hogy lehasadjon, amit az elektrosztatikus vonzóerők megnehezítenek. Mint látható, két egymás utáni fokozat savelősségének aránya kb. 10^5 .

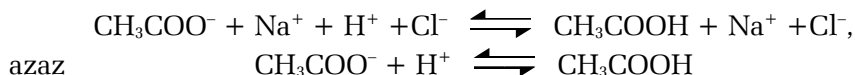
A gyakorlatban, ha az oldott elektrolitok (savak, bázisok stb.) koncentrációja (pontosabban: ionerőssége, $J = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$) meghalad egy bizonyos értéket, figyelembe kell venni az ionok közötti kölcsönhatásokat is. Mint ismeretes, ez az *aktivitási együttható* bevezetésével történik. Természetes, hogy ezek a kölcsönhatások a *savasságban* (lúgosságban) is megmutatkoznak. Az általánosított *savassági függvényeket* Hammett vezette be (*H-függvények*). Ezek tartalmazzák – a pH mellett – az oldatban jelenlévő összes komponensek ionerősségeitől függő aktivitási együtthatókat is. Híg oldatokban ($\gamma_i = 1$) $H = \text{pH}$.

2.2. Sók és savak, valamint sók és bázisok oldatainak egyensúlyai

A tömeghatás törvénye arról is tájékoztat, hogy sók és savak, illetve sók és bázisok között várható-e kémiai reakció vagy sem. Ezt a reakcióterben jelenlévő savak és bázisok erőssége szabja meg: az egyensúly mindig a gyengébb sav (illetve bázis) irányába tolódik el. Pl.:



vagy ionegyenletben:



Mivel az ecetsav disszociációállandója igen kicsi, az egyensúly a nemdisszociált alak irányába tolódik el, más szóval, az erősebb sósav ki-

szorítja sójából az ecetsavat. A fordított reakció nem mehet végbe. Hasonló a helyzet a sók és a bázisok kölcsönhatása esetén is.

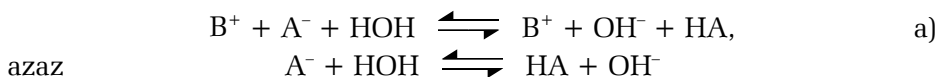
2.3. A sók hidrolízise

A sók hidrolízisét, azaz a sók és a víz kölcsönhatását, általános esetben a következő reakcióegyenlettel írhatjuk le:



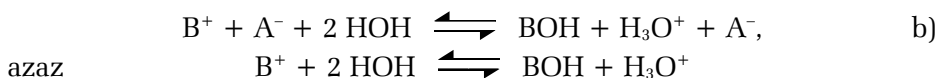
Hidrolízis csak akkor léphet fel, ha legalább az egyik sóképző komponens gyenge. Ellenkező esetben a reakciót a víz disszociációja dönti el, tehát gyakorlatilag a bal oldal irányába tolódik el. Aszerint, hogy melyik a gyenge összetevő, három lehetőséget különböztetünk meg:

a) Gyenge sav és erős bázis sójának a hidrolízise:



Mint látható, ebben az esetben az oldat *lúgos* kémhatású lesz, pl. a $NaOCOCH_3$ hidrolízise esetén.

b) Gyenge bázis és erős sav sójának a hidrolízise:



Az oldat tehát *savas* lesz, pl. az NH_4Cl hidrolízise esetén.

c) Gyenge sav és gyenge bázis sójának a hidrolízise:



Ez utóbbi esetben az oldat kémhatása attól függ, hogy melyik komponens az erősebb. Pl. az NH_4OCOCH_3 hidrolízise esetén kb. semleges.

A felsorolt egyensúlyok mennyiségileg a tömeghatás törvénye segítségével írhatók le. Az (a) egyensúlyra alkalmazott alakja a következő:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad \text{(VI.13)}$$

Ugyanabban az oldatban beáll a HA sav disszociációs egyensúlya is, amelyre hasonlóképpen érvényes:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

A két összefüggés szorzata éppen a víz ionszorzatával egyenlő:

$$K_h K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_v$$

Tehát
$$K_h = \frac{K_v}{K_a} \quad (\text{VI.14})$$

A (b) és (c) egyensúlyokra, teljesen hasonló módon, a következő összefüggéseket nyerjük:

$$K_h = \frac{K_v}{K_b}, \quad (\text{VI.15})$$

illetve
$$K_h = \frac{K_v}{K_a K_b} \quad (\text{VI.16})$$

Látható, hogy a hidrolízis annál nagyobb mértékű, minél gyengébb a sav vagy a bázis.

A hidrolízis állandójából kiszámítható a *hidrolízis foka* (β), vagyis az a szám, amely megmutatja, hogy a só hányad része hidrolizált. A disszociációfok bevezetésével teljesen hasonló módon levezethető ($[\text{BA}] = C$, $[\text{A}^-] = C(1-\beta)$, $[\text{HA}] = [\text{OH}^-] = \beta C$):

$$K_h = \frac{\beta^2 C}{1 - \beta} \quad (\text{VI.17})$$

Itt $C = [\text{BA}]$. Mivel általában $\beta \ll 1$, a hidrolízis fokára az alábbi egyenlőség írható fel:

$$\beta^2 = \frac{K_h}{C} = \frac{K_v}{K_a C}$$

és innen
$$\beta = \sqrt{\frac{K_v}{K_a C}} \quad (\text{VI.18})$$

Tehát, minél kisebb a sókoncentráció, annál nagyobb a hidrolízis-fok. Pl. a nátrium-acetátnak 1 M oldatban 0,0023 %-a, 10^{-2} M oldatban pedig 0,023 %-a hidrolizál.

2.4. Tompító (kiegyenlítő, vagy puffer-) oldatok

A gyakorlatban gyakran van szükség olyan oldatokra, amelyek pH-ját állandó értéken kell tartani. Ha ezt az értéket erős savnak, vagy lúgnak az oldathoz adásával valósítanók meg, a pH nem lenne állandó, mert már kis mennyiségű szennyeződés (pl. a levegő szénsavtartalma) módosítaná értékét. Pl. $\text{pH} = 10$ kémhatású oldatot lehetne 10^{-4} M NaOH (0,004 g/l) feloldásával is nyerni ($\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 10 = 4$), ezt viszont a levegőből már mg-nyi CO_2 is nagymértékben meghamisítaná.

A pH állandóságának biztosítására az ún. *tompító* vagy *pufferoldatok* szolgálnak, amelyek általában gyenge savból és ennek erős bázissal képezett sójából, vagy gyenge bázisból és ennek erős savval képezett sójából álló elektrolitrendszerek. Minden hidrolizáló só vizes oldata ugyanakkor pufferoldat is. Tekintsük pl. a HA gyenge savból és ennek BA sójából álló rendszert. A só teljes mértékben disszociál, tehát; $[\text{BA}]_0 = [\text{A}^-]$. A gyenge sav disszociációjára alkalmazzuk a tömeghatás törvényét:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

A sóból származó A^- ionok a sav disszociációs egyensúlyát nagymértékben visszaszorítják, s így a rendszerben beálló $[\text{A}^-]$ -koncentráció gyakorlatilag a sókoncentrációval lesz egyenlő, a $[\text{HA}]$ pedig a bemért savkoncentrációval vehető azonosnak. Tehát a pufferoldatban uralkodó $[\text{H}_3\text{O}^+]$ a következőképpen fejezhető ki:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{sav}]}{[\text{só}]} \quad (\text{VI.19})$$

A pH-definícióhoz hasonló módon bevezetjük a $-\lg K_a = \text{p}K_a$ jelölést, s a megfelelő értéket a *disszociációállandó kitevőjének* (*exponensének*) nevezzük. Ekkor, a (VI.19) egyenlet alapján, az oldat pH-ját az alábbi összefüggés segítségével számíthatjuk ki:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{[\text{sav}]}{[\text{só}]} \quad (\text{VI.20})$$

A pH tehát a K_a -tól és a sav, illetve a só bemért koncentrációinak az arányától függ. Pl. egy ecetsav-nátriumacetát-puffer esetén $K_a = 1,86 \cdot 10^{-5}$, azaz $\text{p}K_a = 4,73$. Ha $[\text{sav}] = [\text{só}] = C$, akkor $\text{pH} = \text{p}K_a = 4,73$. Ha egy ilyen pufferoldathoz annyi idegen erős savat adunk, hogy a $[\text{sav}] / [\text{só}]$ arány 2 legyen, azaz:

$$\frac{C + X}{C - X} = 2$$

(a bevitt X mól H_3O^+ vele egyenértéknyi A^- aniont HA gyenge savvá alakít), akkor $pH = 4,73 - \lg 2 = 4,73 - 0,30 = 4,43$. Mint látható, a változás nem nagy, annak ellenére, hogy $X = C/3$ M idegen erős savat adtunk az oldathoz. Összehasonlításképpen meg kell említenünk, hogy hasonló esetekben, de pufferoldat hiányában, több pH-egységnyi változás lépne fel. Pl. ha $C = 1$ M, azaz $X = 0,3$ M sósavat desztillált vízhez adtunk volna, annak pH-ja a kb. 7 értékről 0,5-re, vagyis 6,5 egységgel változott volna.

Hasonló megfontolások és összefüggések érvényesek a gyenge bázis és saját sójából készített puferoldatokra is. Ekkor (mivel $pH = 14 - - pOH$):

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{[\text{bázis}]}{[\text{só}]} \quad (\text{VI.21})$$

A *pufferoldatok kapacitása* az a mólban kifejezett sav- vagy lúgkoncentráció, amely egységnyi pH-változást okoz. A (VI.20) és (VI.21) összefüggésekből látható, hogy a hígítás nem okoz pH-változást. A pufferkapacitásnak mind a kémiai reakciók, mind pedig az élettani változások lefolyásában nagy jelentősége van.

2.5. Indikátorok

Indikátoroknak nevezzük az olyan vegyületeket, amelyek valamely komponensnek a reakcióelegyben való megjelenését (vagy eltűnését) általában színváltozással jelzik. Egyik csoportjuk a reakcióközeg savas vagy lúgos kémhatását, azaz pH-ját jelzi. A sav-bázis indikátorok működésének előfeltételei, hogy az indikátorként használt vegyület gyenge sav vagy gyenge bázis legyen, és hogy disszociálatlan molekulájának színe különbözzék a disszociáció során keletkező ionok egyikének (a savmaradéknak, illetve a bázis kationjának) színétől. Ha az indikátor gyenge sav (HI), akkor disszociációs egyensúlya a szokásos módon írható le:

$$K_{HI} = \frac{[H_3O^+][I^-]}{[HI]}, \quad (\text{VI.22})$$

$$\text{ahonnan} \quad pH = pK_{HI} - \lg \frac{[I^-]}{[HI]} \quad (\text{VI.23})$$

A $pK_{HI} = -\lg K_{HI}$ az ún. *indikátorexponens*. Mivel a pK_{HI} az indikátorra jellemző állandó, az $[I^-]/[HI]$ arányt, azaz az oldat színét a közeg pH-ja szabja meg. A színátcsapás, az aránynak megfelelően, nem ugrásszerűen, hanem – bár véges pH-intervallumban – folytonosan megy végbe. A disszociálatlan indikátor – általában szerves festék –, illetve a megfelelő ion színe általában akkor nem észlelhető, ha az egyik koncentrációja nem éri el a másik koncentrációjának a 10%-át. A színváltozás intervalluma tehát az a pH-tartomány, amelyben az egyik alak koncentrációja a másikhoz képest 10%-ról 90%-ra nő. Az indikátort annál érzékenyebbnek mondjuk, minél kisebb ez az intervallum pH-egységekben kifejezve (általában kb. 2 egység). Az intervallum helyzetére nézve a pK_{HI} számértéke az irányadó; ez az *átcsapási tartomány* közepe. Pl. a növekvő pH-értékek irányában, a metilnarancs és a metilvörös vörösből sárgába csap át (ΔpH : 1,2 – 2,8, illetve 3,1 – 4,4), a lakmusz vörösből kékbe (ΔpH : 6,0 – 8,0), a fenoltalein színtelenből vörösbe vált át (ΔpH : 8,3 – 10,0).

3. Heterogén egyensúlyok

Heterogén egyensúly esetén a rendszer komponensei különböző, egymással érintkező fázisokban találhatók. Pl. a $CaCO_3$ *termikus disszociációja*:



Az egyensúlyi gázfázisra alkalmazzuk a tömeghatás törvényét:

$$K_1 = \frac{[CaO_{(g)}][CO_{2(g)}]}{[CaCO_{3(g)}]} \quad (VI.24)$$

Itt a $[CaO_{(g)}]$ és $[CaCO_{3(g)}]$ a két komponens egyensúlyi gázkoncentrációja, amelyek a megfelelő szublimációs nyomásokban jutnak kifejezésre. Mivel saját szilárd fázisukkal egyensúlyban vannak, értékük állandó, amíg a hőmérséklet is állandó:

$$K_1 = \frac{K_2[CO_{2(g)}]}{K_3},$$

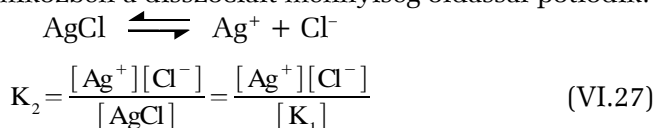
ahonnan

$$\frac{K_1 K_3}{K_2} = K_p = [CO_{2(g)}] \approx p_{CO_2} \quad (VI.25)$$

Mivel a szén-dioxidgáz koncentrációja annak nyomásával arányos, következik, hogy a nyomás is állandó (*disszociációs nyomás* vagy *bomlási nyomás*) és értéke független a fázisok mennyiségétől:

$$K_p = p_{CO_2} \quad (VI.26)$$

A heterogén egyensúlyi rendszerek fontos csoportja az, amelyben valamely elektrolit saját telített oldatával tart egyensúlyt. Pl. AgCl és víz keverékéből kialakuló heterogén rendszer. Az AgCl-ből annyi oldódik, amennyi a telítési koncentrációt létrehozza: $[AgCl] = K_1$ (állandó). Az oldott AgCl disszociál, miközben a disszociált mennyiség oldással pótlódik:



Tehát $K_1 K_2 = K_c = [Ag^+][Cl^-] = L_{AgCl}$,
azaz, az elektrolit szilárd fázisával érintkező oldatban az ionok koncentrációinak a tömeghatás törvénye értelmében megfelelő hatványon vett szorzata, állandó hőfokon, állandó érték. Ezt az értéket *oldhatósági szorzatnak* (L) nevezzük. A fenti típusú vegyületek esetén mértékegysége $<L>: M^2$.

Általában: $L = [B]^m[A]^n \quad (VI.29)$

Mértékegysége: $<L>: M^{m+n}$.

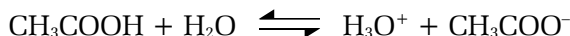
Közös ionot tartalmazó elektrolit hozzáadása *csökkenti* az oldhatóságot. Pl. NaCl-et adva az AgCl vizes szuszpenziójához, nő a Cl^- -ionok koncentrációja, mivel azonban az $[Ag^+][Cl^-]$ szorzatnak állandónak kell maradnia, az Ag^+ -ionok a megfelelő arányban kicsapódnak.

4. A kémiai reakciók és reakcióképesség elméletének fejlődése

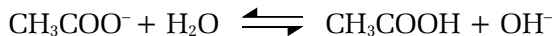
4.1. A savak és bázisok elméletei

A savak és bázisok Arrhenius (1888) általi besorolása, amely szerint a *savak* oldataikban hidrogénionokat, a *bázisok* pedig hidroxidionokat adnak le, egyrészt nem elég általános, másrészt nem képes a különböző kísérleti tényeket megmagyarázni. Az Arrhenius-féle elmélet rendszerező elvként sem kielégítő, mert elködösíti, ahelyett, hogy kidomborítaná

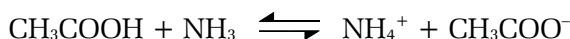
a különböző folyamatok elvi hasonlóságát. Pl. az *Arrhenius-féle disszociációs elmélet* szerint a



folyamat egy *sav disszociációja*, a

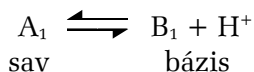


reakció egy *só hidrolízise*, a

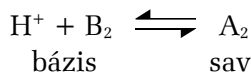


folyamat pedig *semlegesítés*. Valójában pedig nincs lényeges különbség a felsorolt három folyamat között, mert mindegyik lényege az, hogy proton megy át az egyik molekulából a másikba. Vizes oldatban a proton, természetesen, azonnal hidróniumionná (H_3O^+) alakul.

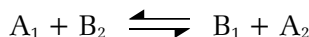
Brönsted (1923) a savak és bázisok ún. *protolitikus elmélete* alapjául a protonnal szemben tanúsított viselkedést választotta. Ennek értelmében, *savak* azok az anyagok, amelyek molekulája protont ad le (a felsorolt reakciókban pl. a CH_3COOH , a H_2O , a H_3O^+ , az NH_4^+), *bázisok* pedig azok az anyagok, amelyek molekulája protont képes felvenni (az említett folyamatokban pl. a CH_3COO^- , az OH^- , az NH_3 , a H_2O). A megfelelő protolitikus reakció:



Az A_1 savat és B_1 bázist *korrespondeáló (egyszerű) sav-bázis párnak* nevezzük. Ez az egyenlet nem fejezi ki azonban a valódi folyamatot, ugyanis ez a reakció csak akkor megy végbe, ha olyan anyag van jelen, amely a protonnal azonnal egyesül (azaz egy másik bázis):

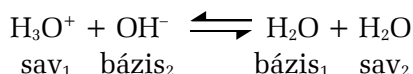


A tényleges, bruttó folyamat a két részfolyamat összege:

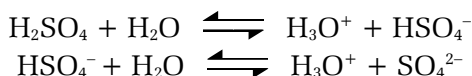


Itt két korrespondeáló sav-bázis pár vesz részt, tehát *kettős sav-bázis rendszerről* van szó.

A víz, a protolitikus elmélet értelmében, sav is és bázis is (amfoter). Ez látható az erős savak és bázisok semlegesítési egyenletéből is:

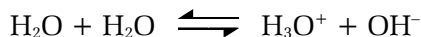


Az eddigiekből az is következik, hogy a savas, illetve bázisos jelleg a reakciótól is függ. Pl. a



folyamatokban a HSO_4^- -ion egy időben bázis is (az első reakció szerint) és sav is (a második reakció szerint).

A protolitikus folyamatok túlnyomó részében az egyik sav-bázis pár maga az oldószer. Ezért a vegyületek savas és bázikus jellegének az erőssége nagymértékben függ az oldószertől. Minél kifejezettebb az oldószermolekula protonaffinitása, annál erősebben nyilvánul meg az oldott anyag savas jellege, és fordítva, kis protonaffinitású oldószer esetén a bázikus jelleg jut előtérbe. Az egyes oldószerek amfoter jellege azt tükrözi, hogy molekuláik egyaránt képesek felvenni és leadni protont („öndisszociáció”, *autoprotolitikus folyamat*). Pl.:



A protolitikus elmélet sem általános, mert vannak savas, illetve bázikus sajátosságú vegyületek, amelyekben protonleadás, illetve -felvétel nem történhet. Pl. az ecetsavanhidrid teljesen tisztán is ionokra bomlik:



A hasonló folyamatok magyarázatára *Uszanovics* általában *savaknak* tekinti azokat a vegyületeket, amelyek kationt képesek átadni (illetve aniont felvenni), *bázisoknak* viszont azokat, amelyek kationt vesznek fel (illetve aniont adnak le).

Lewis sav-bázis elmélete szerint *bázisok* azok az anyagok, amelyeknek szabad elektrópárjuk van (H_2O , OH^- , NH_3), a *savak* viszont

elektronpárt vehetnek fel, illetve elektronpárhiányuk van (H^+ , H_2O , NH_4^+ , továbbá az $AlCl_3$, BF_3 stb.). Látható, hogy mind a Brönsted-, mind a Lewis-féle elmélet speciális esetként tartalmazza a vizes oldatokra érvényes Arrhenius-féle sav-bázis elméletet.

A savak és bázisok Lewis-féle definíciója egyértelműen elhatárolja a sav-bázis reakciókat a redoxifolyamatoktól. A *sav-bázis reakciók* esetén az *elektronpárok* donálása nem jelenti egyúttal azok vándorlását is, hanem csak koordinatív kötés létrehozását. Ezzel szemben a *redoxifolyamatokban* az egyes elektronok (és még a Tl^{3+}/Tl^+ rendszerben sem elektronpárok) térbeli (jól elkülöníthető anyagok közötti) vándorlása zajlik le. Pl. a $Na + Cl = NaCl$ folyamat nem sav-bázis reakció. A sav-bázis reakciókat sohasem kíséri az oxidációfok megváltozása, míg a redoxifolyamatoknak éppen ez a lényege.

4.2. A Lewis-féle sav-bázis reakciók Pearson-féle értelmezése

Már Berzelius kimutatta, hogy egyes fémek (Ca, Mg, Al) érceikben oxidként vagy karbonát alakban fordulnak elő, míg mások (Cu, Hg, Pb) inkább szulfidokat képeznek. Sidgwick rámutatott, hogy a fémhalogénidek stabilitási sorrendje rendszerint $MeF_n > MeCl_n > MeBr_n > MeI_n$, sok esetben azonban a sorrend fordított. A vegyületek rendszerezésében és reakciókészségük megítélésében új gondolatot vetett fel 1963-ban Pearson, amikor a reagáló partnereket két különböző, egymástól eltérő sajátosságú csoportra osztotta, és ezzel a XIX. század dualisztikus szemléletét modern formában fogalmazta újra.

4.2.1. A savak és bázisok csoportosítása Pearson szerint

Pearson a Lewis-bázisokat és -savakat két-két alapvető csoportra osztotta:

a) „*Soft-bázisok*” (lágy, laza szerkezetű bázisok): olyan donor atomot tartalmazó anionok vagy semleges molekulák (ligandumok, illetve nukleofil reakciótársak), amelyek vegyértékelektronjai könnyen polarizálhatók (deformálhatók), elektronegativitásuk kicsi, könnyen oxidálhatók, és alacsony energianívójú, betöltetlen elektron-orbitálokkal rendelkeznek.

b) „*Hard-bázisok*” (kemény, merev szerkezetű bázisok): kevésbé polarizálható Lewis-bázisok, elektronegativitásuk nagy, nehezen oxidálhatók, és magas energianívójú elektron-orbitálokkal rendelkeznek.

c) „*Hard-savak*”: kis méretű, nagy pozitív töltésű, illetve elektronhiányos ionok vagy molekulák. Nincs könnyen gerjeszthető külső elektronjuk.

d) „*Soft-savak*”: akceptor atomjuk nagyméretű, pozitív töltésük kicsi, könnyen gerjeszthető külső elektronjaik vannak.

A négy csoport főbb képviselőit a 5. táblázat tartalmazza.

5. táblázat. *A savak és bázisok felosztása Pearson szerint*

Savak		
„Hard”	„Soft”	Határesetek
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+}	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}
Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+}		
Al^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+}	Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+}	Sb^{3+} , Bi^{3+}
Si^{4+} , Ti^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Ce^{3+}	Tl^{3+} , Pt^{4+} , Te^{4+}	
UO^{2+} , BF_3 , $AlCl_3$, AlH_3 , SO_3 , $ROSO_2$	BH_3 , RS^+ I^+ , Br^+ , HO^+ , RO^+ , I_2 , Br_2 , ICN	SO_2 , NO^+ , R_3C^+ , $C_6H_5^+$
I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} , Cr^{6+} , RCO^+ , CO_2 , NC^+ HX (hidrogénhíd)	$C_6H_3(NO_2)_3$, kinon O , Cl , Br , I , N , Me	
Bázisok		
H_2O , OH^- , F^- , CH_3^- , COO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- , ROH , RO^- , R_2O , NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- $S_2O_3^{2-}$, CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N N_3^- , NO_2^- , SO_3^{2-}

Látható tehát, hogy a N, O vagy F donoratomú ligandumok „hard” bázisok, míg a periódusos rendszerben alattuk elhelyezkedő atomokat donorként tartalmazó ligandumok „soft” bázisok.

A Pearson-féle felosztás alapvető szabálya: a kemény („hard”) savak a kemény („hard”) bázisokkal, míg a lágy („soft”) savak a lágy („soft”) bázisokkal képeznek nagyobb stabilitású komplexeket, vagy reagálnak nagyobb sebességgel.

A Pearson-féle felfogás összhangban van az ún. *Grimm-féle hidrideltolódási szabállyal*, amely a vegyületek reakcióképességét a bennük lévő gyökök helyettesíthetősége alapján értékeli. *Egymással könnyen helyettesíthetők* a hasonló jellegű gyökök, nevezetesen: a p-mező elemei hidrogénfelvétellel olyan gyökökbe, illetve pszeudoatomokba vagy ionokba mennek át, amelyek tulajdonságai olyan atomokéval, gyökökével és ionokéval egyezik meg, amelyek annyi hellyel vannak a periódusos rendszerben jobbra, ahány hidrogént az illető atom felvett. Így az F atom az OH gyökkel, az F⁻-ion a hidroxidionnal hasonlítható össze. De ugyanilyen jellegű gyökök, illetve ionok képezhetők a nitrogénből két hidrogén (NH₂), a szénből három hidrogén felvételével (CH₃) (6. táblázat). Ezek a gyökök és ionok egymással helyettesíthetők. Amikor a savak hidroxiljait halogénatomokra cseréljük ki (savhaloid képződése), a folyamat sok esetben megfordítható (vízzel az eredeti sav képződik vissza), ami éppen a gyökök jellemének és kötéseerősségének a kb. egyenlőségével magyarázható.

6. táblázat. A Grimm-féle hidrideltolódás

B	C	N	O	F	Ne	Na ⁺
	BH	CH	NH	OH	FH	(NeH)
		BH ₂	CH ₂	NH ₂	OH ₂	FH ₂ ⁺
			BH ₃	CH ₃	NH ₃	OH ₃ ⁺
				BH ₄	CH ₄	NH ₄ ⁺

4.2.2. A kémiai reakciók értelmezése Pearson elmélete alapján

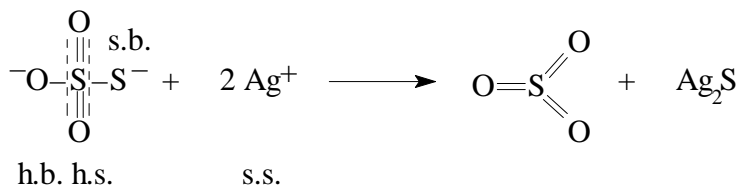
A nagy pozitív töltésű, kis ionrádiuszú, kevésbé polarizálható, tehát „hard” fémionok a „hard” ligandumokkal képeznek nagyobb stabilitású *komplexe*ket, míg az alacsony oxidációs állapotú, nagy ionrádiuszú, könnyen polarizálható, tehát „soft” fémionok a „soft” ligandumokkal reagálnak könnyebben. Ezért képez az Al(III) inkább oxidot, a réz(I) pedig

szulfidot; ezért nagyobb az $[\text{AlF}_6]^{3-}$ stabilitása, mint az $[\text{AlI}_6]^{3-}$ komplexé, míg a Cu(I) esetén a fordított sorrend érvényes. Az $[\text{AgI}_2]^-$ is ezért stabilabb, mint az $[\text{AgF}_2]^-$, mert mind az Ag^+ , mind a I^- „soft” jellegű, míg a F^- „hard”. Ugyanígy magyarázható a I_3^- komplexion nagy stabilitása.

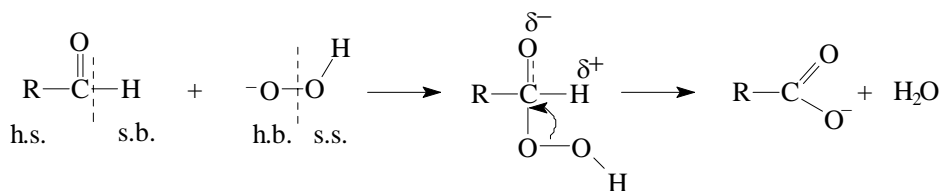
Az *oldószer*ek is csoportosíthatók a Pearson-féle felfogás szerint: „hard” típusú vegyületek „hard” jellegű oldószerekben, míg a „soft” vegyületek „soft” oldószerekben oldódnak jobban. Pl. a víz, akár Lewis-bázisként, akár Lewis-savként reagál, mindkét esetben „hard” oldószer. Ez az oka annak, hogy a kis ionrádiuszú és nagy töltésű kationokat erősen, míg a „soft” kationokat általában sokkal kevésbé szolvatálja. A tipikusan „soft” jellegű Pd(II) pl. csak komplexképzők segítségével tehető vízzel oldékonyvá. A hidrogénhidat nem tartalmazó nagy molekulájú oldószer már lazább jellegűek. Pl. a benzol tipikusan „soft” oldószer. Az ugyancsak „soft” jellegű I_2 molekula jobban oldódik benne, mint a „hard” vízben.

Egyes fémek vizes oldatban mért *elektrodpotenciáljainak* a sorrendje is értelmezhető Pearson szerint. Azok a fémek, amelyek ionjait „hard” jellegük miatt az ugyancsak „hard” víz erősen szolvatálja, nagy elektrodpotenciállal jellemezhetők (egyes esetekben vízzel hevesen reagálnak); ezzel szemben a „soft” fémionokat szolgáltató fémek elektrodpotenciálja kicsi (pl. Na^+/Na $\varepsilon^0 = -2,71$ V és Ag^+/Ag $\varepsilon^0 = +0,80$ V).

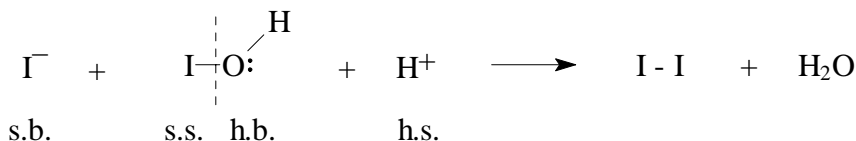
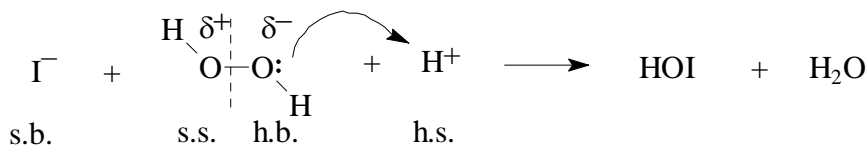
Ha valamely vegyületben „soft-hard” *diszimetria* van, akkor reakciópartnerei – jellegüknek megfelelően –, „soft”, illetve a „hard” reakciócentrumot támadják és stabilabb „soft-soft”, illetve „hard-hard” összetételű termékeket hoznak létre. Pl. a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ion bomlása Ag^+ -, illetve Hg^{2+} -ionok jelenlétében:



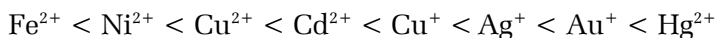
Hasonló módon értelmezhető az aldehidek oxidációja hidrogénperoxiddal lúgos közegben (rövidítések: s. = soft, h. = hard, b. = bázis, s. = sav):



vagy a hidrogén-peroxid I⁻ ionokkal katalizált bomlása:



Klopmannak aránylag egyszerű kvantumkémiai számításokkal sikerült meghatározni a különböző Lewis-savak és -bázisok „soft”, illetve „hard” jellegét. Szerinte a kationok (Lewis-savak) „soft” jellege a következő sorrendben nő:



Néhány ligandum (Lewis-bázis) „soft” jellegének növekvő sorrendje a következő:



Az elméleti és az empirikus szabályok értékes útbaigazítást adnak a vegyületek rendszerezésében és reakcióképességük megítélésében.

VII. AZ ELEMÉK ÉS VEGYÜLETEK LEÍRÁSA A SZERKEZET FÜGGVÉNYÉBEN

1. Alapelvek

Az utóbbi évtizedekben a szerves kémiaiában bekövetkezett fejlődés lehetővé tette, hogy az egymástól független adatok között általános összefüggéseket állapítsanak meg. Az ismeretanyagot tehát általános törvényszerűségek teszik áttekinthetővé és logikussá. A fordulópontot a kvantumkémia kialakulása jelentette. Az elektronok kötésiállapota, száma határozza meg az elemek tulajdonságait és a belőlük felépülő vegyületek sajátosságait is. Jelentős tényezők a tulajdonságok kialakításában az iontérerősségek (ionpotenciálok), az elektronegativitások, az atomok és ionok méretei, az elektronburok polarizálhatósága. Ezek mind az elektronszerkezet függvényei és ennek megfelelően periodicitás jellemzi őket. Új és nagy jelentőséget kaptak a kísérletileg meghatározott termokémiai adatok is, mert belőlük az atomok közötti erők nagyságára, a kötéserősségekre, illetve a reakcióképességekre lehetett következtetni. Az egyes atomok elektronburokai (a nemesszámok kivételével) nem a legstabilisabb képződmények. A szerves kémia egyik legfontosabb mondanivalója éppen az, hogy az egyes elemek atomjai milyen módon stabilizálódnak azonos vagy különböző atomok találkozásakor. Az ilyen jellegű következtetések levonásakor nagy segítségünkre van a Lewis-féle sav-bázis-elmélet Pearson-féle „soft-hard” értelmezése.

Az előbbiekből következik, hogy a szerves kémia ismeretanyagát és következtetéseit a periódusos rendszer alapján kell tárgyalnunk, hiszen ez az elektronburok szerkezeti periodicitását és – következtetésképpen – a tulajdonságok periodicitását tükrözi. Azonos elektronszerkezeti elrendeződések azonos tulajdonságokat hordoznak, amelyeket csak másodlagos tényezők, mint pl. az atomok méretei – ami ebben az esetben a vegyértékhéj sorszámaival (a periódussal) adható meg – változtatnak meg, ismert szabályszerűségek szerint. Éppen ezért, a modern szerves kémiaiában nem szükséges minden elem és vegyület esetében külön-külön leírni a fizikai és a kémiai sajátosságokat, az előállítási módokat stb., mert ezek alkalmasan kiválasztott nagyobb csoportok esetében egy-egy esetben összefoglalhatók, figyelembe véve az előbb említett másodlagos

módosulásokat. Ilyen összefüggések birtokában a szervetlen kémia tanulása, az anyagismeret emlékezetbe vésése lényegesen egyszerűbb és könnyebb. A nagyobb egységek esetén a változások párhuzamosak és egyirányúak. Az elmondottak alapján történt meg az *elemek csoportosítása* (l. I.1.2.1. fejezet).

Természetesen, a csoportok között nincs éles határ.

A *vegyületek* osztályozásához olyan rendszerező elvet keresünk, amely ugyancsak kidomborítja a tulajdonságok periodicitását, azaz a periódusos rendszerre alapoz. Ez a cél a vegyületeknek a *ligandum* szerinti osztályozásával érhető el. Az azonos ligandumokat tartalmazó különböző vegyületek szerkezeti felépítését, továbbá fizikai és kémiai tulajdonságait összehasonlítva azt tapasztaljuk, hogy ezek a sajátosságok elsősorban a *központi atom* elektronhéj-szerkezetének függvényei, azaz ugyanolyan periodicitást mutatnak, mint maguk az elemek. Az osztályozás alapját képező, leggyakrabban előforduló ligandumok szerint, elemcsoportokként a következő vegyületeket tárgyaljuk: hidridek, halogenidek, oxidok, szulfidok, nitrdek, foszfidok, karbidok, szilicidek, boridok, cianidok, cianátok, rodanidok, fémkarbonilok. Ezeket a csoportokat a III. 4. fejezetben röviden áttekintettük.

Külön alfejezetekben foglaljuk össze a több elem- és vegyületcsoportra jellemző közös tulajdonságokat, mint pl. általános előállításmódjukat (pl. fémkohászat), általános fizikai és kémiai viselkedésüket, köztük az intermetallikus vegyületképzést, az ötvözetek általános jellemvonásait, a korróziót, a folyadékkristályok sajátosságait.

Ugyancsak összefoglalóan tárgyaljuk elsősorban az elemek felhasználási lehetőségeit.

2. Általános előállítási módszerek

Az elemek és vegyületek előállításakor gyakran van szükség arra, hogy a kiindulási anyagot egyéb kísérőktől elválasszuk. Ez lehetséges *fizikai* és *kémiai* módszerekkel.

A fizikai *elválasztási módszerek* közül a *laboratóriumban* is gyakran használják az *oldószeres* kivonást. Ezzel a művelettel vagy a kívánt anyagot vonjuk ki a kísérők mellől, vagy a feldolgozásra váró anyag mellől távolítjuk el a nemkívánatos kísérőket, szennyeződések. Az oldószeres kivonáshoz úgy kell megválasztani az egymással nem elegyedő folyadékokat, hogy az egyikben sokkal nagyobb legyen a kivonandó

anyag oldhatósága, mint a másokban, azaz nagy legyen a megoszlási hányados. Azt a tényt pl., hogy a jód 84-szer jobban oldódik a szén-tetrakloridban, mint a vízben, jól fel lehet használni a jód kivonására egyéb alkotórészek mellől. Másrészt, ugyanez a módszer használható akkor is, ha az anyagból jódszennyeződésekkel kell eltávolítani.

Egymással nem elegyedő oldószereknek tekinthetők egyes megolvadt fémek is. Például: az ezüstöt csak kis mennyiségben tartalmazó megolvasztott ólomhoz kevés cinket adva az ezüst a viszonylag kis térfogatú cinkben halmozódik fel. A cink és az ezüst végül desztillációval különíthető el egymástól (Parkes-eljárás). Itt cink- és az ólomolvadék a nem elegyedő oldószerek szerepét töltötte be.

A szennyező anyagok eltávolítására, illetve egyes anyagok dúsítására gyakran használhatók *ioncserélő gyanták* is. Pl. a kémiai szempontból nagymértékben hasonló lantanoidok és aktinoidok szétválasztása az utóbbi időkben ioncserélő gyantákon komplex alakban, pontosan beállított pH-jú pufferoldatokból történik.

Kiterjedten használják az *átkristályosítás* és *szublimálás* műveleteit is. Így tisztíthatók, illetve elválaszthatók egymástól egyes elemek (pl. a jód), vagy az ezek előállításához szükséges vegyületek.

Technológiai méretekben használt elválasztási módszer a *flotálás*. Ezt különösen ércek előkészítésére használják, a meddő kőzet eltávolítására (kohászat). A flotációs eljárás alapja az, hogy a különböző ásványok vízzel és egyes szerves (habképző) adalékanyagokkal különbözőképpen nedvesednek, és a kevésbé nedvesedő ércek a habban gyűlnek össze.

Egyes, technikailag igen fontos vasércek mágnesesek, illetve mágnesezhetők. A *mágneses szétválasztás* abban áll, hogy a megőrölt érczúsalékat olyan szállítószalagra vezetik, amelynek a vége mágneses hengeren fordul meg. A nem mágnesezhető ásványi részek a centrifugális erő hatására kidobódnak, míg a mágnesezhető összetevők a szalagon megtapadnak és onnan összegyűjthetők.

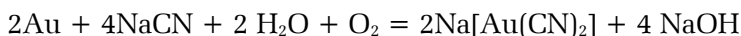
Az elválasztási műveletek után kerül sor általában az *elemek előállítására*.

A nemesgázok, valamint az oxigén, nitrogén, szén, kén, arany és platina *színállapotban* és olyan mennyiségben fordulnak elő a természetben, hogy előállításuk csak a kísérő anyagoktól való elválasztás fizikai műveletét jelenti. A levegő két fő alkotórészét, a *nitrogént* és az *oxigént*, s hasonlóképpen a *nemesgázokat frakcionált desztillációval*, illetve *kondenzálással* különítik el egymástól. Az eljárás *szelektív adszorpcióval* még hatékonyabbá tehető.

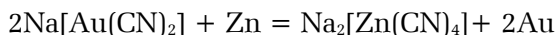
A kibányászott *ként megolvasztással*, illetve *desztillálással* választják el a földes kísérőktől. Egyes helyeken túlhevített vízgőzzel olvasztják meg a mélyben lévő termésként, és a folyékonyként vízgőz nyomása emeli a felszínre (*Frash-eljárás*).

A szén gyémánt- és grafitmódosulata is előfordul a természetben. A *grafitot* azonban nagyiparilag is előállítják úgy, hogy a kokszept homokkal keverve 2500 °C-nál *magasabb hőmérsékletre* hevítik. Ha a grafitból *gyémántot* akarnak kapni, *magas hőmérséklet* és igen *nagy nyomás* is szükséges.

Az *aranyat* a kísérő kőzetektől *fajsúly* szerinti elválasztással, esetleg *flotálással* különítik el. A dúsított üledékből az aranyat higannyal vagy cianiddal oldják ki:



Az amalgámból *desztillálással*, a cianidlúgból pedig fémcinkkel vagy *elektrolízissel* választható ki az arany:

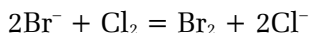


A *platina* és a többi *platinafém* színállapotban fémrögök alakjában fordul elő a természetben, és *mechanikai szétválasztással* különíthető el a kísérő kőzetektől.

Az elemek túlnyomó többsége a természetben nem színállapotban, hanem *vegyületek alakjában* található. Az elemi állapothoz képest egyesek (pl. a fémek) ekkor *oxidált* (pozitív töltésű), mások (pl. a halogének) pedig *redukált* (negatív töltésű) alakban vannak jelen. Az elemi állapotba ezért *redukcióval*, illetve *oxidációval* vihetők vissza. Gyakran használt *redukálószer*ek magasabb hőmérsékleten a szén, a vas, az alumínium, a hidrogén, közönséges hőmérsékleten a nátrium is. A redukciót jelentő elektront szolgáltathatja az elektrolízis során a katód is. *Oxidálószerként* a magasabb oxidációs állapotú fémeket tartalmazó vegyületek (PbO_2 , MnO_2 , CrO_3), egyes oxosavak és ezek sói (HNO_3 , KMnO_4 , KClO_3), továbbá a szabad halogénelemek, valamint az elektrolízis során az anód szolgálhat.

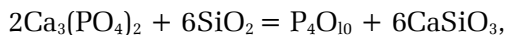
A *halogének* a leggyakoribb megjelenési alakjukból, a haloidokból oxidációval (elektronelvonással) állíthatók elő. Ezt a *klór*, a *bróm* és a *jód* esetében megfelelő oxidálószerekkel (MnO_2 , KMnO_4 , PbO_2) vizes közegben is végre lehet hajtani. Ugyanilyen körülmények között a po-

zítívabb standard potenciálú halogén a nála negatívabb potenciálú halogén/haloid rendszerre is oxidálólág hat. Pl.:



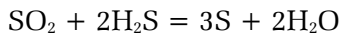
A *fluoridion* estében azonban csak a vízmentes sóolvadék (KF, KHF₂) elektrolízise vezet célhoz. A katód- és anódteret itt gondosan el kell különíteni egymástól, mert különben a hidrogéngáz, illetve a fluor-gáz robbanásszerűen egyesülne egymással. A klórt az iparban a NaCl vi-zes oldatának az elektrolízisével állítják elő. A katód- és az anódteret itt is el kell választani egymástól, hogy a fejlődő klór az egyidejűleg képződő NaOH-dal ne reagálhasson.

A *nem elektrolízises redukcióval* előállítható elemek kiindulási ve-gyületeit rendszerint célszerű előzetesen oxiddá alakítani. Ez az elő-készítés többféle módon történhet. A *szulfidokat* levegőn való hevítéssel (pörköléssel), a *karbonátokat* egyszerű hevítéssel alakítják oxiddá. Egyes sókat a kérdéses savanhidridnél kevésbé illékony savanhidriddel hevíté-nek. Pl. a kalcium-foszfátot szilícium-dioxiddal hevítve előbb foszfor-pentoxidot kapnak:



amelyet azután szénnel redukálnak.

A legtöbb elem oxidjai általában *szénnel* redukálhatók. Nincs szük-ség ilyen redukcióra az *ezüst*, az *arany* és a *higany* esetében, mivel ezek oxidjai könnyen elbomlanak. A *berillium*, a *magnézium* és az *alumíni-um* olvadék-, a *réz*, az *ezüst*, az *arany*, a *cink*, a *kádmium*, az *ón* vi-zes oldat elektrolízisével állítható elő. A *bórt* és a *szilíciumot* *termít-eljárás-sal* (*alumíniummal* vagy *magnéziummal* redukálva) kapják. Egyes oxidok (Ge) *hidrogénnel*, mások *vassal* (Sb) is redukálhatók. Különleges reduk-ciós folyamat a *kén* előállításával, illetve természetes keletkezésével kap-csolatban a következő:



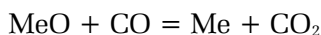
A *fémek* előállításakor a redukáló anyag megválasztása az előállítan-dó fém elektropozitivitásától, valamint a *szénhez*, illetve a *nitrogénhez* való affinitásától függ.

A legpozitívabb és karbid- vagy nitridképződésre hajlamos fémeket *oxidjaik olvadék-elektrolízisével* állítják elő. Ilyen fémek a *Li, Na, K, Mg, Ca, Sc, Y*. Rendszerint a fémek *vízmentes kloridjának olvadékát elektro-lizálják*. Gyakran használnak folyósodást elősegítő anyagokat is, pl. CaF_2 -t az Al_2O_3 kriolitos olvadékának az elektrolízisekor. Az *alkálifémek* esetében célszerű a *hidroxidok olvadékelektrolízise* is. Ezek *sóinak vizes oldata* is elektrolizálható *higanyelektróddal* (*Na, Ba*). Az amalgámból le-desztillálva a higanyt, a fém visszamarad.

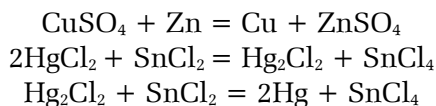
A nagy képződéshőjű oxidok (*Ti, V, Cr, Mo, Si, W*) *termit-eljárással* redukálhatók úgy, hogy Al-porral összekeverik őket, majd a keveréket meggyújtják. Mivel az Al_2O_3 képződéshője nagyobb, mint az említett oxidoké, a kívánt reakció végbemegy.

Különleges esetekben, mint pl. az *U* és a *Ti* előállításakor a *fémnátri-um* vagy a *magnézium*, a *Nb, Ta* és *W* oxidjainak redukációjakor pedig a magas hőmérsékletű H_2 is lehet redukálószer.

A többi átmeneti fém (*Fe, Co, Ni*), valamint a másodfajú fémek közül a *Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi* *szén*nel, illetve *szén-monoxiddal* redukálhatók. A főfolyamat ezek esetében:



Ezek a fémek egyébként vizes oldatokból is kiválaszthatók *elektrolízissel*, de ezt az eljárást rendszerint csak a már kohósított fém *tisztítására, raffinálására* használják. Vizes oldatból a fémek a *szokványos redukálószerekkel* is előállíthatók, pl. *aktívabb fémmel* (cementálás), *hidrazinnal, foszforral, ón(II)-kloriddal* stb.:



A karbid- és nitridképződésre hajlamos fémek (*Ti, V, Cr, Mo, W, Mn*) *szenes redukációjakor* gyakran a *vas ötvözteit* állítják elő, amelyek azután az *acélok* nemesítéséhez is jól használhatók.

Elemek előállíthatók bizonyos esetekben *bomlási reakciók* révén is. Így pl. a KClO_3 , BaO_2 , KMnO_4 , H_2O_2 hevítésekor *oxigén* fejlődik. A $\text{NH}_4\text{-NO}_2$ hőbontásával *nitrogén* szabadul fel, az arzenopiritből (FeAsS) *ar-zént* kapunk. Az AsH_3 , SbH_3 már enyhe melegítésre elbomlik, csakúgy, mint a nemesfémek oxidjai (Ag_2O , Au_2O_3). A termikus bomlás

gyakran olyan alacsony hőmérsékleten megy végbe, hogy a szabaddá vált fém meg sem olvad, hanem por vagy szivacs alakjában marad vissza. Ez az eset fordul elő pl. az $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ vagy a fémkarbonilok ($\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$) elbontásakor is. A különleges technikát jelentő *van Arkel-de Boer-eljárás* az átmeneti fémek jodidjainak hőbontásán alapul. A Ti, Zr, Hf, Th, W stb. jodidjai izzó Pt- vagy Ta-szálon (kb. 1000 °C-on) bomlanak el, és a fém egykristály alakban válik ki. A felszabadult jódnak újabb fémmennyiséggel reagálva (500–600 °C-on) járul hozzá a kristályos fém tömegének növekedéséhez.

A fémek ipari előállítását (fémkohászat) összefoglalóan – a mondotak értelmében – *pirometallurgiára* (száraz úton), *hidrometallurgiára* (nedves úton) és *elektrometallurgiára* (elektrolízissel illetve, a áram hőhatása alapján) oszthatjuk fel.

A fémek tisztaságát gyakran az alapfém százalékos mennyiségével adják meg, pl. 99,9%-os („háromkilences”), vagy 99,999%-os („ötkilences”) alumínium.

3. Az elemek és vegyületek általános tulajdonságai

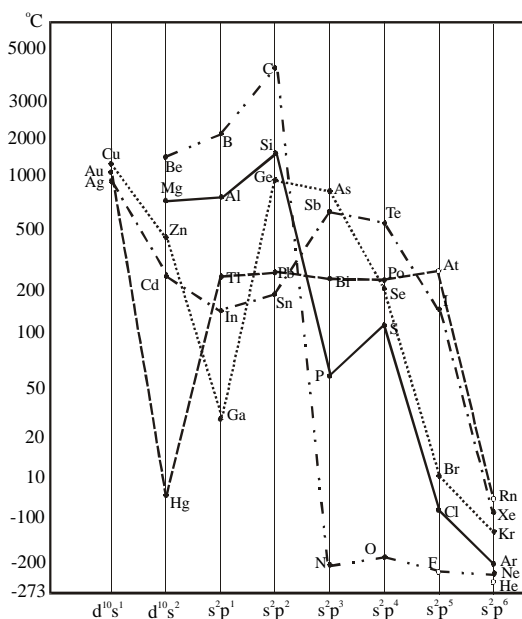
Az elemek tulajdonságainak az áttekintésekor figyelembe kell venni, hogy a periódusos rendszerben a csoportok (s-, p-, d-, f-mező) határainál a tulajdonságok hirtelen változnak, a szabályszerűségek érvényessége tehát hirtelen megszakad. Éppen ezért célszerű az elemi tulajdonságokat egy-egy csoportra vonatkozóan összefoglalni. Vizsgálhatók a periódusos rendszerben a tulajdonságok *vízszintesen*, tehát egy-egy *periódus* mentén, vagy *függőlegesen*, tehát egy-egy *oszlopban*.

3.1. Az elemek és vegyületek általános fizikai tulajdonságai

Az elemek fizikai tulajdonságait atomjaik, molekuláik, illetve halmazuk szerkezete határozza meg. Az *olvadáspont* és a *forráspont* egy *periódusban* egy vagy két *maximumon* át lefutó görbe szerint változik, míg *függőleges* irányban – kivéve az említett határok (lépcsők) mentén – a változás *monoton*. Szabályként kimondható, hogy az *s-mező elemeinek* (az alkáli- és az alkáliföldfémek) olvadáspontja és forráspontja felülről lefele csökken. A réz-csoport oszlopa kivétel, mert az arany magasabb hőmérsékleten olvad, mint az ezüst. A *d-mező elemeinek* az olvadáspontja felülről lefele minden esetben emelkedik. Ugyanez a meg-

állapítás érvényes a *p*-mező *elemeire* is addig, amíg az oszlopot lépcső nem keresztezi (49. és 50. ábra).

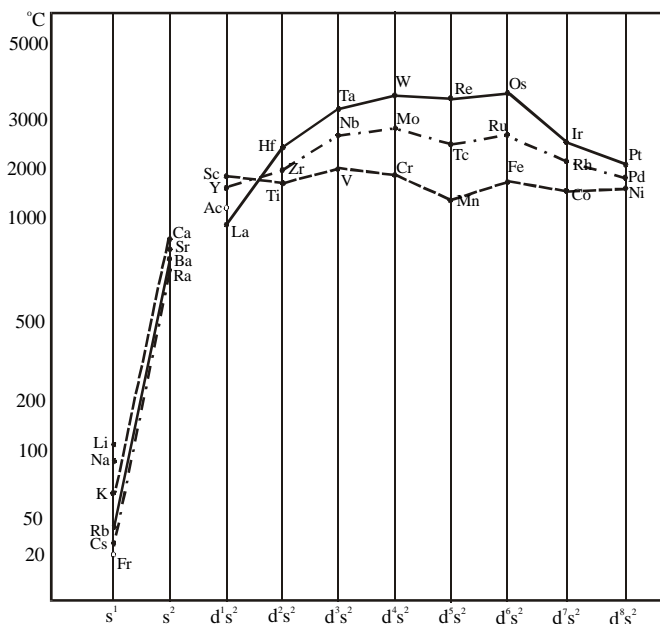
Az a hőmérséklet, amelyen az olvadás bekövetkezik, a kohéziós erőktől, illetve a kötése erősségektől függ. Mivel a kristályok keménysége is ezeknek az erőknek a függvénye – a *keményiség* általában az olvadásponttal együtt változik. A fémek esetében is érvényesül ez a szabály, ha a fémek teljesen tiszták. Pl. a *d*-mező *elemeinek olvadáspontja, forráspontja és keménysége* adott periódusban – annak közepe táján – maximumon halad át. Mégis előfordul, hogy aránylag alacsony hőmérsékleten olvadó fém különösen nagy keménységű. Ebben az esetben a fémekben lévő idegen atomok idézik elő a különleges mechanikai sajátosságokat. A fém rácspontjai közé beékelődött idegen atomok megakadályozzák a rácssíkok elcsúszását egymáson, ami az összetartó erők látszólagos növekedését jelenti. Pl. az alumínium keménysége ötvöző elemek hatására lényegesen megnövekedik. A keménység szám szerinti kifejezésére több mérési eljárást, illetve egységet használnak. Empirikus, közelítő jellemzést tesz lehetővé a Mohs-féle skála, amely viszonyítási pontokként 10 értéket vezet be, ismert elemek, illetve ásványok keménységére: 1–zsírkő, 2–gipsz, 3–kalcit, 4–fluorit, 5–apatit, 6–földpát, 7–kvarc, 8–to-



49. ábra. Az *s*-*p*-mező *elemeinek olvadáspontja*

páz, 9–korund, 10–gyémánt. Adott keménységű anyag megkarcolja a kisebb keménységűeket. Ez lehetőséget teremt bármely ismeretlen keménységű anyag értékének kísérleti meghatározására 0,5 egység pontossággal. Pontosabb, objektív meghatározásokra műszeres eljárásokat használnak, és ismert terhelések (pl. gyémántkúp) hatására fellépő deformációkat (pl. a behatolás mélysége, átmérője) mérik. A keménységet dN/mm^2 -ben fejezik ki. Számértékét az alkalmazott módszer szerint Brinell-, Vickers-, Rockwell-fokokban fejezik ki. Ezek között összefüggést állapítottak meg.

A periódusos rendszerben legszabályosabban változó tulajdonság a *sűrűség*, amely függetlenül attól, hogy az oszlopot lépcső keresztezi-e vagy sem, minden oszlopban felülről lefele nő. Kivétel csupán a kálium és a magnézium esetében tapasztalható. A magasabb sorszámú periódusok elemeinek a sűrűsége tehát feltétlenül nagyobb, mint az alacsonyabb sorszámú periódusokéi. Általános szabályként kimondható, hogy a sűrűség annál nagyobb, minél nagyobb az atomtömeg. Ez a szabály azonban – a gázok kivételével – nem elegendő a sűrűség meghatározására; csak akkor érvényesül, ha a rácsponatok atomjai, illetve ionjai teljesen azonos módon kapcsolódnak egymáshoz. Ez azonban nincs szigorúan így. Az aranynak pl. 19 körül van a relatív sűrűsége (a vízre 1), az



50. ábra. Az s-d-mező elemeinek olvadáspontja

utána következő elemé (Hg) csak 13,5, pedig az arany atomtömege kisebb, mint a higanyé. Továbbhaladva a periódus mentén, az ólom relatív sűrűsége csak 11,3. Ez a változás onnan ered, hogy az arany elektronburka a legtömörebb, és a tömör atomok a legszorosabb illeszkedésben, tehát a maximális térkitöltéssel kapcsolódnak egymáshoz. A maximális térkitöltés jelenti a legnagyobb sűrűséget. Az arany után következő elemek elektronburka lazább, tehát a sűrűség csökken. A sűrűség változására a periódus mentén szabályt felállítani nem lehet.

Az elemek fontos tulajdonsága a *kritikus viselkedés*. Ez elsősorban a gázok esetében vetődik fel és jellemző paraméterei a kritikus hőmérséklet (kritikus izoterma), a kritikus nyomás és a kritikus térfogat. Az a legalacsonyabb hőmérséklet, amely felett adott gáz semmilyen (p, V) körülmények között nem cseppfolyósítható – a kritikus hőmérséklet. A szabály az, hogy minél könnyebb egy gázmolekula, és minél tömörebb az elektronburka, annál alacsonyabb hőmérsékleten lehet cseppfolyósítani. A H_2 kb. $-250\text{ }^\circ\text{C}$ -on olvad, a He pedig $-270\text{ }^\circ\text{C}$ alatt. A könnyebb molekulájú H_2 azért cseppfolyósodik magasabb hőmérsékleten, mint a He, mert elektronburka kevésbé tömör. Amint az atomtömeg, illetve a molekulatömeg emelkedik, nő a kritikus hőmérséklet is.

Az elemeket *hő- és elektromos vezetőképességük* szempontjából általában *vezetők*re, *félvezetők*re és *szigetelők*re osztjuk. A *Wiedemann–Franz-szabály* azt a régebbi tapasztalatot fogalmazza meg, hogy a szilárd testek hővezetőképessége közelítően párhuzamosan változik az elektromos vezetőképességgel:

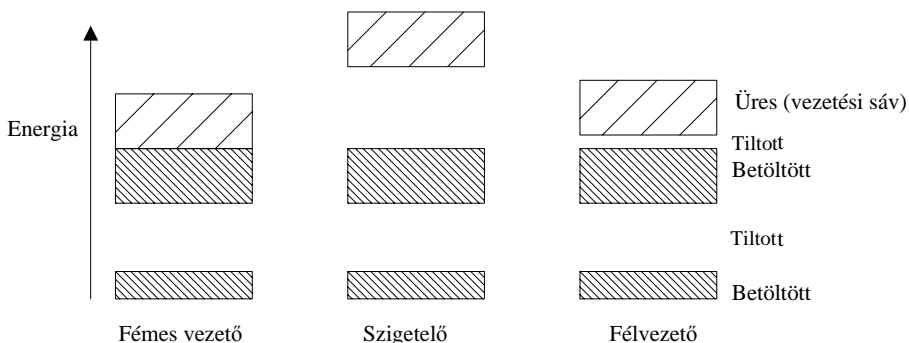
$$\frac{\lambda}{\chi T} = \text{állandó},$$

ahol λ a fajlagos hővezetőképesség, χ a fajlagos elektromos vezetőképesség és T az abszolút hőmérséklet.

A vezetőképesség az elektronok mozgási lehetőségeitől függ, mégpedig úgy, hogy csak a *párosítatlan* elektronok vezetnek. Ez a megállapítás általánosan helyes *fémekre*, *félfémekre* és *nemfémekre* egyaránt. A szigetelőkben a kötési mód kovalens, a vegyértékelektronok helyhez kötöttek, valamennyi *párosított*, tehát pályáik mind betöltöttek. A fémekben az energiasávok nincsenek teljesen betöltve, így egyes fémekben bizonyos számú párosítatlan elektron szabadon mozoghat. Ezek képviselik a vezető elektronokat.

Az *alkálifémek* s elektronpályái csak félig töltöttek, a vegyérték-elektron párosítatlan, szabadon mozoghat, tehát pl. a nátriumkristály fel-

hasadt energiasávjában törzsatomjukat elhagyva viszonylag könnyen mozghatnak az elektronok: a nátrium *jó vezető*. Előző megállapításunk alapján viszont az *alkáliföldfémeknek* szigetelő sajátságot kellene mutatniuk, mert ezek kristályaiban a legalsó energiasáv teljesen betöltött lenne. A tapasztalat azonban az, hogy ezek is vezetnek, bár kisebb mértékben, mint az alkálifémek. Ennek magyarázata az, hogy ezekben a fémekben az alapsáv és az utána következő *megengedett sáv* bizonyos mértékig átfedi egymást. Ez teszi lehetővé, hogy az elektronok már kis energiaközlés hatására is átjuthatnak egyik sávból a másikba. Ez egyúttal a párosítás megszűnését is jelenti. Az olyan kristályok esetében viszont, amelyekben a betöltött sáv (*vegyértéksáv*) és a következő megengedett sáv között nagy a távolság, vagyis a tiltott sáv széles, az elektronok átjutása nem lehetséges. Ezek az anyagok *szigetelők*. Ha a vegyértékszóna és a *vezetési sáv* között nincs átlapolás, de a sávok olyan közel vannak egymáshoz, hogy viszonylag kisebb külső energiaközlés ($\leq 3\text{eV}$) – hő vagy fény – hatására az elektron már átjuthat a vegyértéksávból a vezetési sávba, akkor az eredetileg szigetelő anyag vezetni fog. Ilyen vezetést találunk pl. a Si-, Ge- és Se-kristályok stb. esetében (*szerkezeti félvezetők*) (51. ábra). A vezetőképesség a hőmérséklet növelésével növekszik.



51. ábra. A vezetési sávok elhelyezkedése fémes vezetőekben, szigetelőkben és -félvezetőkben

A fémek vezetése tehát a vezetési sávban helyet foglaló párosítatlan elektronok számától függ. Ötvözéssel a vezető elektronok koncentrációja is megváltozik. Kisebb vegyértékű fémhez nagyobb vegyértékű fémotvözve, a vegyértéksáv elektronjainak a száma növelhető. Az ötvöző fém megfelelő koncentrációjával a vezetési sáv is teljesen feltölthető, és előállhat az az eset, hogy külön-külön elektromosan vezető fémek ötvözeete többé-kevésbé szigetelőként viselkedik. Pl. ha bizmutot ónnal vagy

ólommal ötvözzünk, a bizmut szabadon mozgó elektronjai átvándorolnak az ón vagy az ólom vezetősávjába, így a párosítatlan elektronok száma és ezzel az elektromos vezetőképesség csökken. Szelénnel, vagy tellúrral ötvözve a bizmutot a vezetőképesség nő.

Gyakorlatilag hasznosított érdekességgént jegyezzük meg, hogy a *szerves anyagok* elektromos vezetőképessége is tág határok között változhat. A π - π konjugált molekulákban a π -elektronok aránylag szabadon mozognak, akár a fémekben. A Schrödinger-féle egyenlet partikuláris eseteként tekintett ún. „doboz-modell” (az elektronok egy doboz – potenciálgödör – alján szabadon mozoghatnak, de belőle nem léphetnek ki) szerint a rendszer energiája annál kisebb (a rendszer annál stabilabb), minél nagyobbak a doboz (a konjugált lánc) méretei. Ez a modell mind a fémek, mind a *konjugált makromolekulák* leírására alkalmas. A konkrét molekulaszervezettől függően a vezetőképesség felveheti a vezetők, a félvezetők és a szigetelők (telített molekulák, dielektrikumok) jellemző értékeit.

A fémek vezetőképességének jellemző sajátossága – ellentétben a fél-fémekkel –, hogy a *hőmérsékleti együtthatójuk* negatív. Magasabb hőmérsékleten, olvadt állapotban rosszabbul vezetnek, míg a hőmérséklet csökkenésével az elektromos vezetőképesség nő. Ideális fémkristálynak nem lenne ellenállása, mert a vezető elektronok akadálytalanul mozoghatnának a vezetési sávban. A kristály hibás helyein azonban az elektronok szóródnak, és ez növeli az ellenállást. A hőmérséklet emelése nemcsak a hibahelyek számát szaporítja, hanem a rácspontok hőmozgása is hozzájárul az elektronok nagyobb mérvű szóródásához. Ebből viszont az következik, hogy alacsony hőmérsékleten a vezetőképesség számottevően megnő, s az abszolút zéruspont közelében gyakorlatilag nullára csökken (*szupra-vezetés*). Azokat a szilárd testeket, amelyek fajlagos vezetőképessége 10^{-4} ohm⁻¹cm⁻¹ ÷ 10^{-12} ohm⁻¹cm⁻¹ értékhatárok között van, *félvezetőknek* nevezzük. Ezek legnagyobb része olyan kristály, amely kis mennyiségű elektrondonor vagy elektronakceptor szennyeződés hatására elektronvezetővé válik (Ge, Si, Se, Te, alkálihalogenidek, PbS, CdS).

Hő vagy fény hatására – egyes szilárd testekből – elektronkilépés is történhet (*termikus elektronemisszió*, illetve *fényelektromos hatás*). Ez a jelenség főleg fémek (vezetők) esetén jelentkezik, de a közölt energia nagyságától függően a félvezetők és dielektrikumok esetében is fellép, ezt elsősorban az elektronikában értékesítik. Ugyanakkor, megvilágítás hatására, a félvezetők és dielektrikumok vezetővé válnak, illetve növekszik a vezetőképességük (*fotovezetőképesség*, *belső fényelektromos hatás*); pl. a szelén vezetőképessége több nagyságrenddel megnő (szeléncellák).

A szilárd elemek *fajhőjére* nézve *Dulong és Petit* már igen régen (1819) egyszerű empirikus szabályt állapított meg: a fajhőt, közönséges hőmérsékleten, jó közelítéssel, fordítottan arányosnak találták az atomtömeggel. Ebből következik, hogy az ún. *atomhő* (C_V), vagyis a fajhő (c) és az atomtömeg (A) szorzata, közel állandó:

$$C_V = c A = 6,4 \text{ kcal/fok} \approx 3R$$

A *Dulong–Petit-féle szabály* csak közelítő jellegű; főleg alacsony hőmérsékleten és kis rendszámú elemek esetében észleltek eltéréseket.

Mint azt az általános részben láttuk, *mágneses sajátságaik* szempontjából az elemeket felosztják diamágneses, paramágneses, ferro-, ferri- és antiferromágneses anyagokra. A *diamágneses anyagok* atomjainak, illetve molekuláinak permanens mágneses momentuma nincs. Ilyenek a lezárt elektronhéjú, valamint általában a páros számú és kompenzált spinű elektront tartalmazó atomok és molekulák (a nemesgázok, a nemfémek, az O_2 kivételével, és a fémek egy része). Ezekben ugyanis az elektronpályák annyira szimmetrikusak, hogy az egyes elektronok mágneses momentumai az atomon, illetve a molekulán belül kompenzálják egymást. Az ellentétesen egyenlő spinű, de egyébként azonos kvantumállapotú elektronok mozgásából származó mágneses momentumuk eredője ugyanis nulla. Külső mágneses tér hatására azonban az elektronok mozgása megváltozik, és ennek következtében az eredő mágneses momentum a nullától eltérő lesz, vagyis indukált eredő mágneses momentum jön létre. A *paramágneses anyagokra* az jellemző, hogy atomjaiknak, illetve molekuláiknak a külső mágneses mezőtől függetlenül is van mágneses momentumuk, mivel az egyes elektronoktól származó mágneses momentumok eredője nem nulla. Közönséges körülmények között a paramágneses anyagok atomjainak, illetve molekuláinak mágneses tengelyei teljes rendezetlenségben vannak, egymás hatását kompenzálják, így a makroszkopikus mennyiségű paramágneses anyagok mágnességet kifelé nem mutatnak. Észlelhetővé válik azonban a mágnesség a paramágneses anyagok sok molekulából álló mennyiségein is, ha azokat külső mágneses mezőbe helyezzük, amely a molekulák mágneses tengelyeit az erővonalakkal párhuzamosan irányítja. A paramágneses anyagok nagy zömmel páratlan számú elektront tartalmazó molekulákból állnak (kivétel az O_2).

A mágnesség szempontjából az eddigiektől eltérően viselkednek a *ferromágneses anyagok*, amelyek legismertebb képviselői a vasötvözetek. A ferromágneses anyagok paramágneses atomokból állnak, de aránylag gyenge mágneses mező hatására is igen erősen mágneseződ-

nek. Mágneses telítettségük gyorsan beáll, és a külső mező kikapcsolása után is megmarad.

Előfordulhat, hogy az egymással szomszédos paramágneses részecskék (atomok, molekulák) mágneses momentumai azonos irányúak, de ellentétes irányításúak. Ekkor a rendezett, *kollektív mágnesség* két másik típusa lép fel: (a) Ha a momentumok abszolút értékei megegyeznek, kompenzált, vagy *antiferromágnességről* van szó (az eredő zérus). Ide tartoznak az átmeneti fémek sói, oxidjai és szulfidjai (pl. MnO). (b) Ha a szomszédos momentumok abszolút értékei nem egyeznek meg, nem kompenzált antiferromágnesség vagy *ferrimágnesség* lép fel. Ilyenek a kétféle átmeneti fémiont tartalmazó vegyületek (pl. Fe_3O_4). Ezeket *ferriteknek* is nevezik és makroszkopikus mágneses momentumuk van.

Adott periódusban a paramágnesség a d-mező elemeinél, a periódus közepe táján (d^5) a legnagyobb. A paramágnesség gyakori jelenség; a fémek többsége paramágneses, bár kisebb mértékben, mint az atomszerkezet alapján várható. Ennek oka, hogy a fémrácsban a vegyértékelektronok nem tartoznak különálló atomokhoz, hanem a rácsban szabadon mozognak, s a vegyértéksáv szintjeit párosával töltik be. Pl. diamágneses a $3s^23p^1$ külső elektronhéj-konfigurációjú alumínium, a $4s^1$ felépítésű réz stb., bár atomjaikban pár nélküli elektronok vannak.

Az elemek és vegyületek fontos tulajdonsága a *szín*. Az anyagok színe attól függ, hogy miként viselkednek a rájuk eső fehér fénnel szemben. Ha test a látható hullámhosszak tartományában minden fénysugarat egyenlő mértékben visszaver vagy átbocsát, akkor *fehér színű* vagy *színtelen, átlátszó*. Ha a beeső fehér fényből egyes hullámhosszakat elnyel, akkor a test *színes*. Egy test csak olyan hullámhosszú fénysugarakat nyel el, amelyek energiája megegyezik az illető anyagban található egyes elektronok gerjesztési energiájával. Ebből az következik, hogy a *fe-kete* színű anyagokban az elektronok a leglazábban kötöttek, mert a fehér fény minden összetevőjének megfelelő energia felvételére képesek. Mindazok az atomok, amelyeknek tömör elektronburka van, amelyeknek elektronjait a látható fény nem képes gerjesztetni, színtelenek. Ez jellemző a nemesgázokra, a hidrogénre, az oxigénre és a nitrogénre. Ahogy az atomtömeg növekszik, az elektronburok lazábbá válik, és ennek megfelelően az anyag színes lesz, illetve a szín mélyül. Ez a megállapítás csak a *nemfémek* elemekre vonatkozik. A *fémek* jellegzetes szürke színét *fémfénynek* szokás nevezni. A fémek színében mutatkozó eltérések onnan adódnak, hogy a fémek különböző eloszlásúak, illetve felületük eltérő megmunkáltságú. Az igen finoman diszpergált fémek mélyülő

szürke színt mutatnak, egészen a feketéig. A fémek *átlátszatlansága* a közös vegyérték-elektronfelhő létevel magyarázható, amely a beeső fotonok energiáját átveszi és mozgási energiává alakítja.

Az anyagoknak a vegyész számára talán a legfontosabb tulajdonsága az *oldhatóság*. Az oldás, azaz egy anyag (oldott anyag) igen finom (molekuláris) eloszlása egy másik anyagban (oldószer) lehet túlnyomóan *reverzibilis fizikai* jelenség, de gyakran *irreverzibilis kémiai* átalakulással is járhat együtt. A kettő között nincs éles határ. A fizikai oldásokat akkor tudjuk jól áttekinteni, ha figyelembe vesszük, hogy ezek a folyamatok mindig bizonyos kölcsönhatások eredményei. A kölcsönhatás milyensége és nagysága az oldott anyag és az oldószer molekuláinak a szerkezetétől függ. Ennek megfelelően a kölcsönhatások több típusát különböztetjük meg: *van der Waals-féle erők* (*orientációs hatás*: dipólusos molekulák között; *indukciós hatás*: dipólusos és apoláris molekulák között; *diszperziós effektus*: apoláris molekulák között), *ion-dipólus kölcsönhatások* és *hidrogénhíd* kötések kialakulása. Oldáskor a feloldandó anyag molekulái közötti kohéziós erőt kell legyőzni. Nyilvánvaló, hogy az oldódás önként csak akkor fog végbemenni, ha a diszpergáláshoz szükséges energia kisebb, mint az oldószermolekulák és a feloldott molekulák közötti kölcsönhatás felszabaduló energiája. Ezért nem várható olyan anyagok feloldása semmiféle oldószerben, amelyek kristályát igen nagy kötőerők tartják össze (pl. a gyémánt). Emiatt – kevés kivétellel – az elemek vízben nem oldódnak. Hogy bizonyos elemek mégis oldódnak vízben, az annak a következménye, hogy az illető elemek illékonyak. Ebben az esetben ugyanis nem szükséges a rácsból való kiszakítás energiáját (kohézió) külső energiahozzájárulással fedezni. Még egy másik körülmény is elősegíti a gázok oldódását, nevezetesen az, hogy a folyadékokban lyukak vannak és a gázmolekulák ilyen lyukakban helyezkednek el. Itt a gázmolekula a folyadékmolekulákkal elég erős kölcsönhatást hoz létre, hogy az oldott állapot fennmaradjon. Az illékony elemek oldhatósága a hőmérséklet emelésével csökken. A zárt elektronhéjú molekulákból álló elemek (nemesgázok, nemfémek) főleg apoláris oldószerekben oldódnak. Ha a feloldandó elem elektronburka laza (polarizálható), akkor a zárt molekulájú elemi test mérsékelten poláris oldószerekben (alkoholban, éterben) is jelentős mértékben oldódik. Pl. a jód a vízben csak igen kis mértékben oldódik, de alkoholos oldata 10% felett tartalmazhat jódot (jódtinktúra).

A fémek nem zárt elektronburkú molekulákból felépülő kristályos anyagok; közönséges oldószerekük nincs. Nem közönséges oldószerekük –

azaz olyan, amelynek jellege a fémhez hasonló – azonban van. Ilyen pl. a higany; a fémek higanyos oldatai, az amalgámok. A fémek oldhatósága higanyban tág határok között változik. Az alkálifémek, a réz, az ezüst, az arany jól oldódnak, a vas gyakorlatilag oldhatatlan, ezért lehet a higanyt vasedényben tárolni. Általában a fémek egymásban oldódnak (pl. cink-olvadékban). A cseppfolyós ammónia sok tekintetben a fémekhez hasonló oldószerként viselkedik. Legjobban az alkálifémeket és az alkáliföldfémeket oldja, azokat a fémeket, amelyek könnyen képeznek amalgámot is. Amint a periódusos rendszerben a jobbszél fele távolodunk, a d-mező elemeinek az oldhatósága rohamosan csökken; a vas cseppfolyós ammóniában már annyira nem oldódik, hogy ez utóbbi acélpalackban tartható el.

Az oldódásra vonatkozóan első *szabályként* azt állapítottuk meg, hogy oldódás csak kölcsönhatás esetén következik be. A második szabály az, hogy hasonló hasonlókat old (*similia similibus solvantur*).

Az oldódással kapcsolatos az anyagok egy másik tulajdonsága: a *szag*.

Az elemek közül a szilárd anyagoknak gyakorlatilag nincs gőznyomása, nem illékonyak, s ezért szagtalanok. De nem minden illékony elem szagos. Az oxigén és a hidrogén szagtalan, ellenben jellemző szaga van a halogéneknek. Az elemek szaga tehát csak abban az esetben észlelhető, ha oldódásra és egyúttal kémiai reakció lejátszódására is lehetőség nyílik.

Oldódásra csak az illékony elemek esetében kerülhet sor, éppúgy, mint kémiai reakcióra is. A nitrogén is oldódik kismértékben az orrnyálkahártyájában, de semmi reakciót nem mutat, ezért szagtalan. A fluor, a klór, a bróm gőze oldódik a nyálkahártyában, kémiai reakció is játszódik le; ezeknek az elemeknek szaguk van.

Ezek a megállapítások érvényesek – *mutatis mutandis* – az elemek *ízére* is.

3.2. Az elemek és vegyületek általános kémiai tulajdonságai

Az elemek kémiai viselkedése, reakcióképessége, minőségileg és mennyiségileg, az adott vegyi átalakulás *affinitásával* (hajtóerejével) jellemezhető (I. II. 4. összefüggés).

Az elemek kémiai tulajdonságainak a *periodicitása* különösen kitűnik *vegyületeik összetételében*. Ez az összetétel a vegyületekben részt vevő elemek *vegyértékétől*, illetve *oxidációs állapotától* függ.

A főcsoportok elemeire vonatkozóan általános szabály, hogy *maximális vegyértékük* az oszlopszámmal egyenlő. Az oxigénre, a fluorra és részben a nemesgázokra nem érvényes ez a szabály, mivel nem, vagy csak kisebb számban adnak át elektront más atomoknak. Az elemek maximális vegyértéküket általában az oxigénnel, a fluorral, esetleg más halogénnel szemben érik el. Evvel szemben a legtöbb elem a hidrogénnel a *legkisebb vegyértékével* reagál. Ez a vegyérték az I–IV. főcsoportokban 1-től 4-ig nő, majd a IV–VIII. főcsoportokban 4-től nullára csökken. A IV–VIII. főcsoportok elemeinek hidrogénnel szembeni vegyértéke (oxidációfoka) és az oszlopszám összege 8. Ezek a hidridek illékonyak. Az említett főcsoportok elemei hasonlóképpen kapcsolódnak a pozitív jellegű (pl. alkáli-, alkáliföld-) fémekkel. Ennek megfelelően a fenti szabály így általánosítható: a IV–VIII. főcsoportok elemeinek maximális negatív oxidációfoka (vegyértéke) és az oszlopszám összege 8.

Az I., II. és III. főcsoport elemeinek a hidrogénnel szembeni vegyértéke megegyezik az oxigénnel szemben észlelt maximális vegyértékével.

Az I. és II. főcsoport elemeinek hidridjei (kivéve a BeH_2 -t és a MgH_2 -t) ionosak, szemben a III. és a többi főcsoport elemeinek hidridjeivel. Az előbbi vegyületek sótípusúak (negatív hidridiont tartalmaznak).

A főcsoportok elemeire jellemző egyszerű, binér *oxidok* és *hidridek* összetételét a 7. táblázat foglalja össze.

7. táblázat. A főcsoportok elemeinek biner oxidjai és hidridjei

Főcsoport. Vegy.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Oxidok	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
Hidridek	EH	EH_2	EH_3	EH_4	EH_3	EH_2	EH	–

A mellékcsoportok elemei oxigénnel és más nemfémekkel ugyanolyan vegyértékekkel kapcsolódnak, mint a megfelelő főcsoportok elemei, de az előbbieket általában több fokozatban változtathatják vegyértéküket, mint az utóbbiak. Az I. mellékcsoportban a réz és az arany egyvegyértékűsége csak másodlagos; a VIII. mellékcsoportban az oszlopszámnak megfelelő vegyértéket csak az ozmiumnál és a ruténiumnál észlelték. A mellékcsoportok elemei általában nem képeznek a főcsoportokéihoz hasonló hidrideket; rájuk az intersticiális hidridek képzése a jellemző (szilárd oldatok, pl. Pd, Pt). Főleg a IV. és V. alcsoport elemei a

hidrogénnel vegyületeket is képeznek, de ezek összetétele változó (nem sztöchiometrikus).

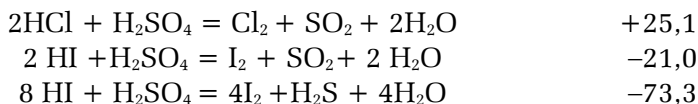
A főcsoportok elemeinek az *elektronegativitása* adott periódusban balról jobbra nő, adott oszlopban pedig felülről lefele csökken. Szélső értékét a fluornál (4,0), illetve a céziumnál (0,7) éri el. Ennek megfelelően, a periódusos rendszer jobb felső sarkában található főcsoportbeli elemeknél a nemfémesség jelleg, míg a bal alsó sarkában a fémesség jelleg van túlsúlyban. A mellékcsoportok elemei nagyrészt fémek. Az árnyaltabb csoportosítást már az I.1.2. fejezetben áttekintettük. Az elektronegativitásbeli viszonyok – mint már láttuk – az egymással kapcsolódó elemek kötésjellegét is meghatározza. Az elektronegativitás és a standard (normál) szabadentalpia-változással kifejezett reakcióképesség kapcsolatát tükrözi az a tény, hogy a fémek affinitása (ΔG^0 , kcal/mol) adott reakciópartnerrel szemben balról jobbra csökken, a nemfémeké pedig nő. Tehát a legaktívabb fémek az alkálifémek, a legaktívabb nemfémek pedig a halogének. Ezt néhány példával szemléltethetjük; a fémek esetén (ΔG^0 kötés-mólra vonatkoztatva):

NaI (–68,2)	MgI ₂ (–86,0/2)	AlI ₃ (–72,7/3)
KI (–77,7)	CaI ₂ (–127,6/2)	GaI ₃ (–52,0/3)
nemfémek esetén:		
NH ₃ (–4,0)	H ₂ O (–54,6)	HF (–65,2)
PH ₃ (+3,2)	H ₂ S (–8,1)	HCl (–22,7)
AsH ₃ (+16,5)	H ₂ Se (+4,7)	HBr (–12,2)
	H ₂ Te (+20,4)	HI (+0,4)

Látható, hogy az V., VI. és VII. oszlopban az elemek reakcióképessége az oszlopszám növekedésével nő, de adott oszlopban a rendszám növekedésével csökken. Ez egyúttal azt is kifejezi, hogy a hidridek redukciós hatása felülről lefele haladva fokozódik (pl. HI > HBr > HCl > HF).

Az alábbi reakciókból:

ΔG^0_{298} (kcal/mol)



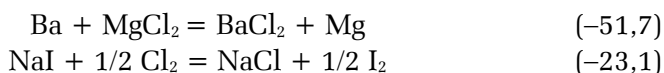
arra a következtetésre jutunk, hogy míg az első reakció jobbról balra megy önként végbe, addig a HI redukálja a kénsavat (S^{+6}) akár kén-dioxidig (S^{+4}), akár pedig kénhidrogénig (S^{-2}).

Adott oszlopban a 2–3. és a 3–4. periódusok közötti átmenetet a tulajdonságok számottevő megváltozása kíséri. Evvel szemben, az 5., 6. és 7. periódusok közötti átmenetekben a tulajdonságok aránylag csak kissé mértékben változnak. Ezek a sajátosságok ugyancsak kifejezésre jutnak a kémiai affinitásban; pl. az alábbi képződési szabadentalpiák:

CF_4	CCl_4	CBr_4	Cl_4
–212,3	–14,5	+8,6	+62,4

kiemelik a fluor különleges reakcióképességét, ami a CF_4 kémiai passzivitásában, nagyfokú hőállandóságában is megmutatkozik.

Az elemek reakcióképességének változása adott csoporton belül meghatározza a cserebomlásos, illetve behelyettesítéssel reagáló irányát. Pl.:



Minél távolabb esnek egymástól a vizsgált oszlop elemei, annál teljesebbek a hasonló helyettesítéssel reagáló reakciók.

Hasonló megfigyelést tehetünk a reakcióképességnek a periódusok mentén fellépő változásaira. Az elemek kölcsönös kémiai affinitása annál fokozottabb, minél távolabb esnek egymástól egy perióduson belül, vagy különböző periódusokban. Pl.:

BN	1/3(–54,2)	BeO 1/2 (–136,1)	LiF	(–139,7)
Na ₃ Sb	1/3(–50,0)	Na ₂ Te 1/2 (–83,0)	NaI	(–68,2)

Az s- és a p-mező elemei vegyületeinek tulajdonságai lényegesen különböznek egymástól, a d-mező elemei esetén a hasonlóságok a jellemzőbbek, s ezek még inkább kitűnnek a p-mező elemeinél. Pl.:

	KCl (–97,7)	CaCl ₂ (–179,0)	ScCl ₃ (–207,8)	
TiCl ₃ (–156,3)	VCl ₃ (–123,45)	CrCl ₃ (–118,0)	MnCl ₃ (–103,0)	FeCl ₃ (–79,8)
CeCl ₃ (–239,7)	PrCl ₃ (–234,5)	NdCl ₃ (–230,1)	PmCl ₃ (234,0)	
SmCl ₃ (233,0)	EuCl ₃ (–200,0)	GdCl ₃ (–200,0)	TbCl ₃ (–224,0)	

Különösen szembetűnőek a hasonlóságok a vascsoporthoz tartozó elemeknél, különböző vegyületek esetén:

Fe(OH) ₂ (–114,7)	Co(OH) ₂ (–109,3)	Ni(OH) ₂ (–109,6)
FeCl ₂ (–72,3)	CoCl ₂ (–63,9)	NiCl ₂ (–61,7)
FeCO ₃ (–159,0)	CoCO ₃ (–153,0)	NiCO ₃ (–147,7)
FeO (–58,4)	CoO (–51,4)	NiO (–50,6)
FeS (–24,1)	CoS (–20,2)	NiS (–18,4)

A mellékcsoportok elemeinek reakcióképessége kisebb, mint a megfelelő főcsoport elemeié: pl. ez látható a

KF (–128,5)	KCl (–97,7)	KBr (–90,2)	KI (–77,7)
CuF (–50,0)	CuCl (–28,7)	CuBr (–23,8)	CuI (–16,6)

vagy Rb₂O (–70,0) és az Ag₂O (–2,7) képződési szabadentalpia összevetéséből.

Adott mellékcsoportban a hasonló vegyületek stabilitása felülről lefele csökken:

ZnO (–76,6)	CdO (–54,8)	HgO (–14,0)
ZnS (–48,0)	CdS (–36,5)	HgS (–12,1)

A szulfidok kevésbé stabilak, mint az oxidok. A csökkenés iránya a Zn–Cd–Hg sorozatban megfelel a polarizálhatóságok növekvő sorrendjének. Ugyanakkor itt is észlelhető a megfelelő főcsoportbeli elemhez képest a csökkent reakcióképesség: pl. ZnO (–76,6) és MgO (–136,0).

A 6. és 7. periódus elemeinek a reakcióképességét befolyásolja az ún. lantanoid-, ill. aktinoid-kontrakció, ami abban mutatkozik meg, hogy míg valamely mellékcsoport 4. periódusbeli elemének reakcióképessége nagymértékben különbözik az 5. periódusbeli elemének reakcióképességétől, a 6. és 7. periódusbeli elemek kémiai viselkedése hasonló a felette lévő elemével. Pl.:

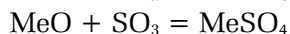
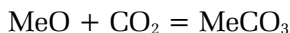
TiN (–73,6)	V ₂ O ₅ (–339,4)	MnO ₄ [–] (–105,2)
ZrN (–80,5)	Nb ₂ O ₅ (–421,6)	TeO ₄ [–] (–150,6)
HfN (–81,4)	Ta ₂ O ₅ (–457,1)	ReO ₄ [–] (–167,1)

A reakcióképesség változása megmutatkozik a *savas és bázikus tulajdonságokban* is. Erről egyszerűbb módon tájékozódhatunk az elemek *elektronegativitásai* szerint is. Valamely főcsoport elemei annál bázikusabb oxidokat és hidroxidokat képeznek, minél kisebb az elektronegativitásuk. Ugyanakkor az illékony hidridek savassága adott periódusban az elektronegativitás növekedésével (balról jobbra) együtt nő ($\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$), de adott oszlopban az elektronegativitás csökkenésével (felülről lefele) nő ($\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$). Az elemek oxosavainak az erőssége némileg bonyolultabb ok-okozati összefüggésben van a periódusos rendszerben elfoglalt hellyel. Az analóg összetételű oxosavakra ugyancsak érvényes az a szabály, hogy egy perióduson belül a savelősség balról jobbra nő ($\text{H}_4\text{SiO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HClO}_4$), adott oszlopban pedig felülről lefele csökken [$\text{HNO}_3 > (\text{HPO}_3)_n$].

A változó vegyértékű elemek oxidjai annál savasabbak, minél magasabb a vegyérték (oxidációfok) ($\text{MnO} < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{MnO}_2 < \text{Mn}_2\text{O}_7$).

Ebben az irányban a kémiai kötés ionos jellege fokozottan csökken.

A savas-bázikus jelleg egzakt leírása ugyancsak az *affinitással* történik. Szemléltető példaként tekintsük a 2. főcsoportban észlelhető szabályosságot, a következő reakciók alapján:



A megfelelő ΔG_{298}^0 -értékek (kcal/mol):

BeCO_3 (+3,8)	BeSO_4 (−36,1)
MgCO_3 (−15,8)	MgSO_4 (−49,6)
CaCO_3 (−31,2)	CaSO_4 (−82,6)
SrCO_3 (−43,9)	SrSO_4 (−97,4)
BaCO_3 (−52,1)	BaSO_4 (−102,7)

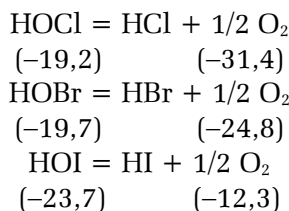
Az adatok egybevetéséből kitűnik a MeCO_3 és MeSO_4 stabilitásának a növekedése, a megfelelő oxidokhoz képest, a fém rendszámának a növekedésével. A karbonátok bomlási hőmérsékletei is összhangban állnak ezzel a következtetéssel:

MgCO_3 (230 °C) CaCO_3 (817 °C) SrCO_3 (1130 °C) BaCO_3 (1300 °C).

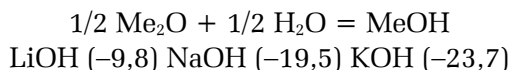
A BeCO_3 könnyen oxidra bomlik.

Az előbbi adatokból az is kiderül, hogy a SO_3 savanyúbb oxid, mint a CO_2 . Egyébként a szulfátok hőállósága is nagyobb, mint a karbonátoké.

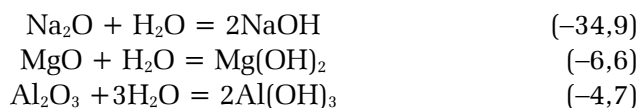
Az alábbi adatok is alátámasztják, hogy valamely csoport elemeinek tulajdonságai bizonyos szabályok szerint változnak:



A képződési szabadentalpiákból leszűrhető, hogy a HOX savak stabilitása felülről lefele nő, a HX savaké ugyanebben az irányban csökken. Hasonló eredményekhez jutunk az alkálifémek oxidjainak a következő reakciója alapján is:

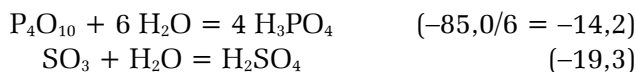


Egy periódusban a savas-bázikus sajátságok változását a következő reakciókkal és ΔG^0 adatokkal szemléltethetjük:



Látható, hogy a Na_2O a legbázikusabb oxid, a MgO affinitása vízzel szemben közepes, míg az Al_2O_3 gyakorlatilag nem lép kölcsönhatásba vele (1 mól vízre számítva $G^0_{298} = -1,6$ kcal). Továbbá, ezek az adatok összhangban vannak avval a ténnyel, hogy a NaOH erős bázis, a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ közepes erősségű, míg az $\text{Al}(\text{OH})_3$ amfoter.

Savanyú oxidok hasonló reakciói:



A reakcióképesség és a savelősség balról jobbra nő.

Az említett reakciókkal kapcsolatban még meg kell említenünk, hogy az oxidok sztöchiometrikus hidrátképzési tendenciája erősen csökken az I–IV. főcsoportok irányában, majd a IV. főcsoporttól jobbra újra hirtelen nő. A IV. főcsoportbeli és a közvetlenül szomszédos elemek oxihidrátjai nagyrészt változó összetételű gélek, a vizet elsősorban nem kémiai, hanem fizikailag (kapilláris erővel, ozmotikusan) kötik meg.

A következőkben megvizsgáljuk azt a jelenséget, amelyben valamely elem, ugyanabban a reakcióban, különböző oxidációfokokkal vesz részt. Ilyen jelenség a *diszproporcionálódás*; pl. az óncsoportban:



A megfelelő ΔG^0_{298} értékek (19,69, 1,45, illetve –38,22 kcal) azt mutatják, hogy ez a reakció a germánium esetén jobbról balra megy végbe, továbbá, az SnO_2 valamivel stabilabb, mint az SnO , míg az ólom esetén a vizsgált reakció balról jobbra folyik le. Ez azt is jelenti, hogy a +4 oxidációfok a germániumra jellemző, a +2 pedig az ólomra; más szóval: a Ge(II) redukálószer, az Pb(IV) erélyes oxidálószer.

Hasonló következtetésre jutunk más elemcsoportok esetén is. Pl. míg az arzén csoportban (As, Sb, Bi) az As(V) stabilabb, mint az As(III) , addig a Bi(V) nem jellemző oxidációs állapot.

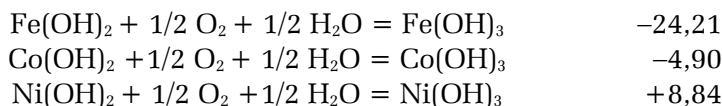
Igen kifejezően mutatja az oxidációs állapot hatását a vegyületek tulajdonságaira a HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 sorozat tagjainak növekvő savassága, illetve fordított irányban változó oxidációs képessége.

A mellékcsoportokban, adott oszlopban, felülről lefele, a maximális oxidációfok képzése válik fokozottabban jellemzővé. Pl.

	CrO_3	MoO_3	WO_3
ΔG^0_{298} (kcal/mol)	–120,7	–159,7	–182,6

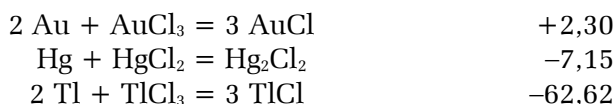
Ennek megfelelően a CrO_3 erős oxidálószer, míg a WO_3 bomlás nélkül elpárolgatható. Hasonló megállapítást tehetünk a Mn-csoport esetében is (Mn_2O_7 , Tc_2O_7 , Re_2O_7 ; a Mn_2O_7 erős oxidálószer). Mint már láttuk, ez esetben is, adott elem oxidációfokának a növekedésével, a megfelelő oxidok és hidroxidok bázicitása csökken, savassága pedig nő (pl. MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7).

A horizontális rokonság triádjában (Fe–Co–Ni) a maximális oxidációfok képzésének tendenciája balról jobbra csökken. Pl.:

ΔG^0_{298} (kcal/mol)

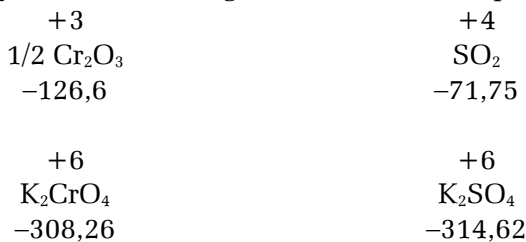
Ezek szerint, a 6 hidroxid közül a Ni(OH)_3 a legerősebb oxidálószer, és a Fe(OH)_2 a legerősebb redukálószer. A Ni(III) oxidálja a Fe(II) -t.

Adott periódusban a diszproporcionálódási hajlam változása a következő példákkal szemléltethető: ΔG^0_{298} (kcal/mol)



Az első reakció jobbról balra megy végbe önként; Tl(III) csak erős oxidálószerrel állítható elő Tl(I) -ből. Ugyanezt a periódust tovább vizsgálva: az Pb(II) stabilabb, mint az Pb(IV) , és a Bi gyakorlatilag a Bi(III) alakban létképes.

A fő- és a megfelelő mellékcsoportok elemei alacsonyabb oxidációs állapotaikban, beleértve a zérus oxidációfokot is, nagyobb mértékben különböznek egymástól, mint magasabb oxidációs állapotaikban. Pl.



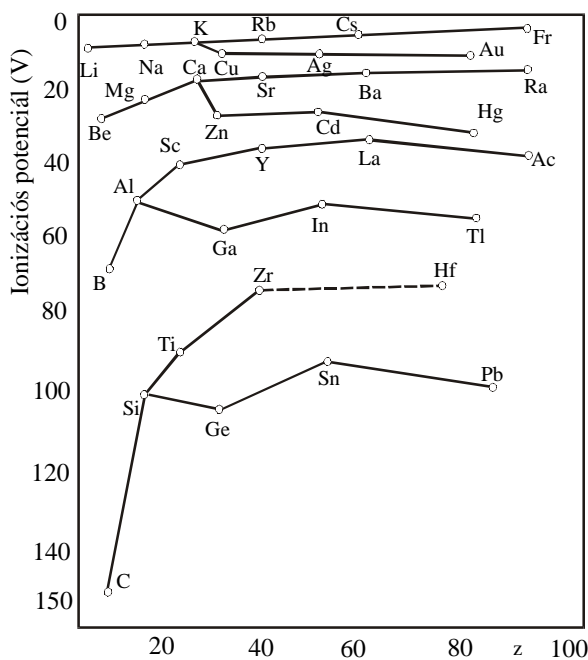
A számértékek a képződési ΔG^0_{298} -at jelölik.

Más példa: a Mn^0 semmiben sem hasonlít a Cl^0 -hoz; a Mn^{+3} -vegyületek is különböznek a Cl^{+3} -vegyületektől; a Mn^{+7} -vegyületek sok hasonlóságot mutatnak a Cl^{+7} -vegyületekkel (főleg a MnO_4^- és ClO_4^- -ionok).

Az elemek és vegyületek tulajdonságaiban mutatkozó hasonlóságok tanulmányozása során a periodicitás más formáit is felfedezték. Ezek közé tartozik a *másodlagos* (vertikális) és a *belső* (horizontális) periodicitás.

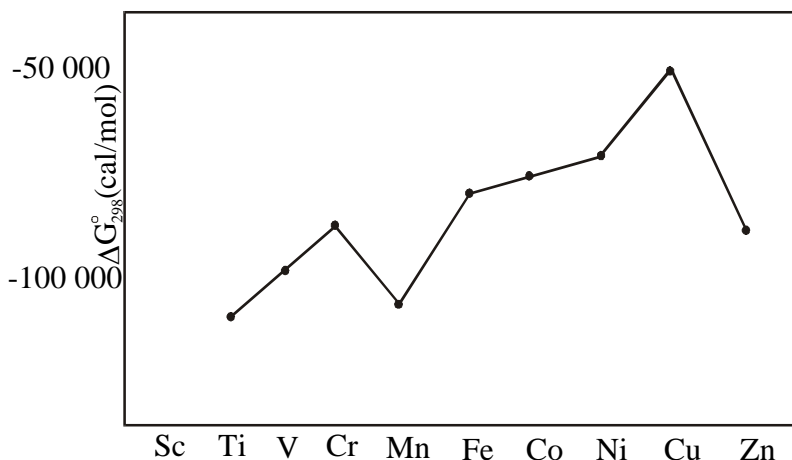
Másodlagos periodicitáson a tulajdonságok nem monoton változását értjük adott oszlopban (főleg a főcsoportokban). Ennek oka az atomok

térfogatcsökkenése (kontrakciója) a belső, d- és f-héjak feltöltődése és a magtöltés árnyékolása következtében. Ennek hatását részben már említettük a lantanoid-, illetve az aktinoid-kontrakció kapcsán, és az ún. tipikus (s- és p-mező) elemeket különbözteti meg a d- és f-mező elemeitől. Ez a fő- és mellékcsoport elemei tulajdonságainak a szétválásában (elágazásában) nyilvánul meg, felülről lefele haladva, azaz a rendszám függvényében. A másodlagos periodicitás jól megfigyelhető pl. az elemek ionizációs potenciáljának a változásában (52. ábra), illetve megfelelő kémiai kötésenergiák, a képződési szabadentalpia-változások különbségeiben. Míg a $\text{CO}_2\text{--SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ ΔG^0_{298} értékei monoton változnak, a főcsoportban ($\text{CO}_2\text{--SiO}_2\text{--GeO}_2\text{--SnO}_2\text{--PbO}_2$) ez a jelleg – az ionizációs potenciálgörbéhez hasonlóan – megszűnik.



52. ábra. Az ionizációs potenciálok másodlagos periodicitása

Belső periodicitás a p-, d- és f-elemek vízszintes soraiban észlelhető. Oka a p-, d- és f-orbitálok kétszakaszos betöltése (a Hund-szabálynak megfelelően, előbb pár nélküli elektronokkal, majd ezek párjaival), ami a vegyértékek, képződéshők, affinitások és más tulajdonságok ismétlődésében mutatkozik meg (53. ábra).

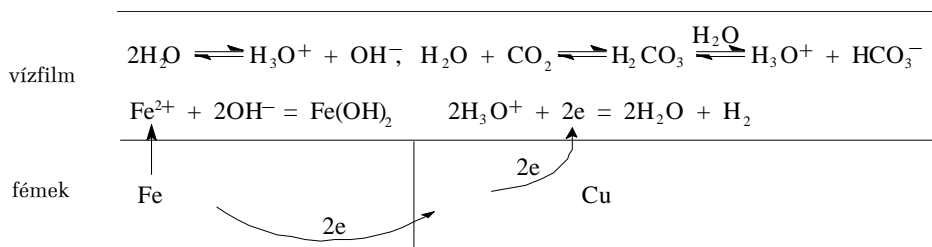


53. ábra. A negyedik periódus d-elemei dikloridjainak képződési ΔG_{298}° értékei

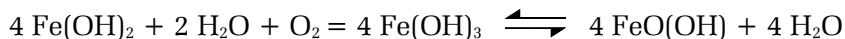
Az eddig megvizsgált szabályszerűségek mellett ismeretes az egymáshoz képest *diagonális* (átlós) helyzetű elemek hasonlósága is. Pl. a Be és az Al hasonlósága: kismértékű kémiai reakcióképességük hideg vízzel szemben, karbonátjaik hasonló módon reagálnak vízzel, mindkettő komplexképző sajátosságokkal rendelkezik stb.

Mennyiségileg is leírható lineáris kapcsolat fedezhető fel valamely elemnek más elemekkel adott reakciója kezdeti hőmérséklete és kémiai affinitása között. Pl. a titánhalogenidek képződési reakciója esetén, elemekből.

A kémiai viselkedés különleges esete a *fémek korróziója*. Ezen a fémeknek környezeti hatásokra (nedvesség, vegyszerek) fellépő átalakulásait értjük. Végbemehet *száraz* és *nedves* úton. Nagyobb károkat az utóbbi okoz, és lefolyásának megfelelően, *elektrokémiai korrózió*nak is nevezik, mivel mechanizmusa a fém felületén képződő *helyi galvánelemek* kialakulásával magyarázható. Ehhez az szükséges, hogy a fém felületének különböző kémiai (elektrokémiai) reakcióképességű helyei legyenek (pl. különböző fémek, szennyeződések, mechanikai megmunkáltság stb.). Ezek a pontok a fémre lecsapódó vízfilmbe oldódó környezeti komponensek (O_2 , CO_2 stb.) jelenlétében egy mikrogalvánelem katódját (kevésbé aktív pont) és anódját (aktívabb pont) képezik. Tekintsük pl. egy vasfelület (anód) rézzel (katód) érintkező részén kialakuló galvánelem működését:



Az aktívabb fém (vas) elektront ad át a réznek, amelynek felületén (a vízből) hidrogén válik ki. Evvel egy időben a vas anódosan oldódik és felületén Fe(OH)_2 válik ki. A folyamat továbbmegy:



A termékek rozsda néven ismertek.

Katódként bármely, a vasnál kevésbé aktív fém vagy nemfém (szén) szerepelhet, míg anódként a durvábban megmunkált vagy megkarcolt vasfelület is működhet.

3.3. Az elemek biológiai tulajdonságai, jelentősége és körforgása a természetben

Az élő szervezetek felépítésében nem vesz részt minden elem és a résztvevő elemek viszonylagos mennyiségei is különbözőek. Régóta ismeretes, hogy bizonyos fémek létfontosságúak az élő szervezetek számára. Évszázadokkal ezelőtt alkalmaztak már terápiás célokra egyszerű fémsókat, és kb. 300 év óta tudjuk, hogy vasra az emberi szervezetnek elengedhetetlenül szüksége van. Egyéb átmeneti fémek létfontosságú szerepe azonban csak az utóbbi 50 év során vált nyilvánvalóvá. Ismereiteink főleg a biokémiából és a komplexkémiából származnak. Kialakult egy új, interdiszciplináris tudományág, amelyet *bioszervetlen kémiának* (szervetlen biokémiának) neveznek.

A biológiai szempontból jelentős elemeket két nagyobb csoportba oszthatjuk. Az elsőbe azok az elemek sorolhatók, amelyek az élő szervezetek *állandó* alkotórészei, amelyek nélkül a szervezet egyáltalán nem létezhet. A második nagyobb csoportba a *változó* összetevők tartoznak, vagyis azok az elemek, amelyek csak bizonyos szervezetekben fordulnak elő, másokban nem.

Az *állandó* elemek közül azokat, amelyek 1–60% koncentrációban vesznek részt a szervezetek felépítésében, *elsődleges*, amelyek 0,05–1% koncentrációban vannak jelen, *másodlagos*, míg a 0,05%-nál kisebb koncentrációban előfordulókat *harmadlagos*, vagy *mikroösszetevő* elemeknek nevezik.

Elsődleges elemek: H, C, N, O, P.

Másodlagos elemek: Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Fe.

Harmadlagos elemek: B, F, Si, Mn, Cu, I.

A *változó* összetevők közül – a koncentrációviszonyoknak megfelelően – *másodlagos jellegűek* a Ti, Zn, V, Br, és mintegy 18 elem tartozik a *harmadlagos* vagy *mikroösszetevők* közé (Li, Cr, Co, As, Mo, Zn, Co stb.).

Az emberi szervezet állandó összetevői között az első három periódus elemei találhatók a Li, Be, Al kivételével, valamint a negyedik periódusból a K, Ca, Mn, Fe, Cu. A felsorolt elemek közül egyesek (Fe, Cu, B, Mn, I, Zn, Co), mint biokatalizátorok, enzimek alkotórészei jelentősek. Ezek teszik lehetővé, hogy az élő szervezet folyamatai normális, tehát viszonylag alacsony hőmérsékleten is, megfelelő nagy sebességgel menjenek végbe. Azok az anyagok, amelyek ezekhez a biokatalizátorként működő elemekhez különlegesen nagy affinitást mutatnak, az enzimek működését bénítják, és ezért a szervezetre erősen mérgező hatásúak.

Az anyagcserében elsősorban azok az elemek vesznek részt, amelyeknek kicsi a polarizáló képességük, más szóval, amelyek jól oldható sókat képeznek, továbbá azok, amelyek oldható sókban előforduló összetett anionokat képeznek. Ezeknek az elemeknek a százalékos előfordulása az élő szervezetekben nagyobb, mint a földi gyakoriság; ezt a jelenséget *biológiai kumulációnak* nevezzük. Az élő szervezetekben felhalmozódó elemek a szervezetek elhalála után az ásványi anyagok közé kerülnek, ahonnan ismét az élő szervezetek felépítésére fordíthatódnak. Az elemeknek ezt az útját *biológiai körforgalomnak* nevezzük.

A különböző elemek körforgásai közül példaként a nitrogént említjük meg. A növények (kevés kivétellel) a levegő nitrogénjét asszimilálni nem képesek, csupán szervesetlen nitrogénvegyületeket tudnak felvenni. A növények testébe került nitrogén az állati, emberi szervezetekbe juthat, majd innen ismét visszakerül a talajba. Pl. a fehérjék elbomlanak ammóniává, az ammónia nitrifikáló baktériumok hatására nitrissé, illetve nitráttá oxidálódik. Ezek a vegyületek vízben jól oldódnak, és így a növények számára hozzáférhetők; felhasználásukkal a növény szervezetében ismét nitrogéntartalmú szerves vegyületek képződhetnek. A nitrogénkörforgalom szempontjából szerepük van egyrésről a nitrogényúj-

tő, másrésről a denitrifikáló baktériumoknak is. A nitrogénen kívül a növények jelentékeny mennyiségben vonják ki a talajból a foszfort és a káliumot is. Noha ezeknek az elemeknek egy része ugyancsak visszakerül a termőtalajba, az intenzív mezőgazdasági termelés megkívánja a megfelelő műtrágyák használatát is, hogy segítségükkel az elemek körforgásával kapcsolatos egyensúlyt a bioszféra javára tolják el.

A nitrogén körforgása jól szemlélteti, hogy a szervetlen és a szerves biokémia között nincs éles határ, ellenkezőleg, egymást kiegészítik, közöttük szoros kapcsolat van. A biokémia éppen annyira szervetlen kémia, mint szerves kémia.

Az elemek és a szervetlen vegyületek *mérgező* hatásának megítélésakor a következő szempontokat kell figyelembe venni.

1. Az elemek csak finom eloszlásban és akkor mérgezőek, ha a szervezetbe jutva reagálni képesek. Ilyenek a halogének, a szelén, az arzén, az ólom, a higany. A halogének hidrogénelvonás, illetve a hidrolízisük során képződő hipohalogenitek oxidáló, roncsoló hatása miatt mérgezőek. Az ilékony fémek, valamint ezek vízben oldható ionjai is, mint a szervezet katalitikus folyamatainak bénítói fejtik ki káros hatásukat.

2. A nemfémes elemek vegyületei általában akkor mérgező hatásúak, ha alacsony oxidációs állapotban vannak jelen. Az ilyen vegyületekre – mint pl. a H_2S , amely a vér hemoglobinját redukálja, ami által az elveszti oxigénfelvevő képességét – jellemző, hogy viszonylag kevésbé stabilisak. A legmagasabb oxidációs állapotban, ha a kérdéses elemek stabilis savmaradék-ionokat képeznek, ezek nem mérgezők, feltéve, hogy a hozzájuk kapcsolódó kation sem mérgező. Ilyenek a szulfátok, nitrátok, foszfátok, karbonátok. Az ezeknél könnyebben redukálható szelenátok, arzenátok erős mérgek. A Na_2SO_4 , MgSO_4 a szervezetre nem káros (gyakran használt hashajtók), a ZnSO_4 , HgSO_4 ellenben mérgező a kationjai miatt.

A nemfémeknek azok a vegyületei, amelyek a szervezetben lezajló reakciók (pl. hidrolízis) során mérgező, vagy roncsoló termékekkel alakulnak, természetesen maguk is mérgek (pl. PCl_3 , CoCl_2 hidrolízise roncsoló hatású sósavat eredményez). Erősen mérgező hatású a CO, amely a hemoglobinnal stabilis karbonilvegyületet hoz létre, és ezáltal akadályozza a szervezet oxigénellátását. A dician és a HCN kötésbe lépnek a vasat tartalmazó oxidatív enzimekkel, és így a sejtlégzést bénítják.

3. A fémek közül az 1–3. periódus fémjei – a Be, Al kivételével – nem mérgezőek. A nagyobb rendszámú fémek között azonban már számos mérgező van. Gyakori jelenség, hogy a mérgező hatás a periódusszám-

mal nő. Ez a helyzet pl. a Mg, Zn, Cd, Hg, vagy az Al, Ga, In, Ti oszlopok esetében.

Az alkálisók az élő szervezetekben különösen a sav-bázis egyensúlyt és az ozmózisnyomást biztosítják. A Mg számos enzimnek és a klorofillnak is alkotórésze. A Ca szervezetünk állandó alkotóeleme, főleg csontrendszerünk felépítésében vesz részt foszfát alakjában. Az alacsonyabb rendű, főleg tengeri állatok (kagylók, csigák) külső váza nagyrészt CaCO_3 -ból áll. A Ca^{2+} -ionok a véralvadás és az ingerületi folyamatok szempontjából jelentősek.

A kalciumhoz viszonyítva nagyobb rendszámú bárium oldható vegyületei rendkívül erős mérgek. Komplex kötésű vasat tartalmaz a vérben levő hemoglobin, illetve a szervezet vas-anyagcseréje szempontjából fontos ferritin. Jelentős szerepe van a vérképzésben a kobalttartalmú B_{12} -vitaminnak. A Ni biológiai szerepe még kevésbé ismert, tény azonban, hogy a növények átlag sokkal több nikkelt tartalmaznak, mint kobaltot. A réz életfontosságú nyomelem (enzimek hatócsoportja, hemocianin). Nagyobb mennyiségben a réz-, ezüst- és arany-sók mérgező hatásúak.

Számos vegyület oly módon fejt ki mérgező hatást, hogy a szervezetet alkotó valamelyik anyaggal oldhatatlan vegyületet képez. Ilyen pl. az oxalátion, amely a szövetnedvekből a Ca^{2+} -ot csapja ki, vagy az ólom, amely a kénvegyületeket bontja meg. A savak erősségük szerint maró hatást fejtenek ki, amelyet még egyéb hatások is kiegészítenek. Így a koncentrált kénsav esetén a vízelvonás, a salétromsav oxidáló hatása, a HF esetén a különleges szövetmérgezés.

A különböző elemek biológiai szerepére vonatkozó ismereteink napjainkban rohamosan gyarapodnak. Ennek a fejlődésnek eredményeképpen több esetben egyes elemek (pl. a Se) besorolása megváltozik, összetettebb kép alakul ki róluk. Találó hasonlaltatást mondhatunk, hogy az elemek biológiai hatására vonatkozó mai ismeretanyagunk mindössze egy jéghegy csúcsával személtethető.

A hatások igazolták, hogy a különböző elemek környezeti és biológiai hatása nagymértékben függ azok kémiai alakjától (oxidációfok, a molekula összetétele) (speciáció).

3.4. Az elemek és vegyületek gyakorlati felhasználásai

Az elemek gyakorlati felhasználásának egyik lehetősége, hogy az elemet magát használják fel, a másik esetben pedig az illető elem segit-

ségével különböző anyagokat alakítanak át más anyagokká. A továbbiakban néhány jellemzőbb felhasználási területet sorolunk fel. Például a *hidrogént* nagy hővezető képessége folytán az atomreaktorok hűtésére használják, másrészt nagy mennyiségeit fogyasztja az ammóniaipar, illetve a katalitikus hidrogénező ipar (olajok keményítése, oxosintézis). A *klórt* fehérítési, fertőtlenítési célokra közvetlenül is lehet használni, de vegyületei (klórmész, hipohalogenitek) alakjában is. A sósavgyártásnak ugyancsak kiinduló anyaga. A *brómot* brómozásra és fényérzékeny AgBr előállítására, a *jódot* fertőtlenítésre és különböző gyógyszerek gyártására használják.

Az *oxigént* forró lángok előállításához, nagyolvasztók, kohók működtetéséhez, az orvosi gyakorlatban légzési nehézségek esetén, cseppfolyós alakban a robbanástechikában alkalmazzák.

A nitrogén az ammónia- és a mésznitrogén- (CaCN_2) gyártás egyik kiindulóanyaga. A *foszfort* (vörösfoszfor alakban) gyufagyártásra használják. A *szén* módosulatai közül a gyémánt, mint ékkő, csiszoló, fűrő szerkezeti anyag, a grafit mint elektród, téglék készítésére, kenésre alkalmas anyag jelentős. A mikrokristályos grafitnak (aktív szénnek) nagy fajlagos felülete folytán adszorbensként és festékként jelentős a technikai felhasználása.

A *nemesgázokat* a világítócsövekben mint töltőanyagot, az argont és a kripton, mivel kicsi a hővezető képességük és stabilis gázok, az izzólámpákban használják. Jelenlétükben az izzószál magasabb hőmérsékletre hevíthető, tehát fehérebb fényt ad. Kis diffúziós sebességük az izzószál elporlódását is késlelteti. A xenonnal töltött lámpák az elektromos kisülés hatására nagyfrekvenciájú (energiájú) UV-sugarakat bocsátanak ki, amelyek nehezen disszociáló molekulák (pl. O_2) felbontására is alkalmasak. Nagy mennyiségű argont használ a hegesztőipar: az argon védőgáz hegesztéssel a nemkívánatos gázok távol tarthatók. Héliummal léghajókat, meteorológiai szondákat töltenek. Továbbá, töltőanyag a hőmérőgyártásban és mint stabilis, nagy hővezetőképeségű gázt, az atomreaktorok hűtésére is használják. A radioaktív radonnak a balneológiában van szerepe.

A *fémek* – bár a műanyagok mind nagyobb területeket hódítanak el – még ma is a legfontosabb szerkezeti anyagai a gyakorlati életnek. A fémek azonban csak ritkán használhatók ilyen célokra teljesen tiszta állapotban; többnyire inkább *ötvözetekként*, mivel a fémek nagy része csak céltudatos ötvözéssel éri el azokat a mechanikai sajátságokat, amelyeket a korszerű szerkezeti anyagoktól ma megkívánnak. A legfontosabb fém

még ma is a *vas*, amelynek a legolcsóbban elkészíthető alakja a szénacél. A nemesacélok a különböző céloknak megfelelően vanádiumot, krómot, molibdént, wolframot stb. tartalmaznak. A második legfontosabb szerkezeti anyag technikai életünkben az *alumínium*, amelynek egyéb elemekkel nyert ötvözetek nagyságrendekkel nagyobb mechanikai szilárdságot mutatnak, mint a tiszta alumínium. Az ittrium alumínium-ötvözetének nagy jövője van a repülőgép- és rakétagyártásban, mivel szilárdsága megközelíti az acélét, fajsúlya viszont csak fele annak. Egyre növekszik a *titán* jelentősége is, mert fajsúlya kicsi, mechanikai tulajdonságai és korrózióállósága igen jók. Kedvezőek a *cirkónium* mechanikai sajátságai is; szilárdságát magas hőmérsékleten is megtartja, kovácsolható, a korrózióval szemben igen ellenálló. Vegyipari készülékek, valamint jó minőségű acél-ötvözetek előállítására használják. Az elemi *vanádium*, illetve ferrovanádium acél-ötvözőként, főleg kemény szerzőmacélok készítésekor előnyös. A *tantálnak* orvosi szempontból kedvező tulajdonsága, hogy jól megfér az élő szövetekkel, ezért a szervezetben bennmaradó csontpótló alkatrészek készülnek belőle.

A *króm*- és a *mangánacélok* nagy szilárdságú, saválló anyagok. A krómtartalmú *nikkel-ötvözetek* nagy elektromos ellenállásuk és hőállóságuk folytán elektromos kemencék fűtőellenállásánál nyernek alkalmazást. A *wolfrámot* előnyösen lehet használni magas olvadáspontja és magas hőmérsékleten is igen kis tenziója folytán izzólámpák szálának, elektron-, ill. röntgensövek elektródjainak a készítésére. A *mangán* ötvözeit (ferromangán) az acéliparban dezoxidálószerként, illetve acélok előállítására használják. Ezek az acélok igen kemények és szívósak, emiatt különböző gépkatrészeket készítenek belőlük. A *réz*ből, mangánból és nikkelből álló ötvözet, a manganin elektromos mérőellenállások készítésére alkalmas.

A *kobaltot* főleg nagyon kemény acélok, a *nikkelt* rozsdamentes, saválló acélok gyártására használják. Fontosabb nikkel-ötvözetek az igen kis hőtágulási együtthatójú invar, továbbá a konstantán, amelynek elektromos ellenállása a hőmérséklettől alig függ, és az alpakka. A tiszta nikkel laboratóriumi eszközök készítésénél, valamint – a krómmal együtt – a korrózió elleni védelemben nélkülözhetetlen.

A *platinafémeket* katalizátorként, laboratóriumi tégelyek, elektródok, termoelemek készítésénél, továbbá az ékszerészetben alkalmazzák. Az *irídiumnak* főleg *platinával* készült ötvözetek eredményesen alkalmazhatók tégelyek, elektromos kontaktusok, sebészeti műszerek, protézisek, mértékegység-etalonok készítésére, mivel mechanikailag kellő szil-

lárdságúak és kémiaiilag is ellenállók. A *ródi*um, platina, illetve az *irí*dium ötvözeteiből magas hőmérsékletek mérésére is használható termoelemeket is gyártanak. A ródiummal műszerek beosztását és csillagászati tükröket vonnak be, mert fényes felületük levegőn nem változik.

A tiszta *rezet* az elektrotechnika hasznosítja. Legnagyobb mennyiségben azonban a réz ötvözetei (sárgaré, bronz, konstantán, alpakka, dewarda) kerülnek felhasználásra. Az *ezüstöt*, az *aranyat* (gyakran rézzel ötvözve, hogy a keménységük nagyobb legyen) ékszerek, dísz tárgyak készítésére használják. Igen vékony aranyréteggel vonják be az űrhajók kabinablakait, hogy az asztronauták az infravörös, illetve az ultraibolya-sugárzással szemben védve legyenek. Különböző más tárgyakat is bevonnak vékony aranyréteggel díszítés, vagy a korrózió elleni védelem céljából. Az ezüst legnagyobb mennyiségét a fényképészeti ipar fogyasztja.

A *cinket* és *kadmiumot* főleg vastárgyak korrózióvédelmére, ezenkívül ötvözetek készítésére használják. A *higany*, mivel hőkitágulási együtthatója a hőmérséklettől alig függ, hőérzékelő traduktorként jelentős. Igényelt fém számos laboratóriumi művelet során is (nyomásmérők), mivel a gázokat általában nem oldja, az üveg falát nem nedvesíti, és sűrűsége a többi folyadékéhoz viszonyítva meglehetősen nagy. Jelentősek elektrokémiai alkalmazásai is (elektrodok).

Nagy szilárdságuk és hőállóságuk folytán bizonyos *lantanoidákat* és *aktinoidákat* tartalmazó alumíniumötvözetek igen értékesek a repülőgép-, ill. a rakétaiparban. Lantanoida- és aktinoidafém-adalékokkal különleges optikai sajátosságú, pl. IR-sugarakat átengedő, ill. UV-sugarakat elnyelő üvegek készíthetők.

Az *ón* és az *ólom*, mint könnyen olvadó fémek, sokszor használt öntészeti anyagok, de tisztán mechanikai szilárdságuk csekély, ezért *anti*mont, *bizmutot*, esetleg *arzént* adagolnak hozzájuk (betűfém, csapágyfém).

Számos elemet az *elektronikában* alkalmaznak eredményesen.

Szeléncellák segítségével fényimpulzusok elektromos impulzusokká alakíthatók. Szelén fényelemeket építenek be megvilágításmérőkbe, mert színképi érzékenységük jól megközelíti a szem élettani érzékenységet. A *tellúrt* félvezető és termoelektromos tulajdonságai miatt használják egyre elterjedtebben. Ötvözetei és intermetallikus vegyületei a hő közvetlenül és jó hatásfokkal alakítják elektromos energiává és viszont, emiatt különböző, termoelektromos elven működő berendezések építésére alkalmas.

A nagy tisztaságú, majd a célnak megfelelően szennyezett *szilíciumból* jó hatásfokú fényelem készíthető. Elsősorban ott nyer alkalmazást, ahol a fényenergiát jó hatásfokkal kell elektromos energiává alakítani, pl. mesterséges égitestek, űrhajók, kis méretű tranzisztoros rádiók áramellátására. Különböző számító-, ellenőrző- és mérőberendezések elektronikájának elemeit szilíciumból készítik. Jelentősége a miniatürizáció elterjedésével állandóan fokozódik (tranzisztorok, egyenirányítók, diódák, tirisztorok, integrált áramkörök). Félvezető sajátsága miatt előnyösen használható egyenirányítók, erősítők, fényelemek gyártására a *germánium* is. A hőmérséklet változásával szembeni elektromos ellenállását ellenállás-hőmérők gyártásánál alkalmazzák, különösen alacsonyabb hőmérsékleteken. Mivel az infravörös sugárzást jól átereszti, az infravörös spektroszkópiában pl. lencsék készítésére is igen alkalmas. A germániumlencsék jobbak a régebben használt NaCl-lencséknél, mivel nagyobb a törésmutatójuk és ellenállóbbak a légkör roncsoló hatásaival szemben.

A *galliumot* főleg gallium-arszenid alakban magas hőmérsékleten működő nagyfrekvenciás tranzisztorok gyártására használják. A napelemek és lézerek előállításának is fontos anyaga. A gallium alacsony olvadási- (30 °C) és magas forráspontja (2237 °C) miatt kvarcüvegből készített és 1000 °C-ig használható hőmérők, valamint elektromos egyenirányítók és diffúziós szivattyúk töltésére is alkalmas, higany helyett. Az *indiumnak* a germánium-tranzisztorok gyártásában van elsősorban szerepe. Az indiummal való ötvöztetés javítja ugyanis a germánium elektronikus tulajdonságait. A *rénium* 2000 °C-on felül mérő hőelemek mérőanyaga, wolframmal kombinálva. A *rubidiumnak* és a *céziumnak* is a fotocellaipar az egyik felhasználási területe. A céziummal bevont fűtőszálaknak igen jó az elektronkibocsátó képessége, ezért az elektronsugaras berendezésekben használják.

Igen sokrétű és szerteágazó az elektronika és mikrohullámú technika területén a lantanoidák felhasználása is. Velük kapcsolatban a lézer, mérő készítésére, illetve a színes televízióra utalunk.

Az *atommagtechnika*ban használatos elemeket, felhasználási körük szempontjából két nagyobb csoportra osztjuk. Az elsőbe a sugárforrásként alkalmazott elemek, a másodikba a nukleáris szerkezetek, berendezések, reaktorok építőelemei sorolhatók.

Az atomenergia szabályozható termelése szempontjából az ^{235}U -, ill. a ^{239}Pu -izotópok a legjelentősebbek. Ezek atommagjai neutronok hatására felhasadnak, és az egyidejűleg távozó neutronok kedvező körülmények között további magokat képesek hasadásra gerjeszteni. Az önfenn-

tartó, szabályozott láncreakció formájában végbemenő folyamat atomreaktorokban energiatermelésre, ill. radioizotópok előállítására használható. A periódusos rendszer elején levő, kis rendszámú elemek esetében a kisebb atommagoknak nagyobbakká egyesítése (magfúzió) ugyancsak energiafelszabadulással jár. Az ilyen termionukleáris reakcióknak szabályozott megvalósítása ma még számos nehézségbe ütközik. A *lítium* neutronok hatására *tríciummá* és *héliummá* alakul, s minthogy a tríciumnak *deutériummal* való kölcsönhatása a legjelentősebb fúziós folyamat, ezek az elemek a temonukleáris reakciók fontos anyagai.

A *berilliumból* radioaktív sugarak, ill. más nagyenergiájú részecskék hatására viszonylag könnyen lépnek ki neutronok, így neutronforrásként jelentős.

A *grafitot* az atomreaktorokban neutronok lassítására moderátorként, ill. neutronok visszaverésére reflektorként használják. A magreakciók sebességének szabályozására *kadmiumot*, valamint *Eu*-, *Dy*-, *Sm*- és *Gd*-ötvözeteket, ill. *bórt* is használnak. Az atomreaktorok jelentős szerkezeti anyaga a *molibdén*, mert – egyrészt – nem korrodeálódik, másrészt nagyon kevés neutronot fogyaszt. Magas olvadáspontjuk, korrózióval szembeni ellenállóképességük és előnyös atommagsajátságaik folytán értékes szerkezeti anyagok a *vanádium* és különböző ötvözei is. A *nátrium* és a *kálium* a reaktorteknikában hűtőadó folyadékként nyer alkalmazást.

Izotóptechnikai szempontból jelentős sugárforrás a *kobalt* 60-as tömegszámú izotópja, mind gyógyászati, mind ipari szempontból (kobaltágyú, kobaltbomba). A radioaktív sugárzás elleni védelemben elterjedt a *fémólom*, de nagyon alkalmas a réniumentartalmú wolframötvözet is.

Az elemekéhez hasonlóan a szerves *vegyületek* felhasználásai is sokfélék. A vegyiparban és a laboratóriumi munkák során a *savakat* (HF, HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄) különböző sók előállítására, illetve analízisekhez használják. Nagy mennyiségű kénsav szükséges a műtrágyagyártáshoz (szuperfoszfát), a nyersolaj-finomításhoz és az akkumulátor-készítéshez. A salétromsav a szerves vegyipar (nitrálás, robbanóanyagok, festékek), az ammónia a salétromsavgyártás és ezzel együtt a nitrogénműtrágya alapanyaga.

Az *oxidok* közül a kén-dioxid a kénsavgyártás közbeeső anyaga. A szén-monoxid változatos reakcióképességének megfelelően a hidrogénnel együtt (szintézisgáz) számos szerves anyag szintézisének alapja. A szén-dioxidot a „szárazjég”, a mosószóda és a karbamid gyártására használják. A szilícium-dioxid természetes módosulatát, a kvarcot különbö-

ző optikai műszerekben, továbbá tűzálló edények gyártásában, ultrahang-generátorokban (piezoelektromos hatás), az üveggyártásban, a kerámiaiparban, az alumínium-szilikátokat pedig főleg ioncserélőként (vízlágyítás) használják.

A *nátrium vegyületei* közül a NaOH a szappangyártás, illetve a műszálkészítés szempontjából jelentős. A NaCl az élelmiszeriparban, más nátriumvegyületek előállításában fontos. A Na_2SO_4 az üveggyártásban nélkülözhetetlen.

A természetben nagy mennyiségben előforduló *kalciumsók* közül a karbonát (mészkő) a legfontosabb. Ezt nagy mennyiségben fogyasztja az építőipar (égetett mész, oltott mész, cement). Építészeti, illetve szobrászati célokra gyakran a márványt veszik igénybe. A kalcium-karbonát kristályaiból (izlandi pát) optikai kettőtörése folytán polarizált fény előállítására alkalmas Nicol-prizmát készítenek. Ezek mind a CaCO_3 polimorf alakjai.

Az *alumínium vegyületei* közül a nagyfelületű Al_2O_3 mind adszorbens jelentős. Egyik természetes alakja, a korund, nagy keménysége miatt igen jó csiszolószer. Magát az alumíniumot timföldből (bauxit) állítják elő. A különböző fém-oxid-szennyeződések tartalmazó alumínium-oxidok drágakövek (rubin, zafír stb.). A rubinkristályokat optikai lézerként is használják. Az alumínium-szulfát és a timsók pácoló- és cserzőanyagok.

Különböző szervesetlen vegyületek használhatók *festékként* is. Pl. a BaSO_4 és ZnSO_4 keverékéből álló litopon, fehér színű festék készíthető cink-oxidból, titán-dioxidból, ólom-karbonátból, ólom-szulfátból, sárga színű a kadmium-szulfidból, az ólom-kromátból.

Gyógyászati szempontból megemlítjük a nátrium- és magnézium-szulfátot, amelyek hashajtó szerek. A dinitrogén-oxid narkotikus hatású. A bázisos bizmut-nitrátot, a bárium-szulfátot a röntgenfelvételekhez kontrasztanyagként használják.

Számos szervesetlen vegyület mint *analitikai reagens* jelentős. Ide sorolható a legtöbb sav és lúg, a nátrium-tioszulfát, kálium-permanganát, kálium-jodát, kálium-bromát, kálium-jodid, kálium-dikromát, kénhidrogén, ammónium-szulfid stb.

A már említett vegyületeken kívül több oxidot is használnak a *magas hőmérsékletű kémiai technikákban*. Pl. a berillium-oxidot jó hővezető képessége, csekély elektromos vezetőképessége és hőkitágulási együtthatója figyelembevételével ipari indukciós kemencékben, vákuum-kályhákban, atomreaktorokban alkalmazzák. A cirkónium-dioxid-

ból, amely kb. 2500 °C-on olvad meg és kémiai ellenállóképessége is igen nagy, tűzálló tégléket készítenek.

A kalcium-, magnézium-, cink- és kádmiium-wolframátokat a *röntgen-, katódsugár- és különösen a fénycsőtechnikában* használják. A vas(III)-oxidnak kétértékű fém-oxidokkal alkotott vegyületei (ferritek) főleg a *nagyfrekvenciás elektrotechnikában* nyernek alkalmazást. Ezek elektomos ellenállása kb. 10^6 -szor nagyobb az általában használt ötvözetekénél.

A wolfram karbidjai fonos alkotórészei a magas hőmérsékleten sem lágyuló, kemény, szívós *ötvözeteknek* (vídia), amelyekből esztergakések, fúrófejek, gépalkatrészek stb. készülnek. A titán-karbid por molibdén- vagy kobaltporral keverve és 1000 °C körül zsugorítva, igen hőálló és nagy szilárdságú anyagot eredményez, amelyből többek között a gázturbinák lapátjait készítik.

A fém-karboniloknak egyrészt az *igen tiszta fémek előállítása* szempontjából van jelentőségük (pl. a tiszta Ni előállítása), másrészt gyakran használják katalizátorként a CO különböző kémiai reakcióiban (pl. a $\text{CO} + \text{H}_2$ szintézisgáz termékeinek előállítására).

VIII. ALAPVETŐ LABORATÓRIUMI MŰVELETEK ÉS MÉRÉSEK

1. A laboratóriumi munkarend

A kémia kísérleti módszerekkel dolgozó természettudomány. A kísérletezés a kémiai ismeretszerzés egyik forrása, szerepe van az ismeretek igazolásában, megszilárdításában.

A jó kísérleti munka alapfeltétele a kellő fegyelem, rend és tisztaság. A balesetvédelmi rendszabályokat, valamint a gyakorlatvezető utasításait szigorúan tartsuk be. A ránk bízott eszközök épségéért felelősek vagyunk.

A vegyszerekkel takarékoskodjunk. A szilárd vegyszerekből tiszta vegyszeres kanállal vegyük ki a szükséges mennyiséget. A folyékony halmazállapotú anyagokból sok esetben célszerű először a megfelelő mennyiséget egy tiszta főzőpohárba kitölteni. A vegyszeres üvegek lapos tetejű dugóját megfordítva, lapjával helyezzük az asztalra. A folyadéküvegből a vegyszert mindig úgy öntsük ki, hogy a címke a tenyerünk alatt legyen. Az üvegek dugóját ne cseréljük össze. Ha a vegyszer kiömlik, száraz ruhával töröljük fel, majd vízzel mossuk le az asztalt, és végül töröljük szárazra. A vegyszeres üvegek helye a polcon van. A munkaasztalon csak addig lehetnek, ameddig a folyadékot vagy szilárd vegyszert kivesszük belőlük.

A kísérletek után a *használt vegyszereket* az edényekből a következőképpen távolítsuk el:

a) A *szilárd vegyszert*, üvegtörmeléket, szűrőpapírt stb. a szeméttartóba helyezzük.

b) A *vizes oldatokat* a vízvezeték kiöntőjébe öntsük. A tömény savakat, lúgokat kiöntés előtt hígítsuk fel, majd a kiöntőbe került híg savat, lúgot alaposan mossuk le bő vízzel.

c) A *használt szerves oldószereket*, a *higanyt* és egyéb *mérgező, veszélyes* anyagokat csak külön gyűjtőedényekbe tehetjük. A gyűjtőedényen tüntessük fel tartalmát. A kísérlet elvégzése után azonnal mossuk el a használt edényeket.

A kísérlet alatt tett megfigyeléseket, következtetéseket, a munka menetét és egyéb észrevételeket a helyszínen vezetett laboratóriumi jegyzőkönyvbe vezessük be.

Mielőtt a laboratóriumból távoznánk, nézzük meg, hogy tisztán hagyunk-e minden eszközt, elzártuk-e az összes víz- és gázcsapot, áramtalanítottuk-e az elektromos eszközöket.

1.1. Munkavédelmi rendszabályok

A laboratóriumi gyakorlatok elvégzése során ki vagyunk téve a vegyszerek mérgező hatásának és egyéb veszélynek. A balesetek elkerülhetők, ha betartjuk a munkavédelmi rendszabályokat.

1.1.1. Védekezés mechanikai sérülések ellen

Éles, le nem ömlesztett végű üvegcsővel, törött nyakú lombikkal, kémcsővel ne dolgozzunk. Az üvegcsövet, hőmérőt a dugóba, gumicsőbe helyezés előtt kenjük be paraffinolajjal vagy glicerinnel, hogy a súrlódási erőt csökkentjük és elkerüljük az üveg törését. A törött üvegcső által okozott vérző sebet ne mossuk vízzel, hanem hagyjuk jól kivérezni, majd a seb környékét fertőtlenítsük és kössük be. Súlyosabb esetben forduljunk orvoshoz.

1.1.2. Védekezés a vegyszerek mérgező hatása ellen

a) Légzőszerven át ható vegyszerek

A vegyszereket ne az edény fölé hajolva szagoljuk meg, hanem az anyagtól kezünkkel légáramot hajtva magunk felé, óvatosan szippantunk a gázból vagy gőzből. Illékony, mérgező, maró hatású gőzöket kibocsátó folyadékot nem szabad szájunk segítségével pipettázni. Ilyenkor gumilabdát tegyünk a pipettára. Mérgező és kellemetlen szagú gázokkal, gőzökkel csak elektromos elszívóberendezéssel ellátott vegyi fülkében dolgozhatunk. Rosszullét esetén azonnal hívjunk orvost, érkezéséig a sérültet vigyük szabad levegőre, lélegeztessük be a mérgező vegyszer hatását közömbösítő anyag gőzeit, alkalmazzunk mesterséges lélegeztetést.

b) Testfelületre kerülő maró hatású vegyszerek

A legfeljebb félkémcsőnyi folyadékot tartalmazó kémcső száját melegítéskor olyan irányba tartsuk, hogy az esetleg kifutó folyadék senki ben kárt ne tegyen. A kémcsövet a láng felső harmadába tartva állandóan mozgassuk.

Zárt térben folyadékot nem szabad hevíteni! A gőz nyomása ugyanis annyira megnövekedhet, hogy szétrobbantja az edényzetet. Az edény szilánkjai, a szétfröccsenő forró, maró hatású anyag súlyos sérüléseket okozhat.

Maró hatású, magas hőmérsékletű folyadékot tartalmazó edényt nem szabad gyorsan lehűteni, mert a nagy hőmérséklet-különbség miatt az edény megrepedhet.

A tömény savakat és lúgokat mindig úgy hígítsuk, hogy ezeket a nagyobb sűrűségű anyagokat öntsük vékony sugárban, állandó keverés mellett a kisebb sűrűségű vízbe. Ellenkező esetben a felszabaduló hígításhő olyan gyorsan melegíti fel az oldatot, hogy az forrásba jön, és kifröcsköl az edényből.

Ha bőrünkre sav vagy lúg cseppen, azonnal mossuk le bő vízzel, majd öblítsük le sav sérülés esetén 3%-os nátrium-hidrogén-karbonát oldattal, lúg sérülésnél pedig 1%-os ecetsavoldattal. Ha szemünkbe sav vagy lúg freccsen, öblítsük ki vízzel, majd sav sérülés esetén 2%-os bóraxoldattal, lúg sérülésnél pedig 2%-os bórsavoldattal.

c) Emésztőszervbe került mérgező anyagok

Tilos a vegyszereket megízlelni, lenyelni! Tömény, maró hatású, mérgező folyadékokat csak gumilabdával ellátott, vagy méregpipettával szabad felszívni. Ha sav, lúg vagy egyéb mérgező anyag jutott a szánkba, azonnal köpjük ki, öblítsük ki szánkat vízzel, majd a megfelelő semlegesítő oldattal, végül ismét vízzel.

Ha a mérgező vegyszer már a gyomrunkba került, azonnal hívjunk orvost, előtte nyújtsunk elsősegélyt a lenyelt anyag minőségétől függően.

1.1.3. Védekezés a tűz- és robbanásveszélyes anyagok ellen

A laboratóriumban semmiféle tevékenységet ne folytassunk gyúlékony öltözetben. Fehér vászonköpenyt viseljünk. Hajunkat vászon fejkendővel (lányok) vagy sapkával (fiúk) takarjuk le.

Tűzveszélyes anyagokkal ne dolgozzunk nyílt láng közelében. Ha nagyobb mennyiséggel kísérletezünk, akkor fülke alatt végezzük a reakciót. Alacsony forráspontú, tűzveszélyes anyagokat csak vízfürdőn melegíthetünk.

Ha tűz keletkezett a laboratóriumban, gyorsan távolítsuk el a tűz környezetéből az összes tűzveszélyes anyagot. Ha kisebb edényben (pl. kémcsőben) lévő folyadék gyulladt meg, takarjuk le gyorsan egy nem gyúlékony tárggyal, hogy elzárjuk a levegőtől. Nagyobb tüzet homokkal vagy a laboratóriumban elhelyezett tűzoltókészülékkel kell eloltani.

A leggyakrabban használt tűzveszélyes anyagok: dietil-éter, etil-alkohol, metil-alkohol, benzol, aceton, petroléter, szén-diszulfid, toluol stb.

1.1.4. Védekezés az elektromos áram káros hatása ellen

Védőföldelési kivitelezéssel ellátott készüléknél csak földelt konnektort használhatunk. A 220 V feszültséggel működő készülékkel csak megfelelően szigetelt padlójú helységben lehet dolgozni. Nem zárt dobozú elektromos berendezéshez mindig csak egy kézzel nyúlunk. Nedves kézzel ne nyúljunk a kapcsolóhoz és a működő készülékhez.

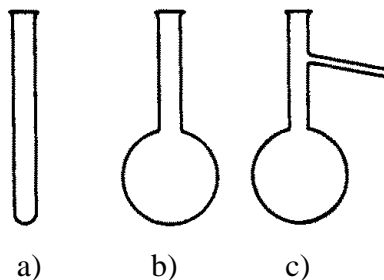
Áramütés esetén első teendő az áramforrás kikapcsolása. A sérültet fektessük le, eszméletvesztés esetén végezzünk mesterséges lélegeztetést az orvos megérkezéséig.

2. Laboratóriumi felszerelés

1. A laboratóriumi műveletek elvégzésére használt üvegedények

Az üveg átlátszó, kémiaiilag ellenálló, magas lágyulási hőmérsékletű anyag, ezért nagyon alkalmas a laboratóriumi műveletek elvégzésére.

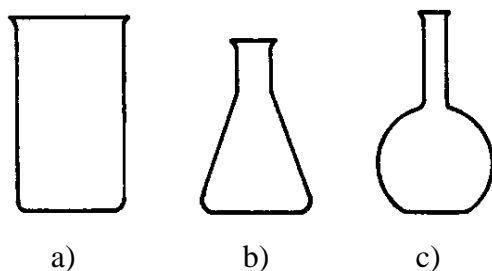
a) *Nyílt lángon melegíthető üvegedények* (54. ábra): kémcső (a), gömblombik (b), frakcionáló lombik (c). Kis hőtágulási tényezőjű üvegből



54. ábra

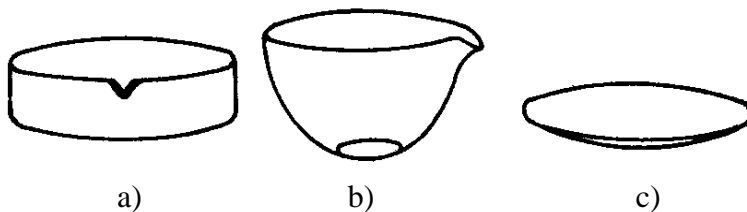
készülnek, így nagy hőmérséklet-változásokat is elviselnek. Vékony falúak, alsó felük gömbkiképzésű, így az üveg belső feszültsége kisebb, ezért nyílt lángon melegíthetők.

b) *Azbesztes dróthálón melegíthető üvegedények* (55. ábra): *főzőpohár* (a), *Erlenmeyer-lombik* (b), *állólombik* vagy *főzőlombik* (c). Az aljuk lapos, így az üveg belső feszültsége nagyobb, repedésre, törésre hajlamosak, ezért nyílt lángon nem melegíthetők.



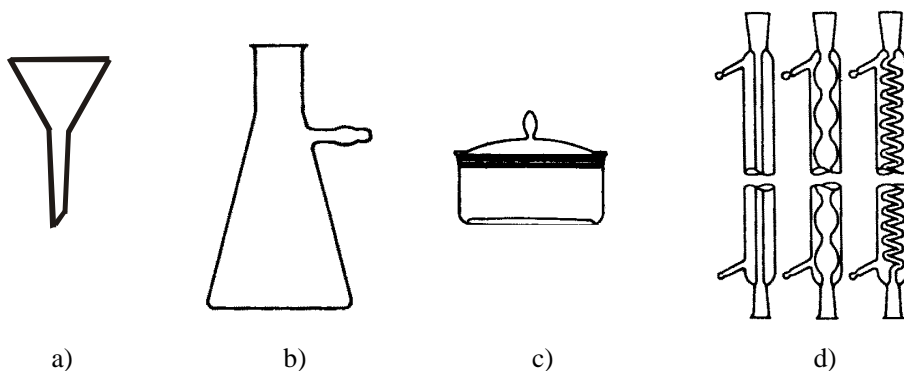
55. ábra

c) *Vízfürdőn melegíthető üvegeszközök* (56. ábra): *kristályosítótál* (a), *bepárlócsésze* (b), *óraüveg* (c).



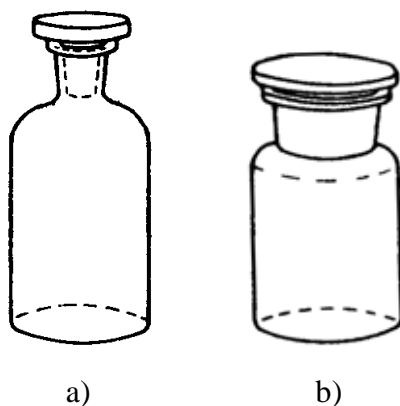
56. ábra

d) *Egyéb üvegeszközök* (57. ábra): *tölcsérek* (a), *szívópalack* (b) (vastag falú edény, vákuumszűrésnél alkalmazzuk), *bemérőedények* (c), *hűtők* (d) (gőzök kondenzálására alkalmasak).



57. ábra

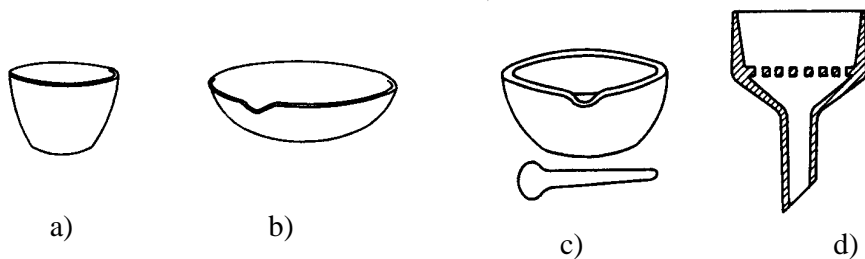
2. Tárolásra használt üvedények (58. ábra): (a) *foliadéküvegek* – folyadékok tárolására használjuk. Többnyire csiszolt üveg dugóval rendelkeznek; (b) *porüvegek* – szilárd vegyszerek tárolására használjuk.



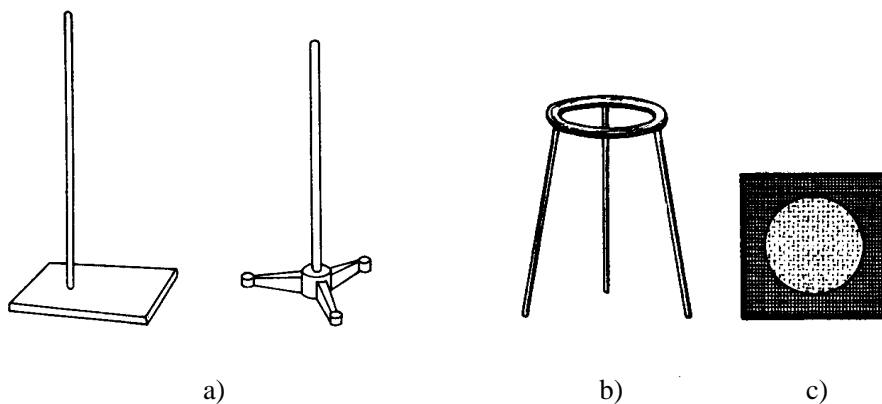
58. ábra

3. Térfogatmérésre használt üvedények (l. Térfogatmérés c. fejezet)

4. Fontosabb porcelánedények (59. ábra): *izzítótégely* (a) – magasabb hőmérsékletet is bír, nyílt lángon vagy izzítókemencében hevíthetjük; *porcelántál* (b) – bepárlásra használjuk, azbeszthálón melegíthető; *porcelánmozsár* (c) – kristályos vegyszerek porítására használjuk. Nem ütéssel, hanem dörzsöléssel és nyomással aprítunk; *Büchner-tölcsér* (d) – vákuumszűrésnél használjuk.



59. ábra



60. ábra

5. Fontosabb fém- és faeszközök (60. ábra): állványok (a), fogók, szűrőkarikák, szorítók, vasháromláb (b), azbesztes drótháló (c), drótháromszög, tégelyfogó, fémcsipesz, kémcsőállvány, kémcsőfogó.

2.1. Az üveg- és porcelánedények tisztítása

1. Miután a tisztítandó edényből a megfelelő helyre kiöntöttük a benne levő anyagot, csapvízzel átöblítjük.

2. a) Mosogatótálban zsírtalanító hatású szintetikus mosószeres vízben kémcsőmosó vagy kémcsőkefe segítségével alaposan elmoszuk az edényt. A papírcímke leázik a mosószeres vízben. A zsírkretás feliratot kevés súrolóporral ledörzsöljük.

b) Ha az előző művelet eredménytelen, a szennyeződést kémiai úton kell eltávolítani. Ehhez jó, ha tudjuk, mitől származik a szennyeződés.

Általában tömény savak egyike (leggyakrabban a technikai tisztaságú 1:1 sósav), a tömény lúg vagy királyvíz a legtöbb szennyeződést leoldja.

Ha kálium-permanganáttal végeztük a kísérletet, az edényre lerakódott barna színű mangán-dioxidot 1M-os kénsav és hidrogén-peroxid elegyével eltávolítjuk. Igen erélyes tisztítószer a krómkénsav, amit úgy készítünk el, hogy 3 g kálium-dikromátot feloldunk 100 cm³ tömény kénsavban. A krómkénsavat betöltjük a tisztítandó edénybe, melyből előzetesen a vizet alaposan kicsurgattuk, és egy napig állni hagyjuk benne. Ugyanazt a krómkénsavat mindaddig használhatjuk, míg barnás-vörös színe zöldre változik.

3. A mosogatás következő lépése az alapos öblítés. Az edényt öblítjük át háromszor csapvízzel, majd kétszer desztillált vízzel.

4. Az edényeket szájukkal lefele fordítva szárítóállványon száríthatjuk meg. A 110–120 °C-os elektromos szárítószekrényben fél óra alatt megszárad az edény.

3. Alapvető laboratóriumi műveletek

3.1. Tömegmérés

A tömeg az anyag tehetetlenségének a mértéke. A Nemzetközi Mértérendszerben (SI) vett mértékegysége a kilogramm (kg). 1 kg tömegű a Párizs melletti Sèvres-ben őrzött platina-irídium henger (őskilogramm, etalon tömeg). A laboratóriumban leggyakrabban használt tömegegységek a gramm (1g = 10⁻³ kg), a centrigramm (1 cg = 10⁻² g), a milligramm (1 mg = 10⁻³ g), a mikrogramm (1 µg = 10⁻⁶ g) és a nanogramm (1 ng = 10⁻⁹ g).

A tömegmérést súlymérésre vezetjük vissza. A G súly ugyanis arányos az m tömeggel, arányossági tényező a g nehézségi gyorsulás, ami a Föld ugyanazon pontján állandó ($G = m \cdot g$).

A tömegmérés eszköze a mérleg. A mérleg *ékekre állított kétkarú emelő*. A forgástengely szerepét achátok tölti be, amely achátágyon nyugszik. A serpenyők a mérlegkarok végén szintén ékeken függenek. A mérleg akkor van egyensúlyban, ha a karokra ható erők forgatónyomatékaiknak eredője nulla ($\sum M_i = \sum G_i \cdot k_i = \sum m_i \cdot g_i \cdot k_i = 0$).

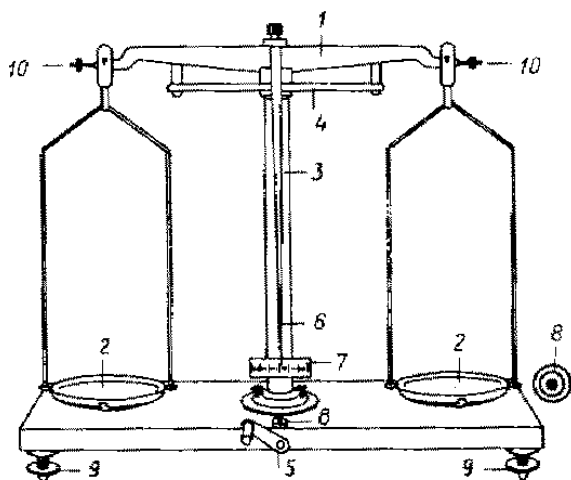
A mérleg pontossága nagymértékben függ az ékek állapotától. Az ékek kímélésére szolgál az arretálószerkezet, amely használaton kívül a mérlegkarokat és a serpenyőket alátámasztja – *arretált állapot*. Ilyenkor

nem terhelik a karok és a serpenyők az ékeket, míg a *dezarretált állapotban* igen. A mérleghez hitelesített súlysorozat tartozik, ami a következő tömegű súlyokat tartalmazza: 200; 100; 100; 50; 20; 10; 10; 5; 2; 1; 1; 1; 0,5; 0,2; 0,1; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,01; 0,01 g.

Az *analitikai mérleget* a légáramlat zavaró hatásának kiiktatása céljából üvegszekrénybe építik be. Legmodernebbek az *automata mérlegek*, ezek nemcsak lengéscsillapító fékkel rendelkeznek, hanem optikai eszközökkel (lencsék, tükrök, fényforrás) is.

3.1.1. A mérlegek csoportosítása a méréshatár szerint

A méréshatár az a legnagyobb megterhelés, amely mellett az egyes mérlegek még használhatók. A méréshatár befolyásolja a mérleg pontosságát és az érzékenységet. Az *érzékenység* a mérleg egyik legfontosabb adata. A táramérleg (61. ábra) érzékenysége az 1 cg túlterhelés hatására bekövetkezett egyensúlyeltolódás skálárészben (skr) kifejezve. Az analitikai mérleg érzékenységét az egyensúlyi helyzetnek azon eltolódásával jellemezhetjük, amely a serpenyőbe helyezett 1 mg túlterhelés hatására jön létre. A skálárészeket a mutató segítségével olvassuk le a skáláról.



61. ábra. A táramérleg: 1 – mérlegkarok, 2 – serpenyők, 3 – tartóoszlop, 4 – arretáló szerkezet, 5 – az arretáló szerkezetet működésbe hozó kar, 6 – mutató, 7 – skála, 8 – vízszintjelző buborék, 9 – lábcsavarok, 10 – táracssavarok

8. táblázat. *A mérlegek csoportosítása*

Mérleg neve	Méréshatár	Pontosság	Érzékenység
Táramérleg	500 – 1000 g	10^{-2} g (cg)	1 – 3 skr (cg)
Analitikai mérleg	100 – 200 g	10^{-4} g (0,1 mg)	5 – 10 skr (mg)

A mérendő mennyiségtől és az elvégzendő feladat céljától függ, hogy melyik mérleget használjuk.

A mérleg használatakor betartandó szabályok

1. A mérleget rázkódómentes, egyenletes hőmérsékletű, korrozív hatású gőzöktől mentes helyiségben kell felállítani.

2. A mérleget csak vízszintesen felállítva szabad használni. Mérés előtt ellenőrizni kell a vízszintjelző buborékok helyzetét. A lábcsavarak magasságát változtatva, a mérleg vízszintbe hozható.

3. *A súlyokat és a mérendő tárgyat – az ékek kímélése végett – csak arretált állapotban tegyük a mérlegre, vagy vegyük le onnan!* A mérleget csak annyi ideig tartsuk dezarretálva, ameddig az egyensúlyi helyzet beállítását ellenőrizzük.

4. A mérendő testet mindig a bal serpenyőbe, a súlyokat a jobba tesszük.

5. A súlyokat csipesszel fogjuk meg.

6. A súlyok felrakását a várt legnagyobb súllyal kezdjük.

7. Közvetlenül a serpenyőbe ne tegyünk vegyszert, óraüvegen, bemérőedényben vagy más edényben végezzük a mérést.

8. A mérendő tárgy hőmérséklete ne legyen magasabb a szobahőmérsékletnél.

9. Mérés közben és használaton kívül a mérleg ajtaját tartsuk zárva.

Feladat: Tárgyak tömegének meghatározása táramérlegen

Szükséges eszközök és anyagok: táramérleg, lemérendő tárgy.

Útmutatás:

1. Ellenőrizzük, hogy a mérleg vízszintesen áll-e.

2. Dezarretálással nézzük meg az üres mérleg egyensúlyi helyzetét. Ha a skála nulladik beosztása nem esik egybe az üveglapon levő vonallal, akkor a tárcsavarak segítségével a kettőt fedésbe hozzuk.

3. Arretálás után helyezzük a lemérendő tárgyat a mérleg bal serpenyőjére.

4. A súlyokat rendszeres próbálgatással, a helyes érték fokozatos közbezárásával addig váltakoztassuk a jobb serpenyőben, amíg az egyen-

súly beáll. Minden egyes súly serpenyőbe helyezése és eltávolítása közben a mérleg arretált állapotban legyen!

5. A súlyok tömegének összeadásával határozzuk meg a tárgy tömegét 0,01 g pontossággal.

6. A mérés befejezése után a mérendő tárgyat és a súlyokat egyenként vegyük le a serpenyőről, a mérleg arretált állapotában!

7. A súlyokat helyezzük egyenként vissza a súlydobozba.

3.2. Térfogatmérés

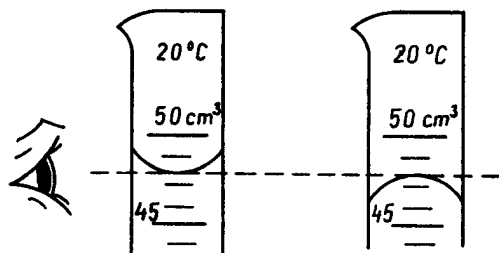
A térfogat SI-egysége a köbméter (m^3). A laboratóriumi gyakorlatban ennek ezredrészét, a köbdecimétert (dm^3), vagy milliomodrészét, a köbcentimétert (cm^3) használjuk. Használhatjuk még térfogati egységként a litert is ($1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3$), valamint ennek ezredrészét, a millilitert ($1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3$).

A szilárd anyagok térfogatát szabályos alakzat esetében a geometriai adatokból kiszámíthatjuk, szabálytalan alakzatnál az általuk kiszorított folyadék térfogata alapján határozzuk meg.

Folyadékok térfogatának mérésére térfogatjelzéssel vagy beosztással ellátott üvegeszközöket használunk. A mérés a *meniszkusz* (keskeny csőben levő folyadék görbülettel rendelkező felszíne) segítségével történik, a következőképpen:

- a meniszkuszt jelre állítjuk, vagy
- a meniszkusz helyzetét leolvassuk a mérőeszköz beosztásán.

Mindkét esetben az *észlelő szeme a meniszkusszal megegyező magasságban legyen!* Nedvesítő folyadékoknál (víz) a homorú meniszkusz legmélyebb pontját, nem nedvesítő folyadékoknál (higany) a domború meniszkusz legmagasabb pontját vesszük figyelembe (62. ábra). A térfogatmérő eszközön feltüntetik, hogy milyen hőmérsékleten célszerű



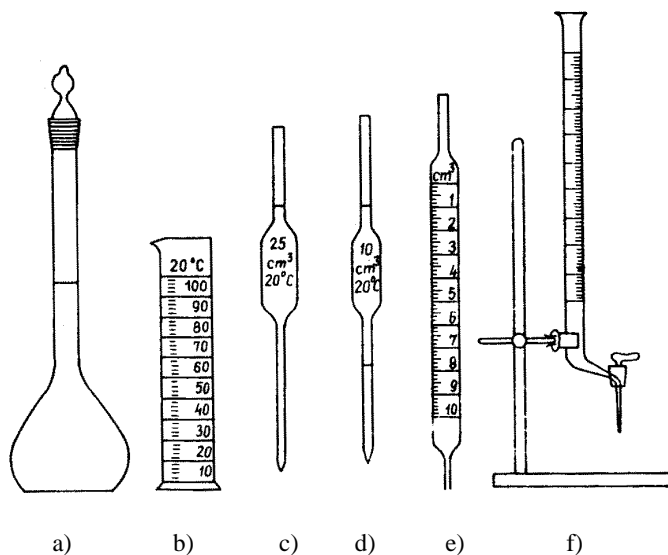
62. ábra

használni. A hőmérséklettől függő térfogatváltozás miatt az eszköz csak azon a hőmérsékleten pontos, amelyiken hitelesítették.

3.2.1. Térfogatmérő eszközök

1. *A betöltésre hitelesített* (kalibrált) eszköz esetén a tényleges, belső térfogat ismeretes. Ilyenek a *mérőlombikok* (63a. ábra). Térfogatuk 10–2000 cm³ között van, ezt a térfogatot a hosszú nyakukon levő jelzés mutatja. Ismert koncentrációjú oldatok készítésére használjuk. A *mérőhengereket* (63b. ábra) a folyadékok térfogatának kevésbé pontos mérésére alkalmazzák.

2. *A kifolyásra hitelesített* (kalibrált) eszközök. A belőlük kiengedhető folyadékok térfogatának mérésére szolgálnak. A kifolyatást lassan végezzük, várjuk meg az ún. kifolyási időt, mivel a nedvesítő folyadékoknál az üveg fala közelében áramló folyadékréteg kifolyási sebessége kisebb, mint a belső rétegeké. A *pipetták* középen kiöblösödő üvegcsövek, alsó végük kapillárisal rendelkezik. Folyadékok térfogatának pontos mérésére szolgálnak. A *hasas pipetták* (melyek lehetnek egy- és kétjelűek) a rajtuk feltüntetett térfogat pl. 2, 5, 10, 25 cm³ egyszeri, nagyon pontos mérésére alkalmasak (63c. ábra). Az *osztott pipetták* (63d., e. ábra) kiöblösödő része hosszabb, és 0,1 cm³-es beosztással



63. ábra

vannak ellátva. Különböző, kisebb folyadéktérfogatok többszöri, kevésbé pontos kimérésére szolgálnak. A *büretták* (63f. ábra) alul csappal elzárható, egyenletes keresztmetszetű $0,1\text{ cm}^3$ -es beosztással ellátott üvegcsövek, kis folyadékmennyiségek nagyon pontos adagolására használják. A folyadék cseppenként is adagolható. A bürettákat leggyakrabban titráláskor alkalmazzák.

3.2.2. A térfogatméréskor elkövethető hibák

1. A parallaxis (eltolódási) hibát akkor követjük el, ha a meniszkusz leolvasását nem szemmagasságban végezzük.

2. A nem megfelelő hőmérséklet nemcsak a folyadék hőtágulását okozza, hanem a mérőoldatét is, és az üvegeszközök lehűlés után csak sokára nyerik vissza eredeti térfogatukat.

3. Csekély mennyiségű zsíradék az üveg falán már hibát okoz. Ilyenkor a víz egyenlőtlenül nedvesíti a mérőeszköz falát, s azon folyadék-cseppek maradnak. Csak teljesen tiszta, zsírmentes eszközzel lehet pontosan dolgozni.

Feladat: A térfogatmérő eszközök használata

Szükséges eszközök és anyagok: egy- és kétjelű pipetta, osztott pipetta, főzőpohár, Erlenmeyer-lombik, büretta, szűrőállvány, bürettafogó, mérőlombik, analitikai tölcsér, szűrőpapír, desztillált víz.

Útmutatás:

a) Gyakoroljuk az egy- és kétjelű hasas pipetta, valamint az osztott pipetta használatát. A főzőpohárban levő desztillált vízből a gyakorlatvezető által megadott térfogatokat mérjük át Erlenmeyer-lombikba.

A pipetta kapillárisal rendelkező végét mártsuk a főzőpohárba, és a folyadékot szívjuk a pipetta nyakán levő körkörös jel fölé. Ezután jobb mutatóujjunkkal gyorsan fogjuk be a pipetta nyílását, és emeljük ki a folyadékból (előzőleg győződjünk meg arról, hogy mutatóujjunk teljesen száraz). Kívülről nedves felületét szűrőpapírdarabkával töröljük szárazra, majd függőlegesen tartva elszűkített végét érintsük a főzőpohár falához, és a folyadékot engedjük le a felső jelig.

A pipettát mutatóujjunkkal ismét fogjuk be erősen, majd függőlegesen tartásban a szűkülettel rendelkező végét érintsük az Erlenmeyer-lombik falához. Kétjelű hasas és osztott pipetta esetén lassú ütemben engedjük le a folyadékot a kívánt jelig. Egyjelű pipettánál a mutatóujjunkt teljesen emeljük fel és 15–20 másodperces utánfolyási időt hagyunk a fal-

hoz tapadt folyadék kifolyására. Az elszűkített részben maradó folyadékot nem szabad kifűjni. Használat előtt a pipettát mindig át kell öblíteni a mérendő folyadékkal, használat után pedig desztillált vízzel!

b) Gyakoroljuk a *büretta* használatát. Fogjuk a bürettát függőlegesen állványba. Buborékmentesen töltjük meg desztillált vízzel tölcsér segítségével. A csap elforgatásával engedjük le annyi folyadékot, hogy a meniszkusz a nulla jelzésen legyen. A gyakorlatvezető által megadott térfogatokat adagoljunk az Erlenmeyer-lombikba.

Használat előtt a bürettát is át kell öblíteni a mérendő folyadékkal! Használat után engedjük ki a bürettából a benne levő folyadékot, és háromszor-négyszer öblítsük át desztillált vízzel.

c) Gyakoroljuk a *mérőlombik* használatát. A mérőlombikba tölcsér segítségével öntsünk desztillált vizet úgy, hogy a folyadékszint 1–2 cm-rel lejjebb legyen, mint a lombik falán levő jel. A jeligtöltést pipetta segítségével végezzük. Cseppenként addig adagoljuk a vizet, míg a meniszkusz alsó pontja eléri a jelet. Oldatkészítéskor, hígításkor a jeligtöltés után a mérőlombikot alaposan rázzuk össze!

3.3. Sűrűségmérés

A sűrűség (ρ) a térfogategységben levő anyag tömege:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

SI egysége a $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. A laboratóriumban a $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ vagy $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ egységeket használjuk.

A relatív sűrűség (ρ_r) két anyag sűrűségének hányadosa, dimenzió nélküli szám:

$$\rho_r = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

A relatív sűrűséget úgy határozzuk meg. Hogy két különböző anyag egyenlő térfogatának ($V_1 = V_2$) a tömegét magmérjük.

$$\rho_r = \frac{m_1}{m_2}$$

Ha a második anyag sűrűségét ismerjük (ρ_2), akkor a relatív sűrűség ismeretében az első anyag sűrűsége is meghatározható.

A sűrűség függ a hőmérséklettől, ezért méréskor a számérték és a mértékegység mellett a hőmérsékletet is fel kell tüntetni.

Kétkomponensű folyadékok (oldatok) esetében a sűrűség az oldott anyag mennyiségének is függvénye. Így a sűrűségmérést a koncentráció meghatározására is felhasználhatjuk.

Laboratóriumban leggyakrabban folyadékok sűrűségét mérjük. A folyadékok sűrűségének meghatározására több módszer ismeretes. A *piknométeres* módszer esetében sűrűségmérést tömeg- és térfogatmérésre vezethetjük vissza: ismert térfogatú folyadék tömegét megmérjük, majd a tömeg/térfogat arányból kiszámítjuk a sűrűséget.

A folyadékok sűrűségét kényelmesen és gyorsan *areométerrel* határozhatjuk meg. Az areométer alul kiszélesedő és megterhelt gömbben végződő üvegcső (64. ábra). Működése Arkhimédész törvényén alapszik. Az alsó megterhelés biztosítja az areométer függőleges helyzetét a folyadékban. Az areométer addig süllyed a folyadékba, míg az általa kiszorított folyadék súlya egyenlővé nem válik az egész areométer súlyával. A merülés mértéke tehát függ a folyadék sűrűségétől, amit az areométer vékony csövén levő skálán leolvashatunk.



64. ábra

Feladat: Oldatok sűrűségének meghatározása piknométerrel

Szükséges eszközök és anyagok: piknométer, táramérleg, különböző koncentrációjú oldatok.

Útmutatás: A száraz piknométer tömegét, dugóval együtt, mérjük meg pontosan táramérleg segítségével, a már ismert módon. A piknométert töltjük meg teljesen azzal az oldattal, amelynek a sűrűségét meg akarjuk határozni. Vigyázzunk arra, hogy amikor a piknométert ledugjuk, ne maradjanak az oldatban levegőbuborékok, az oldaláról pedig töröljük le az esetleges ráfolyt oldatot. Mérjük meg az oldattal telt piknométer tömegét. A kapott eredményből vonjuk le az üres piknométer tömegét, így megkapjuk az oldat tömegét. Ezt osszuk el a piknométeren feltüntetett térfogattal, hogy megkapjuk az oldat sűrűségét.

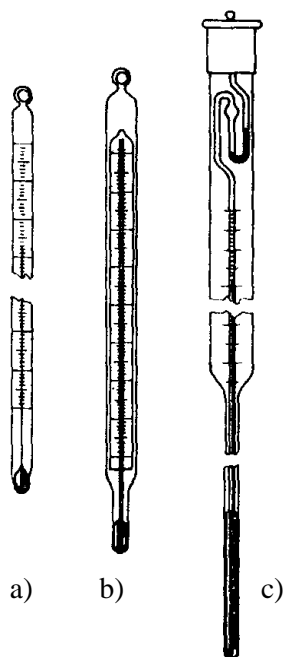
3.4. Hőmérsékletmérés

A hőmérséklet a test hőállapotát, felmelegedésének mértékét jellemző mennyiség. A termodinamikai hőmérséklet (T) SI-egysége a kelvin (K). A Kelvin-féle hőmérsékleti skála kiindulási pontja ($T = 0$ K) az abszolút nullapont. A hétköznapi életben és a laboratóriumi gyakorlatban a Celsius-hőmérsékleti skálát használjuk, amelynek egysége a Celsius-fok ($^{\circ}\text{C}$). A termodinamikai hőmérséklet (T) és a Celsius-hőmérséklet (t) között a következő összefüggés van: $T = t + T_0$, ahol $T_0 = 273,16$ K. Tehát a hőmérsékletet $^{\circ}\text{C}$ -ban mérjük, de ha a helyzet úgy kívánja, az előző összefüggéssel könnyen átszámíthatjuk az SI-egységre, a K-re. Hőmérséklet-különbségeknél (ΔT , ill. Δt) pedig gyakorlatilag mindegy, hogy melyik hőmérsékleti skálával dolgozunk, mivel $\Delta T = \Delta t$.

A hőmérséklet meghatározására minden olyan anyagi tulajdonság felhasználható, ami a hőmérséklettel arányosan változik (térfogat, elektromos ellenállás, fénysugárzás stb.).

A hőmérséklet mérésére leggyakrabban a *folyadékhőmérőket* használjuk, amelyek működése a *folyadékok hő okozta térfogatváltozásán* alapszik. A hőmérőket többnyire higannyal töltik. Ezek a higany fagyás- és forráspontja közötti intervallumban (-39 $^{\circ}\text{C}$ -tól 357 $^{\circ}\text{C}$ -ig) használhatók. A hőmérséklet arányos a higanynak a kapillárisban elfoglalt helyzetével.

A *bothőmérő* (65a. ábra) vastag falú kapilláris, amelynek külső falára van maratva a skála. A *belsőskálás* hőmérő (65b. ábra) vékony falú kapillárisa tejüveglemezre nyomtatott skála előtt foglal helyet. Ezeket a hőmérőket általában $0,1$ $^{\circ}\text{C}$ -nál pontosabb mérésekre nem nagyon használhatjuk. Kis hőmérséklet-intervallumban (5 – 6 $^{\circ}\text{C}$) nagy pontosságú mérésre ($0,001$ $^{\circ}\text{C}$) a



65. ábra

Beckmann-hőmérő alkalmas. Tetszés szerinti hőmérsékleten mérhetünk vele, mert alsó edényének higanytartalmát a hőmérő felső részén levő tartalékedény segítségével megváltoztathatjuk (65c. ábra).

3.4.1. A hőmérsékletméréskor elkövethető hibák

1. Ha a meniszkuszt nem szemmagasságból nézzük, a *parallaxis-hibát* követjük el.

2. A hőmérő akkor mér pontosan, ha hőmérséklete megegyezik a mérendő tér hőmérsékletével. A hőmérséklet-kiegyenlítődé egy bizonyos időt igényel. Ezért a hőmérséklet leolvasását egyenlő időközönként (pl. 0,5 percenként) végezzük addig, míg 2–3 egymásutáni alkalommal ugyanazt az értéket kapjuk.

3. A hőmérő akkor méri a pontos értéket, ha a kapillárisban lévő higany is a mérendő térben van. Ez a mérések során csak ritkán valósul meg, de ezt a hibát a gyakorlatban többnyire elhanyagolhatjuk.

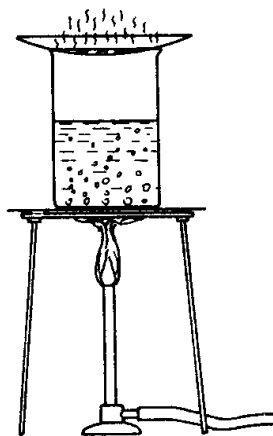
3.5. Melegítés, bepárlás, szárítás

Nem gyúlékony anyagok *melegítésekor* a hőközlés általában *gáz-égőkkel* történik. Gyakran, különösen gyúlékony anyagoknál a melegítést közvetítőanyag (temperáló fürdő) közbeiktatásával végezzük. A közvetítőanyag minőségétől függően beszélhetünk víz-, olaj- vagy homokfürdőről. A hőközlés *elektromos főzőlap* segítségével is történhet, elsősorban tűzveszélyes anyagok melegítésekor.

Az *izzítást* többnyire izzítótégelyben, gázláng segítségével végezzük. Ha több mintát és magasabb hőmérsékleten kell izzítani, akkor az automatikusan szabályozható *elektromos izzítókemencét* célszerű használni.

Az oldatokat *bepárlással* töményíthetjük. A bepárlást bepárló- vagy kristályosító csészében, szélesebb szájú főzőpohárban, óraüvegen vagy porcelántálban végezzük.

Az oldószer elpárologtatására leggyakrabban *vízfürdőt* használunk, amely az oldatot kb. 80 °C-ra melegíti fel, így az edény nem reped el. Vízfürdőt (66. ábra) egyszerűen készíthetünk, ha egy nagyobb méretű, kiöntővel rendelkező főzőpoharat 2/3 részig megtöltünk vízzel, a vízbe horzsakövet teszünk, és a bepárlandó oldatot tartalmazó edényt a főzőpohár tetejére tesszük. A vízfürdők rézből készülnek, a tetejükön levehető karikák vannak. Gázzal vagy elektromos fűtéssel melegíthetők. Használatukkor először a vízcsapot nyissuk meg, utána kapcsoljuk be az áramot, s az elszívóberendezés használat közben működjön.

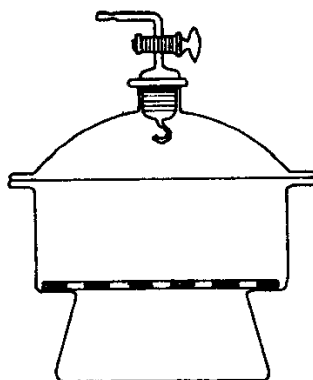


66. ábra

Nagy mennyiségű, gyúlékony, drága oldószer bepárlását *desztillálókészülékkel* végezzük.

Szárításkor a szilárd anyagok felületén és belsejében levő különböző erősséggel megkötődött folyadékot – leggyakrabban vizet – távolítjuk el. A szárítás módja függ a szárítandó anyag tulajdonságaitól és a szárítás kívánt mértékétől. *Levegőn és szobahőmérsékleten* olyan anyagokat szárítunk, amelyek vízelvonószer vagy hevítés hatására a szükségesnél több vizet veszítenek vagy elbomlanak. Ezeket az anyagokat szűrőpapíron vagy óraüvegen szárítjuk.

Vízelvonószerrel történő szárításhoz *exsikkátort* (67. ábra) használunk. A vastag falú üvegedény alsó része tartalmazza a higroszkópos szárítószert. A fölötte lévő porcelán betétre tesszük a szárítandó anyagot tartalmazó edényt. Csiszolatós, csapzsírral bekent fedele légmentes zárást biztosít, a szárítás meggyorsítása érdekében a levegőt kiszivattyúzzuk belőle.



67. ábra

A leggyakrabban használt szárító anyagok: vízmentes kalcium-klorid, foszfor-pentoxid, tömény kénsav, szilikagél, nátrium-hidroxid, kalcium-oxid stb.

Ha a szárítandó anyagot melegíthetjük, akkor 40–260 °C közötti tartományban automatikusan szabályozható *elektromos szárítószekrény* használata a legmegfelelőbb.

3.6. Oldás, aprítás, keverés, csapadék-leválasztás (kicsapás)

Oldáskor az oldószer hatására a különböző anyagi minőségű komponensek heterogén rendszeréből homogén rendszer, oldat keletkezik. A feloldott anyag mennyisége függ az oldószer és az oldandó anyag minőségétől, a hőmérséklettől, gázok esetében a nyomástól is.

Az *oldhatóság* megadja, hogy 100 g oldószer maximálisan hány g anyagot képes feloldani az adott hőmérsékleten.

9. táblázat. *Néhány anyag oldhatósága vízben (g/l egységben kifejezve), a hőmérséklet függvényében*

Anyag/t °C	0	20	30	50	70	100
NaCl	35,7	36,0	36,3	37,0	37,8	39,8
NH ₄ Cl	29,4	37,2	41,4	50,4	60,2	77,3
CaSO ₄	0,18	0,19	0,21	0,21	0,20	0,16
KNO ₃	13,3	31,6	45,8	85,5	138,0	246,0
CuSO ₄	14,3	20,7	25	33,3	45,0	75,4
benzoesav	0,17	0,29	0,41	1,4	3,1	5,88

Telítetlen az az oldat, amelyben az adott hőmérsékleten még lehet anyagot feloldani. A *telített oldat* éppen annyi anyagot tartalmaz feloldva, amennyi az adott hőmérsékleten megfelel az oldhatóságnak.

Az oldott anyag és az oldószer viszonyát, vagyis a töménységet a következő módokon fejezhetjük ki (l. III. 7. fejezet):

1. A *százalékos koncentráció* (c%) háromféle lehet: a) *tömegszázalék* (m%) azt az oldottanyag-mennyiséget jelenti, amelyet 100 g oldat tartalmaz; b) a *vegyes százalék* 100 cm³ oldatban levő oldott anyag tömegét jelenti; c) a *térfogatszázalék* azt fejezi ki, hogy 100 térfogatrész oldatra hány térfogatrész oldott anyag esik.

2. A *mólkonzentráció* megadja az 1000 cm³ oldatban levő oldott anyag móljainak számát.

3. A *normálkonzentráció* az 1000 cm³ (1 l) oldatban levő oldott anyag grammegyenértékeinek számát jelenti.

A különböző vegyületek grammegyenértéknyi mennyiségét *cserebomlási* reakciók esetében a következőképpen számíthatjuk ki:

$$\text{a) Savak és bázisok esetében: } E_g = \frac{\text{molekulatömeg}}{\text{kicserélhető hidrogének száma}}$$

Például a NaOH egyenértéktömege: $E_g = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} = 40 \text{ g}$

a Ca(OH)_2 -é $E_g = \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{2} = 37 \text{ g}$

a H_2SO_4 -é $E_g = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = 49 \text{ g}$

a H_3PO_4 -é $E_g = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = 32,66 \text{ g}$

b) Semleges sók esetén az egyenértéktömeg egyenlő a molekulatömeg és a fémionok száma és ezek töltése szorzatának arányával:

$$E_g = \frac{\text{molekulatömeg}}{\text{fémionok száma} \times \text{fémionok töltése}}$$

Pl. a CaCO_3 egyenértéktömege $E_g = \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{1 \times 2} = \frac{88}{2} = 44 \text{ g}$

az $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ egyenértéktömege $E_g = \frac{M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}}{2 \times 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ g}$

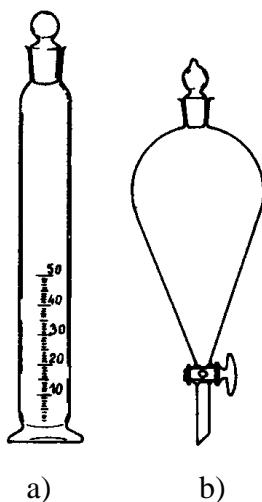
Redox reakciók esetében az egyenértéktömeg számításánál a molekulatömeget az oxidációfok változásával osztjuk.

Ha szilárd anyagot oldunk, a nagyobb érintkezési felület biztosítása érdekében az anyagot először mozsárban *elporítjuk*. Az oldást melegítéssel és *keveréssel* gyorsíthatjuk. A folyadékok keverésére üvegből vagy fémből készült keverőket használunk. Ha a keverést sokáig kell végezni, a keverőt villanymotorral is lehet működtetni. Gyakran használjuk a mágneses keverőt. Ez egy üvegbe vagy műanyagba zárt vasrudacska, amelyet az oldatot tartalmazó edénybe helyezünk. Ezt az edényt forgó mágneses teret biztosító készülékre tesszük, így a kis mágneses keverő forogni fog az oldatban, ezáltal biztosítva az oldat keverését.

Egymással korlátlanul elegyedő folyadékokat elegendő az összeöntés után jól megkeverni. Egymásban korlátozottan oldódó folyadékokat *rázóhengerben* (68a. ábra) vagy *választótölcsérben* (68b. ábra) hosszabb ideig ráznunk kell. Rázás közben a dugót szorítsuk le, majd időnként óvatosan nyissuk ki az edényt, hogy az esetleges nyomáskülönbség

kiegyenlítődjön. A sűrűségkülönbség alapján elkülönült fázisokat könnyen szét is választhatjuk: a dugó kivétele után a csap megnyitásával leengedjük az alul elhelyezkedő folyadékot.

Az oldással ellentétes művelet a *csapadékleválasztás* (kicsapás). Ilyenkor az oldatban levő oldott anyagot elválasztás céljából nem oldódó alakba visszük. Ezt megvalósíthatjuk az oldószer kicserélésével, a hőmérséklet vagy az oldat kémhatásának megváltoztatásával, illetve egy olyan reakció segítségével, amely során az oldódó vegyületet oldhatatlanná alakítjuk.



68. ábra

A csapadék leválasztásának a körülményeit úgy kell megválasztanunk, hogy jól szűrhető, durva szemcsés csapadékot nyerjünk, amit könnyen elkülöníthetünk a folyadéktól. Ezenkívül így a csapadék szennyeződését is megelőzzük.

A leggyakrabban alkalmazott csapadékleválasztási technika szerint híg vizes oldatokban, megszabott pH-értékeknél dolgozunk. A csapadékot általában forralás közben, kellő feleslegben használt, cseppenként adagolt lecsapószerrel választjuk le. Ha nem forraljuk a leválasztandó iont tartalmazó oldatot, akkor a keverést üvegbot segítségével valósítjuk meg. Az időben elnyújtott, lassú leválasztás során tiszta, jól szűrhető csapadék válik ki az oldatunkból. A jól leválasztott csapadék gyorsan ülepedik, s a csapadék felett az oldat kristálytiszta lesz.

Feladat: különböző töménységű oldatok készítése

Szükséges eszközök és anyagok: Hosszú szárú analitikai tölcsér, porcelánmozsár, 2 db főzőpohár, táramérleg, súlysorozat, 2 db mérőlombik, üvegbot, 2 db folyadéküveg, mérőhenger, pipetta, vízben oldódó szilárd vegyszerek, adott sűrűségű és koncentrációjú oldatok, desztillált víz.

Útmutatás:

a) Oldatkészítés szilárd vegyszerekből. Készítsünk a gyakorlatvezető által megnevezett anyagból megadott térfogatú és töménységű oldatot.

Az oldatkészítés lépései:

1. Számítsuk ki a szükséges vegyszermennyiséget.
2. Az anyagot porítsuk el dörzscsészében.
3. A vegyszert mérjük be egy erre alkalmas edénybe (főzőpohár, óra-üveg, higroszkópos anyagoknál bemérőedény stb.). Az igényelt pontosságtól függően, tára- vagy analitikai mérleget használjunk. (Először az eszköz tömegét mérjük le!)
4. Oldjuk fel a vegyszert főzőpohárban az össztérfogatnál jóval kevesebb oldószerben, keverés közben. Lassan oldódó anyagoknál célszerű melegítést alkalmazni.
5. Az oldatot lehűlés után kvantitatíve (teljes mennyiségében) öntsük át a hosszú szárú analitikai tölcsér segítségével a megadott térfogatú mérőlombikba. A főzőpoharat néhányszor alaposan öblítsük ki az oldószerrel, és ezeket a részleteket is öntsük a mérőlombikba. A folyadék meniszkuszát állítsuk a lombikon levő jelre. Bedugaszolás után az oldatot alaposan rázzuk össze.
6. Az oldatot öntsük át folyadéküvegbe, melynek címkéjén tüntessük fel az oldat nevét (képletét), töménységét, a készítés dátumát.

b) Oldatkészítés folyadékból. Készítsünk a gyakorlatvezető által megnevezett oldatból – melynek sűrűsége és tömegszázalékban megadott összetétele ismert – meghatározott térfogatú és töménységű oldatot.

Az oldatkészítés lépései:

1. Végezzük el a számítást. Mivel a folyadékok térfogatát egyszerűbben lehet mérni, mint a tömegüket, mindig azt számoljuk ki a sűrűség ismeretében, hogy hány cm^3 -re van szükségünk a kiindulási anyagból.
2. Öntsünk kevés desztillált vizet hosszú szárú analitikai tölcséren keresztül a mérőlombikba.
3. A kiszámított térfogatú folyadékot a megfelelő térfogatmérő eszközzel mérjük ki (általában mérőhengerrel, de használhatunk pipettát,

sorozatvizsgálatoknál esetleg bürettát is), majd vigyük a tölcséren keresztül a mérőlombikba.

4. Töltsük meg desztillált vízzel gyakori rázogatas közben a mérőlombikot a nyakáig. Ha az oldat felmelegedett, várjuk meg, amíg lehűl, majd a meniszkuszt állítsuk a jelre. Végül bedugaszolva, még egyszer rázzuk össze.

5. Az elkészített oldatot címkével ellátott folyadéküvegben tároljuk. A címkén tüntessük fel az oldat nevét (képletét), töménységét, a készítés dátumát.

Feladat: Néhány só vízoldhatósága

Szükséges eszközök és anyagok: Kémcsőállvány, kémcsövek, 200 cm³-es főzőpohár, 10 cm³-es mérőhenger, 4 db óraüveg, üvegtölcsér, porcelánmozsár, Bunsen-égő, szűrőkarika, vasháromláb, állvány, azbesztháló, vízfürdő, táramérleg, súlysorozat, szűrőpapír, vegyszerek: kalcium-karbonát (CaCO₃), kalcium-szulfát (CaSO₄·2H₂O), nátrium-klorid (NaCl), ammónium-klorid (NH₄Cl), desztillált víz.

Útmutatás: Négy kémcsövet töltsünk meg félig desztillált vízzel. Adjunk hozzájuk az előzetesen elporított kalcium-karbonátból, kalcium-szulfátból, nátrium-kloridból és ammónium-kloridból 0,5 g-nyi mennyiségeket. A kémcsövek tartalmát alaposan rázzuk össze. Figyeljük meg az anyagok oldódását.

Az oldatok egy részét szűrjük meg, és mindegyik szűrlet 5–5 cm³-ét külön óraüvegre öntve vízfürdőn szárazra pároljuk be. A szilárd maradékot hasonlítsuk össze a kiindulási anyaggal.

Feladat: az oldhatóság függése az oldószer minőségétől

Szükséges eszközök és anyagok: Kémcsövek, osztott pipetta, jód (I₂), szén-tetraklorid (CCl₄), etil-alkohol (C₂H₅OH), nátrium-klorid (NaCl), desztillált víz.

Útmutatás:

a) Három kémcsőbe tegyünk egy-egy gyufafej nagyságú jódkristályt. Öntsünk az első kémcsőbe 3 cm³ vizet, a másodikba 3 cm³ etil-alkoholt, a harmadikba 3 cm³ szén-tetrakloridot. A kémcsöveket alaposan rázzuk össze. Megfigyeléseinket foglaljuk táblázatba, amelyben tüntessük fel az oldat színét, valamint a jód oldhatóságát a következő jelöléseket használva: ∅ = gyakorlatilag oldhatatlan, + = kismértékben oldódik, ++ = oldódik, +++ = nagyon jól oldódik.

b) Oldjunk fel két kémcsőben 0,5–0,5 g nátrium-kloridot 4–4 cm³ desztillált vízben. Az egyik kémcsőbe pipettázzunk 4 cm³, a másikba 1 cm³ etil-alkoholt, majd alaposan rázzuk össze. Az 1 cm³ etil-alkoholt tartalmazó kémcsőbe tegyünk még 3 cm³ desztillált vizet. Figyeljük meg a változásokat!

Feladat: A hőmérséklet hatása az oldhatóságra

Szükséges eszközök és anyagok: Kémcsövek, kémcsőfogó, pipetta, főzőpoharak, 0–100 °C-os hőmérő, kálium-nitrát (KNO₃), nátrium-klorid (NaCl), etil-acetát (CH₃COOC₂H₅), desztillált víz, jég.

Útmutatás:

a) Öntsünk egy kémcsőbe kb. 2 ujjnyi desztillált vizet. Szórjunk bele annyi kálium-nitrátot, hogy a kémcső összerázása után kevés feloldatlan só maradjon a kémcső alján (szobahőmérsékleten telített oldat). Figyeljük meg a kémcső tartalmának hőmérséklet-változását. Melegítsük az oldatot a só feloldódásáig, majd ismét adagoljunk hozzá az anyagból addig, amíg magasabb hőmérsékleten telített oldatot kapunk. Ezután – további sómennyiség hozzáadása mellett – melegítsük forrásig az oldatot (100 °C-on telített oldat), majd hagyjuk lassan lehűlni.

b) A kísérletet végezzük el nátrium-kloriddal is a fent leírtak szerint, azzal a különbséggel, hogy a telített, forró oldatot öntsük le a feloldatlan kristályokról egy másik kémcsőbe és így hagyjuk lehűlni.

c) 10 cm³ desztillált vizet pipettázzunk egy kémcsőbe. Adjunk hozzá 1 cm³ etil-acetátot. Alapos összerázás után helyezzük váltogatva jeges vizet, majd kb. 25–30 °C-os vizet tartalmazó főzőpohárba.

Feladat: túltelített oldat készítése

Szükséges eszközök és anyagok: kémcsövek, 200 cm³-es főzőpohár, 10 cm³-es mérőhenger, üvegbot, táramérleg, súlysorozat, kémcsőfogó, vatta, nátrium-tioszulfát (Na₂S₂O₃·5H₂O), kristályvízmentes nátrium-acetát (CH₃COONa), desztillált víz.

Útmutatás:

a) Oldjunk fel kb. fél kémcsőnyi nátrium-tioszulfátot saját kristályvizében enyhe melegítéssel. (Forralni nem szabad!) A kémcsövet rázogatós nélkül, óvatosan hűtsük le csap alatt, majd dobjunk bele egy kristályszemcsét. Kezünkkel érzékeljük a hőmérséklet-változást. Oldjuk fel enyhe melegítéssel újra a nátrium-tioszulfát-kristályokat. Vízcsap alatt ismét hűtsük le, majd üvegbottal dörzsöljük meg a kémcső belső falát.

b) 5 g nátrium-acetátot tegyünk egy kémcsőbe, adjunk hozzá 3 cm³ desztillált vizet. Melegítsük a kémcsövet a só feloldódásáig. Ezután a kémcső nyílását vattával elzárva állítsuk hideg vízzel telt főzőpohárba. Ha lehűlt, vegyük ki a vattát és dobjunk bele egy kristálykát.

Feladat: folyadékok oldhatósága vízben

Szükséges eszközök és anyagok: kémcsövek, rázótolcsér, 25 cm³-es rázóhenger, 10 cm³-es pipetta, porcelántégely, drótháromszög, vasháromláb, gyufa, etil-alkohol (C₂H₅OH), dietil-éter (C₂H₅–O–C₂H₅), réz-szulfát (CuSO₄·5H₂O), desztillált víz.

Útmutatás:

a) Öntsünk 25 cm³-es rázóhengerbe 10 cm³ desztillált vizet és pipetával óvatosan rétegezzünk rá 10 cm³ etil-alkoholt. Az össztérfogat pontos megállapítása után rázzuk össze a folyadékokat. Az oldat lehűlése után figyeljük meg a térfogatváltozást.

b) Töltsünk rázótolcsérbe 10 cm³ desztillált vizet és 10 cm³ dietil-étert. (Az éter *tűzveszélyes* – ezért a kísérletet nem szabad nyílt láng mellett végezni!)

Dugjuk be a rázótolcsért és rázzuk jól össze az elegyet, majd hagyjuk állni. Figyeljük meg a két fázis között kialakult határvonalat.

A dugót vegyük ki, és a csapot kinyitva az alsó vizes fázist engedjük le egy kémcsőbe. A visszamaradt éteres fázist öntsük száraz kémcsőbe.

A vizes fázist tartalmazó kémcsövet melegítsük, majd a kémcső száájához tartsunk égő gyufát.

Az éteres fázisba szórjunk kevés vízmentes réz-szulfátot, és jegyezzük le az észlelt változásokat.

Feladat: az oldott anyag megoszlása különböző oldószerekben – kirázás

Bevezetés: Nernst megoszlási törvénye értelmében két egymással érintkező, de nem elegyedő folyadékfázis között az oldott anyag koncentrációjának hányadosa egyensúly esetén állandó: $K = c_1/c_2$.

A kirázás az anyagok elkülönítését célzó művelet, amely a megoszlás jelenségén alapszik.

Szükséges eszközök és anyagok: kémcsövek, 10 cm³-es mérőhenger, 0,1 M-os kálium- vagy ammónium-tiocianát (K- vagy NH₄SCN)_(f), 0,033 M-os vas(III)-klorid (FeCl_{3(f)}), vizes jóddoldat, dietil-éter (C₂H₅–O–C₂H₅), szén-tetraklorid (CCl₄), kloroform (CHCl₃).

Útmutatás:

a) Fél kémcsőnyi kálium- vagy ammónium-tiocianát-oldathoz adjunk néhány csepp vas(III)-klorid-oldatot. Figyeljük meg a keletkezett oldat színét.

Az oldatot osszuk két részre. Az egyik részlethez öntsünk 2 cm^3 étert (Vigyázat, tűzveszélyes!), a másodikhoz ugyanennyi szén-tetrakloridot. Rázzuk jól össze a kémcsövek tartalmát.

Figyeljük meg az éteres, a szén-tetrakloridos és a vizes fázis színét. A színből következtessünk a vas(III)-tiocianát megoszlására az egyes oldoszerekben.

b) Öntsünk kb. 10 cm^3 vizes jódoldatot kémcsőbe, és adjunk hozzá 1 cm^3 kloroformot. Rázzuk össze erősen.

Figyeljük meg a két fázis színét, jegyezzük fel a tapasztaltakat!

3.7. Szűrés, ülepités (dekantálás)

Ezeknek a laboratóriumi műveleteknek a célja a szilárd fázis (csapadék) elválasztása a folyékonytól.

A szűréshez porózus anyagot használunk, leggyakrabban szűrőpapírt. A szűrőpapír pórusain a folyadékreszecskek áthatolnak, a csapadékreszecskek azonban nem. A szükséges pórusméretet a legkisebb szilárd részecskek mérete határozza meg. A szűrés sebessége nő a hőmérséklettel, a szűrőpapír két oldalán ható nyomások különbségével, a pórusmérettel és csökken a pórusok hosszával és a viszkozitással, a Poiseuille-féle egyenlet szerint:

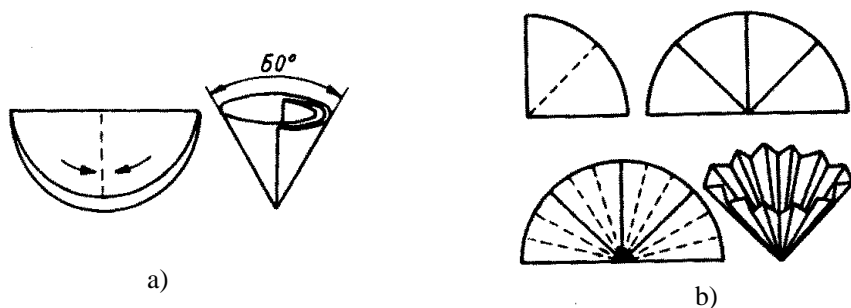
$$v = \frac{\pi r^4}{8\eta l} (p_1 - p_2)$$

ahol p_1 és p_2 a folyadék nyomása a szűrőpapír felső, illetve alsó részén, l a kapilláris hossza (a szűrőréteg vastagsága), r a kapillárisok sugara, η pedig a szürendő folyadék viszkozitása.

A szűréssel szétválasztott fázisokat *csapadéknak* (szilárd) és *szűrletnek* (folyékony) nevezzük. Sima tölcsepszűrőt használunk, ha a csapadékra, redős (recés) szűrőt pedig, ha a szűrletre van szükségünk. A szűréshez kiválasztott tölcseér nagyságát a szürendő csapadék és nem a folyadék mennyisége határozza meg. Ehhez méretezzük a szűrőpapírt is. A szűrőpapírok kör alakúra felvágva vagy ívek formájában, egy tömbben kaphatók. A szűrőpapír-ívből úgy készítünk a tölcseérnek megfelelő kör

alakú szűrőt, hogy a tölcsért szájával lefele fordítva ráhelyezzük az ívre, körberajzoljuk, majd kivágjuk.

Sima szűrőt (69a. ábra) úgy készítünk, hogy a kör alakú szűrőt négybe hajtjuk, majd kúp alakúra igazítjuk és a tölcsérbe helyezzük. A szűrés megkezdése előtt a szűrőt az oldószerrel megnedvesítjük, és tiszta ujjal vagy üvegbottal óvatosan rátapasztjuk a tölcsér oldalára, így nem marad levegő a papír és a tölcsér fala között.



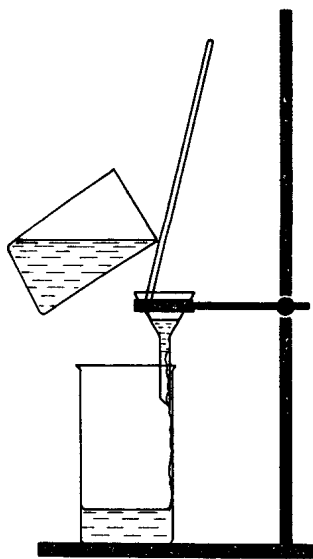
69. ábra

A *redős szűrő* készítésekor a kör alakú szűrőpapírt nyolcra hajtjuk, majd kétrétig kinyitjuk és minden környolcadot még három részre hajtjuk (69b. ábra). Az összehajtott szűrőt teljesen kinyitjuk, és a tölcsérbe helyezzük. Végül a folyadék beöntésekor gyengén benyomkodjuk a tölcsér aljába.

A szűrésnél a tölcsért szűrőállványra erősített szűrőkarikára tesszük (70. ábra). Szűrés közben a következőkre kell vigyázni:

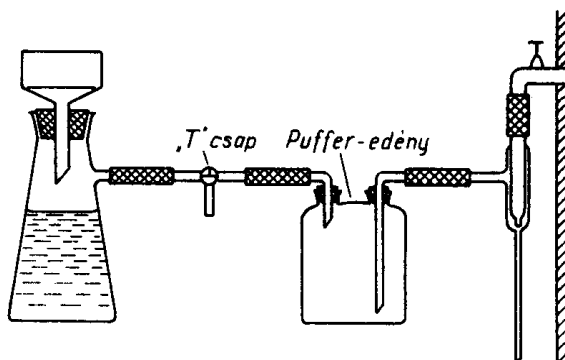
1. A szűrőpapír széle kb. 0,5 cm-rel lejjebb legyen, mint a tölcsér pereme.
2. A tölcsér szára érjen a felfogó edény oldalához, mivel így az összefüggő folyadékoszlop szívó hatása gyorsítja a szűrést.
3. A szűrendő folyadékot üvegbot segítségével öntsük a tölcsérbe.
4. A tölcsérben mindig annyi folyadék legyen, hogy a szintje a szűrőpapír szélétől legalább 0,5 cm-rel alacsonyabban álljon.

Ha a szűrést meg akarjuk gyorsítani, vagy a csapadékot tökéletesebben el akarjuk különíteni a szűrlettől, a tölcsér alatti nyomást szívással csökkentjük. A *szívatáshoz* szükséges készülék *porcelán szívótölcsérből* (Büchner-tölcsér), *szívópalackból* és *vákuumszivattyúból* áll (71. ábra). A vízsugárszivattyút rárósítjuk a vízcsapra. Megfelelő víznyomás esetén a szivattyú belső csövének szűkületéből nagy sebességgel kiömlő víz



70. ábra

szívóhatása vákuumot hoz létre a vele vastag falú vákuumgumicsővel összekapcsolt szívópalack belsejében. A szívópalack különleges, vastag falú üvegedény. Ebbe helyezzük egyfuratú gumidugóval a Büchner-tölcsért, amelynek pórusos lapját kör alakú szűrőpapírral fedjük be. Akkor szűrőpapírt válasszunk vagy vágjunk, hogy a tölcsér minden pórusát takarja el, de átmérője kisebb legyen a a tölcsér belső átmérőjénél, így a



71. ábra

desztillált vizes nedvesítés után nem hajlik fel és nem ráncosodik össze. Ha a szűrletre is szükségünk van, akkor a visszaszívás és az ebből származó szennyeződések elkerülésére iktassunk be egy biztosító palackot (pufferedény) a vízsugárszivattyú és a szívópalack közé. A visszaszívás akkor következik be, ha a vízcsapot elzárjuk, vagy a víz áramlási sebessége lecsökken, ilyenkor a csapvíz a szívópalackba hatol. A szűrés befejezésekor először levegőt eresszünk a légritkított térbe, mert a visszaszívást ilyenkor is el kell kerülnünk. A levegő egy közbeiktatott háromfuratú csap (T csap) elfordításakor vagy a csatlakozó gumicső lehúzásakor hatol be a légritkított térbe. A vízcsapot csak a vákuum megszűnése után zárjuk el.

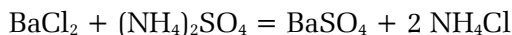
A vízsugárszivattyúnál nagyobb légritkítást lehet elérni az elektromos árammal működő olajszivattyúval.

Ha a szűrendő folyadék megtámadja a szűrőpapírt, vagy a műveletet még gyorsabban akarjuk végezni, *üvegszűrőt* használunk. Az üvegszűrő 2 mm vastagságú porózus üveglemezre izzítással zsugorított üvegporból készül.

Ülepítéskor a csapadék a nehézségi erő hatására az edény aljára ülepedve elkülönül a folyadéktól. *Dekantáláskor* a leülepedett csapadékról a folyadékot óvatosan leöntjük, majd tiszta mosófolyadékkal össze-rázzuk, ülepedni hagyjuk, és ismét leöntjük róla a mosófolyadékot. Az eljárást többször megismételve, az edény alján a tiszta csapadék marad vissza, kevés mosófolyadékkal.

Feladat: Csapadékképzés, szűrés

A bárium-klorid (BaCl_2) vízben jól oldódó vegyület, a bárium-szulfát (BaSO_4) vízzoldhatósága viszont rendkívül kicsi. Ha tehát a báriumionokat le akarjuk választani egy vizes oldatból, akkor valamilyen reakció segítségével oldhatatlan bárium-szulfát csapadékká kell alakítanunk. A bárium-klorid- és az ammónium-szulfát-oldat között olyan cserebomlási reakció megy végbe, aminek eredményeképpen fehér színű bárium-szulfát csapadék keletkezik:



Ahhoz, hogy a csapadék mennyiségileg leváljon, az oldat kémhatását HCl -oldat segítségével $\text{pH} = 2$ -re állítjuk be.

Szükséges eszközök és anyagok: 200 cm³-es főzőpohár, Erlenmeyer-lombik, mérőhenger, pipetták, állvány, szűrőkarika, üvegtölcsér, szűrő-

papír, üvegbot, vegyszerek: 5%-os bárium-klorid- (BaCl_2) oldat, 2,5%-os ammónium-szulfát- ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) oldat, 1N-os sósav- (HCl) oldat, desztillált víz.

Útmutatás: 5 cm^3 5%-os bárium-klorid-oldatot a főzőpohárba pipetázunk, és 1 cm^3 1N-os sósavval megsavanyítva térfogatát 100 cm^3 -re egészítjük ki desztillált vízzel. Az oldatot felforraljuk és forralás közben cseppenként, kevergetve hozzáadagolunk 10 cm^3 2,5%-os ammónium-szulfát-oldatot. A csapadékos oldatot lehűlés után leszűrjük, desztillált víz többszöri 5 cm^3 -es részletével átmossuk, megszáritjuk.

Feladat: Keverék szétválasztása ülepitéssel

Szükséges eszközök és anyagok: porcelánmozsár, 2 db 100 cm^3 -es és 1 db 250 cm^3 -es főzőpohár, 10 cm^3 -es osztott pipetta, óraüveg, nátrium-klorid (NaCl), homok, desztillált víz, hőmérő.

Útmutatás: vegyszereskanálnyi elporított nátrium-kloridot keverjük össze kb. háromszor annyi finomszemcsés homokkal. Szórjuk a keveréket vízzel félig töltött 100 cm^3 -es főzőpohárba, majd keverjük fel jól. Néhány perces ülepedés után az oldat tisztáját öntsük át egy másik főzőpohárba: dekantáljuk.

A tiszta oldatból $3\text{--}4\text{ cm}^3$ -t pipetázzunk egy óraüvegre, majd bepárlás végett helyezzük vízfürdőre.

Figyeljük meg az óraüvegen maradt szilárd anyagot!

3.8. Kristályosítás

A vegyületek előállítása vagy tisztítása többek között történhet kristályosítással. Végrehajtásához az anyagból valamilyen módszerrel *túltelített oldatot* készítünk (pl. a forrón telített oldat hűtése, bepárlás, oldószer-kicserélés stb.). A túltelített oldatban keletkező kristálygócokon az oldott állapotban levő részecskék kiválnak, a szennyezések pedig az oldatban maradnak vagy fel sem oldódnak.

A kristályok mérete a gócképződés és a kristálynövekedés sebességének a viszonyától függ. Gyors hűtésekor általában nagy a gócképződés sebessége, ilyenkor sok apró kristály keletkezik. Lassú hűtésekor a kristálynövekedés sebessége lesz a nagyobb, így néhány nagy kristály képződik. Az apró kristályok a nagy felület miatt idegen anyagokat adszorbeálhatnak, a nagy kristályok pedig zárványként tartalmazhatnak szennyezéseket.

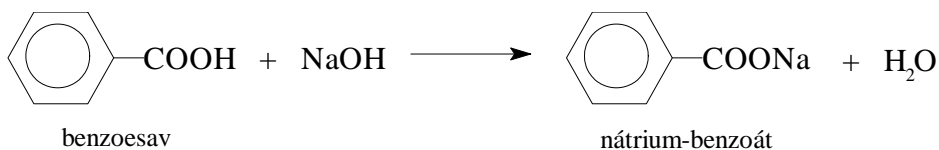
Ha az anyag kristályosodása nehezen indul meg (nem képződtek góccok), a kristályosodást eredményesen elősegíthetjük, ha az edény belső falát üvegbottal dörzsöljük, vagy a túltelített oldatot az anyag kristályszemcséjével *beoltjuk*.

A tisztítás céljából végzett kristályosítást nevezzük *átkristályosításnak*: a tisztítandó anyagot feloldjuk, majd újból kristályosítjuk. Ha az anyag feloldásakor a szennyezés nem oldódik, szűréssel távolítjuk el, de ha már kolloidálisan oldódik, adszorbens hozzáadásával kell *deríteniünk* az oldatot. Adszorbensként aktív szén használunk, amely megköti és ezáltal szűrhetővé teszi a szennyezést.

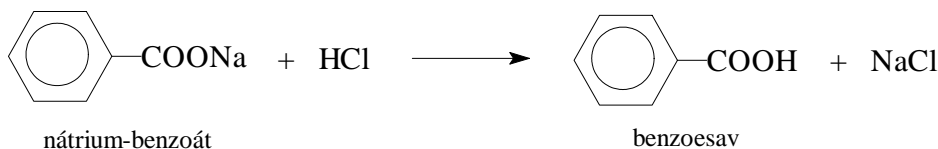
Feladat: Benzoésav tisztítása lúgos kicsapással és átkristályosítással

Szükséges eszközök és anyagok: 500 cm³-es Erlenmeyer-lombik, 2 db 100 cm³-es főzőpohár, 500 cm³-es kristályosítósésze, üvegtölcsér, Büchner-tölcsér, 10 és 100 cm³-es mérőhenger, szívópalack, óraüveg, üvegcád, kb. 0,5 cm hosszú üvegcső, porcelánmozsár, vízszugárszivattyú, gumicső, gumigyűrű, hőmérő, szűrőpapír, szűrőállvány, vasháromláb, azbesztháló, szűrőkarika, táramérleg, súlysorozat, technikai minőségű benzoésav (C₆H₅COOH), 2 mol/cm³ koncentrációjú nátrium-hidroxid (NaOH), tömény sósav (HCl cc.), aktív szén, glicerin, jég, desztillált víz.

Útmutatás: mérjünk le táramérlegen 10 g technikai minőségű benzoésavat. Tegyük 500 cm³-es Erlenmeyer-lombikba. Adjunk hozzá 50 cm³ nátrium-hidroxid-oldatot. Rázogatás közben oldjuk fel, ha hidegen nem oldódik, azbeszthálón keresztül enyhén melegíthetjük:



Hidegen szűrjük át a még feloldatlan szennyezést is tartalmazó nátrium-benzoátot egy 100 cm³-es főzőpohárba, és a szűrlethez adjunk késhegynyi aktív szén, amivel jól keverjük össze (I. derítés). Ismét szűrjük át az oldatot egy 100 cm³-es főzőpohárba. A tiszta szűrlethez – üvegbottal való erőteljes kevergetés mellett – vékony sugárban öntsünk 10 cm³ tömény sósavat:



A levált fehér, túrócsapadékot Büchner-tölcséren keresztül szűrjük át szívatás közben. Lapított végű üvegbottal jól nyomkodjuk le az anyagot, és mossuk át 50 cm³ jéghideg desztillált vízzel, amellyel előzőleg a benzooesavat tartalmazó poharat öblítettük át.

A jól kiszívott anyagot kanál és üvegbot segítségével vigyük át az 500 cm³-es Erlenmeyer-lombikba. A tölcsérre, kanálra, üvegbotra tapadó benzoesavat desztillált vízzel mossuk bele a lombikba, amelyben a desztillált víz mennyisége kb. 250–300 cm³ legyen.

Azbeszthálón keresztül melegítsük az oldatot. Ha az anyag teljesen feloldódott, vegyük le a dróthálóról, és adjunk hozzá késhegynyi aktív szénét (II. derítés).

Az aktív szemes oldatot kis lángon forraljuk néhány percig, ügyelve arra, hogy ki ne fusson a lombikból.

A forró (!) oldatot szűrjük át egy 500 cm³-es kristályosítócsészébe. Azért, hogy az oldat lehűlését megakadályozzuk, az üvegtölcsért helyezzük tölcser alakú vízfürdőre, az ún. melegvítöltcsérbe. A kristályok kiválásáig hagyjuk az oldatot szobahőmérsékleten hűlni, majd hűtsük tovább üvegtöltcsérben levő jeges vízben. A benzoésav-kristályokat vízszűrőszivattyú segítségével szűrjük le, majd mossuk át kevés jéghideg desztillált vízzel. A szívatást addig folytassuk, amíg már nem csepeg a tölcserből víz.

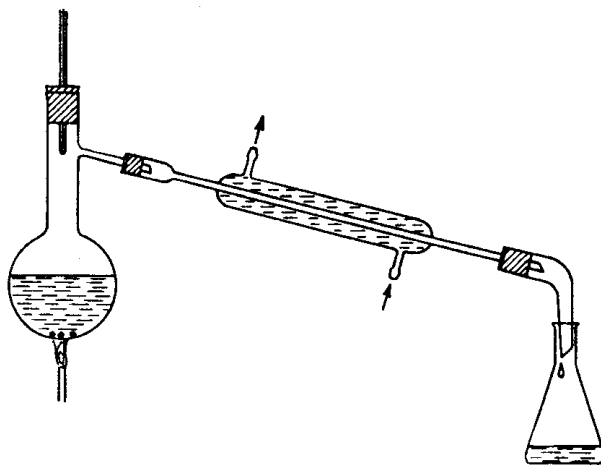
Az anyagot terítsük ki szűrőpapírra száradni. Ha teljesen megszáradt, mérjük le a szűrőpapírral együtt. A tiszta benzoésavat tegyük óraüvegre, majd a papírt mérjük vissza. Hasonlítsuk össze a szennyezett és az átkristályosítás után nyert benzoésav színét. Számítsuk ki az átkristályosítás veszteségét.

3.9. Desztilláció, szublimálás

A desztilláció az a művelet, amelynek során a folyadékot elgőzöltetjük, majd a gőzöket más helyen hűtéssel kondenzáltatjuk. A művelet terméke a párlat vagy desztillátum. A *desztilláció célja*:

- a) egy folyadék elválasztása a nem illékony szennyeződésektől
b) különböző forráspontú anyagok szétválasztása

Egy egyszerű desztillálóberendezés a 72. ábrán látható. A frakcionáló lombikban keletkezett gőz a ferde helyzetű Liebig-hűtőben cseppfolyósodik, majd a golyaorron keresztül a szedőedénybe kerül. A nagyobb hűtőfelülettel rendelkező golyós- és spirálhűtőt csak függőlegesen lehet befogni, különben a desztillátum nem tud egyenletesen lefolyni.



72. ábra

Még a melegítés megkezdése előtt a lombikba forráskönnyítőt kell helyezni (pl. horzsakövet, üveggyöngyöt, mázatlan cserepet vagy üvegkapillárist). A forráskönnyítőkkel a késleltetett forrást akadályozzuk meg, ugyanis ilyenkor hirtelen sok buborék képződik, amelyeknek lökészerű feltörése a lombik összetörését okozhatja.

A késleltetett forrás azért következhet be, mert a forráspontra felhevített anyag nem rendelkezik még annyi energiával, amennyi az új, a gőzfázis keletkezéséhez szükséges. A forráskönnyítőkől melegítés hatására apró légbuborékok távoznak, amelyek könnyen telítődnek a desztillálendő anyag gőzeivel.

A desztillálendő folyadék melegítésének módja a forráspontjától és gyúlékonyságától függ. Pl. gyúlékony, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatt forró anyagnál vízfürdőt használunk. A hűtés módja: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ alatti forráspontú folyadékoknál hűtőben áramló csapvizet, $120\text{--}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ közöttieknél állóvizet, a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ felettieknél léghűtést alkalmazunk.

Egyes anyagok, mint például a jód, kámfor, naftalin, melegítésre (légköri nyomáson) megolvadás nélkül gőzhalmazállapotba megy át. A

jelenséget *szublimációnak* nevezik, és oka, hogy az illető anyag olvadáspontján a szublimációs nyomás a légköri nyomás értéke alatt van: pl. jódelemben az olvadáspont $114\text{ }^{\circ}\text{C}$, e hőfokon telített gőzeinek nyomása 90 Hgmm . A szublimálást ugyanúgy használhatjuk az anyagok tisztítására és elválasztására, mint a desztillációt.

Feladat: A víz tisztítása desztillációval

Szükséges eszközök és anyagok: 250 cm^3 -es frakcionáló lombik, Liebig-hűtő gumicsövekkel, golyaorr, 100 cm^3 -es mérőhenger, üvegtölcsér, dugók, 2 db Bunsen-állvány, 2 db dió, lombikfogó, hűtőfogó, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérő, réz-szulfát (CuSO_4), horzsakő.

Útmutatás: 250 cm^3 -es frakcionáló lombikot függőlegesen erősítsünk állványhoz. Kivezető csövét egyfuratú parafa dugóval kapcsoljuk a Liebig-hűtőhöz, amit hűtőfogó segítségével fogunk be egy másik állványba. A lombik csöve a hűtő kiszélesedő részének kb. $2/3$ részéig nyúljon be, és hajlásszögük is egyezzen (72. ábra). A hűtő másik végéhez csatlakoztassunk parafa dugó segítségével golyaorrt, ez alá pedig helyezzünk 100 cm^3 -es mérőhengert szedőedényként.

A lombikot töltsük meg félig csapvízzel, amelyet előzetesen néhány réz-szulfát-kristállyal megfestettünk. Ügyeljünk arra, nehogy a folyadék becsorogjon a frakcionáló csőbe. Végül dobjunk bele 2–3 db horzsakövet.

A lombik száját zárjuk el olyan egyfuratú parafa dugóval, amelynek furatába hőmérőt tettünk. A hőmérő higanyos edénye és a lombik kivezető csöve egymagasságban legyen.

A Liebig-hűtő köpenyének alsó kivezető csövét gumicsövön keresztül kapcsoljuk a vízcsapra, a felső kivezető csőre szerelt gumicsövet pedig tegyük a lefolyóba. A vízcsapot lassan nyissuk meg. Ha a hűtőköpeny teljesen megtelt vízzel, szabályozzuk úgy be a vízáramlást, hogy az elvezető cső végén gyenge sugárban folyjon a víz. Mozgásban tartott Bunsen-égő fokozatosan erősödő lángjával melegítsük a lombikot.

Olvassuk le azt a hőmérsékletet, amelyen a desztillálás megindul (az első csepp a szedőbe cseppen). Minden 5 cm^3 -es folyadéktérfogat át-desztillálása után olvassuk le a hőmérő állását. A desztillálást addig folytassuk, míg a lombikban levő anyag 80%-a át-desztillál. Vigyázzunk, nehogy túlságosan sok hőt adjunk a melegítéskor, és a lombik nyakában a gőz túlhevüljön. A helyesen végzett desztilláláskor a hőmérő vége állandóan nedves a lecsapódó gőzöktől. A lombikot szárazra párolni nem szabad. A forralás beszüntetése után még néhány percre áramoltassuk a köpenyben a hűtővizet.

Feladat: Konyhasó és jód keverékének szétválasztása

Szükséges eszközök és anyagok: porcelánmozsár, kémcső, kis óraüveg, Bunsen-állvány, dió, fogó, nátrium-klorid (NaCl), jód (I_2), kálium-jodid-oldat ($\text{KI}_{(n)}$).

Útmutatás: vegyszereskanálnyi nátrium-kloridot és egy apróbb jód-kristályt porítsunk el porcelánmozsárban, majd a keveréket szórjuk száraz kémcsőbe. A kémcsövet függőlegesen erősítsük állványhoz, és fedjük le kis óraüveggel, amelybe hideg vizet öntöttünk.

Kézben tartott Bunsen-égő lángjával enyhén, óvatosan melegítsük a kémcső alját a keverék kifehéredéséig.

Figyeljük meg a jódgőz színét, az óraüveg aljára lerakódott kristályokat. A jódot gyűjtsük össze, az edényeket kálium-jodid oldattal öblítsük át.

4. Heterogén diszperz rendszerek. Kolloidok

Az előzőekben keverékekről és oldatokról volt szó. Az elsőként a részecskék méretei meghaladták a 10^{-3} cm-t, és szemmel láthatóak voltak, a valódi oldatokban pedig a feloldott részecskék méretei 10^{-7} cm-nél kisebbek, szabad szemmel, de még mikroszkóp segítségével sem voltak észlelhetők.

Az első rendszert durva diszperz *heterogén* rendszernek nevezzük, ennek komponensei egymástól könnyen elválaszthatók, a rendszer belsejében pedig egyes fizikai és kémiai tulajdonságok ugrásszerűen változnak. A második fajta rendszert, a valódi oldatokat *homogén* rendszereknek nevezzük, mert a rendszer belsejében a fizikai és kémiai tulajdonságok azonosak.

Az olyan rendszereket, amelyekben a feloldott részecskék méretei a valódi oldatok és a keverékekre jellemző értékek, azaz 10^{-7} és 10^{-3} cm között helyezkednek el, *diszperz rendszereknek* nevezzük.

A diszperz rendszerek több szempont szerint csoportosíthatók. A részecskék méretei szerint megkülönböztetünk *egyszerű diszperz rendszereket* (szuszpenziók, emulziók) és *kolloidálisan diszperz rendszereket* (kolloid oldatok). Az első rendszerben a részecskék mérete meghaladja a látható fény közepes úthosszát (10^{-3} cm $>$ r $>$ 500 nm), a kolloid oldatokban a részecskeméret ennél kisebb (500 nm $>$ r $>$ 10^{-7} cm). Az egyszerű diszperz rendszerek részecskéi mikroszkóp alatt tanulmányozhatók, a kolloid oldatokban levő részecskék szabad szemmel és hagyo-

mányos mikroszkóppal nem láthatóak, ultramikroszkóppal vagy elektronmikroszkóppal viszont igen.

A kolloid oldatok előállítási módszerei két alapvető típusra oszthatók:

– a *diszperziós módszerek* a nagyobb részecskemérettel rendelkező durva diszperz rendszerekből indulnak ki, és a részecskeméret csökkenésével valósítják meg a kolloidális állapotot;

– a *kondenzációs módszerek* esetében ionok vagy molekulák aggregációja (összetapadása) során jön létre a kolloid oldat.

A kolloid oldatokra nagy határfelület jellemző, ezért rendelkeznek néhány különleges fizikai tulajdonsággal (adszorpció, koaguláció, ülepedés, elektrokinetikus potenciál, fényelhajlás, Tyndall-jelenség).

A kolloid oldatok rendszerint instabilis rendszerek, a körülmények (pH, hőmérséklet, saját vagy idegen ionok jelenléte) megváltozása a kolloidális méretű részecskék összetapadását eredményezheti (*koaguláció*) – a keletkezett csapadék szemcséi nagyobb méretűek, *leülepednek*.

Feladat: Olaj-víz emulzió előállítása diszperziós módszerrel

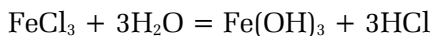
Szükséges eszközök és anyagok: Két 100 cm³-es Erlenmeyer-lombik, 2 cm³-es osztott pipetta, mérőhenger, paraffinolaj, 2–3%-os szappanoldat, desztillált víz.

Útmutatás: egyik Erlenmeyer-lombikba 20 cm³ desztillált vizet töltünk, a másikba 20 cm³ szappanoldatot. Mindkét lombik tartalmához hozzáadunk 2 cm³ paraffinolajat, alaposan összerázzuk, majd állni hagyjuk. Megfigyelhető, hogy az első lombikban a paraffinolaj rövid időn belül elkülönül a desztillált víztől, a szappan emulgáló hatására a második lombikban viszont stabilis emulzió jön létre.

Feladat: Vas(III)-hidroxid szol előállítása kondenzációs módszerrel

Szükséges eszközök és anyagok: 200 cm³-es Erlenmeyer-lombik, 25 cm³-es osztott pipetta, 100 cm³-es mérőhenger, gázégő, azbesztháló, vasháromláb, üvegbot, 2%-os vas(III)-klorid-oldat (FeCl_{3(f)}), desztillált víz.

Útmutatás: abban az esetben, amikor egy cserebomlási reakció egyik partnere a víz, *hidrolízisről* beszélünk. A vas(III)-klorid reakcióba lép a vízzel, azaz hidrolizál:



Erlenmeyer-lombikba 85 cm³ desztillált vizet töltünk és azbeszthálón forrásig melegítjük. A forrásban levő vízhez cseppenként, állandó

kevergetés közben, 15 cm^3 vas(III)-klorid-oldatot töltünk. Ha jól dolgoztunk, barnásvörös vas(III)-hidroxid szolt nyerünk.

Feladat: a vas-hidroxid szol stabilitásának vizsgálata

Szükséges eszközök és anyagok: 20 kémcső, osztott pipetták, az előző gyakorlatban előállított vas(III)-hidroxid szol ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 0,1 M-os nátrium-hidroxid-oldat ($\text{NaOH}_{(\text{f})}$), 1,0 M-os kálium-klorid-oldat ($\text{KCl}_{(\text{f})}$), 2,0 M-os kalcium-klorid-oldat ($\text{CaCl}_{2(\text{f})}$), 2,0 M-os alumínium-klorid-oldat ($\text{AlCl}_{3(\text{f})}$), desztillált víz.

Útmutatás: Osztott pipettával az első kémcsőbe 1 cm^3 0,1 M-os nátrium-hidroxid-oldatot mérünk és 9 cm^3 desztillált vízzel felhígítjuk. Ebből az oldatból kipipettázunk 1 cm^3 -t és a második kémcsőbe öntjük, és újabb 9 cm^3 desztillált vízzel hígítjuk. Hasonló módszerrel készítjük el az oldatokat a 3., 4. és 5. kémcsőben is. Az utolsó kémcsőben levő oldatból 1 cm^3 -t elöntünk.

Mindegyik kémcsőben levő oldathoz hozzáadunk $1\text{--}1\text{ cm}^3$ vas(III)-hidroxid szolt, ezzel 10 cm^3 -re egészítve ki a térfogatot. Figyeljük meg, melyik kémcsőben jelenik meg zavarosodás és jegyezzük le azt a legkisebb elektrolitkoncentrációt, amelynél zavarorodást észlelünk.

Ismételjük meg a feladatot a többi elektrolitra is, majd hasonlítsuk össze az elektrolitokat a vas(III)-hidroxid szolra kifejtett koaguláló hatásuk szempontjából.

5. Reverzibilis (megfordítható) reakciók vizsgálata

A kémiai reakcióban a kiindulási anyagok sohasem alakulnak át teljes mértékben végtermékké. A reakció csak az egyensúly eléréséig játszódik le, amelyben a képződött termék(ek) kisebb-nagyobb mennyiségű kiindulási anyaggal vannak egyensúlyban.

A kémiai egyensúly dinamikus egyensúly, időegység alatt mindkét irányban egyenlő anyagmennyiség reagál, vagyis a két egymással szemben lejátszódó kémiai folyamat azonos sebességűvé válik. A katalizátorok az egyensúlyt nem befolyásolják, de az egyensúly beállítását meggyorsítják.

Feladat: Megfordítható kémiai folyamat vizsgálata

Szükséges eszközök és anyagok: 250 cm^3 -es frakcionáló lombik, csepegtető tölcsér, egyfuratú gumidugó, 2 db Bunsen-állvány, gázégő, fogók,

kémcsövek, tömény sósav ($\text{HCl}_{(\text{f})}$) és kénsav ($\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{f})}$), telített nátrium-szulfát ($\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{f})}$) és nátrium-klorid ($\text{NaCl}_{(\text{f})}$), szilárd nátrium-klorid (NaCl).

Útmutatás:

a) A frakcionáló lombikot fogjuk állványba és töltjük meg negyed részéig nátrium-kloriddal. Helyezzünk tömény kénsavval töltött csepegtető tölcseért gumidugó segítségével a lombikba. A frakcionáló lombik oldalcsövére gumicső-csatlakozással húzzunk egyenes üvegcsövet, amelyet a telített nátrium-szulfát-oldatot tartalmazó kémcsőbe vezetünk.

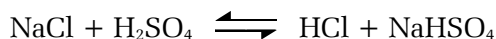
Nyissuk meg óvatosan a csepegtető tölcseér csapját. A fejlődő hidrogén-klorid-gázt buborékoltassuk át telített nátrium-szulfát-oldaton. A kísérletet elszívó fülke alatt végezzük!

b) A gázfejlődés befejezte után, gázégő segítségével melegítsük a nátrium-klorid-oldatot tartalmazó frakcionáló lombikot, majd csepegtessünk a lombikba újabb adag kénsavat. Az előzőkhez hasonlóan, újból megfigyelhetjük a gázfejlődést. A fejlődő hidrogén-klorid-gázt buborékoltassuk át ezúttal is telített nátrium-szulfát-oldaton.

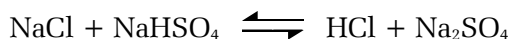
Mindkét alkalommal, néhány perc elteltével megfigyelhetjük, hogy a telített nátrium-szulfát-oldatot tartalmazó kémcsőben kristálykák jelennek meg.

Annak bizonyítására, hogy a kivált anyag nátrium-klorid, a csapadékos folyadékra öntsünk kevés tömény kénsavat. A hidrogén-klorid-gáz szúrós szagáról ismerhető fel.

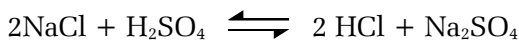
Magyarázat: szobahőmérsékleten, a nátrium-klorid és kénsav között a következő egyensúlyi reakció játszódik le:



Melegen, a reakció nem áll meg a nátrium-hidrogén-szulfát képződésénél, hanem a kénsav második hidrogénje is kicserélődik:



A bruttó reakcióegyenlet:



6. Indikátorok, pH-mérés, tompító (puffer-) oldatok

Híg oldatokban a pH az oldat hidrogénion-koncentrációjának negatív, tízes alapú logaritmusával egyenlő (l. VI. 2. fejezet):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Ugyancsak híg oldatokra érvényes az elméleti részben levezetett összefüggés a hidrogénion- és hidroxidion-koncentráció között:

$$K_v = [\text{H}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

azaz

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Desztillált vízben, valamint semleges kémhatású oldatokban a hidrogénion- és hidroxidion-koncentráció egyenlő:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7},$$

vagyis

$$\text{pH} = \text{pOH} = 7$$

Savas oldatról beszélünk akkor, ha a $\text{pH} < 7$, és *lúgosról*, ha $\text{pH} > 7$.

Erős savak és *erős bázisok* híg vizes oldataiban a pH a sav, illetve a lúg koncentrációjából számítható:

$$1. \text{ sav esetén: } \text{pH} = -\lg c_{\text{sav}}$$

$$2. \text{ lúg esetén: } \text{pH} = 14 + \lg c_{\text{lúg}}$$

Gyenge savak és *gyenge bázisok* vizes oldatainak kémhatását a gyenge elektrolit disszociációs egyensúlyának figyelembevételével az egyensúlyi állandóból számítjuk ki. Pl. a C koncentrációjú HA gyenge sav pH-jának számításánál a következő egyensúlyból indulunk ki:



Erre felírható a tömeghatás törvénye alapján:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{VIII.1})$$

a gyenge sav disszociációs állandója.

Ha az oldatban csak a HA gyenge sav disszociációjából származó hidrogénionokat vesszük figyelembe (a víz disszociációjából származó

$[H^+]$ az igen híg oldatokat és az extrém kis K_d értékű savakat kivéve általában elhanyagolható):

$$[A^-] = [H^+] \quad (\text{VIII.2})$$

Az oldatban a HA részben disszociálatlan, részben disszociált formában van:

$$C = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] \quad (\text{VIII.3})$$

Behelyettesítve a disszociációs állandó képletébe, a következő összefüggéshez jutunk:

$$K_d = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}, \quad (\text{VIII.4})$$

$$\text{ahonnan:} \quad [H^+]^2 + K_d[H^+] - K_dC = 0 \quad (\text{VIII.5})$$

$$\text{és} \quad [H^+] = \frac{-K_d + \sqrt{K_d^2 + 4K_dC}}{2} \quad (\text{VIII.6})$$

Igen gyenge savak esetén ($K_d < 10^{-5}$): $[HA] \gg [A^-]$

Ilyenkor megengedhető, hogy a (3) egyenletet a következő közelítő alakban használjuk: $C = [HA]$

Így a további számítás menete a következőképpen egyszerűsödik:

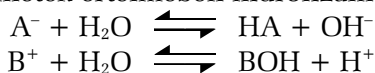
$$K_d = \frac{[H^+]^2}{C} \quad (\text{VIII.7})$$

$$[H^+] = \sqrt{K_d C} \quad (\text{VIII.8})$$

$$\text{pH} = -1/2 \lg(K_d C) \quad (\text{VIII.9})$$

A *gyenge bázisok* vizes oldatai kémhatásának kiszámítása a fentivel analóg módon történik, azzal a különbséggel, hogy az egyenletekben $[H^+]$ helyett mindenhol $[OH^-]$ szerepel, és így a számítás a pH helyett a pOH értékhez vezet, amelyet a $-\lg K_v$ értékéből kivonva kapjuk meg az oldat pH-ját.

Gyenge sav anionját (A^-) vagy *gyenge bázis kationját* (B^+) tartalmazó sók a következő egyenletek értelmében hidrolizálnak:



és ennek megfelelően határozzák meg az oldat kémhatását.

A hidrolizáló sók oldatainak pH-ja a hidrolízisállandókból számítható ki:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \quad (\text{VIII.10})$$

Ha kizárólag az A^- hidrolíziséből származó OH^- -ionok szabják meg az oldat kémhatását, akkor: $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$. (VIII.11)

A bemért só hidrolízisre képes anionja részben anion, részben a hidrolízis során keletkező sav alakjában van jelen: $C = [\text{A}^-] + [\text{HA}] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$.

Igen gyengén hidrolizáló ionoknál (K_h nagyon kicsi) $[\text{A}^-] \gg [\text{HA}]$, és így $C = [\text{A}^-]$. (VIII.12)

Behelyettesítve a (VIII.11) és (VIII.12) egyenlőségeket a hidrolízisállandó képletébe:

$$K_h = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[C]}, \quad (\text{VIII.13})$$

amelyből: $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_h C}$ (VIII.14)

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \lg (K_h C) \quad (\text{VIII.15})$$

A számításokhoz a K_h ismerete szükséges, amely kiszámítható a gyenge sav disszociációs állandójából és a víz ionszorzatából. Ha a (VIII.1) képletből kifejezzük az $[\text{A}^-]$ koncentrációt:

$$[\text{A}^-] = \frac{K_d [\text{HA}]}{[\text{H}^+]} \quad (\text{VIII.16})$$

és behelyettesítjük a (VIII.10) egyenletbe:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{K_d [\text{HA}]} \quad (\text{VIII.17})$$

Mivel $K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, a megfelelő egyszerűsítések után:

$$K_h = \frac{K_v}{K_d} \quad (\text{VIII.18})$$

Hasonlóan számítjuk ki az oldat pH-ját gyenge bázis kationját tartalmazó só esetében is.

Gyakran olyan oldatokkal dolgozunk, amelyek együtt tartalmaznak egy gyenge savat és annak sóját, vagy egy gyenge bázist és annak sóját. Az ilyen oldatokat *pufferoldatoknak* (tompító oldatoknak) nevezzük. A tompító oldatok sajátossága, hogy kémhatásukat nem túl nagy sav- vagy lúg-

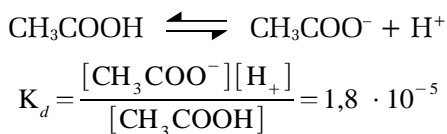
menyiség hozzáadása esetén is megtartják. Ezért az igen előnyös tulajdonságukért a pufferoldatokat gyakran alkalmazzák különböző kémiai műveletekben, a pH *állandó értéken* való tartása céljából. A gyakorlatban többféle pufferoldatot használnak (foszfát-, borát-, citrát-, karbonát-, acetát-puffer). Készítésükkor a savas és lúgos komponensek megfelelő mennyiségének összekeverésével a kívánt kémhatású pufferoldatot nyerjük.

A pufferoldatok kémhatásának kiszámításánál a gyenge sav, illetve a gyenge bázis disszociációs egyensúlyából indulunk ki.

Példaképpen bemutatjuk 10 cm^3 $0,1\text{ N}$ ecetsav és 7 cm^3 $0,1\text{ N}$ nátrium-hidroxid összeöntésekor keletkező oldat kémhatását. Az ecetsavból 7 cm^3 a nátrium-hidroxid összmennyiségével nátrium-acetátot képez. Tehát a 17 cm^3 térfogatú oldatban az ecetsav és az acetátionok koncentrációja:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 3,0,1/17 \text{ és } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 7,0,1/17$$

A számítás alapjául szolgáló egyensúly:



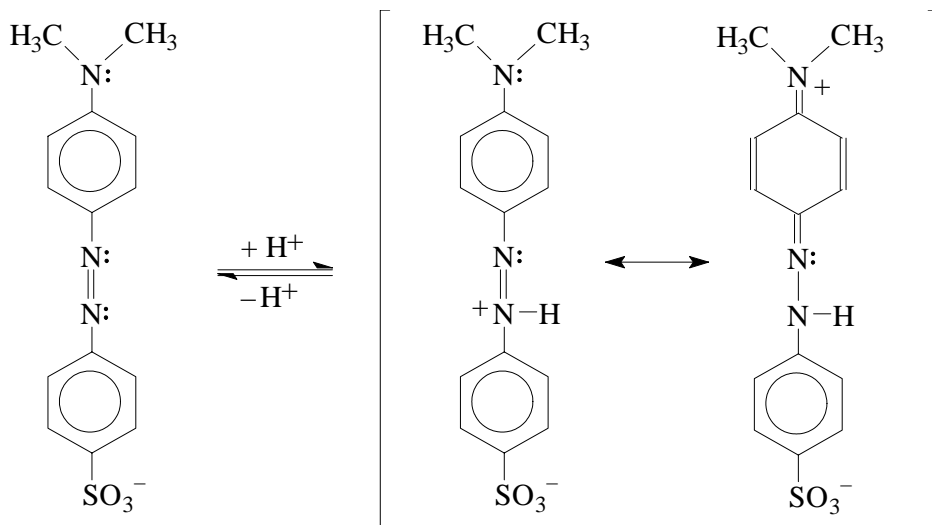
Behelyettesítve az ecetsav és az acetátionok koncentrációját, egyszerűsítés után

$$[\text{H}^+] = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 3/7 = 7,7 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 6 - \lg 7,7 = 5,11$$

Teljesen analóg módon számítható ki egy gyenge bázisból és annak sójából álló pufferoldat kémhatása is.

Az oldatok kémhatását *sav-bázis indikátorok* segítségével határozhatjuk meg. A sav-bázis indikátorok olyan gyenge savak vagy gyenge bázisok, amelyek az oldat pH-jától függően változtatják színüket. A színváltozás oka az indikátor elektronszerkezetének módosulására vezethető vissza. Pl. a metilnarancs savas közegben protonálódik, így piros színűvé változik:



sárga
bázisos forma

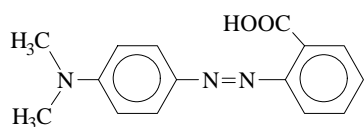
piros
savi forma

Az indikátorok főbb jellemzői az *indikátorkitevő* és az *átcsapási tartomány*. Az indikátorkitevő egyenlő az indikátor disszociációs állandójának (sav-bázis indikátor esetében a savállandó) negatív, tízes alapú logarimuszával: $pK_i = -\lg K_i$. Az átcsapási tartomány az a pH-intervallumot jelenti, amelyen belül az indikátor színváltozása bekövetkezik. Általában az átcsapási tartomány $pK_i - 1$ -től $pK_i + 1$ -ig tartó pH-tartományt öleli fel: $\Delta pH = pK_i \pm 1$. Látható, hogy az indikátor minőségétől függően, az átcsapási tartomány eshet savas, semleges vagy lúgos közegbe (10. táblázat).

10. táblázat. Néhány indikátor átcsapási tartománya és színváltozásai

Indikátor	Átcsapási tartomány	Savas	Bázikus
		Szín	
Dimetilsárga	2,4 – 4,0	vörös	sárga
Metilnarancs	3,2 – 4,4	vörös	narancssárga
Metilvörös	4,2 – 6,2	vörös	sárga
p-nitrofenol	5,0 – 7,0	színtelen	sárga
Fenolvörös	6,8 – 8,2	sárga	vörös
Fenoltalein	8,0 – 10,0	színtelen	vörös

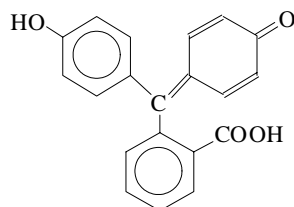
Néhány sav-bázis indikátor szerkezete:



metilvörös



p-nitrofenol

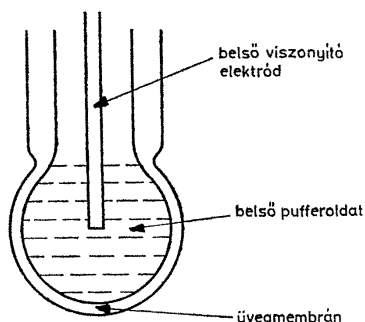


fenolftalein

Az egyszerű indikátorokkal csak azt tudjuk megállapítani, hogy egy oldat pH-ja az indikátor átcsapási tartományához viszonyítva savasabb vagy lúgosabb, az oldat pontos pH-ját viszont nem.

Két vagy több indikátor megfelelő arányú keverékével meghatározható egy oldat pontos pH-ja is, ha az illető oldatba indikátorkeveréket cseppentünk és a kalibrációs sorozattal összehasonlítjuk annak színárnyalatát. Manapság többféle indikátorkeverékkel impregnált szűrőpapír (univerzális indikátorpapír) kapható a kereskedelemben.

Az oldatok pH-ja nemcsak színindikátorokkal (*vizuálisan*), hanem műszerek segítségével is meghatározható. A *műszeres eljárások* közül hatékonyan alkalmazzák a *potenciometriás* eljárást. Az eljárás lényege abban áll, hogy a vizsgálandó oldatba olyan elektródot (indikátorelektrodot) merítünk, amelynek potenciálja az oldat pH-jának függvényében változik. Az indikátorelektrodot egy állandó elektródpotenciállal rendelkező viszonyító elektróddal kapcsoljuk össze és mérjük az így kapott galvánelem elektromotoros feszültségét. Indikátorelektrodként legtöbbször üvegelektrodot alkalmazunk (73. ábra), viszonyítóelektrodként pedig telített kalomel elektródot.



73. ábra. Üvegelektrod

Feladat: Különböző pH-jú oldatok készítése, a készített oldat pH-jának meghatározása

Szükséges eszközök és anyagok: 100 cm³-es főzőpohár, 2 db 100 cm³-es mérőlombik, 10 cm³-es osztott pipetta, üvegbot, univerzális indikátorpapír, 1M-os sósav-oldat (HCl_(t)), nátrium-hidroxid (NaOH), desztillált víz.

Útmutatás:

a) Készítsünk 100–100 cm³ pH = 2-es és pH = 10-es kémhatású oldatot. Az első oldat esetében a hidrogénion-koncentráció 10⁻², a másodikban a hidroxidion-koncentráció 10⁻⁴ kell hogy legyen.

Az első oldathoz szükséges 1N-os sósavoldat pontosan kimért térfogatát öntsük az egyik 100 cm³-es mérőlombikba, amelybe előzőleg kevés desztillált vizet töltöttünk. Egészítsük ki az ismert módon a térfogatot 100 cm³-re desztillált vízzel. Ha az oldat felmelegedett, hagyjuk lehűlni, majd a térfogatot igazítsuk újból 100 cm³-re desztillált vízzel.

A második oldat elkészítéséhez szükséges nátrium-hidroxid mennyiséget mérjük le táramérlegen. A mérést fiolában végezzük és a lemerített mennyiséget azonnal öntsük bele a kb. 50 cm³ desztillált vizet tartalmazó főzőpohárba. Üvegbot segítségével oldjuk fel teljesen a nátrium-hidroxidot, majd lehűlés után a főzőpohár tartalmát öntsük át a második mérőlombikba. A főzőpoharat mossuk át 10–10 cm³ desztillált vízzel, amit ugyancsak a mérőlombikba öntünk. Végül egészítsük ki a térfogatot 100 cm³-re desztillált vízzel, az ismert módon és rázzuk jól össze.

b) Ellenőrizzük az oldatok pH-ját! Néhány csepp oldatot öntsünk egy univerzális indikátorpapírcsík végére. Hasonlítsuk össze az oldattal nedvesített rész színárnyalatát az indikátorpapírt tartalmazó dobozon feltüntetett színskálával, és olvassuk le a megfelelő pH-t.

Feladat: Sóoldatok kémhatásának vizsgálata

Bevezetés: Azokat a folyamatokat, amelyekben a víz nemcsak mint oldószer, hanem mint hatóanyag, mint kémiai reagens vesz részt – *hidrolízisnek* nevezzük. Leggyakrabban a sók hidrolíziséről beszélünk, tudva azt, hogy az észterek, alkoholátok, ill. a klór vagy a bróm vízzel való reakciója is hidrolízis. A sók hidrolízise a semlegesítéssel ellentétes protolitikus folyamat, mértékét az határozza meg, hogy mekkora a szereplő ionok és molekulák protonaffinitása, ill. protonátadó képessége.

Szükséges eszközök és anyagok: Kémcsövek, kálium-klorid (KCl), ammónium-klorid (NH₄Cl), kálium-karbonát (K₂CO₃), univerzális indikátorpapír, desztillált víz.

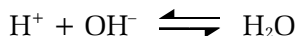
Útmutatás: három kémcsövet töltünk félig desztillált vízzel. Szórjunk az elsőbe félkémcsőnyi szilárd kálium-kloridot, a másodikba ammónium-kloridot, a harmadikba kálium-karbonátot.

Rázogatással gyorsítsuk a sók oldódását, majd csepegtessünk mindegyik kémcső tartalmából egy-egy univerzális indikátorpapír csíkra. Hasonlítsuk össze az oldattal nedvesített rész színárnyalatát az indikátorpapírt tartalmazó dobozon feltüntetett színskálával, és olvassuk le a megfelelő pH-t.

7. Neutralizációs analízis (Sav-bázis titrálások)

A *neutralizációs analízis* célja a savak, illetve bázisok mennyiségi meghatározása semlegesítési reakció segítségével.

Vizes oldatban végzett semlegesítésnél a reakció egyszerűsített alap-egyenlete:



Figyelembe véve, hogy vizes közegben a protonok hidratált formában vannak jelen, a fenti egyensúlyt helyesebben a következő egyenlet írja le:

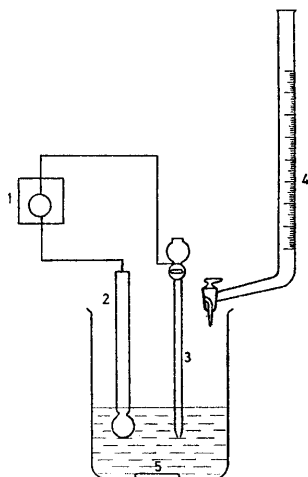


Ha egy sav mennyiségét szeretnénk meghatározni, ismert koncentrációjú bázissal reagáltatjuk. Az egyenértékpontig fogyott lúg térfogatából és töménységéből kiszámítható a savmennyiség. Az eljárást *alkalimetriának*, *bázikus titrálásnak*, az ismert koncentrációjú lúgoldatot pedig *mérőoldatnak* nevezzük. Hasonlóképpen lúgok mennyisége is meghatározható ismert koncentrációjú *sav-mérőoldattal*, ilyenkor *acidimetriáról*, *savas titrálásról* beszélünk. Az egyenértékpont elérését valamilyen módon jelezni (*indikálni*) kell. A végpontjelzés megvalósítható *vizuálisan* vagy *műszeresen*. Vizuális végpontjelzéshez színindikátorokat alkalmazunk, a műszeres végpontjelzés történhet potenciometriásan, konduktometriásan, amperometriásan stb.

A színindikátorok kiválasztásánál ügyelnünk kell arra, hogy az egyenértékpontra jellemző pH-érték az indikátor átcsapási tartományába essen.

Ha V_1 térfogatú ismeretlen koncentrációjú HA savat titrálunk C_2 normalitású BOH bázissal és az egyenértékpontig V_2 térfogatú mérőoldat fogyott, akkor a HA sav koncentrációja:

$$C_1 = \frac{V_2 C_2}{V_1} \text{ lesz.}$$



74. ábra. A potenciometriás titrálási berendezés vázlata. 1 – potenciométer, 2 – indikátorelektrod, 3 – viszonyító elektrod a sóhíddal, 4 – büretta, 5 – keverő mágnes

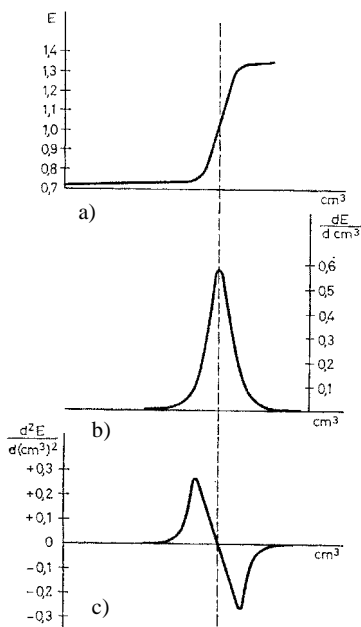
A titrálás egyenértékpontja műszer segítségével is jelezhető. Ha a titrálendő oldatba indikátorelektrodot és viszonyító elektrodot merítünk, nyomon követhetjük a hidrogénion-koncentráció változását a titrálás során. Egy ilyen berendezés felépítése a 74. ábrán látható. A mérőoldat-fogyás függvényében a $[H^+]$ a Nernst-féle egyenlet értelmében:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + 0,059 \lg [H^+] = \varepsilon^0 - 0,059 \text{ pH}$$

a 75a. ábra szerint változik.

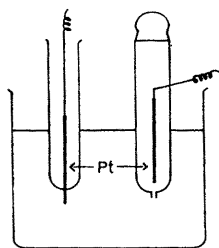
Az egyenértékpont annál a térfogatnál található, ahol a görbének inflexiós pontja van. Híg oldatokban végzett titrálásnál az egyenértékpont nagyobb pontossággal olvasható le a görbe első- vagy másodrendű deriváltjáról (75b., c. ábra).

A titrálási görbe differenciálását elvégezhetjük számítással, de ha „fékezett elektróddal” végezzük a titrálást, közvetlenül a derivált görbét kapjuk. Az utóbbi módszernél a két azonos anyagi minőségű elektrod közül az egyiket az oldat zömétől elkülönítve helyezzük el oly módon, hogy a mérőoldat-részletek adagolása során bekövetkező pH-változást csak az egyik elektrod követhesse (76. ábra), a másik – az elkülönített – elektrod



75. ábra. A potenciometriás titrálási görbe (a), valamint első (b) és második (c) deriváltja

még az előző mérőoldatadag által létrehozott koncentrációval definiált potenciált jelezze. (Természetesen a potenciálkülönbség leolvasása után a következő mérőoldatrészlet adagolása előtt az oldatot homogenizálni kell úgy, hogy a két elektród közötti potenciálkülönbség megszűnjék.) Így a két indikátorelektrod közötti potenciált a mérőoldat-fogyás függvényében ábrázolva a titrálási görbe első differenciálhányadosát nyerjük. Miután a pH-változás, és ennek megfelelően a potenciálváltozás is, a titrálás egyenértékpontjában a legnagyobb, a görbe maximuma ezt jelzi.



76. ábra. A késleltetett elektródos potenciometriás titrálási berendezés vázlata

Feladat: Sósav koncentrációjának meghatározása nátrium-hidroxid mérőoldattal, vizuális végpontjelzéssel

Szükséges eszközök és anyagok: 10 cm³-es pipetta, 25 cm³-es büretta, tölcsér, 3 db titrálólombik, ismeretlen koncentrációjú sósavoldat (HCl_(f)), 0,1 N-os nátrium-hidroxid-oldat (NaOH_(f)), desztillált víz, metilvörös indikátor.

Útmutatás: a sósavoldat pipettával kimért 10 cm³-es részletét az egyik titrálólombikba töltjük és desztillált vízzel a térfogatát 30–40 cm³-re egészítjük ki. Hozzáadunk 2–3 csepp metilvörös indikátort. A bürettát jelig töltjük 0,1 N-os nátrium-hidroxid-oldattal. A bürettából a mérőoldatot kis részletekben adagoljuk a lombikban levő sósavoldathoz addig, amíg az oldat színe a kezdeti vörösből sárgába csap át. Leolvassuk a bürettáról a mérőoldat-fogyást két tizedesnyi pontossággal és az ismertetett módon kiszámítjuk a sósav koncentrációját.

Feladat: Potenciometriás titrálás

Szükséges eszközök és anyagok: 10 cm³-es pipetta, 25 cm³-es büretta, tölcsér, 3 db titrálólombik, üvegelektrod, kalomel elektrod, voltmérő, regisztráló, ismeretlen koncentrációjú sósavoldat (HCl_(f)), 0,1 N-os nátrium-hidroxid-oldat (NaOH_(f)) mérőoldat, desztillált víz.

Útmutatás: az ismeretlen koncentrációjú sósavoldat ismert térfogatú részletébe merítsük bele a két elektródot és kössük össze a voltmérővel (l. 75. ábra). A titrálást ugyanúgy végezzük el, mint az előző feladat esetében, azzal a különbséggel, hogy a mérőoldatból mindig ugyanakkora részleteket adagoljunk a bürettából, majd az oldat homogenizálása után lejegyezzük a voltmérő által mutatott értéket. Az adagolást addig végezzük, amíg már nem tapasztalunk nagy feszültségváltozást két adagolás között. Ábrázoljuk a potenciált a mérőoldat-fogyás függvényében. Ha a voltmérőhöz egy írszerkezetet (regisztátort) is kapcsolunk, ez automatikusan felrajzolja a titrálási görbét. Az egyenértékpontig fogyott mérőoldat térfogatát a görbe inflexiós pontjából határozzuk meg.

Ellenőrizhetjük a módszer pontosságát, ha a potenciometriás titrálás kiinduló oldatához néhány csepp metilvöröst adagolunk. Olvassuk le a bürettáról a metilvörös indikátor átcsapásáig fogyott mérőoldat térfogatát, majd folytassuk a titrálást. A görbe ábrázolása és az egyenértékpont meghatározása után hasonlítsuk össze a kapott eredményt az indikátor átcsapásánál leolvasottal.

8. A mérési eredmények kiértékelése és kifejezése.

Hibaszámítás

A mérések célja egy mennyiség és az egységnyi (alap-) mennyiség közötti arány meghatározása. Ugyanazon mennyiség többszöri mérése azonban ritkán vezet azonos eredményhez, méréskor tehát kisebb-nagyobb hibát követünk el.

A hibák típusai és forrásuk:

1. A *véletlen hiba* a helytelen leolvasás vagy megfigyelés, a kísérleti körülmények (hőmérséklet, légnyomás) kismértékű változásának eredménye.

2. A *rendszeres hiba* forrása a mérőműszer helytelen kalibrációja, vagy a mérési módszer helytelen megválasztása.

Egy sorozatmérés esetében a véletlen hibák úgy kezelhetők, hogy kiszámítjuk a *legvalószínűbb értéket* és a mérési *hibát*. Ennek fő lépései:

1. a számtani középérték, majd
2. a szórás kiszámítása
3. a megengedettnél jobban eltérő (hibás) adatok elhagyása
4. a megmaradt adatokból történő újbóli középérték és szórásszámolás.

Ha n számú mérési adatunkat x_1, x_2, \dots, x_n , általánosságban x_i -vel jelöljük, a számtani középérték:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

2. Az egyes x_i értékek azonban eltérnek (deviálnak) az \bar{x} értéktől. Adataink deviációjának értéke (D):

$$D_1 = x_1 - \bar{x}$$

$$D_2 = x_2 - \bar{x}$$

$$\vdots$$

$$D_n = x_n - \bar{x}$$

általánosan:

$$D_i = x_i - \bar{x}$$

Az egyes mérési adatoknak az átlagtól való eltérését a D_i értékek jellemzik, melyek kis pozitív, vagy negatív számok. Minél közelebb esik értékük 0-hoz, annál pontosabb az adott mérés. A mérési sorozat egé-

szének a precizitását és egyben reprodukálhatóságát az összes mérési adat deviációjának figyelembevételével számolhatjuk. Tekintettel arra, hogy a deviációk egy része (szimmetrikus eloszlások esetén 50%-a) negatív szám (s ez összeadáskor az eltérések „eltűnését” eredményezné), a D_i értékek előjelét összegzés előtt négyzetre emeléssel egységesítjük, majd az így bekövetkező dimenzió- (és gyakran nagyságrend-) változást gyökvonással hozzuk helyre:

$$\delta = \sqrt{\frac{D_1^2 + D_2^2 + \dots + D_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n D_i^2}{n}},$$

ahol δ jelenti a tapasztalati szórásnak nevezett átlagos eltérést. Ennél is gyakrabban használt és nagyobb elméleti jelentőségű összefüggés a korrigált tapasztalati szórásé, amelyet standard deviációnak is nevezünk:

$$s = \sqrt{\frac{D_1^2 + D_2^2 + \dots + D_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n D_i^2}{n-1}},$$

ahol s az egész mérési sorozat precizitására és reprodukálhatóságára jellemző számadat. A gyök alatti nevezőben szereplő $n-1$ értéket szabadságfoknak nevezzük. A -1 levonást valószínűségi számítási megfontolások igénylik, egyben azonban az is látható, hogy minél nagyobb számú mérést végzünk, annál közelebb kerül a korrigált tapasztalati szórás a tapasztalati szóráshoz.

Mint a fentiekben láttuk, a számtani középértéket hibával rendelkező adatokból számítottuk ki. Mivel semmi biztosíték nincs arra, hogy a pozitív és negatív irányú véletlen hibák egymást tökéletesen kompenzálják, ezért a kapott átlagérték nem esik egybe a tökéletes, hibátlan valódi értékkel. Eltérésük mértékére abban az ideális esetben, ha rendszeres hiba nincs, az átlag szórása ($s_{\bar{x}}$) ad számot:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

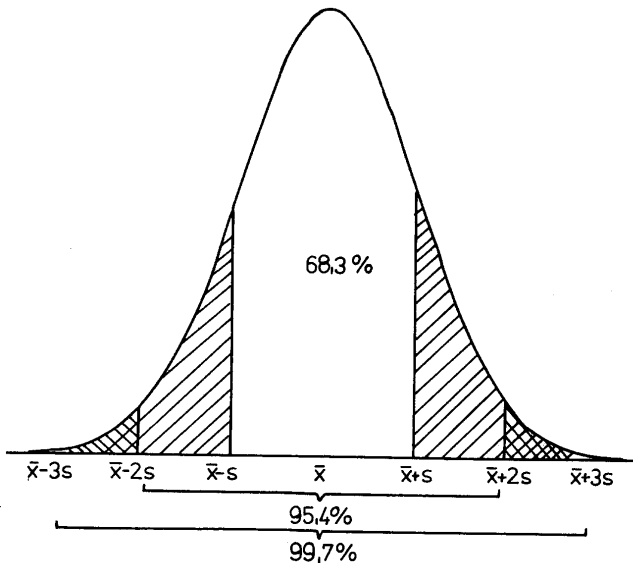
E kifejezés nevezőjében található \sqrt{n} arra ösztönöz, hogy minél több mérést végezzünk, hiszen az átlag szórásának csökkenését – ezzel a véletlen hibákkal terhelt gyakorlati középértéknek a valódi értékhez való közeledését – n növelésével tudja elérni. Gyakorlatilag 3–5 mérést végzünk.

A nagyszámú mérésből számolt átlagérték és a szórás összefüggését a Gauss-féle hibafüggvény adja meg, melynek matematikai alakja a következő:

$$\varphi(x_i) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(x_i - \bar{x})^2}{s^2}},$$

ahol $\varphi(x_i)$ az x_i eredmény eltérésének gyakorisága (77. ábra).

Az összes mérések száma a görbe alatti terület nagyságával arányos. A függvényben tehát a független (x_i) és a függő $\varphi(x_i)$ változókon kívül csak a méréseinket jellemző átlagérték (\bar{x}) és a szórás (s) szerepel. Előbbi határozza meg a haranggörbe elhelyezkedését az x tengelyen, utóbbi a görbe kövérségét, melyet számszerűen a félértékszélesség jellemez. Minél nagyobb a mérések precizitása, annál karcsúbb a haranggörbe, hiszen annál sűrűbben tömörülnek az adatok valamely meghatározott \bar{x} érték közelében. Bármilyen is azonban a Gauss-görbe alakja, az általa összesen befedett terület 68%-a (azaz 100 mérés közül átlagosan 68) az $(\bar{x} - s)$ és az $(\bar{x} + s)$ értékek közé esik. A Gauss-görbe folyamatos, pozitív és negatív irányban egyaránt a végtelenbe nyúlik. A görbe alatti teljes terület 68,3%-át az $(\bar{x} - s)$ -től az $(\bar{x} + s)$, 95,4%-át az $(\bar{x} - 2s)$ -től az $(\bar{x} + 2s)$, 99,7%-át az $(\bar{x} - 3s)$ -től az $(\bar{x} + 3s)$ értékeiig terjedő tartomány fölötti rész képezi. Ily módon pl. 95,4%-os valószínűséggel állít-



77. ábra. A Gauss-görbe alatti terület és a szórás

hatjuk, hogy a következő mérés az \bar{x} körüli $4s$ szélességű tartományba fog esni. E tartományt megbízhatósági intervallumnak, határait hibakorlátnak, míg a $6s$ szélességű határait biztos hibakorlátnak szokás nevezni.

A mérési sorozat középértéke tehát szórással jellemezhető bizonytalansággal rendelkező mennyiség, ezért a szórást is tartalmazó megbízhatósági határral együtt adjuk meg. Ennek formája az:

$$\bar{x} \pm k \frac{s}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm k s_{\bar{x}}$$

kifejezés, melyben k a szórási együttható. A kifejezésben szereplő \bar{x} és $s_{\bar{x}}$ a mérésekből adódik, k viszont változtatható. Minél nagyobbra választjuk értékét, annál nagyobb részét foglaljuk el a Gauss-görbe alatti területnek, így annál jobban megnöveljük annak esélyét, hogy a valódi érték az $\bar{x} \pm k s_{\bar{x}}$ intervallumon belül legyen.

A szórási együtthatónak a statisztikus biztonság %-os értékeivel való összefüggését a 11. táblázat tartalmazza.

11. táblázat. A szórási együttható és a statisztikus biztonság összefüggése

Szórási együttható (k)	Statisztikus biztonság (%)
0,500	38,3
0,675	50,0
1,000	68,3
1,640	90,0
1,960	95,0
2,000	95,4
2,580	99,0
3,000	99,7
3,290	99,9

3. Az egyes mérési adatok megbízhatóságának kritériumaként a $\bar{x} \pm 3s_{\bar{x}}$ tartományon belüliségét tekinthetjük. Ennek értelmében azokat az adatokat, melyek a hibakorláton kívül esnek, mérési eredményeink közül kihagyjuk, s a tőlük megtisztított adatsorból számoljuk újra az átlagot és szórást, s ezzel – mint eredménnyel – jellemezzük mérésünket.

1. FÜGGELÉK

Az elemek rövid periódusos rendszere

Csoport	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
Periódus	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	s^1	d^{10}	s^2	d^{10}	$s^2 p^1$	d^1	$s^2 p^2$	d^2	$s^2 p^3$	d^3	$s^2 p^3$	d^4	$s^2 p^3$	d^5	$s^2 d^6$	d^7
K	2															
L	8															
M	8															
N	18															
O	18															
P	32															
Q	32															

*Lantanoidák: Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
 **Aktinoidák: Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

2. FÜGGELÉK

Az elemek hosszú periódusos rendszere

Csop.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	A	A	B	B	B	B	B	s ² d ¹⁶ s ² d ¹⁷ s ² d ¹⁸	B	B	A	A	A	A	A	A	
Periódus	s ¹	s ²	s ² d ¹¹	s ² d ¹²	s ² d ¹³	s ² d ¹⁴	s ² d ¹⁵		s ² d ¹⁹	s ² d ¹⁰	s ² p ¹	s ² p ²	s ² p ³	s ² p ⁴	s ² p ⁵	s ² p ⁶	
1	H ₁																He ₂
2	Li ₃	Be ₄										B ₅	C ₆	N ₇	O ₈	F ₉	Ne ₁₀
3	Na ₁₁	Mg ₁₂										Al ₁₃	Si ₁₄	P ₁₅	S ₁₆	Cl ₁₇	Ar ₁₈
4	K ₁₉	Ca ₂₀	Sc ₂₁	Ti ₂₂	V ₂₃	Cr ₂₄	Mn ₂₅	Fe ₂₆ Co ₂₇ Ni ₂₈	Cu ₂₉	Zn ₃₀	Ga ₃₁	Ge ₃₂	As ₃₃	Se ₃₄	Br ₃₅	Kr ₃₆	
5	Rb ₃₇	Sr ₃₈	Y ₃₉	Zr ₄₀	Nb ₄₁	Mo ₄₂	Tc ₄₃	Ru ₄₄ Rh ₄₅ Pd ₄₆	Ag ₄₇	Cd ₄₈	In ₄₉	Sn ₅₀	Sb ₅₁	Te ₅₂	I ₅₃	Xe ₅₄	
6	Cs ₅₅	Ba ₅₆	La ₅₇ [*]	Hf ₇₂	Ta ₇₃	W ₇₄	Re ₇₅	Os ₇₆ Ir ₇₇ Pt ₇₈	Au ₇₉	Hg ₈₀	Tl ₈₁	Pb ₈₂	Bi ₈₃	Po ₈₄	At ₈₅	Ra ₈₆	
7	Fr ₈₇	Ra ₈₈	Ac ₈₉ ^{**}	Db ₁₀₄	Jl ₁₀₅	Rf ₁₀₆	Bh ₁₀₇	Hn ₁₀₈ Mt ₁₀₉									

* Lantanoidák: Ce₅₈ Pr₅₉ Nd₆₀ Pm₆₁ Sm₆₂ Eu₆₃ Gd₆₄ Tb₆₅ Dy₆₆ Ho₆₇ Er₆₈ Tm₆₉ Yb₇₀ Lu₇₁

** Aktinoidák: Th₉₀ Pa₉₁ U₉₂ Np₉₃ Pu₉₄ Am₉₅ Cm₉₆ Bk₉₇ Cf₉₈ Es₉₉ Fm₁₀₀ Md₁₀₁ No₁₀₂ Lr₁₀₃

SZAKIRODALOM

ATKINS, P. W.

1996 Tratat de chimie fizică. București, Editura Tehnică

BURGER Kálmán

1992 A mennyiségi analízis alapjai: kémiai és műszeres elemzés.
Budapest, Semmelweis Kiadó

FODORNÉ CSÁNYI Piroska – FÁBIÁN Pál – HÖNYI Ede

1982 Kémiai helyesírási szótár. Budapest, Műszaki Könyvkiadó

GRECU, Ioan – GOINA, Teodor

1982 Chimie anorganică. București, Editura Didactică și Pedagogică

HARGITAINÉ TÓTH Ágnes – RÁCZ László

1994 Általános és fizikai kémiai gyakorlatok. Budapest, Nemzeti
Tankönyvkiadó

KARAPETIANZ, Mikhail

1978 Initiation à la théorie des phénomènes chimiques. Moscou,
Éditions Mir

KÉKEDY László

1986 Tértfogatos analitikai kémia (Titrimetria). Kolozsvár, Dacia
Könyvkiadó

NAGY József

1990 Általános és szervetlen kémia. Budapest, Tankönyvkiadó

NIKOLAEV, Lev

1974 Chimie Moderne. Moscou, Éditions Mir

SZABÓ Zoltán – NYILASI János

1981 A szervetlen kémia alapjai. Budapest, Műszaki Könyvkiadó

TŐKÉS Béla

2001 Fizikai kémia. Marosvásárhely, Mentor Kiadó

A SAPIENTIA – ERDÉLYI MAGYAR TUDOMÁNYEGYETEM JEGYZETEI

Megjelent:

BEGE ANTAL

Számelméleti feladatgyűjtemény. Marosvásárhely, Műszaki és Humán Tudományok Kar, Matematika-Informatika Tanszék, 2002.

BEGE ANTAL

Bevezetés a számelméletbe. Marosvásárhely, Műszaki és Humán Tudományok Kar, Matematika-Informatika Tanszék, 2002.

VOFKORI LÁSZLÓ

Gazdasági földrajz. Csíkszereda, Csíkszeredai Kar, Gazdaságtan Tanszék, 2002.

Előkészületben:

IRIMIAȘ GHEORGHE

Noțiuni de fonetică și fonologie. Csíkszereda, Csíkszeredai Kar, Humán Tudományok Tanszék

SZILÁGYI JÓZSEF

Mezőgazdasági termékek áruismerete. Csíkszereda, Csíkszeredai Kar, Gazdaságtan Tanszék

NAGY IMOLA KATALIN

A Practical Course in English. Marosvásárhely, Műszaki és Humán Tudományok Kar, Humán Tudományok Tanszék

A PARTIUMI KERESZTÉNY EGYETEM JEGYZETEI

Megjelent:

KOVÁCS ADALBERT

Alkalmazott matematika a közgazdaságtanban. Lineáris algebra. Nagyvárad, Alkalmazott Tudományok Kar, Közgazdaságtan Tanszék, 2002.

HORVÁTH GIZELLA

A vitatechnika alapjai. Nagyvárad, Bölcsészettudományi Kar, Filozófia Tanszék, 2002.

Scientia Kiadó

3400 Kolozsvár (Cluj-Napoca)
Kossuth Lajos u. (B-dul 21 Decembrie) 24/3.
Tel./fax: +40-264-197584, +40-264-194228
E-mail: kpi@kpi.sapientia.ro

Korrektúra:

Sztranyiczki Mihály

Tördelés:

Tánczos András

Tipográfia:

Könczey Elemér

Készült a ProPrint nyomdájában

300 példányban, 17,5 nyomdai ív terjedelemben
4100 Csíkszereda (Miercurea Ciuc)
Temesvári u. 19.
Felelős vezető: Burus Endre igazgató