

0.1. Kémia és a tudomány

A tudomány :

- 1) ismereteink összessége a természetről
- 2) az ismeretek megszerzésére használt módszerek, eszközök
- 3) az ismeretek rendszerezését elősegítő, a folyamatok "előrejelzését" célzó törvények, elméletek

A tudományon belül a **kémia**:

1) **Ismeretanyag**: az anyagok egymással való kölcsönhatása, egymásba alakulása; anyagok előállítás "kémiai reakciókban".

2) **Módszerek**, eszközök:

- preparatív munka a laborban; paraméterek: oldószer, hőmérs., katalizátor . (speciálisabb: gázreakciók, szilárd fázis, ...)
- mérések: tömeg; p, V, T; pH; spektroszkópia, stb.
- elválasztási - tisztítási technikák (szűrés, desztilláció, kromatográfia, ...)
- szerkezetkutatás (spektroszkópia, elméleti - számítógépes módszerek, stb.)

Jó áttekintést ad pl. (itt négy területet fogalmazznak meg):

Vegyes műveletek, anyag átvitele; mérések; elválasztás-tisztítás; biztonságos kezelés (!) <http://jchemed.chem.wisc.edu/jcesoft/cca/CCA6/MAIN/1ChemLabMenu/MENU.HTM>

Manipulating/Transferring Samples: Laboratory equipment and techniques used to heat, cool, mix, and transfer samples of liquids and solids

Measuring: Measurement of electrical properties, mass, pH, pressure, volume, and temperature are demonstrated along with examples of recording data, spectroscopy, and titration.

Separating and Purifying: Laboratory processes frequently used to separate mixtures or purify substances including centrifuging, chromatography, distillation, extraction, filtration, and recrystallization are demonstrated.

Safety: Safe and unsafe conditions and practices are shown. Topics include eye protection, handling and mixing chemicals, handling glassware, heating and handling hot items, loose clothing, hair, and jewelry, pipetting, and maintenance of a safe laboratory setting.

3) **Elmélet**: A kémia jellegzetes gondolkodásmódja:

a) **Atomi - molekuláris** leírásban a kémiai változás: a molekulákat felépítő atomok kapcsolatainak megszakadása, majd átrendeződése új molekulákká. (jellemző az új trend: kémia helyett: *molecular science*-ről beszélnek)

b) **Képletek, reakcióegyenletek** .1. később, de itt már hangsúly a *szimbolika*: a szerk. képletben gondolkodunk .

0.2. Kémia és a társadalom

Kémia mindenütt: esélyek és veszélyek

www.pmkik.hu (Pest Megyei Kereskedelmi és Iparkamara)
.. a fejlett világban **több mint száz ezer** vegyi anyag van forgalomban, ..A világ legnagyobb vegyipara az EU-ban van, ahol az ipari GDP mintegy egy harmadát adja.
(Magyarországon az ipari GDP 9,5%-át adja a vegyipar.)

Nagy vegyipari cégek Európában, táblázat:

(forrás: Chemical & Engineering News, August 7, 2006 Volume 84, Number 32 p. 18

SECOND-QUARTER RESULTS

Most European firms show strong improvement

	SALES		EARNINGS*		% CHANGE FROM 2005		PROFIT MARGIN*	
	(\$ MILLIONS)		SALES	EARNINGS	2006	2005	2006	2005
Akzo Nobel	\$4,567.2	\$461.3	6.6%	98.4%	10.1%	5.4%		
BASF	15,747.6	1,175.7	16.5	18.3	7.5	7.4		
Clariant	1,700.8	13.1	2.1	-77.5	0.8	3.5		
DSM	2,716.8	200.6	7.5	18.0	7.4	6.7		
ICI	2,422.3	177.5	8.5	11.6	7.3	7.1		
Kemira	827.4	40.9	23.1	66.7	4.9	3.6		
Merck KGaA	1,943.3	219.7	4.5	39.9	11.3	8.4		
Rhodia	1,688.1	115.0	4.5	nm	6.8	def		
Solvay	3,051.6	314.4	14.8	33.7	10.3	8.8		

Figyelem: fenti adatok csak ¼ évre!!

Akzo Nobel: holland (*healthcare, coatings, and chemicals*).

BASF: német (*chemicals, plastics, agricultural products and fine chemicals*)

Solvay group: belga (*pharmaceuticals, Chemicals and Plastics*) (Ernest Solvay 1838 - 1922) was an *Belgian chemist, industrialist and philanthropist* He worked in his uncle's chemical factory from the age of 21. In 1861, he developed the *ammonia-soda process*

DSM: holland. Originally a state-owned coal mining company (Dutch State Mines),

Milyen mennyiségben gyártanak vegyszereket? Figyeljük meg:

a következő táblázat szerint a Föld minden lakosára több tíz kg kénsav, etilén (!), stb. jut.

TOP 50 CHEMICALS: (USA)

Rank	1994		Billions of lb	
1995	1994	1995	1994	
1	1	Sulfuric acid	95.36	89.63
2	2	Nitrogen	68.04	63.91
3	3	Oxygen	53.48	50.08
4	4	Ethylene	46.97	44.60
5	5	Lime (b)	41.23	38.37
6	6	Ammonia	35.60	34.51
7	7	Phosphoric acid	26.19	25.58
8	8	Sodium hydroxide	26.19	25.11
9	10	Propylene	25.69	23.94
10	9	Chlorine	25.09	24.37
11	11	Sodium carbonate(c)	22.28	20.56
12	18	Methyl t-butyl ether	17.62	13.61
13	14	Ethylene dichloride	17.26	16.76
14	12	Nitric acid	17.24	17.22
15	13	Ammonium nitrate(d)	15.99	17.03
16	16	Benzene	15.97	15.27
22	20	Carbon dioxide(f)	10.89	11.80
27	26	Hydrochloric acid	7.33	7.47
33	33	Acetic acid	4.68	3.98
42	42	Titanium dioxide	2.77	2.76
50	49	Bisphenol A (BPA)	1.62	1.70

BPA veszélyességi: polikarbonátok alapanyaga, különösen bébi-ételpalackok ...

Gyógyszeripari cégek ("Big Pharma") 2008-ban (péNZ M\$)

Revenue Rank	Company	Country	Total Revenues	Healthcare R&D	Net income	Employees
1	Pfizer (with Wyeth)	U.S.	71,130	11,318	14,111	137,127
2	Johnson & Johnson	U.S.	61,095	NA	10,576	119,200
3	GlaxoSmithKline	U. K.	45,447	6,373	10,432	103,483
4	Bayer	Germany	44,664	3,770	6,448	108,600
5	Hoffmann-La Roche	Switzerl.	40,315	NA	8,135	78,604
6	Sanofi-Aventis	France	39,997	NA	7,204	99,495
7	Novartis	Switzerl.	39,800	NA	11,946	98,200
8	AstraZeneca	UK/Sweden	29,559	NA	5,959	67,400
9	Abbott Laboratories	U.S.	29,527	2,688	4,880	68,697
10	Merck & Co.	U.S.	23,850	4,678	7,808	74,372
11	Bristol-Myers Squibb	U.S.	19,977	NA	2,165	42,000
12	Eli Lilly and Company	U.S.	18,634	NA	92,953	40,600

forrás: Wikipedia/Fortune Magazine

Vegyszerek a háztartásban

<http://consumerlawpage.com/article/household-chemicals.shtml>

TOP "10" HAZARDOUS HOUSEHOLD CHEMICALS

AIR FRESHENERS: Most air fresheners interfere with your ability to smell by coating your nasal passages with an oil film, or by releasing a nerve deadening agent. ... found in an air freshener: Formaldehyde: Highly toxic, known carcinogen. Phenol: When it touches your skin it can cause it to swell, burn, peel, and break out in hives. Can cause cold sweats, convulsions,

AMMONIA: very volatile, very damaging to your eyes, respiratory tract ..

BLEACH: (magyar: hipó) It will irritate or burn the skin, eyes and respiratory tract. It may cause pulmonary edema or vomiting and **WARNING: never mix bleach with ammonia it may cause fumes which can be DEADLY.** FG: NH₂Cl, klóramin keletkezik. Tulajdonképpen ezt kis koncentrációban a víztisztításban kezdik használni, klór helyett.

DISHWASHER DETERGENTS: Most products contain chlorine in a dry form that is highly concentrated. #1 cause of child poisonings, ..

DRAIN CLEANER: Most drain cleaners contain lye, hydrochloric acid or trichloroethane. Lye: Caustic, burns skin and eyes, if ingested will damage esophagus and stomach. Hydrochloric acid: ... eye and skin irritant, damages kidneys, liver Trichloroethane: Eye, skin irritant, damages liver...

FURNITURE POLISH: Petroleum Distillates: Highly flammable, can cause skin and lung cancer. Phenol: (see Air fresheners, Phenol.) Nitrobenzene: Easily absorbed through the skin, extremely toxic.

MOLD AND MILDEW CLEANERS: Sodium hypochlorite: ... Formaldehyde: Highly toxic, carcinogen. Irritant to eyes, nose, throat, ... May cause nausea, headaches, nosebleeds, dizziness, memory loss

OVEN CLEANER: Sodium Hydroxide (Lye): Caustic, strong irritant, burns to both skin and eyes, .. will cause severe tissue damage if swallowed.

ANTIBACTERIAL CLEANERS: may contain: Triclosan: Absorption through the skin can be tied to liver damage.

LAUNDRY ROOM PRODUCTS: Sodium or calcium hypochlorite: .. burns skin, eyes or respiratory tract. Alkylate sulfonate: Absorbed through the skin. .. liver damaging. Sodium Tripolyphosphate: Irritates skin, mucous membranes, ...

Környezetkímélő törekvések: zöld kémia. Pl. kitüntetése az USA-ban, 2008

Catechol (Pyrocatechol), a chemical building block used to synthesize flavors (such as vanillin), pharmaceuticals (.. adrenaline), and agro-chemicals, has traditionally come from petroleum-derived benzene. Karen Draths and John Frost of Michigan State University developed a process replacing gasoline-to-benzene-to-catechol with a "green" process. The new synthesis uses a **genetically engineered microbe** to catalyze the conversion of **glucose**--derived from plants--into catechol. Magyar: pirokatechin

White paper from green chemistry. Union Camp Corporation developed C-Free[TM] technology, which **substitutes ozone for chlorine** as a feedstock for bleaching wood pulp. ..Toxic dioxin and twenty-eight chlorophenols . are nondetectable with ozone bleaching.

Kémia nélkülözhetetlen: mezőgazd. (Föld népességének eltartása!, gyógyszer, műanyag, stb. M.o. ipari termelésének közel 20 %-a.



I. A kémia atomi-molekuláris alapja

I.1. A modern kémia kialakulása

I.1.1. Történeti előzmények

Boyle, Priestley, Lomonoszov, Lavoisier (ld. vetítés)..

I.1.2. A súlyviszony-törvények, Dalton atomelmélete

Állandó súlyviszonyok törvénye.: *Proust, 1799....*;

Többszörös súlyv.t.: *Dalton 1803*: ha A és B kétféle vegy.t alkot, és súlyarányuk $(A/B)_1 = x_1$, ill. $(A/B)_2 = x_2$, akkor az x_1/x_2 arány egyszerű egész számokkal fejezhető ki.

Dalton posztulátumai (1803)

1. Az anyag diszkrét építőkövekből, atomokból áll.
2. Adott elem azonos atomokat tartalmaz.
3. Vegyület: az alkotó elemek atomjaiból épül fel, határozott számarányban.
4. A kémiai reakció: az atomok átrendeződése, új kombinációja.

I.1.3. Gázok vegyülési arányai, az Avogadro-tétel

Avogadro (1811) Gay-Lussac méréseit értelmezte: azonos állapotú (p, T) gázok egyenlő térfogatában egyenlő számú molekula van, függetlenül az anyagi minőségtől.

Figyelem! következtetés ==> kétatomos molekulák!!

(Berzelius vs. Avogadro: ld. táblán!)

I.2. Az atom mai képe, izotópok, atomtömeg, mól

Az atom mint oszthatatlan végső építőkö fogalma szinte végig megmaradt a 19. sz.-on át: *Maxwell, ~ 1875, describing atoms: "foundation stones of the material universe ... unbroken and unworn. They continue to this day as they were created - perfect in number and measure and weight."* (Scientific American, Aug. 1997, p. 73.)

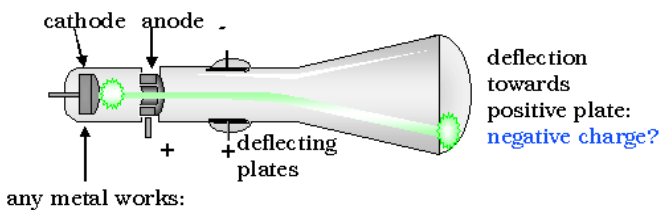
A fordulat a század vége felé következett be: elektron, atommag

I.2.1. Az elektron: Thomson, 1897: az elektron 'felfedezése'

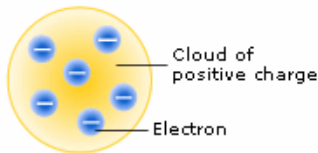
(a katódsugárról kimutatta, hogy töltött részecske).

A 19. sz.-ban már tudtak vákuumsöveket készíteni, s ezekkel sok kísérletet végeztek. Alapkérdés:

Mik a katódsugarak?



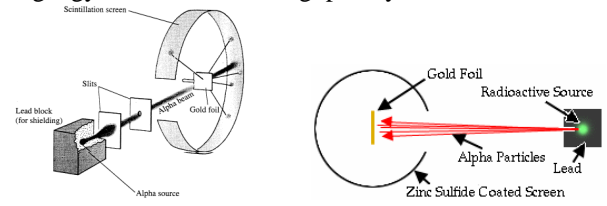
(Hol van az elektron az atomban: pudding model).



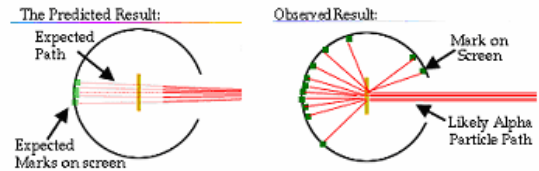
Sir Joseph John "J.J." Thomson, 1856–1940 was a British physicist, credited for the discovery of the electron and of isotopes, and the invention of the mass spectrometer.

{In 1913, as part of his exploration into the composition of canal rays, Thomson channelled a stream of ionized neon through a magnetic and an electric field and measured its deflection by placing a photographic plate in its path. Thomson observed two patches of light on the photographic plate, which suggested two different parabolas of deflection. Thomson concluded that the neon gas was composed of atoms of two different atomic masses (neon-20 and neon-22). This separation of neon isotopes by their mass was the first example of mass spectrometry, which was subsequently improved and developed into a general method by Thomson's student F. W. Aston and by A. J. Dempster. }

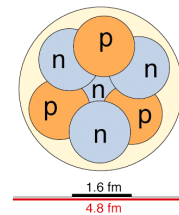
I.2.2. Az atommag: Rutherford, 1911: az atom tömegének legnagyobb része: atommag, parányi tömör centrum.



α -sugarakat (radioaktivitás) bocsájtva aranyfóliára, a várt, ill. az észlelt eredmény (óriási meglepetés):

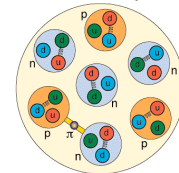


A mai kép: **A magnak is van szerkezete:** nukleonok alkotják, a pozitív proton és a semleges neutron. Pl. a Li atommagja sematikusan:



Megj.: A nukleonoknál sincs vége az oszthatóságnak...

A proton és neutron összetevői a quark-ok:



Az atom építőkövei: *The Three Major Subatomic Particles*

Name	Charge (a.u.)	Charge/C	Mass/u	Mass/g
Proton	+1	$1.602 \cdot 10^{-19}$	1.00727	$1.673 \cdot 10^{-24}$
Neutron	0	0	1.00866	$1.675 \cdot 10^{-24}$
Electron	-1	$-1.602 \cdot 10^{-19}$	0.000548	$9.109 \cdot 10^{-28}$

<http://dummies.com/WileyCDA/DummiesArticle/id-1668.html>

Fogalmak: Rendszám, tömegszám, izotóp ... nuklid: adott izotóp-mag. Jelölések pl. ${}^7\text{Li}$..

I.2.3. A relatív atomtömeg, a mól fogalma

Atomtömeg kérdése már 1800-as évek elejétől: egyre több súlyszerinti analízis (pl. **Berzelius**)

==>> vegyületekben az összetevő elemek súly (tömeg) - aránya

Több ilyenből következtettek: relatív atomtömegekre.

Mi legyen az egység? **H** (már Dalton);

XX. sz.: oxigén-16, majd szén-12 ...

Atomic mass unit (a.m.u., helyesebben: *u*) tehát:

a C-12 izotóp tömegének 12-ed része: $m({}^{12}\text{C})/12$.

Biológiában: dalton, Da.

A mól fogalma praktikus: vegyünk annyi grammot ...

Per def.: a mól az az anyagmennyiség, melyben annyi részecske (entitás; molekula, atom, ion,...) van, ahány atom van 12 g ${}^{12}\text{C}$ -ben.

Ez definiálja az Avogadro-számot $N_A = 6.022... \cdot 10^{23}$.

Miért nem egész számok az atomtömegek? Legtöbb elem izotópkeverék; másrészt: tömegdefektus ($E = mc^2$).

Meg lehet-e mérni közvetlenül egy atom tömegét?

Tömegspektrométer

I.3. A kvantumosság megjelenése a fizikában

Három meghatározó kísérleti eredmény:

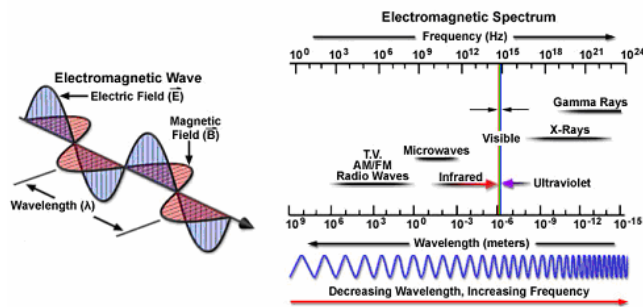
I.3.1. A H-atom színe (Balmer-képlet, 1885)

http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/absorption.html

Bevezetés:

a) A fényvel kapcsolatos alapfogalmak

Fény: az elektromágneses sugárzás egy tartománya



Elektr. és mágnt. térőr
(Megjegyezni: a sorrendet, és : látható fény 400 – 800nm)
Az el.mágnt. sugárzás tartományai

Alapfogalmak. λ : hullámhossz [m], ill. nm, Å, stb.;

ν : frekvencia [1/s]; (periódusidő: $\tau = 1/\nu$)

ν : hullámszám $1/\lambda$ [1/m], inkább: $1/\text{cm}$ (cm^{-1});

c : fénysebesség [m/s] 3×10^{10} cm/s

Összefüggés : $\nu = c/\lambda$; $\nu = c\nu$

transzverzális hullám: a haladás irányára \perp rezeg csak.

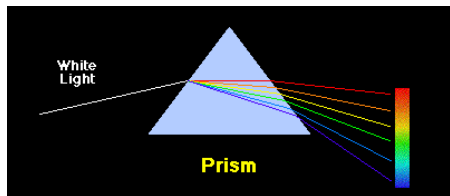
polarizáció: egy síkban rezeg csak a hullám (pl. lézer)

b) Mi a spektroszkópia?

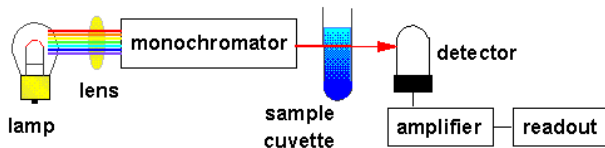
Az anyagok fényt nyelnek el (abszorpció), ill. bocsátanak ki (emisszió).

Az, hogy az (összetett) fény komponensei közül melyeket, milyen mértékben nyel el (ill. bocsát ki) egy anyag, nagyon jellemző az adott anyagra.

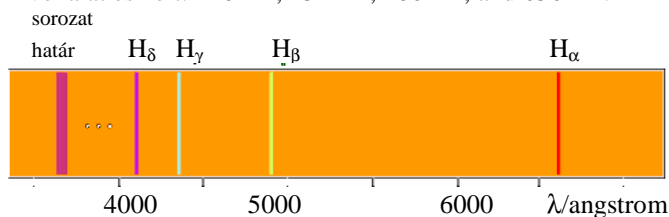
A fény komponensekre bontásának legegyszerűbb módja: prizma (gyakorlat ma inkább: optikai rács)



Egy ("egysugaras") spektrométer elvi vázlat:



Az atomos hidrogén spektruma (Angstrom) és a Balmer-képlet (1885) A látható fény tartományában Angstrom 4 vonalat észlelt: 410 nm, 434 nm, 486 nm, and 656 nm.



Balmer szerint ezekre egyszerű képlet adható:

$$\text{A Balmer-képlet: } 1/\lambda = \text{const.} (1/2^2 - 1/n^2)$$

ahol $n = 3, 4, 5, 6$

http://dbhs.wvwsd.k12.ca.us/webdocs/Electrons/Balmer-Formula.html

Történet:... Balmer was nearly 60 years old and taught mathematics and calligraphy at a high school for girls ... Balmer was devoted to numerology and was interested in things like how many sheep were in a flock or...He had reconstructed the design of the Temple given in Chapters 40-43 of the Book of Ezekiel in the Bible. ... One day, as it happened, Balmer complained to a friend he had "run out of things to do." The friend replied: "Well, you are interested in numbers, why don't you see what you can make of this set of numbers that come from the spectrum of hydrogen?" (In 1871 Ångström had measured the wavelengths of the four lines in the visible spectrum of the hydrogen atom.) ... Balmer published his work in two papers, both published in 1885. The first, titled 'Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoff,'...)

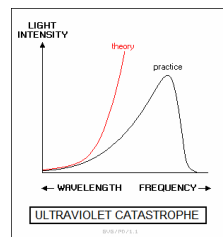
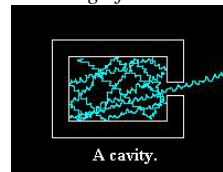
A mai, általánosabb forma:

$$1/\lambda = R (1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

R - Rydberg-állandó = 109678 cm^{-1}

I.3.2. A fekete- test sugárzása

Black-body radiation. When an object is heated, it emits radiation consisting of electromagnetic waves with a broad range of



frequencies. The intensity varies with the frequency of the radiation. As the temperature increases the dominant frequency increases. A **black body** is a body that completely absorbs all the electromagnetic radiation falling on it. Inside a cavity, e.g. a closed heated oven, the radiation is continuously being absorbed and reemitted by the walls. A small opening in the cavity will act as a source of radiation. It will give off radiation characteristic of a black body. Under equilibrium conditions, the radiation depends only on the temperature.

A sugárzás frekvenciaeloszlása a klasszikus fizika szerint NEM

értelmezhető!!

Planck, 1900: kísérlettel egyezés csak akkor van, ha feltesszük: a falat alkotó oszcillátorok energiája $h\nu$ kvantumokból áll.

(Ő maga is nagyon bizonytalan, hogy mit jelenthet ez. ...

[Képletben: ϵ_ν (átlag) = $\{h\nu \exp(-h\nu/kT) + 2h\nu \exp(-2h\nu/kT) + 3h\nu \exp(-3h\nu/kT) + \dots\} / \{1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \exp(-3h\nu/kT) + \dots\} = h\nu / (\exp(+h\nu/kT) - 1)$ részletek pl. J. Norwood, Századunk fizikája, Műszaki Könyvkiadó, Bp., 1981., 74-86. o. Fotoelektromosság (alább) is jó ott.

I.3.3. A fotoelektromos effektus.

Kísérlet: Philipp Lenard ('Lénárd Fülöp, magyar Nobel-díjas' ?!

Vákuumcsőben (mint ma a TV-képcső) elektronok kilépése \Rightarrow áram; bizonyos frekvencia alatt (piros fény) nincs áram, akármilyen erős a megvilágítás. Hullámmozgás esetén ez teljesen érthetetlen.

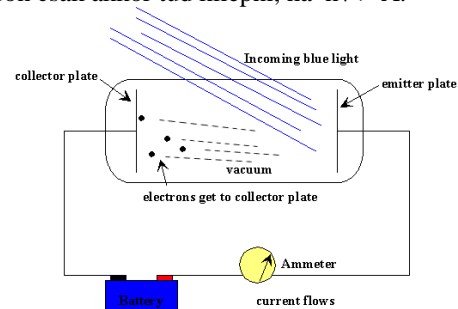
Einstein, 1905: használjuk fel Planck "kvantumjait".

A foton energiája legyen kvantált: $E = h\nu$

A kilépő elektron mozgási energiája ekkor:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - A ; \quad \text{ahol } A: \text{ kilépési munka.}$$

Az elektron csak akkor tud kilépni, ha $h\nu > A$.



Megi.: később látni fogjuk, az $E = h\nu$ kifejezésen alapul az egész, modern spektroszkópia!

I.4. A H-atom Bohr-modellje (1913)

A mag körül keringő elektron(ok) klasszikusan NEM értelmezhető!!, ld. alább.

Bohr posztulátumokat tesz:

1. Stacionárius állapotok léte: az elektron sugárzás nélkül mozog körpályákon, ezeket egész számok jellemzik. A klasszikus fizika szerint ez lehetetlen: köráram >> el. mágn. sugárzás, >> energiavesztés, be kellene eszen a magba)

2. Az elektron hirtelen (nem tisztázott) módon, egyik állapotból a másikba mehet, miközben fényt nyel el, illetve bocsájt ki:

$$E_i - E_j = \Delta E = h\nu \quad (I)$$

ahol ν a fény frekvenciája, h a Planck-állandónak hívjuk, értéke $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s

Mekkora a pályasugár és energia (levezetés)?

Jelölések: E_k = kinetikus energia; I = tehetetlenségi nyomaték; $L = I\omega$, impulzusmomentum; $\omega = 2\pi\nu$, körfrekvencia. m_e = elektron tömege, e = elektron töltése.

A kvantálás: Tegyük fel, hogy a kinetikus energia a következő képlet szerint kvantált:

$$E_k = (1/2) n^2 h\nu \quad n=1,2,3,\dots \quad (1a)$$

körmozgásnál:

$$E_k = (1/2)I\omega^2 = (ez\ tehát) = (1/2) n h\nu$$

Ezek szerint az impulzusmomentum is kvantált:

$$L = I\omega = n h\nu / \omega = n (h/2\pi) \quad (1b)$$

[(1a) és (1b) ekvivalens megfogalmazás].

Kiszámítjuk a pályasugár, r lehetséges értékeit:

általánosságban, körmozgásra: $I = m_e r^2$; ezzel (1b)-ből:

$$I\omega = m_e r^2 \omega = n (h/2\pi) \quad (1c)$$

Fentiek, (1a)-(1c) csak a kvantálást fogalmazták meg.

Most nézzük az egyensúlyt a keringés feltételeként, klasszikusan; centrifugális erő = Coulomb-vonzás

$$m_e r \omega^2 = (1/4\pi\epsilon) e^2/r^2 \quad (2)$$

(1c)-ből $\omega = n (h/2\pi) / (m_e r^2)$, és ω^2 -et (2)-be írva:

$$m_e r n^2 h^2 / (4\pi^2 m_e^2 r^4) = (1/4\pi\epsilon) e^2/r^2$$

Utóbbiból rögtön adódik: [szokásos jelölés $(h/2\pi) \equiv \hbar$]

$$\boxed{r = n^2 (\hbar^2 / m_e e^2)} = n^2 a_0 \quad (II)$$

[ld. később, kvantummechanikai leírás, "atomi egységek": ha $n = 1$, $a_0 = 4\pi\epsilon (\hbar^2 / m_e e^2)$. Megállapodás szerint az *atomi hosszegység*, 1 bohr; $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$.

(Továbbiakban r már a_0 egységben lesz, s a permittivitás a_0 -ban már benne van.)

Általánosságban, Cb-potenciálra belátjuk:

$$E_k = -V/2, \text{ a „virial-tétel”}.$$

Energia: a) kinetikus: $E_k = (1/2) I \omega^2 = (1/2) m_e r^2 \omega^2$

$$(2)-t r/2 -vel szorozva: E_k = (1/2) r e^2/r^2 = (1/2) e^2/r$$

b) a Cb-vonzás potenciális energiája: $V = - e^2/r$

$$\text{Végül: } \boxed{E = E_k + V = -(1/2n^2) (e^2/a_0)}$$

$e^2/a_0 = E_h = 4.36 \text{ aJ}$, "hartree", az energia atomi egysége

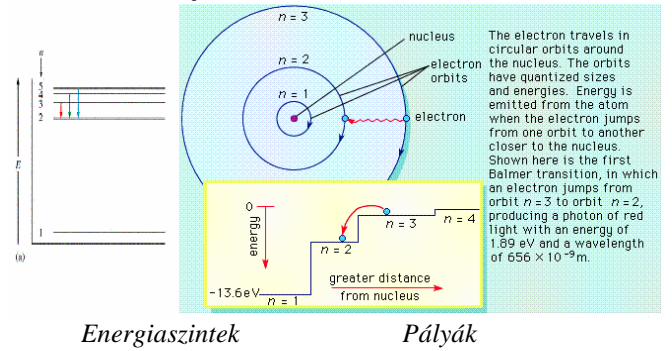
Ezzel, tömören, a H-atom energiája:

$$\boxed{E = -(1/2n^2) E_h} \quad (III)$$

[Látjuk, a virial tétel így is írható: $E = (1/2)V$.]

A Balmer (ill. Rydberg)-képlet (3. lap) ezzel magyarázatot nyert!! , vö. I. és III. képlet.

A H-atom modellje tehát:



I.5. A mikrovilág kvantummechanikai leírása

I.5.1. Az anyag kettős természete

Egyrészt: a **fény**, melyet hagyományosan hullámként írunk le, **bizonyos kísérletekben részecskéként viselkedik**, ld. fentebb a fotoelektromos effektus

Másrészt, *de Broglie*: a fenti gondolatot fordítva is érvényesítsük: **a korpuszukulaként leírt anyag, és speciálisan az elektron, hullámként is viselkedhet**.

Tehát az elektron hullám is (1924);

gondolatmenete "heurisztikus" (nem igazi levezetés!)

- a) Relativitáselméletből: (Einstein, Poincaré): $E = m c^2$
- b) másrészt, a fotoelektromos effektusból: $E = h\nu$

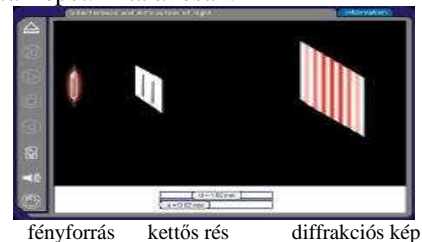
A kettőt egyesítve, a foton impulzusa [fizikai alapfogalom: impulzus = tömeg x sebesség, $p = mv$].

$$p = mc = h\nu/c = h / \lambda, \text{ ill.: } \boxed{\lambda = h / p}$$

a kvantummechanika egyik legalapvetőbb formulája: minden anyagi testhez hullám is rendelhető, a hullámhossz fordítva arányos az impulzussal.

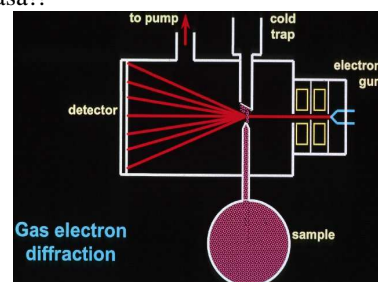
Kísérleti igazolás:

A hullámtermészet lényege: diffrakció. Tehát az elektronsugár is kell mutasson diffrakciót, s eredményként interferencia-képet. Általánosan:



Elektronra történetileg: *Davisson és Germer, 1927*. Elrendezésük kicsit más, de lényeg ugyanaz: nikkell kristályon szóródva, az elektronsugár interferenciaképet ad. Megj: akkor is interferencia van, ha az elektronok időben elválasztva érkeznek! Feynman-nál még csak gondolat-kísérlet, *Tonomura* kétréses kísérletét a 20.sz. legszébbjei közé választották.

Ma: szerkezetkutató módszer alapul az elektron hullámtermészetén: gáz-elektron diffrakció; molekulák geometriájának meghatározása!!

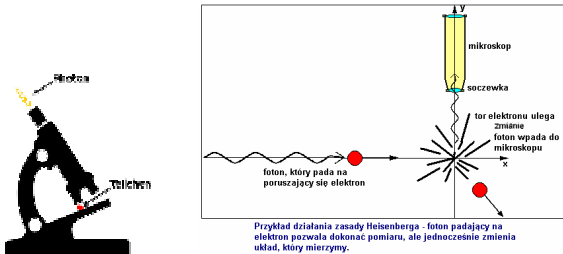


I.5.2. A Heisenberg-féle határozatlansági elv

A kvantummechanika filozófiai lényegét jelenti az a megállapítás, hogy a mikrovilágban bizonyos összetartozó (egymáshoz *konjugált*) mennyiségek ELVILEG nem lehetnek egyidejűleg meghatározottak. Pl., a hely és az impulzus (tehát a sebesség) bizonytalansága (Δ) összefügg: minél kisebb az egyik, annál nagyobb a másik:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar / 2; \text{ itt } \hbar = h / 2\pi$$

$h = 6.62620 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$, nagyon kicsi
Heisenberg így illusztrálja (ez NEM bizonyítás, csak megvilágítja a tétel jelentését egy speciális esetre).



In the 1870s, a man named Ernst Abbe explained why the resolution of a microscope is limited. He said that since the microscope uses visible light and visible light has a set range of wavelengths. The microscope can't produce the image of an object that is smaller than the length of the light wave.

A mikroszkóp felbontásának határt szab a fény hullámhossza:

$\Delta x \sim \lambda$ másrészt, de Broglie: $\lambda = h/p$, a foton impulzusa; p egyben a vizsgált részecskére a bizonytalanság, Δp .
Ebből $\Delta x \Delta p \sim h$

A határozatlansági elv teljesen általános, csak a makrovilágban persze nem vehető észre. Ne is próbáljuk a hétköznapi értelemben "megérteni". A filozófiai tartalma talán ez: a mikrovilágban olyan parányiak a részecskék és a kölcsönhatások, hogy a rendszer NEM KÜLÖNÍTHETŐ EL a megfigyelőtől - a mérés *beavatkozás* a rendszerbe.

I.5.3. A Schrödinger-egyenlet

Szimbolikusan: $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$

Itt \hat{H} a "Hamilton-operátor", mely a klasszikus fizikai energiafüggvény megfelelője. Alapvetően két tagból áll, a kinetikus és a potenciális energiát leíró tagból. (a szimbolikus egyenlet részletesen kiírva egy *differenciálegyenlet*.)

ψ_i a rendszer *i*-edik stacionárius állapotát leíró "hullámfüggvény", E_i az energia. Az *i* index azt mutatja, hogy az egyenletnek általában *diszkrét* megoldásai vannak - ebben fejeződik ki a kísérletleg megfigyelt *kvantáltság*.

ψ_i ma elfogadott értelmezése: a hullámfüggvény négyzetének értéke a tér egy adott pontjában az elektron tartózkodási valószínűségét adja meg. Csak a VALÓSZÍNŰSÉG adható meg, az elektron pályája (mozgása) NEM követhető a klasszikus fizikában megszokott módon (mint pl. bolygók).

[Megj.:Schrödinger "heurisztikus" gondolatmenete az optika klasszikus alapegyenletével indít: legyen $f(x,y,x,t)$, az alapegyenlet:

$$\partial^2 f / \partial x^2 + \partial^2 f / \partial y^2 + \partial^2 f / \partial z^2 = c^2 \partial^2 f / \partial t^2 \quad (1)$$

1 dim.ban, egy *partikuláris* megoldás:

$$f = \psi(x) e^{i\omega t}; \text{ ezt (1)-be írva:}$$

$$e^{i\omega t} d^2\psi/dx^2 = c^2 (-\omega)^2 e^{i\omega t} \psi(x)$$

de Broglie nyomán, a hullámhossz: $\lambda = h/p$

Jelölés: $\hbar = h/2\pi$

$$\text{Igy: } d^2\psi/dx^2 = -(4\pi^2 p^2/h^2) \psi = -(p^2/\hbar^2) \psi$$

$$-(\hbar^2/2m_e) d^2\psi/dx^2 = (p^2/2m_e) \psi; \quad p^2/2m_e = E_K(\text{kin.en.}) = E - V \quad \text{megj. vége]$$

A Schrödinger-egyenlet 1-dimenziós mozgásra:

$$-(\hbar^2/2m) d^2\psi/dx^2 + V\psi = E \psi$$

az első tag a kinetikus energiát, a második a potenciális energiát írja le.

Modell-példa: a potenciáldoboz

$V(x) = +\infty$, ha $x \leq 0$, vagy $x \geq L$,

$V(x) = 0$, ha $0 < x < L$.

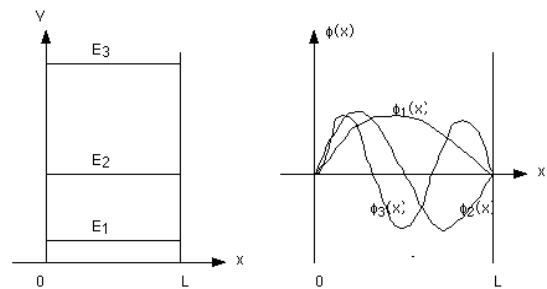
Tehát csak kinetikus energia van, így:

$$-\hbar^2/2m_e d^2\psi/dx^2 = E\psi$$

Peremfeltétel: a falnál ψ zérusba megy; megoldások, *n* kv. szám. szerint:

$$\text{Energiaik: } E_n = n^2 (\hbar^2/8m_e L^2),$$

és a hullámfüggvények $\phi_n(x) = A \sin(n\pi x/L)$.



Ábra: az 1-dim. potenciáldoboz (-völgy): energiák és állapotfüggvények

Megj.: látjuk, hogy a legalacsonyabb energia SEM zérus, a rendszer alapállapotában is van valamennyi kinetikus energia: "zéruspontenergia" !

I.6. A H-atom kvantummechanikai leírása

I.6.1. Schrödinger-egyenlet, kvantumszámok

Szimbolikusan tehát: $\hat{H}\psi_i = E_i\psi_i$

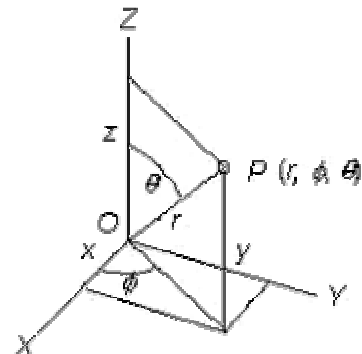
A Schrödinger-egyenletben a rendszert specifikálja:

a $V = -e^2/r$ a potenciális energia

(semmi "különleges" effektus nincs, csak elektrosztatikus kcsk. a mag és elektron között - Coulomb-vonzás)

A hullámfüggvény, $\psi(x,y,z)$ 3 koordináta függvénye.

Praktikusabb a rendszer gömbszimmetriájának megfelelő (gömbi) polárkoordináták használata:



A Schrödinger-egyenlet megoldása során kiderül: „fizikailag értelmes” eredmények csak úgy kaphatók, hogy bevezetünk három KVANTUMSZÁMot:

n – főkvantumszám: 1,2,3,...

l – mellékkvantumszám: 0,1,2,... (*n*-1)

m – mágneses kvantumszám: -1,+1,...,0,1,...,1

látható: *m*-nek (2*l*+1)-féle értéke lehet

N	l	jelölés	m	pályák száma
1	0	1s	0	1
2	0	2s	0	1
	1	2p	-1, 0, 1	3
3	0	3s	0	1
	1	3p	-1, 0, 1	3
	2	3d	-2, -1, 0, 1, 2	5
4	0	4s	0	1
	1	4p	-1, 0, 1	3
	2	4d	-2, -1, 0, 1, 2	5
	3	4f	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7

A kvantumszámok jelentése:

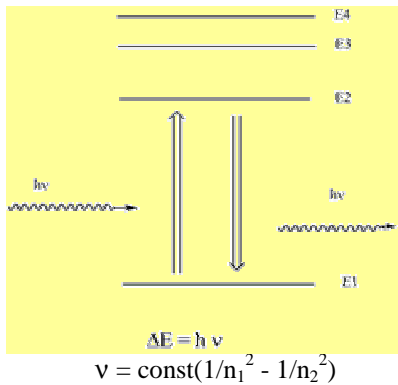
A szokásos tárgyalás a pályák alakját vizsgálja, ld. majd azt is; de a lényeg: fizikai mennyiségeket határoznak meg.

1) n , főkvantumszám: **energia** $E_n = -\frac{1}{2n^2} (E_h)$

ugyanaz, mint a Bohr-modellben!! (ábrát ld. ott)

A H-spektrum értelmezése tehát:

Már láttuk, minden spektroszkópia alapja: $\Delta E = h\nu$



$v = \text{const}(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$

További kvantumszámok:

2) l , mellékvantumszám: az **impulzusmomentum nagyságát** határozza meg:

$abs(L) = [l(l+1)]^{1/2} \hbar$

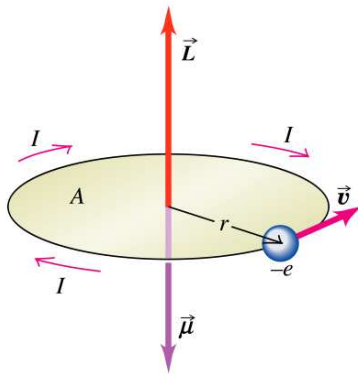
3) m , mágneses kvantumszám: az **impulzusmomentum z-komponensét** határozza meg

$L_z = m \hbar$

[elevenítsük fel (vö. a Bohr-modell, ott elnagyoltuk, hogy a felhasznált mennyiségek vektorok): körmozgás; $L = r \times p$; itt r a helyvektor, p az impulzus, $p=mv$; L nagysága: $v = r\omega$; $L = mr^2\omega = I\omega$

[a tehetetlenségi nyomaték, ω a szögsebesség]

Az impulzusmomentum egyben **mágneses momentumot** is jelent (μ). Keringő töltés = köráram, kis elemi **mágnes**;



Copyright © Addison Wesley Longman, Inc.

www.physics.sjsu.edu/becke/physics51/mag_field.htm

Magnetic dipole moment ($m = IA$) of an orbiting electron.

The right-hand rule determines the direction of the magnetic moment of a current-carrying loop. The direction of the electron's angular momentum vector L can be obtained using the right hand rule for angular momentum.

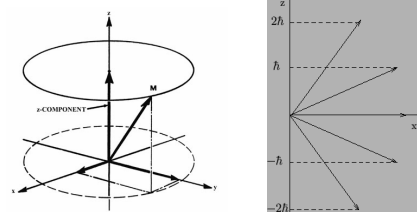
μ nagysága, ill. z-vetülete úgy adódik, mint fent, csak az egység más: mechanikai mom. $\hbar \leftrightarrow (e/2m_e c) \hbar$ mágneses mom. Elnevezés: $(e/2m_e c) \hbar \equiv \mu_B$, a *Bohr-magneton*.

Tehát: $abs(\mu) = [l(l+1)]^{1/2} \mu_B$

$\mu_z = m \mu_B$

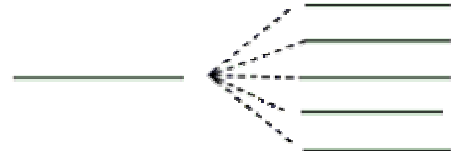
A kvantálttság mit jelent? Ha van egy kitüntetett irány, z (pl. külső mágneses tér), az elektron mechanikai és mágneses momentumának z -komponense az m egész szám által rögzített, ugyanakkor x - és y -komp. határozatlan! (A Heisenberg-határozatlanság egyik esete.)

Például, ha $l = 2$, m értéke 5-féle lehet:



<http://srikant.org/core/node13.html>

Az energia arányos a mágneses momentumnak a tér irányára eső vetületével, vagyis m -mel. Az energiaszintek felhasadnak (*Zeeman-effektus*):



mágneses tér kikapcsolva; mágneses tér bekapcsolva

I.6.2. A hullámfüggvény (a H-atompályák)

A rendszert a hullámfüggvény (*állapotfüggvény*) írja le:

$\psi_i(x,y,z)$, vagy explicite kiírva a kv.számokat:

$\Psi_{nlm}(x,y,z)$

Jelen esetben ψ egy elektront ír le; a klasszikus fizikából vett fogalommal annak „pályája” (*”orbital”*). De jelentése NAGYON más, mint a klasszikus pálya, ld. alább.

A pályák matematikai formája, csak néhány példa

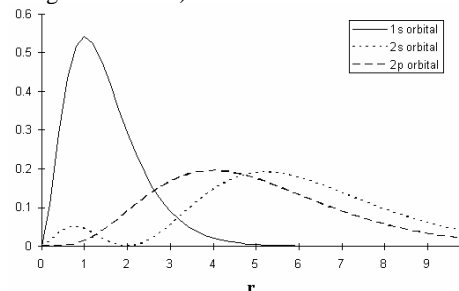
(r és θ polárkoordináták, r atomi egységben):

- 1s $\Psi_{1,0,0} = \text{const.} e^{-r} \quad \{1/\pi^{1/2} e^{-r}\}$
- 2s $\Psi_{2,0,0} = \text{const.}(2-r) e^{-r/2} \quad \{1/[4(2\pi)^{1/2}](2-r) e^{-r/2}\}$
- 2p₀ $\Psi_{2,1,0} = \text{const.} r e^{-r/2} \cos\theta \quad \{1/[4(2\pi)^{1/2}] r e^{-r/2} \cos\theta\}$

Értelmezés: A “pálya” nem a klasszikus értelemben adja meg a részecske mozgását. (Ψ -ben nincs t , idő).

Csak statisztikus-valószínűségi kijelentés tehető, melyben Ψ *négyzete* jelenik meg: $|\Psi(x,y,z)|^2 dx dy dz$ annak a valószínűsége, hogy az elektron az x,y,z pont körüli $dx dy dz$ infintezimális térfogatelemben van.

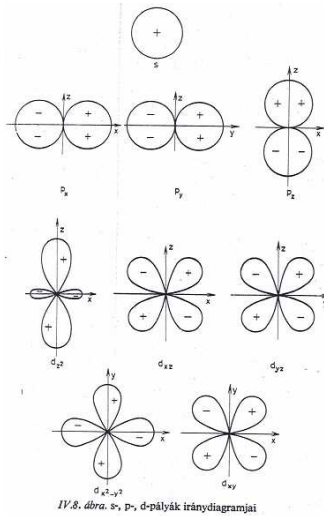
Tanulságos: mi a valószínűsége annak, hogy az elektron a magtól r távolságban van? Vigyázat, adott r egy $4\pi r^2$ gömbfelületet jelent, ezért nem $\Psi^2 -et$, hanem $4\pi r^2 \Psi^2$ -kell tekintenünk: (ez precízebben, matematikailag indokolható).



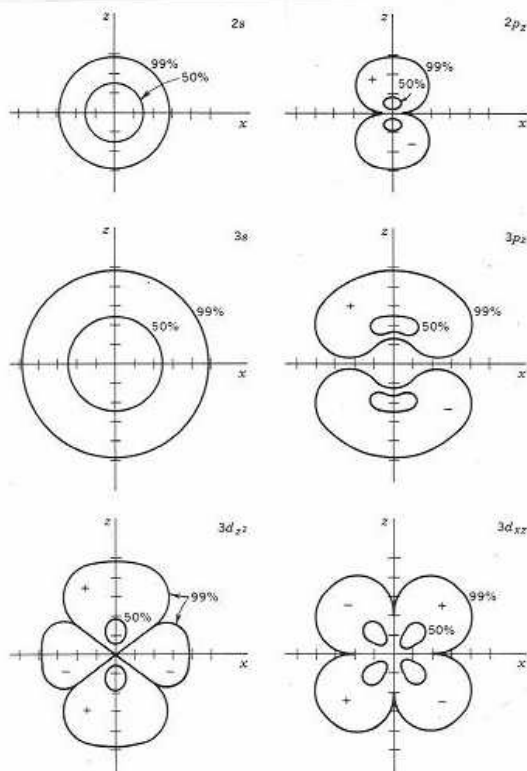
Pl. az 1s állapotban: $W(r) \sim (e^{-r})^2 4\pi r^2$. A maximum éppen a bohr-sugárnál ($r=1a_0$) van! Látható, hogy magasabb állapotokban csomófelületek jellemzik az eloszlást, pl. 2s-ben 1 csomó; ált.: $n-l-1$ csomó.

A pályák ábrázolása

1. Iránydiagramok: [Kapuy-Török, scanned]
 A tér egy adott irányába a függvény értékével arányos hosszúságú vektort húzunk, végpontokat összekötve:

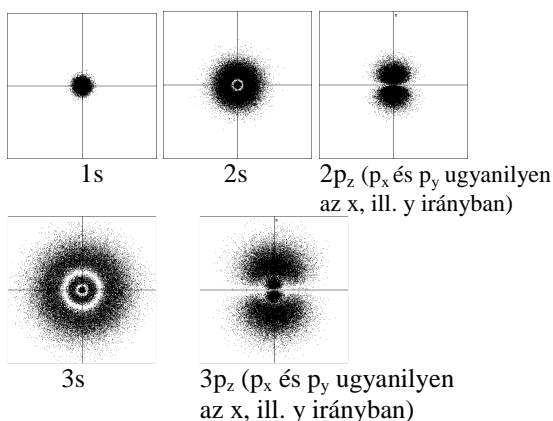


2. Szintvonalak (izofelületek) Offenhardt, scanned

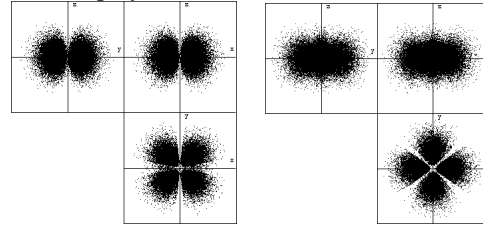


Az s-, p- és d-pályák elektronsűrűsége, szintvonalakkal jelezve. A jelzett területeken belül van az elektron 50%, ill. 99% valószínűséggel.

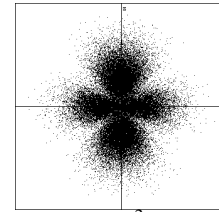
3. Elektronsűrűség pontozással jelezve:



És a 3d pályák (különböző metszetek):



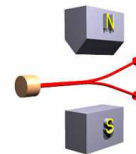
A: 3d_{xy} B: d_{x²-y²}
 Óramutató járásával zy, zx és yx metszetek



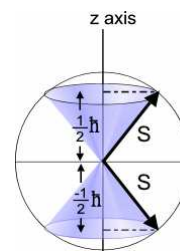
z-teng. körül hengersizimm. C: d_{z²}
 A: 3d_{xy}; 3d_{xz} és 3d_{yz} hasonlóak, csak a tengelyek szerepet váltanak.
 B. 3d_{x²-y²}. C. Egészen más az ötödik: 3d_{z²}.

I.6.3. Az elektronspin

A kísérleti tények szerint: az elektronnak saját (a pályamozgástól független) mágneses momentuma is van. Történetileg az első : a Stern-Gerlach-kísérlet, 1922. (Másképpen jelentkezik a színképek finomszerkezetében, stb.)
<http://www.upscale.utoronto.ca/GeneralInterest/Harrison/SternGerlach/Stern>

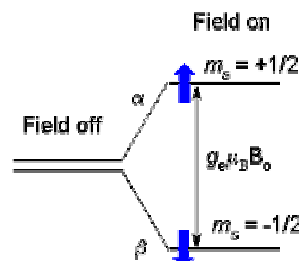


Gerlach.html An "electron gun" produces a beam of electrons. If the beam from the electron gun is directed to the magnets, the beam is split into two parts. ... (Megj.: **Stern és Gerlach** eredetileg Ag-atomsugarat használt). Az elektronsugár két komponensre hasad; a pályamomentum ezt nem magyarázza, annak z-komponense 1, 3, 5, ... -féle lehet. Tehát: Az elektronnak saját ("belső") impulzusmomentuma (vagyis egyben mágneses momentuma) van. Ezt jelzi a spinquantumszám: s; a spinvektor z-vetülete: m_s. Az imp. mom. nagysága: [s(s+1)]^{1/2} ħ = √3/2 ħ z- vetülete: ±1/2 ħ



Ugyanakkor, adott mechanikai momentumhoz a spin esetében kétszer akkora mágneses momentum tartozik, mint a pályamozgás esetében (fent). Ha pl. a mech. momentum z-vetülete ±1/2 ħ, akkor μ_z = ± μ_B

Gyakorlati alkalmazás: ESR (Elektron Spin Rezonancia)-



spektroszkópia.

[Megj.: bizonyos atommagoknak is van spinje, ezen alapul teljesen hasonló módon az NMR spektroszkópia].