

## I.7. Az atomok elektronszerkezete és a periódusos rendszer

### I.7.1. A periódusos rendszer

**Tört.**: 1860-as évek: Az atom belső szerkezetéről még semmit nem sejtve, atomsúlyok alapján sorbarakva az elemeket, periodicitást fedeztek fel a tulajdonságokban ...

**Dmitrii I. Mendeleev**, a Russian, and German **Lothar Meyer** were working independently in 1868 and 1869...

(Már előttük, 1862, egy francia geológus: hengerpaláston spirál.)

Mai kép: a periodicitásnak **elektronszerkezeti** alapja van ld. alább.

A mai, modern ("hosszú") periódusos rendszer s-, p-, d-(ill. f-) mezőre tagolható, ld. alább. Utólag, órán: elnevezés: főcsoport, mellékcsoport; ill. folyamatosan végigszámozva. Pl.: 3A, 3B, ill. 3 és 13.

Figyelem: a fenti tábla 'csal': 113, 115, 117 még NEM ismert. Utólag, órán: Melyik a legnagyobb rendszámú atom? A 118-ast már évekkal ezelőtt jelentette a Lawrence Livermore Lab., de bizonytalan volt. Most (2006) megerősítették (?). (Előtte levők közül van 112, 114, 116).

### I.7.2. Pályák, elektronkonfiguráció

Többelektronos atomokban minőségileg új vonás jelenik meg a H-atomhoz képest: elektron-elektron kölcsönhatás. Az elektronszerkezet leírása sokkal bonyolultabb.

**Közelítő modellen** alapszik a kémiában többnyire használt kép: független elektron modell: persze az el-el. taszítást nem hanyagolhatjuk el teljesen, de: egy adott elektron a többi átlagos (gömbszimmetrikus) terében mozog.

A hullámfv. legegyszerűbb matematikai alakja egy szorzatfüggvény, melynek tényezői a pályák.

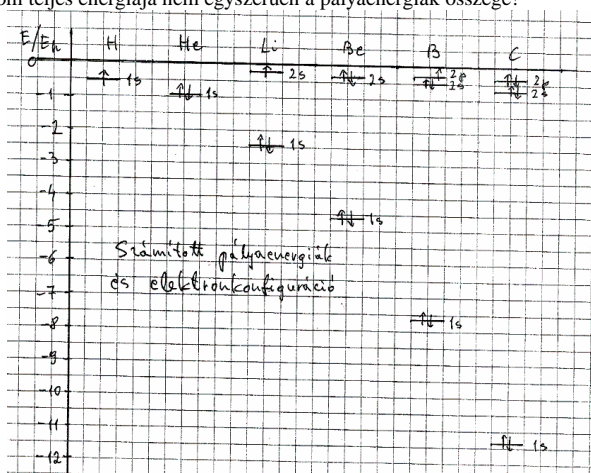
$$\Psi(1,2,3, \dots, n) = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \psi_n(n)$$

{Csak a pontosság kedvéért: a kv. mech. alapelve, hogy azonos részecskének nem különböztethetők meg; ezért a fenti szorzatban az indexeket permutálni kell, n! szorzat kombinációja a helyesebb  $\Psi$ .}

A  $\psi_i$  függvények a H-atom gerjesztett állapotaiként megismert pályák jellegét (szimmetriáját) mutatják, melyeket itt is  $n, l, m$  kvantumszámok jellemeznek.

A szokásos jelölés most is: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, stb.

A pályákhoz **pályaenergia** tartozik. Ez - szemben a H-atommal -  $n$  és  $l$  kv.számoktól függ! Egyszerű képlet itt nincs, de pontosan számolhatók (a Schr. egy. közelítő megoldásaként). Figyelem: az atom teljes energiája nem egyszerűen a pályae energiák összege!



**Aufbau-elv**: Az atomokban, ahogy növekszik a rendszám, az elektronok növekvő energia sorrendjében töltik be a pályákat. A feltöltés során érvényesül a

**Pauli elv**: két elektronnak nem lehet mind a négy kvantumszáma azonos. Más szóval: ha  $n, l, m$  adott,  $m_s$  még kétféle lehet, vagyis egy pályán a kétféle spinirányítottságnak megfelelően max. két elektron lehet.

**Héj:n; alhéj:**  $n, l$ . Fentiek szerint, egy alhéjon belül a pályák energiája azonos. (pl. a 3 db p-pálya,  $p_x, p_y, p_z$ , 5 db d-pálya, stb..)

**Hund-szabály**: ..adott alhéjon lehetőleg maximális számú párosítatlan — azonos spinirányú — elektron legyen.

H:  $1s^1$ ; He:  $1s^2$ ; Li:  $1s^2 2s^1$ ; Be:  $1s^2 2s^2$ ; B:  $1s^2 2s^2 2p^1$ ;

C:  $1s^2 2s^2 2p^2$ , a két p-elektron spin-iránya azonos! A N-nél 3 párosítatlan el.; az O-nél egy pár már megjelenik, ...

**Elektronkonfiguráció**: megadjuk az elektronok számát minden egyes alhéjon.

**Figyeljük a periodicitást**: a külső (vegyérték-) elektronhéj jellege ismétlődik - az alatta levő (egyre nagyobb) zárt héjak a kémiai tulajdonságokat kevésbé befolyásolják.)

Z	Symbol	Neutral	Positive ion
1	H	$1s^1$	-
2	He	$1s^2$	$1s^1$
3	Li	[He] $2s^1$	$1s^2$
4	Be	[He] $2s^2$	[He] $2s^1$
5	B	[He] $2s^2 2p^1$	[He] $2s^2$
6	C	[He] $2s^2 2p^2$	[He] $2s^2 2p^1$
7	N	[He] $2s^2 2p^3$	[He] $2s^2 2p^2$
8	O	[He] $2s^2 2p^4$	[He] $2s^2 2p^3$
9	F	[He] $2s^2 2p^5$	[He] $2s^2 2p^4$
10	Ne	[He] $2s^2 2p^6$	[He] $2s^2 2p^5$
11	Na	[Ne] $3s^1$	[He] $2s^2 2p^6$
12	Mg	[Ne] $3s^2$	[Ne] $3s^1$
13	Al	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ne] $3s^2$
14	Si	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ne] $3s^2 3p^1$
15	P	[Ne] $3s^2 3p^3$	[Ne] $3s^2 3p^2$
16	S	[Ne] $3s^2 3p^4$	[Ne] $3s^2 3p^3$
17	Cl	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ne] $3s^2 3p^4$
18	Ar	[Ne] $3s^2 3p^6$	[Ne] $3s^2 3p^5$
19	K	[Ar] $4s^1$	[Ne] $3s^2 3p^6$
20	Ca	[Ar] $4s^2$	[Ar] $4s^1$
21	Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	[Ar] $3d^1 4s^1$
22	Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	[Ar] $3d^2 4s^1$
23	V	[Ar] $3d^3 4s^2$	[Ar] $3d^4$
24	Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	[Ar] $3d^5$
25	Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	[Ar] $3d^5 4s^1$
26	Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	[Ar] $3d^6 4s^1$
27	Co	[Ar] $3d^7 4s^2$	[Ar] $3d^8$
28	Ni	[Ar] $3d^8 4s^2$	[Ar] $3d^9$
29	Cu	[Ar] $3d^{10} 4s^1$	[Ar] $3d^{10}$
30	Zn	[Ar] $3d^{10} 4s^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
31	Ga	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2$
32	Ge	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
33	As	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$
34	Se	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$
35	Br	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$
36	Kr	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$

### Megfigyelendő:

1. Atomsúlyokkal együtt halad a rendszám, kivéve Ar - K (és lentebb Te - I). Ezért lehetett sikeres Mengeyejev...

2. A 3d - 4s pálya betöltése megfordulhat ... (hasonlítsuk össze az atomot és az iont ...).

Félreértések számos tankönyvben. Valójában mindig a 3d pályaeenergia alacsonyabb a 4s-nél; de az atom teljes energiája szempontjából mégis előnyösebb lehet a 4s betöltése (K, Ca-nál 4s, a 3d csak a Sc-nál indul).

## I.8. Atomi tulajdonságok

2010/9

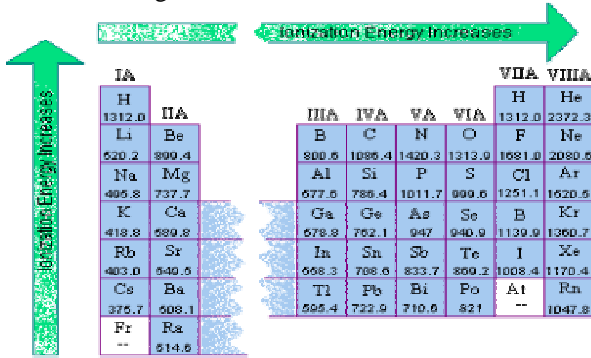
### I.8.1. Ionizációs energia és elektronaffinitás

$$X = X^+ + e^- \quad \Delta E = E(X^+) - E(X) = I. E. \text{ (Ioniz.en.)}$$

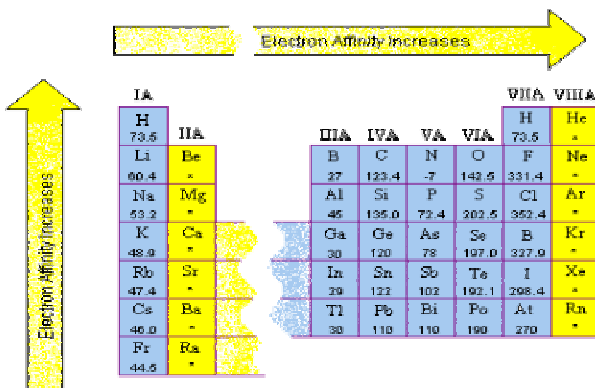
$$X^- = X + e^- \quad \Delta E = E(X) - E(X^-) = E.A. \text{ (El.aff.)}$$

Mérés: fotoelektron-spektroszkópia; tömegspektroszkópia, kvantumkémiai számítás (közelítőleg:pályaenergiák).

#### Ionizációs energiák, kJ/mol



#### Elektronaffinitások, kJ/mol



### I.8.2. Az elektronegativitás (különböző definíciók)

Az atom jellemzése egy számmal, mely arra utal, hogy egy kovalens *kötésben levő* atom milyen mértékben képes magához vonzani elektronokat.

(FG: Kísérlet arra, hogy egy elem kémiai viselkedését egyetlen számmal jellemezzük; nyilván csak tájékoztató adat lehet.)

#### 1. Pauling

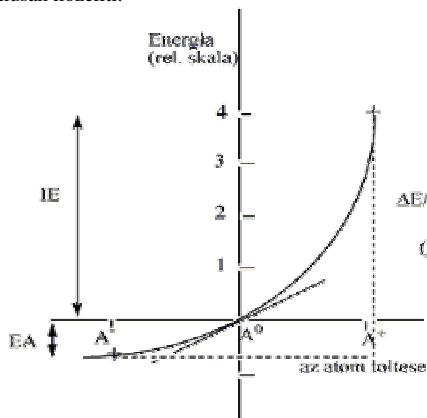
"Extraionos energia" :  $\Delta = D_{AB} - 1/2(D_{AA} + D_{BB})$ , ahol D a vonatkozó kétatomos molekula *disszociációs energiája*.

elektronegativitás *különbség*:  $X_A - X_B = \Delta^{1/2}$

Fix pontok (mai formájában): ..F: 4.0, C 2.5...

#### 2. Mulliken .....

"Házi" értelmezés (Fogarasi): A semleges atom elektronkötő képességét a *derivált* jellemezhetné; Mulliken definíciója ezt véges differenciálból numerikusan közelíti.



$$3. \text{ Allred-Rochow } \dots x = \frac{\text{const } Z_{\text{eff}}}{(r_{\text{kov}})^2} + x_0.$$

(Kokréta:  $x = 0.359 Z_{\text{eff}}/(r_{\text{kov}})^2 + 0.744$ )

Elve: az 'elektronhéjon', az atomra jellemző kovalens kötéstávolságban a mag töltése még nem teljesen leárnyékol; a  $Z_{\text{eff}}$  töltés által kifejtett Coulomb-vonzás (mint *erő*) legyen az E.N. mértéke.

[Az *effektív magtöltés* fogalma: egy kiszemelt elektronra ható erők tekintve, így gondolkodunk: a pozitív mag vonzását a többi elektron 'töltéshéjja' többé-kevésbé árnyékolja:  $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$ ;

*Slater* félkvantitatív szabályai az "árnyékolási tényező"-re ( $\sigma$ ): n főkvantumszámú s és p elektronokra, ha az árnyékoló elektron főkvantumszáma n' :

ugyanazon héjon n' = n;  $\sigma = 0.35$

alatta: n' = n-1;  $\sigma = 0.85$ ; n' = n-2;  $\sigma = 1$ ;

A d-elektronokra nagyobb a belső héjak árnyékoló hatása: már n' = n-1-től,  $\sigma = 1$ ]

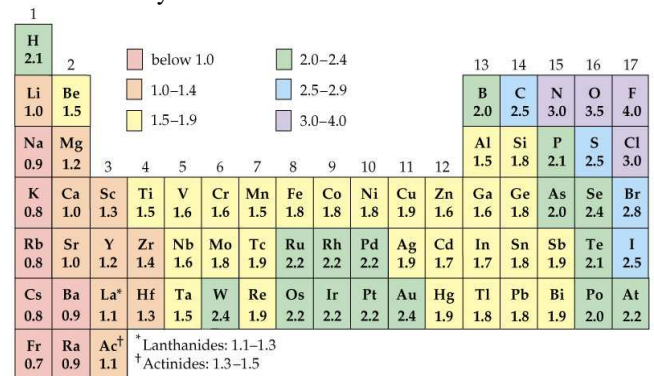
Wikipedia: *Slater's Rules* are a set of rules devised by *John C. Slater* that give an approximate estimate of *effective nuclear charge* ( $Z^*$ ).

$Z^* = Z - \sigma$ ; where  $\sigma$  is the screening constant.

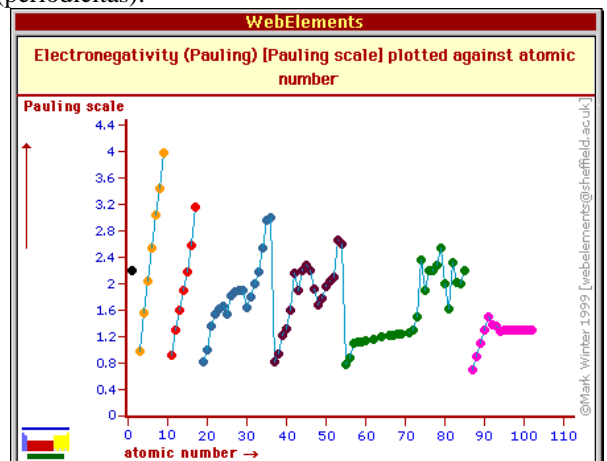
Set	Electrons in Higher Sets	Remaining Electrons in Same set	All electrons in lower sets	Electrons in set(s) with quantum number n-1	Electrons in all sets with quantum number <n-1
[1s]	0	0.3	N/A	N/A	N/A
[ns,np]	0	0.35		0.85	1
[nd] or [nf]	0	0.35	1		

#### Az elektronegativitás hozzávetőleges értékei:

Leginkább a *főcsoportbeli* elemekre megbízhatóak. De még ott is legfeljebb 1 tizedesre van értelme. d-mezőben a trend is bizonytalanabb.



Az elektronegativitás változása a rendszámmal (periodicitás):



### I.8.3. Az atomok "mérete"

Elterjedten használt, de valójában nem jól definiálható fogalom az "atomrádiusz". (Ne feledjük: az atomnak NINCS határozott mérete, az elektronfelhő diffúz.)  
Különböző célokra különböző definíciók lehetségesek!!

Az atomsugár négy alaptípusa:

kovalens, fémes, ionos, van der Waals rádiusz.  
(Szokásos dimenziók: pm=10<sup>-12</sup> m; Å = 100 pm.)

#### 1. Kovalens rádiusz

Kísérleti adat a d(X-X) kötéstávolság; logikus: legyen ennek fele az atomsugár. Pl. d(C-C) ≈ 1.54 Å = 154 pm (egyeskötés szénhidrogénekben) ⇒ r<sub>C</sub> = 77 pm;

Hasonlóan d(H-H) ≈ 0.74 Å = 74 pm. r<sub>H</sub> = 37 pm.

De: ebből a C-H kötéstávolság 111 pm lenne, kísérletileg 107-109 pm. Jobb, egyik lehetséges konvenció: a C rádiuszt rögzítjük, s ezen keresztül definiáljuk a többit.

<http://www.iunsc.indiana.edu/radii.html>

A szén rögzített kovalens rádiuszán alapuló értékek

A.1 Carbon-based Covalent Radii (pm), single bonds

H : 29.9 (FG: H-H-ből 37 pm lenne, ld. fent!)

Be	B	C	N	O	F
106	83.0	76.7	70.2	65.9	61.9
	Al	Si	P(III)	S(II)	Cl
	118	109.0	108.8	105.2	102.3
	Ga	Ge	As(III)	Se(II)	Br
	125	122	119.6	120.3	119.9
	In	Sn	Sb(III)	Te(II)	I
	141	139	137	139.1	139.5

De így sem ellentmondásmentesek az "adatok"!

Ellenőrizzük a definíció korlátjait: Számoljuk ki a megfelelő kovalens rádiuszok összegét körül és hasonlítsuk össze néhány kísérleti kötéstávolsággal: H-H : 74.1; HF : 91.7; CH<sub>4</sub> : 108.5; H<sub>2</sub>O : 95.7 CH<sub>3</sub>F: CF= 138.3, CH= 108.6; CHF<sub>3</sub>: CF= 132.8 CH= 109.1

Másrészt: többszörös kötésekre más érték kell, tehát nem igazán atomi adat!

	C	N	O
Single	76.7	70.2	65.9
Double	66.1	61.8	54.9
Triple	59.1	54.5	

#### 2. Fémes rádiusz.

Elvileg jól megfogható: két szomszédos rácspont távolságának a fele; de függhet a rácstípustól.

Főcsoportbeli fémekre: *Metallic radii (12-coordinate) (pm)*

Li	156.2	Be	112.8						
Na	191.1	Mg	160.2	Al	143.2				
K	237.6	Ca	197.4	Ga	141.1				
Rb	254.6	Sr	215.1	In	166.3	Sn	162.3		
Cs	273.1	Ba	224.3	Tl	171.6	Pb	175.0		

Figyeljük meg a tendenciát felülről lefelé, ill. balról jobbra!

A 3d-mező fémei (<http://wwwchem.uwimona.edu.in/courses/TMintro.html>)

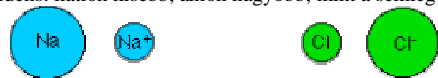
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
164	147	135	129	137	126	125	125	128	137

Általában nincs nagy, jellemző változás.

**f-mező: „lantanida-kontrakció”**. Az adatok: 1. a lantanidákon belül az atomok mérete erősen csökken; 2. az 5d-mező (6. periódus) atomjai – a várakozással ellentétben – nem nagyobbak, mint a felettük levő elemek atomjai (pl. Hf=Zr, Ta=Nb). Magyarán: a elektronok árnyékoló hatása a mellékkvantumszámmal csökken: s>p>d>f. Az f-elektronok árnyékoló hatása már nagyon kicsi ...

#### 3. Ionos rádiusz (hasonlítsuk össze a semleges fémmel)

Alapelv evidens: kation kisebb, anion nagyobb, mint a semleges atom.



Főcsoportbeli fémek. *Cation radii (6-coordinate) (pm)*

Li <sup>+</sup>	90	Be <sup>2+</sup>	59	B:	—
Na <sup>+</sup>	116	Mg <sup>2+</sup>	86.0	Al <sup>3+</sup>	67.5
K <sup>+</sup>	152	Ca <sup>2+</sup>	114	Ga <sup>3+</sup>	76.0

Néhány átmenetifém ionja:

Ti <sup>3+</sup>	81.0	V <sup>2+</sup>	93	Cr <sup>2+</sup>	87/94*	Mn <sup>2+</sup>	81/97.0*
T <sup>3+</sup>	74.5	V <sup>3+</sup>	78	Cr <sup>3+</sup>	75.5	Mn <sup>3+</sup>	72/78.5*

\* Low spin and high spin values

Anionok: *Anion radii (6-coordinate) (pm)*

O(-2)	126	F(-1)	119
S(-2)	170	Cl(-1)	167
Se(-2)	184	Br(-1)	182
Te(-2)	207	I(-1)	206

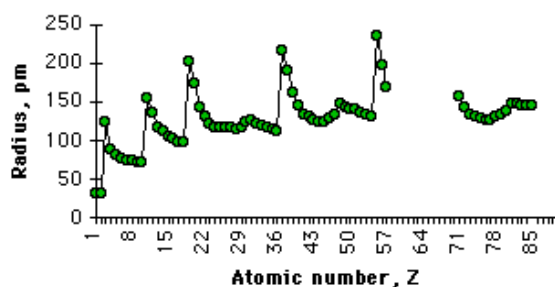
#### 4. van der Waals-rádiusz

Azt szeretné kifejezni, hogy két – nem kötésben levő! – atom mennyire közelítheti meg egymást. Többféle meghatározás, pl. a reális gázok állapotegyenlete, molekulakristályokban az atomtávolságok, stb. S persze, többféle, jelentős szórást mutató adat. A Bondi-féle értékek a legelterjedtebbek, holott ő maga csak bizonytalan ajánlásnak tekintette őket. van der Waals-rádiuszok (pm) (Bondi, 1964)

	N	155	O	152	F	147	
Si	210	P	180	S	180	Cl	175
Ge	195	As	185	Se	190	Br	185
Sn	210	Sb	205	Te	206	I	198

Fentebb a bizonytalanságot hangsúlyoztuk. Közben ne feledjük az **általános tendenciát** (elsődlegesen a főcsoport-elemekre): perióduson belül balról jobbra méret csökken, oszlopokban lefelé nő.

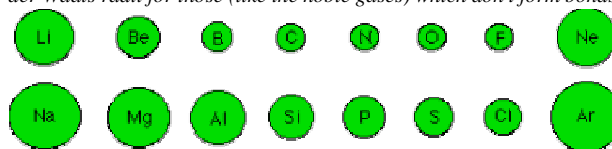
#### Nonpolar covalent radii



<http://www.chemguide.co.uk/atoms/properties/atradius.html>

Trends in atomic radius in Periods 2 and 3

(Figyelem! The following diagram uses metallic radii for metallic elements, covalent radii for elements that form covalent bonds, and van der Waals radii for those (like the noble gases) which don't form bonds.)



Trends in the transition elements



Although there is a slight contraction at the beginning of the series, the atoms are **all much the same size**.

Note: Confusingly, once the orbitals have electrons in them, the 4s orbital has a higher energy than the 3d. That means that it is the 4s electrons which can be thought of as being on the outside of the atom, and so determine its size.

Olvasmányként az atomrádiuszok meghatározásának módjairól: figyeljük a megfontolások logikáját!

**Covalent Radii.** The simplest values for covalent radii are therefore half the distances between identical singly bonded atoms. Unfortunately, these radii do not give very consistent results. Subtraction of pairs of bond lengths can be used to examine the consistency of covalent radii. A simple example ...

NH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	147.4	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	153.4
NH <sub>3</sub>	101.5	CH <sub>4</sub>	109.3
difference	45.9	diff.	43.8 pm

**Metallic Radii** The metallic radii in these structures [close-packed structures] can easily be obtained, by taking half of the M-M distance. Standard metallic radii have been derived for 12-coordinate metals, ...

**Ionic radii.** When we know one ionic radius, say for Na<sup>+</sup>, it is easy to obtain others, e.g. r<sub>Cl</sub><sup>-</sup> = d<sub>NaCl</sub> - r<sub>Na<sup>+</sup></sub>; r<sub>K<sup>+</sup></sub> = d<sub>KCl</sub> - r<sub>Cl<sup>-</sup></sub>, etc. A rather more sophisticated treatment avoids the arbitrary picking of NaCl+KCl rather than, say, NaF+KF to calculate r<sub>K<sup>+</sup></sub>. We can express all the radii in terms of one unknown value and minimise the errors in the predicted interatomic distances (Waddington, 1966). The problem of finding this unknown value still remains...

## I.9. A kémiai kötés egyszerű (Lewis-féle) elmélete

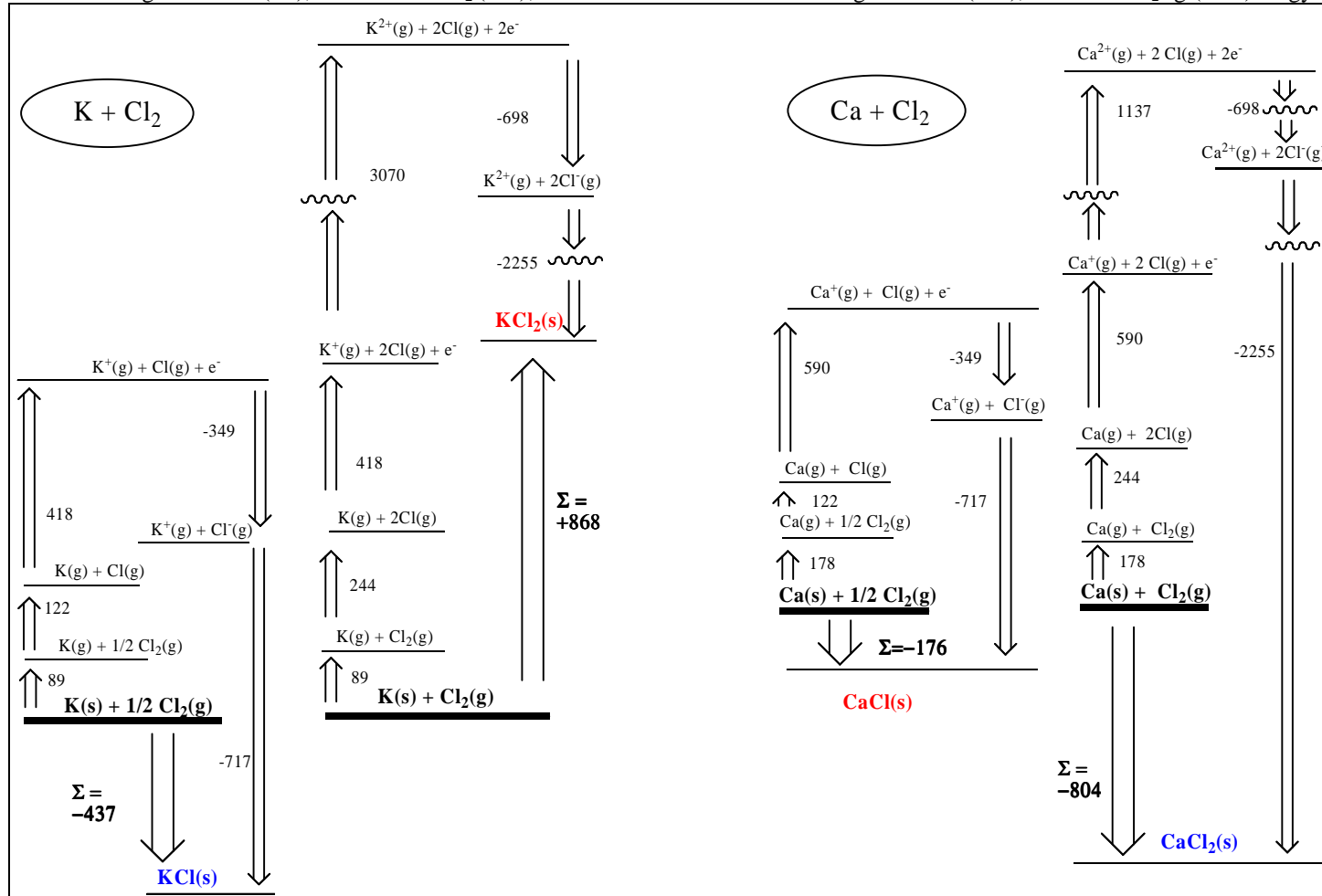
### I.9.1. Az ionos kötés (ionkristályok) és az oktett-elv

Az ionos kötés NEM néhány részecske között jön létre, nincs molekula, hanem a teljes, makroszkopikus (elvben végtelen) KRISTÁLY alkot egységet, melyet a **rácsenergia** tart össze; annak értelmezéséhez, hogy milyen alkotó ionok jöhetnek létre, az **oktett-elv** hasznos segítséget nyújt.

Nézzük meg részletesen, ez mit jelent:

Az oktett-elv értelmezése a Born-Haber körfolyamat alapján (Energia: kJ/mol)

*Értelmezzük: Kálium + klór: miért áll meg a KCl-nál ( $K^+$ ), s nem lesz  $KCl_2$  ( $K^{2+}$ ); viszont kalciummal: nem áll meg CaCl-nál ( $Ca^+$ ), hanem  $CaCl_2$ -ig ( $Ca^{2+}$ ) megy a folyamat.*



Látjuk, hogy a  $K^+$  ion képződéséhez energia szükséges (I.E.), melyet nem pótol a  $Cl^-$  képződésénél felszabaduló energia (E.A.). Az egész folyamat azért lesz energetikailag kedvező (exoterm), mert a rács kialakulása során, az ionok közti **elektrosztatikus, Coulomb-vonzás** jelentős energiafelszabadulást jelent (**rácsenergia**). Egy további elektron leszakadása a  $K^+$ -ról – az oktett szerkezet stabilitása miatt – már akkora energiát igényelne, melyet az elképzelt  $KCl_2$  nagyobb rácsenergiája sem pótol.

*Utólag: Gondoljunk végig hasonló módon a  $CaCl_2$  esetét, hasonlítsuk össze a  $K^+$  és a  $Ca^+$  ionizációs energiáját! (oktettet kell megbontani, ill. épp oktett alakul ki).*

Ionos kötés (folyt.):

A kötés NEM két ion között van, hanem: az egész (végtelen) rácsot tartja össze az ionok közti elektrosztatikus vonzás: rácsenergia



Az atomból lehetőleg zárt elektronhéjú ion (kation, anion) alakul ki. Az "oktett"-elv tehát legtisztábban ionkristályokra fogalmazható meg (l. Born-Haber fent).

De: a zárt héj jelentőségét ne abszolútizáljuk.

Pl. átmenetifémeknél igen sokféle  $d^n$  konfiguráció, nem feltétlenül zárt héj. Pl. zárt héj: Zn:  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 \rightarrow \text{Zn}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^{10}$ ; viszont, pl., V(II) és V(III) ionokra:  $\text{V}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^3$ ,  $\text{V}^{3+} : [\text{Ar}] (3d)^2$ .

(Megj.: látjuk, először a 4s elektronok válnak le).

(Komplexeik elektronszerkezetét l. alább.)

**Modellünk tehát ionos vegyületekre: az ionok között NEM alakul ki elektronok által képviselt kötés (ld. lentebb, a kovalens kötést); egyszerűen pozitív és negatív „golyók” közti vonzás tartja össze a rácsot.**

(Coulomb-törvény:  $F = \text{const.} \cdot q_1 q_2 / r^2$ ;  $q$  a töltés,  $r$  a távolság).

**I.9.2. A kovalens kötés**

Eredeti megfogalmazás még a kvantummechanika előtt, Gilbert N. Lewis 1916! (ld. majd vetítés).

Individuális molekulákban (és atomrácsokban): két elektron a két atom közös erőterében tartózkodva alkot egy kötést. Kötés = közös elektronpár.

Az oktett-elv itt is érvényesül; ilyenkor a közös elektronokat mindkét atomnál elszámoljuk.

További elektronok: magánosan elektronpár, ill. gyökökben párosítatlan elektron.

Lewis-szerkezetekAlapelvek:

- Igyekezünk lehetőleg minden atom körül oktettet (zárt héjat) kialakítani; kevesebb elektron megengedett, de - a 2. periódusban (C, N, stb.) - 8-nál több NEM!
- Töltésszétválás megengedett (l. lentebb, 6.).
- Gyakran előfordul, hogy a kötésviszonyokat nem lehet csupán szabályos egyszeres, kétszeres, stb. kötésekkel leírni. Ilyenkor rezonanciaszerkezetek-et (határszerkezetek-et) írunk, melyek együtt jellemzik a rendszert; a valóság a határszerkezetek elképzelt átlaga

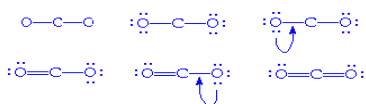
Segítségét jelentenek formális szabályok:

- Determine the number of valence electrons to be used to connect the atoms.
- Connect the central atom to the other atoms in the molecule with single bonds.
- Complete the valence shell of the outer atoms in the molecule.
- Place any remaining electrons on the central atom. If the valence shell of the central atom is complete, you have drawn an acceptable Lewis structure.
- If the valence shell of the central atom is not complete, use a lone pair on one of the outer atoms to form a double bond between that outer atom and the central atom. Continue this process ... until the valence shell of the central atom is complete.
- Megállapítjuk az atomok **formális töltését**. Ált. a kisebb töltésszétválás kedvező.

Alappéldák:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  ..

$\text{HCN}$ ; és,  $\text{BrCN}$ : utóbbinál már kétféle szerkezet írható fel, vizsgáljuk meg a formális töltéseket!

$\text{CO}_2$ :

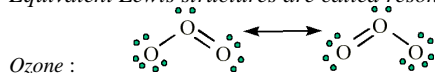
Az oktett-szabály nem szigorú!

Elektronhiányos molekulák:  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$

Oktettnél több elektron: a 3. periódustól megengedett, pl.  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ , etc. ,

Példák csak rezonancia-szerkezetekkel leírható kötésekre:

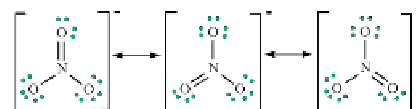
Equivalent Lewis structures are called resonance structures



Ozone:

is described by an average of the two Lewis structures.

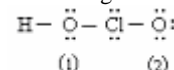
nitrát-ion:



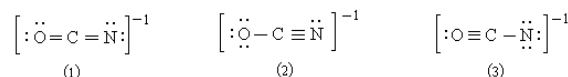
Fentiek delokalizált kötéssel is írhatók. Pl. a benzol írásmódja..

Néhány gyakorlat:

Mekkora a formális töltés az oxigén atomokon ?



Az  $\text{OCN}^-$  ion melyik szerkezete a legvalószínűbb? (vizsgáljuk a formális töltéseket!)



Fenti példa alapján írjuk fel a ciánsav ( $\text{HOCN}$ ) és tautomerje, az izociánsav ( $\text{HNCO}$ ) lehetséges szerkezeteit is!

A szulfát-ionban a kísérletek szerint egyfajta SO kötéstávolság van; írjon fel egy rezonancia-szerkezetet! Összesen hány ilyen, ekvivalens szerkezet írható fel? Formális töltések?

Írjunk Lewis-képleteket, formális töltésekkel:

$\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3$ , kénsav,  $\text{COCl}_2$  (foszgén);

$\text{N}_2\text{O}$ , dinitrogén-oxid; miért valószínűbb az  $\text{NNO}$ , mint az  $\text{NON}$  szerkezet?

$\text{HN}_3$  (nitrogénhidrogénsav; sói az azidok): írjunk fel két Lewis-szerkezetet, hármaskötéssel, ill. a nélkül.

Írjunk fel a  $\text{BeCl}_2$  -ra (l. fent) olyan szerkezetet, melyben teljesül az oktett-szabály! Miért NEM plauzibilis ez?

Az NO (nitrogén-monoxid) természetesen párosítatlan elektront tartalmaz (ritka jelenség molekuláknál). Kv. mechanikai számítások szerint ez az elektron nagyjából egyforma valószínűséggel van a két atomon; írja fel azokat a rezonanciaszerkezeteket, melyek ezt kifejezik!

$\text{NO}_2$ : írjunk határszerkezeteket, melyekben a párosítatlan elektron a N-, ill. az O-atomon van

Az  $\text{N}_2\text{O}_4$  molekulában régi könyvek még 5-vegyértékű N-atomot írtak fel, ezt ma nem fogadjuk el (hiszen 8-nál több elektron lenne a N körül). Írjuk fel a helyes képletet (rezonanciaszerkezetek).

Az  $\text{N}_2\text{O}_5$ -ben a kísérletek (pl. elektrondiffrakció) szerint összesen kétféle NO-kötéstávolság van, írjuk fel a megfelelő Lewis-képlete(ke)t!

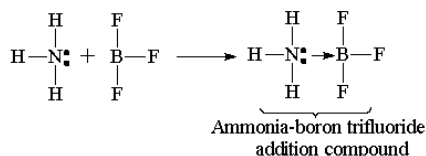
A formamid ( $\text{HCONH}_2$ , a hangyasav amidja) szokásos szerkezeti képletében C=O és C-N kötés van. Írjunk fel olyan Lewis-határszerkezetet, mely megmutatja, hogy a CN kötésnek valójában részleges kettőskötés jellege van.

Az enolát anion (szerves kémia) szerkezetét többnyire így írjuk:  $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{O}]^-$ . Írjuk fel azt a határszerkezetet is, melyben a kettőskötés az oxigén felé alakult ki:  $[\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{H})=\text{O}]^-$ .

### I.9.3. A datív kötés, koordinációs komplexek

Datív kötés: formálisan, a kötő elektronpárt csak az egyik atom adja.

Alapesete: addíciós vegyület:



vagy pl.:  $\text{AlCl}_3 + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AlCl}_4^-$

$\text{SbF}_5 + \text{F}^- \rightarrow \text{SbF}_6^-$

Sőt:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ ;  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$

Komplexek: egy központi ion vagy atom köré elektron-donor molekulák (ionok) "koordinálódnak" *datív* (más néven: *koordinatív*) kötéssel.

Laborból ismert:  $\text{AgCl} + \text{ammónia}$ ,  $\text{Cu-szulfát} + \text{ammónia}$ , stb. Az  $\text{NH}_3$ -molekulák a központi ionhoz kötődő *ligandumok*. Koordinációs szám: ahány ligandum kötődik (koordinálódik). Jellegzetes példák:

Fémion	ligandum	komplex	koord.szám
$\text{Ag}^+$	+ 2 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	2
$\text{Ag}^+$	+ 2 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	2
$\text{Ag}^+$	+ 2 $\text{Cl}^-$	$\rightleftharpoons \text{AgCl}_2^-$	2
$\text{Pb}^{2+}$	+ 2 $\text{OAc}^-$	$\rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OAc})_2$	2
$\text{Cu}^+$	+ 2 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	2
$\text{Cu}^{2+}$	+ 4 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	4
$\text{Zn}^{2+}$	+ 4 $\text{CN}^-$	$\rightleftharpoons \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	4
$\text{Hg}^{2+}$	+ 4 $\text{I}^-$	$\rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$	4
$\text{Co}^{2+}$	+ 4 $\text{SCN}^-$	$\rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	4
$\text{Fe}^{2+}$	+ 6 $\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	6
$\text{Fe}^{3+}$	+ 6 $\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	6
$\text{Fe}^{2+}$	+ 6 $\text{CN}^-$	$\rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	6
$\text{Co}^{3+}$	+ 6 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	6
$\text{Ni}^{2+}$	+ 6 $\text{NH}_3$	$\rightleftharpoons \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	6

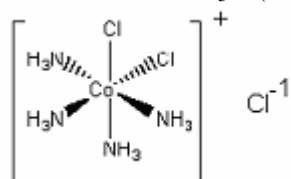
Nevezetes vas ( $\text{Fe}^{2+}$  és  $\text{Fe}^{3+}$ )-komplexek:

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  hexacianoferrát(II); K-só: sárga vérlúgsó

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  hexacianoferrát(III); K-só: vörös vérlúgsó

(**Berlini kék, festék:**  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ .) Fordítva.: Turnbull-kék.

Komplexek tipikus szerkezete: Pl.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$



A koordinációs szférában különböző számú  $\text{NH}_3$  lehet:

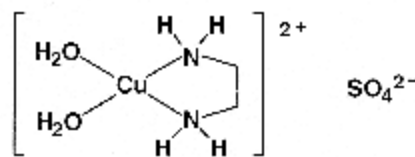
Solid	Color	Ionized Cl	Complex formula
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	Yellow	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	Purple	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Green	1	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	Violet	1	<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

*Komplekkémia története: The coordination chemistry was pioneered by Alfred Werner (1866-1919). He received the Nobel Prize in 1913 for his coordination theory of transition metal-amine complexes. ... At the start of the 20th century, inorganic chemistry was not a prominent field until Werner studied the metal-amine complexes such as  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ . Werner recognized the existence of several forms of cobalt-ammonia chloride. These compounds have different color and other characteristics. The chemical formula has three chloride ions per mole, but the number of chloride ions that precipitate with  $\text{Ag}^+$  ions per formula is not always three. He thought only ionized chloride ions will form precipitate with silver ion.*

Többfogú ligandumok: "kelát"-komplexek

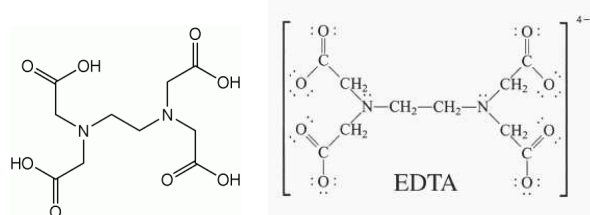
Pl. etilén-diamin:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (jelölése: en).

$\text{Cu}^{2+}$  - ionnal Növényvédőszer, kiserelés pl. szulfátként

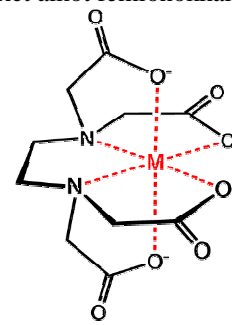


Legfontosabb: **EDTA:**

etiléndiamin-tetraecetsav, ill. -acetát



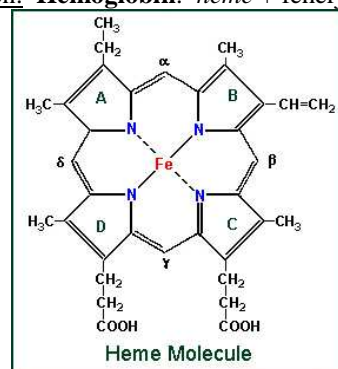
Hatfogú komplexet alkot fémionokkal (pl.  $\text{Cu}^{2+}$ ):



EDTA az élelmiszeriparban:

*Under the brand name Dissolvine®, Akzo Nobel offers a complete line of chelating agents for a wide range of food and non-food applications.*

Koordinációs komplexek NAGYON gyakoriak a természetben: **Hemoglobin:** heme + fehérje



**Komplexek ELEKTRONSZERKEZETE:**

Általánosságban ezt mondhatjuk: itt is **datív** kötés van; a ligandum magános elektronpárja köt a központi atomra (ionra). Ebben az esetben az is szempont, hogy a központi atom körül nem csak a 3d pályákat, hanem a 4s és 4p pályákat is a vegyértékhéj részeként tekinthetjük.

Így összesen 18 elektronnak lehet hely!

Pl. a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  (ld. lentebb is):

$3d^6 + 6 \times 2$  el. a cianidból  $\Rightarrow$  18 el. a Fe körül.

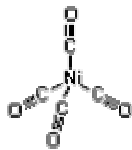
De a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (Fe(III)) esetén:

$3d^5 + 6 \times 2$  el. a cianidból  $\Rightarrow$  csak 17 el. a Fe körül.

*folyt. köv. o.*

[komplexek, folytatás]

Ni-tetrakarbonil: (maga a **fém** Ni, ox. sz. = 0). Érdekeség: a CO **nem** az O-nel, hanem a C-nel kötődik!

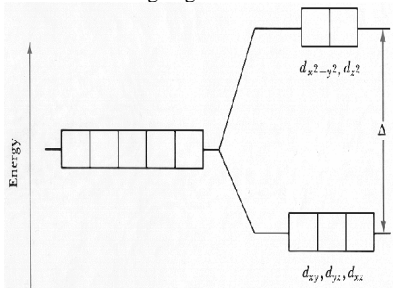


Elektronszerkezet:  $3d^8 4s^2 + 4 \times 2 \text{ el.} = 18 \text{ el.}$  a Ni körül. (Úgy képzelhetjük el, hogy a Ni körül  $3d^{10} 4s^2 4p^6$  konfiguráció. Igazi kovalens kötés, zárt elektronhéj  $\Rightarrow$  diamágneses.)

**Másik modell (kristálytér-elmélet):** az elektronszerkezet leírásában gyakran elegendő csak a központi atom pályáit tekinteni. A szabad atomban (ionban) az 5 db d-pálya "degenerált", energiájuk azonos; a ligandumok elektromos terében a szimmetria lecsökken, a d-pályák már nem mind azonos energiájúak; ennek a "felhasadásnak" a részleteitől függ az elektronszerkezet.

Pl. oktaédres térben:

<http://bouman.chem.georgetown.edu/S02/lect32/lect32.htm>



14/1. ábra

**Mágneses tulajdonságok – atomi szinten.**

Általánosságban: mozgó töltés - el. áram - mágnesség. Mágnesség eredete itt az elektronspin. A komplex elektronszerkezetétől függ, hogy van-e eredő mágnesség.

Gyakran vannak párosítatlan elektronok  $\Rightarrow$

paramágneses a részecske. (Paramágneses anyagot a mágneses tér vonzza; mágneses tulajdonságokról kondenzált fázisokban: ld. később)

Ha minden elektron párosított: diamágneses a részecske; (az ilyen anyagot a mágneses tér taszítja).

A párosítatlan elektronok mágneses momentumának közelítő értéke:  $S = n(1/2)$ ; a g-faktor=2.

Emlékszünk (H-atom):  $\mu = g[s(s+1)]^{1/2} \mu_0$ , ebből:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_0$$

ahol  $\mu_0$  a Bohr-magneton,  $n$  pedig a párosítatlan elektronok száma.

Példa: várhatóan mekkora a  $\text{Cu}^{2+}$  ion mágneses momentuma?

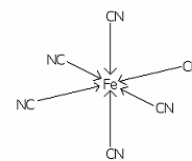
A  $\text{Cu}^{2+}$  ion elektronkonfigurációja:  $[\text{Ar}] 3d^9 \Rightarrow$  egy párosítatlan elektronja:  $\mu = [1(1+2)]^{1/2} = 3^{1/2} \approx 1.73 \mu_0$

**Táblázat: számított és mért mágneses momentumok ( $\mu_0$ )**

Ion	párosítatlan elektronok száma	$\mu_{\text{calc}}$	$\mu_{\text{exp}}$
$\text{V}^{4+}$	1	1.73	1.7-1.8
$\text{Cu}^{2+}$	1	1.73	1.7-2.2
$\text{V}^{3+}$	2	2.83	2.6-2.8
$\text{Ni}^{2+}$	2	2.83	2.8-4.0
$\text{Cr}^{3+}$	3	3.87	~3.8
$\text{Co}^{2+}$	3	3.87	4.1-5.2
$\text{Fe}^{2+}$	4	4.90	5.1-5.5
$\text{Co}^{3+}$	4	4.90	~5.4
$\text{Mn}^{2+}$	5	5.92	~5.9
$\text{Fe}^{3+}$	5	5.92	~5.9

2010/14

Most tekintünk fentről megint a  $\text{Fe}^{2+}$  ionok komplexeit:



$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  hexacianoferrát(II):

diamágneses, mert  $3d^6 + 6 \times 2 = 18 \text{ el.}$  a Fe körül.

De:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ : páratlan elektronszám, paramágneses.

Más a megfontolás a kristálytér-elméletben 14/1. ábra:

Csak a központi ion elektronjait tekintjük. Pl. egy  $d^6$  konfiguráció oktaédres felhasadása esetén, ha mind a 6 elektron az alsó szinten van  $\Rightarrow$  diamágnesség; ha 1-2 elektron a felső szinten van  $\Rightarrow$  párosítatlan elektronok, paramágnesség.

Komplexeknél (is) gyakori jelenség:

### IZOMÉRIA

Alapelv: a kémiai összetétel (összegképlet) azonos, de:

1. Szerkezeti (konstitúciós) izoméria: az atomok kötődése, kapcsolódási rendje más.

2. Sztereoizoméria: az atomok térbeli helyzete más.

Két fajtája: a) geometriai izoméria, b) optikai izoméria.

Egy alappélda: diklóretilén,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ , ill. 1,2-  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$  szerkezeti izomerek.

Az 1,2-izomernek viszont van cis és transz sztereo- (geometriai) izomerje. [Geometriai a konformációs izoméria: ciklohexán szék-, ill. kádformája, stb.]

Optikai izoméria. A kísérleti tény az optikai forgatóképesség: bizonyos anyagok a polarizált fény síkját elforgatják. Alapmodell a szerves kémiában: CHXYZ, két tükkörképi pár: enantiomerek. Nevezetes: cukrok, aminosavak,...

### 1. Szerkezeti izoméria komplexeknél

koordinációs, hidrátizoméria, stb.

1a) Koordinációs: (viszonylag speciális)

pl.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  illetve  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$

1b) Hidrátizoméria: nevezetes a  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bright-green;

$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  grey-green;

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  violet. Igazolás:  $\text{AgNO}_3$ -tal titrálva, csak a külső klorid-ionok adnak csapadékot!

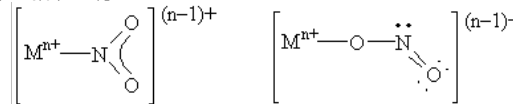
1c) Ionizációs: (melyik ion kötött, melyik van oldatban:

$[\text{PtBr}(\text{NH}_3)_3]\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$  anion az oldatban, ill.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)]\text{Br}^-$  Br- anion az oldatban

1d) "Kötődési" (linkage) izoméria:

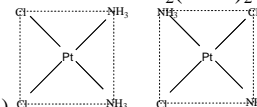
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]\text{Cl}$ , nitrito-izomer, O-nél kötött

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}$  nitro- izomer, N-nél kötött



### 2. Sztereoizoméria komplexeknél

2a) pl. cisz-transz izoméria:  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  (a cisplatin



rákellenes gyógyszer!)

2b) Optikai izomériakomplexeznél: pl. The absolute configuration of  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  (en = etiléndiamin)

