

## ***Halmazállapotok I.***

---

### **Szilárd halmazállapotú anyagok**

A **szilárd halmazállapotú anyagok** **állandó alakkal** és **meghatározott térfogattal rendelkeznek**. Az **anyagi halmazt felépítő részecskék között erős kölcsönhatás van**. Képzeljünk magunk elé egy pohár vizet. Folyékony halmazállapotban térfogata állandó, nem tudjuk összenyomni, azonban a pohár döntögetésével alakja változik. Ha a víz forráspontja, azaz 100 °C fölé melegítjük, akkor azt vesszük észre, hogy a keletkező vízgőz elszáll, és betölti a környező teret (a gőznek/gáznak sem alakja sem térfogata nem állandó, össze tudjuk nyomni). Ha azonban egy másik pohár vizet lehűtünk a víz fagyáspontja, azaz 0 °C alá, akkor azt tapasztaljuk, hogy keletkező jeget **nem tudjuk összenyomni** (állandó térfogata van), valamint a pohár döntögetése nem okoz alakváltozást, ugyanis **benne a részecskék helyhez kötöttek** (lokalizáltak).

A szilárd anyagok **részecskéik elrendeződése alapján** lehetnek **amorfak vagy kristályosak**. Az **amorf anyagok halmazában a részecskék között nincs hosszú távú rendezettség** (legfeljebb kis körzetekben van, de az egész halmazban soha). Ez azt jelenti, hogy nem tudunk egy legkisebb olyan részt felfedezni, amely ismétlődne, és amelyből felépül az egész halmaz. (Képzeljük el őket úgy, mint egy olyan régi házat, amelyet sárból építettek, és nem téglából, így a ház nem szedhető szét semmilyen kisebb alkotóegységre). Az amorf anyagoknak **meghatározott olvadáspontjuk nincs**, esetükben egy olyan **hőmérséklet-tartományt** szokás **megadni, amelyen belül** szinte biztosan megtalálható **az olvadáspont**. Amorf anyag például az **amorf kén, üveg** és számos polimer.

**A kristályos anyagok különböző kristályrácsokban kristályosodnak**. Halmazukban az **egész anyagi halmazra kiterjedő rendezettség** lelhető fel. Találunk olyan **legkisebb részt**, ami az **egész kristályt felépíti, annak építőköve**. Ezt a legkisebb részt **hívják elemi cellának**. A **kristályrácsos anyagokra határozott, éles olvadáspont jellemző**, vagyis itt nem hőmérséklet-tartományt, hanem konkrét, pontos hőmérsékletet adnak meg a tudósok olvadáspontnak. A kristályrácsos anyagok fizikai tulajdonságai egymástól eléggé eltérőek lehetnek: a rácsot felépítő atomok minőségének függvényében mások és mások.

*A kristályrácsban a részecskék rezgőmozgást végeznek. E mozgás egyik jellemzője az amplitúdó (kitérés). Hő hatására a részecskék amplitúdója megnő és ezzel az energiájuk is növekszik. Amikor a kristályos anyagot olvadáspontra melegítjük, akkor a részecskék akkora energiára tesznek szert, hogy képesek kilépni a rácsból. Ehhez minimum akkora energiái kell, mint amekkora a rácsenergia. Az éles olvadáspont annak köszönhető, hogy ezen a hőmérsékleten mindegyik részecske ugyanakkora energiával rendelkezik: egyszerre lépik túl a rácsenergiát, a rács hirtelen elkezd összeomlani*

Minden kristályos anyagot lehet **jellemezni a rácsenergiával. A rácsenergia az az energia, ami ahhoz szükséges, hogy egy mól anyagmennyiségű kristályos anyagot gázhalmazállapotú, szabad részecskékre bontsunk. Mértékegysége kJ/mól, előjele pozitív.**

A kristályrácsos anyagokat a részecskék minősége szerint felépíthetik ionok, atomok és molekulák. Ez alapján megkülönböztetünk:

- **ionrácsos**
- **atomrácsos**
- **molekularácsos**
- **fémrácsos anyagokat.**

## **A fémrács jellemzése**

Ez a rács típus a fémekre jellemző. A fématomok kis elektronegativitásuknak és ionizációs energiájuknak köszönhetően **könnyen elengedik a vegyértékelektronjaikat**. Ilyenkor **delokalizált elektronok** és **pozitív fém atomtörzsek** keletkeznek. Ezek a delokalizált elektronok több fém atomtörzs körül is képesek mozogni. Az atomtörzsek szabályos rendbe, rácsba rendeződnek és a delokalizált elektronok afféle elektrontengerként mozognak az egész rácsra kiterjedően, így alakul ki a fent említett fémrács. **A rácsot összetartó erő** pedig nem más, mint az elektrontenger és a pozitív fém atomtörzsek közötti elektrosztatikus vonzás, **a fémes kötés**.

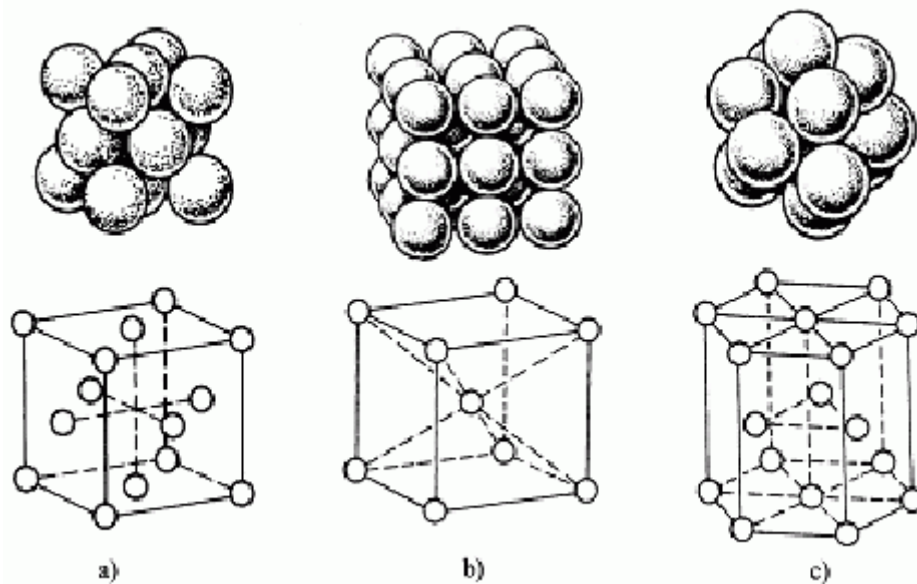
**A fémek** rács típusuknak köszönhetően **sok előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. Jól vezetik az elektromos áramot és a hőt, nyújthatóak, megmunkálhatóak, kalapálhatóak.** A fémek **szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotúak (a higany kivételével)**. Ennek oka az, hogy a fémes kötés egy erős elsőrendű kötés, a rácsenergia emiatt nagy. **A fémek rácsenergiája az atom méretétől és az atom kompakt voltától függ.** (kompakt, amikor sok

elektron van kis térfogatban, például d mező fémei esetén). **Olvadáspontjuk tág határokon belül változik.** A nagyméretű atomokból felépülő fémek olvadáspontja alacsony (nem kompakt és kisebb a rácsenergia) ilyenek az alkáli fémek (Na: 97,7 °C, K: 63,7 °C). Egyes d mezőbeli fémek olvadáspontja meglehetősen magas (W: 3422 °C) (itt nagyon nagy a rácsenergia, kompakt).

A fémeket **sűrűségük alapján kétféle csoportba lehet osztani: könnyű- és nehézfémek.** A **könnyűfémek** azok, amelyek sűrűsége 5000 kg/m<sup>3</sup>-nél (= 5 g/cm<sup>3</sup>) kisebb (pl. Na, K, Al) A **nehézfémek sűrűsége az előbb említett határ fölött van** (pl. Ag, Au, Pt, Os, W).

A fémek kristályosodáskor alapvetően **három elemi cellába** képesek rendeződni:

- **lapon központos kockarács**
- **térben központos kockarács**
- **hatszöges (hexagonális) rács**



### **Lapon középpontos kockarács**

Az elemi cellában az **atomok egy kocka csúcaiban és a lapok középpontjában** helyezkednek el. Képzeljünk egy kockát magunk elé: a fématomtörzsek a kocka csúcaiban, illetve a kocka lapjainak a középpontjában vannak, körülöttük pedig az elektrontenger található. **Egy atomot 12 másik vesz körül** (6 vele egy síkban, 3-3 alatta, illetve felette), vagyis a **koordinációs szám 12.** A **legsorosabb illeszkedést ebben a fémrácsban érik el a fématomok.**

Ilyen rácsszerkezettel rendelkezik az Au, Ag, Pb, Cu, Al, a vörös izzású vas stb. **Az ilyen elemi cellával rendelkező fémek a legjobban megmunkálhatóak.**

### ***Térben középpontos kockarács***

Ez az elemi cella **nem a legszorosabb illeszkedést biztosítja** a fém atomtörzsek számára, ugyanis itt **egy atom a kocka térbeli közepén, a többi pedig a csúcaiban helyezkedik el.** A **koordinációs szám 8.** Megmunkálhatóságuk **nem a legjobb.** Ilyen elemi cellával rendelkezik többek között a Cs, W, Li, Na, Ba, Rb, Cr, K.

*Érdekes, hogy szobahőmérsékleten a vas is ilyen szerkezettel rendelkezik. A rács típusa miatt rideg, törékeny, ezért a megmunkálhatóság javítása érdekében vörös izzásra hevítik, és úgy kovácsolják. Az izzás hőmérsékletén a vas rácsszerkezete átalakul lapon középpontossá, és így már megmunkálható.*

### ***Hexagonális (hatszöges) rács***

Elemi cellája egy **olyan hatszögalapú hasáb, amelynek a lapjain 7-7, a közepén pedig 3 atom helyezkedik el.** Ez a cellatípus a **fématomok viszonylag szoros illeszkedését biztosítja, a koordinációs szám itt 12.** Ilyennel rendelkezik a Co, Ni, Zn, Mg.

## **Kovalens kötésű anyagokra jellemző rács típusok**

A kovalens kötést tartalmazó anyagok alapvetően **kétfajta rács típusban tudnak kristályosodni: molekularácsban és atomrácsban.** A két rács típus között nagy különbség van, a különböző rács típusal rendelkező anyagok fizikai tulajdonságai között hatalmas eltérések fedezhetőek fel.

### ***A molekularács jellemzése***

A molekularácsos anyagok **rácspontjaiban molekulák vannak. Sajátos kivételt képeznek a nemesgázok, amelyek egyatomos molekulát alkotnak, ezért ott nemesgázatomok állnak a rácspontokban.** A **rácstól összetartó erőt a molekulák között lévő másodrendű kölcsönhatások** biztosítják. Mivel a másodrendű kölcsönhatások gyengék, ezért az ilyen ráccsal rendelkező **anyagok olvadás- és forráspontja alacsony a molekulatömegükhöz képest** (minél nagyobb a molekulatömeg, annál magasabb az olvadáspont, vagyis ez az érték alapvetően függ a molekulatömegetől).

**A kisebb moláris tömegű molekulárcsos anyagok standard körülmények között** (25 °C, 101325 Pa) **gáz vagy folyékony halmazállapotúak**, a nagyobbak között már több szilárd halmazállapotú is megtalálható. **Halmazállapotuk és rácsenergiájuk a molekulák között lévő másodrendű kölcsönhatásoktól is függ.** A **legkisebb rácsenergiájuk a diszperziós kölcsönhatással rendelkezőknek van.** Ezeknél a kisebb moláris tömegűek standard körülmények között gáz halmazállapotúak. Ide tartoznak egyes kis moláris tömegű szénhidrogének (pl. metán, etán, propán, stb.), valamint a halogének közül:  $F_2$ ,  $Cl_2$ , továbbá a nemesgázok, az oxigén és a nitrogén stb.). A nagyobb moláris tömegű anyagok folyadékok vagy szilárdak (pl. a folyékony kén-trioxid, a szilárd  $P_2O_5$ , nagyobb szénatomszámú szénhidrogének stb.).

*Az apoláris molekulárcsos anyagok közül sok képes szublimálni, ilyen például a jód. A jód nagy molekulatömegének köszönhetően standard körülmények között szilárd halmazállapotú, azonban hőmérsékletközlés hatására a folyadékfázist átlépve válik gáz halmazállapotúvá. Ez több tényező hatására történik: a nagyon gyenge diszperziós kölcsönhatásokból eredő kicsi rácsenergia, a viszonylag kis molekulaméret és a gömbhöz hasonló molekulaalak. A jódon kívül számos anyag képes szublimálni, például a naftalin és  $CO_2$ . A jelenség főleg olyan anyagokra jellemző, amelyek között gyenge a kölcsönhatás, viszonylag kis molekulaméretűek és többé-kevésbé gömb vagy sík alkatúak. A másik érdekesség, hogy az apoláris molekulárcsos anyagok forráspontja függ az atom méretétől. Például a nitrogén és az oxigén közül az oxigén a nagyobb forráspontú, a halogének közül pedig a nagyobb rendszámú. Ennek oka az, hogy minél nagyobb a rendszám, annál könnyebben polarizálható a molekula, és emiatt a másodrendű kölcsönhatások erőssége nő. De vajon miért? Érdemes belegondolni: ha polarizálunk egy molekulát, akkor dipolusossá tesszük; minél jobban polarizáljuk, annál dipolusosabb, és annál erősebb a másodrendű kölcsönhatás ereje).*

A **dipólus-dipólus** kölcsönhatású molekulárcsos **anyagok olvadáspontja nagyobb a diszperzióséhoz képest.** Ezek a vegyületek **polárisak, szobahőmérsékleten a kisebb szénatomszámúak gázok vagy folyadékok, a nagyobbak szilárdak**, pl. formaldehid (gáz), propanal (folyékony), nagyobb szénatomszámú karbonsavak (szilárdak).

**A hidrogénkötés kialakítására képes anyagok**, például a víz, **olvadáspontja a legmagasabb.** A **kisebb molekulatömegű képviselőik általában folyékony**

**halmazállapotúak, a nagyobbak szilárdak** (emlékezzünk, a H-kötés a legerősebb másodrendű kötés, emiatt az ilyen molekulárcsos anyagok rácsenergiája is jóval nagyobb).

**A molekulárcsos anyagok a fémekkel és az atomrácsosokkal ellentétben fizikailag oldhatóak a megfelelő oldószerben. Az oldhatóság a polaritástól függ. A „hasonló a hasonlóban”** elvének megfelelően **apoláris molekulákat apoláris oldószerek, poláris molekulákat pedig poláris oldószerek képesek oldani** (például a jódot nagyon jól oldja az apoláris szén-tetraklorid, de a víz csak nagyon kis mértékben).

### ***Az atomrács jellemzése***

Az ilyen rács típussal rendelkező anyagok **rácspontjaiban atomok** (az atomtörzs elnevezés is helytálló) helyezkednek el, a **rácsösszetartó erő a kovalens kötés**. Mivel a kovalens kötés egy erős elsőrendű kötés, ezért az ilyen anyagok **rácsenergiája nagy, kemények, standard körülmények között szilárdak**, és **magas olvadásponttal** rendelkeznek. **Fizikai oldószerek nincsen** (oldhatatlanok), **kémiaailag ellenállóak** (sok savval és lúggal szemben például), nem vezetnek az elektromos áramot (bár félvezetők találhatók közöttük).

Tipikus atomrácsos anyag **a gyémánt**. A gyémántban minden szénatomhoz másik négy kapcsolódik, és tetraéderez atomrácsot alakítanak ki. Gyémánthoz hasonló szerkezetű még a **SiO<sub>2</sub>**. Ezek is kemények, kémiaailag ellenállóak és magas, bár a gyémántnál alacsonyabb olvadáspontúak. A SiO<sub>2</sub> pontos szerkezetéről még később részletesebben lesz szó a szilíciumvegyületeknél. Atomráccsal büszkélkedhet továbbá a vörösfoszfor, szilícium, szilícium-karbid is.

### ***Az ionrács jellemzése***

Az ionos kötéssel rendelkező vegyületek között ionrács alakul ki. **Rácspontjaiban ellentétes töltésű ionok vannak, a rácsot összetartó erő** pedig az ezek között lévő elektrosztatikus vonzás (más néven **az ionos kötés**). Mivel az ionos kötés egy elsőrendű kémiai kötés, ezért ezek **olvadáspontja általában magas, rácsenergiája viszonylag nagy, standard körülmények között valamennyi képviselőjük szilárd**. Kemények, de általában nem annyira, mint az atomrácsos vegyületek. Szilárd állapotban **nem vezetnek az elektromos áramot, de olvadékok igen**. **Apoláris oldószerben nem vagy csak kismértékben és rosszul oldódnak, azonban poláris oldószerekben, például vízben a legtöbbjük nagyon jól oldható**. **Vizes**

oldatuk is vezeti az elektromos áramot. Rácsenergiájuk nagyságát több tényező befolyásolja: az ionok töltése, mérete és a rácstípus. Rácstípusuk (elemi cellájuk minősége) elsődlegesen az anion és a kation méretviszonyától (sugaruk nagyságától) függ

Két alaptípust érdemes kiemelni: **a CsCl (cézium-klorid) és a NaCl kristályrácstípusát.** A CsCl esetében az **anion és a kation méretaránya nagyjából megegyezik** ( $r_{\text{anion}} \approx r_{\text{kation}}$ ). Koordinációs szám 8, ugyanis egy-egy ion szomszédságában nyolc másik, ellentétes töltésű ion van. Egy ion a kocka közepén helyezkedik el, 4 kapcsolódik hozzá alul és 4 felül. Ez úgy lehetséges, hogy az azonos töltésű ionok egy síkban helyezkednek el. **A NaCl típusú kristályrács koordinációs száma 6, vagyis minden ionhoz hat másik ellentétes töltésű ion kapcsolódik** (4 vele egy síkban, 1-1 felette és alatta). **Itt az anion mérete jóval nagyobb a kationénál** ( $r_{\text{anion}} > r_{\text{kation}}$ ). **A kis kationok beleférnek a nagy anionok közötti hézagba, emiatt egy síkban egymás mellett váltakozva helyezkednek el az ellentétes töltésű ionok.** Ionkristály összetett ionokból is létrejöhet, ilyen például a mészkő ( $\text{CaCO}_3$ ), és a  $\text{CaSO}_4$ .

## **Átmeneti kötések és rácstípusok közötti átmenetek**

Vannak olyan vegyületek, amelyek több rácstípus tulajdonságát is magukon viselik. Ez a jelenség általában átmeneti kötések esetén figyelhető meg. **Átmeneti kötésről akkor beszélünk, amikor egy vegyület kötéstípusa ionosból kovalensbe hajlik át, vagy fordítva:** nem egyértelműen definiálható, hogy melyik kötéstípusba tartozik. Az ilyen vegyületek rácstípusa több rács jegyeit is magukon viselik.

Nézzük a fém-halogenideket példaként. Már korábban megismertük, hogy a NaCl egy tipikus képviselője az ionos kötésnek. De mit figyelhetünk meg az ezüst-halogenideknél? Az AgF kivételével az összes többi **ezüst-halogenid** (pl. **AgCl, AgBr, AgI**) vízben nagyon rosszul oldódó vegyületet, csapadékot képez. Ezek **kötése már inkább kovalens jellegű**, míg az AgF ionos. **Vízben való oldhatóságuk az anion méretének növekedésével csökken.** (AgF>AgCl>AgBr>AgI). Mi ennek az oka? **A kisméretű, nagyobb elektronegativitású fémek polarizálni (torzítani) tudják az anion elektronfelhőjét.** Minél nagyobb az anion, annál könnyebben. Ez az oka annak, hogy **a jodid oldódik a legrosszabbul vízben a megismert ezüst-halogenidek közül.** Ha a kation és az anion között megnő az elektronsűrűség, akkor kovalensbe hajló lesz a kötés. Ugyanez természetesen fordítva is lejátszódhat olyan esetekben, amikor a kovalens kötésben lévő két atom között az elektronegativitás-különbség viszonylag nagy. Ilyenkor a kötésben lévő elektronok a nagyobb elektronegativitású atom körül tartózkodnak többen, az elektronsűrűség csökken, a kötés polarizálódik, és kovalensből ionosba hajló lesz.

**Az átmeneti kötés miatt több rácstípus jegyeit viselik magukon ezek a vegyületek. Az ezüst-halogenidek példájával élve, atomrácsos jellegű, mert nagyon rosszul oldódik vízben és nagyon magas az olvadáspont, azonban ionrácsos, mert a rácspontokban ionok vannak és kismértékben mégis oldódik vízben (ha tisztán atomrácsos lenne akkor abszolút nem oldódna vízben, ha tisztán ionrácsos, akkor meg jól.)**

A fém-oxidok között több atomrácsos jellegű vegyület található (pl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>). Ezek többsége magas olvadáspontú, vízben rosszul oldódó anyag.



## **A grafit**

A grafit a szén egyik allotróp módosulata. Az allotróp módosulat nem más, mint ugyanannak az atomnak, anyagnak az eltérő molekulatömegű vagy kristályszerkezetű módosulata. Ilyen például a kétatomos oxigén és a háromatomos ózon. Ezek az oxigén allotróp módosulatai, mert csak oxigént tartalmaznak, de eltérő mennyiségben. További példa a gyémánt, grafit és fullerén, amelyek szénmódosulatok, illetve a foszforhoz tartozó fehér, vörös és ibolyaszínű foszfor.

A grafit egy különleges anyag, három rácstípus jegyeit viseli magán. Magas olvadásponttal rendelkezik és fizikai oldószere nincs, ez atomrácsra utal; ugyanakkor halmazában delokalizált elektronok találhatók, emiatt vezeti az elektromos áramot: ez a fémrácsra jellemző; puha, írni lehet vele, ez pedig a molekularácsra jellemző. Mi ennek az oka? Rácsterkezetében hat szénatomból álló hatszögek találhatók, melyek egymáshoz kapcsolódva alkotnak egy grafitréteget. A rétegben minden szénatom három elektron által három másikkal létesít kovalens kötést, a negyedik elektron (mivel a szénnek 4 külső elektronja van) delokalizálódik. Mivel a kovalens kötés erős, ezért a rétegeket és a hatszögeket nagy energiával lehet csak szétszedni, emiatt magas a grafit olvadáspontja. Ezekből a hatszögekből álló rétegek egymáson helyezkednek el, amelyeket másodrendű kölcsönhatások tartanak össze. Vagyis egy grafitömb lényegében ilyen hatszögekből álló rétegekből épül fel. A rétegek egymáson könnyen elcsúsznak, ez az oka, hogy a grafitval lehet írni.