

VALÓBAN?



Zagy Péter

Redoxi vagy nem redoxi?

Redoxireakciók-e a következő folyamatok?

- a) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$
- b) $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Ez a kérdés a középszintű érettségien, de még egy iskolai dolgozatban is előfordulhatna, és nem is számítana nehéznek. A válaszon nem szokás vitatkozni:

- a) igen
- b) nem

A redoxireakció (ill. az oxidáció és redukció) fogalma az iskolai tanulmányok során jelentős változáson („fejlődésen”) megy keresztül, amelynek során egyre tágul a jelentése. Az oxidáció eleinte „oxigén-szerzés”, a redukció „oxigénvesztés”, a redoxireakcióban tehát „oxigén-átmenet” történik. Remekül szemléltethető mindez a réz(II)-oxid és a hidrogén vagy a magnézium és a szén-dioxid reakciójával. (Azok a folyamatok, amelyekben elemi oxigén vesz részt, egy kis intuícióval – ti. az oxigént maga az oxigén veszti el – szintén beilleszthetők a képbe.)

Később, széleskörűbb anyagszerkezeti ismeretek birtokában bárki beláthatja, hogy pl. a magnézium oxigénnel való reakciója – lényegét tekintve – igen hasonló a magnézium klórral való reakciójához: elektronátmenet történik a magnéziumatomról a nemfématomra. Újragondoljuk tehát az oxidáció fogalmát, és azt elektronleadásként definiáljuk, a redoxireakciót pedig elektronátmenettel, és így ionok képződésével járó folyamatként. A magnézium példája azt sugallja, hogy az új meghatározás magában foglalja a régit, szóval nem kell kidobni az eddigi ismereteket; a fogalmat csak kiterjesztettük más reakciókra.

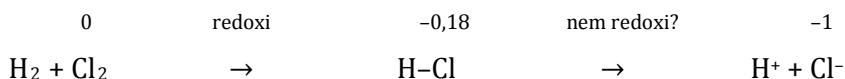
Zavaró lehet azonban, hogy míg a magnézium égése a régi és az új definíció szerint is redoxireakció, a magnézium és a klór reakciója csak az új szerint, addig a hidrogén égése csak a régi szerint, a hidrogén és a klór reakciója pedig egyik definíció szerint sem redoxireakció, pedig igazán hasonlítanak egymáshoz. Így aztán logikusnak tűnik, hogy újabb kiterjesztésként a „részleges” elektronátmenetet is elegendőnek tekintsük a redoxireakció megvalósulásához, tekintve hogy az ionos és a poláris kovalens kötés között amúgy sincsen éles határvonal.

Látjuk tehát, hogy ezt a négy, anyagszerkezeti szempontból nagyon is hasonló folyamatot csak akkor sorolhatjuk be ugyanabba a reakciótipusba, ha a redoxireakciókat teljes vagy részleges elektronátmenettel járó reakcióként határozzuk meg.

Történik-e ilyesmi a bevezetőben említett b) reakció, azaz a hidrogén-klorid vízben való oldódása esetén?

A hidrogén-klorid-molekulában poláris kovalens kötés alakul ki. A molekula mért dipólusmomentumából kiszámítható, hogy a klóratomon kb. 0,18 egységnyi negatív töltéstöbblet, a hidrogénatomon pedig értelemszerűen ugyanennyi pozitív töltéstöbblet található. (Ebből is látszik, hogy a HCl elemeiből való képződését miért tekintettük redoxireakciónak.)

A vízzel való reakcióban kloridion képződik, amelyben nyilvánvalóan egy egész elektronnyi töltéstöbblet van. Történt részleges elektronátmenet? Igen. Még nagyobb mértékű is, mint a HCl elemeiből való keletkezése során. Akkor miért nem mondhatjuk erre a folyamatra, hogy redoxireakció?



Nyilván azért – vágjuk rá azonnal – mert nem történik oxidációs szám-változás. Csakhogy ez azt jelenti, hogy a redoxireakció definícióját ismét (immár harmadszor) módosítanunk kell: olyan folyamat, amelyben változik bizonyos atomok oxidációs száma.

Ugyanakkor nyilvánvaló, hogy a redoxireakció definíciója csakis az oxidációs szám segítségével adható meg többé-kevésbé egyértelműen és megnyugtatóan. [3, 4] A fentiekben tárgyalt reakciók példáján mutatja ezt az alábbi táblázat:

	oxigénátmenet	teljes elektronátmenet	részleges elektronátmenet is	oxidációs szám-változás
Mg + O ₂	✓	✓	✓	✓
Mg + Cl ₂		✓	✓	✓
H ₂ + O ₂	✓		✓	✓
H ₂ + Cl ₂			✓	✓
HCl+H ₂ O			✓	

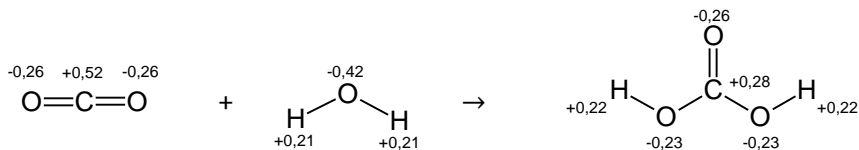
(Sőt, jegyezzük meg, hogy ha az oxigénleadás és -felvétel mellett a hidrogénleadást és -felvételt is beemljük a kritériumok közé, mint ahogyan azt egyébként a IUPAC oxidációra vonatkozó definíciója is teszi, a tanulók újfent könnyen zavarba jöhetnek a HCl+H₂O reakció kapcsán.) Lássuk ezek után, milyen lehetőségeink vannak a redoxireakció definiálására:

1. Elektronátmenettel járó reakciók

Ebben az esetben számos nyilvánvalóan annak tekintett folyamat, pl. a hidrogén égése nem minősülne redoxireakciónak. (Sőt bizonyos nyilvánvalónak tűnő esetek sem felelnének meg ennek a kritériumnak, ha figyelembe vesszük a valós elektroneloszlásokat. A magnézium-oxidban például 1,6 körüli érték adódik a magnézium parciális töltésére.)

2. Teljes vagy részleges elektronátmenettel járó reakciók

Ez esetben az jelenti a problémát, hogy mit is értünk részleges elektronátmenet alatt. Mint láttuk, például a hidrogén-klorid vízben való oldódása során bekövetkezik ez, figyelembe véve a parciális töltések változását. Egy másik klasszikusan nem redoxireakciónak tekintett példa a számított parciális töltésekkel:



A parciális töltések meghatározása (kiszámítása) már viszonylag egyszerűbb molekulák esetén sem egyértelmű, az mindenesetre konkrét adatok nélkül is várható, hogy akár a fenti példában, akár szinte bármely más példában megváltozik jó néhány atom parciális töltése a reakció során. Ezzel gyakorlatilag minden reakció redoxireakciónak minősülne.

3. Oxidációs szám-változással járó reakciók

Tekintve az előző két definícióval kapcsolatos problémákat, nem látunk jobb megoldás, mint ily módon definiálni a fogalmat [2, 3, 4].

Ezzel azonban láthatóan fel kell adnunk a szemléletes (elektronátmenethez kötött) képet, és helyette egy meglehetősen elvont és rosszul definiált fogalommal, az oxidációs számmal kell dolgoznunk. Arról nem is beszélve, hogy nyilvánvaló esetekben is (pl. a bemutatott $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ és $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ összehasonlításánál) ellentmondásba kerülünk a korábban felállított elvekkel (ti. a redoxireakciók lényege így vagy úgy az elektronátmenet).

Az oxidációs szám körül kialakult helyzet amúgy is nagyon zavaros. A IUPAC Gold Book [1] megkülönbözteti az oxidációs állapot [oxidation state] és az oxidációs szám [oxidation number] fogalmát. Előbbi hosszú definíciójának első része a következő:

„A measure of the degree of oxidation of an atom in a substance. It is defined as the charge an atom might be imagined to have when electrons are counted according to an agreed-upon set of rules:...”

Nyilvánvalóan nem hangzik túl jól egy ilyen alapvetőnek tetsző fogalmat önkényes szabályokkal definiálni. (Mellesleg az itt megadott szabályrendszer közel sem teljes ahhoz, hogy bármely esetben egyértelműen meghatározhassuk az oxidációs állapotot.)

Az oxidációs szám definíciója (*„Of a central atom in a coordination entity, the charge it would bear if all the ligands were removed along with the electron pairs that were shared with the central atom.”*) viszont leszűkíti a fogalom értelmezési tartományát a koordinációs vegyületekre.

A zavart igyekszik megszüntetni a IUPAC ún. Technical Report-ja [2], amelyben egyrészt felszámolja a két fogalom különállását, másrészt rövid definíciót ad: *„OS [oxidation state] of a bonded atom equals its charge after ionic approximation.”* Más kérdés, hogy az „ionos közelítés”

korántsem intézhető el egy félmondatral – nem véletlen, hogy a tanulmány 65 oldalas (és benne 4 oldalas az *Ambiguous OS* című fejezet).

A kérdés ezek után az, hogy a középiskolai alapképzésben melyik definíciót érdemes bevezetni. Több érv szól amellett, hogy nem az oxidációs számon alapulót:

1. Az oxidációs szám fogalma túlságosan elvont, esetenként rosszul definiált.
2. A redoxireakció (ill. az oxidáció és a redukció) fogalma – azok után, hogy már korábban átesett egy nagy változáson – gyakorlatilag teljesen elveszíti a szemléletességét.
3. Az oxidációs számon alapuló definíció ellentmondásba is kerül a korábbi, elektronátmeneten alapuló meghatározással, így még csak arról sem beszélhetünk, hogy a fogalom logikus kiterjesztéséről lenne szó (amit az oxigénátadás – elektronátadás váltásnál még elmondhattunk).

Ha a középiskolai alapképzésben nem célszerű a redoxireakciókat az oxidációs szám változása alapján definiálni, akkor az oxidációs szám fogalmának bevezetése is fölöslegessé válik, hiszen annak lényegében egyedüli haszna a redoxireakciók azonosítása lenne. (Ld. még az [5] hivatkozást is.) Így lenne ez akkor is, ha egyébként nem lenne égető szükség a középiskolai tananyag mennyiségének észszerű csökkentésére.

Helyette célravezetőbbnek látszik megmaradni annál a képnél, hogy bizonyos kémiai reakciók lényege az elektronátmenet, s ezt esetleg ki lehet terjeszteni olyan esetekre, ahol könnyen és logikusan értelmezhető az elektronátmenet részleges volta. Le kell viszont mondanunk arról, hogy *minden* kémiai reakcióról eldöntsük, hogy az redoxi vagy sem. Ez azonban nem tűnik túl nagy áldozatnak.

Másfelől viszont tagadhatatlan, hogy a magasabb szintű kémiai tanulmányokban helyet kell kapnia az oxidációs számnak a redoxireakciók definíciójának és azonosításának alapköveként, valamint a bonyolultabb redoxiegyenletek rendezését megkönnyítendő, akár már a középiskolában is.

E megállapításokkal összhangban a 2017-től érvényes középszintű érettségi követelmények között már nem szerepel az oxidációs szám, és a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával előterjesztett új Nat-javaslat sem tartalmazza a fogalmat.

Irodalom

[1] IUPAC Compendium of Chemical Terminology

<http://goldbook.iupac.org/index.html>

[2] Karen, P., McArdle, P., Takats, J.: Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*(6), 1017-1081.

[3] Vitz, E.: Redox Redux: Recommendations for Improving Textbook and IUPAC Definitions, *J. Chem. Educ.*, **2002**, *79*, 397-400.

[4] Silverstein, T. P.: Oxidation and Reduction: Too Many Definitions?, *J. Chem. Educ.*, **2011**, *88*, 279-281.

[5] Tóth, Z.: Az oxidációs szám tanításáról (Megjegyzések Lemle Éva cikkeihez), *A kémia tanítása*, **1998**, *6*, 9-13.