

Zagyi Péter

Miért meleg a tűz?

Alapvető kérdés, amelyre (kémiai) tanulmányaink egyes állomásain különböző mélységű válaszokat adhatunk.

A tűz kémiai reakció eredménye. Ez a kémiai reakció exoterm, vagyis hőt termel: ezért meleg a tűz. De vajon miért exoterm az a bizonyos kémiai reakció, amit égésnek nevezünk?

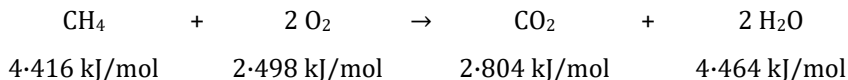
Aki a középiskolában tanult termokémiát, az erre a kérdésre a következő választ adhatja: az égés során keletkező anyagok képződéshőjének összege kisebb, mint a kiindulási anyagoké, ezért a reakcióhő negatív, ami energiafelszabadulást jelent. Kicsit szemléletesebben úgy is fogalmazhatnánk, hogy a termékek összességében mélyebb energiaszinten vannak az elemeikhez képest, mint a kiindulási anyagok (mondhatni stabilabbak), így az átalakulás energia felszabadulásával jár. De a kíváncsiak nem állnak itt meg: mégis miért van ez így számos, egymástól eléggé különböző anyag esetén, legyen szó metánról, cukorról, alkoholoról, hidrogénről vagy alumíniumporról?

Megpróbálhatunk közelebb jutni a válaszhoz úgy, hogy az égési folyamat energiaváltozását a kémiai kötések energiaviszonyai felől közelítjük meg. Minden kémiai reakció során kémiai kötéseknek kell megszűnnie (felszakadnia), és új kémiai kötéseknek kell létrejönnie. Az előbbi energiabefektetést igényel, az utóbbi során energia szabadul fel. Ha a befektetés abszolút értékben kisebb, mint a nyereség, végső soron energiát nyerünk. Tehát ha az elégetett anyagban a kémiai kötések gyengék (kevés energia kell a felszakításukhoz), az égéstermékekben viszont erősek, akkor már meg is van a meleg forrása. Így szemléletes értelmet nyer az *energiahordozó* kifejezés is: olyan anyag, amelyben gyenge kötések vannak, amelyek majd az égés során erősebbekre „cserélődnek”. Csak annyit kérünk még, hogy annyira azért ne legyenek gyengék a kötések, hogy közönséges körülmények között is lejátszódjon a reakció, mert akkor nehéz lesz a tábortűzet estére időzíteni.

A kötésekre vonatkozó *gyenge* és *erős* kifejezések nem túl egzaktak. A lényeg természetesen a kiindulási anyagok és a végtermékek kötésienergia-összege közötti különbség. Amikor az égés exoterm

voltát szeretnénk megérteni, akkor arra kell választ keresnünk, hogy az elégetett anyag „gyenge” kötése, az égéstermék(ek) „erős” kötése, vagy mindkettő felelős a felszabaduló energiáért.

Vizsgáljuk is meg egy egyszerű példán, a metán égésén, hogy melyek is lehetnek ezek az „energiát hordozó” gyenge, „felszakadásra váró”, vagy éppen az erős, „kialakulni vágyó” kötések.



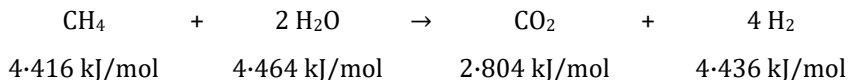
A reakcióhő -804 kJ/mol .

(Érdeemes megjegyezni, hogy a kettőnél több atomot tartalmazó molekulák esetén a kötési energia átlagos érték. Ennek az az oka, hogy pl. a metánmolekula esetén az „első” hidrogénatom leszakítása nem ugyanannyi energiát igényel, mint a másodiké, és ismét különböző érték tartozik a harmadik, majd a negyedik hidrogénatom leszakításához is. Az említett kötési energiák rendre: 439, 462, 424 és 338 kJ/mol. Ezek átlagértéke a fent szereplő 416 kJ/mol. Meggondolásainkat ez a tény nem befolyásolja.)

Első ránézésre talán vannak is jelöltjeink a felelősökre. A leggyengébb kötés a metán C–H kötése, a legerősebb a szén-dioxid C=O kötése. De azért ne hamarkodjunk el a döntést!

Jobban megnézve az értékeket, nem a C–H kötés 416 kJ/mol-ja a kevés – noha számszerűen az a legkisebb – és a C=O kettős kötés sem váratlanul erős – elvégre kettős kötésről van szó. Az oxigénmolekula kötésétől várnánk „többet”: ha már kettős kötés, ne csak 20%-kal legyen erősebb a „mezei” egyes kötésnél! És valóban: ha az a kettős kötés egy szénatom és egy oxigénatom között alakul ki, máris 804 kJ/mol a kötési energia. Ez a tény előrevetíti azt a szokatlan, ám kémiailag mégis helytállóan tűnő megállapítást, hogy a metán égésénél nem is a metán hordozza az energiát. De még csak nem is az égéstermékek erős kötése a ludasak. Utóbbi felvetés számos szakkönyvben megtalálható (pl. [1]). E szerint a szerves anyagok égésének exoterm volta elsősorban a szén-dioxid erős kovalens kötéseinek, azaz termokémiai stabilitásának tudható be.

Mielőtt kimondanánk a végső szót, vizsgáljuk meg alaposabban a kérdést. Nézzük meg a következő folyamat energiaviszonyait:



A reakcióhő +168 kJ/mol.

Vagyis ez a folyamat nem is exoterm! Ebből ismét arra következtethetünk, hogy az energiafelszabadulásért tényleg nem a C=O kötés kiemelkedő erőssége a felelős.

A szén-dioxid nem meghatározó szerepét támasztja alá az a tény is, hogy számos szénem tartalmazó anyag (pl. fémek) égése szintén erősen exoterm folyamat.

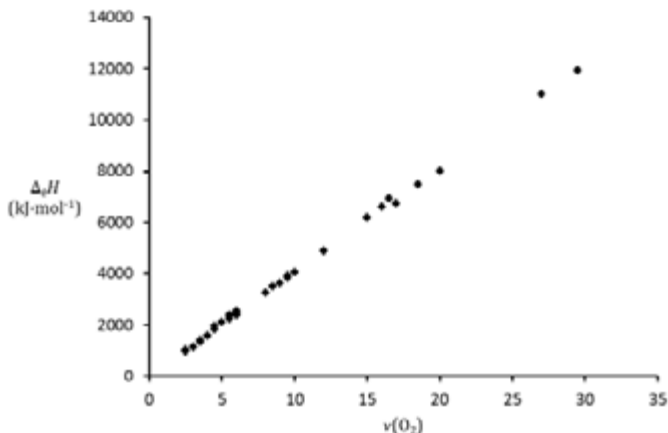
Vegyük észre, hogy ebben a reakcióban (és a metán égésében is) változatlan a kötő elektronpárok száma (8), és a részt vevő molekulák többségében négyszáz-egynéhány kilojoule energia jut egy kötő elektronpárra mólonként. Kivéve az elemi oxigént, ahol csak kb. 250.

Egy nagyon alapos elemzésben [2] több száz szerves molekula moláris égéshőjét vizsgálták (szénhidrogéneket és heteroatomot tartalmazó vegyületeket, telítetteket, telítetleneket és aromásokat, nyílt láncúakat és gyűrűseket egyaránt). Arra a következtetésre jutottak, hogy az égéshők eltérnek. (Nem nagy meglepetés.) Igen ám, de az is kiderült, hogy a moláris égéshő nem az elemi összetételtől, nem a molekula méretétől, és nem is a szerkezettől függ elsősorban, hanem az égéshez szükséges oxigén anyagmennyiségétől.

A következő diagramon 30, a fent említett nagyon sokféle típusból véletlenszerűen kiválasztott szerves vegyület moláris égéshőjét ábrázoltuk az égéshez szükséges oxigén anyagmennyisége függvényében.¹

¹ Az égéshőket a [3] adatbázisból vettük. A standard körülmények között nem gáz-halmazállapotú vegyületek esetén szükség volt a párolgáshő, ill. a szublimációs hő ismeretére, mert szigorúan véve csak ekkor számítható az égéshő a kötési energiákból. (Valójában az ennek elhanyagolásából adódó eltérés általában csekély.) A fázisátalakulások energiaviszonyaira a NIST WebBook [4] szolgáltat adatokat.

Az égéshők minden esetben arra az esetre vonatkoznak, amikor vízgőz képződik.



1. ábra. Szerves vegyületek moláris égéshője az 1 mól anyag tökéletes égéséhez szükséges oxigén anyagmennyisége függvényében.

Az említett elemzés 529 vegyületre ugyanilyen, rendkívül szoros korrelációt mutatott ki az égéshő és a szükséges oxigén mennyisége között. Eszerint 1 mól felhasznált oxigén kb. 418 kJ energia felszabadulását eredményezi, gyakorlatilag függetlenül az elégetett anyag összetételétől és szerkezetétől. (A cikkben egyszerűen, a kötési energiák segítségével le is vezetik, hogy elméletileg is ezt az értéket várjuk.)

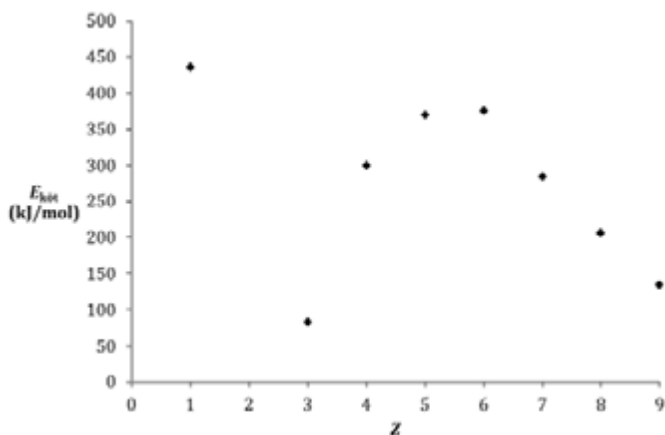
Végeredményben tehát kimondhatjuk: az, hogy egy anyag oxigénnel való reakciója – vagyis égése – során energia szabadul fel, elsősorban az oxigénmolekula anomálishan gyenge kötésének köszönhető. Az pedig, hogy mennyi energia szabadul fel, éppen emiatt, a felhasználódó oxigén mennyiségétől függ. Persze, hiszen a folyamatban az O=O kötés C=O és H–O–H kötésekre „cserélődik”, amelyek sokkal erősebbek.

Nem a szén, a kőolaj vagy a földgáz az energiahordozó, hanem az oxigén.

Ne feledjük ugyanakkor, hogy ezt az energiahordozót valaminek folyamatosan újra kell termelnie, mégpedig jó sok energia befektetése árán. Szerencsére a Nap ebben egyelőre fáradhatatlan.

A kíváncsiságunk viszont határtalan. Újabb kérdés vetődött ugyanis fel: miért olyan gyenge a kettős kötés az oxigénmolekulában?

A kovalens kötés erősségét első és nagyon egyszerű megközelítésben az befolyásolja leginkább, hogy a közös elektronpárokra mekkora magvonzás hat. Ezt a tényt alá is támasztja alá a 2. ábra néhány adata is. A legnagyobb kötési energia a H_2 molekula esetén mérhető. A 2. periódus atomjainál az atommagtól való nagyobb távolság miatt kisebbek az értékek, de a rendszám növekedésével – egy darabig – nőnek, ahogy az atomsugár csökken, és így a közös elektronokra ható magvonzás nő. A szénatomig tehát minden a várakozásoknak megfelelően alakul.



2. ábra. Az X–X egyszeres kötések kötési energiája (kvantumkémiai számítások alapján) az X rendszámának függvényében [5]

Innentől azonban erőteljesen gyengülnek a kötések, egészen az F_2 meglepően kis kötési energiájáig. (Ez a kötési energia jócskán elmarad pl. a legerősebb hidrogénkötések kötési energiájától [>200 kJ/mol].)

A jelenségre egy viszonylag szemléletes, kvalitatíven jól értelmezhető magyarázatot ad a szakirodalom [5, 6]: angolul *lone-pair bond weakening effect*-nek (LPBWE) nevezik, magyarra a *nemkötő pár kötésgyengítő hatása*-ként fordítható. Eszerint ha nemkötő elektronpárok is vannak a kötést létesítő atomokon, akkor a közöttük fellépő taszító hatás gyengíti a kötést (és ezzel összefüggésben növeli a kötэшosszt). Márpedig a szénig nincs nemkötő pár, a nitrogéntől a fluorig viszont egyre több.

Az előbbieken az egyszeres kötések erősségét vizsgáltuk, de mint látni fogjuk, az LPBWE hatással van a többszörös kötésekre is. (A fentebbinél valamivel alaposabb elemzés [7] szerint a π -kötés erősségére szimmetriaokokból közvetlenül nem lehet hatása a nemkötő pároknak, de a σ -kötés gyengülése és a kötéshossz megnövekedése révén összességében a többszörös kötések is gyengébbnek várhatóak nemkötő elektronpárok jelenlétében.)

Vizsgáljuk meg a következő táblázatot, amelyben kettős kötések kötési energiáit tüntettük fel [8]. Figyeljük meg, hogy izoelektronos csoportok (CH_2 , NH , O) közötti kötésekről van szó.

	$E_{\text{köt}}$ (kJ/mol)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	682
$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$	732
$\text{O}=\text{O}$	498
$\text{HN}=\text{O}$	481
$\text{HN}=\text{NH}$	456
$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$	644

Látszik (pl. az első két adatot tekintve), hogy a kisebb atomtörzs erősebb vonzó hatása nagyobb kötési energiát eredményez. Ennek alapján az $\text{O}=\text{O}$ kötési energia még a $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ kötési energiánál is nagyobb lenne várható. A valóság azonban – mint a számadat mutatja – teljesen más. A magyarázat a nemkötő elektronpárok kötésgyengítő hatásában rejlik.

Érdekes ugyanakkor az első és az utolsó adat összevetése is: a kisebb nitrogénatomtörzs ellenére a $=\text{CH}_2$ csoport $=\text{NH}$ -ra cserélése csökkenti a kötési energiát. Ez arra utal, hogy az LPBWE-hez elegendő csak az egyik kötetést létesítő atomon jelen lennie nemkötő elektronpárnak. Furcsa, de más oldalról is alátámasztott jelenség ez [9, 10].

Még mielőtt elégedetten hátradölnénk azzal a tudattal, hogy egészen az oxigénatom nemkötő elektronpárjaiig visszavezettük a tűz melegét, el kell ismernünk, hogy a 21. század kémiájában, ahol a kovalens kötés jóval bonyolultabb ügy két betű közé behúzott vonalnal, nem

tökéletesen meggyőző a nemkötő elektronpáros érvelés. Szép összhangban van a tényekkel, még szemléletes is, de biztosak lehetünk benne, hogy létezik ennél mélyebb magyarázat is. Ehhez azonban sokkal jobban meg kellene érteni a kovalens kötés lényegét. Feltéve, hogy kovalens kötések ezek itt egyáltalán. De ez már egy másik cikk témája lehetne...

Irodalom

- [1] Moore, J. W., Stanitski, C. L.: *Chemistry: The molecular science*. Cengage Learning, **2014**.
- [2] Schmidt-Rohr, K.: Why Combustions Are Always Exothermic, Yielding About 418 kJ per Mole of O₂. *Journal of Chemical Education* 92.12 (**2015**): 2094-2099.
- [3] Domalski, E. S.: Selected Values of Heats of Combustion and Heats of Formation of Organic Compounds Containing the Elements C, H, N, O, P, and S. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1.2 (**1972**): 221-277.
- [4] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [5] Lauvergnat, D., Hiberty P. C.: The non-linear tendencies in homonuclear X-X bonds (X = Li to F) and the lone-pair bond weakening effect. An ab initio theoretical analysis. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 338.1 (**1995**): 283-291.
- [6] Sanderson, R.: *Chemical Bonds and Bonds Energy*. Vol. 21. Elsevier, **2012**.
- [7] Galbraith, J. M. et al.: π Bonding in Second and Third Row Molecules: Testing the Strength of Linus's Blanket. *Chemistry-European Journal* 6.13 (**2000**): 2425-2434.
- [8] Benson, S. W.: Bond energies. *Journal of Chemical Education* 42.9 (**1965**): 502-518.
- [9] Sanderson, R.: *Polar covalence*. Elsevier, **2012**.
- [10] Lauvergnat, D. et al.: Valence Bond Analysis of the Lone Pair Bond Weakening Effect for the X-H Bonds in the Series X-H_n = CH₄, NH₃, OH₂, FH. *The Journal of Physical Chemistry* 100.16 (**1996**): 6463-6468.