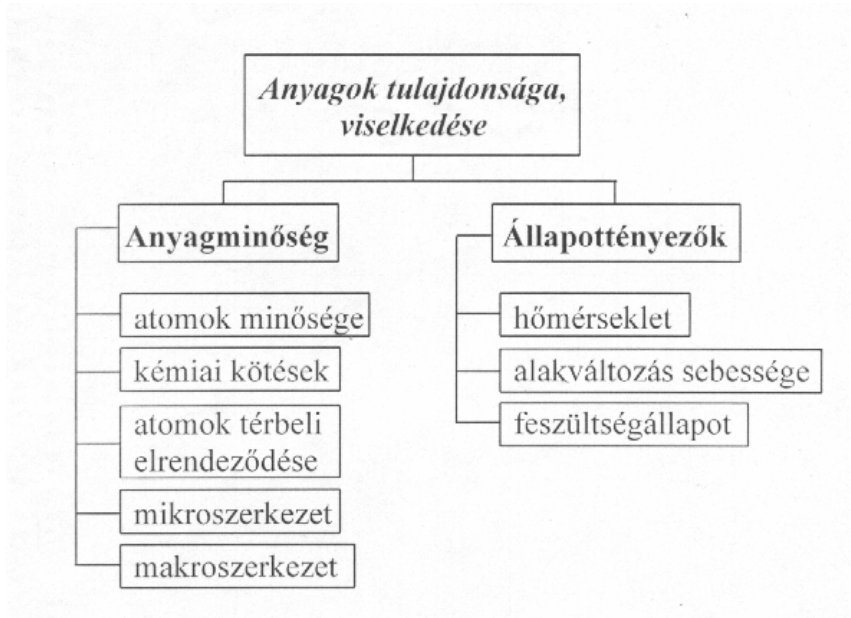


Equation Chapter 1 Section 1 AZ ANYAGOK TULAJDONSÁGAIT BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐK

Az anyagok viselkedését, tulajdonságait külső hatásokra adott válaszait számos tényező befolyásolja. Ezek közé tartozik az anyagok összetétele, az alkotó atomok fajtája, a kémiai kötések típusai, az atomok, molekulák térbeli elrendeződése, az anyag mikro- és makroszerkezete (1. ábra).



1. ábra
Az anyagok tulajdonságait befolyásoló tényezők

Az anyagok szerkezetén túl a külső körülmények, az állapottényezők is befolyásolják az anyagok viselkedését (1. ábra). E szerteágazó területről a gépészmérnökök, hegesztő szakmérnökök számára legfontosabb tényezőket és azok hatását ismerteti ez a kiadvány, de a kevésbé meghatározókat is felvillantja. Ki kell emelni, hogy az egyes tényezők hatásukat nem külön-külön fejtik ki, hanem komplex módon, egymás befolyást is módosítva. Mindez azt eredményezi, hogy az anyagok viselkedése, a bennük bekövetkező változások rendkívül összetettek. Az egyszerűbb megértés érdekében a befolyásoló tényezők hatását célszerű egyesével tárgyalni, majd rámutatni a kölcsönhatásokra.

I.1. Az atomok szerkezete

Az anyagok elemi részecskékből épülnek fel. A gépészet szempontjából meghatározó tulajdonságok megértéséhez elegendő az atomok felépítésének szintjéig lemenni az elemi részecskék megismerésében. A kémiai elemek atomjai pozitív töltésű protonokat és neutronokat tartalmazó atommagból és a mag körül elhelyezkedő elektronokból állnak. A proton töltése abszolút értékben megegyezik az elektron töltésének nagyságával ($\sim 1,6 \cdot 10^{-19}$ C) A neutron töltés nélküli részecske. A protonok és a neutronok számának összege a tömegszámot adja meg. Azon elemeket, amelyek rendszáma megegyezik, de tömegszámuk különbözik izotópnak nevezik. Az elem rendszáma megegyezik az atom magjában található protonok számával. Tehát az izotóp elemek az atommagjukban lévő neutronok számában különböznek egymástól.

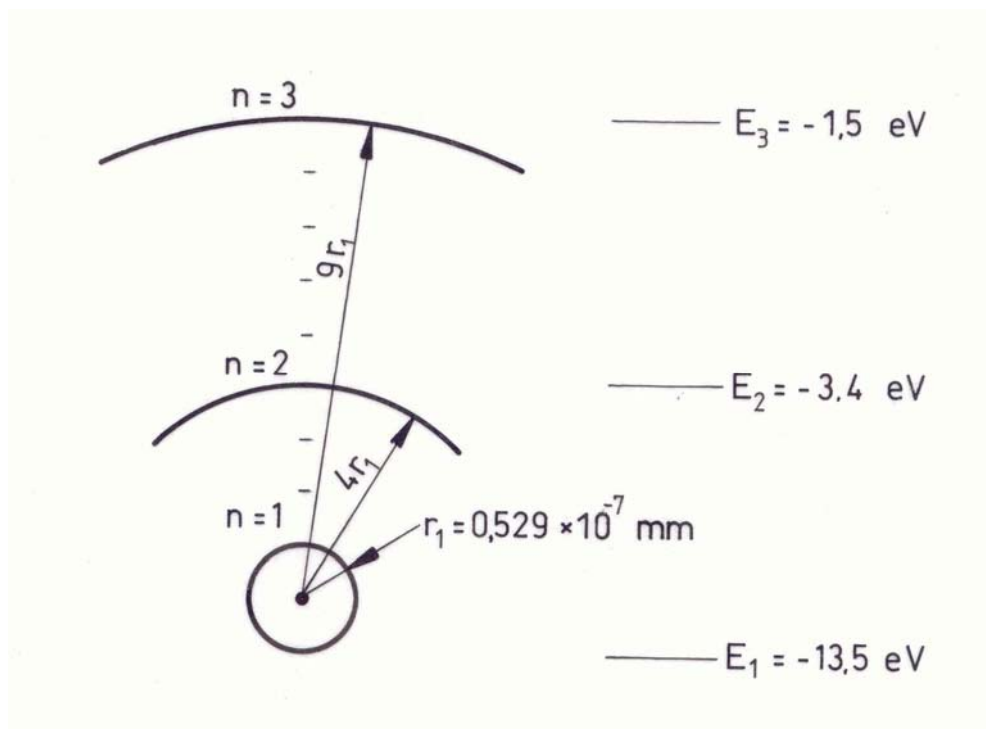
A szabad atomok elektronjainak állapotait az izzó gázok emissziós spektrumainak elemzéséből kiindulva próbálták leírni. E megismerési folyamat egy fontos állomása a Bohr-féle atommodell megszületése. Bohr feltételezte, hogy az atomokban meghatározott pályák léteznek, amelyeken az elektronok sugárzás nélkül keringenek. E körpályákra érvényes a következő összefüggés

$$m_e \cdot v \cdot r = n \frac{h}{2\pi}, \quad (1)$$

ahol: m_e az elektron tömege;
 v az elektron sebessége;
 r a pálya sugara;
 n 1, 2,... egész szám;
 h a Planck állandó ($h \cong 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js $\cong 4,118 \cdot 10^{-15}$ eVs).

Az összefüggés azt fejezi ki, hogy körpályák esetén az egyes pályák sugarait az határozza meg, hogy a keringő elektron impulzusnyomatéka (lendület nyomatéka) a $h/2\pi$ -nek csak egész számú többszöröse lehet.

Az atom csak akkor sugároz, ha az elektron az egyik pályáról a másikra ugrik. A két elektronpálya közötti energiakülönbséget egyetlen foton formájában sugározza ki az atom. Abszorpciónál fordított folyamat játszódik le. Az atom csak azt a $h\nu$ energiájú fotont abszorbeálja, amely ahhoz szükséges, hogy egyik elektronját egy alacsonyabb energiájú pályáról egy magasabb energiájú pályára juttassa. A Bohr-modell hidrogén atomra kiszámolt értékei a 2. ábrán láthatók.



2. ábra
A hidrogén atom Bohr-modellje

1 eV energiája annak a részecskének van, amelynek töltése egy elektronnyi ($e=1,6 \cdot 10^{-19}$ C) és 1 V feszültségkülönbség gyorsító hatására tett szert. ($1\text{eV}=1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

A hidrogén atom alapállapotában az elektron a legalacsonyabb energiaszintet foglalja el, azaz az $n=1$ főkvantumszámú pályán kering a mag körül. Amennyiben a rendszerrel energiát közlünk, az elektron magasabb energiaszintre, az atom gerjesztett állapotba kerül.

A Bohr által megalkotott és a hidrogénatomra kidolgozott modellt tovább fejlesztették, mert nagyobb rendszámú elemek leírásánál jelentős eltérést észleltek. Így született meg a Bohr-Sommerfeld-modell, amelynél egy meghatározott főkvantumszámhoz (n) tartozó energiaszint több szintre hasad szét. Ezeket jellemzik az l mellékvantumszámok (értéke 1, 2, ..., $n-1$).

Az elektron állapotának jellemzéséhez még egy harmadik kvantumszám, az m mágneses kvantumszám (értéke $-l$ és $+l$ intervallumba eső bármely egész szám) is hozzátartozik. Ez van kapcsolatban a külső mágneses térben felvett energiával. Ezt egészítette ki Pauli, aki bevezette az s spin kvantumszámot (értéke $-1/2$ és $+1/2$). Tehát egy atomhoz tartozó elektron állapotát négy szám, az n főkvantumszám, az l mellékvantumszám, az m mágneses kvantumszám és az s spin kvantumszám jellemzi.

Az előzőkből következik, hogy az n főkvantumszámhoz összesen

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2 \quad (2)$$

kvantumállapot tartozik.

A továbbfejlesztett Bohr-féle atommodell hiányosságainak kiküszöbölését a kvantummechanika létrejött tette lehetővé. Ezt a részecskék kettős természetének (anyagi és hullám) megismerése alapozta meg. De Broglie feltételezte, hogy az anyagi részecskék mozgása hullámfolyamatnak tekinthető, amelyre érvényes az alábbi összefüggés

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}, \quad (3)$$

ahol: λ a részecske hullámhossza;
 m a részecske tömege;
 v a részecske sebessége;
 h a Planck állandó.

Egy részecske állapotfüggvényének leírására Schrödinger a következő összefüggést javasolta időtől független potenciál esetén

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = (E - U) \psi, \quad (4)$$

ahol: a korábban alkalmazott jelöléseken túl
 E a részecske összes energiája;
 U a részecske potenciális energiája;

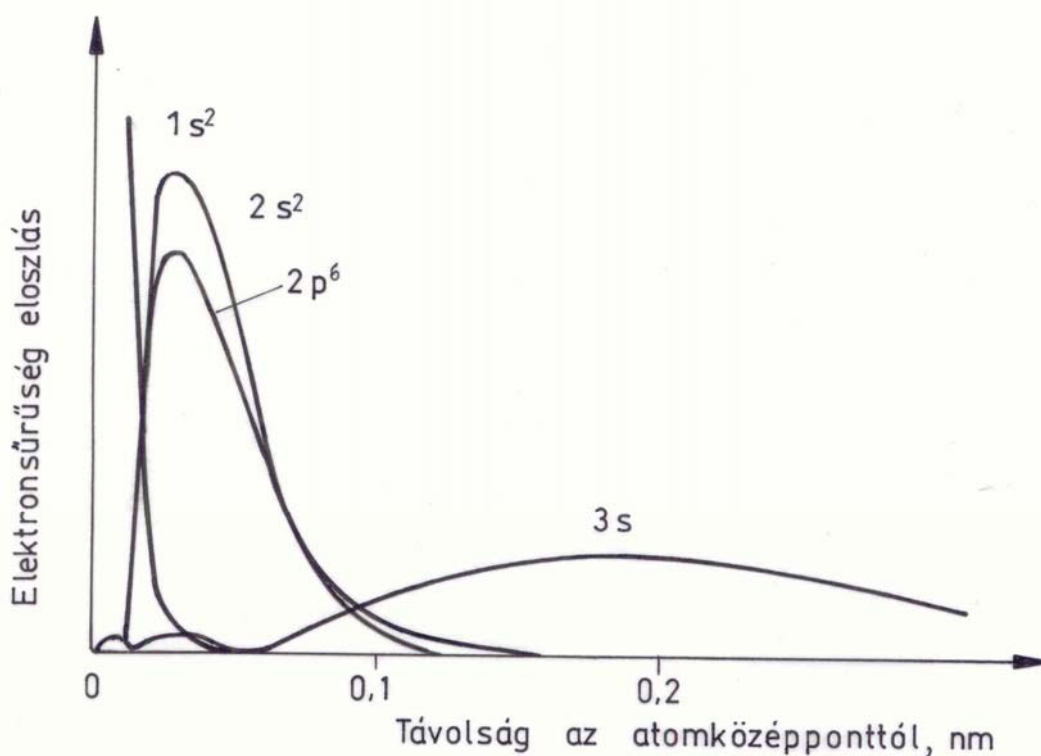
x, y, z koordináták;

ψ állapotfüggvény.

A $\psi(x,y,z)$, illetve az időtől függő Schrödinger egyenlet esetén a $\psi(x,y,z,t)$ állapotfüggvény a rendszer fizikai állapotát jellemzi, de közvetlenül mérhető fizikai jelentése mégsem magának a ψ függvénynek, hanem a belőle meghatározható mennyiségeknek van.

A Schrödinger egyenletet az atommag körül elhelyezkedő elektronra alkalmazva a ψ hullámfüggvény meghatározható. E hullámfüggvény abszolútérték négyzete ($|\psi|^2$) megadja az elektron x, y, z térben tartózkodásának valószínűségét ($|\psi|^2 = p(x,y,z)$). A tartózkodás valószínűsége azonos az elektronsűrűséggel $p(x,y,z) = D(x,y,z) = |\psi|^2$. Az elektronsűrűség az atommag körül változik, amelyre példát a 3. ábra mutat.

Ezen az ábrán a nátrium atom radiális elektronsűrűség eloszlása látható ($D(r)$).



3. ábra

A nátrium atom elektronsűrűség eloszlásfüggvénye

A Pauli elv szerint az atomban nem lehet két azonos elektron-függvény. Egy n, l és m kvantumszámmal jellemzett pályára legfeljebb két ellentétes spinű elektron kerülhet. Azokat az elektronokat, amelyek azonos főkvantumszámú pályákhoz ($n=1, 2, 3, \dots$) tartoznak egy héjon elhelyezkedőnek tekintik. Azok az elektronok, amelyek pályájának fő- és mellékvantumszáma azonos, egy alhéjhoz tartozónak veszik, és ekvivalens elektronoknak nevezik. Az alhéjak jelölésére az s, p, d, f, \dots betűket használják. Az atomok konfigurációja az alhéjak jelének és a rajtuk található elektronok számának felírásával adható meg. A alhéjakat a fő- és mellékvantumszám megfelelő

jelével, az alhéjon elhelyezkedő elektronok számát kitevőben írt szám mutatja. Példaként néhány atom alapállapotának megfelelő konfigurációját adom meg:

hidrogén $1s^1$

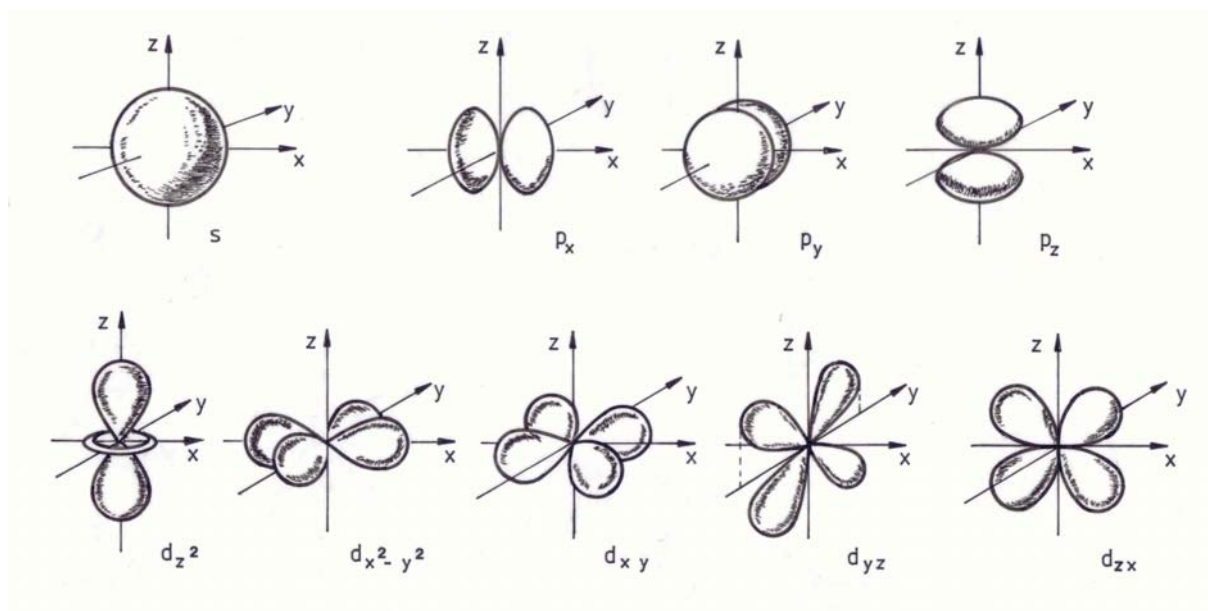
hélium $1s^2$

karbon $1s^2 2s^2 2p^2$

nátrium $1s^2 2p^6 3s^1$.

Az első 95 elem atomjainak elektronkonfigurációja alapállapotban az 1. táblázatban található.

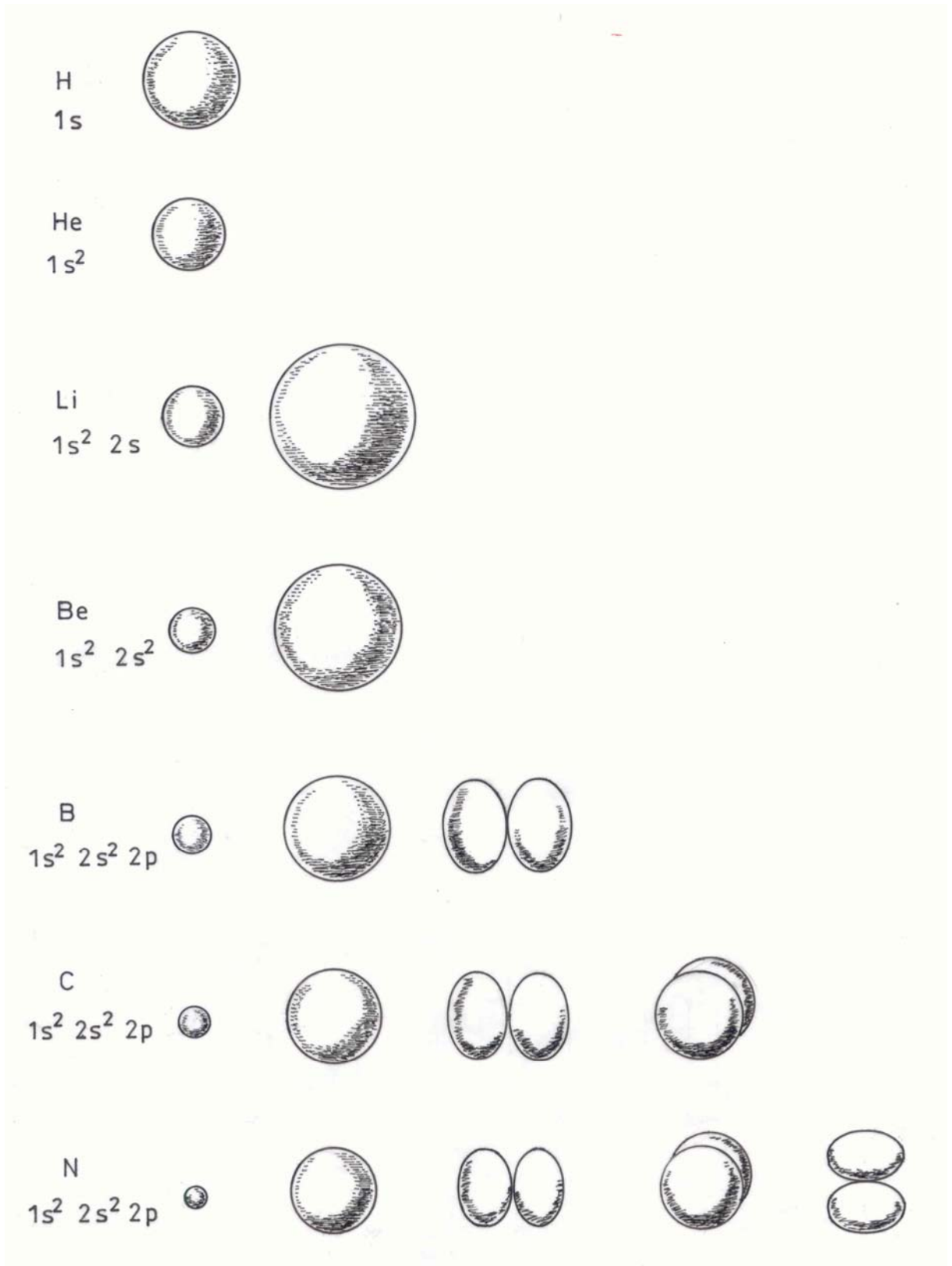
Az elektronpályák közül csak a s pálya gömbszimmetrikus, a többi tükörszimmetrikus térbeli elhelyezkedésű (4. ábra).



4. ábra

Az s, a p és a d elektronpályák térbeli elhelyezkedése

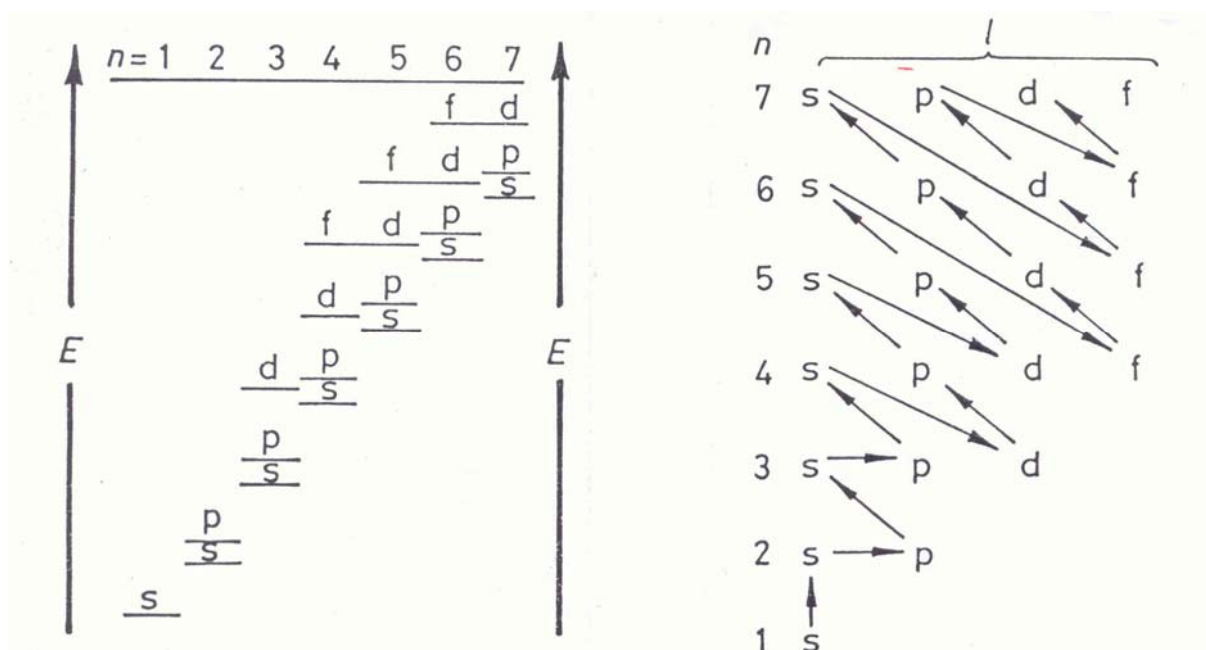
Az ábrából megállapítható, hogy az elektronpályák méreteinek megadása nem egyszerű feladat. Az 5. ábrán a periódusos rendszer első hét elemének vegyjelét, elektronkonfigurációját és elektronpályáit foglaltuk össze. A 2-6. oszlopokban az egyes elektronok térbeli elhelyezkedése látható.



5. ábra
A periódusos rendszer első hét atomjának elektronpályái

I.2. Kémiai Kötések

Az anyagok, testek nagyszámú atomból (ionból, molekulából) állnak, mert az atomok szabadentalpiája kisebb lesz összekapcsolódva, mintha külön-külön helyezkednének el. A kémiai kötés, mint az az előző fejezetben látható volt, az atomok vegyérték elektronok pályáinak átfedésével jön létre. A kötés kialakulásában emellett szerepet játszanak az összetevő atomok kémiai tulajdonságai is. Ebben meghatározó jelentőségű a kapcsolódó atomok betöltetlen (vagy csak részben betöltött) energiaszintjeinek (10. ábra) viszonya. Amennyiben az egyik atom legalsó betöltetlen (vagy csak részben betöltött) energiaszintje alacsonyabb, mint a másik atom legmagasabb betöltött energiaszintje, az elektroneloszlás súlypontja az alacsonyabb energiaszintű pályával rendelkező atom felé tolódik el. Tehát az első atom körül átlagosan több elektron fog tartózkodni. Az egyes atomok viszonylagos elektronfelvő képességét az elektronegativitás értéke tükrözi. Az egyes elemekre Pauling által definiált empirikus elektronegativitás értékeket (X) a 2. táblázat mutatja a periódusos rendszer szerint csoportosítva.



10. ábra
Az atomok elektronjainak energiaszintjei

2. táblázat

Az elemek Pauling féle elektronegativitási értékei

15

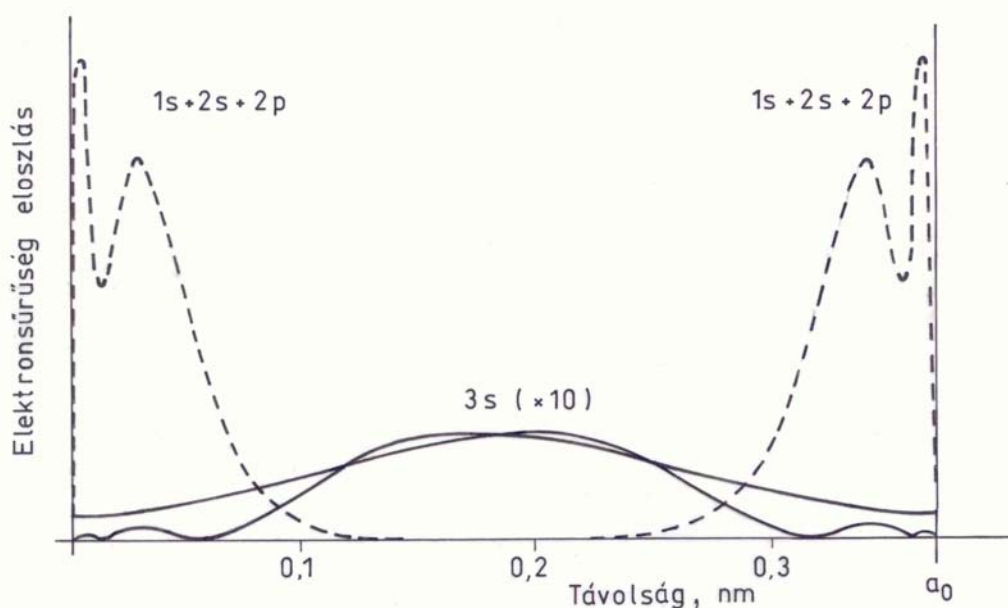
	IA																	VIII A						
1	1 H 2,1																	2 He						
2	3 Li 1	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	10 Ne						
3	11 Na 0,9	12 Mg 1,2			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	5 B 2	6 C 2,5	7 N 3	8 O 3,5	9 F 4	13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 3	17 Cl 3	18 Ar
4	19 K 0,8	20 Ca 1	21 Sc 1,3	22 Ti 1,5	23 V 1,6	24 Cr 1,6	25 Mn 1,5	26 Fe 1,8	27 Co 1,9	28 Ni 1,9	29 Cu 1,9	30 Zn 1,6	31 Ga 1,6	32 Ge 1,8	33 As 2	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr						
5	37 Rb 0,8	38 Sr 1	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe						
6	55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57 La 1,05	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,9	83 Bi 1,9	84 Po 2	85 At 2,2	86 Rn						
7	87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89 Ac 1																					

6	58 Ce 1,05	59 Pr 1,05	60 Nd 1,05	61 Pm 1,05	62 Sm 1,05	63 Eu 1	64 Gd 1,1	65 Tb 1,1	66 Dy 1,1	67 Ho 1,1	68 Er 1,1	69 Tm 1,1	70 Yb 1,05	71 Lu 1,15
7	90 Th 1,1	91 Pa 1,15	92 U 1,2	93 Np 1,2	94 Pu 1,2	95 Am 1,2	96 Cm 1,2	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Amennyiben a kapcsolatot létesítő atomok elektronegativitása között a különbség kicsi (vagy zérus), a kötés jellegét és erősségét csak a pályáátfedések mértékétől függő vonzó és az iontörzsek közötti taszító kölcsönhatások egyensúlya határozza meg. Az átfedés mértékét a valenzia elektronok pályáinak kiterjedése és szimmetriája befolyásolja.

I.2.1. Fémes kötés

Általában fémes kötés alakul ki a közel azonos és kis elektronegativitású (ΔX kicsi és ΣX kicsi) elemek esetén. Két, egymástól a kristály legközelebbi szomszédjainak megfelelő távolságára levő nátrium atom elektronjainak radiális sűrűségeloszlását szemlélteti a 11. ábra. A szaggatott vonal a nátrium atom törzs-elektronjainak, a folytonos vonal a 3s héj elektronjainak radiális sűrűségeloszlását mutatja. Ez utóbbi esetben a nagyítás 10-szeres.



11. ábra
Két nátrium atom radiális sűrűségeloszlási görbéje

Az ábra alapján megállapítható, hogy a két iontörzs elektronállapotainak átfedése gyakorlatilag zéró. Az egyik atom 3s pályájának átfedése a másik iontörzs elektronállapotaival kicsi. A két atom vegyérték elektronjainak átlapolódása jelentős. Mivel a 3s pálya gömbszimmetrikus, így az átfedés minden irányban jelentős. Ennek következtében az elektronok delokalizálódnak és az iontörzsek közötti térben egyenletesen, viszonylag kis sűrűséggel fordulnak elő. Mivel ez a delokalizáció az egész kristályra kiterjed, a fémek jó elektromos vezetése a klasszikus fizika segítségével magyarázható. A delokalizálódott vegyérték elektronok az elektromos térben könnyen mozognak, elektromos- és hőáramot hoznak létre. Ezért a fémek kitűnő elektromos és hővezetők.

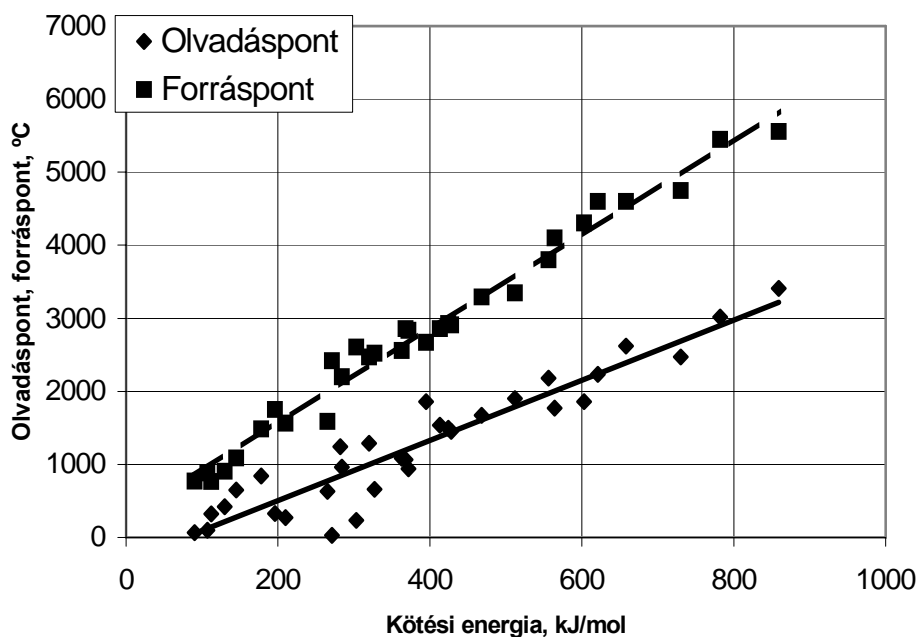
A fémek esetén az atomok, pontosabban ionok a tér meghatározott helyein találhatóak, kristályrácsot alkotnak. Az azonos pozitív ionok közötti kapcsolatot a vegyérték elektronok biztosítják. Az így létrejött kötés kevésbé erős, kötési energiája általában kisebb a kovalens és az ionos kötésre jellemzőnél. Néhány elem kötési energiáját, forrás- és olvadáspontját mutatja a 3. táblázat. A felsorolt elemek kötési

energiája, atomizációs energiája ahhoz szükséges, hogy 0 K-en és normál, légköri nyomáson az alapállapotú semleges atomokat egymástól eltávolítsa.

3. táblázat

Néhány elem kötési energiája, forráspontja és olvadáspontja

Az elem vegyjele	Kötési energia, kJ/mol	Forráspont, °C	Olvadáspont, °C
Be	320	2472	1287
B	556	3800	2180
Na	107	882	98
Mg	145	1090	649
Al	327	2520	660
K	90,1	770	63,2
Ca	178	1484	839
Ti	468	3290	1670
V	512	3350	1902
Cr	395	2672	1857
Mn	282		1244
Fe	413	2860	1536
Co	424	2930	1495
Ni	428	2910	1453
Cu	363	2560	1083
Zn	130	907	420
Ga	271	2420	30
Ge	372	2834	937
Zr	603	4305	1857
Nb	730	4750	2468
Mo	658	4600	2620
Ag	284	2200	960,8
Cd	112	767	321
Sn	303	2605	232
Sb	265	1587	631
Hf	621	4600	2230
Ta	782	5450	3015
W	859	5555	3410
Pt	564	(4100)	1769
Au	368	2860	1063
Pb	196	1750	327
Bi	210	1564	271



12. ábra

A kötési energia a forráspont és az olvadáspont kapcsolata

A kötési energia nagyságát befolyásolja az atomok (ionok) közvetlen szomszédjainak száma, azaz a kristályrács fajtája és a vegyérték elektronok száma. Általánosan az állapítható meg, hogy a fémes jelleg annál erősebb, minél kisebb a vegyérték elektronok száma. A fémes kötés leginkább az alkáli fémekre jellemző, amelyek külső elektronpályáján egy vegyérték elektron van. A kötési energia ezen elemeknél viszonylag kicsi. Az alkáli földfémek és a ritka földfémek esetén a kötésben résztvevő elektronok száma nagyobb és ezzel a kötési energia is nő. A kis szomszédos atomszámú és a nagyobb vegyérték elektronszámú elemek (átmeneti fémek) esetén a kötésben kovalens jelleg is érvényesül, a kötési energia nagyobb, a vezetőképesség kisebb.

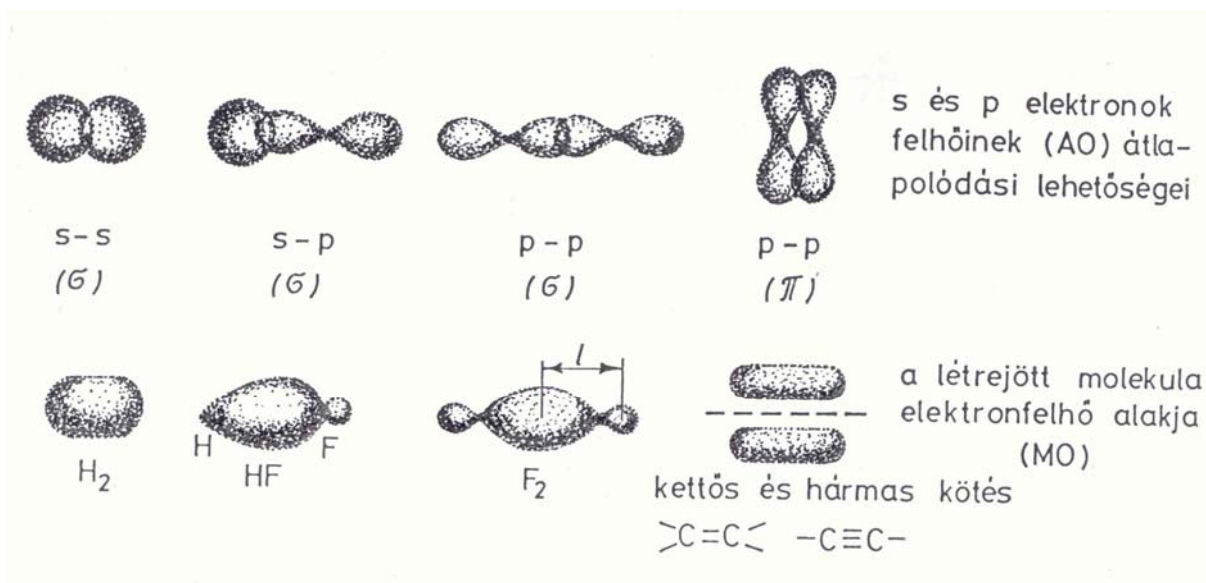
A kötési energia és az elemek olyan gyakorlati jellemzői, mint a forráspont és az olvadáspont között kapcsolat található, amelyet a 12. ábra szemléltet. Az ábra alapján megállapítható, hogy a kötési energia és a forráspont között szoros a kapcsolat. Ebben az esetben a kristályban elhelyezkedő atomokat gyakorlatilag eltávolítjuk egymástól, független atomok rendszerét (gáz, gőz állapot) hozunk létre. Az elemek olvadási hőmérséklete és a kötési energia lazább kapcsolatot mutat, ami az olvadékban elhelyezkedő atomok közötti kötődéssel függ össze.

Az atomi kötések gömbszimmetriája miatt a fémek térkitöltése nagy. A minimális szabadentalpia elérése érdekében az entalpia csökkenésére törekvés érvényesül, ami állandó nyomáson a belső energia változásából és a térfogati munkából tevődik össze ($\Delta H = \Delta E + p\Delta V$). A $p\Delta V$ tag a kristály kialakulása során a legszorosabb illeszkedésű szerkezet képződése irányában hat. A tömött kristályszerkezettel és a delokalizált elektronokkal függ össze a fémek jó alakíthatósága. A tömött szerkezet lehetővé teszi az atomok, ionok meghatározott síkokon és irányba történő könnyű elcsúszását külső erő hatására. Közben az ionok között lévő kapcsolat nem szűnik meg, a delokalizálódott elektronok folyamatosan biztosítják az elcsúszó atomok közötti kötést.

A fémek nagy térkitöltésű rácsszerkezete és az atomi töltéseloszlás gömbszimmetriája miatt a legközelebbi szomszédok távolsága a kristályrácsban jól közelíthető a szabad atom vegyértékpályasugarakkal.

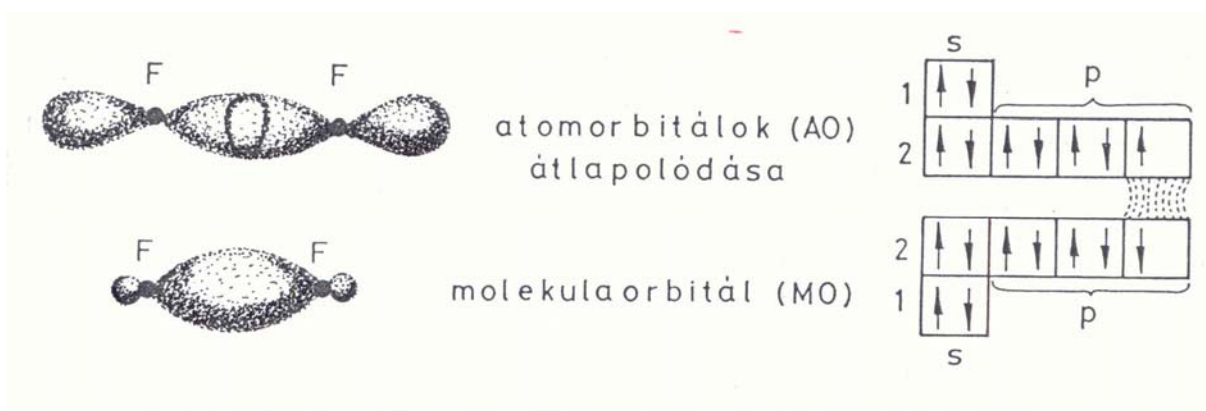
I.2.2. Kovalens kötés

A kovalens kötés a közel azonos, de nagy elektronegativitású atomokra (ΔX : kicsi, ΣX : nagy) jellemző. A periódusos rendszerben jobb felé haladva a vegyérték elektronok száma nő, az atomi elektronkonfiguráció a fémektől eltérően nem gömbszimmetrikus. A kovalens kötés a molekulákat alkotó atomok ellentétes spinű vegyértékelektronjainak elektronpályái közössé válásával jön létre. A keletkezett elektronpárok a kötésben résztvevő atomok mindegyikéhez tartoznak, mindegyik körül tartózkodnak. Az atomok elektronpályáinak átlapolódását és a kialakuló molekula orbitálok szemlélteti néhány példán a 13. ábra.



13. ábra
Az atom és molekula orbitálok

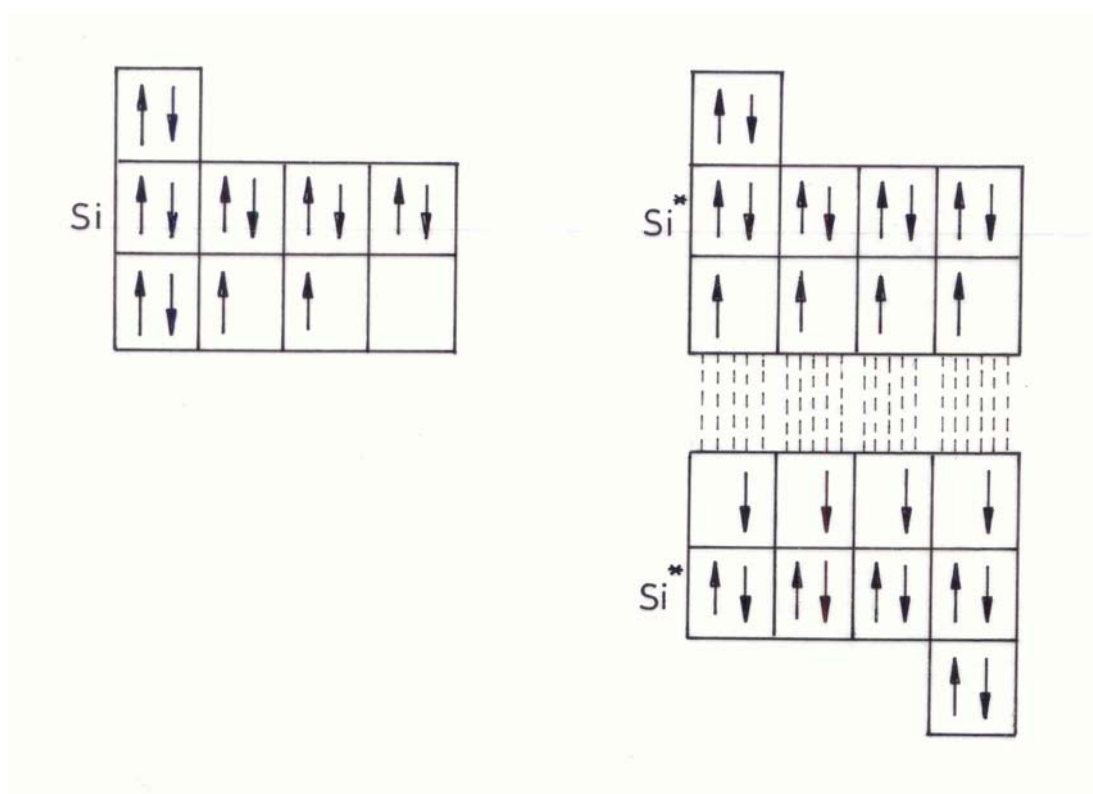
Az ábra csak az s-s, s-p, és p-p elektropályák átfedésére mutat példát. Az egyes atomok elektronkonfigurációját az 1. táblázatban feltüntetettéktől eltérően a spin kvantumszám jelölésével, az irányítottság megadásával is szokták szemléltetni. Ez a módszer jól használható a kovalens kötés kialakulásának érzékeltetésére. A fluor molekula képződését mutatja a 14. ábra.



14. ábra
A fluor molekula képződése

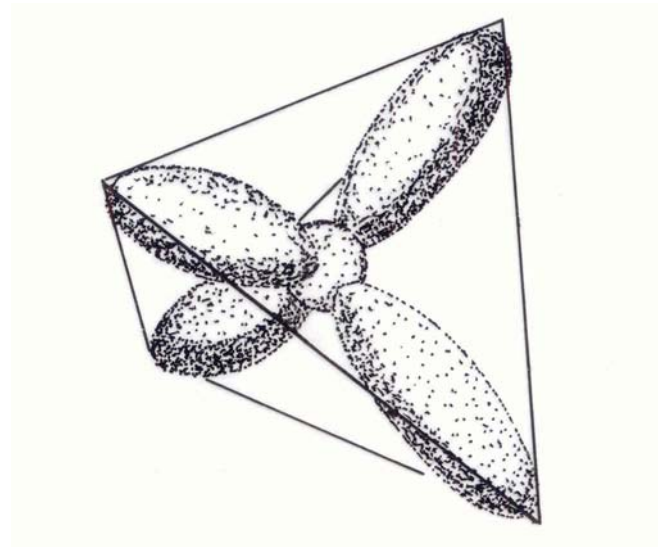
Látható, hogy a vegyérték elektronok közül a két páratlan, ellentétes spinű hozza létre az elektronpárt, biztosítja a közös molekula orbitál kialakulását.

Többatomos molekulák között kovalens kötés alakulhat ki olyan esetekben is, amikor az alapállapotban kevés számú párhuzamos spinű, pár nélküli elektronok száma ezt nem valószínűsíti. Ebben az esetben a kötés kialakulása során a pár nélküli elektronok száma kis energia befektetéssel megnő, az s és p elektronok energiája kiegyenlítődik. Az ilyen kötést hibrid kötésnek is nevezik. A 15. ábra a szilícium elektronkonfigurációját mutatja alapállapotban és hibrid kötés kialakulása során.



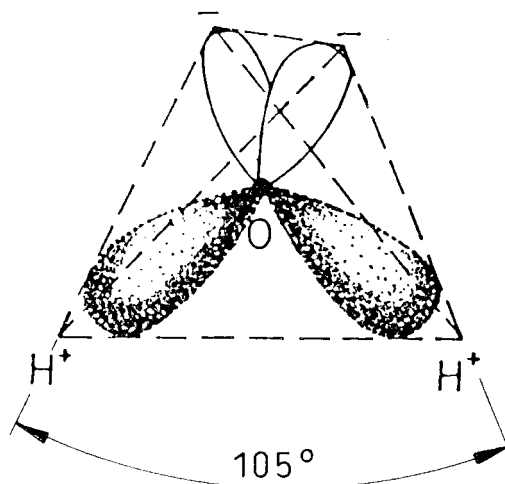
15. ábra
Szilícium atomok között kialakuló kötés

A szilícium esetén az atom alapállapotú konfigurációja s^2p^2 . A szilárd test kialakulása során ez megváltozik, ún. hibrid pályák jönnek létre, amit a 16. ábra mutat.



16. ábra
A szilícium sp^3 hibrid pályái

Az egyes hibridpályák erősen irányítottak, a két atomot összekötő egyenes mentén az elektronsűrűségnek maximuma van. Amennyiben az atomok egyensúlyi távolsága esetén az atompályák átfedése csak az atomokat összekötő egyenesek mentén (kötésirányokban) jelentős, az elektronok a kötésirányokban lokalizált pályákra kerülnek. A hibrid pályák az elektronok kölcsönös taszítása miatt a tér megfelelő irányában állnak be. Ennek kialakulásában nemcsak a kötésben résztvevő elektronok, de a molekula delokalizálatlan (kondenzált) elektronjai is részt vesznek. A 17. ábrán a víz molekula elektron pályáit mutatjuk be példaként. Az elektronfelhők egy tetraéder négy csúcsa felé irányulnak. Mivel a nem kötő elektronpárok között nagyobb a taszítóerő, mint a kötő elektronpárok között, a két hidrogén 105° -os szöget zár be.



17. ábra
A vízmolekula elektronpályái

Az ábrán a nem kötő elektronpályákat nem sötétítettük be. Az ábra alapján az is nyilvánvaló, hogy a vízmolekula az elektronok egyenlőtlen előfordulási valószínűsége miatt, kifelé nem lesz semleges, polarizálódott, amit az ábrán is jeleztük.

A 4. táblázatban néhány kovalens és ionos kötés átlagos kötési energiája van összefoglalva.

4. táblázat

Néhány molekula átlagos kötési energiája

Kötés	Kötési energia, kJ/mol	Kötés típusa
H-H	436	kovalens
Cl-Cl	242,6	
C-C	356	
N-N	945,3	
C=C	610	
C≡C	816	
Si-Si	221,5	
H ₂ O	461	
CH ₄	415	
CO ₂	803	
F-Li	577	ionos, illetve zömmel ionos
Cl-Na	410	
Cl-Mg	318,4	
Br-Li	423	
Br-K	382	

A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy az átlagos kötési energiák viszonylag nagyok, az ilyen vegyületek nagy stabilitásúak. A delokalizált vegyérték elektronok az őket adó atomokhoz viszonylag erősen kötődnek, aminek következtében a kovalens kötésű anyagok rossz vezetők, esetleg félvezetők.

I.2.3. Az ionos kötés

Az I. fejezet elején ismertetésre került, hogy az elektroneloszlás az elektronegatívabb atomok felé tolódik el. Amennyiben a kötést alkotó atomok között az elektronegativitás különbség (ΔX) nagy, akkor az elektroneloszlás módosulása olyan mértékű lehet, hogy lényegében zárt héjú pozitív és negatív töltésű ionok alakulnak ki. A kötés jó közelítéssel az ionok közötti Coulomb kölcsönhatással írható le. Két ion közötti kölcsönhatás potenciális energiája felírható a következő összefüggéssel:

$$E_{ij} = -\frac{\pm Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{\lambda}{r_{ij}^m}, \quad (5)$$

- ahol: e az elektron töltése,
 Z_1, Z_2 az atomok által leadott, illetve felvett elektronok száma,
 ϵ_0 a vákuum dielektromos állandója,
 r_{ij} az i és j ion közötti távolság,
 λ állandó,
 m kísérleti adatokból meghatározható érték, közelítőleg $m \approx 9$.

Az első tag előjele a két ion töltésének előjelétől függ, a második tag pedig a kis hatótávolságú taszítást írja le. Egy ionra az összes többi potenciális energia is hat, ami a következő kifejezéssel jellemezhető:

$$E_i = \sum_{j \neq i} \left[-\frac{\pm Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{\lambda}{r_{ij}^m} \right]. \quad (6)$$

Mivel a kristályrácsban minden ion távolsága megadható a legközelebbi szomszédok d távolságának segítségével $r_{ij} = p_{ij}d$, ahol p_{ij} a rácsszerkezet által meghatározott pozitív szám, a potenciális energia számítható a következő összefüggéssel

$$E_i = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \sum_j \frac{\pm 1}{p_{ij}} + \frac{\lambda}{d^m} \sum_j \frac{1}{p_{ij}^m}. \quad (7)$$

A ionos kötés elsősorban az alkáli fémek és a halogén elemek között alakul ki, mert ezeknél kevés elektron leadás és felvétel szükséges a nemesgáz konfiguráció (s^2p^6) eléréséhez. Újabb elektron felvétele egy negatív ionba, illetve egy újabb elektron leválasztása egy pozitív töltésű ionról már nagyobb energiát kíván. Az 5. táblázatban feltüntettem az alkáli fémek és a halogén elemek első és második ionizációs energiáját és elektronaffinitását.

5. táblázat

Alkáli fémek és a halogén elemek első és második ionizációs potenciálja és elektronaffinitása

Az elem vegyjele	Ionizációs potenciál, eV		Elektronaffinitás, eV
	Első	Második	
Li	5,39	75,2	-0,6
Na	5,14	47,3	-0,35
K	4,34	31,8	-
Rb	4,18	27,6	-
Cr	3,89	25,1	-
Fr	3,98		
F	17,4	35,0	-3,448
Cl	13,0	23,8	-3,613
Br	11,8	21,6	-3,363
J	10,4	19,0	-3,064
At	9,2	20,1	-

Az egyes atomok elektronleadás és felvétel során megváltoztatják méretük is. Az 1. táblázatban feltüntettem egyes ionsugarak nagyságát is. A zárójelben írt számok a felvett (negatív szám) illetve a leadott (pozitív szám) elektronok számát jelzi. Az adatokból megállapítható, hogy az elektront leadó, pozitív töltésű kationok ion sugara csökken, az elektront felvevő, negatív töltésű anionok mérete megnő az atom sugarához képest. Az ionok sugarának viszonya befolyásolja a kristályrács térkitöltési tényezőjét, koordinációs számát. Ugyanakkor az ionos kötésű kristályok kétfelé semlegesek, de elektromos térben polarizálódnak.

Az ionos kötések viszonylag erősek, amit jól érzékeltet a 4. táblázatban megadott kötési energiák nagysága. Az ionos kötésű kristályok a nagy kötési energiák miatt stabilak, kemények. Ugyanakkor a kristályrácsot alkotó ionok egyes síkok mentén elmozdulni csak minimális mértékben képesek, az azonos töltésű ionok egymás mellé kerülve a taszító erő lesz a domináns, ezzel hasadó sík mentén

hasadnak. Más síkok esetén elcsúszás következhet be. Az erősen lokalizált elektronok miatt elektromosan szigetelők az ionos kötésű kristályok.

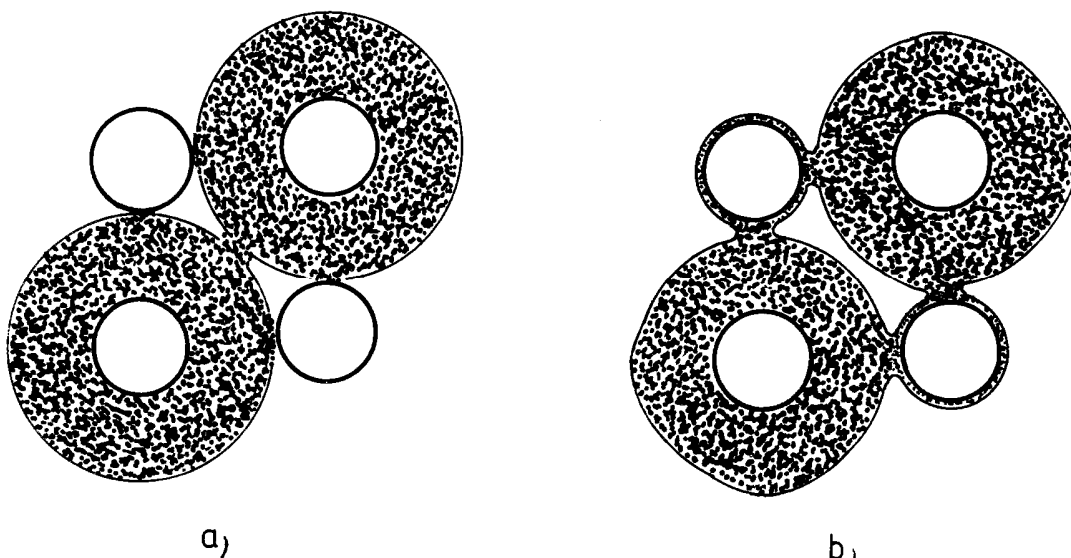
A kovalens és az ionos kötés a kémiai kötések két fő típusa, két szélső pontja, amelyek között az átmeneti kötések egész sorozata helyezkedik el, a nem polarizált vagy csak igen kis dipólusmomentumtól az egyre nagyobb mértékben polarizált kovalens kötésen át a teljesen poláris ionos kötésig. Ilyen közbenső változatnak tekinthető a datív kötés.

Az ionosból poláris kovalens kötésbe való átmenetet a kötés ionos százalékával lehet jellemezni

$$I = 100 \left\{ 1 - \exp \left[-(\Delta X / 2)^2 \right] \right\}, \quad (8)$$

ahol ΔX az elektronegativitás különbsége.

Az elektroneloszlást szemlélteti vázlatosan a 18. ábra. Az *a)* részen egy ionkristály elektroneloszlása, a *b)* részleten egy kovalens és ionos kötés közötti átmenet elektroneloszlása látható. Megfigyelhetők az ionos kötés lokalizált elektronjaihoz képest az átmeneti kötés kevésbé lokalizált elektronpályái.



18. ábra

Ionos és kovalens és ionos kötés közötti átmenet elektroneloszlásának vázlata

Az ionos és a kovalens kötések között tapasztalt átmenethez hasonlóan a kovalens és a fémes kötés sem választható el élesen egymástól. Az állapotényezők (hőmérséklet, nyomás) változásával a kötéstávolság módosítható a szilárd testeken belül, és ezzel a kémiai kötés egyik típusa átmehet egy másikba.

I.2.4. Van der Waals kötés

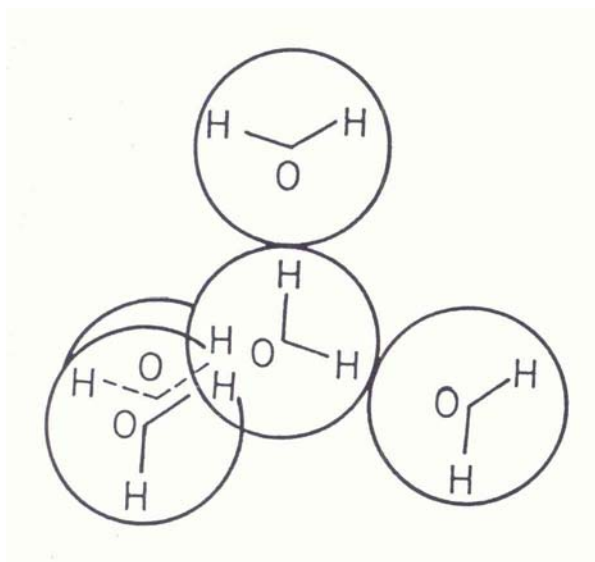
Az anyagokban nem csak atomok, hanem molekulák, zárt héjú atomok között is kialakulhatnak kémiai kötések. Ebben az esetben az összekapcsolódás nem a molekula orbitálok átfedéséből, hanem a molekulák által indukált vagy állandó dipólusmomentumok elektrosztatikus kölcsönhatásából származik. Ez a van der Waals kötés.

Az indukált dipólusmomentum a távolság (r) köbével fordítottan arányos, és ezzel a vonzó kölcsönhatás a r^{-6} -al. Ez közelítőleg igaz az állandó dipólusmomentummal rendelkező molekulákra is. A molekulapályák elektronjai közötti taszító kölcsönhatás a tapasztalatok szerint jól közelíthető egy r^{-12} -en kifejezéssel. Ezzel a van der Waals kötés energiája jól közelíthető a következő összefüggéssel:

$$\Delta E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \quad (9)$$

ahol az A és B értékei kísérleti adatokból határozhatók meg.

A van der Waals kötés a szerves molekulák közötti kapcsolat kialakulásában, a makromolekula láncok lánc-lánc kapcsolataiban tölt be meghatározó szerepet. A van der Waals kötés viszonylag gyenge, a kötési energia kb. 5-10 kJ/mol. Egyes szakkönyvek e csoportba sorolják a hidrogénkötést is. A hidrogén atom, felépítése miatt, 100 %-ig ionos kötést gyakorlatilag nem képes létrehozni, ugyanakkor csak egy kovalens kötésre képes. A poláris kovalens molekula hidrogénje erősen elektronegatív atomokkal tud kapcsolatba lépni, irányított jellegű, elektrosztatikus kötést, hidrogén hidat létrehozni. Ezt érzékelteti néhány jégmolekula esetén a 19. ábra.



19. ábra
Jégmolekulák kapcsolódása hidrogénhíddal

A hidrogénkötés kötési energiája 20-40 J/mol. A van der Waals kötések esetén az elektronok a molekulákra lokalizáltak, a kialakuló dipólusmomentumok meghatározzák a molekulák egymáshoz viszonyított orientációját. A molekulák közötti térben az elektronsűrűség kicsi. Az ilyen kötésű anyagok térkitöltése kicsi, laza szerkezetűek, elektromos szempontból szigetelők.

I.3. Az atomok térbeli elrendeződése

Az előző fejezetek alapján nyilvánvalóvá vált, hogy az atomok (ionok, molekulák) a rendszer szabadentalpiája minimumának elérése érdekében összekapcsolódnak, makroszkópicusan összefüggő kémiai anyag rendszereket, „testeket” alkotnak. A fellépő kölcsönhatások a rendszerek tulajdonságait, viselkedését meghatározzák. A rendszerek részecskéi között működő kölcsönhatásokat, azok nagyságát az állapotváltozók (hőmérséklet, nyomás, stb.) is befolyásolják.

Amennyiben az atomok (molekulák) között ható van der Waals erők olyan kicsik, hogy a molekulákat (atomokat) nem tudják egymáshoz rögzíteni, teljes rendezetlenség figyelhető meg, gázrendszerekről beszélünk. A gázoknak nincs saját alakjuk és térfogatuk, a rendelkezésre álló teret teljesen kitöltik. Az atomok, molekulák pontszerűnek tekinthetők, kiterjedésük elhanyagolható az egész gáz térfogatához képest. A részecskék (atomok, molekulák) ütközései rugalmas ütközésként modellezhetők, amiből a kinetikus energia változása számítható. Az ilyen gázokat tökéletes gázoknak nevezik, és viselkedésüket a kinetikus gázelmélet írja le. A valóságban ez az állapot csak egy határállapot. A reális gázok esetében a fenti közelítések nem alkalmazhatók maradéktalanul.

A folyadék halmazállapot a gáz- és a szilárd halmazállapot között helyezkedik el. A folyadék részecskék (atomok, molekulák) között ható vonzerők már nagymértékben korlátozzák a részecskék mozgását, de nem elegendők ahhoz, hogy azokat a tér meghatározott pontjaiban rögzítsék. A részecskék kinetikus és potenciális energiájának viszonyában a mozgási energia még legyőzi az alaktartó erőket, de a részecskék elmozdulásával szemben már ellenállás mutatkozik. A folyadék ösztérfogatának jelentős részét teszi ki a molekulák (atomok) térfogata, a kisebb hányad a szabad térfogat. Az előzők következménye a folyadékokra jellemző viszkozitás vagy belső súrlódás. A folyadékok részecskéinek (molekuláinak, atomjainak) rendezettségét rövid távú rendezettségnek tekinthetjük statisztikai értelemben. Ez azt jelenti, hogy a rendezettség nem terjed ki a rendszer egészére, csak a vizsgált részecske kisebb térfogatú környezetére.

Az amorf anyagok túlhűtött folyadékoknak tekinthetők, amelyekben a rendezettség rövid távú, vagy a kristályszerkezet teljesen eltorzult, de a viszkozitás olyan nagy, amely biztosítja az alakállandóságot. Az ilyen anyagok olvadása széles hőmérséklettartományban következik be.

A kristályos szilárd testeket alkotó részecskék (atomok, ionok, molekulák) között ható kötő erők olyan nagyok, hogy a részecskéket meghatározott egyensúlyi helyzetben, rácspontokban rögzítik. Ezen rácspontokban a részecskék nem mozdulatlanok, hanem az egyensúlyi helyzetük körül a tér minden irányában rezgő mozgást végeznek. E rezgés amplitúdója és frekvenciája a hőmérséklet függvénye. A kristályos szilárd testek atomjai, ionjai, molekulái a tér meghatározott pontjait foglalják el szabályos rendben, kristályrácsot alkotnak, Ez a rendezettség a folyadékoknál tapasztaltakkal ellentétben hosszú távú.

A gépészet területén felhasznált anyagok döntő többsége kristályos szilárd anyag, röviden szilárdtest, ezért a következőkben az ismertetés súlypontját erre helyezem. Mielőtt részletesen elemezném a kristályszerkezetek típusait, jellemzőit érdemes megismerni két részecske közötti kölcsönhatást.

I.3.1. Két atom közötti kölcsönhatás

Az ionos és a van der Waals kötéseknel látható volt, hogy a kötési energia jó közelítéssel leírható a következő kifejezéssel:

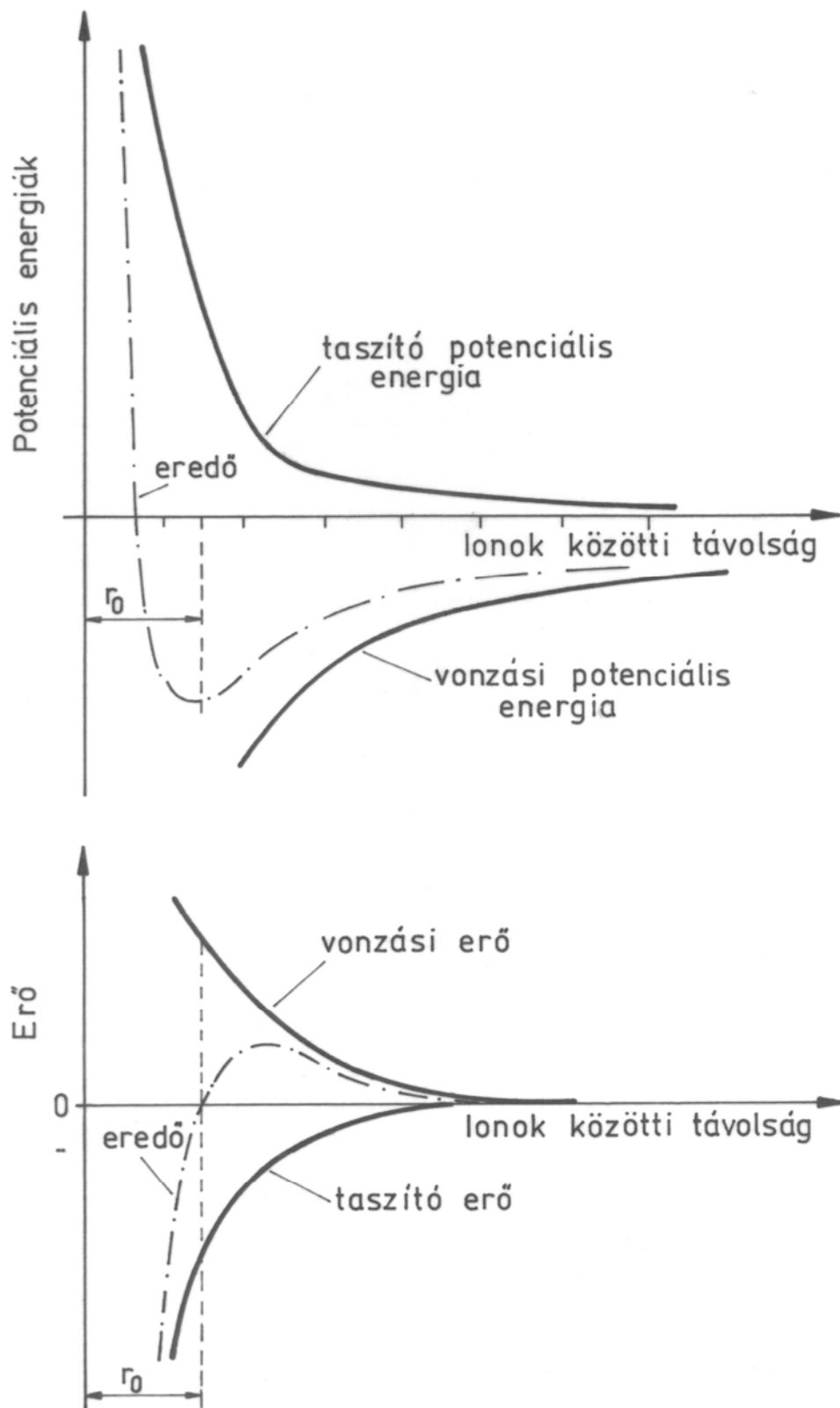
$$E_{ij} = -\frac{A}{r_{ij}^n} + \frac{B}{r_{ij}^m} \quad (10)$$

ahol r_{ij} az ionok közötti távolság,

A és B kísérletből meghatározható állandók,

n és m a kötések fajtájától is függő kitevők.

A 20. ábrán a (10) összefüggés első tagjával leírható vonzási potenciális energia és a második taggal meghatározható taszító potenciális energia, valamint az eredő is megfigyelhető.



20. ábra
Két atom közötti kölcsönhatás

A kovalens és a fémes kötés esetében a klasszikus fizika segítségével nem lehet a 20. ábrán látható párpotenciált definiálni, de kvantummechanikailag számított kölcsönhatásokhoz mindig lehet a (10) összefüggéshez hasonló alakú kifejezéseket illeszteni. A kristályon belül az atomok közötti kölcsönhatást jó közelítéssel a (10) kifejezéssel megadott potenciálok határozzák meg, bár sok esetben megfelelő pontosság csak 3 atom kölcsönhatását figyelembevevő összefüggésekkel érhető el. A potenciális energiának az $r_{ij}=r_0$ -nál minimuma van.

$$\left[\frac{dE}{dr_{ij}} \right]_{r_{ij}=r_0} = 0. \quad (11)$$

Ez a két atom (ion) egyensúlyi helyzetének felel meg.

A kötés csak akkor stabil, ha $E < 0$, ami az $m > n$ esetén lehetséges. A részecskéket egy lassan lecsengő, a rácsmérethez képest nagy hatótávolságú erőnek „kell összekötni”, majd ennek egy lényegesen kisebb hatótávolságú, gyorsan lecsengő taszító erővel kell egyensúlyban jutnia. Tekintettel arra, hogy konzervatív erők esetében a potenciálfüggvény deriváltja az erő, a részecskék közötti erőhatások meghatározhatók. A 20. ábra ezeket is mutatja. Az eredő erőnek az értéke zéró az atomok egyensúlyi helyzetében. A diagramok alapján megállapítható, hogy a részecskék egyensúlyi helyzetből való kimozdítása, távolítása vagy közelítése erő hatására történhet, munka befektetéssel lehetséges. Amennyiben a két atomot az egyensúlyi helyzetből úgy mozdítjuk ki, hogy azok közötti távolság csökkenjen, a taszító erők meredek növekedése miatt, rendkívül nagy erő működtetése szükséges. Tehát a kristályok összenyomhatósága, kompresszibilitása nagyon kicsi. Ez mondható el minden kondenzált rendszerre. Amikor az r_0 távolságot növelni, a kristályt nyújtani kívánjuk, az r egy ideig növekszik, az erő növekedésével, a kristály ellenáll a nyújtásnak. Amikor az erő maximumát (a potenciális energia görbéjének inflexiós pontját) átlépjük, a vonzó erő rohamosan csökken, a kristályrács elszakad. A valóságban ez kisebb erőnél bekövetkezik a rácshibák miatt, amint azt később bemutatom.

Az egyensúlyi helyzet környezetében a két atom (ion) között ható erő közel lineárisan változik a részecskék távolságának függvényében, a deriváltja, az anyag rugalmassági modulusa állandónak tekinthető.

A potenciális energiához adódik hozzá a részecskék kinetikus energiája. Amennyiben az anyagot hevítjük a kinetikus energia nő, a részecskék rezgési amplitúdója is nő. Kis hőmérsékleten a rezgőmozgás amplitúdója kicsi, a rezgés harmonikusnak tekinthető, a rezgési középpont az egyensúlyi helyzethez közeli. Nagyobb hőmérsékleten a rezgési amplitúdó nő, az atom rezgésének szélső helyzetét a potenciálgörbe határozza meg. Mivel a potenciális energia görbéje aszimmetrikus, a rezgési középpont, azaz a két atom (ion) távolsága is nő, a kristály tágul. A 21. ábra pontvonala mutatja a potenciálgörbe közepét, a rezgési középpontot.

A potenciális energia minimuma a kötési energiát adja meg. A kötési energia növekedésével általában kisebb az atomok (ionok) távolsága, nagyobb a forráspont és az olvadáspont (12. ábra). A 21. ábrán látható két potenciális energia görbe közül az egyiknél nagyobb, a másiknál kisebb a kötési energia. Az előzőkben ismertetettek szerint a kristály hőtágulása, a hőtágulási együttható a nagyobb kötési energia esetén kisebb, kisebb kötési energiánál nagyobb, amit a 21. ábra szemléletesen érzékeltet is. A potenciális energiából származtatott, a két részecske között ható erő alapján kijelenthető, hogy az erő görbéjének meredeksége is változik a kötési energia függvényében. Mivel az r_0 hely környezetében az erő távolság szerinti deriváltja (a rugalmassági modulus) a kötési energia növekedésével nő, a rugalmassági modulus értéke nagyobb lesz. Néhány fém kötési energiáját, lineáris hőtágulási együtthatóját, és rugalmassági modulusát foglaltam össze a 6. táblázatban.