



## PARADIGMAVÁLTÁSOK A KÉMIA TÖRTÉNETÉBEN

**SZALAY ROLAND DR., PhD.**

(ELTE Kémiai Intézet):

E-mail: szalayr@chem.elte.hu

**DOI: <http://doi.org/10.23716/MTT.5.2022.05>**

---

### Absztrakt

Mind a vegyészettel kapcsolatos ismeretek és eljárások több évezredes, mind pedig a modern kémia kb. két és fél évszázados története alatt számos eszköz, kísérleti módszer, fogalmi megközelítés, illetve tudományos elmélet többszöri paradigmaváltáson keresztül érte el a mai fejlettségi állapotát. Az új paradigma befogadását részben a hasznosságának, általánosíthatóságának az objektív belátása, részben persze a *Max Planck*-nak tulajdonított — nem pusztán szellemes, de sokszor helytálló — megállapítás indokolja („az igazság sosem diadalmaskodik, csak kihalnak az ellenfelei”).

A kémiai tudomány területéről, példának okáért, az alábbi fogalmak, illetve a hozzájuk kapcsolódó megközelítések, elméletek említhetők, amelyek akár sorozatos paradigmaváltásokon estek át, mire a rájuk vonatkozó mai egységes álláspont kialakult:

- a hő természete és eredete; a hőanyagelmélet; a hő kinetikus elmélete, a hő és az energia kapcsolata, az energiamegmaradás törvénye;
- az égés jelensége és folyamata; a „flogiszonelmélet”; az égés *Lavoisier*-féle értelmezése; az égések és lángok kinetikája és mechanizmusa;
- sav-bázis fogalmak, és a kapcsolódó kísérleti tapasztalatok; a sav-bázis elméletek és korlátaik;
- a kémiai kötés oka, tulajdonsága, kialakulása; kötéselméletek; a kvantummechanika szerepe a kémiai kötés értelmezésében.

Az előadás során a felsorolt témákon keresztül fogunk betekintést nyerni a kémiatörténet paradigmaváltást hozó „nagy pillanataiba”.

**Kulcsszavak:** kémiatörténet, hőfogalom, égéselmélet, sav-bázis elmélet, kémiai kötés

---

## Bevezetés

A kémia a története során számos paradigmaváltáson keresztül érte el a mai fejlettségi állapotát. A különböző korszakokban született paradigmák párhuzamos jelenléte, „egymás mellett élése” ugyanakkor általános jelenségnek számít, ami például az egyetemi oktatás szintjén nem kis kihívás elé állítja a változatos kémiai diszciplínákkal ismerkedő hallgatókat. Számukra az egyik legnehezebben teljesíthető feladat a különféle szemléletmódok elsajátítása, „helyükön” való kezelése, amivel nyilvánvalóan egy adott tárgyat oktató, illetve egy szűkebb területet kutató ritkábban szembesül. Példának okáért említhetők a leíró jellegű szerves és szervetlen kémiai tankönyvek, melyekben jól megférnek egymás mellett a kémiai szerkezetet, illetve reaktivitást (pl. számítási kémiai szinten) magyarázó — akár csak néhány évtizede kialakult — elméleti és/vagy kísérleti módszerek, valamint a molekulák szintézisének (pl. vegyértékvonalakkal) bemutató, 100–150 éves hagyományra visszatekintő képletírási szokások.<sup>1</sup>

Az alábbiakban néhány, a kémiában központi szerepet játszó fogalom kialakulásának, érvényességi tartományának, tartalmi pontosításának, illetve — meghaladottsága, elavulása miatt — esetleges „kikopásának” illusztrálására mutatok be példákat.

## A hőről (és a kapcsolódó fogalmakról) alkotott nézetek

A tudomány történetéhez mérten is hosszú idő telt el addig, ameddig a primer érzékszervi „meleg-hideg” tapasztalatból kiindulva a hő, illetve a hőmérséklet többé-kevésbé jól körülhatárolható fogalma kialakult — a technikai-apparatív háttér tekintetében ennek jelentős lökést adott a pontos hőmérők megalkotása a 18. században (*Fahrenheit*, *Celsius*, *Réaumur*).<sup>2</sup> Mai szemléletmódunk szerint a fenti két fogalom leglényegesebb megkülönböztető sajátága az, hogy a hő extenzív, míg a hőmérséklet (tkp. „hőátadó képesség”) intenzív fizikai mennyiségnek tekintendő.

A természettudomány, ezen belül a fizika történetében viszont zásáutcának tűnt az ún. hőanyagelmélet (*caloricum*), amely — talán a legforradalmibb paradigmaváltást hozó newton-i világbkép<sup>3</sup> rendkívüli sikere ellenére —

<sup>1</sup> Ld. például: CAREY, F. A. – SUNDBERG, R. A.: *Advanced Organic Chemistry, Part A-B*. Springer, 2007.; COTTON, F. A. – WILKINSON, G. – MURILO, C. A. – BOCHMANN, M.: *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, 1999.; SOLOMONS, T. W. G. – FRYHLE, C. B. – SNYDER, S. A.: *Organic Chemistry*. Wiley, 2016.; HOUSECROFT, C. E. – SHARPE, A. G.: *Inorganic Chemistry*. Pearson, 2018.

<sup>2</sup> <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermometer> [2021.01.27.]

<sup>3</sup> Ld. NEWTON fő művét: *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica* (1687).

meglepő módon mégis uralkodó eszmévé vált a 18. században, a kinetikus elméletet is háttérbe szorítva.<sup>4</sup> A kor felfogása szerint a hőanyag lényegében rugalmas fluidum, nem semmisíthető meg, illetve súlya nincsen (vagy nagyon kicsi). Mivel a hő sugárzás útján való terjedésének lehetősége ismert volt már abban az időben, ezért azt a kalorikum „éter rezgéseinek” tekintették, a fény hullámainak, rezgésének analógiájára.<sup>5</sup> Fontos viszont tudatosítani, hogy számos, ma is használatos hőtani fogalmunk (pl. hőmennyiség, fajhő, látens hő, ill. tkp. a kalorimetria) megalkotása — különösen *Black* munkásságának köszönhetően (1760 körül) — a hőanyagelmélet talajában gyökerezik. Az elmélet ingatag mivoltára ugyanakkor élesen rámutatott *Rumford* grófjának nevezetessé vált ágyúfűrészi kísérlete (1798), melynek során korlátlan mennyiségű hőt volt képes előállítani, ami szöges ellentétben volt a kalorikumra vonatkozó uralkodó felfogással. A hőanyagon alapuló, mind a mai napig tudományos szempontból helytálló eredmények közül vitathatatlanul a legjelentősebb a hőerőgépek elméletileg elérhető, maximális hatásfokának levezetése az ún. *Carnot*-ciklus (1824) segítségével, illetve a hővezetés egzakt tárgyalását kínáló *Fourier*-törvény (1822) megalkotása. Míg az előbbi eredmények egyik messzire ható következménye — az entrópiafogalom bevezetésén keresztül — fontos szerepet játszott a termodinamika 2. főtételének későbbi kimondásában, addig az utóbbi a matematika, a fizika, ill. általában a műszaki tudományok területén kiemelkedően hasznosnak bizonyuló *Fourier*-sorok, ill. *Fourier*-analízis alapjainak lefektetéséhez járult hozzá. Érdemes megjegyezni, hogy a modern kémia megalapítója, *Lavoisier* a munkássága során végig hitt a hőanyag létezésében!

A 19. század közepétől azonban felgyorsultak az események... A kémia szempontjából kiemelkedő fontosságúnak bizonyult *Hess* felismerése (1840), aki szerint a reakciók során keletkezett hőmennyiség független attól, hogy milyen úton és hány lépésben alakulnak át a kiindulási anyagok a végtermékekké (*Hess*-tétel, a termokémia főtétele).<sup>6</sup> Többek között *Robert Mayer*, *Joule*, ill. *Helmholtz* megfigyelései és kísérletei nyomán született meg az 1840-es évek körül az energiamegmaradás törvénye, ill. a klasszikus termodinamika, amely végül elvezetett a hőt és a munkát a belső energia fogalmán keresztül összekapcsoló 1. főtétel megfogalmazásához — a ma használatos alakja leginkább *Helmholtz* nevéhez köthető.<sup>7</sup> Ennek értelmében a

<sup>4</sup> SIMONYI 2011. 363.

<sup>5</sup> BRUSH 1986. 303.

<sup>6</sup> BALÁZS 1996. 477.

<sup>7</sup> SIMONYI 2011. 373.

hő, illetve a munka „energiafajta” helyett inkább — rendezetlen, illetve rendezett — energiaközlési formának tekinthető.<sup>8</sup> Az 1850-es években sikerült a kinetikus gázelmélet feltevéseiből kiindulva a statisztikus mechanika eszköztárának felhasználásával eljutni az entrópia statisztikus értelmezéséhez, mely aztán kijelölte az utat a termodinamika 2. főtételének kimondásához (*Boltzmann, Maxwell, Clausius*). A statisztikus módszerek általánosítása, a termodinamikai potenciálok bevezetése, illetve az ún. fázisszabály formulázása terén pedig múlhatatlan érdemei voltak annak a *Gibbs*-nek, akinek munkássága betetőzte a kémiai termodinamika önálló diszciplínává válását. Zárásképpen nem árt megjegyezni, hogy a termodinamika deduktív (axiomatikus) tárgyalása sokkal egyszerűbb elméleti apparátust igényel, ha nem a hétköznapi szemléletmódunkhoz közelebb álló hőt tekintjük alapfogalomnak (*Farkas Gyula, 1895; Carathéodory, 1909*)!<sup>9</sup>

## Az égés értelmezése

Az előző fejezetben tárgyalt hő fogalma az ember számára már a tűz megismerését követően összekapcsolódott az égés jelenségével, mely utóbbi technológiai, ipari szempontból is kiemelkedő fontosságú tevékenységeket (pl. tűzgyújtás, fűtés, kohászat) kísért. Ebből kiindulva természetes igényként merült fel az égés okának felderítése, feltételeinek, körülményeinek pontosabb megismerése, sebességének kontrollálása.

Az égésről szóló első, lényegében már elméletnek tekinthető — azaz a cáfolhatóság lehetőségét is magába foglaló — felfogás az ún. flogiszonelmélet (a görög *flogisztosz* szó jelentése: „elégett”) alakjában testesült meg a 17. század végén a mai Németország területén; kiteljesedéséhez nagymértékben járult hozzá *Stahl* (1660-1734) munkássága.<sup>10</sup> A flogiszonelmélet (leegyszerűsítve) azt hirdette, hogy minden éghető anyag két részből áll: az éghető részből, azaz flogiszonból, és az éghetetlenből, azaz a „deflogiszonizált” részből, ezek aránya viszont függ az anyagi minőségtől — minél nagyobb az előbbi aránya az utóbbihoz képest, az égés — melynek során flogiszon távozik az anyagból – annál hevesebben játszódik le. A számos pontosításon átesett elmélet legnagyobb hiányossága akkor mutatkozott meg, amikor a fémek elégetése során megmérték mind a kiindulási anyag, mind pedig a visszamaradt égéstermék („fémmez”) tömegét, és annak növekedését tapasztalták (szemben pl. a szénnel és a

<sup>8</sup> FÉNYES 1968. 17.

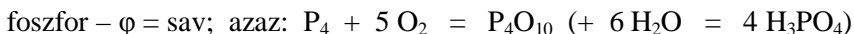
<sup>9</sup> HARMATHA 1982. 58.

<sup>10</sup> BALÁZS 1996. 258–271.

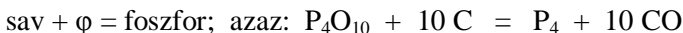
kénnel); ennek magyarázataként kénytelenek voltak feltételezni, hogy a flogiszton lehet negatív tömegű is.

A flogisztonelméletet visszavonhatatlanul *Lavoisier* precíz kísérletei, ill. azok értelmezései cáfolták meg, amelyek az oxigénnek az égésben betöltött központi szerepét bizonyították. Az „*Értekezés a kémia elemeiről*” c. fő művében (1789)<sup>11</sup> továbbá egységes alapokról kiindulva, az oxigén (melynek görög eredetű „savképző” elnevezését is ő adta) mint alkotó elem jelenlétével származtatta le a savakat, illetve a bázisokat; kémiai egyenlet alakjában írva: sav = nemfém + oxigén, ill. bázis = fém + oxigén, továbbá só = sav + bázis.

A fentiek ellenére a flogisztonelmélet a kémiatörténet során hasznos szolgálatot tett azzal, hogy — szakítva az alkímista (sokszor misztifikáló) hagyományokkal — igyekezett tudományos alapokra helyezni az égés folyamatának magyarázatát. Az elmélet értelmezni tudta a redoxi reakciók kohászati, metallurgiai szempontból lényeges vonásait: a flogisztonleadásnak — a mai fogalmaink szerint — tehát az oxigénfelvétel (azaz tágabb értelemben: az oxidáció) felelt meg, a flogisztonfelvételnek pedig az oxigénleadás (azaz redukció). Ennek megfelelően pl. a sárgafoszfor égése — amely a savas karakterű oxid képződéséhez vezet — az alábbiak szerint formulázható a flogisztonelmélet ( $\varphi$  = flogiszton), ill. a mai felfogásunk tükrében:



illetve az ezzel ellentétes folyamat, azaz a foszfor-pentoxid szén redukciója pedig a következőképpen:



És végezetül, ha egy nagy ugrással napjaink modern kísérleti és elméleti (számítógépes kémiai szimulációs) égésvizsgálati módszereire térünk rá,<sup>12</sup> akkor azok előzményeként feltétlenül hangsúlyozni kell azon eredmények jelentőségét, amelyek leginkább a gyökös mechanizmusú gázreakciók kinetikájának felderítésében — különösen *Szemjonov* munkásságának (1930-as évek) köszönhetően — játszottak kulcsszerepet.<sup>13</sup>

<sup>11</sup> Eredeti címe: *Traité élémentaire de chimie*

<sup>12</sup> Ld. például: BUCKMASTER, J. – CLAVIN, P. – LIÑÁN, A. – MATALON, M. – PETERS, N. – SIVASHINSKY, G. – WILLIAMS, F. A.: Combustion theory and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute* 30. (2005) 1–19.

<sup>13</sup> SZEMJONOV 1961.

## A sav-bázis fogalmak és elméletek

Az égés *Lavoisier* által értelmezett, lényegében a maival megegyező felfogásából kiindulva tehát a vegyületek oxigéntartalma szoros kapcsolatban áll azok sav-bázis sajátságával.<sup>14</sup> A korai (*Lavoisier* előtti) sav-bázis fogalmak természetesen a maró hatásnak, a csípő-égető érzésnek a pusztá érzékszervi tapasztalásán alapultak. A savak (latin néven *acidum*, *acere* = savanyú) közül az erős ásványi savaknak számos képviselőjét évszázadokkal ezelőtt ismerték: a 13. század elején kristályvíztartalmú vas(II)-szulfát („zöld vitriol”), illetve timsó hevítésével tudtak kénsavat nyerni; ennek segítségével viszont salétromból (kálium-nitrátból) lehetett salétromsavat előállítani; utóbbit pedig szalmiáksóhoz (ammónium-kloridhoz) adagolva az akkortájt legerősebb savhoz, a királyvízhez (*aqua regia*) voltak képesek eljutni.<sup>15</sup> A bázisok (alkáliák, latin néven *alkali*, az arab eredetű *al-qily* = tkp. kihevített növényi hamu szóból) közül a nátrium- és a kálium-hidroxidot már a 10. század előtt sikerült a hamu vizes kioldásával, majd oltott meszes kezeléssel kinyerni. Szintén primer tapasztalatokból kiindulva már régen megállapították, hogy a savak és bázisok együttesen „lerontják” egymás kémiai tulajdonságait (mai szóhasználat szerint semlegesítődnék). A 17. században *Tachenius* kijelentette: „minden só két részből, savból és bázisból áll” (1666), illetve *Boyle* beszámolt a lakmusz kémhatástól függő színváltozásáról (1663), később pedig, a 19. század elején, világossá vált, hogy vizes oldataik vezetik az elektromos áramot. *Lavoisier* a savasság okának még a nemfémes vegyületek oxigéntartalmát tekintette (1776), de *Davy* kísérletei a tellúrhidrogén felfedezését követően rámutattak arra, hogy a savak hidrogént tartalmaznak — mai szemmel nézve megmosolyogtató ennek a megállapításnak az eredeti megfogalmazása (1809): „*telluretted Hydrogene, ..., a substance affording another proof that Hydrogene is an oxide*”. A modern szemlélethez legközelebb állóan, de még a kvantitatív sav-bázis elméletek megjelenése előtt, *Liebig* volt az, aki a savakat olyan vegyületeknek tekintette, amelyek fémmel helyettesíthető hidrogént tartalmaznak (1838).<sup>16</sup>

Az első kvantitatív igényű sav-bázis elmélet megalkotójában *Arrhenius*-t tisztelhetjük (1884), aki szerint a savak és a bázisok olyan anyagok, melyek (vizes) oldatukban elektrolitos disszociációt szenvednek el, de amíg a savak ennek eredményeképpen hidrogén-kationokat (protonokat), addig a bázisok

<sup>14</sup> A témához kapcsolódó részletes történeti összefoglaló: CROSLAND, M.: *Lavoisier's Theory of Acidity. Isis* 64. (1973):3. 306–325.

<sup>15</sup> <https://web.archive.org/web/20080731034027/http://dbhs.wvusd.k12.ca.us/webdocs/AcidBase/Acid-Base-Properties.html> [2021.01.27.]

<sup>16</sup> [https://www.ibchem.com/IB/ibnotes/full/aab\\_hm/Acid\\_Base\\_History.htm](https://www.ibchem.com/IB/ibnotes/full/aab_hm/Acid_Base_History.htm) [2021.01.27.]

hidroxid-anionokat juttatnak az oldatba.<sup>17</sup> Az Arrhenius-elmélet jellemző hiányosságaként említhető, hogy például az ammónia — és egyéb, hidroxilosportot nem tartalmazó vegyület — bázikussága nem értelmezhető a disszociáció segítségével (mivel ammónium-hidroxid még nyomokban sem képződik), valamint hogy nemvizes közegek esetén sem igazán használható.

Az említett korlátok kiküszöbölésére *Brønsted* (1923) új definíciót vezetett be, melyet *Lowry* később továbbfejlesztett (1928): disszociáció helyett ún. protonátmenettel járó reakciót tételeztek fel, amelyben a sav a protondonor, a bázis pedig a protonakceptor szerepét tölti be. Ennek értelmében négy komponens, azaz két (konjugált) sav-bázis pár protonért való „versengéseként” formulázható a folyamat — az egyik komponens leggyakrabban éppen maga az oldószer. Az elmélet ugyanakkor nem volt képes elszámolni olyan típusú semlegesítési reakciókkal, melyekben hidrogén egyáltalán nem (vagy legalább is nem mobilis atomként) szerepel (pl. az ammónia és a bór-trifluorid gázfázisú reakciójában).

A Brønsted–Lowry-elmélet meghaladásaként *Lewis* egy új sav-bázis elmélettel állt elő (1938): protonátmenet helyett nemkötő elektronpár megosztását tételezte fel a sav és a bázis között (ún. datív kötés útján), amelyben a sav az elektronpár-akceptor, a bázis pedig az elektronpárdonor. Az elmélet segítségével, a fenti példán túl, számos komplexképződési reakciót lehetett sikeresen értelmezni. Fontos megjegyezni ugyanakkor, hogy a Lewis-elmélet nem tudta kiszorítani a Brønsted–Lowry-félet, legfőképpen azért, mert nem képes számot adni a savak, ill. bázisok relatív erősségéről.

A teljesség kedvéért, szinte csak felsorolásszerűen, érdemes még megemlíteni az ún. „oldószerelméletet” (1925), a *Lux*-féle elméletet (1939), illetve *Uszanovics* sav-bázis elméletét (1938). Az első szerint az öndisszociációra képes oldószer (pl. akár a víz) kationos alakja a savnak, ill. az anionos a bázisnak tekinthető; a másodikat kimondottan magas hőmérsékletű sóoldadékokban lejátszódó reakciók (pl.  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$ ) magyarázatára fejlesztették ki, ahol a sav az oxidion- ( $\text{O}^{2-}$ ) akceptor, a bázis pedig az oxidiondonor szerepét tölti be; a harmadik a Lewis-féle elmélet kiterjesztéseként fogható fel, amelybe még a redoxi reakciók tárgyalása is belefér, így tehát a sav akármilyen szpeciesz lehet, ami negatív töltésű részecskét akceptál vagy pozitív töltésűt donál, illetve a bázis pedig ennek pont a fordítottja – az utóbbi elmélet elterjedését éppen a túlzott általánosítása akadályozta.

<sup>17</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Acid%E2%80%93base\\_reaction#Liebig's\\_hydrogen\\_theory\\_of\\_acids](https://en.wikipedia.org/wiki/Acid%E2%80%93base_reaction#Liebig's_hydrogen_theory_of_acids) [2021.01.27.]

## A kémiai kötés értelmezése

A különféle anyagok részei/részecskéi között ható kötőerők mibenléte már az ókor óta foglalkoztatta a tudósokat.<sup>18</sup> *Arisztotelész* is a „szeretet-gyűlölet” ősi ellentétpár elvéből kiindulva sorolta be az anyagokat: az egymást vonzó, egymással vegyülni képesek rokon tulajdonságokkal bírnak, így „*affinitást*” (azaz rokonságot) mutatnak egymás iránt, míg a többiek ezektől „idegenek”. A különféle anyagokat később ún. affinitási táblázatokba rendezték, melyeket a „kiszorítási” reakciók megfigyelései alapján szerkesztettek meg (*Geoffroy*, 1718). A kémiai átalakulásokkal kapcsolatos egyre több tapasztalat viszont éppen arra engedett következtetni, hogy az egymással reagálni képes anyagok inkább különbözőeknek látszanak, sem mint hasonlóknak.<sup>19</sup> Az affinitás fogalma ezért, eredeti jelentését elvesztve, a kémiai egyesülés, illetve a vegyületek állandóságának formális okaként tűnt elő. Ennek értelmében minél nagyobb két anyag affinitása, annál hevesebben reagálnak egymással. Az affinitás „modern” alapokra helyezésével elsőként *Berthelot* próbálkozott (1864), aki — mintegy a folyamat „hajtóerejeként” — a reakcióhő nagyságával hozta azt összefüggésbe. A későbbiekben *van't Hoff* javaslatára a szabadentalpián (pontosabban: a reakció-szabadentalpiaváltozás ellentettjén, azaz a  $-\Delta_r G$ -n) alapuló (és lényegében az IUPAC<sup>20</sup> által is elfogadott) definíció terjedt el.

A 19. század első harmadában az elektrosztatika, ill. az elektrolízis eredményeihez kapcsolódóan fogalmazta meg *Berzelius* az ún. dualisztikus elméletét, amely szerint minden vegyület olyan sónak tekinthető, ami egy savas és egy bázisos oxidot tartalmaz, és az elektromos áram hatására a bomlás során képződött sav a pozitív póluson, míg a bázis a negatívon halmozódik fel. Ennek értelmében pl. a kálium-szulfátot ( $K_2SO_4$ ) a pozitív jellemű kálium-oxid ( $K_2O$ ) és a negatív jellemű kén-trioxid ( $SO_3$ ) vegyületeként formulázta. A dualista felfogás egyik káros utóhatása éppen az volt, hogy mivel a kémiai kötést kizárólag az ellentétes töltések között ható vonzóerőkre vezette vissza, ezért később *Avogadro* azonos atomok által alkotott kétatomos molekuláinak létezését sokáig kétségbe vonták.

A következő fontos állomást az ún. kémiai szerkezettan jelentette, amely pl. a szénatomok egymással való kapcsolódásának lehetőségét már nem zárta ki (vö. előző bekezdéssel!), így a szerves vegyületek szerkezeti képleteinek

<sup>18</sup> BALÁZS – HRONSKY – SAIN 1987. 101.

<sup>19</sup> BOKSAY 1985/1986. 532–536.

<sup>20</sup> *International Union of Pure and Applied Chemistry* (tkp. Az Elméleti és Alkalmazott Kémia Nemzetközi Egyesülete); alapítás éve: 1919.



levezetéséhez nyitva állt az út — ebben *Kekulé*, *Couper* és *Butlerov* munkássága volt meghatározó (1858 körül).

Számos, a kémiai kötés értelmezésére irányuló, történeti szempontból is említést érdemlő törekvésen túl alapvető lökést adtak a további fejlődésnek az atomszerkezettel kapcsolatos rendkívül jelentős eredmények: az elektron felfedezése (*Thomson*, 1896), a *Rutherford*-féle kísérleti atommodell megalkotása (1911), a NaCl kristályszerkezetének meghatározása röntgendiffrakcióval (*Bragg*-ék, 1912), továbbá a *Bohr*- (ill. *Bohr-Sommerfeld*)-féle atommodell levezetése (1913/1916). Ezek talaján állva dolgozta ki *Kossel* (az oktetszabály figyelembe vételével) az ionos kötés (1916), *Lewis*, ill. *Langmuir* pedig a kovalens kötés értelmezését (1916).

Az ionos kötés egyszerű leírása szerint a jelentősen eltérő „elektronvonzó-képességgel” (mai kifejezéssel élve: elektronegativitással) rendelkező két atom (pl. a nátrium és a klór) közül a kisebbik elektronegativitású (Na) átadja vegyértékelektronját a nagyobb elektronegativitásúnak (Cl), így az előbbiből pozitív töltésű kation ( $\text{Na}^+$ ), míg az utóbbiból negatív töltésű anion ( $\text{Cl}^-$ ) képződik: a „hajtóerőt” az ún. elektronoktett elérése, azaz a vegyértékhéjnak 8 elektronnal való telítése szolgáltatja, melynek eredményeképpen a NaCl kristályrácsát éppen az így keletkezett ellentétes töltésű ionok vonzása tartja össze. Szemben a nátrium-kloriddal, a molekulákban (pl.  $\text{Cl}_2$ -ben) az akár azonos atomokat összetartó kovalens kötések úgy teljesítik az oktetszabályt, hogy a kapcsolódó atomok párosítatlan elektronjaiból annyi közös elektronpár képződik, amelyek biztosítják minden atom vegyértékhéjának 4-4 elektronpárral való telítettségét. Habár az oktetszabály korlátaira hamar fény derült (ld. stabil átmenetifém-ionok, ill.  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$  stb. elektronszerkezetét!), a kvantummechanika megjelenéséig a két kötéseméletet egymás mellett — sőt, pl. a kötéspolaritás magyarázatára akár egyszerre mindkettőt — használták.

A kémiai kötés első, egzakt igényű leírása végül is a kvantummechanika keretei között vált lehetségessé, melyhez a kiinduló pontot a *Schrödinger*-egyenlet (1926) szolgáltatta. *Dirac* szemléletes megállapítása szerint: „*the underlying physical laws necessary for the mathematical theory of ... the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble*” (azaz: „az egész kémia matematikai elméletéhez szükséges alaptörvények tehát teljesen ismertek, és csak az a nehézség, hogy e törvények pontos alkalmazása túlságosan bonyolult egyenletekhez vezet ahhoz, hogy azok megoldhatók legyenek”).<sup>21</sup> Elsőként a hidrogénmolekula (mint a legegyszerűbb rendszer) elektronszerkezetét számították ki az ún.

<sup>21</sup> Bővebben a témáról: SIMÕES, A.: Dirac's Claim and the Chemists. *Phys. perspect.* 4. (2002) 253–266.

vegyértékkötés (*valence bond*, VB) közelítés segítségével (*Heitler–London*, 1927) — ekkortól beszélhetünk a kvantumkémia megszületéséről.<sup>22</sup> A VB-módszerrel gyakorlatilag egyidőben alakult ki az ún. molekulapálya (*molecular orbital*, MO) elmélet, mely a VB-módszerrel ellentétben nem a szomszédos atomok között lokalizált kötésekből, hanem a teljes molekulavázon delokalizált elektronokból indult ki. Egyik első példaként a csupán egy elektront tartalmazó (így a Schrödinger-egyenletet analitikusan megoldható) hidrogénmolekula-ionra ( $\text{H}_2^+$ ) végezték el a számításokat, melyek eredményéből világosan kiderült, hogy — szemben a kovalens kötés közös elektronpárjának kialakulását megkövetelő feltétellel — már egy elektron is létesíthet kötést két atom között.<sup>23</sup> A kezdetben „papír és ceruza” alapú számításokat aztán felváltották az 1950-es években megjelenő, majd pár évtized alatt mind a műveleti sebességben, mind a kapacitásban (ill. az algoritmusok optimalálásában) rendkívül hatékonyra fejlesztett számítógépek, aminek következtében egyre nagyobb molekulákra egyre pontosabb eredményekhez lehetett jutni egyre rövidebb gépidőn belül. A kvantumkémia egyes állomásait csak vázlatosan érintő felsorolás szerint az MO-elméletből alakult ki az ún. *Hartree–Fock*- (HF) módszer,<sup>24</sup> melyet kezdetben leginkább különböző szemienpirikus közelítésekkel alkalmaztak, a számítási kapacitás megnövekedésével viszont a későbbiekben az ún. *ab initio* módszerek — ill. poszt-HF, multireferencia (MR) stb. — kerültek előtérbe, habár az igazán sok elektront tartalmazó rendszerek belátható időn belül kivitelezhető, ám kémiaiailag releváns pontosságú számítását leggyakrabban az ún. sűrűségfunkcionál-elmélet (*density functional theory*, DFT) szintjén valósítják meg.<sup>25</sup>

## Paradigm Shifts in the History of Chemistry

During both millennia of knowledge and procedures related to chemistry and its two-and-a-half-century history of the modern chemistry, many tools, experimental methods, conceptual approaches, and scientific theories have reached their current state of development through multiple paradigm shifts. The acceptance of the new paradigm is justified partly by the objective insight of its usefulness and generalizability, and partly, of course, by the –

<sup>22</sup> BALÁZS – HRONSKY – SAIN 1987. 74.

<sup>23</sup> KAPUY – TÖRÖK 1975. 399.

<sup>24</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Ab\\_initio\\_quantum\\_chemistry\\_methods](https://en.wikipedia.org/wiki/Ab_initio_quantum_chemistry_methods) [2021.01.28.]

<sup>25</sup> Egy friss és átfogó *review* a témában: CONSTABLE, E. C. – HOUSECROFT, C. E.: Chemical Bonding: The Journey from Miniature Hooks to Density Functional Theory. *Molecules* 25. (2020):11. 2623.

not merely witty, but often true — statement attributed to Max Planck (“truth never triumphs, only opponents die out”).

In the field of chemical science, for the sake of example, the following concepts, methods and related approaches and theories can be mentioned that have undergone a series of paradigm shifts by the time the current unified scientific position on them has been formed:

- the nature and origin of heat; the caloric theory; the kinetic theory of heat, the relationship between heat and energy, the law of conservation of energy;
- the phenomenon and process of combustion; “phlogiston theory”; Lavoisier's interpretation of combustion; the mechanism of combustion and flames;
- acid-base concepts and related experimental experiences; acid-base theories, and their limitations;
- the origin, property, and formation of the chemical bond; bond theories; the role of quantum mechanics in the interpretation of chemical bonding.

In the lecture we will gain insight into the “great moments” of paradigm shifts in the history of chemistry related to the topics above.

**Keywords:** history of chemistry, concept of heat, combustion theory, acid-base theory, chemical bond

## Irodalom

BALÁZS LÓRÁNT: *A kémia története I-II*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 1996.

BALÁZS LÓRÁNT – HRONSZKY IMRE – SAIN MÁRTON: *Kémia történeti ABC*. Tankönyvkiadó Vállalat, Budapest 1987.

BOKSAY ZOLTÁN: *Általános kémia I-II. (jegyzet)*. ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék, Budapest 1985/1986.

BRUSH, S. G.: *The Kind of Motion We Call Heat – A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century*, Vol. 2. North Holland – Elsevier, Amsterdam 1986.

FÉNYES IMRE: *Termosztatika és termodinamika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1968.

HARMATHA ANDRÁS: *Termodinamika műszakiaknak*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1982.

KAPUY EDE – TÖRÖK FERENC: *Az atomok és molekulák kvantumelmélete.* Akadémiai Kiadó, Budapest 1975.

SIMONYI KÁROLY: *A fizika kultúrtörténete.* Akadémiai Kiadó, Budapest 2011.

SZEMJONOV, N. N.: *A kémiai kinetika és a reakcióképesség néhány problémája.* Akadémiai Kiadó, Budapest 1961.