**II.2.2. Intermolekuláris kölcsönhatások**

Részecskék között mindig van kisebb-nagyobb kölcsönhatás, mely különböző okokra vezethető vissza. Az alábbiakban csak semleges részecskékkel (atomok, molekulák) foglalkozunk, ionokkal nem.

A kölcsönhatás típusa lehet:

a1) dipól-dipól; *dipólusmomentum*mal (ld. oxidációs számnál) bíró molekulák egymásra hatása, mely megfelelő orientáció esetén vonzást jelent, a rendszert stabilizálja. Energia 1-2 kcal/mol.

Távolságfüggés: energia ~1/r3 , szabad forgás esetén 1/r6



a2) dipól – indukált dipól; ha dipólus és semleges részecske van egymás mellett, előbbi a másikban dipólust indukál (kelt), azt *polarizálja*.

b) van der Waals (vdW) −“erők”. Ha egyáltalán nincs dipólus jelen, akkor is − mindig − van kölcsönhatás (pl. nemesgáz-atomok között is).

A **vonzás** alapja a London-féle diszperziós effektus:

Az elektronfelhő pillanatnyi fluktuációi polarizálják a szomszéd atom elektronfelhőjét. Sematikusan:



A London-erők gyengék (energiastabilizáció

1 kcal/mol alatt), de mindig jelen vannak.

*{A polarizálhatóság* fogalma(def.): F elektromos térerő által a molekulában keletkező indukált dipólusmomentum:

*μ*ind = *αF*; az *α* együttható a polarizálhatóság.

(Általánosabban: mind *μ*, mind *F* vektormennyiség, ezért *α* egy mátrix (tenzormennyiség); pl. *x* irányú tér *y* irányban is indukálhat momentumot).}

Kvalitatív szempont: nagyobb molekula, kiterjedtebb, „diffúzabb” elektronfelhő: könnyebben polarizálható.
V.ö. Cl2 és Br2 olvadáspont és forráspont (később).
A részecskék közti távolsággal rohamosan csökken:

 függés ~ 1/r6

http://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/disperse.html#Disperse
*The London dispersion force is the weakest intermolecular force. The London dispersion force is a temporary attractive force that results when the electrons in two adjacent atoms occupy positions that make the atoms form temporary dipoles. This force is sometimes called an induced dipole-induced dipole attraction. London forces are the attractive forces that cause nonpolar substances to condense to liquids and to freeze into solids when the temperature is lowered sufficiently.*

A vonzó erők közelítik a részecskéket, de ennek határt szab a kis távolságoknál fellépő **taszítás**. Oka a Pauli-elv: az elektronfelhők nem hatolhatnak teljesen egymásba, mert akkor azonos pályára jutna több elektron.

Megj.: a vonzás-taszítás leírására gyakran használt empirikus formula a *Lennard-Jones potenciál*:

**V(r) = 4ε [ρ−12 − ρ−6]**  ahol ρ ≡ r/r0

A −(1/r)6 tag (vonzás) a London-diszperzió; az (1/r)12 tag kis r-nél óriásivá nő, ez írja le a fenti Pauli-taszítást. A minimumhelyre (derivált = 0) adódik:

ρmin = 21/6 ≈ 1.12. ε dimenziója energia; a 4-es szorzó azért praktikus, mert így a völgy mélysége ρmin-nál éppen −ε.

2011/19

Egy példa: Ar..Ar van der Waals-kölcsönhatás leírása:



(A 0 szint felett taszítás, alatta vonzás. A cm−1 egység szakmai “szleng”: a ∆E = hν = hc/λ összefüggés szerint a hullámszám (1/λ) arányos az energiával; kb. 350 cm−1 felel meg 1 kcal/mol energiának.)

Megj.: Az egyes kölcsönhatások besorolásában bizonytalanság van. A dipól - indukált dipól kölcsönhatást sok tárgyalás nem tekinti külön. Másrészt: a IUPAC ajánlása (*gold book*) a vdW − erők közé sorolja a dipolus-kölcsönhatásokat is:

<http://goldbook.iupac.org/V06597.html> van der Waals forces

The attractive or repulsive forces between [molecular entities](http://goldbook.iupac.org/M03986.html) (or between groups within the same molecular entity) other than those due to [bond](http://goldbook.iupac.org/B00697.html) formation or to the electrostatic interaction of ions or of ionic groups with one another or with neutral molecules. The term includes: [dipole–dipole](http://goldbook.iupac.org/D01758.html), [dipole-induced dip-ole](http://goldbook.iupac.org/D01759.html) and [London](http://goldbook.iupac.org/L03617.html) (instantaneous induced dipole-induced dipole) forces. The term is sometimes used loosely for the totality of nonspecific attractive or repulsive [intermolecular](http://goldbook.iupac.org/I03098.html) forces. *Source:* [PAC, 1994, *66*, 1077](http://goldbook.iupac.org/src_PAC1994661077.html)

c) H-kötés (híd): X−H**⋅⋅⋅**Y; X és Y nagy elektronegativitású atomok, jellemzően N, O, F. (A hidat kísérletileg jelzi pl. a megnyúlt X−H kötéstávolság és a lecsökkent rezgési frekvencia (IR-spektrum)).

Jellemző távolság az X----Y *pillératomok* között: 2.5 − 3 Å.

Kötési energia 3−6 kcal/mol (10−25 kJ/mol).

Megj.: a hidrogénkötésre csak nehézkesen lehet definíciót adni, íme az egészen új, 2011-ben készült IUPAC-javaslat: *The hydrogen bond is an attractive interaction between a hydrogen atom from a molecule or a molecular fragment X–H in which X is more electronegative than H, and an atom or a group of atoms in the same or a different molecule, in which there is evidence of bond formation.*

Látjuk (a mondat általam kiemelt vége): feltétel a kötés kialakulásának bizonyítása. De mikor beszélhetünk egyértelműen kötésről? ….csak utalhat erre kötéstávolság, stb.

A kötés mibenléte: a H ⋅⋅⋅Y kötést szokás csupán egy nagyon erős elektrosztatikus vonzásnak tekinteni. De (FG): határozott kovalens jellege is kell legyen, melyben az Y atom electronpárja donálódik.

Példák

1. Vízmolekulák között: 2. Karbonsavak dimerizációja:



3. Amino- és OH-csoport vízzel; 4. H-hidak a *peptidek α-hélix*

 konformációjában (*Pauling*!)

 

5. H-hidak tartják össze a *DNS kettősspirált* (*Watson* és *Crick*)

A-T, ill. C-G bázispárok, pl. Citozin-Guanin:

 

**II.2.3. A folyadék-halmazállapot**

Általános jellemzés ..*(középisk.)*

A folyadékok néhány jellemző tulajdonsága

**Sűrűség** a három halmazállapotban (g/cm3)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Solid |  | Liquid | Gas |
| Ar | 1.65  |  | 1.40  | 0.001784 |
| N2 | 1.026  |  | 0.8081  | 0.001251 |
| O2 | 1.426 |  | 1.149  | 0.001429 |

Jég/víz: t/oC 0 4 20 60

 0.9150/0.9999 1.0000 0.998 0.983

**A felületi feszültség**

Minden folyadék általános tulajdonsága: a molekulák közti kohézió (vonzó kölcsönhatás) miatt a felület minimumra törekszik. Adott térfogat mellett legkisebb felülete a gömbnek van ⇒ lehetőleg gömbfelület alakul ki.

pl: üvegcső végének leömlesztése, Hg-csepp,..



http://en.wikipedia.org/wiki/Surface\_tension;[apwww.stmarys.ca/~smitchel/for201labs/blood\_angle/introduction.html](http://apwww.stmarys.ca/~smitchel/for201labs/blood_angle/introduction.html)

*…Surface tension is caused by the attraction between the* [*molecules*](http://en.wikipedia.org/wiki/Molecule) *of the liquid by various* [*intermolecular forces*](http://en.wikipedia.org/wiki/Intermolecular_force)*. In the bulk of the liquid each molecule is pulled equally in all directions by neighboring liquid molecules, resulting in a net force of zero. At the surface of the liquid, the molecules are pulled inwards by other molecules deeper inside the liquid*

Kvantitatív definíció: felületi feszültség az a munka, mely a felület egységnyi növeléséhez kell. Képletben:

*w = γ ΔA* *w* a munka, *A* a felület

a ***γ*** tényező a  **felületi feszültség**; dim: N m m−2 = N m−1

Néhány adat (dyn/cm; 20 oC) [*dyn* a régi, "cgs" rendszerben az erő egysége: 1 g tömegnek 1 cms−2 gyorsulást ad..Számoljuk át N-ra!]

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| víz | etanol | glicerin | Hg | n-Heptane | n-Decane |
| 73 | 22 | 64 | 465 | 20.1 | 23.8 |

Gázbuborékok kialakulása folyadékban a felületi feszültség alapján vizsgálható.

A modell: egy buborék növekedése a folyadék belsejében.

A felületváltozás

ΔA = 4π[(r+δr)2 - r2];

ha δr tart zérushoz, négyzete kiesik, így: ΔA = 8πrδr;

A munka:

w = γ ΔA = γ8πrδr …. (1)

Más szemléletben: a gömbfelületre kívülről pγ nyomás hat a felületi feszültség miatt, amely a buborékot megszüntetni igyekszik; ebből F erőt számolunk (p = F/A), mely ellen δr úton kell munkát végezni:

F = 4π r2 pγ; w = Fδr = 4π r2pγ (2)

(1) és (2)-ből: γ8πrδr = 4πr2pγδr.

pγ -t kifejezve, a végeredmény a BUBORÉKNYOMÁSra:

pγ  = 2γ/r *Laplace-egyenlet*

Megj.: egyensúlyban a buborék belsejében a gáz (levegő) nyomása egyenlő kell legyen a külső nyomás plusz a buboréknyomás összegével: pb = pk + pγ

*Kapilláriseffektus*: a buboréknyomás alapján vezethető le.

Milyen magasra emelkedik a víz egy kapillárisban? Levezetés a fenti pγ -ra épül:

hρg = 2γ /r

Megj.: *Eötvös* Loránd foglalkozott γ hőmérsékletfüggésével. (Elv: a kritikus hőmérsékleten −ld. később − eltűnik a folyadék-gáz határfelület, γ tehát 0, attól való − lefelé − távolsággal γ nő.) γV2/3 = k(Tc - T); Tc a kritikus hőmérséklet.

2011/20

**Mechanikai tulajdonságok**

**Kompresszibilitás**: egységnyi nyomásnövekedésre a térfogat milyen arányban csökken:

*ΔV/V = κ Δp; ΔV* a csökkenés: *V-V'*

Pl. 1 atm nyomásnövekedésre a víz térfogata 46.4 ppm-mel csökken. (Reciprok: *bulk modulus;* összenyomhatósági (rugalmassági) modulus.)

Néhány adat, κ, atm-1 10-6

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| CS2 | etanol | glicerin | Hg | víz |
| 94 | 111 | 21 | 3.8 | 46.4 |

**Viszkozitás**

Folyadék deformációjához rétegek kell elmozduljanak egymáson. Minél *viszkózusabb* a folyadék (vö. víz, ill. méz), annál nagyobb ellenállást tanúsít ezzel szemben (molekuláris alapja az intermolekuláris kölcsönhatások).

Modell: folyadék két síklap között; alsó rögzített, felsőt az *A* felületen ható *F* erővel mozgatjuk: a folyadék deformációját a nyomás dimenziójú, *τ=F/A* nyíró „feszültség” határozza meg.



Newton alapján (már ő foglalkozott a kérdéssel!) τ hatását kétféleképp fogalmazhatjuk meg: *τ*-val arányos az *x* irányú sebesség változása a folyadékrétegben y mentén: *dvx/dy = (1/η)τ*; másrészt az ábra szerinti *γ* szög méri a deformációt, s a deformáció sebességére *dγ/dt = (1/η)τ*. (Látjuk: *dvx/dy = dγ/dt)*. A szokásosabb forma:

*F/A = τ= η dγ/dt = η dvx/dy.*

Ezekben az *η* együttható a (dinamikai) **viszkozitás.**

Egy másik helyzet: átfolyás csövön



F = *dV/dt* a sebesség (időegység alatt átfolyt térfogat)

*F =* *(P1 - P2)/R*; a viszkozitás az *R* ellenállást befolyásolja:

R = 8ηL/(πr4), ahol η az anyag *viszkozitása*

Fentiekből *η* egysége: N s m-2, vagyis Pa s. (cgs-egysége ma is elterjedt: Poise. 1 Pa s = 10 Poise. )

Adatok:, Poise-ban (vízre η ≅ 1 cP –*centipoise*)

Alcohol(ethyl) 0.012;Glycerine 14.9; Mercury 0.016

Oil (light) 1.1; Oil (heavy) 6.6; Water 0.01; Air 0.00018

{Megj.: a közismert folyadékok mellett, egy kémiailag új típus: IONOS FOLYADÉKOK (alacsony olvadáspontú sók). Két példa:

}