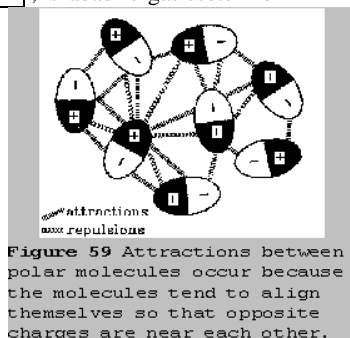


II.2.2. Intermolekuláris kölcsönhatások

A molekulák közti kölcsönhatásnak 3 formája van.

a) dipól-dipól: dipólusmomentummal (ld. oxidációs számmál) bíró molekulák kölcsönhatása.

energia $\sim 1/r^3$, szabad forgás esetén $1/r^6$



b) London-féle diszperziós : gyenge, de **mindig jelen van**, az elektronfelhő pillanatnyi fluktuációi polarizálják a szomszéd atomot. Sematikusan:

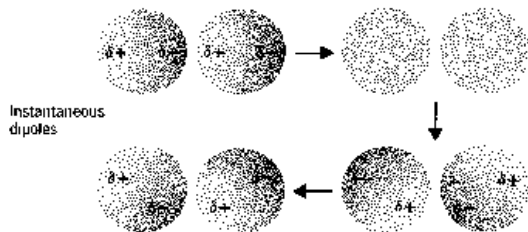


Figure 61 Instantaneous or "frozen" views of the electron density in two neighbouring atoms.

Polarizálhatóság (def.): F elektromos térerő által a molekulában keletkező indukált dipólusmomentum:

$\mu_{\text{ind}} = \alpha F$; az α együttható a polarizálhatóság.

(Általánosabban: mind μ , mind F vektormennyiség, ilyenkor α egy mátrix (tenzormennyiség); pl. x irányú tér y irányban is indukál momentumot).

Kvalitatív szempont: nagyobb molekula, kiterjedt elektronfelhő: könnyebben polarizálható.

V.ö. Cl_2 és Br_2 olv.pont és forráspont (később).

A részecskék közti távolsággal rohamosan csökken:

$$\text{függés} \sim 1/r^6$$

<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.

Megj.: számításokban gyakran használt empirikus forma a kölcsönhatási energia leírására a

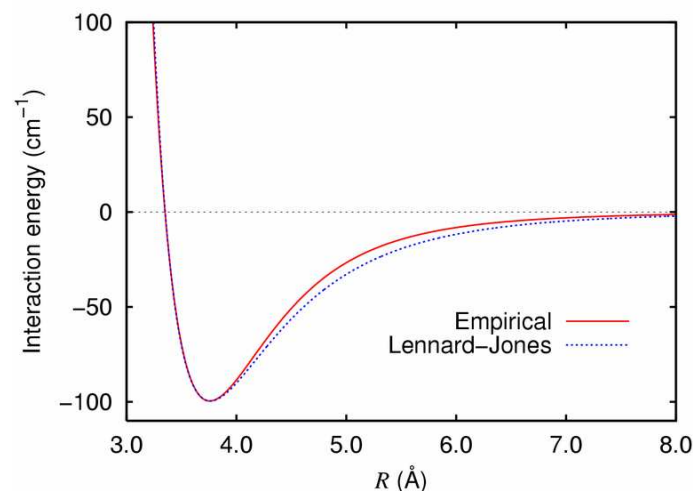
Lennard-Jones potenciál:

$$V(r) = 4\epsilon [\rho^{-12} - \rho^{-6}] \quad \text{ahol } \rho \equiv r/r_0$$

Az $(1/r)^6$ tag (vonzás) a London-diszperzió; az $(1/r)^{12}$ tag kis r -nél óriási taszítást jelent: a két atom elektronfelhője nem tud egymásba hatolni (ez a Pauli-elvvel értelmezhető).

A minimumhelyre (derivált = 0) adódik: $\rho_{\text{min}} = 2^{1/6} \approx 1.12$
 ϵ dimenziója energia; a 4-es szorzó azért praktikus, mert így éppen ϵ a völgy mélysége ρ_{min} -nál.

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



(A 0 szint felett taszítás, alatta vonzás.)

c) H-kötés (híd): $X-H \cdots Y$; X és Y nagy elektronegativitású atomok, jellemzően N, O, F.

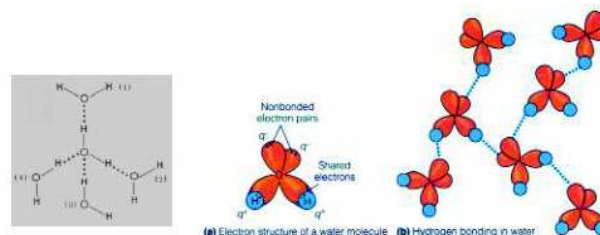
A kötés mibenléte: a $H \cdots Y$ kötetst szokás egyszerűen egy nagyon erős elektrosztatikus vonzásnak tekinteni.

De (FG): nyilvánvaló, hogy határozott kovalens jellege kell legyen, melyben az Y atom elektronpárja donálódik.

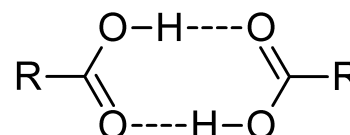
Jellemző távolság pillératomok között: 2.5 - 3 Å.

Kötési energia 3-6 kcal/mol (10-25 kJ/mol);

Példák: vízmolekulák között:

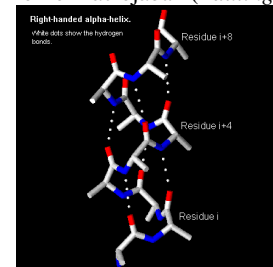
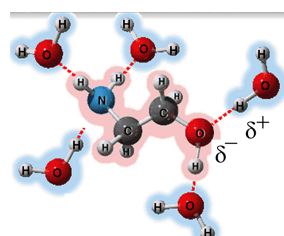


Karbonsavak dimerizációja:



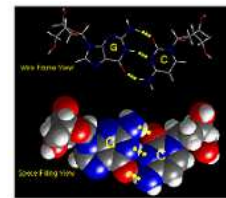
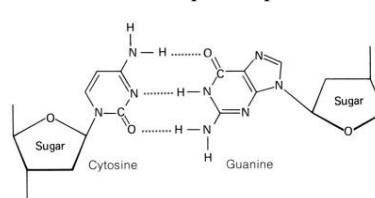
Amino- és OH-csoport vízzel;

H-hidak a peptidek α -hélix konformációjában (Pauling!)



H-hidak tartják össze a DNS kettőspirált (Watson és Crick)

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



II.2.3. A folyadék-halmazállapot

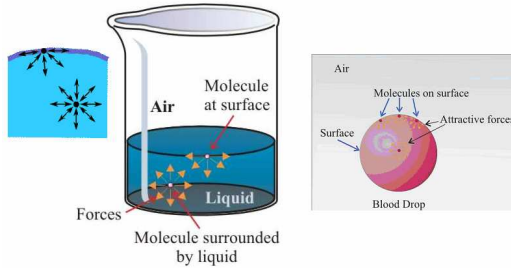
Általános jellemzés ..(középsík.)

Sűrűség a három halmazállapotban (g/cm³)

	Solid	Liquid	Gas		
Ar	1.65	1.40	0.001784		
N ₂	1.026	0.8081	0.001251		
O ₂	1.426	1.149	0.001429		
Jég/víz:	t/°C	0	4	20	60
		0.9150/0.9999	1.0000	0.998	0.983

A felületi feszültség

Egy 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 leömlésétése, Hg-csepp,..



http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension;

http://apwww.stmarys.ca/~smitchel/for201labs/blood_angle/introduction.html

...Surface tension is caused by the attraction between the molecules of the liquid by various intermolecular forces. 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: az a munka, mely a felület egységnyi növeléséhez kell

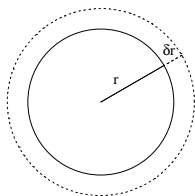
$$w = \gamma \Delta A$$

w a munka, A a felület

a γ tényező a Felületi feszültség; dim: $\text{Nmm}^{-2} = \text{N m}^{-1}$

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

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



Megértéséhez modell: vizsgáljuk egy buborék növekedését folyadék belsejében:

$\Delta A = 4\pi[(r+\delta r)^2 - r^2]$; ha δr tart zárushoz, négyzete kiesik, így: $\Delta A = 8\pi r \delta r$; $w = \gamma \Delta A = \gamma 8\pi r \delta r$... (1)

Más szemléletben: a gömbfelületre p_γ 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:

$$F = 4\pi r^2 p_\gamma; w = F\delta r = 4\pi r^2 p_\gamma \delta r$$

$$(1) \text{ és } (2)\text{-ből: } \gamma 8\pi r \delta r = 4\pi r^2 p_\gamma \delta r$$

p_γ -t kifejezve, a végeredmény a BUBORÉKNYOMÁSSra:

$$p_\gamma = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Laplace-egyenlet}$$

Kapilláris effektus: Milyen magasra emelkedik a víz egy kapillárisban? Levezetés a fenti p_γ -ra épül:

$$h\rho g = \frac{2\gamma}{r}$$

Megj.: Eötvös Loránd foglalkozott γ hőmérsékletfüggésével.

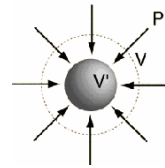
(Elv: a kritikus hőmérsékleten –ld. később – eltűnik a folyadék-gáz határfelület, γ tehát 0, attól való – lefelé – távolsággal γ nő.) $\gamma V^{2/3} = k(T_c - T)$; T_c a kritikus hőmérséklet.

Mechanikai tulajdonságok

2010/20

Kompresszibilitás: egységnyi nyomásnövekedésre a térfogat milyen arányban csökken:

$$\frac{\Delta V}{V} = \kappa \Delta p; \Delta V \text{ a csökkenés: } V - V'$$



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

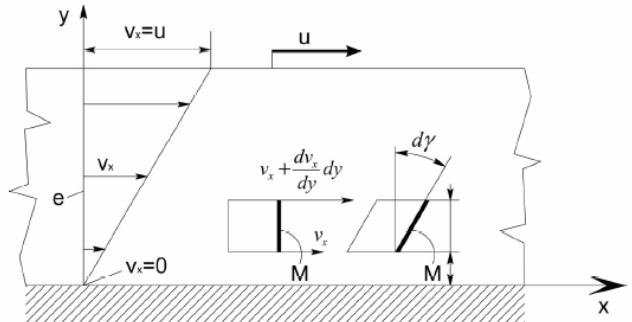
Néhány adat, κ , atm⁻¹ 10⁻⁶

CS ₂	etanol	glicerín	Hg	víz
94	111	21	3.8	46.4

Viszkózitás

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, $\tau = F/A$ nyíró „feszültség” határozza meg.

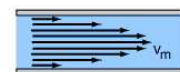
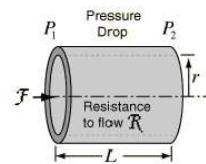


Newton alapján (már ő foglalkozott a kérdéssel!) τ hatását kétféleképp fogalmazhatjuk meg: τ -val arányos az x irányú sebesség változása a folyadékrétegben y mentén: $dv_x/dy = (1/\eta)\tau$, másrészt az ábra szerinti γ szög méri a deformációt, s a deformáció sebességére $d\gamma/dt = (1/\eta)\tau$.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

$$F/A = \tau = \eta d\gamma/dt = \eta dv_x/dy.$$

Ezekben az η együttható a (dinamikai) viszkózitás.

Egy másik helyzet: átfolyás csövön



A folyadékrétegek egymáson elcsúsznak, sebesség az átméno mentén változik.

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

$F = (P_1 - P_2)/R$; a viszkózitás az R ellenállást befolyásolja:

$$R = \frac{8\eta L}{\pi r^4}, \text{ ahol } \eta \text{ az anyag viszkózitása}$$

Fentiekből η egysége: Nsm^{-2} , vagyis Pa s. (cgs-egysége ma is elterjedt: Poise. 1 Pa s = 10 Poise.)

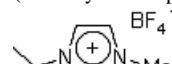
Adatok: Poise-ban (vízre $\eta \approx 1$ cP –centipoise)

Alcohol(ethyl) 0.012; Glycerine 14.9; Mercury 0.016

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

Érdekesként, egy új terület: IONOS FOLYADÉKOK

(alacsony olvadáspontú sók). Két példa:



[emim][BF₄]



[bp y][Cl]

others: [emim][PF₆], [emim][NO₃]
[emim][ClO₄], [emim][CF₃SO₃]