

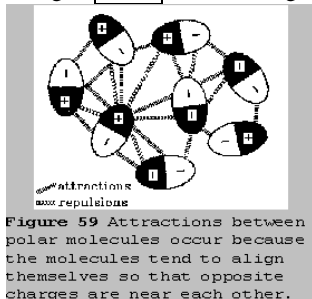
## II.2.2. Intermolekuláris kölcsönhatások

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**: *dipólusmomentummal* (ld. oxidációs számmal) bíró molekulák egymásra hatása, mely megfelelő orientáció esetén vonzást jelent, a rendszert stabilizálja. Energia 1-2 kcal/mol.

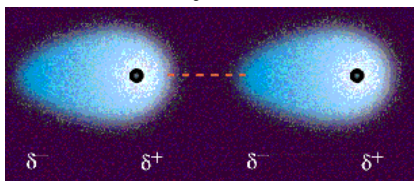
Távolságfüggés: energia  $\sim 1/r^3$ , szabad forgás esetén  $1/r^6$



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*:

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

(Általánosabban: mind  $\mu$ , mind  $F$  vektormennyiség, ezért  $\alpha$  egy mátrix (tenzormennyiség); pl.  $x$  irányú tér  $y$  irányban is indukálhat momentumot). }

Kvalitatív szempont: nagyobb molekula, kiterjedtebb, „diffúzabb” elektronfelhő: könnyebben polarizálható.

V.ö.  $Cl_2$  és  $Br_2$  olvadáspont 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.

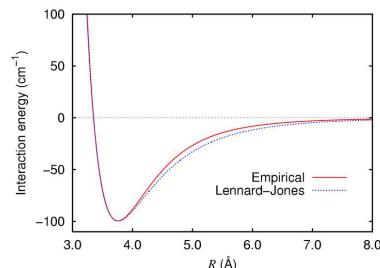
A vonzó erők közelítik a részecskéket, de ennek határt szab a kis távolságoknál fellépő **taszítás**. Oka a Pauli-elv: az elektronfelhők nem hatolhatnak teljesen egymásba, mert akkor azonos pályára jutna több elektron.

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

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

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:  $\rho_{min} = 2^{1/6} \approx 1.12$ .  $\epsilon$  dimenziója energia; a 4-es szorzó azért praktikus, mert így a völgy mélysége  $\rho_{min}$ -nál éppen  $-\epsilon$ .

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



(A 0 szint felett taszítás, alatta vonzás. A  $cm^{-1}$  egység szakmai "szleng": a  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$  összefüggés szerint a hullámszám  $(1/\lambda)$  arányos az energiával; kb.  $350\text{ cm}^{-1}$  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 (or between groups within the same molecular entity) other than those due to bond formation or to the electrostatic interaction of ions or of ionic groups with one another or with neutral molecules. The term includes: **dipole-dipole**, **dipole-induced dipole** and **London** (instantaneous induced dipole-induced dipole) forces. The term is sometimes used loosely for the totality of nonspecific attractive or repulsive intermolecular forces. Source: PAC, 1994, 66, 1077

c) **H-kötés (híd)**:  $X-H \cdots Y$ ; 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  $X \cdots Y$  *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.*

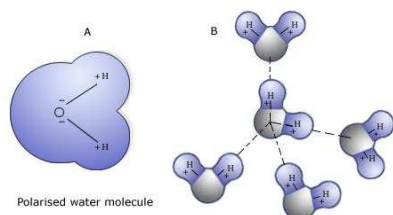
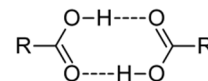
Látjuk: feltétel a kötés kialakulásának bizonyítása. De mikor beszélhetünk egyértelműen kötésről? ...csak utalhat erre kötéstávolság, stb.

A kötés mibenléte: a  $H \cdots Y$  kötetést szokás csupán egy nagyon erős elektrosztatikus vonzásnak tekinteni. De: határozott kovalens jellege is kell legyen, melyben az Y atom elektronpárja donálódik.

**Példák**

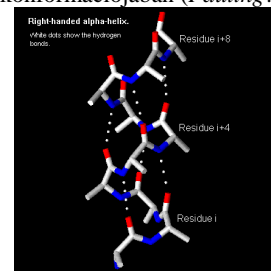
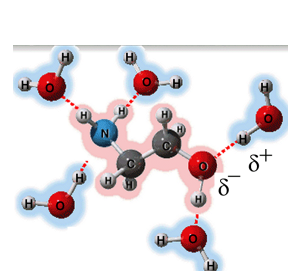
1. Vízmolekulák között:

2. Karbonsavak dimerizációja:



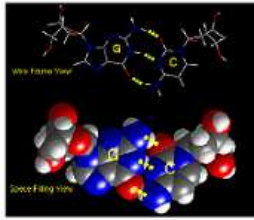
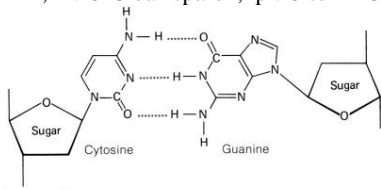
(A) Polarised covalent bonds link the hydrogen and oxygen atoms in a water molecule. (B) Hydrogen bonds between adjacent water molecules. Hydrogen bonds are represented in diagrams by dashed or dotted lines, and covalent bonds by solid lines.

3. Amino- és OH-csoport vízzel; 4. H-hidak a *peptidek  $\alpha$ -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 ..(középsík.)

A folyadékok néhány jellemző tulajdonsága

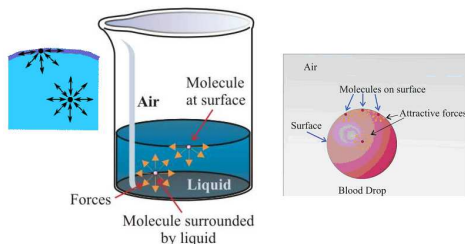
**Sűrűség** a három halmazállapotban (g/cm<sup>3</sup>)

	Solid	Liquid	Gas
Ar	1.65	1.40	0.001784
N <sub>2</sub>	1.026	0.8081	0.001251
O <sub>2</sub>	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

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](http://en.wikipedia.org/wiki/Surface_tension); [apwww.stmarys.ca/~smitchel/for201labs/blood\\_angle/introduction.html](http://www.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 definíció:** felületi feszültség az a munka, mely a felület egységnyi növeléséhez kell. Képletben:

$$w = \gamma \Delta A \quad w \text{ a munka, } A \text{ a felület}$$

a  $\gamma$  tényező a **felületi feszültség**; dim: N m<sup>-2</sup> = N m<sup>-1</sup>

**Néhány adat** (dyn/cm; 20 °C) [dyn a régi, „cgs” rendszerben az erő egysége: 1 g tömegnek 1 cms<sup>-2</sup> gyorsulást ad..Számoljuk át N-ra!]

víz	etanol	glicerín	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

$$\Delta A = 4\pi[(r+\delta r)^2 - r^2];$$

ha  $\delta r$  tart zérushoz, négyzete kiesik, így:  $\Delta A = 8\pi r \delta r$ ;

A munka:

$$w = \gamma \Delta A = \gamma 8\pi r \delta r \dots (1)$$

Más szemléletben: a

gömbfelületre kívülről  $p_\gamma$

nyomás hat a felületi feszültség miatt, amely a buborékot megszüntetni igyekszik; ebből F erőt számolunk ( $p = F/A$ ), mely ellen  $\delta r$  úton kell munkát végezni:

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

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

$p_\gamma$ -t kifejezve, a végeredmény a **BUBORÉKNYOMÁS**Sra:

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

Megj.: egyensúlyban a buborék belsejében a gáz (levégő) nyomása egyenlő kell legyen a külső nyomás plusz a buboréknyomás összegével:  $p_b = p_k + p_\gamma$

**Kapilláriseffektus:** a buboréknyomás alapján vezethető le.

Milyen magasra emelkedik a víz egy kapillárisban?

Levezetés a fenti  $p_\gamma$ -ra épül:

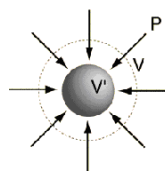
$$h_{pg} = 2\gamma/r$$

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

## Mechanikai tulajdonságok

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

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



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

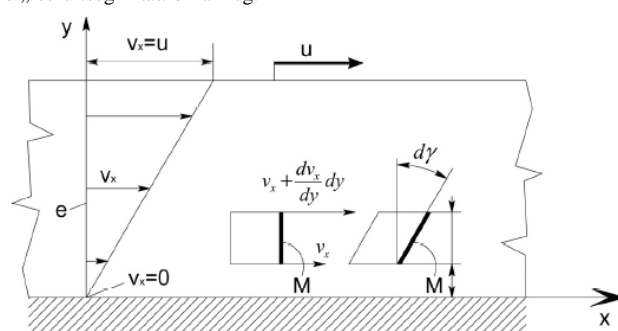
Néhány adat,  $\kappa$ , atm<sup>-1</sup> 10<sup>-6</sup>

CS <sub>2</sub>	etanol	glicerín	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,  $\tau = F/A$  nyíró „feszültség” határozza meg.

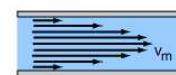
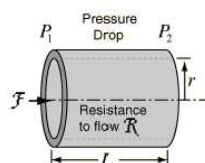


Newton alapján (már ő foglalkozott a kérdéssel!)  $\tau$  hatását kétféleképp fogalmazhatjuk meg:  $\tau$ -val arányos az x irányú sebesség változása a folyadék rétegben y mentén:  $dv_x/dy = (1/\eta)\tau$ , másrészt az ábra szerinti  $\gamma$  szög méri a deformációt, s a deformáció sebességére  $d\gamma/dt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

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

Ezekben az  $\eta$  együttható a (dinamikai) **viszkozitás**.

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 viszkozitás az R ellenállást befolyásolja:

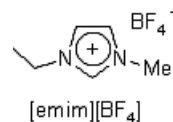
$$R = 8\eta L/(\pi r^4), \text{ ahol } \eta \text{ az anyag viszkozitása}$$

Fentiekből  $\eta$  egysége: N s m<sup>-2</sup>, vagyis Pa s. (cgs-egysége ma is elterjedt: Poise. 1 Pa s = 10 Poise.)

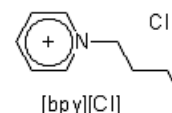
Adatok: Poise-ban (vízre  $\eta \approx 1$  cP –centipoise)

Alcohol(ethyl) 0.012; Glycerine 14.9; Mercury 0.016  
Oil (light) 1.1; Oil (heavy) 6.6; Water 0.01; Air 0.00018

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



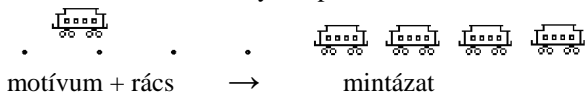
e: ethyl  
m: methyl  
im: imidazolium



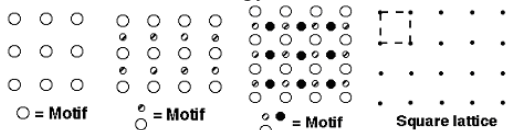
others: [emim][PF<sub>6</sub>], [emim][NO<sub>3</sub>]  
[emim][ClO<sub>4</sub>], [emim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]

## II.2.4. A kristályos szerkezet

Szemléletesen, a kristály felépülése. 1 dimenzióban:



2 dimenzióban: 3 mintázat, ugyanazon Bravais-rács:



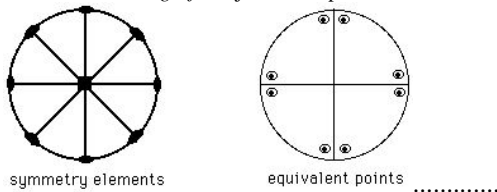
Tehát, a kristály alaptulajdonsága: periodicitás, szimmetria. A *Bravais-rács* (v. térrács) fejezi ki a *transzlációs* szimmetriát; a térrács tetszőleges pontját egy rácsvektor adja meg:  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$ . (Az atomok nem feltétlenül ülnek e rácspontokon, de: ha egy tetszőleges atomot  $\mathbf{R}$ -rel elmozdítunk, a kristály egy ekvivalens atomjához jutunk.)

A transzláció mellett a kristálynak lehet egyéb szimmetriája: *forgatás*, *tükrözés* és ezek kombinációja. Konkrétan: a kristály elemi egysége (primitív elemi cella, l. alább) bizonyos szimmetriaműveletek hatására önmagában marad. Ezek ún.

**pontcsoportot** alkotnak. (Izolált *molekuláknak* csak ilyen, pontcsoport-szimmetriája van. Miért pontcsoport? Van legalább egy olyan pont, melyet a szimmetria-művelet önmagában hagy.)

$C_n$  - forgatás tengely körül  $360^\circ/n$ -nel (gír);  $\sigma$  -tükrösík;  
 $S_n$  - forgatás és tükrözés a  $C_n$ -re merőleges síkra;  
 $S_2$  azonos az inverzióval (szimm. centrum).

A szimmetriaelemek *sztereografikus* jelölése... pl:



Kristályokban 32-féle pontcsoport lehetséges  $\Rightarrow$  **32 osztály**

**Tércsoport:** A pontcsoport-szimmetriát kombinálva a transzlációval (Bravais-rács, fent)  $\Rightarrow$  **230 tércsoport**.

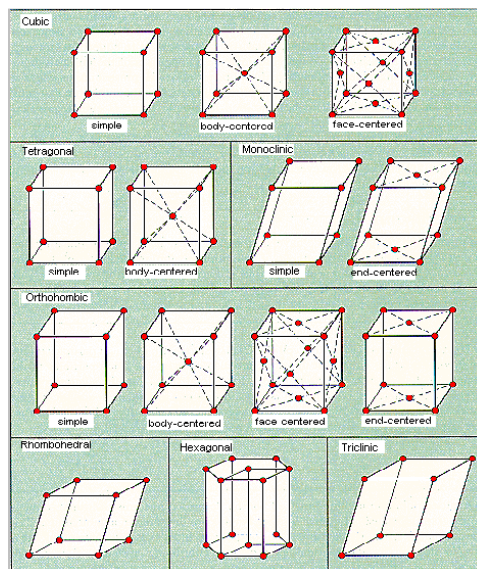
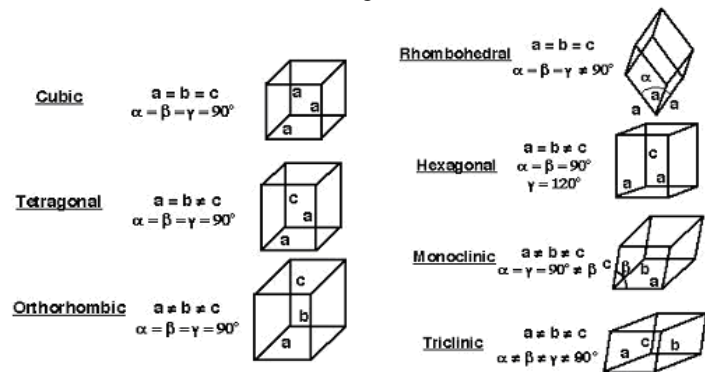
Az *elemi cella*: olyan térfogategység a kristályon belül, melyből transzlációkkal a teljes kristály felépíthető.

A „*primitív* elemi cella” eltolásakor *átfedések* nem keletkeznek. Ilyen primitív cella lehet a Bravais-cella, a benne levő atomokkal („bázis”). Ezen azonban még általában nem látszik a kristály teljes szimmetriája. Ezért előnyösebb a *konvencionális* elemi cella használata. Ennek kijelöléséhez több Bravais-cella lehet szükséges, viszont ez az elemi cella mutatja a teljes szimmetriát. Ha a konvencionális elemi cellából építjük fel a kristályt, az eltolások során *átfedő* térfogatok is keletkeznek. Irodalom: <http://solidstate.physics.sunysb.edu/book/prob/node3.html>

**Rendszerezés: rácsok típusa szerint (Bravais, 19. sz.)**

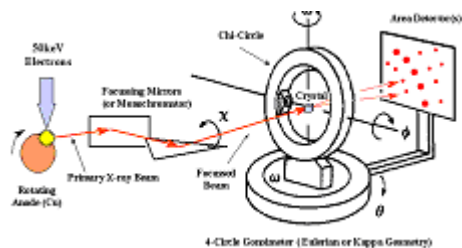
7-féle egyszerű „Bravais”-cella (ezek a Bravais-rács transzlációs szimmetriáját jellemzik)  $\Rightarrow$

**7 kristályrendszer:** köbös (szabályos), tetragonális, (orto)rombos, romboéderez, hexagonális, monoklín, triklín.



A kristály-szerkezet meghatározása:

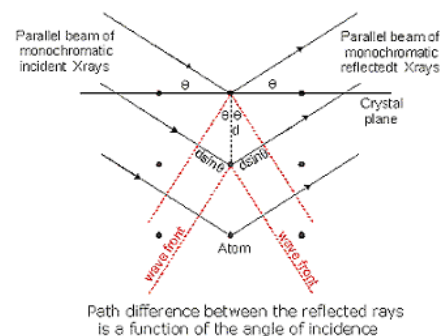
**Röntgen-diffrakcióméter (X-ray diffr.)**



A kiértékelés alapja a **Bragg-törvény**

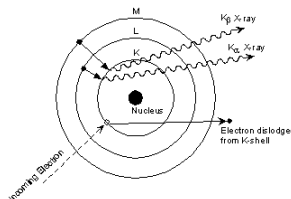
Interferencia lép fel a sugárkomponensek között.  $\theta$  (*théta*) irányban erősítés van, ha:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$



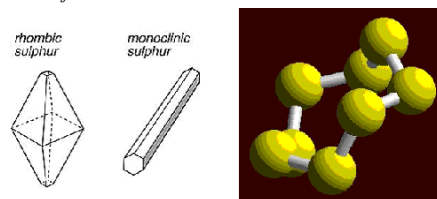
Megj.:

A **röntgensugár előállítása**: elektromos térben felgyorsított nagy energiájú elektronokat fémlemezbe ütköztetünk: egy **belső** pályáról gerjesztődik egy elektron, ennek a helyére valamelyik magasabb pályáról kerül egy elektron; az energiacsökkenést Röntgen fotonként sugározza ki az atom.



**Polimorfia:** u.azon kémiai anyag, különböző kr. szerkezet

Elemek esetében: **allotróp** módosulatok *polymorphism is the ability of a solid material to exist in more than one form or crystal structure. Diamond, graphite and the Buckyball are examples of polymorphs of carbon.  $\alpha$ -ferrite, austenite, and  $\delta$ -ferrite are polymorphs of iron. When found in elemental solids the condition is also called allotropy*



Rombos és monoklín kén; (molekuláris  $S_8$  gyűrűkből)

Érdekesség az ASPIRIN másik kristályszerkezete: The Predictably Elusive Form II of Aspirin; *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (48), 16802 -16803, 2005.

További finomítás a rács pontcsoport-szimmetriája alapján.

A lehetséges rács típusok ekkor:

[www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html](http://www.seas.upenn.edu/~chem101/sschem/solidstatechem.html)

7 „egyszerű” + 7 „centrál” = 14 Bravais-cella