

## 13 INTERMOLEKULARE KRÄFTE

In diesem Kapitel geht es um die Kräfte zwischen Molekülen. Es geht nicht um die Faktoren, die zur Bildung einer Bindung und damit eines Moleküls führen. Wie es zur kovalenten oder metallischen Bindung kommt, wird in der Quantenmechanik besprochen.

Kommen sich Moleküle nahe, dann beeinflussen sie sich gegenseitig. Zwischen ihnen wirken Kräfte. Über längere Distanzen wirken oft anziehende Kräfte. Gäbe es diese Anziehung nicht, würde sich keine Flüssigkeit und kein Festkörper bilden. Kommen sich die Moleküle auf wenige Å nahe, beginnen die Elektronenwolken zu überlappen. Das führt zu einer Abstoßung. Diese Abstoßung verhindert, dass Festkörper oder Flüssigkeiten zu einem Punkt kollabieren.

Die zwischen Molekülen wirkenden Kräfte sind konservative Kräfte. Konservative Kräfte sind solche, bei denen sich Kraft und potentielle Energie leicht ineinander umrechnen lassen. Angenommen wir haben zwei Moleküle, die sich von unendlich großem Abstand einander annähern. „Unendlich groß“ bedeutet in diesem Zusammenhang, daß der Abstand am Anfang so groß ist, daß praktisch keine Kraft wirkt. Zwischen den Molekülen wirke eine Kraft  $F(r)$ . Anziehende Kräfte sind negativ, abstoßende Kräfte positiv. Handelt es sich um eine konservative Kraft, dann ist die potentielle Energie der beiden Moleküle

$$E_p = - \int_{\infty}^r F(r') dr'$$

Oft nennt man die potentielle Energie auch kurz „Potential“ - nicht zu verwechseln mit dem elektrischen Potential. Man kann auch die Kraft aus der Abstandsabhängigkeit der Energie berechnen gemäß

$$F(r) = - \frac{dE_p}{dr}$$

Ein Beispiel für eine nicht-konservative Kraft ist die Reibung.

### 13.1 Die Coulomb-Kraft

Die Ursache für alle Kräfte zwischen Molekülen ist die Coulomb<sup>1</sup>-Kraft. Zwischen zwei elektrischen Ladungen  $Q_1$  und  $Q_2$ , die einen Abstand  $r$  haben, wirkt entlang der Verbindungslinie eine Kraft

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

$\epsilon_0$ : Vakuum-Dielektrizitätskonstante  $8.854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1} = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$

$\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante.  $\epsilon=1$  in Vakuum

In der folgenden Tabelle sind die Dielektrizitätskonstanten einiger Flüssigkeiten bei 20°C angegeben.

Flüssigkeit		$\epsilon$
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Cyclohexan	2,02
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	n-Hexan	1,89

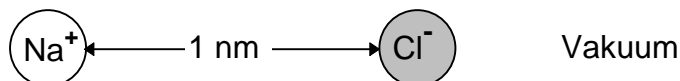
<sup>1</sup> Charles Augustin de Coulomb, 1736-1806.

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzol	2,28
CH <sub>3</sub> OH	Methanol	33,62
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol (25°C)	24,3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	1-Butanol	17,8
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform	4,81
H <sub>2</sub> O	Wasser	80,37
CH <sub>3</sub> NO	Formamide	109

Aus der Coulomb-Kraft erhält man die potentielle Energie, die notwendig ist, die beiden Ladungen von unendlichem Abstand bis zum Abstand  $r$  zusammenzubringen:

$$E_p = - \int_{\infty}^r F \cdot dr' = - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \int_{\infty}^r \frac{1}{r'^2} \cdot dr' = - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \left[ -\frac{1}{r'} \right]_{\infty}^r = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}$$

Beispiel:



$$Q_1 = +1e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ As}, \quad Q_2 = -1e = -1.602 \times 10^{-19} \text{ As}, \quad r = 10^{-9} \text{ m}$$

$$F = - \frac{1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ A}^2 \text{ s}^2 \text{ Jm}}{4\pi \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^{-18} \text{ C}^2 \text{ m}^2} = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ N} = 0.23 \text{ nN}$$

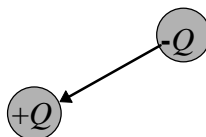
Für die Coulomb-Kraft gilt das **Superpositionsprinzip**: Elektrostatische Kräfte und Energien kann man addieren.

## 13.2 Kraft zwischen einem Monopol und einem Dipol

### 13.2.1 Das elektrische Dipolmoment

Viele Moleküle besitzen ein statisches **Dipolmoment** (engl. *dipole moment*). Für zwei entgegengesetzte Ladungen ist das Dipolmoment definiert als

$$\vec{\mu} = Q \cdot \vec{r}$$



Das Dipolmoment wächst mit dem Abstand der beiden Ladungen und mit der Ladungsstärke. Es hat eine Richtung, nämlich die entlang der Verbindungslinie. Definitionsgemäß zeigt der Vektor vom negativen zum positiven Pol. In SI Einheiten ist die Einheit Cm. Oft wird das Dipolmoment in Debye angegeben. Es gilt:  $1 \text{ D} = 3,338 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ . Ein Dipol, der aus den Ladungen  $+e$  und  $-e$  besteht, hat also bei  $1 \text{ \AA}$  Abstand ein Dipolmoment von

$$\mu = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1,602 \times 10^{-29} \text{ Cm} = 4,80 \text{ D}$$

Allgemein lautet die Definition des Dipolmoments

$$\vec{\mu} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r} \cdot dV$$

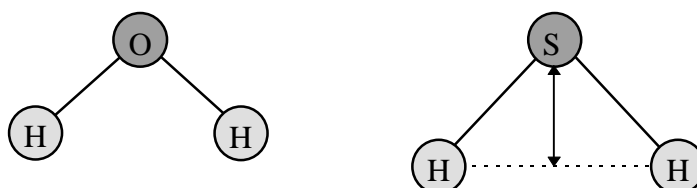
$\rho$  ist hier die Ladungsdichte. Kennt man die Positionen der Atomkerne, kann man das Integral durch eine Summe über alle Atome  $i$  eines Moleküls ersetzen:

$$\vec{\mu} = \sum Q_i \vec{r}_i$$

Die Dipolmomente einiger Moleküle sind in der folgenden Tabelle bei 293 K angegeben.

Gas	$\mu / \text{Cm}$	Gas	$\mu / \text{Cm}$
Ne	0	HCl	$3,61 \times 10^{-30}$
CH <sub>4</sub>	0	HBr	2,60
CO <sub>2</sub>	0	HI	1,27
CO	$0,37 \times 10^{-30}$	CH <sub>3</sub> OH	5,7
H <sub>2</sub> O	6,17	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	5,7
H <sub>2</sub> S	3,07	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	5,5
NH <sub>3</sub>	4,90	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0
NO <sub>2</sub>	1,30	CH <sub>3</sub> Cl	6,24
SO <sub>2</sub>	5,34		

Beispiel: Berechnen sie die Ladung des Schwefels und der Wasserstoffatome im H<sub>2</sub>S. Bindungswinkel (HSH): 92,2°; Bindungsabstand (HS): 1,328 Å. Das gleiche auch für H<sub>2</sub>O (104,5°; 0,958 Å).



O und S sind elektronegativer als die H-Atome. Sie erhalten eine negative Ladung  $\delta^-$ . Aus Symmetriegründen haben jeweils beide H-Atome die gleiche Ladung und zwar  $\delta/2+$ . Der Abstand der Ladungsschwerpunkte beträgt

$$r = 1,328 \cdot \cos \frac{92,2^\circ}{2} = 0,921 \text{ Å} \quad \text{bzw.} \quad 0,958 \cdot \cos \frac{104,5^\circ}{2} = 0,587 \text{ Å}$$

Damit ergeben sich die Ladungen

$$\text{für H}_2\text{S:} \quad \delta = \frac{\mu}{r} = \frac{3,07 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{0,921 \times 10^{-10} \text{ m}} = 3,33 \times 10^{-20} \text{ C} = 0,208e$$

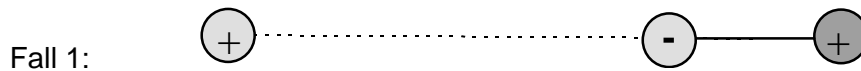
$$\text{für H}_2\text{O:} \quad \delta = \frac{6,17 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{0,587 \times 10^{-10} \text{ m}} = 1,05 \times 10^{-19} \text{ C} = 0,656e$$

Die starke Polarisierung des Wasser-Moleküls ist ein Grund, warum der Bindungswinkel so groß ist. Energetisch ist es für die H-Atome günstiger, etwas weiter voneinander entfernt zu sein.

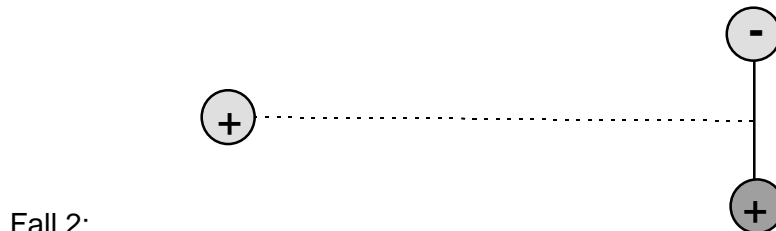
Das Dipolmoment ist nicht nur für die Kraft zwischen Molekülen wichtig, sondern es bestimmt auch die elektromagnetischen Eigenschaften von Substanzen.

### 13.2.2 Monopol und permanenter Dipol

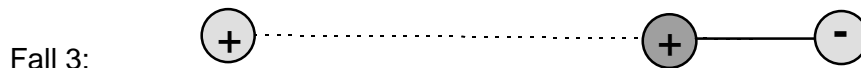
Wir betrachten jetzt einen elektrischen Monopol mit der Ladung  $Q$ , der eine Strecke  $\vec{r}$  von einem Dipol  $\vec{\mu}$  entfernt ist. Wie stark ist die Kraft zwischen Monopol und Dipol? Das hängt von der Orientierung ab. Drei Beispiele:



Anziehung, da der negative Pol, der dichter am positiven Monopol ist, stärker angezogen wird als der positive Pol abgestoßen wird.

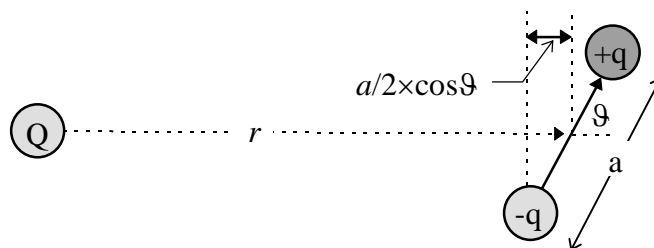


Keine Kraft, da die Anziehung auf den Minuspol genauso stark ist wie die Abstoßung mit dem Pluspol des Dipols.



Abstoßung. Da die Abstoßung zwischen den beiden positiven Ladungen stärker ist wie die Anziehung zwischen Plus- und Minuspol.

Allgemeine Herleitung:



Addition der Kräfte zwischen dem Monopol und den beiden Ladungen des Dipols ergibt:

$$F = \frac{Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0\left(r + \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2} - \frac{Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0\left(r - \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2}$$

Ausklammern

$$F = \frac{Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \left[ \frac{1}{\left(r + \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2} - \frac{1}{\left(r - \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2} \right]$$

Auf gemeinsamen Nenner bringen

$$F = \frac{Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\left(r - \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2 - \left(r + \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2}{\left(r - \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2 \left(r + \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2}$$

$$F = \frac{Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{r^2 - ra\cos\vartheta + \frac{a^2}{4}\cos^2\vartheta - r^2 - ra\cos\vartheta - \frac{a^2}{4}\cos^2\vartheta}{\left(r - \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2 \left(r + \frac{a}{2}\cos\vartheta\right)^2}$$

Im Zähler heben sich vier Terme gegenseitig weg. Um den Nenner zu vereinfachen, verwende ich die Formel  $(a+b)(a-b) = a^2 - b^2$ . Damit:

$$F = \frac{Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{-2ra\cos\vartheta}{\left(r^2 - \frac{a^2}{4}\cos^2\vartheta\right)^2} \approx -\frac{2Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{ra\cos\vartheta}{r^4} = -\frac{2Qq}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{a\cos\vartheta}{r^3}$$

Die Näherung habe ich gemacht für den Fall, daß der Abstand zwischen Mono- und Dipol deutlich größer ist als der Abstand zwischen den beiden Polen des Dipols, d.h. für  $r \gg a$ . Dann ist  $a^2$  im Nenner viel kleiner als  $r^2$  und ich kann  $a^2/4 \cdot \cos^2\vartheta$  vernachlässigen. Da  $\mu = aq$  folgt

$$F = -\frac{2Q\mu}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\cos\vartheta}{r^3} \quad \text{und} \quad E_p = -\frac{Q\mu}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \cdot \frac{\cos\vartheta}{r^2}$$

Das wichtige Ergebnis ist, daß die Kraft zwischen Monopol und einem permanenten Dipol mit  $1/r^3$  abfällt. Damit fällt die potentielle Energie mit  $1/r^2$  ab. Der Faktor  $\cos\vartheta$  beschreibt die Orientierungsabhängigkeit. Für  $\vartheta=0^\circ$  (Fall 1) ist  $\cos\vartheta=1$ , die Kraft wird maximal anziehend. Für  $\vartheta=90^\circ$  (Fall 2) ist  $\cos\vartheta=0$ , die Kraft verschwindet. Für  $\vartheta=180^\circ$  (Fall 3) ist  $\cos\vartheta=-1$ , die Kraft wird maximal positiv und damit abstoßend.

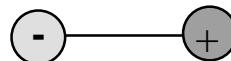
**Beispiel:** Ein Wassermolekül befinde sich im Wasser ( $\epsilon=80$ ) 1 nm von einem Hydroniumion ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) entfernt. Wie stark ist die Kraft?

Das hängt von der Orientierung des Wassermoleküls ab. Zeigt der elektronegative Sauerstoff zum Ion so beträgt die Anziehung

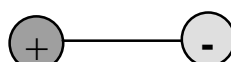
$$F = -\frac{2 \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,17 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{4\pi \cdot 80 \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^{-1} \cdot 10^{-27} \text{ m}^3} = -2,22 \times 10^{-13} \text{ N}$$

#### Frei drehbarer Dipole

In einem realen Gas oder einer Flüssigkeit können sich die Moleküle drehen. Es wird sich eine mittlere Kraft einstellen. Dabei wird über alle möglichen relativen Orientierungen gemittelt. Bestimmte Ausrichtungen sind wahrscheinlicher als andere. Die Konfiguration



kommt beispielsweise häufiger vor als die Anordnung



da sie energetisch günstiger ist. Berücksichtigt man die freie Rotierbarkeit des Dipols, dann erhält man

$$F = -\frac{2Q^2\mu^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT \cdot r^5} \quad \text{und} \quad E_p = -\frac{Q^2\mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 kT \cdot r^4}$$

Wie kommt man darauf? Man berechnet die mittlere Energie des Systems, z.B. aus dem Zustandsintegral

$$z = \int_0^{2\pi} \exp\left(\frac{Q\mu \cos \vartheta}{4\pi\epsilon_0 r^2 kT}\right) d\vartheta$$

Die mittlere potentielle Energie kann man berechnen aus  $E_p = kT^2 \frac{1}{z} \cdot \frac{dz}{dT}$ .

### 13.2.3 Monopol und induzierter Dipol

Bisher hatte ich nur von permanenten Dipolen gesprochen. Es gibt auch eine Monopol-induzierter Dipol-Wechselwirkung mit unpolaren Molekülen. Bringe ich einen Monopol in die Nähe eines unpolaren Moleküls, z.B. N<sub>2</sub>, so induziert der Monopol ein Dipolmoment. Grund: Das elektrische Feld des Monopols verschiebt die Elektronen in der Hülle. Je stärker die Feldstärke  $E$  desto größer ist das entstehende Dipolmoment.

Die **elektrische Feldstärke**  $E$  ist definiert als die Kraft, die auf eine Testladung wirkt dividiert durch deren Ladung  $q$ :

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E}$$

Für eine Punktladung  $Q$  ist das elektrische Feld entsprechend

$$\vec{E} = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot \frac{\vec{r}}{r}$$

Es zeigt radial nach außen (bei positiver Ladung)  $Q$  oder nach innen (wenn  $Q$  negativ ist).

In erster Näherung ist das induzierte Dipolmoment proportional zur Feldstärke:

$$\mu = \alpha \cdot E$$

$\alpha$  ist die **Polarisierbarkeit** (engl. *polarizability*). Die Polarisierbarkeit hängt von der jeweiligen Molekülsorte ab. Ihre Einheit ist C<sup>2</sup>J<sup>-1</sup>m<sup>2</sup>. Um diese umständliche Einheit nicht immer angeben zu müssen, wird oft das Polarisationsvolumen (engl. *polarization volume*)

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

angegeben. Seine Einheit ist m<sup>3</sup>. Die Polarisierbarkeit ist für einige Moleküle in der folgenden Tabelle angegeben.

Gas	$\alpha / \text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^2$	Gas	$\alpha / \text{C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^2$
Ne	$0,43 \times 10^{-40}$	Ar	$1,85 \times 10^{-40}$
H <sub>2</sub>	0,91	CH <sub>4</sub>	2,89
CO	2,20	CO <sub>2</sub>	2,93

H <sub>2</sub> O	1,65	NH <sub>3</sub>	2,51
N <sub>2</sub>	1,94	HCl	2,92
HBr	4,02	HI	6,05
CH <sub>3</sub> OH	3,59	CH <sub>3</sub> Cl	5,07

#### Bemerkungen:

- Auch Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment sind polarisierbar
- Je größer ein Molekül ist, desto stärker ist seine Polarisierbarkeit
- Die Polarisierbarkeit hängt von der Frequenz ab, mit der sich das elektrische Feld ändert. Die angegebenen Werte beziehen sich auf Frequenz Null

Bringt man ein polarisierbares Molekül in die Nähe eines Monopols  $Q$ , dann polarisiert das elektrische Feld des Monopols das Molekül. Das entstehende Dipolmoment beträgt

$$\mu = \alpha E = \frac{\alpha Q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2}$$

Setzen wir das in die Formel für die Monopol-Dipol-Kraft ein, dann erhalten wir für die Monopol-induzierter Dipol-Kraft:

$$F = -\frac{2\alpha Q^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^5} \quad \text{und} \quad E_p = -\frac{\alpha Q^2}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 r^4}$$

#### Bemerkungen:

- Das polarisierbare Molekül wird immer angezogen vom Monopol. Die Winkelabhängigkeit, d.h.  $\cos\vartheta$ , verschwindet, denn der induzierte Dipol wird immer mit seiner Gegenladung zum Monopol zeigen.
- Die Monopol-induzierter Dipol-Kraft ist nicht mehr additiv, das Superpositionsprinzip gilt nicht. Grund: Bringe ich zusätzlich zum ersten einen weiteren Monopol in die Nähe des polarisierbaren Moleküls, dann wird sich sein Dipolmoment ändern. Damit ändert sich auch die Kraft zwischen dem ersten Monopol und dem Molekül.

Beispiel: Ein Kation der Ladung  $+e$  befindet sich im Wasser 1 nm von einem Wassermolekül entfernt. Wie stark ist die Monopol-induzierte Dipol-Kraft? Dabei gehen wir davon aus, daß sich die umgebenden Wassermoleküle wie ein kontinuierliches Medium mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon=80$  verhalten.

Induziertes Dipolmoment:

$$\mu = \frac{\alpha e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} = \frac{1,65 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}}{4\pi \cdot 80 \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1} \cdot 10^{-18} \text{ m}^2} = 2,97 \times 10^{-33} \text{ Cm}$$

Das induzierte Dipolmoment ist in diesem Fall kleiner als das permanente von  $6,17 \times 10^{-30} \text{ Cm}$ . Entsprechend ist die Kraft

$$F = -\frac{2 \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 2,97 \times 10^{-33} \text{ Cm}}{4\pi \cdot 80 \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \cdot 10^{-27} \text{ m}^3} = -8,56 \times 10^{-15} \text{ N}$$

kleiner.

Oft ist es so, daß die Monopol-induzierter Dipol-Kraft etwa gleich stark ist wie die Monopol-permanenter Dipol-Kraft. Wasser war ein ungewöhnliches Beispiel, da Wasser stark polar ist und eine hohe Dielektrizitätskonstante besitzt.

Beispiel: Berechnen sie die beiden Monopol-Dipol-Kräfte für ein Molekül Metanol, daß sich 1 nm im Vakuum (oder Gas mit  $\epsilon \approx 1$ ) von einem ionisierten Atom befindet.

Maximale Kraft durch permanenten Dipol:

$$F = -\frac{2 \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 5,7 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{4\pi \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \cdot (10^{-9})^3 \text{ m}^3} = -1,64 \times 10^{-11} \text{ N}$$

Ist das Methanol-Molekül frei drehbar wirkt im Mittel folgende Kraft:

$$F = -\frac{2Q^2\mu^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 kTr^5} = -1,08 \times 10^{-11} \text{ N}$$

Dazu kommt ein induziertes Dipolmoment

$$\mu_{ind} = \frac{\alpha e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r^2} = \frac{3,59 \times 10^{-40} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}}{4\pi \cdot 8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1} \cdot (10^{-9})^2 \text{ m}^2} = 5,17 \times 10^{-31} \text{ Cm},$$

welches zu einer Kraft von

$$F = -0,149 \times 10^{-11} \text{ N}$$

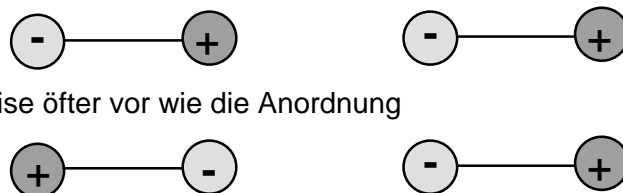
Das induzierte Dipolmoment ist etwa 10 mal kleiner als das permanente, entsprechend ist die Kraft nur noch 10 mal kleiner. Bedenkt man, daß wir für den permanenten Dipol die maximale Kraft berechnet haben, und daß der permanente Dipol alle möglichen Richtungen annehmen kann, dann wird die Monopol-induzierter Dipol-Kraft immer wichtiger.

### 13.3 Die van-der-Waals-Kraft

Die van-der-Waals-Kraft besteht aus drei Komponenten: Der Keesom<sup>2</sup>, der Debye und der Londonsche<sup>3</sup> Dispersionskraft. Allen drei gemeinsam ist, daß Dipole miteinander wechselwirken.

Beginnen wir mit der **Keesom-Kraft**. Wir haben **zwei permanente Dipole** der Stärke  $\mu_1$  und  $\mu_2$ , die einen Abstand  $r$  voneinander haben. Da das Superpositionsprinzip gilt, können wir die Gesamtkraft als Summe aus zwei Termen auffassen: Beide Monopole (z.B. die vom Dipol 1) wechselwirken mit einem Dipol (z.B. Dipol 2). Die resultierende Kraft hängt von der relativen Ausrichtung der beiden Dipole ab.

In einem realen Gas oder einer Flüssigkeit drehen sich die Moleküle. Es wird sich eine mittlere Kraft einstellen. Dabei wird über alle möglichen relativen Orientierungen gemittelt. Bestimmte Ausrichtungen sind wahrscheinlicher als andere. Die Konfiguration



kommt beispielsweise öfter vor wie die Anordnung



<sup>2</sup> Wilhelmus Hendrik Keesom, 1876-1956, niederl. Physiker, Prof. in Utrecht und Leiden.

<sup>3</sup> Fritz London, 1900-1954, amerik. Physiker dt. Herkunft, Prof. in Durham.



da sie energetisch günstiger ist. Um das zu berücksichtigen, wird jede Ausrichtung mit dem Boltzmann-Faktor gewichtet (siehe oben). Man erhält als mittlere Kraft bzw. potentielle Energie zwischen zwei permanenten Dipolen

$$F = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 kT \cdot r^7} \quad \text{und} \quad E_p = -\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 kT \cdot r^6}$$

Wichtig ist die Abstandsabhängigkeit: Die Kraft fällt mit  $1/r^7$  ab, die potentielle Energie mit  $1/r^6$ .

Wechselwirkt ein  **permanenter Dipol mit einem induzierten Dipol**, spricht man von der **Debye-Kraft**. Geht man davon aus, daß sich der permanente Dipol frei drehen kann und bildet die mittlere Kraft, dann erhält man:

$$F = -\frac{6\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 \cdot r^7} \quad \text{und} \quad E_p = -\frac{\mu^2\alpha}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2 \cdot r^6}$$

Die Keesom und Debye-Kraft läßt sich im Rahmen der klassischen Physik verstehen. Die dritte Komponente, die **Londonsche Dispersionskraft**, ist ein quantenmechanischer Effekt. **Zwei unpolare Moleküle** wechselwirken miteinander. Klassisch dürfte zwischen den beiden Molekülen keine Kraft wirken. In Wirklichkeit fluktuiert die Elektronendichte um einen Kern räumlich und zeitlich. Mal ist die Elektronendichte auf der einen Seite etwas höher als auf der anderen, kurz darauf hat sich der Ladungsschwerpunkt wieder verschoben (vereinfacht ausgedrückt). Dadurch ist zwar das mittlere Dipolmoment Null, betrachte ich das Molekül aber zu einem bestimmten Zeitpunkt, kann es durchaus ein momentanes Dipolmoment besitzen. Dieses zeitlich veränderliche Dipolmoment induziert in dem zweiten unpolaren Molekül ein Dipolmoment und es kommt zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Die quantenmechanische Rechnung können wir nicht nachvollziehen. Für zwei identische Moleküle mit der Ionisationsenergie  $h\nu$  und der Polarisierbarkeit  $\alpha$ , die im Vakuum miteinander wechselwirken, erhält man

$$F = -\frac{9}{2} \cdot \frac{\alpha^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot r^7} \quad \text{und} \quad E_p = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot r^6}$$

Wichtig ist wieder die Abstandsabhängigkeit: Die Kraft fällt mit  $1/r^7$  ab, die potentielle Energie mit  $1/r^6$ . Diese Abstandsabhängigkeit kennzeichnet alle drei Komponenten. Alle vdW-Kräfte fallen mit  $1/r^7$  ab.

Für die Keesom-Kraft gilt das Superpositionsprinzip, für die Debye- und London-Wechselwirkung nur näherungsweise.

Beispiel: Berechnen Sie die potentielle vdW-Energie für zwei  $\text{NH}_3$ -Moleküle, die im Vakuum 1 nm voneinander entfernt sind bei 300 K. Das Ionisierungspotential  $h\nu$  beträgt 11,2 eV.

Keesom:

$$E_p = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6} = -\frac{(4,90 \times 10^{-30} \text{ Cm})^4}{3(4\pi \cdot 8,85 \times 10^{-12} \frac{\text{C}^2}{\text{Jm}})^2 \cdot 1,38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300 \text{ K} \cdot (10^{-9} \text{ m})^6}$$

$$= -\frac{5,76 \times 10^{-118} \text{ C}^4 \text{ m}^6 \text{ J}^2}{3,72 \times 10^{-20} \text{ C}^4 \cdot 4,14 \times 10^{-21} \text{ J} \cdot 10^{-54} \text{ m}^6} = -3,74 \times 10^{-24} \text{ J}$$

Debye:

$$E_p = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot r^6} = -\frac{(4,90 \times 10^{-30} \text{ Cm})^2 \cdot 2,51 \times 10^{-40} \frac{\text{C}^2 \text{ m}^2}{\text{J}}}{1,24 \times 10^{-20} \frac{\text{C}^4}{\text{J}^2 \text{ m}^2} \cdot 10^{-54} \text{ m}^6} = -4,85 \times 10^{-25} \text{ J}$$

London: Ionisierungsenergie in J:  $11,2 \text{ eV} \cdot 1,602 \times 10^{-19} \text{ e} = 1,79 \times 10^{-18} \text{ J}$

$$E_p = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 h \nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 \cdot r^6} = -\frac{3 \cdot (2,51 \times 10^{-40} \frac{\text{C}^2 \text{ m}^2}{\text{J}})^2 \cdot 1,79 \times 10^{-18} \text{ J}}{4 \cdot 1,24 \times 10^{-20} \frac{\text{C}^4}{\text{J}^2 \text{ m}^2} \cdot 10^{-54} \text{ m}^6} = -6,82 \times 10^{-24} \text{ J}$$

Die gesamte vdW-Energie beträgt also  $-11,0 \times 10^{-24} \text{ J}$ .

Man könnte erwarten, daß der Beitrag der Londonschen Dispersionsenergie klein ist im Vergleich zu den ersten beiden Beiträgen. Dem ist nicht so. Selbst bei relativ polaren Molekülen liefert die Dispersionsenergie einen signifikanten Beitrag! In der folgenden Tabelle sind die drei Beiträge für einige Moleküle bei 22°C aufgelistet.

Gas	$h\nu$	Keesom $E_p \times 10^6$	Debye $E_p \times 10^6$	London $E_p \times 10^6$	Tot. VdW Theorie	Energie Aus Gas Zust.Gl.
	eV	( $10^{-79} \text{ Jm}^6$ )	( $10^{-79} \text{ Jm}^6$ )	( $10^{-79} \text{ Jm}^6$ )	( $10^{-79} \text{ Jm}^6$ )	( $10^{-79} \text{ Jm}^6$ )
Ne	21,5	0	0	4	4	4
CH <sub>4</sub>	14,5	0	0	118	118	101
HCl	13,8	11	6	114	131	157
HBr	13,2	3	4	207	214	207
HI	12,8	0.2	2	455	457	350
CH <sub>3</sub> Cl	10,7	101	32	267	400	509
NH <sub>3</sub>	11,2	38	5	68	111	162
H <sub>2</sub> O	12,6	96	10	33	139	174

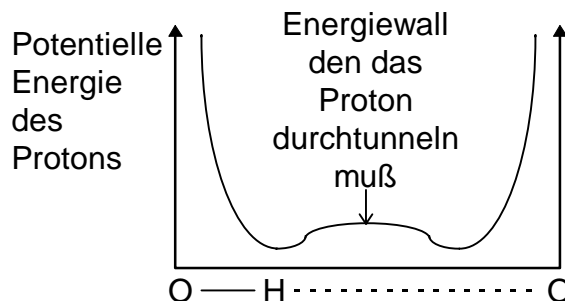
### 13.3.1 Die Wasserstoffbrückenbindung

Eine wichtige Bindung ist die H-Brückenbindung (engl. *hydrogen bond*). Bei der H-Brückenbindung wird ein H-Atom zwischen zwei Atomen A und B gebunden. Gleichzeitig wirkt das H-Atom wie eine Art Kleber zwischen den beiden Atomen. H-Brückenbindung kommen insbesondere zwischen Sauerstoff-, Stickstoff- oder Fluor-Atomen vor.

Die H-Brückenbindung ist stark gerichtet und es bildet sich eine gerade Anordnung aus A-H-B. Dabei befindet sich das H-Atom nicht genau in der Mitte zwischen den beiden Atomen, sondern es ist entweder näher an A oder näher an B:



Zwischen diesen beiden Positionen springt es zufällig hin und her (es handelt sich um einen Tunnelprozeß).



Der wesentliche Grund für die H-Brückenbindung ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. A-H oder H-B bilden einen permanenten Dipol, B bzw. A den anderen. Die beiden permanenten Dipole üben eine Kraft aufeinander aus. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, daß darüber hinaus eine Art kovalente Bindung des H-Atoms mit dem jeweils näher gelegenen Atom zustande kommt.

Typische H-Brückenbindung haben Energien von 10-40 kJ/mol. Das ist ca. 4-16 mal soviel wie die thermische Energie  $RT$  bei Raumtemperatur. H-Brücken können sich thermisch lösen und neu bilden.

H-Brücken sind wichtig für die Struktur von Wasser (und Eis). Biologie: DNS-Stränge werden durch H-Brückenbindung zwischen komplementären Basen zusammengehalten.

### 13.4 Repulsive Kräfte und das Lennard-Jones<sup>4</sup>-Potential

Kommen sich zwei Moleküle sehr nahe, dann beginnen sich die Elektronenwolken zu überlappen. Es kommt dann zu einer abstoßenden Kraft. Diese Abstoßung ist quantenmechanischer Natur. Veranschaulichen kann man sie sich wie folgt: Überlappen sich die Elektronenwolken, dann befinden sich mehr Elektronen im gleichen Volumen. Da es sich um Fermionen handelt, müssen die zusätzlichen Elektronen in höhere Energieniveaus ausweichen. Die Energie des Systems steigt folglich bei Annäherung.

Üblicherweise wird diese Abstoßung durch

$$F = \frac{B'}{r^{n+1}} \qquad \text{und} \qquad E_p = \frac{B}{r^n}$$

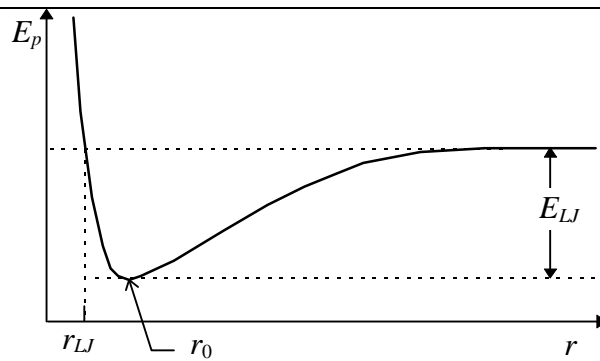
beschrieben. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhält man für  $n=12$ .

Oft wird diese Abstoßung zusammen mit der vdW-Anziehung verwendet, um das Verhalten von Molekülen zu beschreiben. Das entsprechende Potential

$$E_p = 4E_{LJ} \cdot \left[ \left( \frac{r_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_{LJ}}{r} \right)^6 \right]$$

wird Lennard-Jones-Potential genannt. Die potentielle Energie ist in der folgenden Abbildung gegen den Abstand schematisch aufgetragen.

<sup>4</sup> Sir John Edward Lennard-Jones, 1894-1954, brit. Physiker.



$E_{LJ}$  und  $r_{LJ}$  sind Konstanten, die von der spezifischen Substanz abhängen.  $E_{LJ}$  entspricht der Dissoziationsenergie, d.h. der Arbeit, die man aufwenden müßte, die beiden Moleküle zu trennen. Der Parameter läßt sich leicht experimentell bestimmen.

$r_{LJ}$  ist der Abstand der beiden Moleküle, bei dem das Potential den Wert Null erreicht hat. Es liegt bereits auf dem stark abstoßenden Ast der Kurve. Experimentell bestimmbar und anschaulich interessant ist der Gleichgewichtsabstand  $r_0$ .  $r_0$  ist größer als  $r_{LJ}$ . Wie groß ist der Gleichgewichtsabstand der beiden Moleküle? Im Gleichgewicht hat das Potential ein Minimum. Am Minimum des Lennard-Jones-Potentials, d.h. bei  $r=r_0$ , verschwindet die Ableitung. Die Ableitung ist

$$\begin{aligned}\frac{dE_p}{dr} &= 4E_{LJ} \cdot \left[ 12 \left( \frac{r_{LJ}}{r} \right)^{11} \cdot \left( -\frac{r_{LJ}}{r^2} \right) - 6 \left( \frac{r_{LJ}}{r} \right)^5 \cdot \left( -\frac{r_{LJ}}{r^2} \right) \right] \\ &= 24 \cdot \frac{E_{LJ}}{r_{LJ}} \cdot \left[ -2 \left( \frac{r_{LJ}}{r} \right)^{13} + \left( \frac{r_{LJ}}{r} \right)^7 \right]\end{aligned}$$

Bei  $r=r_0$  gilt

$$\begin{aligned}\frac{dE_p}{dr} = 0 &\Rightarrow -2 \left( \frac{r_{LJ}}{r_0} \right)^{13} + \left( \frac{r_{LJ}}{r_0} \right)^7 = 0 \Rightarrow 2 \left( \frac{r_{LJ}}{r_0} \right)^{13} = \left( \frac{r_{LJ}}{r_0} \right)^7 \Rightarrow \left( \frac{r_{LJ}}{r_0} \right)^6 = \frac{1}{2} \\ &\Rightarrow r_0 = \sqrt[6]{2} \cdot r_{LJ} = 1,122 \cdot r_{LJ}\end{aligned}$$

Der Gleichgewichtsabstand ist also nur 12% größer als  $r_{LJ}$ . Alternativ kann man das Lennard-Jones-Potential auch durch den Gleichgewichtsabstand ausdrücken:

$$E_p = E_{LJ} \cdot \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \cdot \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

Für einige Gase sind die zwei Parameter in der folgenden Tabelle aufgelistet. Man erkennt, daß die Dissoziationsenergien kleiner sind wie die thermische Energie (25 meV bei RT). Haben sich also Paare aus Molekülen gebildet, so werden diese wieder dissoziieren.

Gas	$E_{LJ} / \text{J}$	$E_{LJ} / \text{eV}$	$r_{LJ} / \text{\AA}$
He	$0,14 \times 10^{-21}$	$0,9 \times 10^{-3}$	2,56
Ne	0,49	3,1	2,77
Ar	1,68	10,5	3,41
Kr	2,49	15,5	3,60
Xe	3,11	19,4	4,07
H <sub>2</sub>	0,52	3,2	2,92

N <sub>2</sub>	1,28	8,0	3,69
O <sub>2</sub>	1,59	9,9	3,51
CH <sub>4</sub>	1,96	12,2	3,85
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,68	16,7	5,22
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,22	20,1	7,42
CO <sub>2</sub>	2,61	16,3	4,24

## 13.5 Zusammenfassung

Die besprochenen intermolekularen Kräfte sind in der folgenden Tabelle aufgelistet. Dabei ist die Abstandsabhängigkeit der Kraft und der potentiellen Energie angegeben. Außerdem sind typische Energien für Molekülpaare und pro Mol Molekülpaare angegeben. Diese Energien wurden für zwei Moleküle mit der Ladung  $e=1,602 \times 10^{-19}$  C, einem Dipolmoment 1 D und einem Polarisationsvolumen von  $1,5 \times 10^{-19}$  m<sup>3</sup> berechnet. Die Dispersionsenergie gilt für Wasser. Der Abstand der Moleküle beträgt 2 Å. Für die Repulsion habe ich keine typische Energie angegeben. Sie steigt so steil an, daß ihr wesentlicher Effekt die Bestimmung des Gleichgewichtsabstands ist.

	Kraft	Potential	$E_p$ pro Molekülpaar / J	$E_p$ pro Molekülpaar / eV	$E_p$ pro Mol / kJ mol <sup>-1</sup>
Ion-Ion	$r^{-2}$	$r^{-1}$	$-1,16 \times 10^{-18}$	-7,24	-680
Ion-Dipol	$r^{-3}$	$r^{-2}$	$-1,20 \times 10^{-19}$	-0,75	-72
Ion-ind. Dipol	$r^{-5}$	$r^{-4}$	$-1,08 \times 10^{-19}$	-0,67	-65
Dipol-Dipol	$r^{-7}$	$r^{-6}$	$-2,54 \times 10^{-20}$	-0,16	-15,3
Dipol-ind. Dipol	$r^{-7}$	$r^{-6}$	$-1,56 \times 10^{-21}$	-0,01	-0,9
Dispersion	$r^{-7}$	$r^{-6}$	$-7,34 \times 10^{-20}$	-0,46	-44,2
Repulsion	$r^{-13}$	$r^{-12}$	-	-	-