

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen und ihre Anwendung in der chemischen Verfahrenstechnik

Stoffdaten und Phasengleichgewichte gehören mit zu den wichtigsten Grundlagenthemen in der chemischen Verfahrenstechnik. Deren Berechnung beruht in vielen Fällen auf empirischen Messungen und deren Korrelation als Funktion. Die Modellierung dieser Funktionen ist im Allgemeinen befriedigend bis sehr gut. Jedoch sind Messungen häufig aufwendig und zeitintensiv. Es wurden viele Methoden entwickelt, mit denen Messungen ganz oder teilweise ersetzt werden können. Meist beruhen diese Methoden auf Inkrementansätze wie z.B. Joback, Unifac usw. Die Ergebnisse reichen für Machbarkeitsstudien oder Abschätzungen aus, für hohe Ansprüche wird deren Genauigkeit oft bemängelt. Die statische Modellierungen auf der Basis der atomaren Struktur von Molekülen unter Verwendung der Schrödingergleichung verspricht zwar auf Anhieb eine sehr hohe Genauigkeit zu liefern, dem ist jedoch leider nicht so. Die Berechnung des Molekülpotenzials dauert auf einem industriellen Hochleistungsrechner mehrere Stunden, obwohl die Gleichungen nicht unwesentlich vereinfacht wurden. Ob das Ergebnis unter der Vereinfachung leidet, kann hier nicht untersucht werden. Der Grund für die Vereinfachungen besteht darin, dass die Schrödingergleichung nur für sehr einfache Moleküle lösbar ist. Die dynamische Simulation von Molekülen, meist unter Verwendung des Lennard-Jones Potentials erfordert ebenfalls stundenlange Rechenzeiten auf Hochleistungsrechnern. Die Qualität der Ergebnisse ist häufig denen der Inkrementmethoden nur leicht überlegen. Ein Ersatz von Messungen ist damit noch nicht in Sicht. Einfache schnelle dynamische Simulationen mit kugelförmigen Teilchen dienen immerhin zur Demonstration der Aggregatzustände Gas-Flüssig-Fest und eignen sich für den PC.

Ebenfalls bekannt ist die Wechselwirkung von Molekülen, welche bei großer Annäherung, also durch Zusammendrücken entsteht. In dem Moment, wo sich Moleküle berühren, ist die maximale Dichte erreicht und eine weitere Annäherung nahezu unmöglich. Dies liegt an der Abstoßungskraft der Elektronenhüllen. Aber auch bei größerem Abstand der Moleküle bestehen Abstoßungs- und Anziehungskräfte. Diese lassen sich z.B. aus dem Coulombschen Gesetz ableiten.

All diese Ursachen haben ihre Wurzeln in zwischenmolekularen Wechselwirkungen, Diese sind natürlich im molekularen Bereich nicht zu beobachten, jedoch haben wir täglich damit zu tun. Der wohl bekannteste Effekt dieser Wechselwirkung sind die drei Aggregatzustände Fest, Flüssig und Gasförmig, aber auch adhäsive Kräfte, wenn z.B. ein Wassertropfen auf einer Glasscheibe haftet.

Wie immer man auch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen berechnet, es bleiben Näherungen. Das Verhalten der Materie derart komplex, dass eine vollständige exakte Berechnung unmöglich ist.

Nach den einfachsten Betrachtungen bestehen Atome bzw. Moleküle aus einem positiven Atomkern und negativen Elektronen. Letztere umgeben den Kern in diversen Formen. Früher nahm man an, dass die Elektronen kreis- bzw. ellipsenförmig wie Planeten um die Kerne kreisen. Nach der Orbitaltheorie halten sich die Elektronen jedoch wolkenartig um den Kern auf, und bilden dabei 3-dimensionale geschlossene Formen, sog. Elektronenhüllen. Dies lässt sich aus der Schrödinger Gleichung ableiten. Einige Elektronen bilden Kugelschalen (s- Elektronen), andere davon abweichende Keulenformen (p- und d-Elektronen). Gerade letztere sorgen dafür, dass negative Ladungen unsymmetrisch verteilt sind, nach außen wirken und damit in Wechselwirkung mit den Elektronenschalen anderer Moleküle treten können.

Betrachtet man das Wasserstoffatom mit 1 Proton als Kern und einem Elektron in der Umlaufbahn und denkt man sich das Elektron tatsächlich den Kern umkreisend, so ergibt sich folgendes: Die Umlaufgeschwindigkeit des Elektrons lässt sich nach dem Coulombschen Gesetz berechnen. Daraus ergibt sich für das Elektron eine sehr hohe Geschwindigkeit. Dazu ermittelt man eine Materiewelle mit einer Frequenz und Wellenlänge. Ist die Bahnlänge nicht ein ganzzahliges Vielfaches dieser Wellenlänge, ist die Bahn instabil. D.h. das Elektron kann nur auf solchen Bahnen existieren, bei denen das ganzzahlige Verhältnis gilt. Dies weiter unten im Detail betrachtet.

Wir beginnen mit der Beschreibung des idealen Gases als der einfachsten Zustandsform eines Stoffes.

Kinetische Gastheorie eines idealen Gases

Wir betrachten einen Würfel, in welchem sich Gasmoleküle bei einer Temperatur T und dem Druck p befinden. Die Moleküle werden als unendlich klein betrachtet, d.h. deren Volumen wird vernachlässigt. Des Weiteren werden Kräfte zwischen den Molekülen vernachlässigt. Es wird angenommen, dass $1/3$ aller Molekülteilchen sich auf der in x -, $1/3$ auf der y - und $1/3$ auf der z -Achse bewegen, und jeweils die Hälfte davon, d.h. $1/6$ in jeweils entgegengesetzter Richtung. Trifft ein Molekülteilchen auf eine Wand, erfolgt dort ein elastischer Stoß und es wird auf die betrachtete Wand der Impuls

$$I = 2mv$$

übertragen. Der Faktor 2 ergibt sich aus der Tatsache, dass der Impuls, d.h. die Flugrichtung sich umkehrt. Beim unelastischen Stoß ist dies bekanntlich nicht der Fall und das Molekülteilchen würde dann in der Wand stecken bleiben.

Die Kantenlänge des Würfels sei l , d.h. die Würfel­fläche $A=l^2$ und das Volumen $V=l^3$. Die Geschwindigkeit eines Teilchens sei v . Die Zeit, die ein Teilchen von einer Wand zur gegenüberliegenden benötigt ist

$$t = \frac{l}{v}$$

Die Zeit eines Teilchens für einen Stoß an der betrachteten Wand ist jedoch doppelt so groß, da die Kantenlänge l zweimal durchflogen werden muss. Nachdem nämlich ein Teilchen gegen die betrachtete Wand gestoßen ist, muss es gegen die gegenüberliegende stoßen und dann wieder zurück, d.h. die doppelte Kantenlänge durchfliegen. Daher ist die Zeit pro Stoß an der betrachteten Wand:

$$t = \frac{2l}{v}$$

Für den Impuls I ergibt sich nun in Kombination mit der Kraft F und der Zeit t

$$I = 2mv = F \cdot t$$

Setzt man die Zeit t ein und löst nach der Kraft F auf, ergibt sich

$$F = \frac{2mv^2}{2l} = \frac{mv^2}{l}$$

Die kinetische Energie eines Molekülteilchens ist

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2}$$

Es gilt auch (die Ableitung ergibt sich aus dem Maxwell-Boltzmann Verteilungsgesetz)

$$E_{kin} = \frac{3}{2} kT$$

Darin ist k die Boltzmann Konstante. Bekanntlich gilt für den Druck

$$P = \frac{F}{A}$$

Setzt man darin F ein und berücksichtigt man, dass nur $1/3$ aller Molekülteilchen auf die betrachtete Wand stoße, erhält man mit $A \cdot l = V$:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{mv^2}{3V}$$

Aus der o.g. Beziehung zur kin. Energie ergibt sich

$$mv^2 = 3kT$$

Eingesetzt ergibt sich das ideale Gasgesetz:

$$p = \frac{kT}{V}$$

Damit gilt für ein Mol d.h. mit $N_L = 6,023 \cdot 10^{23}$ Molekülteilchen und $R = N_L \cdot k$

$$p = \frac{RT}{V}$$

Weitere Beiträge zur Kinetischen Gastheorie findet man in den Lehrbüchern der Physikalische

Die reale Gasgleichung

Die einfachste reale Gasgleichung ist die nach van der Waals. Dessen Herleitung ist auf verschiedene Weise möglich. Hier soll dies auf der Basis eines Energieansatzes durchgeführt werden. Für ein Teilchen (Atom oder Molekül) gilt der Energieansatz:

$$E = E_{kin} + E_{pot}$$

D.h. die Gesamtenergie setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen. Für die kinetische Energie E_{kin} eines Teilchens gilt

$$E_{kin} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2}$$

Für 1 Mol erhält man wie beim idealen Gasgesetz für die kinetische Energie

$$E_{kin} = RT$$

Für die potentielle Energie verwenden wir einen sehr einfachen Ansatz

$$E_{pot} = a \cdot C$$

Darin ist a eine Konstante und C die Konzentration, die für 1 Mol wie folgt definiert ist

$$C = \frac{1}{V}$$

Die Konzentration ist also Teilchen pro Volumen. Damit wird

$$E_{pot} = \frac{a}{V}$$

Dann erhalten wir mit

$$pV = E$$

Eingesetzt erhalten wir

$$pV = RT - \frac{a}{V}$$

Nach p aufgelöst wird

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

Führt man das Eigenvolumen eines Mols mit b in den ersten Term ein

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

erhalten wir die van der Waals'sche Gleichung.

Im 2. Term ist das Eigenvolumen vernachlässigt. Würde man dieses ebenfalls einführen, lautet die van der Waals'sche Gleichung

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V-b)^2}$$

Van der Waals hat diese Gleichung in seiner Dissertation an der Universität Leiden in Holland erstmalig vorgestellt. In den Weiterentwicklungen dieser Gleichung wie z.B. Redlich Kwong usw. findet das Eigenvolumen b im 2. Term wieder, interessanterweise positiv.

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)}$$

Die van der Waals'sche Gleichungen beschreibt qualitativ sehr gut den Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand. Viele thermodynamische Funktionen wie Verdampfungswärme, Fugazitätskoeffizient, C_p , Dichte usw. lassen sich mit guter Näherung für Gase berechnen. Der kritische Zustand mit seiner horizontalen Wendetangente wird sehr gut wiedergegeben. Das begründet sich darin, dass die Parameter a und b aus den kritischen Daten ermittelt werden.

Die Vereinfachungen der van der Waals'schen Gleichungen sind zugleich deren Schwachstellen. Und das sind die Koeffizienten a und b . Mit dem Eigenvolumen b unterstellt man, dass die Moleküle hart und unelastisch sind, was sich insbesondere bei hoher Dichte und im Flüssigbereich nachteilig auswirkt. Mit der Konstanten a unterstellt man, dass die Wechselwirkungskräfte konstant sind, was sich im selben Bereich ähnlich nachteilig auswirkt. Die Koeffizienten werden aus den kritischen Daten berechnet. Dort ist die Gleichung für viele Anwendungen noch genau genug, jedoch umso ungenauer je weiter man mit dem Druck vom kritischen Druck entfernt ist. Dies ist in der Verfahrenstechnik jedoch sehr häufig der Fall. Obwohl es 3 kritische Daten gibt, nämlich Druck, Volumen und Temperatur, aber nur 2 Koeffizienten, erfolgt die Anpassung meist nur an der kritischen Temperatur und am kritischen Druck. Es findet also keine Korrelation aller 3 Daten statt.

Der in vielen Gleichungen eingeführte azentrische Faktor führt nicht dazu, dass alle 3 kritischen Größen zur Korrelation verwendet werden. Dieser azentrische Faktor ist wie folgt definiert (mit P_s = Sättigungsdampfdruck bei $T_r = 0,7$):

$$\omega = -\log_{10} \left(\frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0,7} - 1$$

Darin bedeutet T_r = reduzierte Temperatur (Index c = kritisch), d.h.

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

In Wikipedia [14] wird folgende Gleichung angegeben:

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{T_s}{T_c - T_s} \log_{10} \left(\frac{p_c}{p_0} \right) - 1$$

Darin ist $p_0 = 1,01325$ bar.

Auch mit dem azentrischen Faktor erhält man keine Berücksichtigung des kritischen Volumens. Der verwendete Satttdampfdruck P_2 liegt zwar unterhalb des kritischen Drucks, jedoch deutlich höher als der in der Praxis meist verwendete Druck. Eine Verbesserung zur Korrelation der Koeffizienten könnte daher darin bestehen, die Korrelation der Koeffizienten an beliebig gewählte Daten vorzunehmen. Sinnvollerweise würde man dann die in der Praxis verwandten Daten wählen und vermutlich eine höhere Genauigkeit erzielen. Dass die Anpassung an kritischen Daten dennoch in vielen Fällen zu brauchbaren Ergebnissen führt liegt am Theorem der übereinstimmenden Zustände. Danach kann man für alle Stoffe, die sich gemäß diesem Theorem verhalten, eine reduzierte, d.h. auf die kritischen Daten bezogene Zustandsgleichung verwenden. Leider trifft dies nur für wenige, meist unpolare kleine Moleküle zu.

In der Praxis hat die van der Waals Gleichung nahezu keine Bedeutung, jedoch ist sie für theoretische einfache Betrachtungen gut geeignet.

Die Koeffizienten a und b können für viele Stoffe der Literatur entnommen werden, lassen sich aber auf einfachem Wege aus den kritischen Daten berechnen. Für Methan lauten diese Koeffizienten in der van der Waals Gleichung: $a = 2,253 \text{ l}^2\text{atm/mol}^2$ bzw. und $b = 0,0428 \text{ l}^3/\text{mol}$. $1 \text{ l}^2\text{atm/mol}^2 = 0,10133 \text{ Nm}^4/\text{mol}^2$

Potentielle Energie

Die potentielle Energie lässt sich sowohl aus der van der Waals als auch aus der Lennard-Jones-Gleichung abschätzen. In der van der Waals Gleichung gilt für die potentielle Energie der einfache Ansatz

$$E_{pot} = \frac{a}{V}$$

Am Beispiel Methan versuchen wir die potentielle Energie zu berechnen. Der Siedepunkt von Methan beträgt $-161,45\text{ }^{\circ}\text{C}$, Molgewicht = 16 kg/kmol , Verdampfungsenthalpie = 510 kJ/kg . Schmelztemperatur = $-182,45\text{ }^{\circ}\text{C}$, Schmelzenthalpie = $58,6\text{ kJ/kg}$, kritische Dichte = 162 kg/m^3 , kritische Temperatur = $-82,55\text{ }^{\circ}\text{C}$, kritischer Druck = $46,0\text{ bar}$, Dichte bei $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ = 409 kg/m^3 , spezifische Wärmekapazität bei $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ = $3,59\text{ kJ/kgK}$ [VDI-Wärmeatlas]. Aus der Dichte 409 kg/m^3 erhalten wir das Molvolumen $V = 0,0391\text{ m}^3/\text{kmol}$. Die van der Waals Konstante lautet $a = 2,253\text{ l}^2\text{atm/mol}^2 = 2,2829 \cdot 10^5\text{ m}^6\text{Pa/kmol}^2$.

Daraus errechnet sich eine potentielle Energie $E_{pot} = 5854 \cdot 10^3\text{ J/kmol}$.

Die näherungsweise Berechnung der potentiellen Energie von Methan mit der Lennard-Jones-Gleichung aus Moelwyn-Hughes S. 168 ff führt zu folgender Gleichung

$$E_{pot} = \frac{1}{2} N_L c (s_n A a^{-n} - s_m B a^{-m})$$

Mit Avogadrozahl (Loschmidt) $N_L = 6,023 \cdot 10^{23}$, unmittelbare Nachbarn $c = 8$, Konzentrationsparameter $s_n = 1,2368$, $s_m = 1,5317$, Standardannahme $n = 9$, $m = 6$, gemessene Daten $A = 18,3 \cdot 10^{-81}\text{ erg cm}^9$, $B = 351 \cdot 10^{-60}\text{ erg cm}^6$, $D_g = 1,9 \cdot 10^{-14}\text{ erg}$, $a_g = 4,28 \cdot 10^{-9}\text{ cm}$ lässt sich die Gleichung lösen. Letzteres ist der Teilchenabstand im Gleichgewichtszustand ($E = D_g$). Die Daten entstammen Moelwyn-Hughes S. 178, Tabelle 12.

Wir erhalten daraus $E_{pot} = 9778\text{ J/mol}$. Dies ist offensichtlich die Dissoziationsenergie bei 0 K . Die Sublimationsenergie von Methan errechnet sich aus der Schmelzenthalpie

= 58,6 kJ/kg + Verdampfungsenthalpie = 510 kJ/kg = 568,6 kJ/kg = 9097,6 J/mol.
Darin ist die Erwärmung nicht enthalten. Im Vergleich zur berechneten potentiellen Energie ist letztere um 680,4 J/mol d.h. 7% zu klein. Dieses Ergebnis ist, gemessen, daran, dass wir die o.g. Koeffizienten in der Lennard-Jones-Gleichung geschätzt hatten, gut und zeigt, dass wir mit der zwischenmolekularen Theorie auf dem richtigen Weg sind.

Zwischenmolekulare Energiepotentiale

Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen lassen sich als Kraft oder als Energie darstellen. Die Kraftdarstellung ist geeignet für Bewegungsberechnungen, d.h. dynamische Simulationen. Die Energiedarstellung ist geeignet für die Berechnung von thermodynamischen Daten wie physikalische Stoffdaten und Phasengleichgewichte.

Die Kraftdarstellung geht i.a. aus den Potenzialansätzen hervor. Für die verschiedenen Formen der Moleküle lassen sich diese Kräfte leicht herleiten.

Die einfachste molekulare Form coulomb'scher Kräfte ist das Ion, welches als Punktladung angenommen wird. Für das Energiepotential zwischen zwei Punktladungen wie z.B. dem eines Protons und eines Elektrons erhält man die folgende coulomb'sche Beziehung

$$\varphi = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Dieses Gesetz gilt auch für Ionen. Die typische Energie beträgt 250 kJ/mol.

Der Wert für $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} \text{ [C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}\text{]}$, $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$ (Coulomb). Für das Potential eines Dipols und einer Punktladung gilt

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{q_1 q_2}{r - 0,5l} + \frac{q_1 q_2}{r + 0,5l} \right)$$

Darin ist q_1 die Ladung des Dipols und q_2 die Ladung der Punktladung. l ist die Länge des Dipols und r der Abstand der Punktladung zur Mitte des Dipols ($= 0,5 \cdot l$). Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 1/(c^2 \mu_0) = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ [J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}\text{]}$. Permeabilität des Vakuums $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ [J s}^2 \text{ C}^{-2} \text{ m}^{-1}\text{]}$, Lichtgeschwindigkeit $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$

Für $l \ll r$ gilt für eine sog. Punktdipol mit der bekannten Dipolgleichung

$$\mu_1 = q_1 l$$

Dies in die obige Gleichung eingesetzt, ergibt

$$\varphi = -\frac{\mu_1 q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{l}{r^2}$$

Die typische Energie beträgt 15 kJ/mol.

Für das Potential zweier Dipole, welche sich auf derselben Achse befinden, gilt:

$$\varphi = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{q_1 q_2}{r+l} + \frac{q_1 q_2}{r} + \frac{q_1 q_2}{r} - \frac{q_1 q_2}{r-l} \right) = \frac{qq}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{1+x} - 2 + \frac{1}{1-x} \right)$$

Darin ist $x = \frac{l}{r}$ gesetzt.

Für $l \ll r$ und mit $\mu_1 = q_1 \cdot l$ sowie $\mu_2 = q_2 \cdot l$ erhält man die Form

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon} \frac{2}{r^3}$$

Die typische Energie beträgt 2 kJ/mol. In der Praxis liegen die beiden Dipole natürlich nicht starr auf derselben Achse. Jeder Dipol kann sich mehr oder weniger frei bewegen, unterliegt dabei aber den Einflüssen der benachbarten Dipole.

Für zwei Dipole, deren Winkel auf der gemeinsamen Achse ϑ_1 und ϑ_2 sind, gilt:

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\psi_1 - \psi_2)]$$

ϑ_1 und ϑ_2 sind die Winkel der Dipolachsen mit der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte, ψ_1 und ψ_2 die Winkel zwischen den Dipolachsen und zwei in ihren Mittelpunkten zu denkenden Loten auf die Verbindungslinie. Damit kann das Potenzial jeder beliebigen Position berechnet werden.

Die Wechselwirkungsenergie schwankt zwischen dem Maximum

$$\varphi = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r^3}$$

d.h. wenn sich die Dipole mit gleichen Ladungen gegenüber stehen und dem Minimum

$$\varphi = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{r^3}$$

d.h. wenn sich die Dipole mit entgegengesetzter Ladung gegenüber stehen.

Für Dipole, die beide mit gleicher Wahrscheinlichkeit räumlich alle relativen Orientierungen annehmen können, ist die mittlere Dipolwechselwirkung = 0. Das bedeutet aber nicht, dass andere Arten von Wechselwirkung ebenfalls = 0 wären. Die Positionen, welche zwei rotierende Dipole gegeneinander am häufigsten einnehmen, läßt sich aus dem Boltzmann'schen Verteilungssatz ableiten. Wir erhalten:

$$\varphi = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 RT}$$

Für Dipole, die ihre Dipolwirkung auf neutrale Moleküle induzieren, gilt:

$$\varphi = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{\pi\epsilon_0 r^6}$$

Darin ist α_2 die Polarisierbarkeit [m^3] des Stoffes 2. Der induzierte Dipol richtet sich stets so aus, dass das Potenzial maximal ist. Dies ist unabhängig von der Temperatur.

Moleküle können sich gegenseitig induzieren, obwohl sie keine Dipole sind. Diese Wechselwirkung beruht auf unsymmetrischer Elektronenverteilung. Man spricht dann von induzierten Dipolen oder von Dispersion. Für zwei induzierte Dipole (Dispersion nach Fritz London) gilt:

$$\varphi = -\frac{2\alpha_1 \alpha_2}{3r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$$

Darin ist α die Polarisierbarkeit und I die Ionisierungsenergie.

Beispiel für Benzol: $\alpha_1 = \alpha_2 = 1 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$, $I_1 = I_2 = 975 \text{ kJ/mol}$, $r = 350 \cdot 10^{-12} \text{ m}$. Das ergibt $\varphi = -17,8 \text{ kJ/mol}$. Die Verdampfungsenergie beträgt $30,8 \text{ kJ/mol}$. Der 1. Ausdruck ist dimensionslos. Die Energiedimension wird also durch den 2. Term bestimmt. Manchmal wird I in $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ angegeben. Dies ist die Energie eines Teilchens mit 1 negativer Ladung, die in einem Feld von 1 V entsteht. Es gilt $1 \text{ eV} = 96,488 \text{ kJ/mol}$. Manchmal werden auch die Längeneinheiten nm und $\text{\AA}$ verwendet. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$.

Ergebnis: $2 \cdot (1 \cdot 10^{-29})^2 \cdot 975^2 / [3 \cdot 2 \cdot 975 \cdot (350 \cdot 10^{-12})^6] = -17,8 \text{ kJ/mol}$

Die Verdampfungsenthalpie entspricht der Energie, welche zur vollständigen Trennung aller Moleküle erforderlich ist. Die Ionisationsenergien liegen im Bereich $10 \text{ eV} = 964 \text{ kJ/mol}$.

Beispiele: Methan = $13,3 - 14,5$, Ethen = $10,6$, Ethanol = $10,6$, Ethylamin = $9,3$, Benzol = $9,2$ Anilin = $7,7 \text{ eV}$.

Potentialmodelle

Lennard Jones, Buckingham, Mie, Morse

Zustandsgleichungen

van der Waals, Virial, Soave Redlich Kwong

Schrödinger Gleichung

Visualisierung

Die Visualisierung von Molekülbewegung auf dem Monitor eines PCs demonstriert qualitativ auf einfache Weise Molekülbewegungen und Phasenübergänge. Sofern bei dieser Simulation die Temperatur berücksichtigt wird, erkennt man bei hoher Temperatur eine entsprechend hohe Molekülgeschwindigkeit und bei niedriger Temperatur die Bildung einer dichten Phase, die sich wie eine Flüssigkeit verhält. Die Moleküle können sich innerhalb dieser dichten Phase noch frei bewegen, sie entfernen sich aus dieser Phase (Verdampfung) und kehren auch wieder darin zurück (Kondensation). Verringert man die Temperatur weiterhin, erstarrt die dichte Phase so, dass die Moleküle sich nicht mehr frei bewegen kann, jedoch um ihre Positionen schwingen. Dies entspricht dem festen Aggregatzustand. Thermodynamische Ergebnisse liefert die Visualisierung i.a. nicht, aber sie enthält bereits die Grundelemente der dynamischen Simulation.

Aus dem Energiepotenzial, meist nach Lennard-Jones, eines punktförmigen Moleküls erhält man mit der ersten Ableitung nach der Strecke die Kraft $F = d\phi/dr$. Betrachtet man eines der Moleküle im Verbund mit den Molekülen, welche sich in unmittelbarer Nähe befinden, erhält man den Kraftvektor. Diese Kraft erzeugt gemäß dem dynamischen Grundgesetz $F = m \cdot a$ eine Beschleunigung a , welche nach $\Delta v = a \cdot \Delta t$ die aktuelle Geschwindigkeitsänderung ergibt. Aus $v = v_0 + \Delta v$ erhält man die aktuelle Geschwindigkeit. Mit $\Delta s = v \cdot \Delta t$ ergibt sich für den Zeitabschnitt Δt die Strecke Δs , welche das betrachtete Molekül zurücklegt. Δs ist wie alle anderen Größen ein Vektor. So verfährt man mit allen Molekülen des Systems. Auf diese Weise berechnet man die Bewegung aller Moleküle schrittweise. Wenn sich zwei Moleküle sehr nahe kommen, wird die Kraft negativ und es erfolgt eine Abstoßung.

In Ebert Ederer werden einige Molekülbewegungen und Potentiale dargestellt. Die hier geschilderte Berechnung entspricht der einfachsten Lösung einer

Differentialgleichung, nämlich der linearen Lösung nach Euler. Diese Lösungsmethode ist zwar einfach, hat aber erhebliche Nachteile. Sie ist langsam und ungenau. Daher muss die Zahl der Moleküle niedrig sein und die Schrittweite Δt klein. Besser ist die Methode nach Runge-Kutta. Diese Methode ist schneller und genauer.

Thermodynamische Berechnung

Für die Berechnungen thermodynamischer Größen muss die Zahl der Moleküle erheblich größer sein als bei der Visualisierung und außerdem 3-dimensional. Aus den Daten der einzelnen Moleküle wie z.B. Geschwindigkeit und Abstand ermittelt man durch Mittelwertbildung thermodynamisch Größen. Dies soll am Beispiel des Dampfdrucks erläutert werden. Ist die Temperatur, d.h. die Molekülgeschwindigkeit so gewählt, daß zwei Phasen gebildet werden, ermittelt man die Anzahl der Moleküle in der Gasphase und die in der Flüssigphase und berechnet daraus gemäß der kinetischen Gastheorie die Anzahl der Stöße der Gasmoleküle an die Wand des Behälters. Die Zahl der Gasmoleküle ist aber nicht konstant, da zwischen den beiden Phasen ständig Moleküle ausgetauscht werden. Daher muss über eine gewisse Zeit ein Mittelwert gebildet werden. Je kleiner die Anzahl der betrachteten Moleküle ist, desto ungenauer wird aber das Ergebnis. Daher ist für thermodynamische Berechnung eine deutlich höhere Anzahl Moleküle erforderlich als für die Visualisierung und damit ist eine erheblich höhere Rechenzeit verbunden. Diese liegt bei Hochleistungsrechnern im Bereich einiger Stunden. PCs waren bisher dafür nur dann geeignet, wenn etwa 12 Stück zu einem Groß-PC zusammengefasst wurden. Damit konnte die Rechenzeit auf 1-2 Stunde verkürzt werden.

Das Lennard-Jones Modell unterstellt ein punktförmiges Molekül wie z.B. Edelgase. In der Realität ist das aber nicht der Fall. Daher versucht man das Lennard-Jones-Modell auf jedes Atom eines Moleküls anzuwenden. Am Beispiel Ethanol mit 9 Atomen lässt sich leicht erkennen, welche Folgen das hat. Während zwei punktförmige Ethanolmoleküle nur 1 Wechselwirkung nach Lennard-Jones haben, ergeben sich bei zwei Ethanolmolekülen mit je 9 Atomen insgesamt $9^2 = 81$ Wechselwirkungen. Dass damit der Rechenaufwand erneut steigt, ist leicht ersichtlich.

Das Lennard-Jones Modell beschreibt nur näherungsweise das Potenzial eines Atoms bzw. Moleküls. Viel genauer ist natürlich das Schrödingermodell, weil es die Art der Elektronenanordnung besser beschreibt. Bekannt ist allerdings, dass die Berechnungen auf einer Cray ca. 8 Std. dauern.

Der derzeitige Stand der Entwicklung ist der, dass mit dem Lennard-Jones-Modell Anpassungen an thermodynamische Daten mit einer Genauigkeit von 2% gelungen sind. Das bedeutet, man passt die Parameter des Lennard-Jones Modells im Rahmen einer Regressionsanalyse an gemessene thermodynamische Daten an. Das Ziel ist es allerdings, dass aus der Struktur eines Moleküls thermodynamische Daten

vorauszuberechnen und das mit einer Genauigkeit, die besser ist als die bisher bekannten Inkrement-Methoden wie Lydersen-Joback, Unifac usw.

Statische Berechnungen

Vernachlässigt man die Bewegung der Moleküle und denkt sich deren Anordnung statisch, dann wird die Potentialberechnung erheblich vereinfacht. Viele Berechnungen beruhen auf dieser Annahme.

Gleichungen der Atome

Betrachten wir die Atomteilchen Proton, Neutron und Elektron näher, ergibt sich folgendes:

Masse des Elektrons: $0,91091 \cdot 10^{-27}$ g, Atommasse = 0,0005486 AME

Masse des Protons: $1,6725 \cdot 10^{-24}$ g, Atommasse = 1,007276 AME

Masse des Neutrons: $1,6748 \cdot 10^{-24}$ g, Atommasse = 1,008665 AME

Ladung des Elektrons = 1 aE = e = $1,6020 \cdot 10^{-19}$ As

$$\text{Energieeinheit } 1aE = \frac{4\pi^2 m \cdot e^4}{h^2} = 27,210eV$$

$$\text{Längeneinheit } 1aE = \frac{h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2} = 0,5292A$$

Massendefekt des Heliums

Das Atomgewicht von He beträgt 4,0015 AME, laut Periodensystem. Die berechnete Masse von Helium aus 2 Protonen + 2 Neutronen = $2 \cdot (1,007276 + 1,008665) = 4,031882$ AME. Die Differenz zum Atomgewicht beträgt daher 0,0305 AME. Daraus erhält man einen Energiebetrag mit

$$E = m \cdot c^2 = 0,0305 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 28,5 \text{ eV}$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$$

Diese Energie beruht darauf, dass das Energiepotential des He-Kerns gegenüber dem der 4 einzelnen Teilchen günstiger ist, obwohl sich die 2 Protonen kräftig abstoßen. Bei der realen Kernverschmelzung laufen mehrere Reaktionen ab. Insgesamt haben wir es dabei mit einer Energie pro Teilchen von einigen MeV zu tun. Mit den Faktoren $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und $1 \text{ Mol} = 6,023 \cdot 10^{23}$ Teilchen erhält man die Fusionsenergie.

1 MeV für 1 Mol He (= 4 g) entspricht einer Fusionsenergie von $96,37 \cdot 10^9 \text{ kJ} = 26800 \text{ kWh}$.

Man nimmt an, dass alle Fusionsreaktionen zusammen eine Energie von ca. 26 eV liefern. Damit würde man pro g gebildetes He eine Energie von 174 000 kWh erhalten. Im Vergleich dazu liefert die Verbrennung von 1 g Wasserstoff unter gasförmigen Bedingungen d.h. bei 100 °C nur $13,3 \text{ kJ} = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ kWh}$.

Das Wasserstoffatom

Das Wasserstoffatom ist das kleinste aller Atome und besteht aus einem Proton und einem Elektron. Nehmen wir an, dieses umkreise das Proton in einer kreisförmigen Bahn, und nehmen wir weiter an, dass unsere normalen physikalischen Gesetze gelten, dann muss die Fliehkraft des Elektrons im Kräftegleichgewicht mit der Anziehungskraft zum Proton stehen. Man erhält dann

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad 2.2 \text{ (1.4)}$$

Darin ist m die Elektronenmasse, v dessen Geschwindigkeit, r der Bahnradius und e die Ladung des Elektrons. Die Wellenlänge der De Broglie Materiewelle ist definiert als

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

Diese Wellenlänge, bzw. n Vielfache davon, gilt für das Elektron und ist gleich dem Bahnumfang

$$2\pi \cdot r = n\lambda$$

Aus diesen Gleichungen erhält man für den Bahnradius

$$r = n^2 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{m \cdot e^2}$$

Darin ist

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

1.8

Das durchgestrichene $\hbar$ ist als Konstante gebräuchlich, ähnlich wie $\omega = 2\pi\nu$.

Für Wasserstoff gilt $n = 1$ und man erhält den Bahnradius = 0,05292 nm = 1 aE. Dies ist der sog. Bohrsche Radius.

Atomradius nach dem Kimball Energieansatz

Betrachten wir das Elektron eines H-Atoms als Kugelschale mit homogener Ladungsdichte um den Kern, so ergibt sich für die kinetische Energie des Elektrons nach dem Kimball Ansatz:

$$E_{\text{kin}} = \frac{9h^2}{32\pi^2 m \cdot r^2}$$

Für die potenzielle Energie des Elektrons zum Proton erhält man

$$E_{\text{pot}} = -\frac{3}{2} \frac{e^2}{r}$$

Die potenzielle Energie ist so definiert, dass sie bei unendlichem Abstand Elektron-Proton = 0 ist. Gesucht ist nun der Radius, bei dem die Gesamtenergie ein Minimum hat.

Die Gesamtenergie ist also

$$E = \frac{9h^2}{32\pi^2 m \cdot r^2} - \frac{3}{2} \frac{e^2}{r}$$

Um den Radius am Energieminimum zu erhalten, bildet man die erste Ableitung dieser Gleichungen und erhält

$$E = -\frac{2 \cdot 9h^2}{32\pi^2 m \cdot r^3} + \frac{3 e^2}{2 r^2}$$

Setzt man dies Gleichung = 0 und löst nach r auf ergibt

$$r = \frac{3}{2} \frac{h^2}{4\pi^2 m \cdot e^2} = \frac{3}{2} 0,529 = 0,7835A$$

Setzt man diesen Wert in die Energiegleichungen

$$E = \frac{4\pi^2 m \cdot e^4}{2h^2}$$

ein, ergibt sich eine Gesamtenergie von

$$E_{\text{ges}} = -13,6 \text{ eV} = 0,4998 \text{ aE.}$$

Atomradius nach der Bohrschen Theorie

Kräftegleichgewicht der Elektronenbahn: Fliehkraft = Anziehungskraft

$$\frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

bzw. nach Kürzen von r

$$m \cdot v^2 = \frac{e^2}{r}$$

Ein einzelnes Elektron hat kinetische und potentielle Energie E_{kin} und E_{pot} :

$$E_{\text{kin}} = \frac{m}{2v^2}$$

$$E_{\text{Epot}} = -\frac{e^2}{r}$$

für $r = \infty$ ist $E_{\text{Epot}} = 0$

$$E = E_{\text{Ekin}} + E_{\text{Epot}} = \frac{m}{2 \cdot v^2} - \frac{e^2}{r}$$

Die o.g. Gleichung aus dem Kräftegleichgewicht eingesetzt ergibt:

$$E = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2 \cdot r}$$

Aus dem zweiten Bohrschen Postulat

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

folgt

$$v = \frac{n \cdot h}{2\pi \cdot m \cdot r}$$

in die Gleichung $m \cdot v^2 = \frac{e^2}{r}$ eingesetzt ergibt

$$\frac{mn^2h^2}{4\pi^2m^2r^2} = \frac{e^2}{r}$$

nach r aufgelöst

$$r = \frac{n^2h^2}{4\pi^2m \cdot e^2}$$

Damit wird

$$E = -\frac{2\pi^2 m \cdot e^4}{n^2 h^2}$$

Mit $n = 1$ ist dieses Ergebnis mit dem von Kimball identisch.

Betrachten wir nun das H_2 -Molekül.

Die kinetische Energie des H-Atoms lautet in atomaren Einheiten

$$E_{kin} = \frac{9}{8r^2}$$

Mit r = Bahnradius

Für die Gesamtenergie gilt

$$E_{pot} = \frac{9}{8r^2} - \frac{3}{2r}$$

Die kinetische Energie beider H-Elektronen ist

$$E_{el} = \frac{2 \cdot 9}{8r^2}$$

Die Energie der Elektronenabstoßung ist

$$E_{ab} = \frac{6}{5r}$$

Die Energie der Protonenabstoßung ist

$$E_{prot} = \frac{1}{a}$$

Mit a = Abstand der Atomkerne.

Die Energie der Anziehung beider Kern-Elektronenwolke ist

$$E_w = \frac{2 \cdot 2}{r} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \frac{a^2}{4r^2} \right)$$

Die Summe ist

$$E_{H_2} = \frac{2,25}{r^2} + \frac{1}{a} - \frac{4,8}{r} + \frac{a^2}{2r^3}$$

Bildet man daraus die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial E_{H_2}}{\partial r} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial E_{H_2}}{\partial a} = 0$$

so erhält man das Minimum der Energie für a und r. Es ergibt sich $r = a = 1,36 \text{ aE}$. Setzt man diese Wert in Gl. 1.33 ein, erhält man $E_{H_2} = -1,21 \text{ aE}$.

Vergleiche mit experimentellen Daten

Die Energie für 1 H Atom ergibt sich nach der Kimbal Theorie zu -0,499 aE, daher für 2 H Atom = -0,999 aE. Das H₂ Molekül ist daher um 0,999 - 1,21 = -0,21 aE = -5,724 eV energieärmer als 2 einzelne H-Atome. Dies ist die Bindungsenergie.

Experimentell findet man -4,745 eV. Die Gesamtenergie von H₂ beträgt nach dem Kimball Ansatz -32,924 eV, experimentell -31,94 eV. Der Kernabstand beträgt nach Kimball 0,7216 Å, experimentell 0,7417 Å.

Literatur.

- [1] Moelwyn-Hughes: Physikalische Chemie
- [2] Atkins: Physikalische Chemie
- [3] Christen: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie
- [4] Engel: Physikalische Chemie
- [5] Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie
- [6] Tipler: Physik
- [7] Tipler: Moderne Physik
- [8] Bergmann: Experimentalphysik
- [9] Meschede: Gerthsen Physik
- [10] Hering: Physik für Ingenieure
- [11] Dobrinski: Physik für Ingenieure
- [12] Blahous: Statistische Thermodynamik
- [13] Hanson: Introduction to Molecular Thermodynamics
- [14] Wikipedia

Wolfgang Schmidt

Okt 2014