

Zentraler Bildungsplanbezug (ibK)

3.2.1.3 Bindungs- und Wechselwirkungsmodelle

(8) zwischenmolekulare Wechselwirkungen erklären (Wechselwirkungen zwischen temporären Dipolen, Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen, Wasserstoffbrücken)

(9) aus der Struktur zweier Moleküle mögliche zwischenmolekulare Wechselwirkungen ableiten

(11) ausgehend von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen ausgewählte Eigenschaften von Stoffen erklären (Siedetemperatur, Löslichkeit)

Hinweise zum Inhalt

■ Die London-Wechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichen kugelförmigen temporären Dipolen (London-Energie) lässt sich wie in [1] oder [2] berechnen durch

$$E_{\text{ww}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha^2 I}{d^6}$$

α Polarisierbarkeit (genauer: Polarisierbarkeitsvolumen)

I Ionisierungsenergie

d Abstand zwischen den temporären Dipolen

■ Das Polarisierbarkeitsvolumen wird in der Einheit 10^{-30} m^3 angegeben, also $\alpha = \alpha_0 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$.

■ Als typischer Abstand zwischen zwei Dipolen können Werte zwischen 400 pm und 500 pm angenommen werden. Die Ionisierungsenergien liegen für viele Moleküle in einem Bereich zwischen 10 eV und 15 eV.

Für den Betrag der Wechselwirkungsenergie ergibt sich damit die Abschätzung

$$\frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha_0^2 \cdot 10^{-60} \text{ m}^3 \cdot 15000 \text{ meV}}{4^6 \cdot 10^{-60} \text{ m}^3} \geq |E_{\text{ww}}| \geq \frac{3}{4} \cdot \frac{\alpha_0^2 \cdot 10^{-60} \text{ m}^3 \cdot 10000 \text{ meV}}{5^6 \cdot 10^{-60} \text{ m}^3}$$

also ausgerechnet

$$\alpha_0^2 \cdot 2,75 \text{ meV} \geq |E_{\text{ww}}| \geq \alpha_0^2 \cdot 0,48 \text{ meV}.$$

Aus didaktischen Gründen ist daher die grobe Näherung

$$|E_{\text{ww}}| = \alpha_0^2 \text{ meV}, \quad (\text{N1})$$

wie sie im Material verwendet wird, zweckmäßig. Eine Vorzeichenunterscheidung wird hier nicht vorgenommen, daher entfallen in der Darstellung die Betragsstriche.

■ Die Keesom-Wechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichen kugelförmigen permanenten Dipolen lässt sich z.B. wie in [3] berechnen durch

$$E_{\text{ww}} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 kT d^6}$$

μ elektrisches Dipolmoment
 ϵ_0 Elektrische Feldkonstante
 k Boltzmann-Konstante
 T absolute Temperatur
 d Abstand zwischen den permanenten Dipolen

- Das elektrische Dipolmoment wird in der Einheit Debye angegeben, wobei $1 \text{ Debye} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, also $\mu = \mu_0 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.
- Die beiden Konstanten haben die Werte $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J} \cdot \text{m})$ und $k = 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
- Da sich die Betrachtung auf Raumtemperatur (25°C) beziehen soll, ist $T = 298 \text{ K}$.
- Als typischer Abstand zwischen zwei Dipolen kann ein Wert zwischen 400 pm und 500 pm angenommen werden.

Für den Betrag der Wechselwirkungsenergie ergibt sich damit die Abschätzung

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_0^4 \cdot 3,336^4 \cdot 10^{-120} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}}{(4\pi)^2 8,854^2 10^{-24} \text{ C}^4 \cdot 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot 298 \text{ K} \cdot 4^6 \cdot 10^{-60} \text{ m}^6} \geq |E_{\text{ww}}| \geq$$

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_0^4 \cdot 3,336^4 \cdot 10^{-120} \text{ C}^4 \cdot \text{m}^4 \cdot \text{J}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}}{(4\pi)^2 8,854^2 10^{-24} \text{ C}^4 \cdot 1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot 298 \text{ K} \cdot 5^6 \cdot 10^{-60} \text{ m}^6}$$

Nach Kürzung der Einheiten und Zusammenfassung der Zehnerpotenzen erhält man

$$\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_0^4 \cdot 3,336^4 \cdot 10^{-120} \text{ J}}{(4\pi)^2 \cdot 8,854^2 \cdot 1,380 \cdot 298 \cdot 4^6 \cdot 10^{-107}} \geq |E_{\text{ww}}| \geq \frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_0^4 \cdot 3,336^4 \cdot 10^{-120} \text{ J}}{(4\pi)^2 \cdot 8,854^2 \cdot 1,380 \cdot 298 \cdot 5^6 \cdot 10^{-107}}$$

Das ergibt ausgerechnet

$$\mu_0^4 \cdot 3,96 \cdot 10^{-22} \text{ J} \geq |E_{\text{ww}}| \geq \mu_0^4 \cdot 1,04 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Mit der Umrechnung $1 \text{ meV} = 1,602 \cdot 10^{-22} \text{ J}$ folgt

$$\mu_0^4 \cdot 2,47 \text{ meV} \geq |E_{\text{ww}}| \geq \mu_0^4 \cdot 0,65 \text{ meV}$$

Aus didaktischen Gründen ist daher die grobe Näherung

$$|E_{\text{ww}}| = \mu_0^4 \text{ meV}, \quad (\text{N2})$$

wie sie im Material verwendet wird, zweckmäßig. Eine Vorzeichenunterscheidung wird hier nicht vorgenommen, daher entfallen in der Darstellung die Betragsstriche.

■ London- und Keesom-Wechselwirkung: Vergleich mit Energiewerten aus der Literatur

In [3] werden Energiewerte für $d = 500 \text{ pm}$ und $T = 298 \text{ K}$ angegeben, die mit den Näherungen (N1) und (N2) größenordnungsmäßig übereinstimmen:

Atom/ Molekül	α_0	μ_0	$ E_{\text{WW}}(\text{London}) $ aus [3] in meV	$ E_{\text{WW}}(\text{Keesom}) $ aus [3] in meV	$ E_{\text{WW}}(\text{London}) $ nach (N1) in meV	$ E_{\text{WW}}(\text{Keesom}) $ nach (N2) in meV
He	0,2	0	0,03	0	0,04	0
Ar	1,6	0	1,82	0	2,56	0
Xe	4,0	0	11,30	0	16,00	0
CCl_4	10,5	0	77,7	0	110,25	0
HI	5,5	0,4	21,66	0,013	30,25	0,026
HBr	3,6	0,8	9,53	0,24	12,96	0,64
NH_3	2,2	1,5	3,47	3,25	4,84	5,06
H_2O	1,5	1,9	1,60	7,41	3,35	13,03

Spalte 2: Statt der in [3] angegebenen Polarisierbarkeiten in der Einheit 10^{-40} Fm^2 stehen hier die Maßzahlen α_0 der umgerechneten Polarisierbarkeitsvolumina in der Einheit 10^{-30} m^3 , so wie sie auch im Material verwendet werden ($\alpha = \alpha_0 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$).

Spalte 3: Statt der in [3] angegebenen Dipolmomente in der Einheit 10^{-30} Cm stehen hier die Maßzahlen μ_0 der Dipolmomente in der umgerechneten Einheit Debye, so wie sie auch im Material verwendet werden ($\mu = \mu_0 \cdot 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$).

Spalten 4 und 5: Die Energiewerte werden in [3] in der Einheit J/mol angegeben. Umrechnung: $1 \text{ meV} = 96,5 \text{ J/mol}$

■ Quellen für die Polarisierbarkeit und das Dipolmoment

Viele Meß- und Rechenwerte für diese Größen finden sich unter

<https://cccbdb.nist.gov/>

oder auch in [5].

■ Bedeutung der Keesom-Wechselwirkung

In [2] wird betont, dass bei Molekülen mit $\mu < 1$ der London-Anteil der Gesamtwechselwirkung gegenüber dem Keesom-Anteil klar überwiegt. Belegt wird die Aussage mit Gitterenergien einiger Molekulkristalle. Die Anteile an der Gesamtwechselwirkung stimmen gut mit den Werten aus dem Material überein. Der Induktionseffekt (Wechselwirkung zwischen permanentem Dipol und temporären Dipol) spielt eine untergeordnete Rolle und wird daher im Material nicht thematisiert.

Molekül	London-Anteil nach [2]	Keesom-Anteil nach [2]	Induktions-Anteil nach [2]	London-Anteil im Material	Keesom-Anteil im Material
HCl	80%	16%	4%	82%	18%
HBr	95%	3%	2%	97%	3%
HI	99,5%	0,1%	0,4%	100%	0%

■ Wasserstoffbrücke: Vergleich mit Energiewerten aus der Literatur

Die in der Literatur gefundenen Energieangaben für die Wasserstoffbrücken in Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff werden zur groben Orientierung im Material verallgemeinert.

in der Literatur			im Material	
H-Brücke	$E_{\text{ww}}(\text{H-Brücke})$ in meV	Quelle	H-Brücke	$E_{\text{ww}}(\text{H-Brücke})$ in meV
$\text{H}_2\text{N}-\text{H} \cdots \text{NH}_3$	ca. 100	[6]	$\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$	ca. 100
$\text{HO}-\text{H} \cdots \text{OH}_2$	210 *	[7]	$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$	ca. 200
$\text{F}-\text{H} \cdots \text{HF}$	260 – 290**	[8]	$\text{F}-\text{H} \cdots \text{O}$	ca. 300

*) Die Energiewerte werden in [7] in der Einheit J/mol angegeben. Umrechnung: 1 meV = 96,5 J/mol

**) Die Energiewerte werden in [8] in kcal/mol angegeben. Umrechnung: 1 meV = 23,1 kcal/mol

■ Ammoniak, Wasser und Fluorwasserstoff

Die Unterschiede der Siedetemperaturen dieser Stoffe werden in [9] erklärt. Zitat:

„Im Ammoniak sind die Wasserstoffbindungen aus zwei Gründen weniger stark ausgeprägt als im Wasser: Erstens ist N weniger stark elektronegativer als O, und zweitens besitzt das NH_3 nur ein einsames Elektronenpaar, das auf ein H-Atom eines benachbarten Moleküls anziehend wirken kann. Fluorwasserstoff ist ebenfalls weniger stark durch Wasserstoffbindungen verknüpft als H_2O , obwohl F eine größere Elektronegativität als O besitzt und sogar drei einsame Elektronenpaare am F-Atom vorhanden sind. Der Grund dafür ist der, dass das HF-Molekül nur ein H-Atom besitzt, dass zur Bildung derartiger Bindungen beitragen kann.“

Diese Erklärung wird im Material aufgegriffen und grafisch veranschaulicht, siehe Seite 10 unten und Aufgabe 7 auf Seite 11.

Literatur-Quellen

- [1] J. Huheey, E. Keitler, R. Keiter: „Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität“, Walter de Gruyter, Berlin, 1995, S.341-346.
- [2] E. Riedel, C. Janiak: „Anorganische Chemie“, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 2007, S. 165/166.
- [3] J.A. Campbell: „Allgemeine Chemie – Energetik, Dynamik und Struktur chemischer Systeme“, VCH, Weinheim, 1985, S. 391-393.
- [4] P.W. Atkins: „Physikalische Chemie“, VCH, Weinheim, 1996, S. 723-724.
- [5] K. Schäfer, C. Synowietz (Hrsg.): „Taschenbuch für Chemiker und Physiker – Band III: Eigenschaften von Atomen und Molekülen“, Springer, Berlin, 1970, S. 295 ff.
- [6] M. Meyer: „Ultraschnelle Dynamik von Elektronentransfer- und Solvatisierungsprozessen an adsorbatbedeckten Metalloberflächen“, Diplomarbeit an der Freien Universität Berlin, 2007, S. 10.
- [7] N. Wiberg: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, Walter de Gruyter, Berlin, 2007, S. 163.
- [8] L. Pauling: „Die Natur der chemischen Bindung“, VCH, Weinheim, 1964, S. 428.
- [9] R. Dickerson, H. Gray, G. Haight: „Prinzipien der Chemie“, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 1978, S. 676