# Zwischenmolekulare Kräfte

## Motivation

Das Prinzip gegenseitiger Anziehung – vergleichbar der von Magneten – leuchtet meist ohne weiteres ein. Schwieriger ist hingegen die Unterscheidung von Dipolkräften und der Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Reizvoll wird die Simulation insbesondere dadurch, dass man nachvollziehen kann, wie sich die Moleküle schrittweise zueinander orientieren.

## Voraussetzungen

* Coulomb-Gesetz
* Geometrie von Molekülen / VSEPR-Modell
* Polare Bindungen und Dipol-Charakter

## Ablauf

1. Wiederholung zu Dipolmolekülen; Vorhersage der Orientierung von zwei Formaldehyd-, beziehungsweise Wasser-Molekülen
2. Simulation der Wechselwirkungen mit AVOGADRO
3. Diskussion der Ergebnisse
4. Spezielle Eigenschaften des Wasser-Moleküls
5. Anwendung von ZMK auf den Schmelzpunkt von Wasser und Fluorwasserstoff mit Molekularium

#### Vorteile:

* Einfache und unkomplizierte Simulation von zwischenmolekularen Kräften
* Unmittelbare Visualisierung von Wasserstoffbrücken
* Spielerische Untersuchung mit vielen Wasser-Molekülen

#### Nachteile:

* Installation von AVOGADRO bereitet möglicherweise Probleme
* Programm relativ instabil
* Funktioniert nur mit bestimmten Molekülen / Atomsorten
* In AVOGADRO 1.99 Begrenzung des Winkels für H-Brücke nicht möglich

### Hinweise und Einschränkungen

Das Verhalten von CO2 bei der Durchführung der Optimierung ist etwas speziell, da das Programm von einer Abstossung ausgeht … dies sollte thematisiert werden. Eine Berücksichtigung von London-Dispersionskräften ist nicht möglich.

Je nach Orientierung der Moleküle zu Beginn der Optimierung können unterschiedliche Ergebnisse resultieren (unterschiedliche lokale Minima)

Möchte man andere Moleküle, als die hier vorgestellten Beispiele untersuchen, sollte man unbedingt testen, ob vernünftige Ergebnisse resultieren. Was beispielsweise nicht funktioniert sind H-Brücken mit HF oder HCl …

Die Korrelation von ZMK und Schmelzpunkt liefert nicht immer die erwarteten Ergebnisse, da unter anderem auch Packungseffekte eine Rolle spielen – dies muss gegebenenfalls thematisiert werden.

Die derzeit aktuellste Version ist AVOGADRO 1.99 <https://two.avogadro.cc/install/index.html>, daneben gibt es noch AVOGADRO 1.2, welches derzeit noch einen besseren Funktionsumfang besitzt, aber nicht mehr weiterentwickelt wird und insgesamt unberechenbarer ist. Möglicherweise erscheint in den nächsten Monaten die Version AVOGADRO 2.0, welche dann hoffentlich auch über das in 1.99 noch fehlende Auto Optimization Tool verfügt. Bis dahin ist die Geometrieoptimierung mit 1.99 etwas mühsam, da diese beim Einmaligen Ausführen des Kommandos nicht das Energieminimum erreicht. Man muss stattdessen manuell mehrmals das Kommando (Strg + Alt + O) durchführen, bis keine Änderung der Anordnung mehr erkennbar ist.

Die Darstellung von Dipolvektoren ist in Version 1.99 momentan ebenfalls (noch) nicht möglich.

Optimierungen müssen mit dem MMFF94 oder MMFF94s-Kraftfeld durchgeführt werden – dieses muss zuerst definiert werden.

# Zwischenmolekulare Kräfte

|  |
| --- |
| **Lernziele**   * Sie können die Orientierung von Molekülen zueinander basierend auf den vorherrschenden zwischenmolekularen Kräften nachvollziehen * Sie lernen erste Schritte im Umgang mit dem Programm AVOGADRO * Sie vertiefen Ihre Kenntnisse zu den zwischenmolekularen Kräften von Wasser |

Anhand von zwischenmolekularen Wechselwirkungen lassen sich viele physikalische Effekte wie Oberflächenspannung oder Viskosität, aber auch die Existenz unterschiedlicher Aggregatzustände erklären.

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen sind schwache Wechselwirkungen in Folge elektrostatischer Anziehung. Da diese Kräfte in der Regel deutlich schwächer als chemische Bindungen sind, werden diese Wechselwirkungen – wenn überhaupt – durch eine gestrichelte Linie zwischen den Atomen (Wasserstoffbrücken), beziehungsweise Ladungsschwerpunkten (Dipole) dargestellt.

**Aufgabe 1a**

* Zeichnen Sie ein Formaldehydmolekül CH2O als vollständige Lewis-Formel und bestimmen Sie den Dipol-Vektor in diesem Molekül.
* Wie würde sich vermutlich ein zweites Molekül – basierend auf dem Coulomb-Gesetz – relativ zum ersten Molekül orientieren? Zeichnen Sie die Anordnung dieses zweiten Moleküls ein.



**Aufgabe 1b**

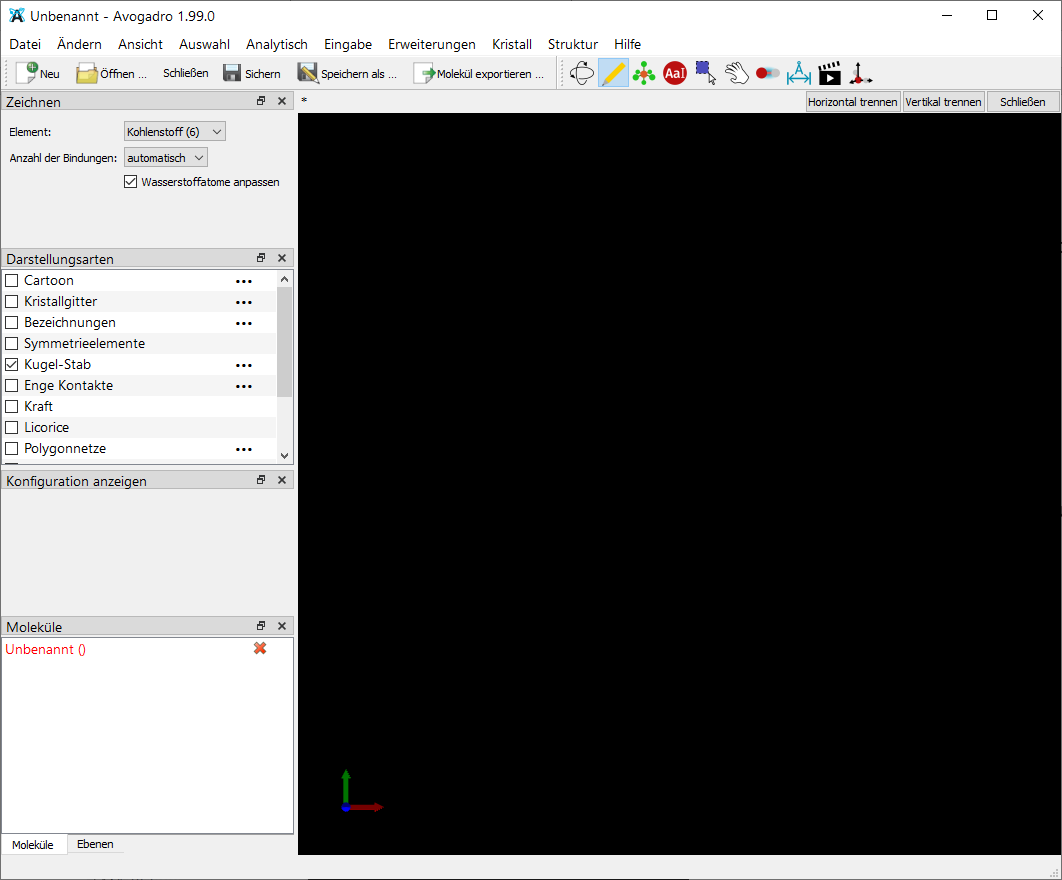
* Zeichnen Sie ein Wassermolekül als vollständige Lewis-Formel und bestimmen Sie den Dipol-Vektor in diesem Molekül.
* Wie würde sich vermutlich ein zweites Molekül – basierend auf dem Coulomb-Gesetz – relativ zum ersten Molekül orientieren? Zeichnen Sie die Anordnung dieses zweiten Moleküls ein.



**Aufgabe 1c**

* Zeichnen Sie ein Kohlendioxid-Molekül als vollständige Lewis-Formel und bestimmen Sie den Dipol-Vektor in diesem Molekül.
* Wie würde sich vermutlich ein zweites Molekül – basierend auf dem Coulomb-Gesetz – relativ zum ersten Molekül orientieren? Zeichnen Sie die Anordnung dieses zweiten Moleküls ein.

Sie sollen nun mit Hilfe des Programms AVOGADRO überprüfen, ob Ihre Anordnung bei Formaldehyd, beziehungsweise Wasser korrekt ist. Öffnen Sie das Programm und beachten Sie die folgenden Einstellungen:

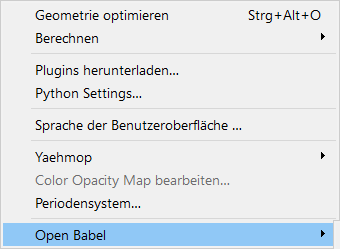


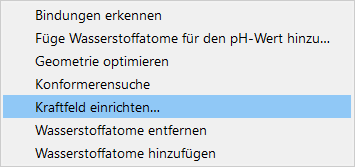
Im Tab Erweiterungen können die Parameter für die Geometrie-optimierung eingestellt werden

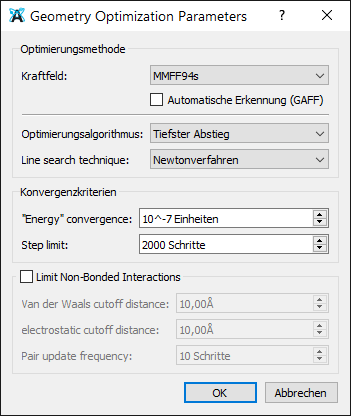
Icon für das Zeichnen-Tool

Icon für das Messgeräte-Tool

Im Fenster Darstellungsarten sollte zu Beginn nur die Box Kugel-Stab ausgewählt sein

Stellen Sie zu Beginn das Kraftfeld für die Geometrie-Optimierung ein. Wählen Sie im Tab Erweiterungen den Eintrag Open Babel aus.

Wählen Sie dann den Eintrag Kraftfeld einrichten aus.

Übernehmen Sie die im Fenster gezeigten Werte:

Kraftfeld MMFF94s

Optimierungsalgorithmus: Tiefster Abstieg

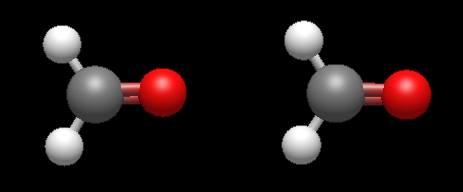
Energy convergence: 10^-7 Einheiten

Step limit: 2000 Schritte

**Aufgabe 2a**

* Öffnen Sie die Datei Formaldehyd.mol , indem Sie die Datei in das schwarze Fenster von AVOGADRO ziehen (oder zeichnen Sie das Molekül mit dem Zeichnen-Werkzeug)
* Starten Sie die Geometrie-Optimierung, indem Sie die Tastenkombination Strg+Alt+O drücken (bei Mac muss die Geometrie-Optimierung derzeit noch über Open Babel-> Geometrie optimieren durchgeführt werden).
* Wählen Sie das vorhandene Molekül mit Strg A aus und duplizieren Sie dieses, indem Sie nacheinander Strg C und Strg V drücken. Verschieben Sie das kopierte Molekül, indem Sie dieses bei gedrückter Maustaste neben das ursprünglich vorhandene Molekül platzieren.
* Starten Sie die Geometrie-Optimierung, indem Sie die Tastenkombination Strg+Alt+O drücken. Sie sehen nun, wie sich die beiden Moleküle entsprechend der elektrostatischen Wechselwirkung zueinander anordnen.
* Wiederholen die das Kommando Strg+Alt+O bis Sie keine merkliche Änderung in der Anordnung erkennen.

Zeichnen Sie die Anordnung der beiden Moleküle als vollständige Lewis-Formeln. Worauf beruht die Orientierung der Moleküle? Vergleichen Sie das Ergebnis mit Ihrer Anordnung aus Aufgabe 1a.

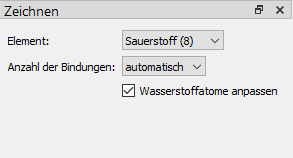


Die Anordnung der Moleküle entspricht den Erwartungen basierend auf einer gegenseitigen Anziehung der Dipole.

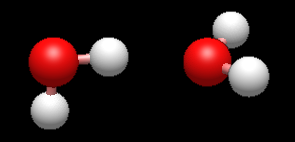
Bestimmen Sie nun den kürzesten Abstand zwischen den beiden Molekülen. Wählen Sie hierfür aus der Menüleiste das Messwerkzeug-Icon aus und klicken Sie dann nacheinander auf die beiden nächstgelegenen Atome – die Distanz wird unten links in der Einheit Angstrom (1 Å = 10-10 m) angezeigt.

|  |  |
| --- | --- |
| Kürzester Abstand zwischen zwei Molekülen | 3.08 Å |

**Aufgabe 2b**

* Zeichnen Sie in Avogadro zwei Wasser-Moleküle. Wählen Sie hierfür in der oberen Menüleiste das Icon aus.
* Wählen Sie bei Element die Atomsorte Sauerstoff aus
* Klicken Sie nun zwei Mal nahe nebeneinander in das rechte Fenster – es sollten nun zwei Wasser-Moleküle sichtbar sein
* Starten Sie die Geometrie-Optimierung, indem Sie die Tastenkombination Strg+Alt+O drücken. Wiederholen die das Kommando Strg+Alt+O bis Sie keine weitere merkliche Änderung in der Anordnung erkennen.

Zeichnen Sie die Anordnung der beiden Moleküle als vollständige Lewis-Formeln und vergleichen Sie das Ergebnis mit Ihrer Anordnung aus Aufgabe 1b.



Worin besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der Orientierung zweier Formaldehyd-Moleküle und zweier Wasser-Moleküle?

Es ist nicht der positive Pol des Dipols, welcher sich hin zum Sauerstoff-Atom orientiert, sondern ein H-Atom. Es muss folglich noch andere Wechselwirkungen als eine Dipol-Dipol-Anziehung geben.

Bestimmen Sie nun den kürzesten Abstand zwischen den beiden Molekülen. Wählen Sie hierfür aus der Menüleiste das Messwerkzeug-Icon aus und klicken Sie dann nacheinander auf die beiden nächstgelegenen Atome – die Distanz wird unten links in der Einheit Angstrom (1 Å = 10-10 m) angezeigt.

|  |  |
| --- | --- |
| Kürzester Abstand zwischen zwei Molekülen | 1.78 Å |

Vergleichen Sie die beiden Abstände bei Formaldehyd und bei Wasser. Was kann man daraus schliessen? Recherchieren Sie hierzu auch die Siedepunkte der beiden Substanzen und lassen Sie diese Werte in Ihre Interpretation mit einfliessen.

|  |  |
| --- | --- |
| Siedepunkt Formaldehyd | -19 °C |
| Siedepunkt Wasser | 100 °C |

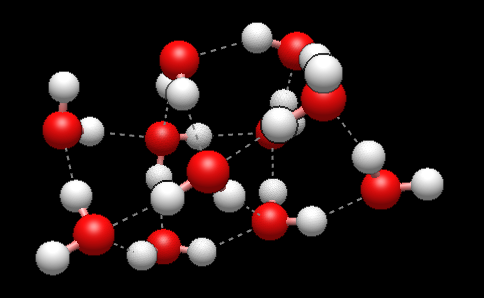
Je kürzer der Abstand, desto stärker die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Die Stärke der zwischenmolekularen Kraft korreliert mit den Siedepunkten einer Substanz.

* Aktivieren Sie nun unter Darstellungsarten den Eintrag Enge Kontakte; in der Folge sehen Sie nun eine Wasserstoffbrücke zwischen dem partiell positiven H-Atom und dem partiell negativen O-Atom
* Fügen Sie einige weitere Wassermoleküle im rechten Fenster hinzu und starten Sie immer wieder die Geometrie-Optimierung, indem Sie die Tastenkombination Strg+Alt+O drücken. Wiederholen die das Kommando Strg+Alt+O bis Sie keine weitere merkliche Änderung in der Anordnung erkennen.

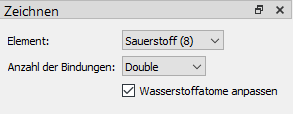
Worauf könnte die Wasserstoff-Brücke beim Sauerstoff-Atom zielen?

Wie viele Wasserstoff-Brücken können Sie maximal an einem Wasser-Molekül beobachten? Platzieren Sie hier für mehrere Wasser-Moleküle möglichst nahe beieinander.

Es können je Wasser-Molekül maximal vier Wasserstoffbrücken gebildet werden. Die tetraedrische Anordnung lässt darauf schliessen, dass die nichtbindenden Elektronenpaare am Sauerstoff-Atom beteiligt sind.



**Aufgabe 2c**

* Zeichnen Sie in Avogadro ein Kohlendioxid-Molekül. Wählen Sie hierfür in der oberen Menüleiste das Icon aus.
* Wählen Sie bei Element die zuerst die Atomsorte Kohlenstoff aus und klicken Sie ein Mal in das rechte Fenster – Sie sehen nun ein Methan-Molekül CH4.
* Wählen Sie bei Element nun die Atomsorte Sauerstoff aus und wählen Sie bei Anzahl der Bindungen Double aus.
* Klicken Sie im rechten Fenster auf das Kohlenstoff-Atom und ziehen Sie bei gedrückter Maustaste die Bindung weg vom C-Atom. Wiederholen Sie diesen Vorgang in die andere Richtung – es sollte nun ein CO2-Molekül zu sehen sein (ignorieren Sie mögliche falsche Bindungswinkel / ungleiche Bindungslängen)
* Wählen Sie das vorhandene Molekül mit Strg A aus und duplizieren Sie dieses, indem Sie nacheinander Strg C und Strg V drücken. Verschieben Sie das kopierte Molekül, indem Sie dieses bei gedrückter Maustaste neben das ursprünglich vorhandene Molekül platzieren.
* Starten Sie die Geometrie-Optimierung, indem Sie die Tastenkombination Strg+Alt+O drücken.

Beschreiben Sie, was Sie erkennen können und geben Sie eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten ab.

Zwischen den Kohlendioxid-Molekülen kommt es zu einer Abstossung (je öfter man die Optimierung durchführt, desto weiter entfernen sich die Moleküle voneinander). Es gibt folglich keine permanenten Anziehungskräfte zwischen den Molekülen – dies, weil CO2 kein Dipol ist.

## Schmelzpunkte

Gäbe es keine zwischenmolekularen Kräfte, so müssten alle Stoffe gasförmig sein. Je stärker die zwischenmolekularen Kräfte, desto höher der Siedepunkt und – mit Einschränkungen – der Schmelzpunkt einer Substanz. Im Folgenden sollen die Substanzen Wasser und Fluorwasserstoff (HF) miteinander verglichen werden.

**Aufgabe 3a**

Recherchieren Sie den Schmelzpunkt von Wasser und Fluorwasserstoff.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Schmelzpunkt H2O | 0 °C | Schmelzpunkt HF | -87.4 °C |

**Aufgabe 3b**

Zeichnen Sie jeweils die vollständige Valenzstrichformel von Wasser, beziehungsweise Fluorwasserstoff und überlegen Sie sich, was der Grund für die unterschiedlichen Schmelzpunkte sein könnte.

Die Moleküle besitzen vergleichbare London-Dispersionskräfte (je 10 Elektronen), das Dipolmoment bei Fluorwasserstoff ist 1.827 Debye, jenes von Wasser 1.857 Debye und somit nahezu identisch (https://cccbdb.nist.gov/exp1x.asp). Der Unterschied muss folglich von den Wasserstoffbrücken herrühren.

Schauen Sie sich nun die Kristallstrukturen der beiden Stoffe im Molekularium an: Öffnen Sie hierfür den folgenden Link und scrollen Sie auf der linken Seite zu Fluorwasserstoff, beziehungsweise Wasser.

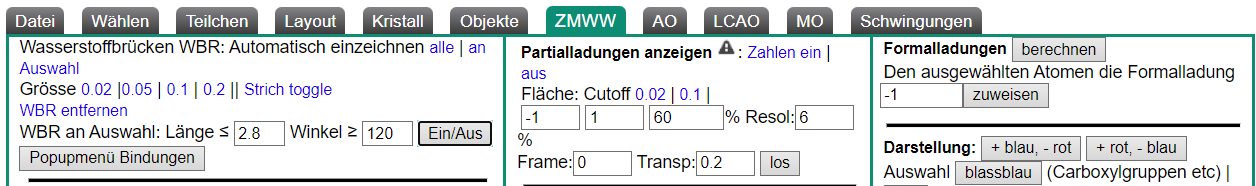
<https://www.swisseduc.ch/chemie/molekularium/kristallstrukturen/kristallstrukturen.htm>

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Wie viele Wasserstoffbrücken sind zwischen den Molekülen jeweils möglich?

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| H-Brücken je H2O-Molekül | 4 | H-Brücken je HF-Molekül | 2 |

Lassen Sie sich nun die Wasserstoffbrücken anzeigen. Wählen Sie hierfür den Tab ZMWW aus und ändern Sie den Wert für die Länge der Wasserstoffbrücke auf 2.8. Durch Klicken auf den Ein/Aus Button erscheinen nun die H-Brücken in der Kristallstruktur.



Was ist also der Grund für den unterschiedlichen Schmelzpunkt?

Je Molekül kann Wasser doppelt so viele H-Brücken wie Fluorwasserstoff ausbilden, was zu einer markant stabileren Feststoffstruktur – und somit zu einem höheren Schmelzpunkt – führt.