

Zwischenmolekulare Kräfte

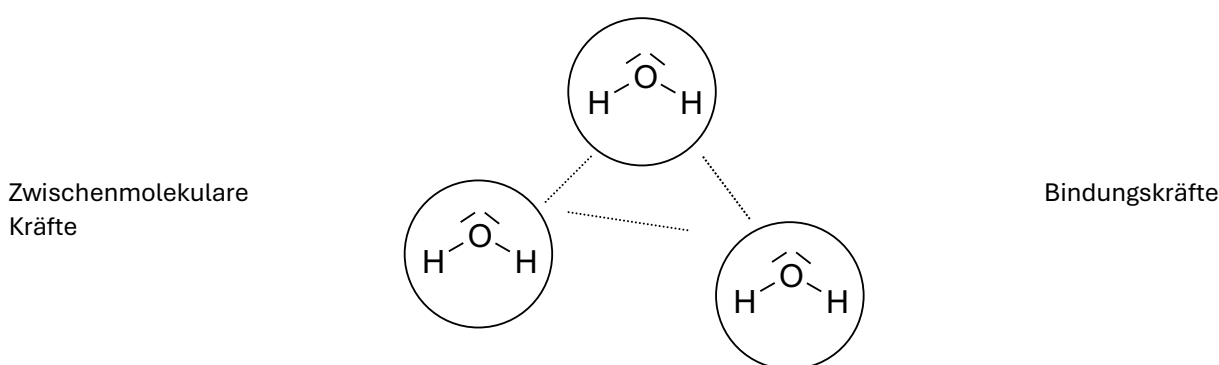
Die Kräfte, welche Moleküle untereinander zusammenhalten, werden als **zwischenmolekulare Kräfte** bezeichnet.

Achtung: Die zwischenmolekularen Kräfte dürfen keinesfalls mit den Bindungskräften zwischen den einzelnen Atomen innerhalb eines Moleküls verwechselt werden.

Erhitzt man z.B. eine Flüssigkeit, so werden zuerst die zwischenmolekularen Kräfte überwunden. Dadurch werden die einzelnen Moleküle praktisch unabhängig voneinander. Erst bei viel höheren Temperaturen zerfallen die Moleküle selbst in kleinere Molekülfragmente oder gar in die einzelnen Atome. Die Energiebeträge, die aufzuwenden sind, um kovalent gebundene Atome aus einem Molekül abzutrennen, sind beträchtlich grösser als die zwischenmolekularen Kräfte.

Aufgabe:

Zeichnen Sie die zwischenmolekularen Kräfte bzw. die Bindungskräfte in die untenstehende Abbildung ein.



Zwischenmolekulare Kräfte wirken, wie ihr Name sagt, zwischen den Molekülen. Achten Sie auf eine konsequente Unterscheidung zu den Bindungskräften in den Molekülen.

Weil physikalische Eigenschaften wie die Schmelz- und die Siedetemperatur, die Härte, die Löslichkeit etc. nicht vom Zusammenhalt der Atome im Molekül, sondern vom Zusammenhalt der Moleküle abhängig sind, bestimmen die zwischenmolekularen Kräfte diese Eigenschaften.

Bei chemischen Reaktionen hingegen bestimmen die Bindungskräfte zwischen Atomen innerhalb ein und desselben Teilchens das Verhalten.

Mit Hilfe des Siedepunktes eines Reinstoffes lassen sich die zwischenmolekularen Kräfte sehr gut in ihrer Grössenordnung abschätzen. Beim Verdampfen wird nämlich - wie oben erwähnt - aus einem Molekül, das Bestandteil einer Molekülgruppe ist, ein isoliertes Molekül. Dabei müssen die zwischenmolekularen Kräfte überwunden werden.

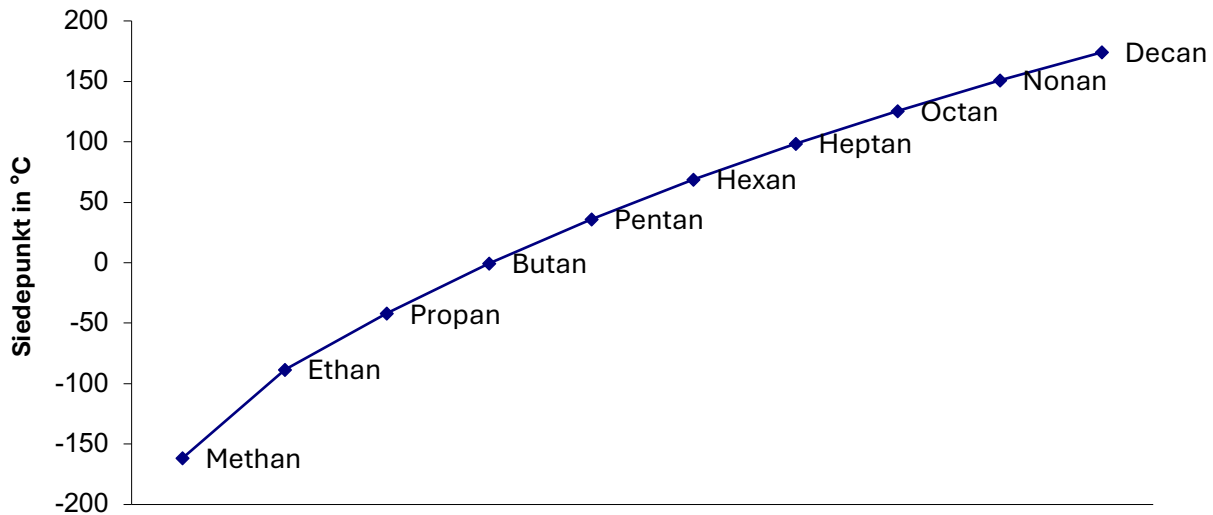
Je höher also der Siedepunkt eines aus Molekülen aufgebauten Reinstoffes liegt, umso grösser müssen die zwischenmolekularen Kräfte sein, die seine Moleküle zusammenhalten.

Die Siedepunkte sind, wie Sie gleich sehen werden, je nach Bau und Grösse der Moleküle sehr verschieden. Viele molekulare Stoffe sind bei RT Gase oder Flüssigkeiten, die sich leicht verflüchtigen; man bezeichnet sie darum als **flüchtige Stoffe**.

Typische Beispiele sind die ersten zehn einfachsten Vertreter der Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} , den sogenannten Alkanen. Dies sind

Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Propan (C_3H_8), Butan (C_4H_{10}), Pentan (C_5H_{12}), Hexan (C_6H_{14}), Heptan (C_7H_{16}), Octan (C_8H_{18}), Nonan (C_9H_{20}) und Decan ($C_{10}H_{22}$).

Siedepunkte der Alkane



Aufgabe: Finden Sie allgemein gültige Faustregeln für den Verlauf der obigen Kurve?

Je desto der Siedepunkt.

Je desto der Siedepunkt.

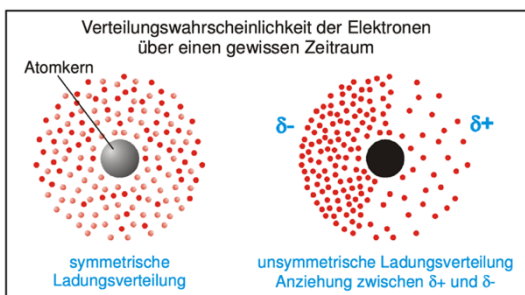
Je desto der Siedepunkt.

1. Van der Waals-Kräfte

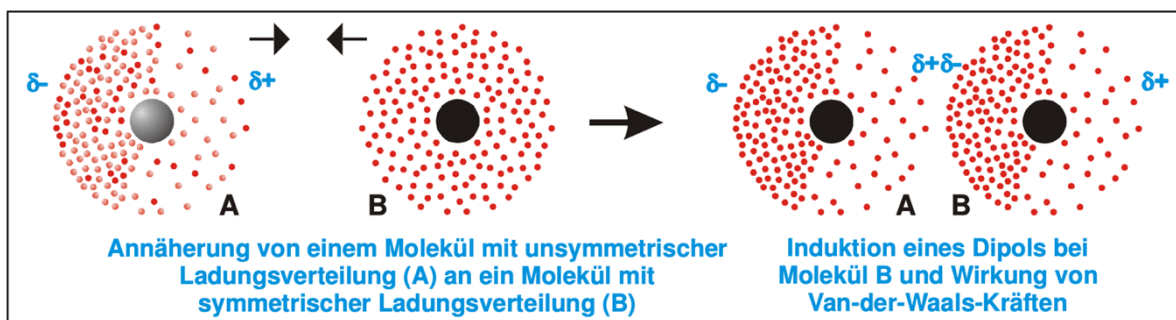
Diese zwischenmolekularen Kräfte wirken zwischen allen Molekülen. Sie sind nach dem Physiker Johannes van der Waals (1837 – 1923) benannt.

Als Ursache der Van der Waals-Kräfte gilt die asymmetrische Elektronenverteilung, die in Atomen und Molekülen in den Kugelwolken auftritt.

Dazu erinnern wir uns an die Tatsache, dass eine Kugelwolke die über einen bestimmten räumlichen Bereich "verschmierte" negative Ladung der Elektronen beherbergt. Diese Ladung ist nun aber nicht zu jedem Zeitpunkt homogen über die Kugelwolke verteilt, wenn auch im zeitlichen Mittel eine symmetrische Ladungsverteilung resultiert. Vielmehr kann mehr oder weniger zufällig an einem Ort der Kugelwolke in einem bestimmten Moment etwas mehr dieser negativen Ladung angehäuft vorliegen als an einem anderen. Man erhält innerhalb der Kugelwolke für kurze Zeit einen positiven und einen negativen Pol. Diese sind nur für kurze Zeit vorhanden. Man sagt daher, es handle sich um einen **temporären Dipol**.



Dieser temporäre Dipol kann auf die Elektronenhüllen benachbarter Teilchen Anziehungs- bzw. Abstossungskräfte ausüben und sie dadurch polarisieren. Die so entstehenden Dipole nennt man **induzierte Dipole**. Zwischen dem temporären und dem induzierten Dipol wirken anziehende Kräfte, die sogenannten **Van-der-Waals-Kräfte**.



Da die Stärke der effektiv wirkenden Van der Waals-Kräfte schwer zu beurteilen ist, benutzen wir zwei Faustregeln:

- Die Van der Waals-Kräfte sind umso stärker, je grösser die Gesamtzahl der Elektronen ist.
- Die Van der Waals-Kräfte sind umso stärker, je grösser die Moleküloberfläche ist.

Wenden wir diese Faustregeln bei zwei Beispielen an:

Beispiel 1: Die Stärke der Van der Waals-Kräfte hängt von der **Anzahl Elektronen** ab.

Stoff	Formel	Anzahl e ⁻	Siedepunkt in °C
Methan	CH ₄		-161.5
Ethan	C ₂ H ₆		-88.6
Propan	C ₃ H ₈		-42.1
Butan	C ₄ H ₁₀		-0.5
Pentan	C ₅ H ₁₂		36.1
Hexan	C ₆ H ₁₄		68.7
Heptan	C ₇ H ₁₆		98.4
Octan	C ₈ H ₁₈		125.7
Nonan	C ₉ H ₂₀		150.8
Decan	C ₁₀ H ₂₂		174.1

Beispiel 2: Die Stärke der Van der Waals-Kräfte hängt von der **Moleküloberfläche** ab.

Falls die Anzahl Elektronen bei verschiedenen kleinsten Teilchen von Stoffen gleich gross sein sollte, dann entscheidet die Struktur der Oberfläche.

Stoff	Formel	Anzahl e ⁻	Siedepunkt in °C
Pentan	C ₅ H ₁₂		36.1
2-Methyl-butan	C ₅ H ₁₂		27.9
2,2-Dimethyl-propan	C ₅ H ₁₂		9.5



Sdp.:

36.1°C



27.9°C



9.5°C

Mit abnehmender Oberfläche wird die Berührungsfläche benachbarter Teilchen kleiner, wodurch gleichzeitig weniger Möglichkeiten zur Ausbildung anziehender Wechselwirkungen bestehen. In der Folge resultiert eine kleinere Summe der Van der Waals-Kräfte zwischen den Teilchen mit kleinerer Oberfläche; der Siedepunkt des Stoffes sinkt.

Aufgabe: Ordnen Sie den folgenden Verbindungen die entsprechenden Siedepunkte zu. Geben Sie eine in sich logische Begründung für Ihre Zuordnung an.

Fluor (F₂), Stickstoff (N₂), Helium (He), Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄)

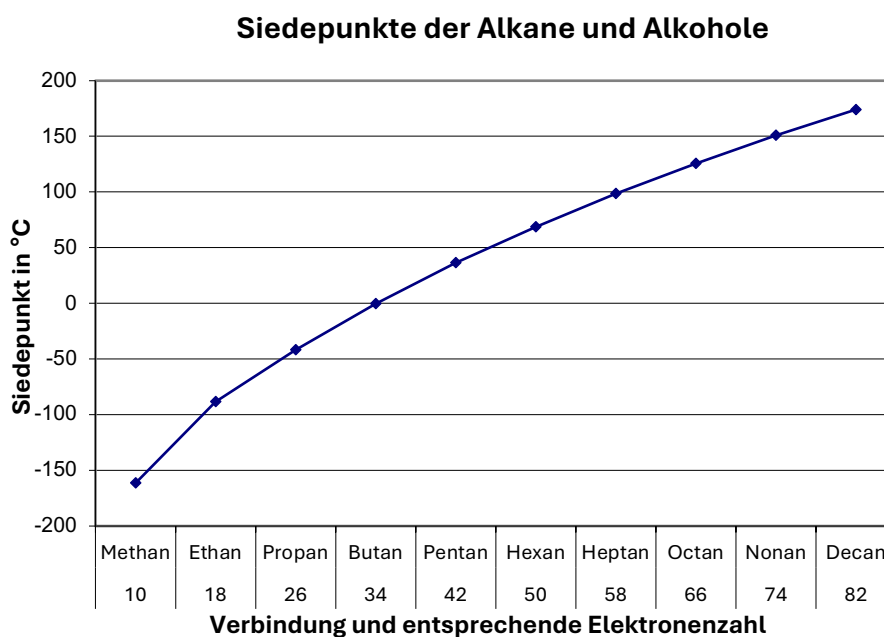
Sdp.: -269°C, -196°C, +77°C, -188°C

Aufgabe:

- Ergänzen Sie in der folgenden Tabelle der ersten 8 Vertreter der Alkohole mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}OH$ die leere Spalte.

Stoff	Formel	Anzahl e ⁻	Siedepunkt in °C
Methanol	CH ₃ OH		64.7
Ethanol	C ₂ H ₅ OH		78.3
Propan-1-ol	C ₃ H ₇ OH		97.2
Butan-1-ol	C ₄ H ₉ OH		117.7
Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₁ OH		138.0
Hexan-1-ol	C ₆ H ₁₃ OH		157.5
Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₅ OH		176.2
Octan-1-ol	C ₈ H ₁₇ OH		195.2

- Zeichnen Sie im Diagramm die Siedepunkte der Alkohole aus obiger Tabelle in Abhängigkeit der Elektronenzahl ein.



- Vergleichen Sie die Siedepunkte von Alkanen und Alkoholen mit jeweils gleicher Elektronenzahl. Welche Erklärung haben Sie für die Unterschiede?

2. Wasserstoff-Brücken

Zwischen Molekülen mit OH-Gruppen gibt es eine besonders starke Wechselwirkung. Dieser Umstand liegt in der Sonderstellung der Atomsorte Wasserstoff unter den Nichtmetall-Atomen begründet:

- Das Wasserstoff-Atom ist das Nichtmetall-Atom mit der kleinsten Elektronegativität. Es bildet damit stets den positiven Pol einer polaren Kovalenzbindung.
- Das Wasserstoff-Atom ist das einzige zu einer Bindung befähigte Nichtmetall-Atom, das die K-Schale als Valenzschale aufweist. Die K-Schale wird lediglich durch eine den Kern umschließende Kugelwolke gebildet. Geht das Wasserstoff-Atom eine Kovalenzbindung ein, so geht es vollständig auf in der bindenden Kugelwolke zum Partneratom.
- Somit ist in einer stark polaren Atombindung der Wasserstoff-Atomkern gegen aussen kaum von Elektronen abgeschirmt, da die bindenden Elektronen stark zum elektronegativeren Atom hin verschoben sind.

Alle drei Tatsachen bewirken, dass in einer stark polaren Bindung mit einem Wasserstoff-Atom ein räumlich hervorragend zugänglicher positiver Pol nahe an der Oberfläche, der den Wasserstoff-Kern enthaltenden bindenden Kugelwolke liegt. Dieser Pol erreicht beinahe den Betrag einer Elementarladung.

Zudem gilt: Dank der Kleinheit des Wasserstoff-Atoms kann sich eine allfällige negative (Partial-)Ladung eines anderen Teilchens sehr nahe an den positiven Pol der Bindung annähern (vgl. Coulomb-Gesetz). Dabei resultieren sehr starke Kräfte. Eine Gegenüberstellung der räumlichen Gegebenheiten in einem Wasser-Molekül (H_2O , links) und einem Fluormethan-Molekül (CH_3F , rechts) soll dies veranschaulichen:



Lewis-Formeln:

Der positive Pol der stark polaren H-O - Bindung ist sozusagen schutzlos der Umwelt ausgeliefert. Daher ist ein "Andocken" einer negativen (Partial-)Ladung problemlos möglich. Im Fall der sogar noch polareren C-F-Bindung verbarrikadieren die restlichen Kugelwolken des CH_3 -Molekülteils den freien Zugang zum stark positiv polarisierten Pol der Bindung. Dadurch ist eine hinreichende Annäherung von (Partial-) Ladungen nicht mehr möglich.

Diese starke zwischenmolekulare Kraft wird **Wasserstoff-Brücke** oder kurz **H-Brücke** genannt. Der Name rührt daher, dass der Wasserstoff-Kern sozusagen eine Brücke schlägt zwischen den sich stark angenäherten Kugelwolken.

Wasserstoff-Brücken sind mit Abstand die stärksten zwischenmolekularen Kräfte. Sie können aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen auftreten. Am besten teilt man sich in Gedanken die gesamte Wasserstoff-Brücke in zwei Halbbrücken auf. Nur wenn beide Halbbrücken gleichzeitig möglich sind, kann sich eine H-Brücke zwischen Molekülen ausbilden.

- positive (aktive) Halbbrücke: Ein Wasserstoff-Atom in einer stark polaren Kovalenzbindung. Nur H-F - , H-O - bzw. H-N - Bindungen kommen in Frage.
- Negative (passive) Halbbrücke: Eine oder mehrere nichtbindende Kugelwolken (= ein freies Elektronenpaar) an einem stark polar gebundenen F-, O- bzw. N-Atom. Nur F-X - , O-X - bzw. N-X - Bindungen kommen in Frage, wobei X vorwiegend H und/oder C bzw. P ist.

Kann ein und dasselbe Molekül sowohl positive als auch negative Halbbrücken ausbilden, so können gleichartige Moleküle untereinander H-Brücken ausbilden. Ist nur eine der beiden Halbbrücken möglich, so ist das Molekül erst bei einem Zusammentreffen mit einer anderen Molekülsorte, welche die andere Halbbrücke ausbilden kann, in der Lage, H-Brücken auszubilden.

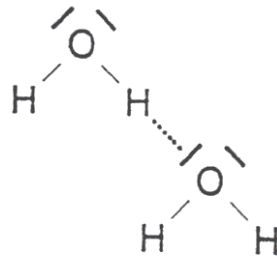
Aufgaben:

1. Sind Methanol-Moleküle (CH_3OH) in der Lage, unter sich H-Brücken auszubilden? Zeichnen Sie die Moleküle und die möglichen Wechselwirkungen zwischen ihnen.

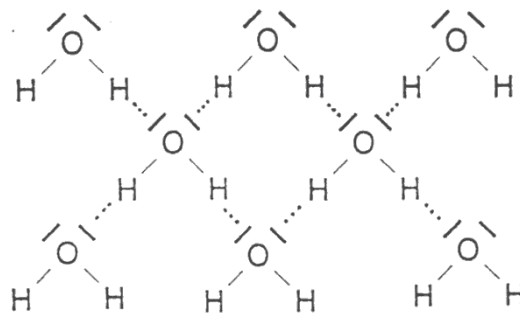
1. Sind zwischen Wasser-Molekülen und Ethanal-Molekülen ($\text{H}_3\text{C-CHO}$) H-Brücken möglich? Zeichnen Sie die Moleküle und die möglichen Wechselwirkungen zwischen ihnen.

Üblicherweise ist die Dichte eines Reinstoffes in festem Zustand grösser als in flüssigem Zustand. Während also normalerweise feste Brocken einer Substanz in ihrer Flüssigkeit versinken, schwimmt Eis auf dem Wasser. Wasserstoffbrücken und die gewinkelte Struktur von Wasser bedingen diese erstaunliche Anomalie.

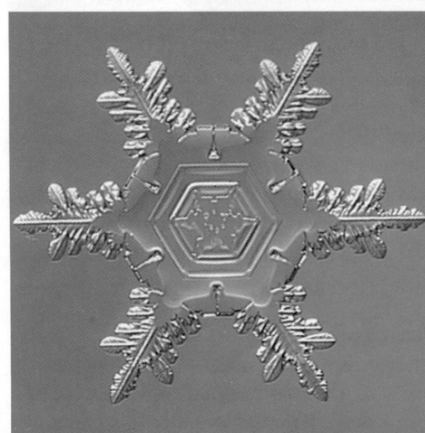
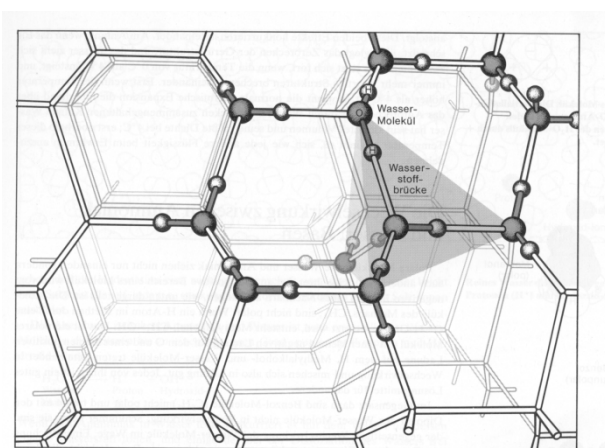
Jedes Wasser-Molekül weist zwei positive bzw. zwei negative Halbbrücken auf. Daher ordnen sich zwei Wasser-Moleküle bevorzugt wie in der folgenden Abbildung an:



Dies führt dazu, dass Wasser-Moleküle im Eisgitter in alle vier Tetraeder-Richtungen Halbbrücken ausbilden, und zwar je zwei aktive und zwei passive. Dadurch ist eine dreidimensionale Vernetzung von Wasser-Molekülen mittels Wasserstoffbrücken möglich. Die zweidimensionale Projektion sieht wie folgt aus:



Die dreidimensionale Abbildung zeigt die resultierende Eis-Struktur. Diese ist zwar energetisch äusserst günstig, aber sehr locker, d.h. enthält viel leeren, unbenutzten Raum. Die Dichte von Eis ist daher um etwa 10% geringer als diejenige von Wasser. Beim Schmelzen von Eis können aus der starren Struktur losgelöste Wasser-Moleküle in diese Zwischenräume eindringen. Dadurch erhöhen sie die Dichte von Wasser nach dem Schmelzen.



Die Tatsache, dass Eis auf dem Wasser schwimmt, ist beispielsweise für Fische in einem See lebenswichtig. Würde nämlich während eines harten Winters der See von unten nach oben durchgefrieren, so müssten die Fische elendiglich zu Grunde gehen. Die jedoch in Wirklichkeit auf der Wasseroberfläche gebildete Eisschicht bildet für das Wasser eine

Wärmeisolationsschicht gegenüber der kalten Luft. Dadurch wird ein Durchgefrieren des Sees verhindert. Die höchste Dichte weist Wasser bei 4°C auf, so dass Fische in Seebodennähe genügend warmes Wasser vorfinden.

Erst von 4°C an aufwärts verhält sich Wasser wieder "normal". Die Dichte nimmt mit zunehmender Temperatur wieder ab, was eine Folge der höheren kinetischen Energie der Moleküle ist. Denn die erhöhte Bewegung der Teilchen bewirkt eine Vergrößerung des durchschnittlichen Abstandes der Teilchen.

Wir kennen zwei Arten von zwischenmolekularen Kräften: die Van der Waals-Kräfte und die Wasserstoff-Brücken. Können wir damit die folgende Aufgabe lösen?

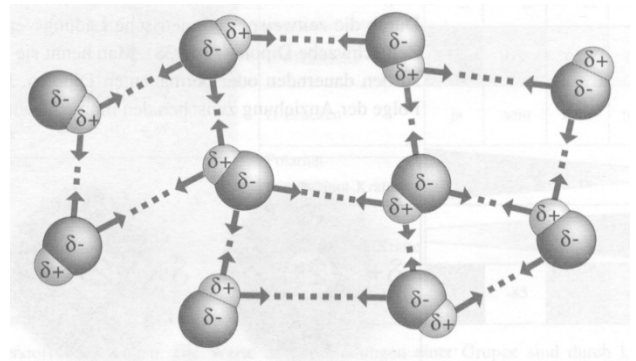
Aufgabe: Ergänzen Sie die Tabelle und vergleichen Sie die Siedepunkte von Propan, Ethanol und Acetaldehyd. Entsprechen die Siedepunkten Ihren Erwartungen? Erklären Sie Ihr „JA“ bzw. „NEIN“.

Stoff	Formel	Siedepunkte [°C]	Anzahl e ⁻	H-Brücken
Propan	C ₃ H ₈	- 42.1		
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	+ 78.3		
Acetaldehyd	H ₃ C-CHO	+ 20.1		

3. Dipol/Dipol-Wechselwirkungen

Wenn ein Molekül ein Dipol ist, besitzt es als Ganzes ein positives und ein negatives Ende. Nähert man nun zwei Dipole einander an, so werden sie sich so ausrichten, dass der positive Pol des einen Moleküls möglichst nahe an den negativen Pol des andern Moleküls zu liegen kommt. Dann kommt es gemäss Coulomb-Gesetz zu einer Anziehung zwischen den beiden Partialladungen der unterschiedlich geladenen Pole. Um die Pole wieder voneinander zu trennen, muss man gegen diese Coulomb-Kraft Energie aufwenden. Folglich wird nach dem Energieerhaltungssatz beim Zusammenlagern der Dipole eben diese Energie frei. Reicht die Energie der Umgebung nicht aus, um diese Coulomb-Anziehungskraft zu überwinden, so bleiben die Dipol-Moleküle beieinander, d.h. der entsprechende Stoff ist flüssig oder gar fest. Erst nach weiterer Energiezufuhr kann der Stoff in die Gasphase übergehen.

Im Falle von Wasserstoffbromid (Molekülformel: HBr) ergibt sich z.B. die folgende Situation:



Je grösser der Dipol-Charakter des Moleküls ist, und je besser sich die Pole der Moleküle einander räumlich nähern können, umso stärker ist diese **Dipol/Dipol-Wechselwirkung**. Diese Tendenzen sind eine direkte Folge des Coulomb-Gesetzes. Selbstverständlich müssen es nicht unbedingt gleichartige Moleküle sein, welche unter sich Dipol/Dipol-Wechselwirkungen ausbilden können. Voraussetzung ist lediglich, dass beide Molekülsorten Dipole sind.

4. Zusammenfassung

Die Siedepunkte, die Verdampfungswärmen wie auch die Oberflächenspannungen von Stoffen hängen von den zwischenmolekularen Kräften ab. Je stärker die zwischenmolekularen Kräfte, desto höher die Siedepunkte, die Verdampfungswärmen und desto höher die Oberflächenspannungen.

Dabei gilt es, alle **drei Sorten** zwischenmolekularer Kräfte zu berücksichtigen. Sind für ein bestimmtes Molekül mehr als eine der drei Arten zwischenmolekularer Kräfte möglich, so muss der Einfluss dieser drei nach folgenden Faustregeln abgeschätzt werden.

- Die Van der Waals-Kräfte wirken zwischen allen Molekülarten. Sie sind umso grösser, je höher die Gesamtzahl der Elektronen in den kleinsten Teilchen ist. Dies ist das erste Kriterium zur Abschätzung der Stärke der zwischenmolekularen Kräfte.
- Dipol-Dipol-Kräfte können den Zusammenhalt der Moleküle verstärken. Bei kleinen Dipol-Molekülen übertreffen sie sogar die Van der Waals-Kräfte.
- Die stärksten zwischenmolekularen Kräfte sind die Wasserstoffbrücken. Sie verstärken den Zusammenhalt zwischen den Molekülen massiv. In kleinen Molekülen dominieren sie eindeutig über die beiden anderen Kräfte.

5. Deutung einiger ausgewählter Eigenschaften

5.1 Siedepunkte flüchtiger Stoffe

Flüchtige Stoffe besitzen als kleinste Teilchen Moleküle. Die zwischenmolekularen Kräfte sind daher der Schlüssel zum Verständnis vieler spezifischer Eigenschaften wie z.B. der Siedepunkte. Anhand einiger Beispiele soll dies demonstriert werden.

Generell gilt die Regel: je stärker die zwischenmolekularen Kräfte, umso höher liegen die Siedepunkte.

Aufgaben:

1. Ordnen Sie die folgenden Stoffe nach steigendem Siedepunkt. Begründen Sie die Reihenfolge!
Wasser, Methanal (Formaldehyd, CH_2O) und Methan
2. Ordnen Sie die folgenden Stoffe nach steigendem Siedepunkt. Begründen Sie die Reihenfolge!
Methan, Monochlormethan (CH_3Cl), Dichlormethan (CH_2Cl_2).
3. Welche der folgenden Verbindungen hat den höheren Siedepunkt? Begründen Sie!
Diethylether ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$) oder Butan-1-ol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$)
4. Welche der folgenden Verbindungen hat den höheren Siedepunkt? Begründen Sie!
Methylamin (CH_3NH_2) oder Methanol (CH_3OH)
5. Erklären Sie die unterschiedlichen Siedepunkte der folgenden Verbindungen.
Essigsäuremethylester ($\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$): $+57^\circ\text{C}$, Propansäure ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$): $+141^\circ\text{C}$, 1-Butanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$): $+118^\circ\text{C}$

5.2 Schmelzpunkte flüchtiger Stoffe

Beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand werden die zwischenmolekularen Kräfte nicht vollständig überwunden (die kleinsten Teilchen bleiben ja immer noch recht nahe beisammen!), es wird lediglich die strenge Ordnung des Molekül-Gitters aufgebrochen. Die temperaturbedingte Zitterbewegung der Moleküle muss also stark genug sein, damit diese sich aus der starren Anordnung lösen können. Ein Mass für die dazu notwendige Bewegungsenergie der Teilchen ist der Schmelzpunkt des entsprechenden Stoffes.

Vergleichen wir die Schmelzpunkte von Ethan und Propan zeigen sich aber erstaunliche Werte:

Stoff	Formel	Anzahl e ⁻	Schmelzpunkt in °C
Ethan	C ₂ H ₆	18	- 172
Propan	C ₃ H ₈	26	- 190

Ethan (Smp. -172°C) besitzt den höheren Schmelzpunkt als Propan (Smp. -190°C), obwohl letzteres infolge der Elektronenzahl den höheren Siedepunkt aufweist als Ethan (vgl. den vorangehenden Abschnitt). Dieser erstaunliche Schmelzpunktverlauf lässt sich offenbar mit den Van der Waals-Kräften allein nicht erklären.

Bei der Beurteilung von Schmelzpunkten spielt zusätzlich die Anordnung der Moleküle im Gitter eine Rolle. In unserem Beispiel sind im Festkörper von Ethan die kleineren C₂H₆-Moleküle näher beieinander als die bereits deutlich sperrigeren C₃H₈-Moleküle. Dadurch sind infolge des geringeren Abstandes der polarisierbaren Kugelwolken (vgl. Coulomb-Gesetz) die Van der Waals-Kräfte bei Ethan letztlich grösser als bei Propan.

Obwohl also auch im Fall der Schmelzpunkte flüchtiger Stoffe eine Erklärung auf der Modell-Ebene gefunden werden kann, wird deutlich, dass hier eine befriedigende Deutung bereits einiges komplizierter wird. Denn es müssen mehrere Faktoren, deren Wirkungen oft gegenläufig sind, gleichzeitig in die Überlegungen miteinbezogen werden. Wir werden uns aber nicht näher damit befassen und beschränken uns auf die Deutung von Siedepunkten.

5.3 Homogene Mischbarkeit zweier flüssiger flüchtiger Stoffe

Experiment: Randen und Karotten werden geraffelt, gemischt und mit Öl und Essig übergossen. Die entstehende Salatsauce wird in ein RG überführt.

Beobachtung:

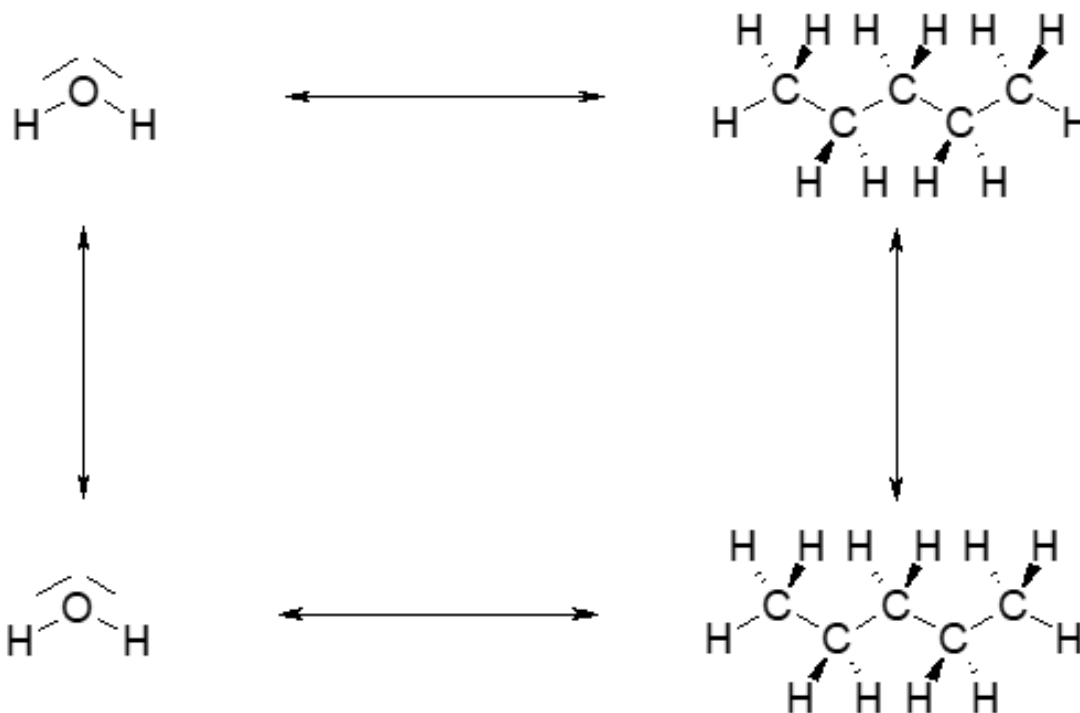
Erklärung:

Faustregel:

Wenn zwei Molekülsorten die Wahl haben, ob sie je für sich unter ihresgleichen bleiben sollen (Zweiphasen-Gemisch, heterogen), oder ob sie sich unter die jeweils anders geartete Molekülsorte mischen sollen (Einphasen-Gemisch, homogen), so gehorchen sie zwei grundlegenden Naturgesetzen:

- Kleinste Teilchen ordnen sich bevorzugt so an, dass ein Zustand möglichst tiefer Energie resultiert (Energiminimum-Prinzip). Für unser Problem angepasst heisst dies: Sind die zwischenmolekularen Kräfte zwischen je gleichartigen Molekülen grösser als zwischen den verschiedenartigen Molekülen, so haben die Moleküle die Tendenz, je für sich eine eigene Phase auszubilden.
- Kleinste Teilchen ordnen sich bevorzugt so an, dass ein Zustand mit möglichst grosser Unordnung resultiert (Unordnungsmaximum-Prinzip). Für unser Problem angepasst heisst dies: Eine Durchmischung verschiedener Teilchen wird im Prinzip stets bevorzugt, wenn der dazu erforderliche Energieaufwand gemäss dem ersten Gesetz nicht allzu gross ist.

Das folgende Beispiel soll zeigen, wie in einem konkreten Fall abgeklärt werden kann, ob zwei Flüssigkeiten homogen mischbar sind oder nicht:



Wasser-Moleküle unter sich bilden Wasserstoff-Brücken aus; Pentan-Moleküle unter sich Van der Waals-Kräfte. Zwischen Wasser-Molekülen und Pentan-Molekülen sind aber nur Van der Waals-Kräfte möglich. Obwohl sich nach dem zweiten oben erwähnten Naturgesetz die beiden Molekülsorten eigentlich gern vermischen würden, ist der Energieaufwand gemäss dem ersten Naturgesetz dermassen gross (Verlust der Wasserstoff-Brücken!), dass keine Durchmischung stattfindet. Wasser und Pentan sind also nicht homogen mischbar. Sie bilden zwei selbständige, übereinanderliegende Phasen aus.

6. Aufgaben

1. Sind die folgenden Moleküle Dipole?
 - a) CF_4
 - b) PH_3
2. Welche zwischenmolekulare Kraft dominiert zwischen Schwefelwasserstoff-Molekülen?
3. Welche Verbindung besitzt den höheren Siedepunkt: H_2O oder $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$?
4. Sind die aus folgenden Molekülen aufgebauten Flüssigkeiten homogen miteinander mischbar?
 - a) CCl_4 und C_6H_{14}
 - b) CH_4O und H_2O

7. Lösungen

1.
 - a) Das Molekül CF_4 weist eine tetraedrische Geometrie auf, wobei alle Fluor-Atome eine negative Partialladung tragen. Da die Partialladungen hoch symmetrisch verteilt sind, ist dieses Molekül kein Dipol.
 - b) Das Molekül PH_3 hat eine trigonal pyramidale Anordnung mit dem Phosphoratom an der Spitze der Pyramide. Das Phosphoratom trägt eine kleine negative Partialladung, die Wasserstoffatome dementsprechend eine kleine positive Partialladungen. Das Molekül ist also polar. Der Dipolcharakter ist aber so klein, dass die Eigenschaften des Stoffes PH_3 im Wesentlichen durch die Van der Waals-Kräfte bestimmt werden.
2. Zwischen Schwefelwasserstoff-Molekülen dominieren Dipol/Dipol-Wechselwirkungen. Da H_2S eine gewinkelte Atomanordnung aufweist, resultiert aus den polaren S-H - Bindungen als Ganzes ein Dipol.
Beachten Sie: Die H-S - Bindung ist nicht polar genug ($\Delta\text{EN}_{\text{S-H}} = 0.4$), um Wasserstoff-Brücken ausbilden zu können.
3. Das Eicosan-Molekül, das kein Dipol ist, ist so gross, dass seine vielen Van der Waals-Kräfte die Wechselwirkungen der Wasserstoffbrücken zwischen den Wasser-Molekülen übertreffen. Daher siedet Eicosan höher als Wasser. Die Siedepunkte betragen bei Wasser ca. 100°C und beim Eicosan 343.8°C . (Eicosan ist bei Normaldruck sogar nicht einmal mehr ohne Zersetzung verdampfbar!)
4.
 - a) Die beiden Substanzen sind miteinander homogen mischbar, da sowohl unter gleichen wie auch unter verschiedenen Molekülen nur Van der Waals-Kräfte möglich sind. Vom energetischen Standpunkt aus betrachtet spielt es in erster Näherung keine Rolle, ob unter gleichen oder verschiedenen Molekülen die Van der Waals-Kräfte ausgebildet werden. Vom Standpunkt der Zunahme der Unordnung erfolgen Mischungsvorgänge stets freiwillig.
 - b) Für diese beiden Molekülsorten gilt die analoge Aussage wie unter 4a; die wirksamen Kräfte resultieren aus Wasserstoffbrücken.