

# Oddziaływania międzycząsteczkowe

Doc. dr Lucjan PIEŁA

Atomy mogą wiązać się w cząsteczki. Cząsteczki, nawet te pozbawione ładunku elektrycznego, oddziałują między sobą. Tylko dzięki tym oddziaływaniom możliwe jest istnienie cieczy i większości ciał stałych. Prawie wszystkie własności materii określone są przez charakter tych oddziaływań.

Wiadomo, że siły przyciągające nie mogą zapewnić powstawania stabilnych ograniczonych układów cząsteczek (cały Wszechświat zapadłby się do jednego punktu). Na bardzo małych odległościach muszą działać między nimi siły odpychające.

Wychodząc z tych jakościowych obserwacji holenderski fizyk, van der Waals, który jako pierwszy zwrócił uwagę na istotną rolę oddziaływań międzycząsteczkowych w gazach, znalazł równanie stanu gazu rzeczywistego. Równanie to opisuje w przybliżeniu nie tylko własności gazów, lecz także proces ich skraplania. Siły międzycząsteczkowe nazywane są często siłami van der Waalsa. Szczegółową teorię oddziaływań van der Waalsa podali Wang i London w końcu lat dwudziestych naszego wieku. Według niej energia oddziaływania dwóch molekuł jest sumą energii oddziaływania elektrostatycznego,  $E_{elst}$ , oddziaływania indukcyjnego,  $E_{ind}$  oraz oddziaływania dyspersyjnego,  $E_{dysp}$ . Całkowitą pracę potrzebną do rozbicia ciała stałego na izolowane cząsteczki w przeliczeniu na jedną molekułę nazywamy energią kohezji (spójności).

## Oddziaływanie elektrostatyczne

Wiele cząsteczek, na przykład cząsteczka wody, ma rozkład ładunku ujemnego przesunięty względem ładunku dodatniego. Oddziaływanie takiej cząsteczki opisuje się w sposób uproszczony zastępując rzeczywisty rozkład ładunku dipolem elektrycznym, tj. układem dwóch ładunków punktowych  $q$  i  $-q$  umieszczonych w niewielkiej odległości  $l$  od siebie. Moment dipolowy takiej cząsteczki jest równy  $p = ql$ . Siła oddziaływania dwóch cząsteczek-dipoli zależy od ich wzajemnej orientacji. Chaotyczny ruch cieplny cząsteczek gazu powoduje ciągłą zmianę tej orientacji i dlatego istotna jest średnia wszystkich możliwych ustawień. Średnia ta jest proporcjonalna do momentów dipolowych cząsteczek ( $p_1, p_2$ ) i bardzo szybko maleje ze wzrostem ich odległości

$$F_{elst} \sim \frac{p_1 p_2}{r^7}.$$

O tym, jak szybki jest to spadek, niech świadczy fakt, że siła grawitacji działająca między cząsteczkami jest większa od sił van der Waalsa już przy odległości rzędu 1 mm.

## Oddziaływanie indukcyjne

Cząsteczki zbliżając się do siebie wpływają wzajemnie na swój rozkład ładunku zmieniając w ten sposób trwałe momenty multipolowe o tzw. momenty multipolowe indukowane. Jeśli np. jedna z cząsteczek nie ma trwałego momentu multipolowego, to pole elektrostatyczne drugiej cząsteczki (dipola) może doprowadzić do jej polaryzacji. Siła oddziaływania jest wtedy proporcjonalna do momentu dipolowego  $p$  i współczynnika  $\alpha$  charakteryzującego polaryzowalność cząsteczki

$$F_{ind} \sim \frac{p\alpha}{r^7}.$$

Energia oddziaływania indukcyjnego może być najczęściej opisana jako oddziaływanie trwałego momentu multipolowego cząsteczki  $A$  z indukowanym momentem multipolowym cząsteczki  $B$  i odwrotnie. Niekiedy, wskutek szczególnej symetrii potencjału deformującego zachowuje się symetria sferyczna atomu (ulega on jedynie kompresji lub ekspansji) i efekt indukcyjny nie da się opisać jako takie oddziaływanie.

## Oddziaływanie dyspersyjne

Wiadomo, że atomy gazów szlachetnych mimo zerowych momentów multipolowych (symetria sferyczna) także przyciągają się. W bardzo niskich temperaturach gazy te ulegają skropleniu i zestaleniu. Pochodzenie sił dyspersyjnych, które do tego prowadzą, zostało wyjaśnione na gruncie mechaniki kwantowej. Ich źródłem jest wzajemna korelacja elektronów w oddziałujących cząsteczkach. Jakościowo można to wyjaśnić następująco. Elektrony w atomach i cząsteczkach zajmują różne położenia z określonym przez mechanikę kwantową prawdopodobieństwem. Cząsteczka z ustalonymi położeniami elektronów ma na ogół różny od zera moment dipolowy. Moment ten może polaryzować sąsiadujące cząsteczki, co prowadzi do oddziaływania. Całkowita siła jest równa średniej tego oddziaływania dla możliwych położeń elektronów. Dokładny rachunek prowadzi do wniosku, że siły dyspersyjne są proporcjonalne do polaryzowalności

$$F_{dysp} \sim \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^7}.$$





Rozwiązanie zadania M 277. Przypuśćmy, że takim rozkładem jest  $x^2y^2 + x + y + 1 = p(x) \cdot q(y) = (a_0 + a_1x + \dots + a_nx^n)(b_0 + b_1y + \dots + b_ly^l)$ .  
 Podstawiając kolejno  $x = 0$  i  $y = 0$  mamy  $y + 1 = a_0q(y)$  i  $x + 1 = b_0p(x)$ , czyli  $p(x)q(y) = \frac{x+1}{b_0} \cdot \frac{y+1}{a_0} = \frac{1}{a_0b_0}(xy + x + y + 1) \neq x^2y^2 + x + y + 1$

dla dowolnych  $a_0, b_0$ . Otrzymana sprzeczność dowodzi, że poszukiwany rozkład nie istnieje.



Warto wspomnieć, iż z dotychczasowych rozważań wynika, że aby przy dużej odległości międzycząsteczkowej istniało oddziaływanie elektrostatyczne, oba układy muszą mieć niezerowe ładunki lub trwale momenty multipolowe. Warunkiem istnienia oddziaływania indukcyjnego jest, aby choć jedna z molekuł miała trwale momenty multipolowe. Siły dyspersyjne istnieją natomiast dla wszystkich atomów i molekuł. Zwykle mają one wartości większe zarówno od sił elektrostatycznych jak i indukcyjnych. Tylko dla cząsteczek o bardzo dużych momentach dipolowych, np. cząsteczki wody, siły elektrostatyczne przewyższają dyspersyjne.

Wszystkie trzy typy sił maleją ze wzrostem odległości jak  $\frac{1}{r^7}$ . Okazuje się jednak, że dla odległości

dużo większych od rozmiarów cząsteczek istotną rolę zaczyna odgrywać skończona prędkość rozchodzenia się oddziaływań elektromagnetycznych (już dla  $10^{-5}$  cm!) i przyciąganie zaczyna

maleć jak  $\frac{1}{r^8}$ .

### Siły odpychania walencyjnego

Siły indukcyjne i dyspersyjne są zawsze przyciągające (energje ujemne). Znak energii oddziaływania elektrostatycznego zależy od typu oddziałujących cząsteczek i ich wzajemnego ustawienia. Molekuły HCl w konfiguracji H—Cl ... H—Cl będą miały energię elektrostatyczną ujemną, a w konfiguracji H—Cl ... Cl—H dodatnią. Decyduje o tym ustawienie najniższych nieznikających multipoli-dipoli. Wynika stąd, że w wielu przypadkach wszystkie trzy siły będą przyciągające. Teoria Londona nie przewiduje wtedy możliwości utworzenia na przykład kryształu. Jest ona ograniczona do dużych odległości międzycząsteczkowych. Obserwowane tworzenie się kompleksów molekuł sugeruje, że na małych odległościach siły przyciągające muszą być równoważone przez odpychanie. Są to tzw. siły odpychania walencyjnego. Mają one swoje źródło w zakazie Pauliego (na jednym orbitalu molekularnym nie mogą się znajdować więcej niż dwa elektrony). Przy zbliżaniu się cząsteczek ich chmury elektronowe zaczynają od pewnej odległości na siebie zachodzić. Uwzględnienie zakazu Pauliego prowadzi wtedy do pojawienia się sił odpychających. Siły te o wiele silniej zależą od rodzaju molekuł niż siły przyciągające i dla każdej molekuły trzeba w zasadzie mierzyć je oddzielnie. Dobre rezultaty otrzymuje się jednak przy prostym założeniu

$$F_{wa1} \sim \frac{1}{r^{13}}$$

### Addytywność oddziaływań

Na ogół oddziaływania trzech cząsteczek A, B i C nie można przedstawić w postaci sumy oddziaływań AB, BC i AC. Mówimy, że oddziaływania są nieaddytywne. Przyczyna nieaddytywności jest oczywista — cząsteczka C może modyfikować rozkłady ładunku cząsteczek A i B wpływając w ten sposób na ich wzajemne oddziaływanie. Okazuje się, że oddziaływania elektrostatyczne i dyspersyjne są addytywne, a indukcyjne i odpychanie walencyjne — nie. Ma to istotne znaczenie, gdy rozpatrujemy realne układy złożone z wielu cząsteczek.

