

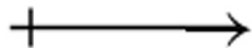
# Legami ed interazioni

Legami	Dipendenza da dist. (nm)	Energie tipiche kJ mol <sup>-1</sup>	Commento
Leg. covalente	contatto	100-500	definisce entità molecolari
Ione-ione	1/r	250	solo tra ioni
Interazione	Dipendenza da dist.	Energie tipiche	Commento
Ione-dipolo	1/r <sup>2</sup>	20	statici
Dipolo-dipolo	1/r <sup>3</sup>	~1	statici
Dipolo-dipolo	1/r <sup>6</sup>	~1	in movimento
Dispersione	1/d <sup>6</sup>	~1	polarizzabilità !

# Dipoli e momenti di dipolo molecolari



dipolo elettrico



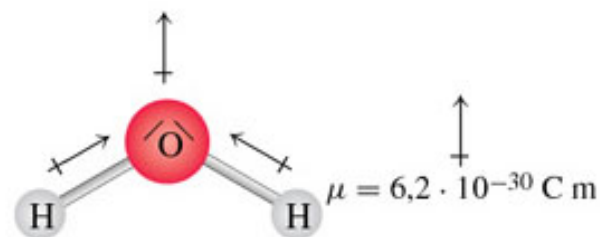
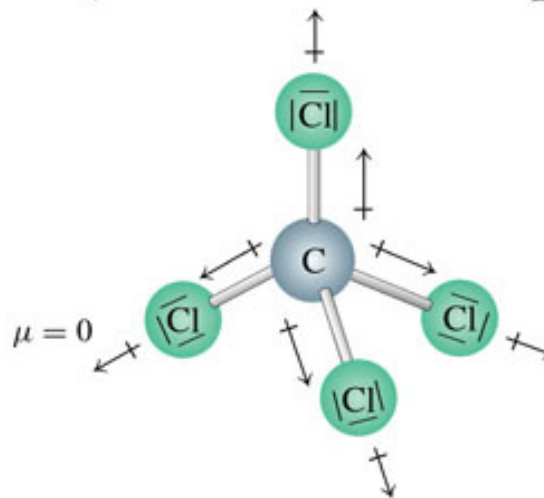
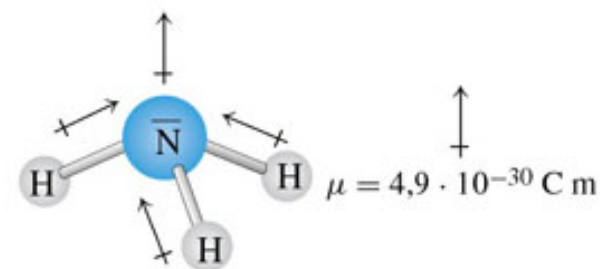
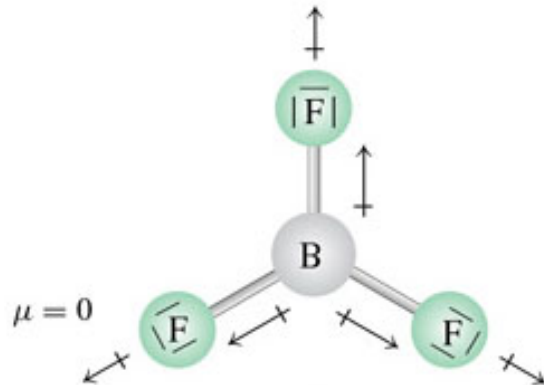
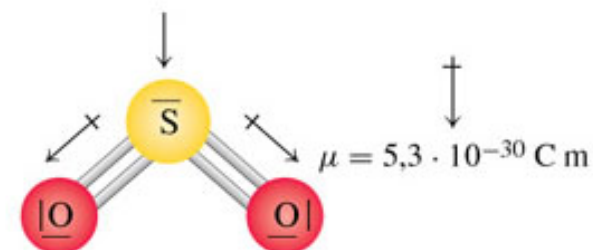
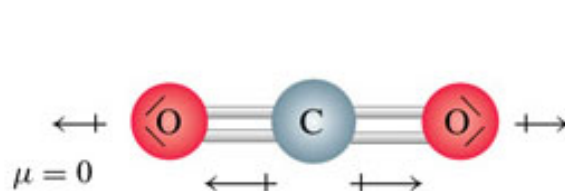
vettore  $\mu$

$$\mu = q \cdot r$$

Per molecole  
biatomiche

$$\mu(\text{in Debye}) \approx (\chi_A - \chi_B)$$

$$1\text{D} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

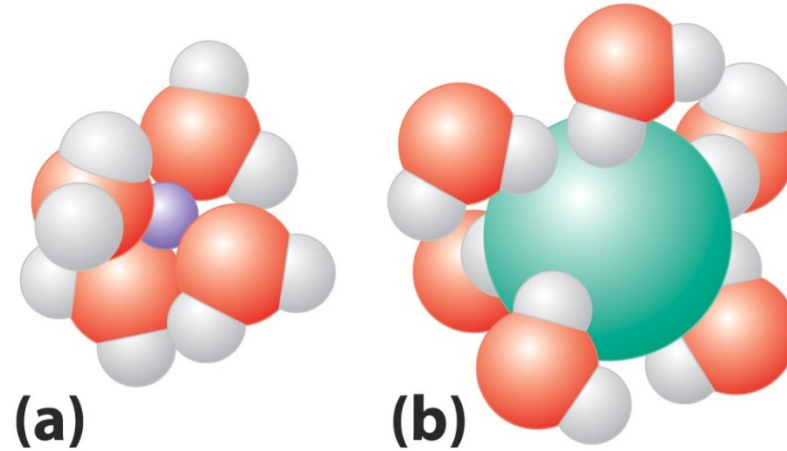


# Interazioni intermolecolari ~ elettrostatiche

## Interazioni ione-dipolo permanente

Energia Potenziale d'interazione ione-dipolo (statica):  $E_p \propto -|Z|\mu/r^2$

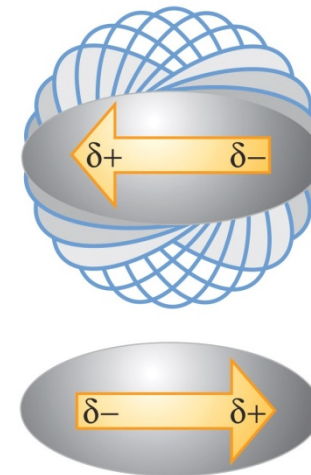
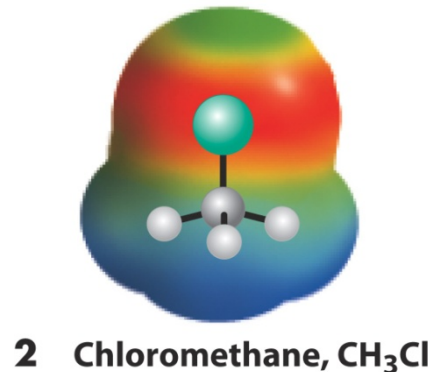
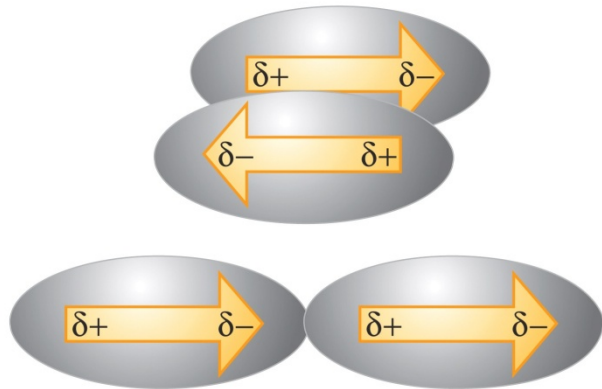
(a)  $\text{Na}^+$  e (b)  $\text{Cl}^-$  solvatati da  $\text{H}_2\text{O}$



## Interazioni dipolo permanente-dipolo permanente

Energia tra due dipoli permanenti e statici A e B :  $E_p \propto -\mu_A\mu_B/r^3$

Energia tra due dipoli permanenti e in movimento A e B :  $E_p \propto -\mu_A\mu_B/r^6$



# Interazioni intermolecolari (2)

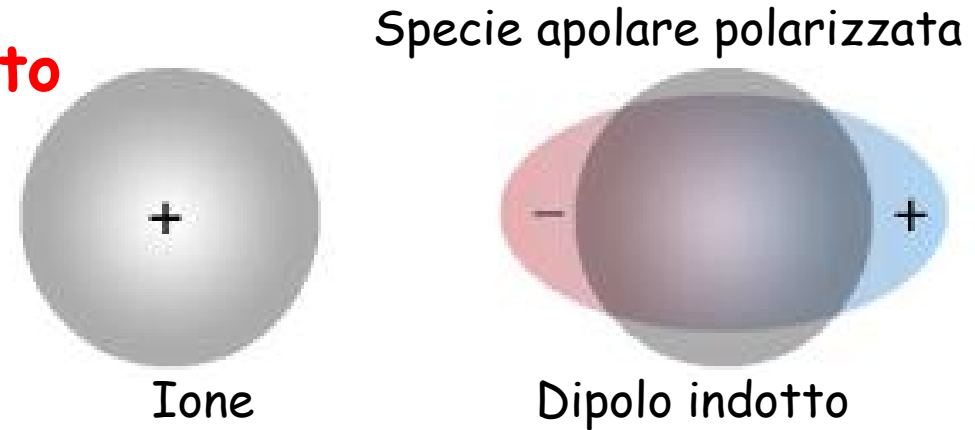
Le interazioni intermolecolari riguardano anche specie apolari che possono essere polarizzate da un campo elettrico. Dipendono molto dalla polarizzabilità.

## Interazioni ione-dipolo indotto

$$\text{Energia } E \propto -Z^2\alpha/(r^4)$$

$Z = Nr$  cariche ione,

$\alpha =$  polarizzabilità

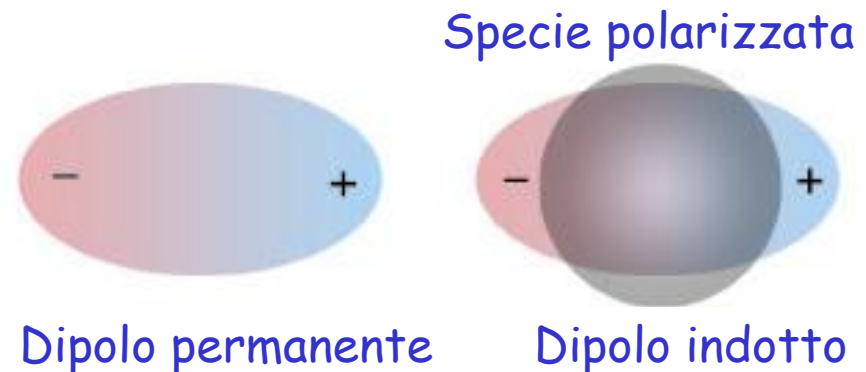


## Interazioni dipolo permanente-dipolo indotto

$$\text{Energia } E_p \propto \mu_1^2\alpha_2/(r^6) \quad \alpha_2 = \text{polarizzabilità specie 2}$$

e.g.  $\alpha$  per benzene =  $1.16 \cdot 10^{-39} \text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^2$

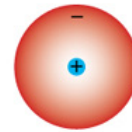
Per molecole con  $\mu = 1\text{D}$  ( per HCl  $\mu = 1,1\text{D}$ ) a distanza di  $0.3\text{nm}$  da benzene  $E = -0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$



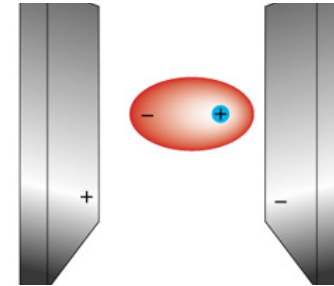
Polarizzabilità =  $\alpha$  determina  $\mu_{\text{ind}} = \alpha E$

Propensione di un atomo (della sua "atmosfera elettronica") a deformarsi in un campo elettrico  $E$ : viene indotto un dipolo  $\mu_{\text{ind}} = \alpha E$  on  $\alpha \sim \propto r^3$   
 $\alpha \sim \propto (EI_1)^{-3}$

$$\text{Energia}_{\text{inter}} = -\frac{Z^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 r^4}$$



Atomo isolato



Atomo in campo elettrico

Se  $E$  espresso in  $V\ m^{-1} = JC^{-1}m^{-1}$  e  $\mu$  in  $Cm \Rightarrow \alpha = \mu/E$  in  $J^{-1}C^2m^2$ , scomodo.

$\alpha' = \alpha/(4\pi\epsilon_0)$  e,  $\epsilon_0$  in  $J^{-1}C^2m^{-1}$ ,  $\alpha'$  dato in  $10^{-24}\ m^3$  o, a volte, in  $\text{\AA}^3$

H 0,667		$\alpha'$ (volume di polarizzabilità) $\text{\AA}^3$						He 0,2	
Li 24,3	Be 5,6	B 3,03	C 1,76	N 1,10	O 0,80	F 0,56	Ne 0,4		
Na 23,6	Mg 10,6	Al 8,34	Si 5,38	P 3,63	S 2,9	Cl 2,18	Ar 1,6		
K 43,4	Ca 22,8	Ga 8,1	Ge 6,1	As 4,3	Se 3,8	Br 3,1	Kr 2,5		
Rb 47,3	Sr 27,6	In 10,2	Sn 7,7	Sb 6,6	Te 5,5	I 5,5	Xe 4,0		

# Interazioni intermolecolari (3)

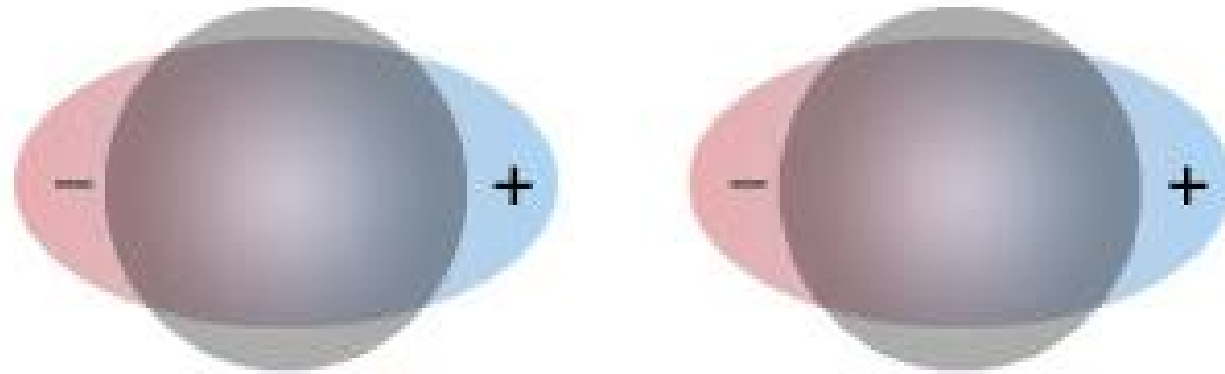
Interazioni **dipolo istantaneo - dipolo indotto**.

= forze di dispersione, forze di London

Energia  $E$  d'interazione tra due dipoli istantanei A e B:

$$E \propto -\alpha_A \alpha_B / r^6$$

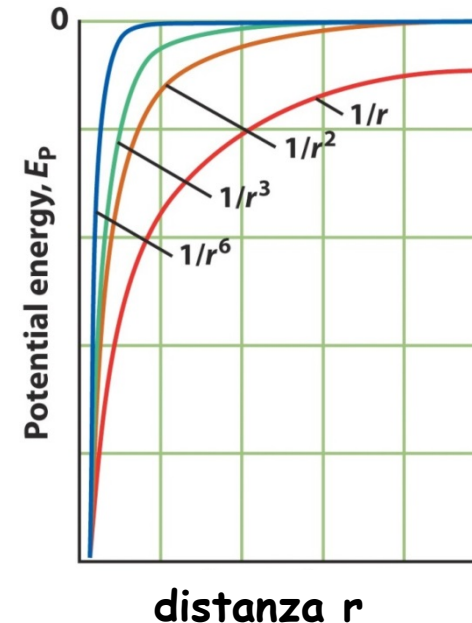
**Dipendono essenzialmente dalle polarizzabilità**



# Legami ed interazioni tra atomi

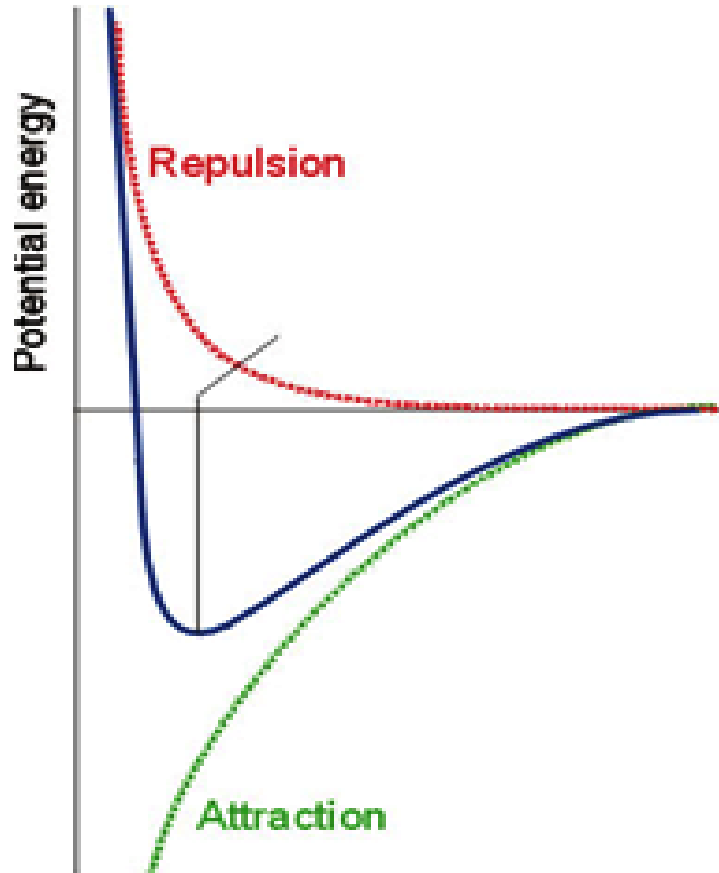
Interazione	Dipendenza da dist. (nm)	Energie tipiche kJ mol <sup>-1</sup>	Commento
Leg. covalente	contatto	100-500	definisce entità molecolari
Ione-ione	$1/r$	250	solo tra ioni
Ione-dipolo	$1/r^2$	20	
Dipolo-dipolo	$1/r^3$	$\sim 1$	statici
Dipolo-dipolo	$1/r^6$	$\sim 1$	in movim.
Dispersione	$1/r^6$	$\sim 1$	polarizzabil.

Interazioni attrattive determinate dalla polarizzabilità, o per dipoli in moto casuale (gas, ~ liquidi), importanti a distanze  $r$  piccole.

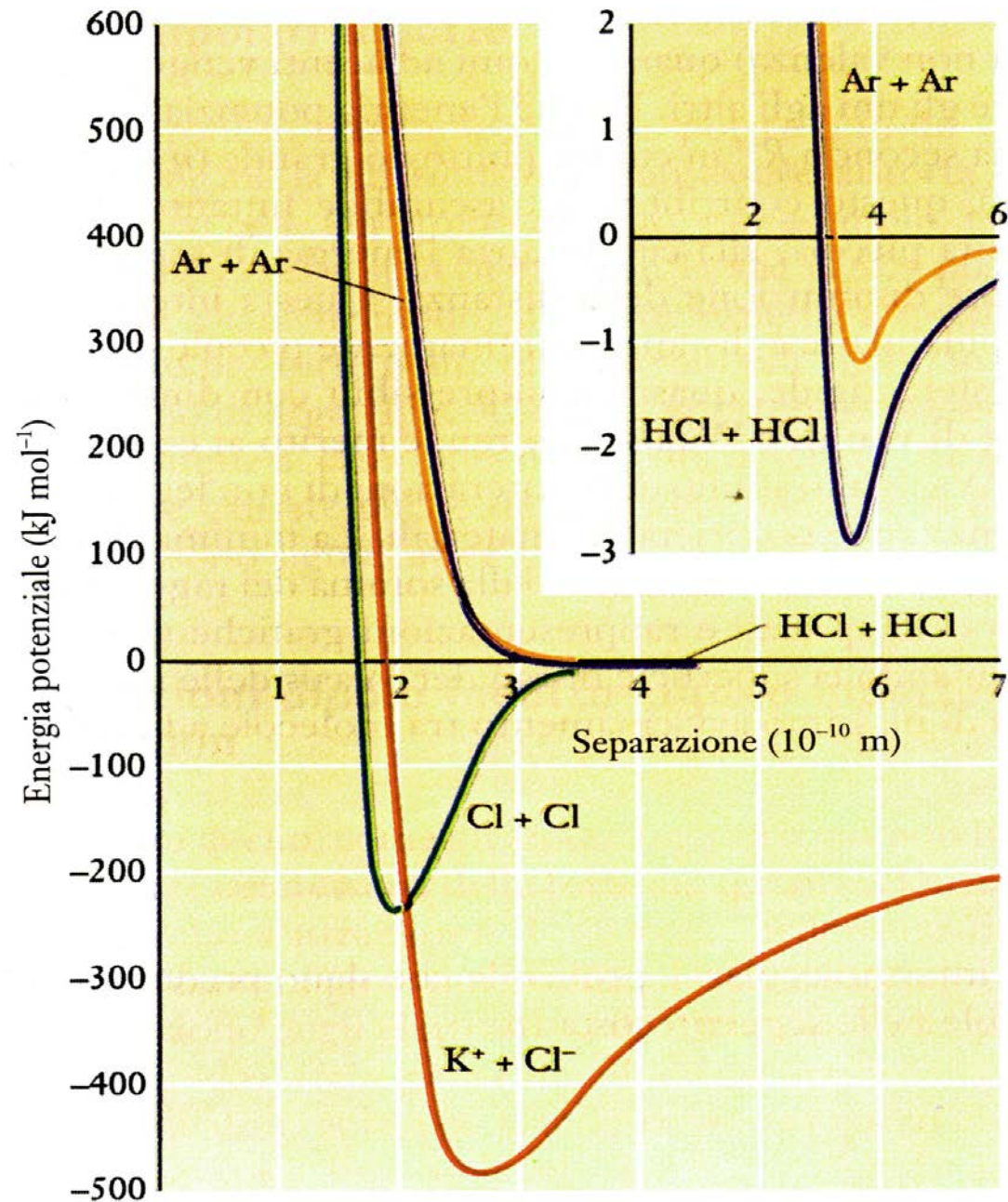




# Interazioni intermolecolari



confronto con  
energia legami





# Interazioni intermolecolari: Potenziali di Lennard-Jones per forze di dispersione

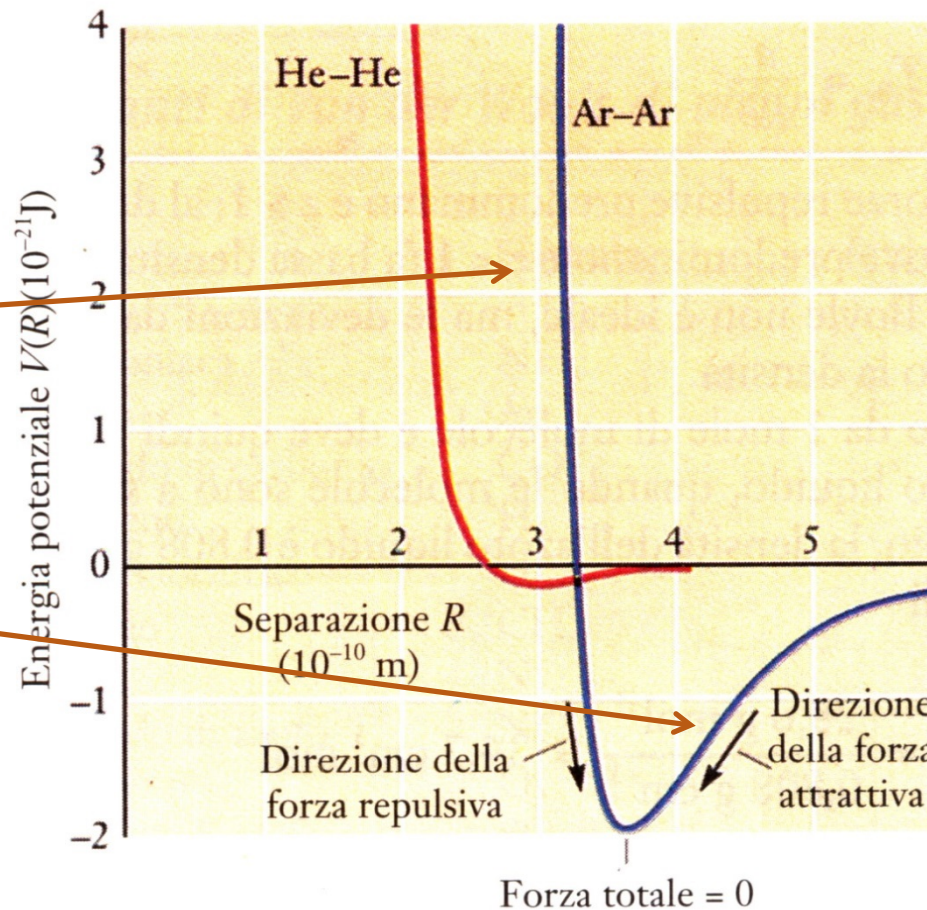
repulsione

$$V(R)_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right]$$

attrazione

$\epsilon$  = profondità minimo

$\sigma$  = distanza da origine del punto in cui  $V(R) = 0$ ; minimo  $\approx 2 \cdot r_{vdW}$  è a  $1.1-1.2 \sigma$



Sostanza	$\sigma(\text{m})$	$\epsilon(\text{J})$
He	$2,56 \times 10^{-10}$	$1,41 \times 10^{-22}$
Ne	$2,75 \times 10^{-10}$	$4,92 \times 10^{-22}$
Ar	$3,40 \times 10^{-10}$	$1,654 \times 10^{-21}$
Kr	$3,60 \times 10^{-10}$	$2,36 \times 10^{-21}$
Xe	$4,10 \times 10^{-10}$	$3,06 \times 10^{-21}$
H <sub>2</sub>	$2,93 \times 10^{-10}$	$5,11 \times 10^{-22}$
O <sub>2</sub>	$3,58 \times 10^{-10}$	$1,622 \times 10^{-21}$

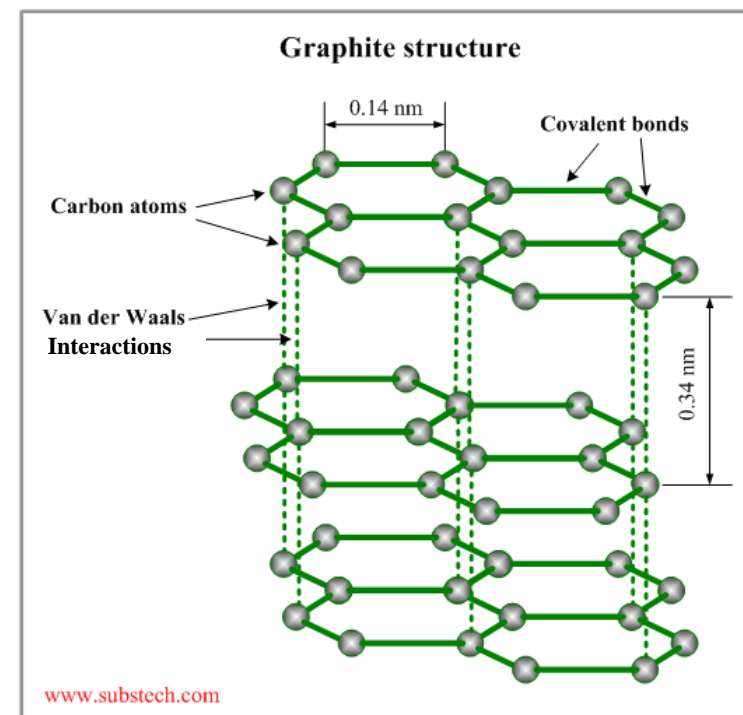
# Raggi di Van der Waals: interazioni di "non-legame"

- Andamento simile, ma molto più grandi dei raggi atomici covalenti e metallici.
- Interazioni di non-legame molto più deboli di un legame chimico convenzionale (covalente, ionico o metallico).
- **Scarsa** sovrapposizione tra le distribuzioni di carica degli atomi isolati.

TABLE 12: Consistent van der Waals Radii for All Main-Group Elements<sup>a</sup>

1	2	13	14	15	16	17	18
H							He
1.10							1.40
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1.81	<b>1.53</b>	<b>1.92</b>	1.70	1.55	1.52	1.47	1.54
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
2.27	1.73	<b>1.84</b>	2.10	1.80	1.80	1.75	1.88
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
2.75	<b>2.31</b>	1.87	<b>2.11</b>	1.85	1.90	1.83	2.02
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
<b>3.03</b>	<b>2.49</b>	1.93	2.17	<b>2.06</b>	2.06	1.98	2.16
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
<b>3.43</b>	<b>2.68</b>	1.96	2.02	<b>2.07</b>	<b>1.97</b>	<b>2.02</b>	<b>2.20</b>
Fr	Ra						
<b>3.48</b>	<b>2.83</b>						

<sup>a</sup> Bold values are from the present work, value for H is from Rowland and Taylor, and other values are from Bondi.



# Punti di fusione ed ebollizione di varie sostanze (°C)

Sostanza	T di fusione	T di ebollizione
Noble gases		
He	-270 (3.5 K)*	-269 (4.2 K)
Ne	-249	-246
Ar	-189	-186
Kr	-157	-153
Xe	-112	-108
Halogens		
F <sub>2</sub>	-220	-188
Cl <sub>2</sub>	-101	-34
Br <sub>2</sub>	-7	59
I <sub>2</sub>	114	184
Hydrogen halides		
HF	-93	20
HCl	-114	-85
HBr	-89	-67
HI	-51	-35

La  $T_{eb}$  di una sostanza cresce al crescere delle interazioni intermolecolari. Anche la  $T_{fus}$ : ma meno regolarmente.

\* ad alta pressione



# IUPAC Periodic Table of the Elements

1 H hydrogen 1.007 94(7)		2		Key: <div>atomic number Symbol name standard atomic weight</div>																		13		14		15		16		17		18 2 He helium 4.002 602(2)			
3 Li lithium 6.941(2)		4 Be beryllium 9.012 182(3)																				5 B boron 10.811(7)		6 C carbon 12.0107(8)		7 N nitrogen 14.0067(2)		8 O oxygen 15.9994(3)		9 F fluorine 18.998 4032(5)		10 Ne neon 20.1797(6)			
11 Na sodium 22.989 770(2)		12 Mg magnesium 24.3050(6)																				13 Al aluminium 26.981 538(2)		14 Si silicon 28.0855(3)		15 P phosphorus 30.973 761(2)		16 S sulfur 32.065(5)		17 Cl chlorine 35.453(2)		18 Ar argon 39.948(1)			
19 K potassium 39.0983(1)		20 Ca calcium 40.078(4)		21 Sc scandium 44.955 910(8)		22 Ti titanium 47.867(1)		23 V vanadium 50.9415(1)		24 Cr chromium 51.9961(6)		25 Mn manganese 54.938 049(9)		26 Fe iron 55.845(2)		27 Co cobalt 58.933 200(9)		28 Ni nickel 58.6934(2)		29 Cu copper 63.546(3)		30 Zn zinc 65.409(4)		31 Ga gallium 69.723(1)		32 Ge germanium 72.64(1)		33 As arsenic 74.921 60(2)		34 Se selenium 78.96(3)		35 Br bromine 79.904(1)		36 Kr krypton 83.798(2)	
37 Rb rubidium 85.4678(3)		38 Sr strontium 87.62(1)		39 Y yttrium 88.905 85(2)		40 Zr zirconium 91.224(2)		41 Nb niobium 92.906 38(2)		42 Mo molybdenum 95.94(2)		43 Tc technetium [98]		44 Ru ruthenium 101.07(2)		45 Rh rhodium 102.905 50(2)		46 Pd palladium 106.42(1)		47 Ag silver 107.8682(2)		48 Cd cadmium 112.411(8)		49 In indium 114.818(3)		50 Sn tin 118.710(7)		51 Sb antimony 121.760(1)		52 Te tellurium 127.60(3)		53 I iodine 126.904 47(3)		54 Xe xenon 131.293(6)	
55 Cs caesium 132.905 45(2)		56 Ba barium 137.327(7)		57-71 lanthanoids		72 Hf hafnium 178.49(2)		73 Ta tantalum 180.9479(1)		74 W tungsten 183.84(1)		75 Re rhenium 186.207(1)		76 Os osmium 190.23(3)		77 Ir iridium 192.217(3)		78 Pt platinum 195.078(2)		79 Au gold 196.966 55(2)		80 Hg mercury 200.59(2)		81 Tl thallium 204.3833(2)		82 Pb lead 207.2(1)		83 Bi bismuth 208.980 38(2)		84 Po polonium [209]		85 At astatine [210]		86 Rn radon [222]	
87 Fr francium [223]		88 Ra radium [226]		89-103 actinoids		104 Rf rutherfordium [261]		105 Db dubnium [262]		106 Sg seaborgium [266]		107 Bh bohrium [264]		108 Hs hassium [277]		109 Mt meitnerium [268]		110 Ds darmstadtium [271]		111 Rg roentgenium [272]															



57 <b>La</b> lanthanum 138.9055(2)	58 <b>Ce</b> cerium 140.116(1)	59 <b>Pr</b> praseodymium 140.907 65(2)	60 <b>Nd</b> neodymium 144.24(3)	61 <b>Pm</b> promethium [145]	62 <b>Sm</b> samarium 150.36(3)	63 <b>Eu</b> europium 151.964(1)	64 <b>Gd</b> gadolinium 157.25(3)	65 <b>Tb</b> terbium 158.925 34(2)	66 <b>Dy</b> dysprosium 162.500(1)	67 <b>Ho</b> holmium 164.930 32(2)	68 <b>Er</b> erbium 167.259(3)	69 <b>Tm</b> thulium 168.934 21(2)	70 <b>Yb</b> ytterbium 173.04(3)	71 <b>Lu</b> lutetium 174.967(1)
89 <b>Ac</b> actinium [227]	90 <b>Th</b> thorium 232.0381(1)	91 <b>Pa</b> protactinium 231.035 88(2)	92 <b>U</b> uranium 238.028 91(3)	93 <b>Np</b> neptunium [237]	94 <b>Pu</b> plutonium [244]	95 <b>Am</b> americium [243]	96 <b>Cm</b> curium [247]	97 <b>Bk</b> berkelium [247]	98 <b>Cf</b> californium [251]	99 <b>Es</b> einsteinium [252]	100 <b>Fm</b> fermium [257]	101 <b>Md</b> mendelevium [258]	102 <b>No</b> nobelium [259]	103 <b>Lr</b> lawrencium [262]

## Notes

- "Aluminum" and "caesium" are commonly used alternative spellings for "aluminium" and "caesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Loss, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

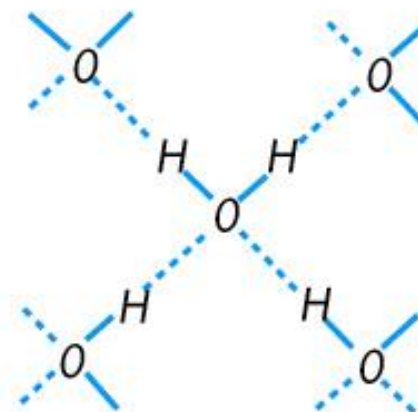
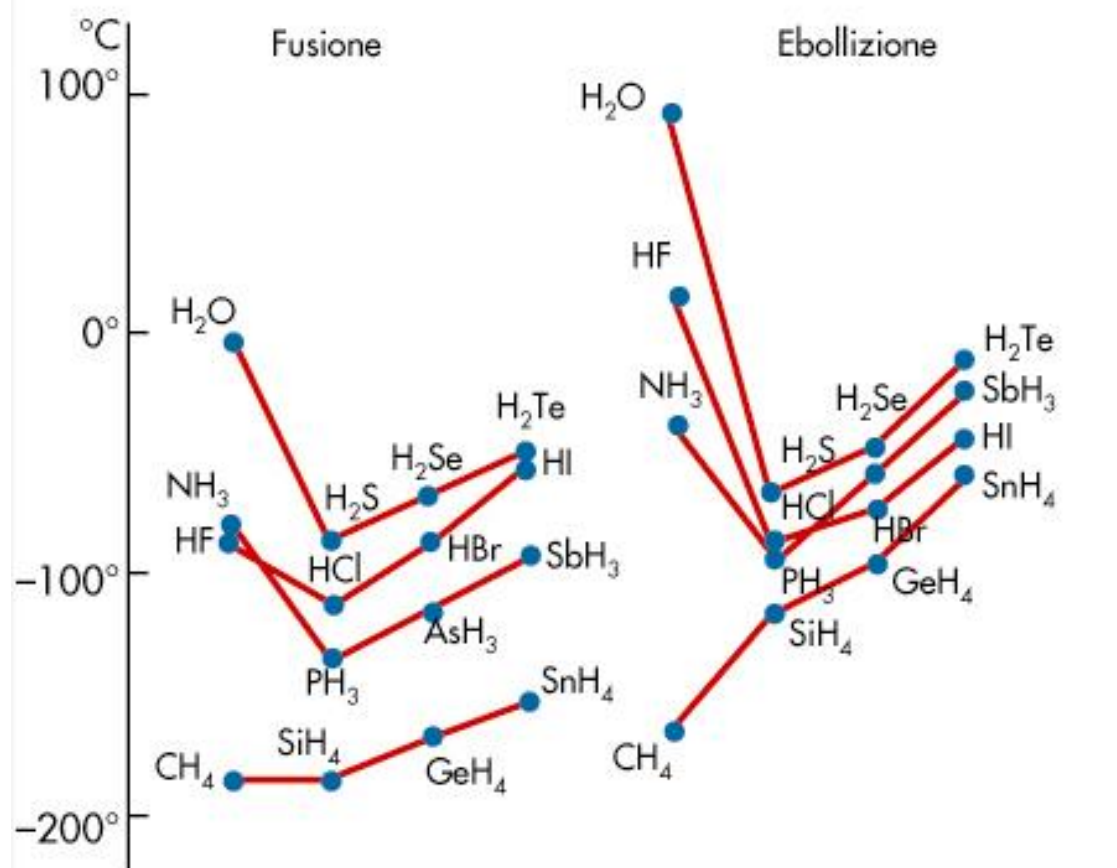
# Legame a idrogeno



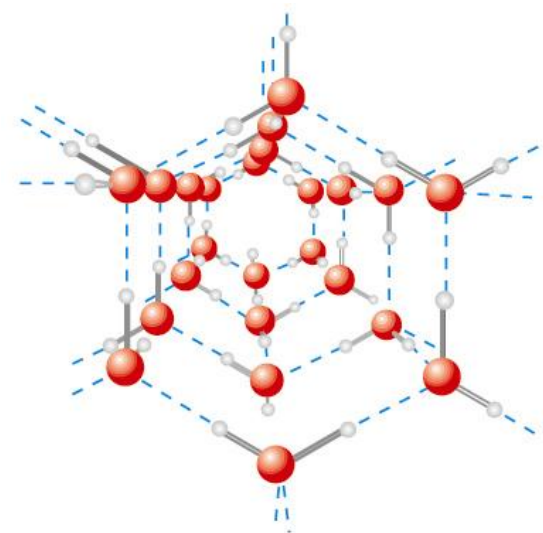
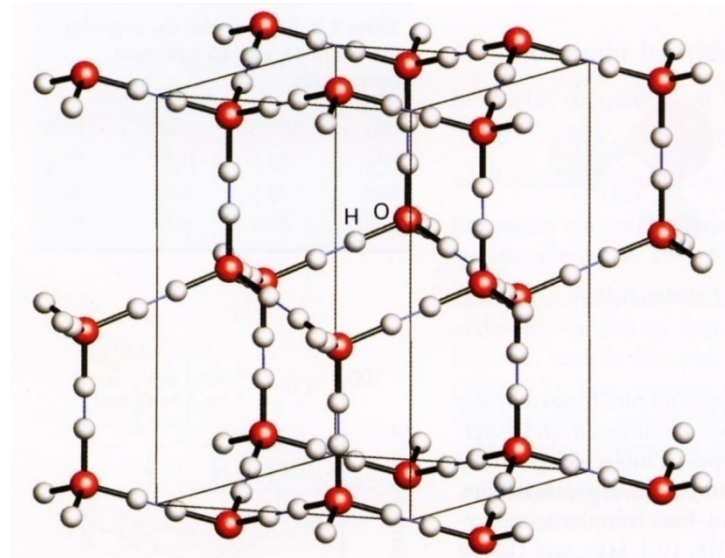
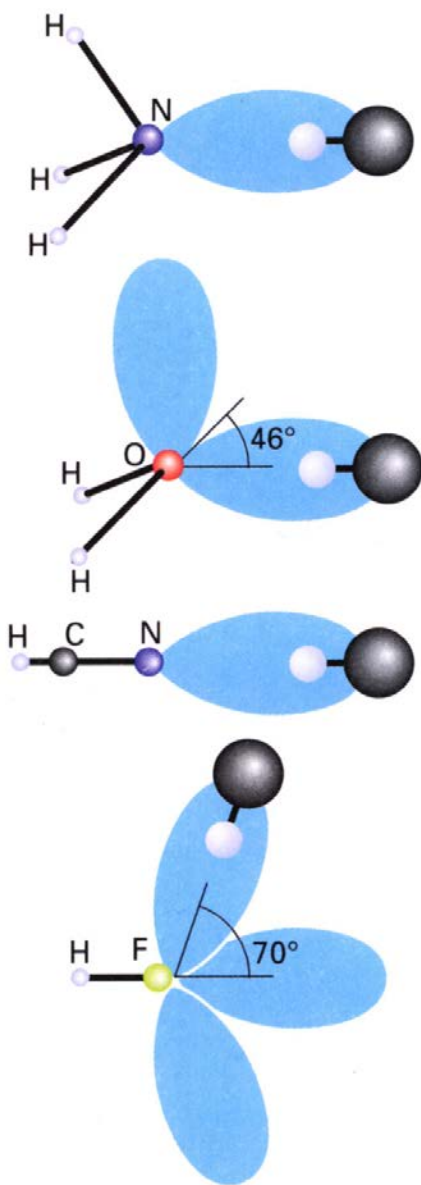
Interazione dipolo-dipolo con ~ grande  $\delta^+$  su H (molto piccolo):  $\Rightarrow$  forte potere polarizzante di H  $\Rightarrow$  interazione forte

L'energia del **legame a idrogeno** è legata a:

1. l'elettronegatività  $\chi_D$  di D
2.  $\chi_A$  di A, disponibilità di lone pairs e tendenza di A a dividerli
3. dimensioni di A (meglio piccolo, polarizzabilità di A poco importante)



## Il legame idrogeno è direzionale



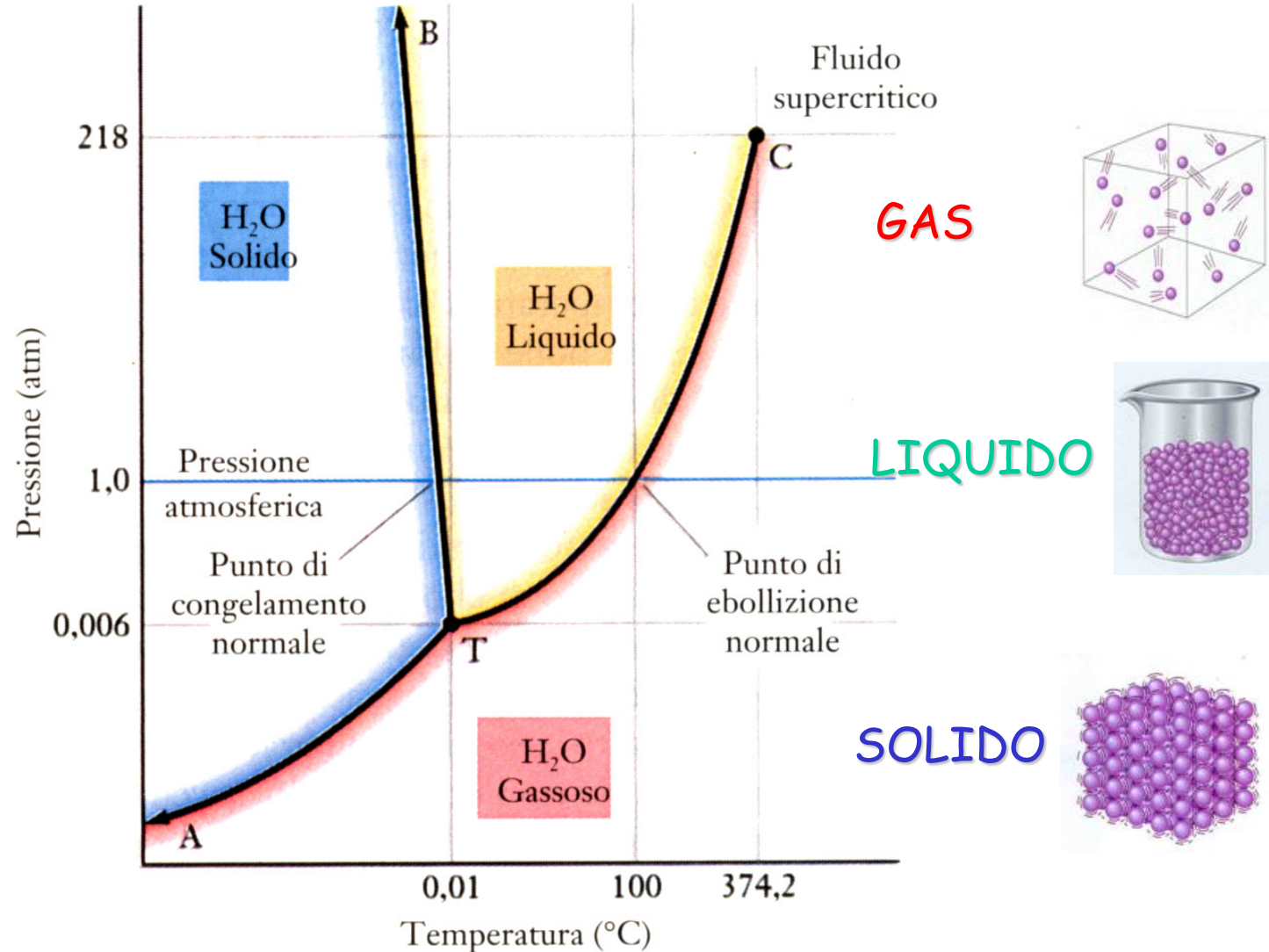
Il legame idrogeno nel ghiaccio, in quanto direzionale, porta alla formazione di spazi «vuoti» nel cristallo, che è quindi meno denso del liquido.



# diagramma di stato di $H_2O$

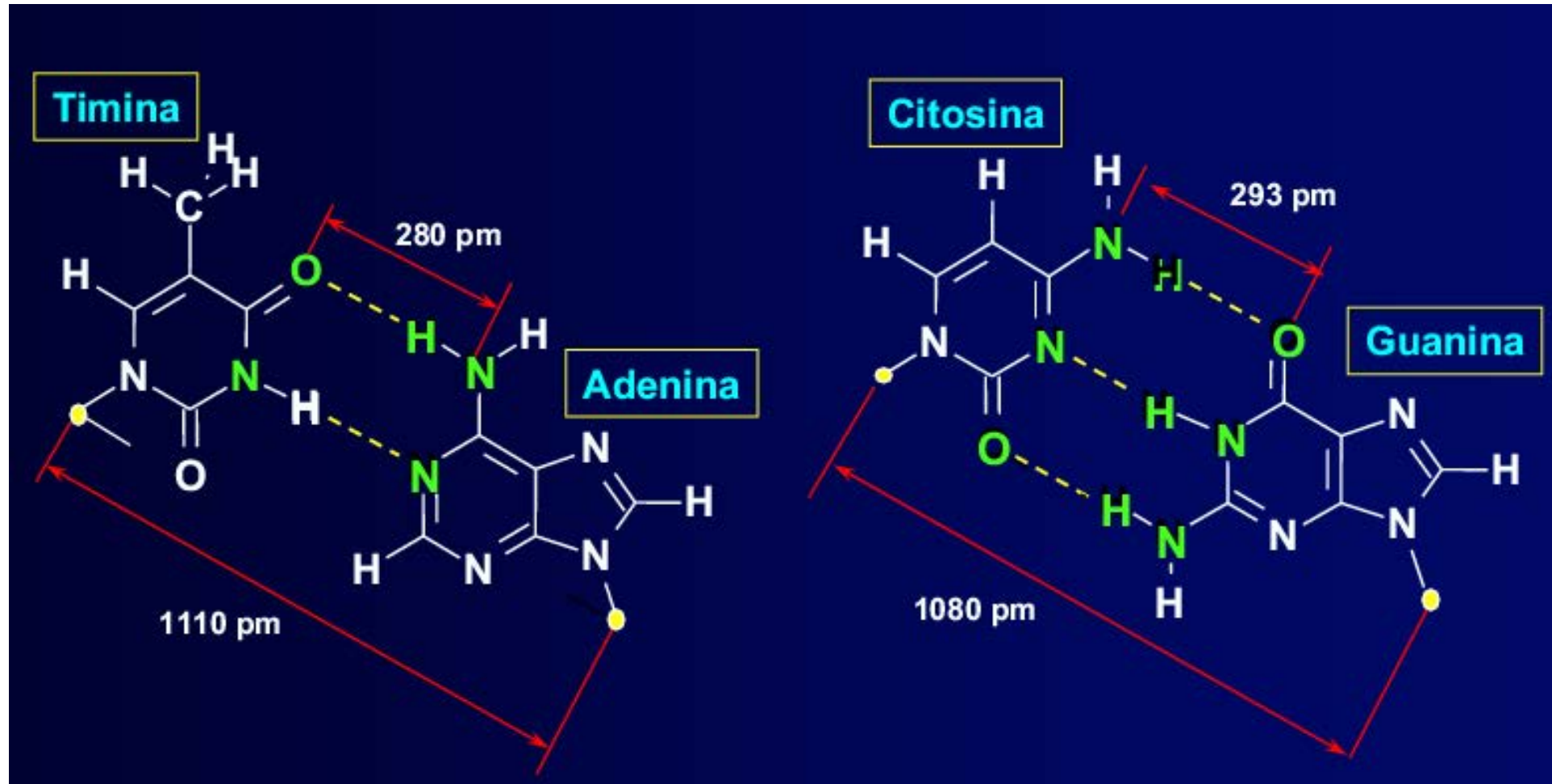
mostra i campi di esistenza (in funzione di P e T), delle fasi di  $H_2O$

Temperature (°C)	Pressure (mmHg)
0	4.6
5	6.5
10	9.2
15	12.8
20	17.5
21	18.7
22	19.8
23	21.1
24	22.4
25	23.8
26	25.2
27	26.7
28	28.3
29	30.0
30	31.8
40	55.3
50	92.5
60	149.4
70	233.7
80	355.1
90	525.8
100	760.0



# Legami a idrogeno in acidi nucleici:

trasferimento informazione genetica mediata da legami H



# Legami ed interazioni tra atomi

Interazione	Dipendenza da dist. (nm)	Energie tipiche kJ mol <sup>-1</sup>	Commento
Leg. covalente	contatto	100-500	definisce entità molecolari
Ione-ione	1/r	250	solo tra ioni
Ione-dipolo	1/r <sup>2</sup>	20	
Dipolo-dipolo	1/r <sup>3</sup>	~1	statici
Dipolo-dipolo	1/r <sup>6</sup>	~1	in movim.
Dispersione	1/d <sup>6</sup>	~1	polarizzabil.!
Leg. a idrogeno	~ contatto	20	H legato a N,O,F