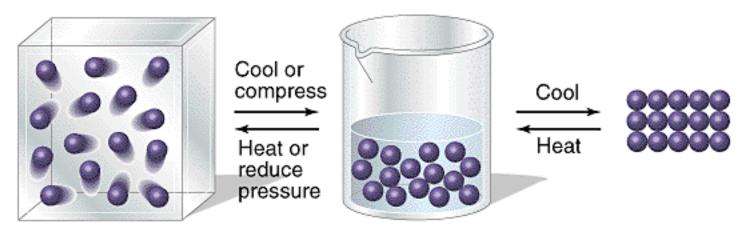
# Forze intermolecolari Stato Liquido Stato Solido

# Differenze tra solidi e liquidi

- I gas sono altamente compressibili, assumono volume e forma del recipiente:
  - Le molecole del gas sono distanti tra loro e non interagiscono.
- I liquidi sono quasi incompressibili, assumono la forma ma non il volume del recipiente:
  - Le molecole del liquido stanno piuttosto vicine l'una a l'altra ma non tanto da essere rigidamente legate; possono muoversi indipendentemente le une dalle altre.
- I solidi sono incompressibili, hanno forma e volume definiti:
  - Le molecole di un solido sono rigidamente impacchettate. Le molecole sono così rigidamente legate tra loro che non possono scorrere l'una sull'altra

# Differenze tra solidi e liquidi



Gas

Total disorder; much empty space; particles have complete freedom of motion; particles far apart.

Liquid

Disorder; particles or clusters of particles are free to move relative to each other; particles close together.

Crystalline solid

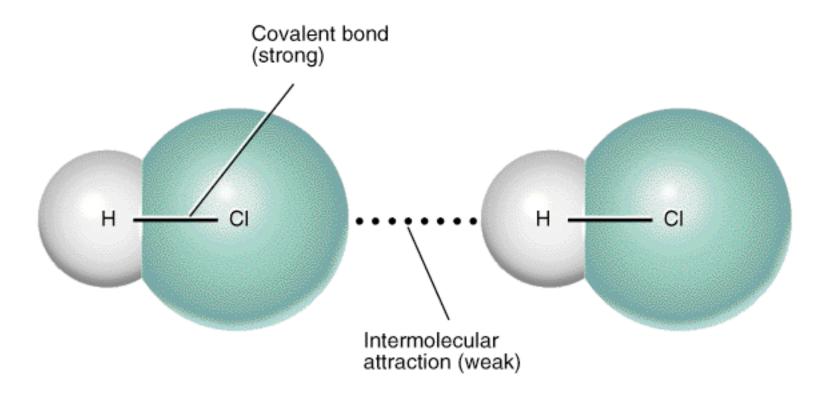
Ordered arrangement; particles are essentially in fixed positions; particles close together.

# Differenze tra solidi e liquidi

- Per trasformare un gas in un liquido e poi in un solido occorre far avvicinare tra loro le molecole:
  - mediante raffreddamento o compressione.
- Per trasformare un solido in un liquido e poi in un gas occorre allontanare tra loro le molecole:
  - mediante riscaldamento o espansione.
- Le forze che tengono unite le particelle in un liquido o in un solido sono dette *forze intermolecolari*.

- I legami covalenti che tengono insieme gli atomi di una molecola sono forze intramolecolari.
- L'attrazione tre due molecole è una forza intermolecolare.
- Le forze intermolecolari sono più deboli delle forze intramolecolari (ad esempio, per HCl 16 kJ/mole contro 431 kJ/mole).
- Quando una sostanza diventa liquida e poi gassosa si rompono le interazioni intermolecolari, ma non i legami covalenti (eccezione: solidi covalenti reticolari).
- Quando una sostanza condensa si formano interazioni intermolecolari.

- La temperatura di fusione e quella di ebollizione sono una misura dell'energia richiesta per vincere queste interazioni.
- A parità di peso molecolare, temperatura di fusione ed ebollizione più alte indicano forze d'interazione intermolecolare più intense.
- Se le forze di attrazione intermolecolare sono dello stesso tipo le temperature di fusione ed ebollizione crescono con il peso molecolare.



# Legami intramolecolari

Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di legame				
Forze di legame ionico	+ - + - +	Catione-anione	400-4000	NaCl
Forze di legame covalente	• • •	Nuclei-coppia di e- condivisa	150-1100	н—н
Forze di legame metallico	+ + + +	Cationi-elettroni delocalizzati	75-1000	Fe

# Interazioni intermolecolari

Forze di non legame (intermolecolari) Na+···· O Carica dello ione-carica 40-600 Forze ione dipolo del dipolo Legame polare con 10-40 Forze di legame carica H-dipolo idrogeno (alta elettronegatività di N, O, FForze dipolo-5-25 I—CI---- I—CI Cariche dei dipoli dipolo  $Fe^{2+\cdots O_2}$ Forze ione-Carica dello ione-3-15 dipolo indotto nuvola elettronica polarizzabile Forze dipolo-Carica del dipolo-

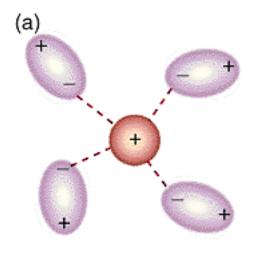
H—CI····CI—CI 2-10 dipolo indotto nuvola elettronica polarizzabile Forze di 0,05-40 Nuvole elettroniche dispersione polarizzabili (forze di London)

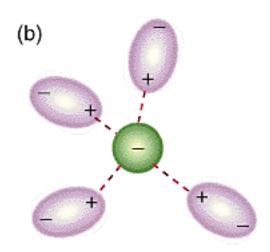
#### Forze ione-dipolo

- Sono le interazioni tra uno ione come ad es. Na+ ed un dipolo come ad es. l'acqua.
- Sono le interazioni intermolecolari più forti:

- $-Q_1$  è la carica intera dello ione e  $Q_2$  è la carica parziale del dipolo, F è piuttosto grande.
- F aumenta all'aumentare di Q e al diminuire di d:
  - più grande è la carica e più piccolo è lo ione, maggiore è la forza.

#### Forze ione-dipolo



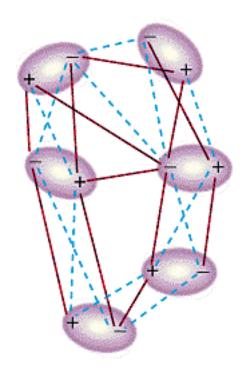


#### Forze dipolo-dipolo

- Interazione tra due dipoli come ad esempio due molecole di HCl
- Le forze dipolo-dipolo agiscono tra due molecole polari ma elettricamente neutre.
- Le molecole polari devono avvicinarsi tra loro.
- Sono forze più deboli di quelle ione-dipolo:



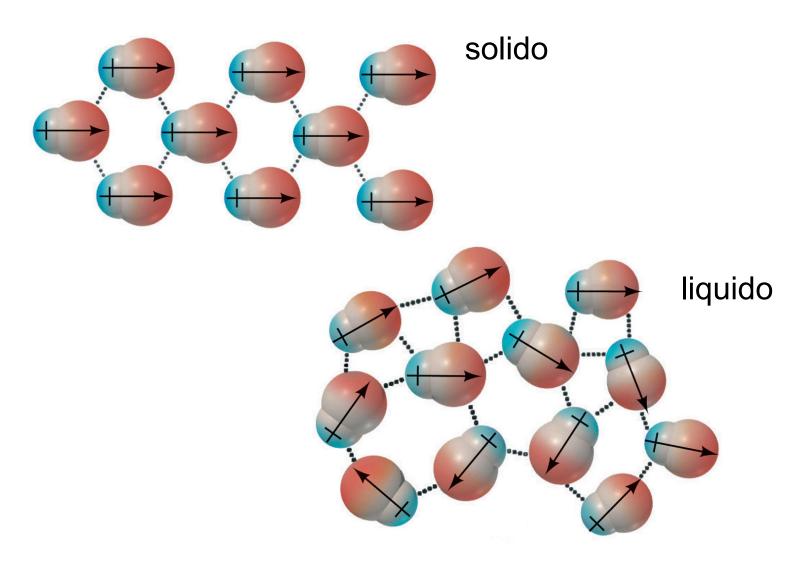




#### Forze dipolo-dipolo

- Le interazioni dipolo-dipolo sono un insieme di attrazioni e repulsioni.
- A parità di massa e dimensione delle molecole le forze dipolo-dipolo aumentano con la polarità.

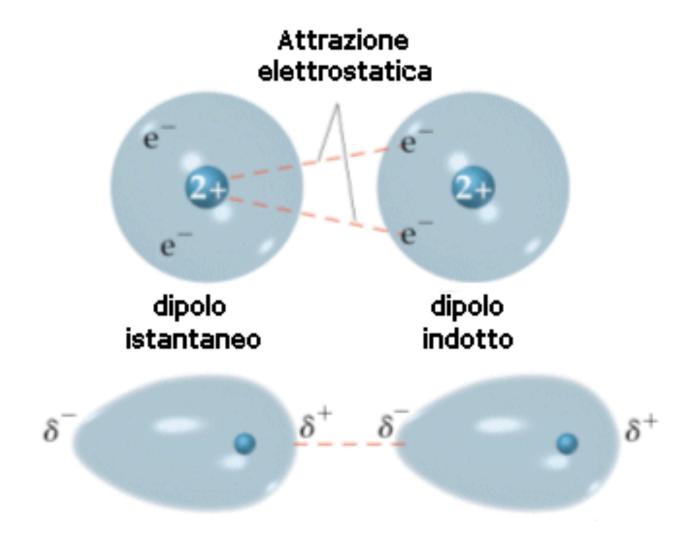
# Forze Intermolecolari Forze dipolo-dipolo



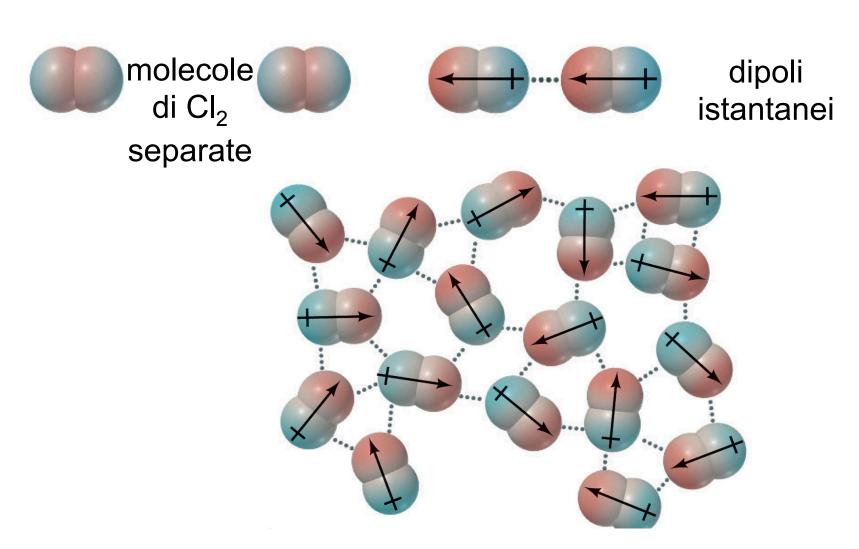
#### Forze di dispersione (di London)

- Sono le forze intermolecolari più deboli.
- Dipendono dal fatto che due molecole vicine non polari tendono ad influenzarsi vicendevolmente.
- I nuclei di una molecola attraggono gli elettroni della molecola vicina.
- Per un istante la distribuzione elettronica della seconda molecola si modifica.
- In quell'istante sulla molecola è presente un momento di dipolo (dipolo istantaneo).
- Questo tipo d'interazione viene anche chiamato legame di van der Waals.

#### Forze di dispersione



# Forze Intermolecolari Forze di dispersione



#### Forze di dispersione

- Il dipolo istantaneo così formato può indurre la formazione di un momento di dipolo su una molecola vicina
- Le forze che si esercitano tra due dipoli istantanei si chiamano forze di dispersione di London.
- La tendenza della nuvola elettronica di una molecola a deformarsi si chiama *polarizzabilità*.
- Più grande è la molecola (cioè, più grande è il numero dei suoi elettroni) più essa è polarizzabile.

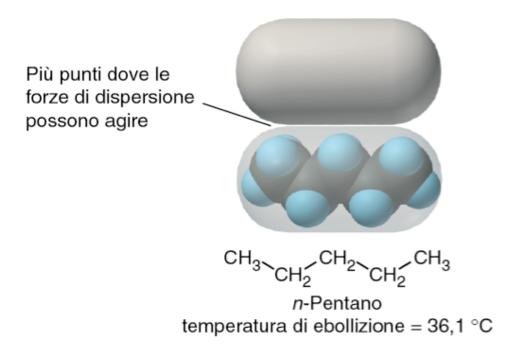
#### Polarizzabilità

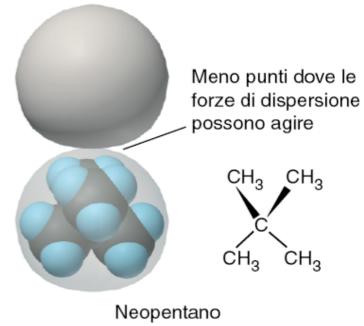
- La polarizzabilità aumenta dall'alto verso il basso lungo un gruppo perché la dimensione aumenta e le nuvole elettroniche più grandi sono più lontane dal nucleo
- La polarizzabilità diminuisce da sinistra a destra lungo un periodo perché  $Z_{\text{eff}}$  aumenta e diminuisce la dimensione atomica, quindi gli elettroni vengono trattenuti più fortemente
- I cationi sono meno polarizzabili rispetto all'atomo originale perchè sono più piccoli.
- Gli anioni sono più polarizzabili rispetto all'atomo originale perchè sono più grandi.

#### Forze di dispersione

- Le forze di dispersione di London crescono con il peso molecolare.
- Ci sono forze di dispersione tra tutte le molecole.
- Le forze di dispersione dipendono anche dalla forma della molecola.
- Maggiore è la superficie molecolare disponibile a contatti intermolecolari, maggiori sono le forze di dispersione.
- Le forze di dispersione tra molecole di forma sferica (es. neo-pentano) sono più deboli di quelle tra molecole allungate (es. n-pentano).

# Forze Intermolecolari Forze di dispersione





temperatura di ebollizione = 9,5 °C

# Forze di van der Waals

• Le forze di van der Waals sono proporzionali alla sesta potenza dell'inverso della distanza:

$$E \propto -\frac{1}{r^6}$$

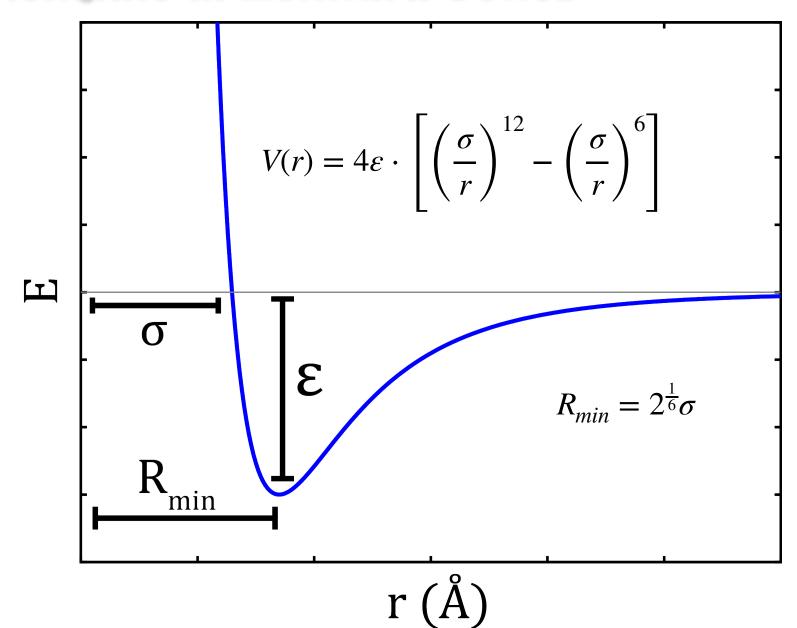
• Il dipolo viene indotto dal campo elettrico a cui è sottoposto in proporzione alla polarizzabilità della molecola:

$$\overrightarrow{\mu}_{ind} = \overrightarrow{E} \cdot \alpha \quad \alpha = \frac{\partial \overrightarrow{\mu}}{\partial \overrightarrow{E}}$$

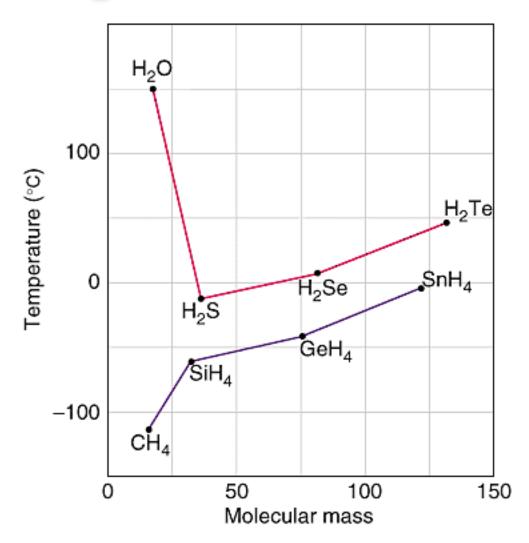
# Forze di van der Waals

- Esiste una forza ancora più a corto raggio di segno opposto alla dispersione detta forza di repulsione.
- La repulsione è conseguenza del principio di esclusione di Pauli.
- In genere si trovano riunite queste due interazioni nel potenziale di Lennard-Jones

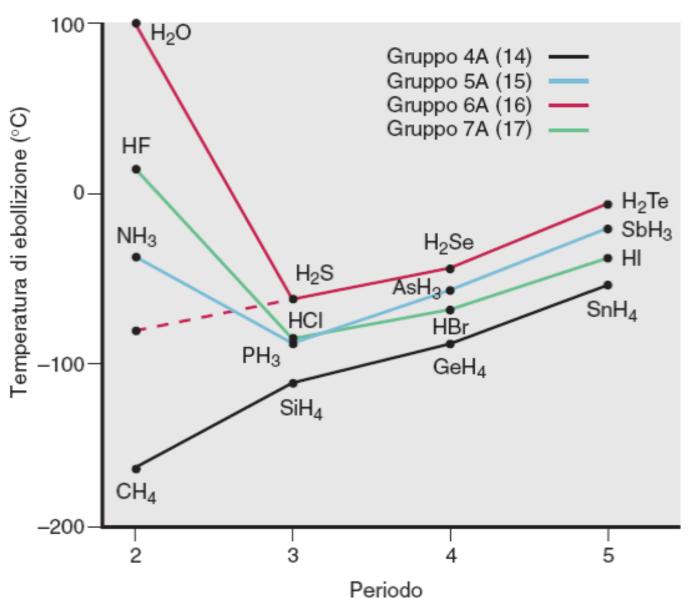
#### Potenziale di Lennard-Jones



# Forze Intermolecolari Legame ad idrogeno



# Forze Intermolecolari Legame ad idrogeno



#### Legame ad idrogeno

- Sono particolari tipi di interazioni dipolo-dipolo.
- I punti di ebollizione di composti che contegono legami H-F, H-O e H-N sono abnormemente alti.
- Le forze intermolecolari sono abnormemente alte.
- Si hanno legami ad idrogeno in composti nei quali l'idrogeno è legato ad atomi particolarmente elettronegativi come N, O e F.
  - Il legame tra H e l'elemento elettronegativo è fortemente polarizzato ( $\delta$ + su H e  $\delta$  sull'atomo elettronegativo).
  - H è piccolo, ma anche N, O ed F sono piuttosto piccoli; per questo la distanza tra i dipoli è piccola.
  - Per questi motivi il legame ad idrogeno è forte.

#### Legame ad idrogeno

accettore nel legame idrogeno accettore nel legame idrogeno donatore nel legame idrogeno donatore nel legame idrogeno donatore nel accettore nel legame idrogeno legame idrogeno

#### Legame ad idrogeno

- I legami ad idrogeno nell'acqua sono la causa di vari fenomeni:
  - Galleggiamento del ghiaccio sull'acqua
    - Normalmente i solidi sono più impacchettati dei liquidi;
    - per questo i solidi sono più densi dei liquidi.
    - Il ghiaccio è molto ordinato per ottimizzare i legami ad idrogeno.
    - Per questo il ghiaccio è meno denso dell'acqua.
    - Nell'acqua il legame covalente H-O è lungo 1.0 Å.
    - Il legame ad idrogeno O...H è lungo 1.8 Å.
    - Nel ghiaccio le molecole di acqua sono ordinate in esagoni regolari.
    - Ogni  $\delta$ + H punta verso un doppietto libero di un O.
    - Il ghiaccio galleggia ed isola le superfici di laghi e mari dal congelamento totale. Per questo motivo la vita continua nell'acqua anche nei freddi periodi invernali.

#### Legame ad idrogeno

- I legami ad idrogeno sono la causa di vari fenomeni:
  - La struttura delle proteine e degli acidi nucleici
    - •La strutturazione che troviamo nelle proteine dipende dai legami ad idrogeno.
    - •La struttura ad elica del DNA dipende dai legami ad idrogeno

