

# *Lezione 18*

## *Forze intermolecolari*

- Forze ione-dipolo
- Forze dipole-dipolo
- Legame idrogeno
- Dipoli indotti e polarizzabilità
- Forze di dispersione o di London

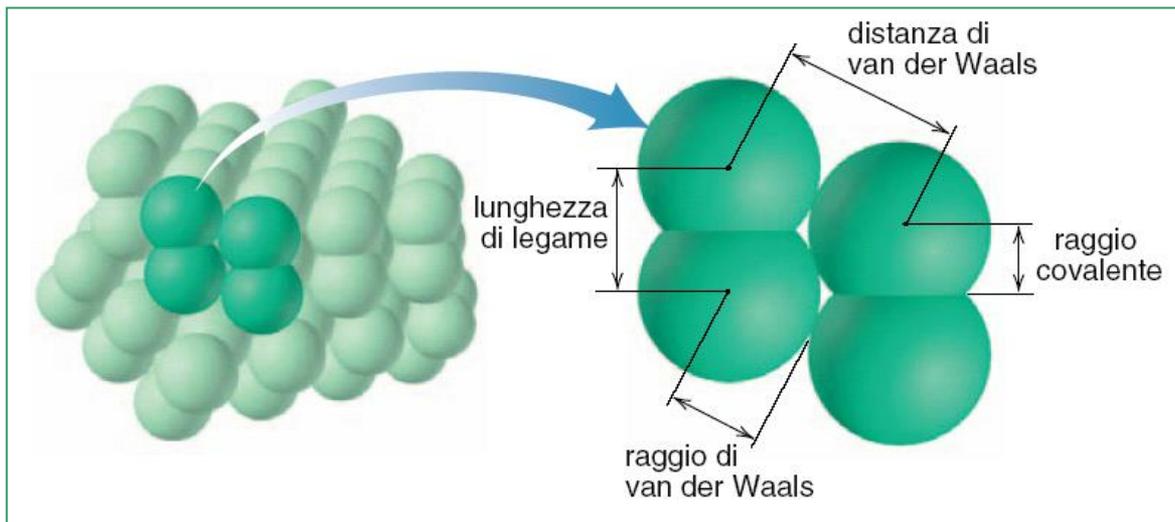
## *Forze attrattive intramolecolari e intermolecolari*

- Le forze **intramolecolari** o di **legame** si esercitano **all'interno** di una molecola.
- Le forze **intermolecolari** si esercitano **tra** le molecole.

## *Le forze intermolecolari*

- Le *forze intermolecolari* sono dovute all'attrazione tra molecole con cariche parziali o tra ioni e molecole.
- Le forze intermolecolari sono *più deboli* delle forze di legame perchè si esercitano tra cariche minori e a distanze maggiori.

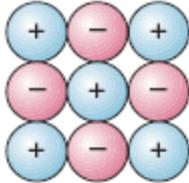
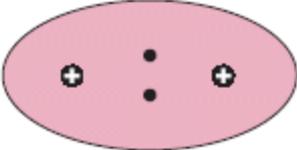
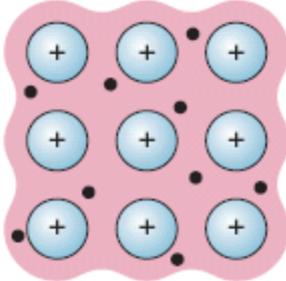
# Raggio covalente e raggio di van der Waals



		4A (14)		5A (15)		6A (16)		7A (17)	
									<b>H</b> 37 110
		<b>C</b> 77 165	<b>N</b> 75 150	<b>O</b> 73 140					
			<b>P</b> 110 190	<b>S</b> 103 185					
								<b>Br</b> 114 195	
								<b>I</b> 133 215	

*Tendenze periodiche dei raggi covalenti e dei raggi di van der Waals (in pm)*

## Confronto delle forze di legame e delle forze di non legame (intermolecolari)

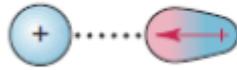
Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
<b>Forze di legame</b>				
Forze di legame ionico		Catione-anione	400-4000	NaCl
Forze di legame covalente		Nuclei-coppia di e <sup>-</sup> condivisa	150-1100	H—H
Forze di legame metallico		Cationi-elettroni delocalizzati	75-1000	Fe

## Confronto delle forze di legame e delle forze di non legame (intermolecolari)

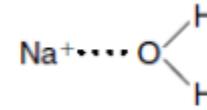
Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
<b>Forze di non legame (intermolecolari)</b>				
Forze ione dipolo		Carica dello ione-carica del dipolo	40-600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$
Forze di legame idrogeno	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ —A—H $\cdots$ :B—	Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F)	10-40	$\begin{matrix} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{H} \end{matrix} \cdots \begin{matrix} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \\ \text{H} \end{matrix}$
Forze dipolo-dipolo		Cariche dei dipoli	5-25	$\text{I—Cl} \cdots \text{I—Cl}$
Forze ione-dipolo indotto		Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile	3-15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Forze dipolo-dipolo indotto		Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile	2-10	$\text{H—Cl} \cdots \text{Cl—Cl}$
Forze di dispersione (forze di London)		Nuvole elettroniche polarizzabili	0,05-40	$\text{F—F} \cdots \text{F—F}$

# Forze ione-dipolo

Forze ione  
dipolo



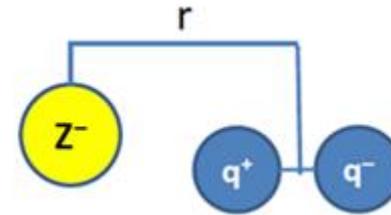
Carica dello ione-carica 40-600  
del dipolo



Forze intermolecolari tra le più intense. Uno ione positivo (negativo) interagisce con una molecola polare venendo attratto dal polo negativo (positivo) del dipolo.

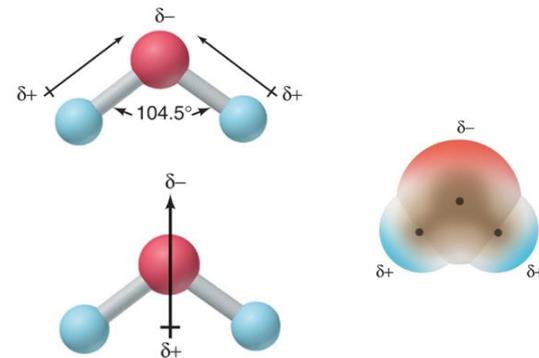
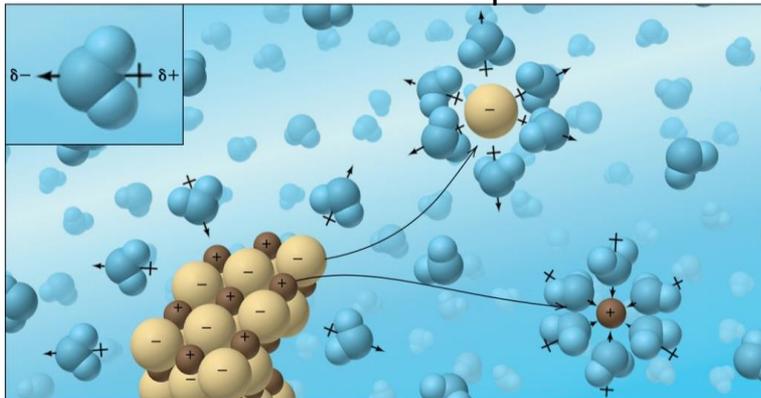
$$E = Z \pm m e \frac{Z^\pm \mu e}{4\pi r^2 \epsilon_0}$$

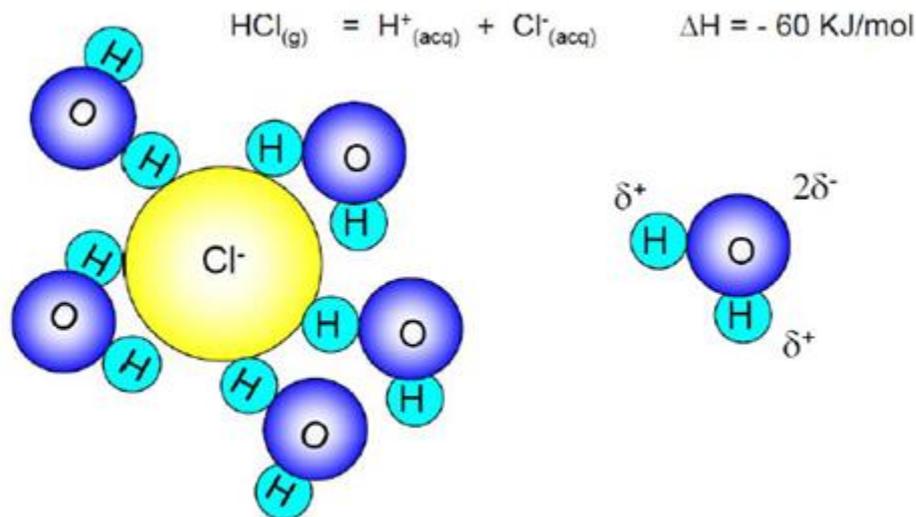
$\mu$  = momento di dipolo  
Z = carica dello ione  
r = distanza fra ione e dipolo  
e = carica elettronica



L'interazione ione dipolo ha una grande importanza nelle soluzioni. Un tipico esempio è l'idratazione degli ioni in soluzione acquosa. L'acqua è una molecola polare e come tale interagisce con gli ioni

La dissoluzione di un composto ionico





Il **processo di idratazione** di uno ione è generalmente esotermico: ciò significa che l'idratazione **favorisce energeticamente un processo di dissociazione elettrolitica**. Ad esempio, la rottura del legame H-Cl nel cloruro di idrogeno è un processo endotermico, che richiede un'energia di circa 1394 KJ/mol. Questo spiega come mai HCl puro non è dissociato. Tuttavia, se si gorgoglia HCl in acqua, si ha una dissociazione. Ciò è spiegato dal grande guadagno energetico che si ha quando gli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  vengono idratati.

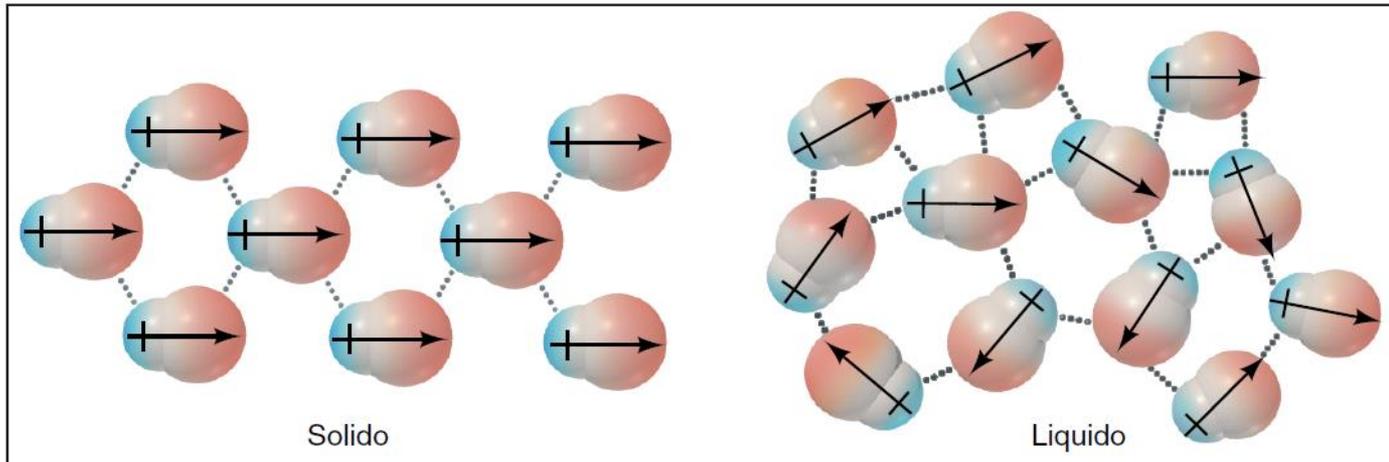
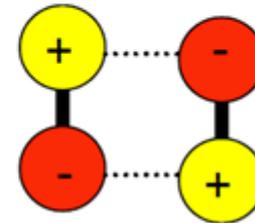
# Forze dipolo-dipolo

Forze dipolo-dipolo		Cariche dei dipoli	5-25	I—Cl·····I—Cl
---------------------	---	--------------------	------	---------------

Dati due dipoli elettrici, l'estremità positiva di uno viene attratta dall'estremità negativa dell'altro e viceversa. Lo stesso tipo di interazione si ha fra molecole polari. L'interazione dipolo-dipolo è esotermica:

$$E = Z \pm m e \frac{-2 \mu_1 \mu_2}{4\pi r^3 \epsilon_0}$$

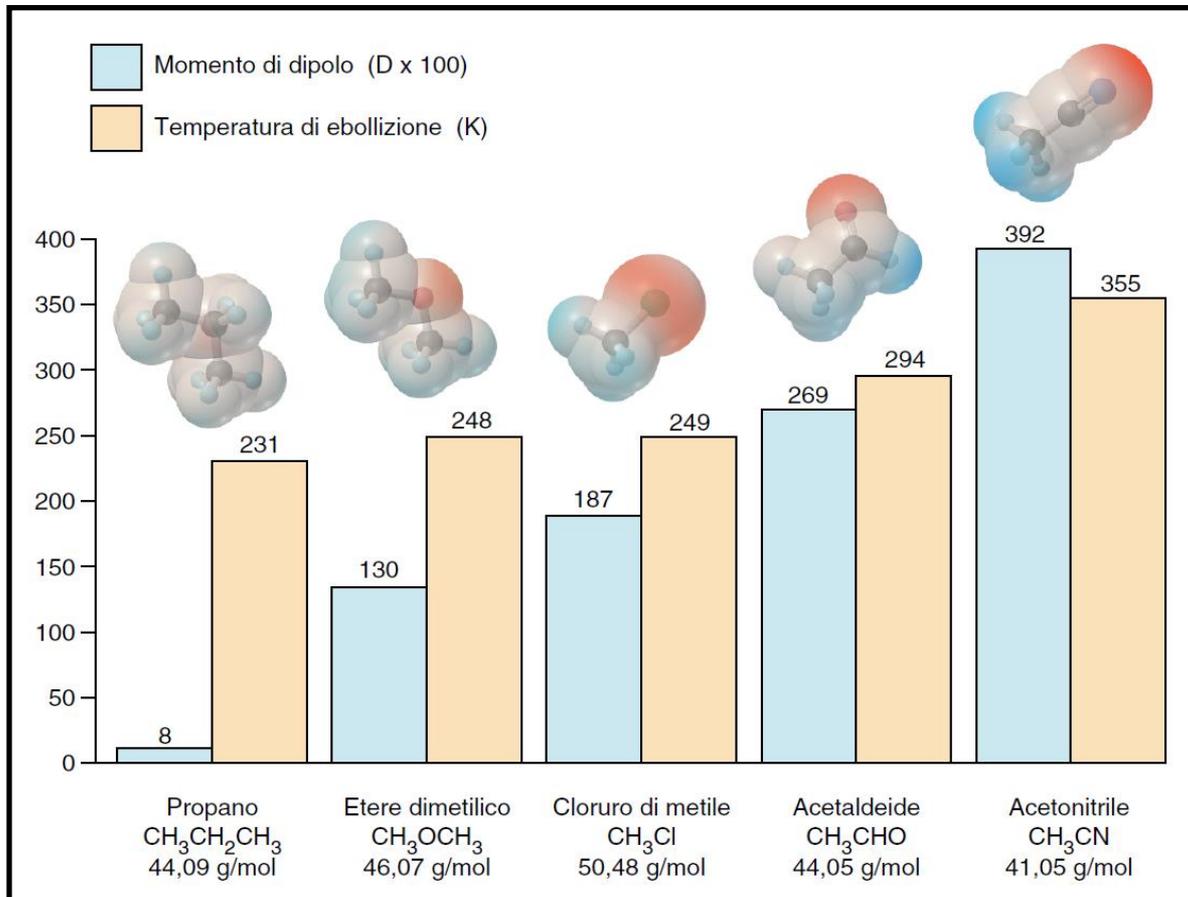
$\mu$  = momento di dipolo  
 $Z$  = carica dello ione  
 $r$  = distanza fra dipoli



- Le cariche parziali di una molecola attraggono le cariche opposte vicine e le molecole si orientano.

## Momento di dipolo e temperatura di ebollizione

La temperatura di fusione o di ebollizione di un composto è un'indicazione di quanto intense sono le forze intermolecolari che tengono unite le molecole nella fase solida o liquida: una temperatura di fusione o ebollizione maggiore indica forze intermolecolari più intense: **aumento della temperatura di fusione o di ebollizione di un composto polare all'aumentare del momento di dipolo risultante delle sue molecole.**

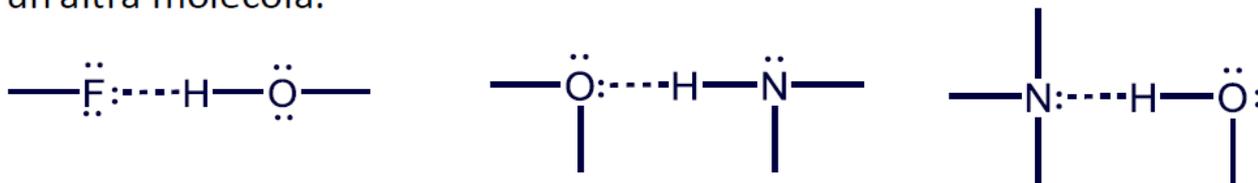


# Il legame idrogeno

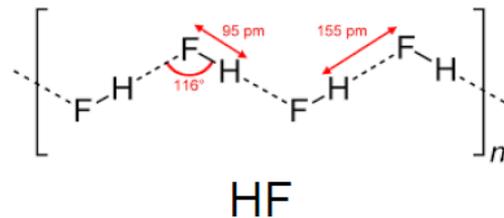
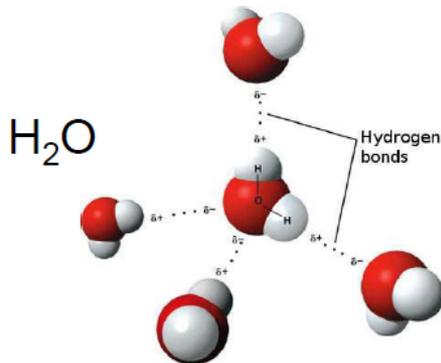
Forze di legame idrogeno	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ —A—H·····:B—	Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F)	10-40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H}\cdots\cdots\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\   \qquad \qquad   \\ \text{H} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$
--------------------------	--	--	-------	---

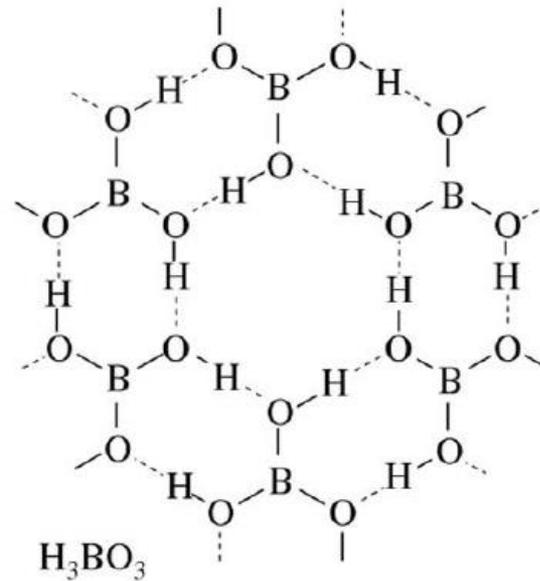
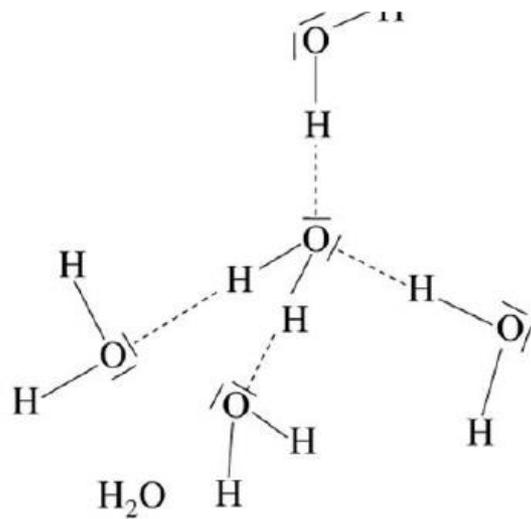
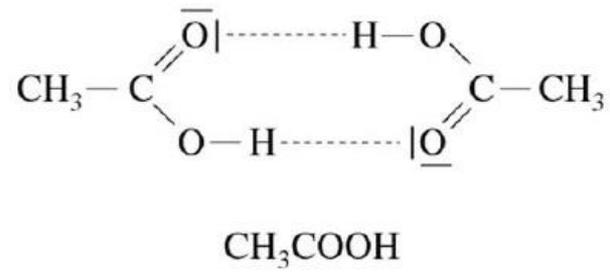
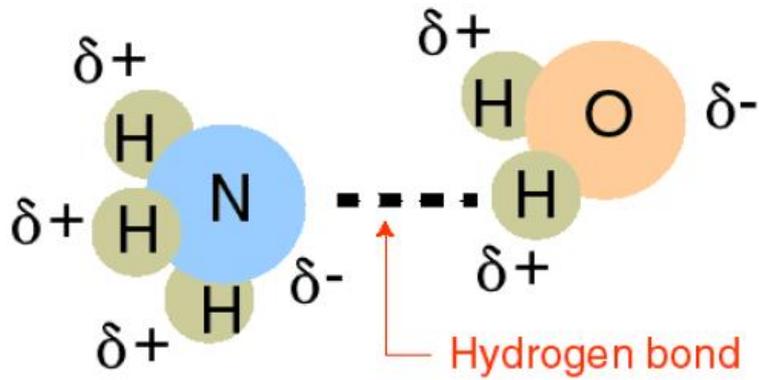
Il *legame idrogeno* si origina tra molecole che hanno un *atomo di H* legato a un atomo piccolo, altamente elettronegativo, *con coppie di elettroni solitari: N, O, o F.*

Un *legame idrogeno* intermolecolare è il risultato dell'attrazione tra l'*atomo di H* di una molecola e la *coppia solitaria dell'atomo di N, O, o F* di un'altra molecola.

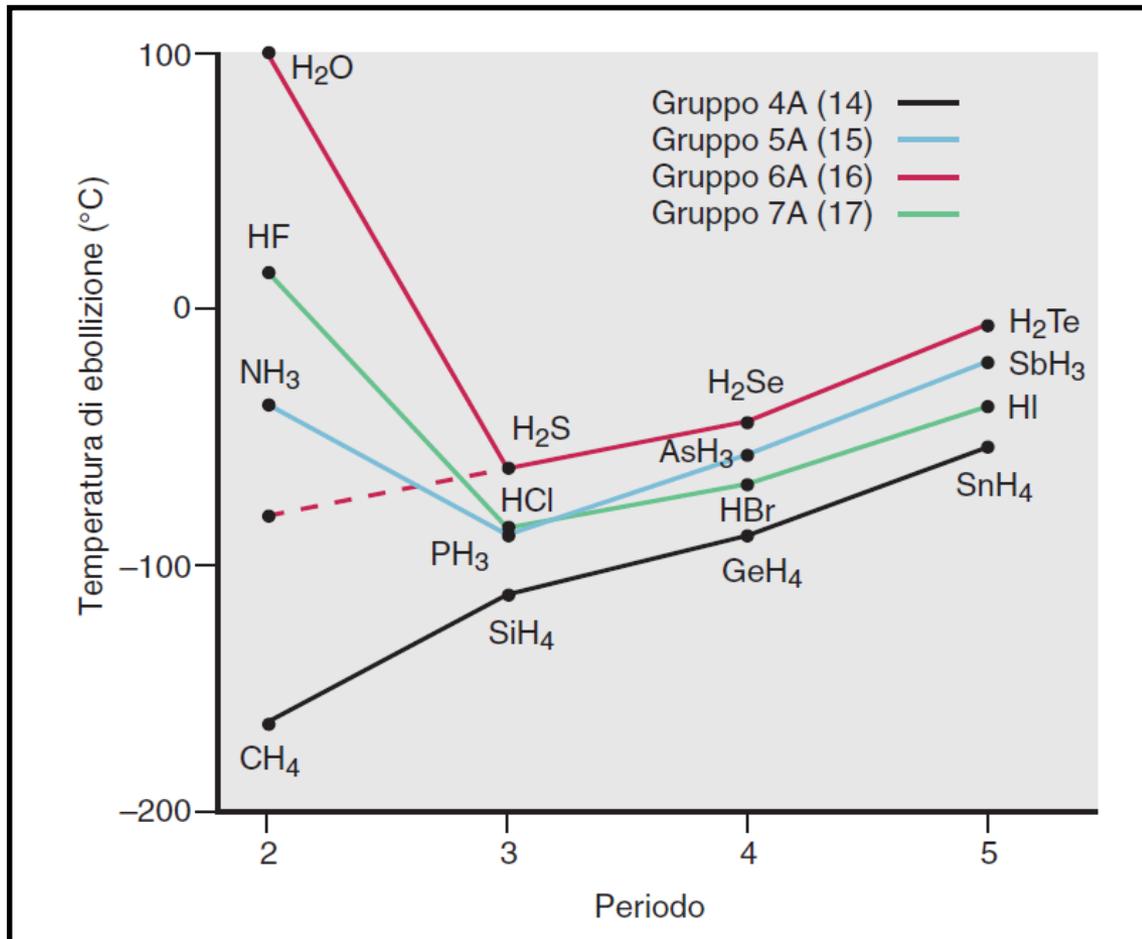


**Fortemente direzionale**



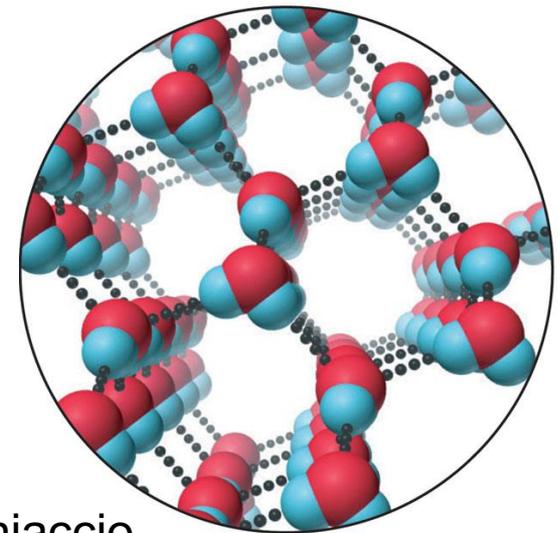
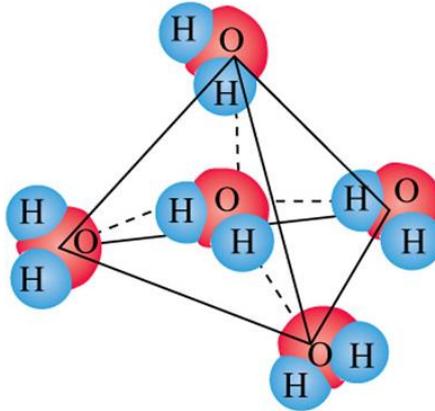
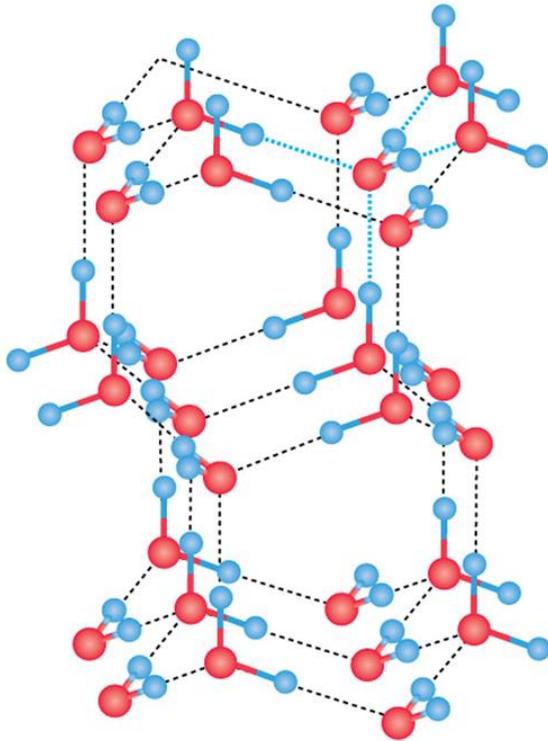


## Legame idrogeno e temperatura di ebollizione



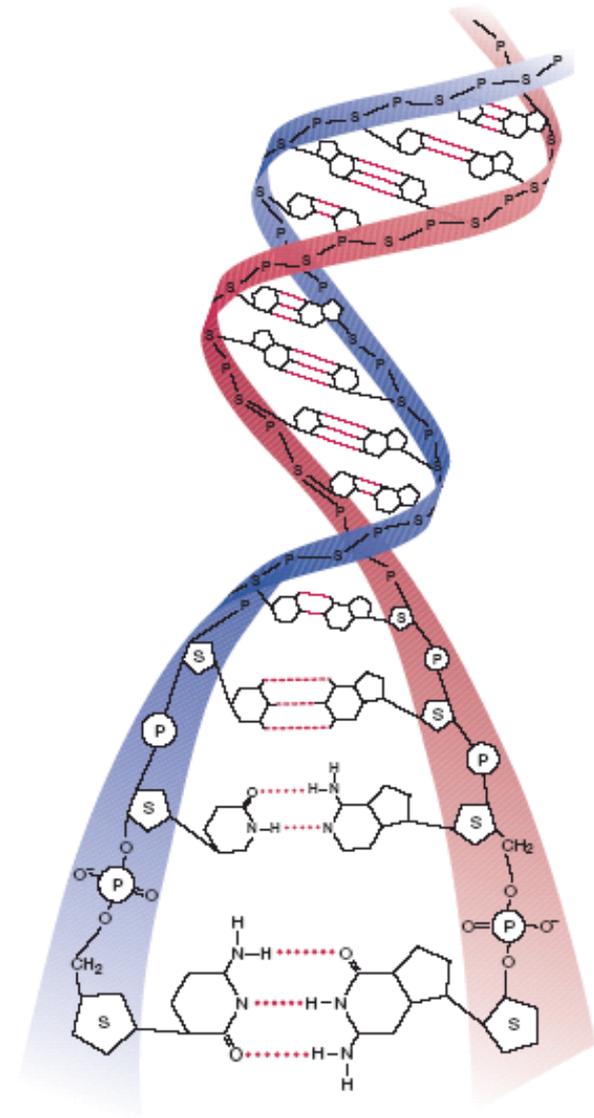
## Legami idrogeno nel ghiaccio

- A causa del legame H, il ghiaccio ha una struttura aperta ed è perciò *meno denso* dell'acqua.



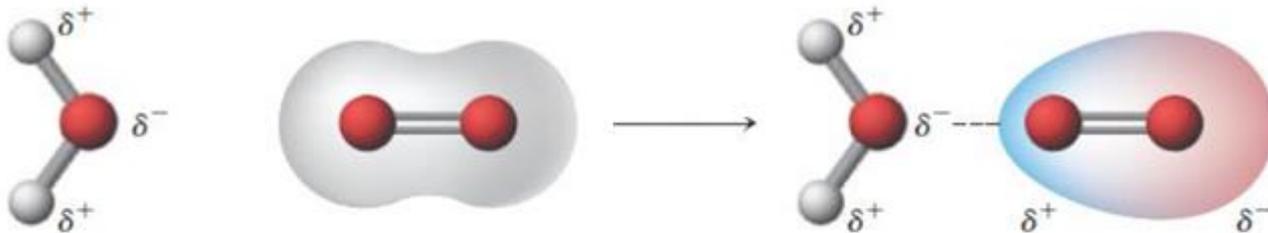
Struttura esagonale del ghiaccio

*Legami covalenti e legami idrogeno nella struttura dell'acido deossiribonucleico (DNA)*



# Dipoli indotti e polarizzabilità

- Un campo elettrico vicino *induce* una distorsione nella nube elettronica di un atomo, ione o molecola
  - Per una molecola *apolare* il campo induce un *momento di dipolo temporaneo*.
  - Per una molecole *polare*, il campo *aumenta* il momento di dipolo già esistente.
- La **polarizzabilità** di una particella è la facilità con cui viene distorta la sua nube elettronica.



$$E = -\frac{1}{2}Z^2\alpha/r^4$$

Ione-dipolo indotto

$$E = -\mu^2\alpha/r^6$$

Dipolo-dipolo indotto

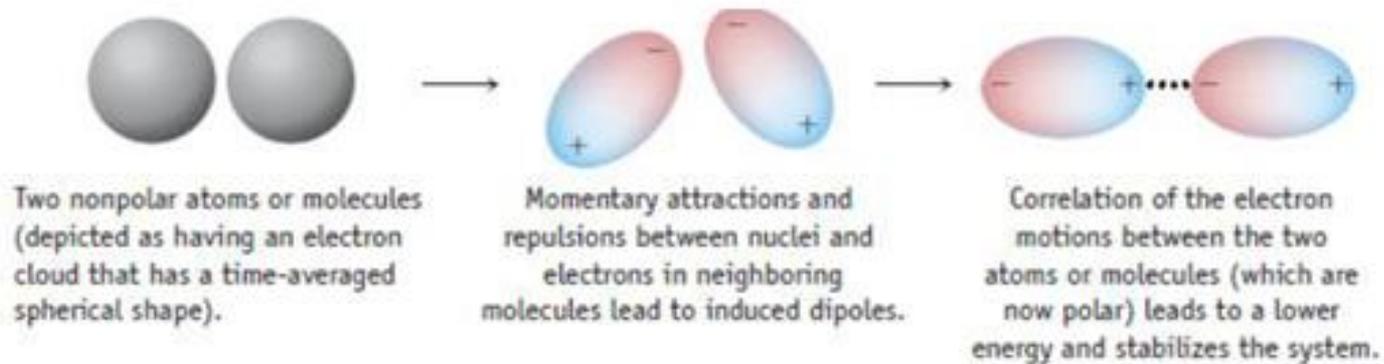
Dato che l'induzione di un momento di dipolo dipende dalla facilità con cui la nuvola elettronica viene deformata, la **polarizzabilità  $\alpha$**  aumenta all'aumentare delle dimensioni atomiche o molecolari. Infatti, quanto più gli elettroni sono distanti dal nucleo, tanto meno fortemente sono trattenuti da quest'ultimo e quindi tanto più facile sarà il loro spostamento sotto l'effetto di un campo elettrico.

### Tendenze periodiche nella polarizzabilità

- Le particelle *più piccole* sono *meno polarizzabili* di quelle grandi perché i loro elettroni sono trattenuti più fortemente.
- La polarizzabilità *aumenta lungo un gruppo* perché aumenta il raggio atomico e le nuvole elettroniche più grandi si distorcono più facilmente.
- La polarizzabilità *diminuisce lungo un periodo* a causa dell'aumentare di  $Z_{\text{eff}}$
- I cationi sono più piccoli degli atomi da cui si formano e meno polarizzabili; gli anioni sono più polarizzabili

## Forze di dispersione (di London)

Vengono anche dette forze di dispersione o forze di **London** e sono generalmente le forze intermolecolari **meno intense**. Sono originate da **fluttuazioni momentanee nella distribuzione di carica in specie chimiche apolari**: tali fluttuazioni determinano momenti di dipolo istantanei che a loro volta **possono indurre momenti di dipolo in molecole vicine**. Le forze di dispersione sono particolarmente importanti nei composti apolari.



$$E = -2\mu^2\alpha/r^6 \quad \text{oppure} \quad E = -3I^3\alpha^2/4r^6$$

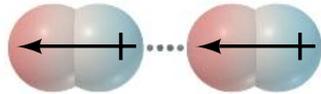
$\mu_m$  = momento di dipolo istantaneo medio

$I$  = energia di ionizzazione della specie

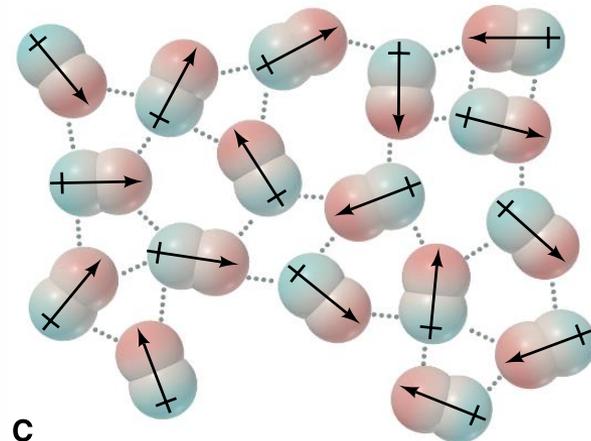
- Le *forze di dispersione* o *forze di London* si originano quando un *dipolo istantaneo* in una particella *induce* un dipolo in un'altra e i due dipoli si attraggono
- Le forze di dispersione esistono tra *tutte le particelle*, aumentando le energie attrattive tra le molecole.
- Le forze di dispersione sono *più intense* per particelle *più polarizzabili*.
- In generale, le forze di dispersione sono maggiori per molecole più grandi.



A. Quando gli atomi sono lontani, non si influenzano reciprocamente.



B. Quando gli atomi sono vicini, il momento di dipolo istantaneo in un atomo induce un dipolo nell'altro.



## Massa molare e temperatura di ebollizione

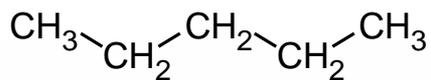
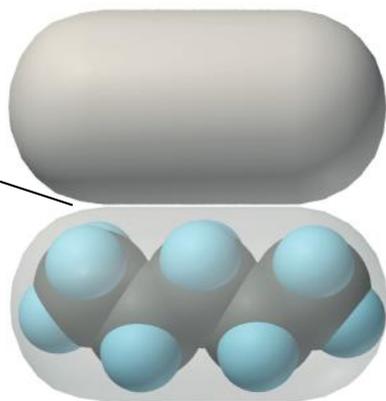
- L'intensità delle forze di dispersione è maggiore per particelle più grandi, più polarizzabili.
- Per atomi o molecole dello stesso gruppo la polarizzabilità, è correlata con la massa molare.

7A (17)	8A (18)
<b>Sostanza modello</b> <i>massa molare</i> <b>Temperatura di ebollizione (K)</b>	<b>He</b> 4,003 4,22
<b>F<sub>2</sub></b> 38,00 85,0	<b>Ne</b> 20,18 27,1
<b>Cl<sub>2</sub></b> 70,91 239	<b>Ar</b> 39,95 87,3
<b>Br<sub>2</sub></b> 159,8 333	<b>Kr</b> 83,80 120
<b>I<sub>2</sub></b> 253,8 458	<b>Xe</b> 131,3 165

Intensità crescente delle forze di dispersione ↓

# Forma molecolare e temperatura di ebollizione

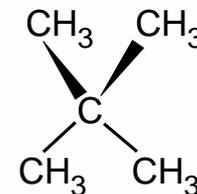
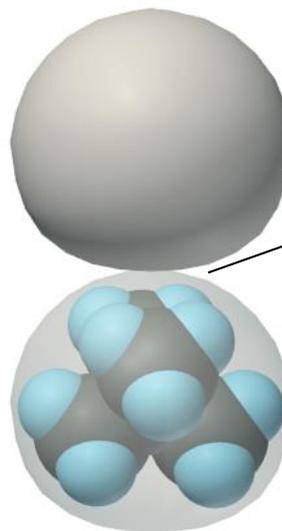
Più punti dove le forze di dispersione possono agire



*n*-Pentano

temperatura di ebollizione = 36,1 °C

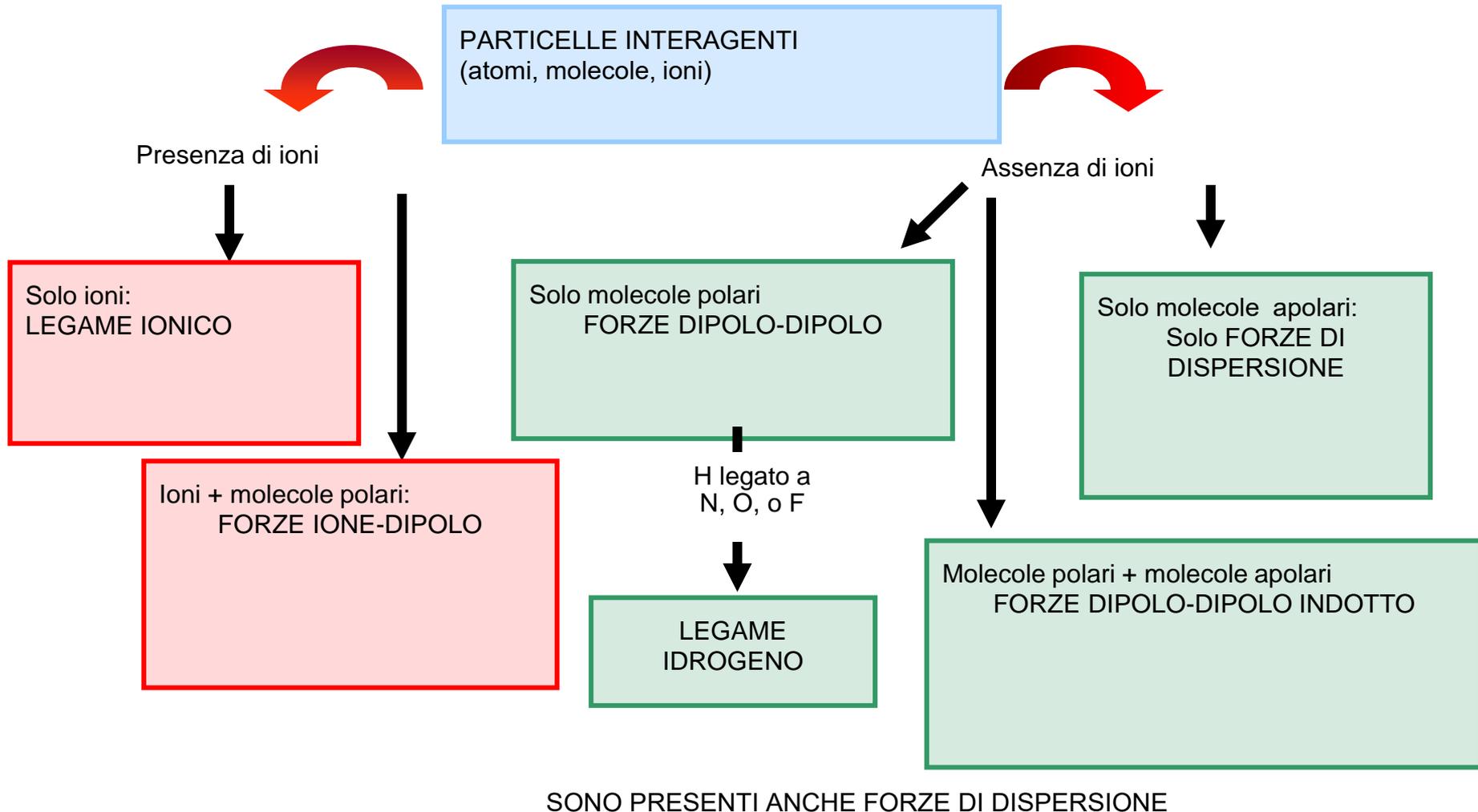
Meno punti dove le forze di dispersione possono agire



Neopentano

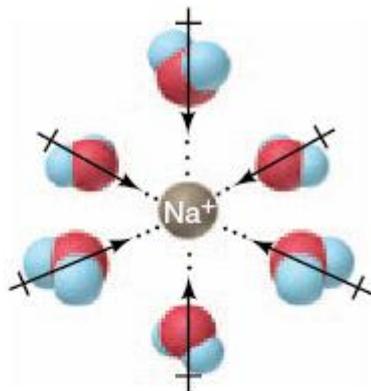
temperatura di ebollizione = 9,5 °C

# Forze intermolecolari in un campione

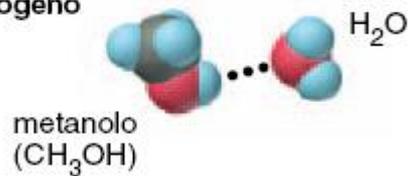


# Forze intermolecolari nelle soluzioni

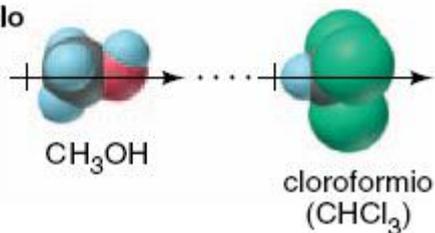
**forza  
ione-dipolo**  
(40–600)



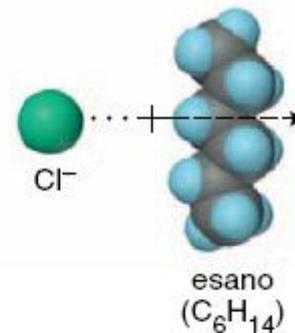
**legame idrogeno**  
(10–40)



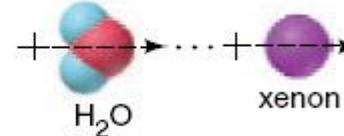
**forza  
dipolo-dipolo**  
(5–25)



**forza  
ione-dipolo indotto**  
(3–15)



**forza  
dipolo-dipolo indotto**  
(2–10)



**forza  
di dispersione**  
(0,05–40)

