

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Forze Intermolecolari (cap. 11)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>

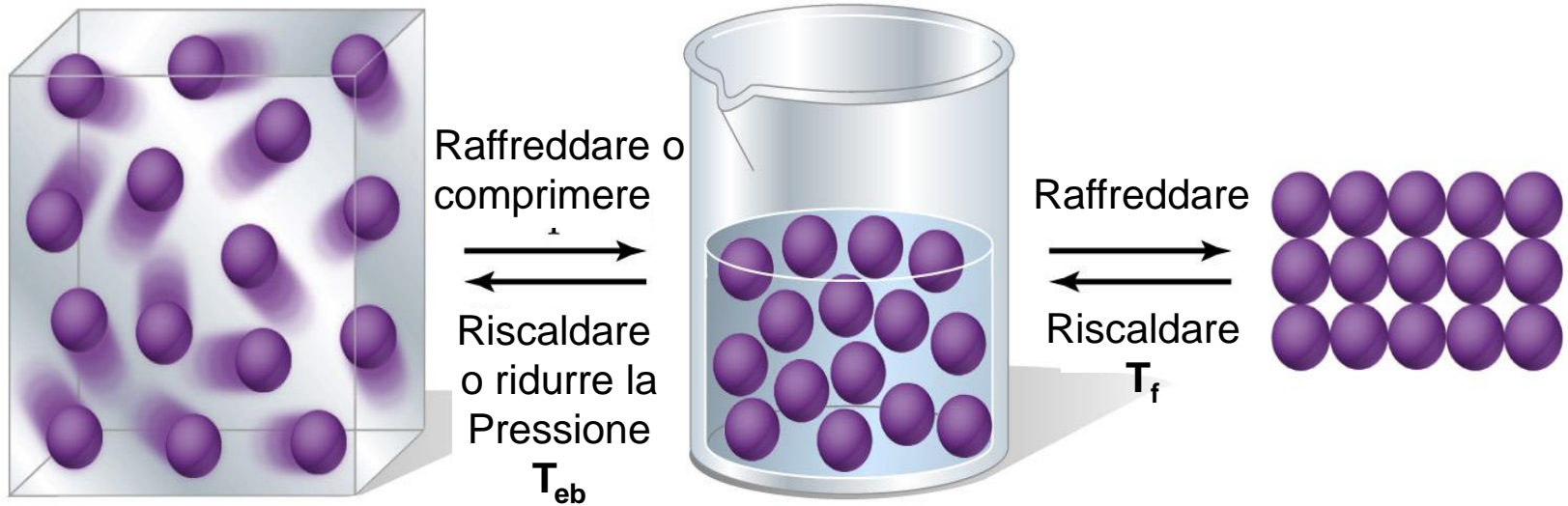


Stati Condensati – Forze intermolecolari

- Stati di aggregazione
- Ordine spaziale tra particelle
- Forze intermolecolari
- Tipi di forze intermolecolari
- Legame ad idrogeno
- Organizzazione sopramolecolare



- **Le proprietà fisiche delle sostanze sono comprensibili in termini della teoria cinetica molecolare:**
 - I **Gas** sono molto comprimibili, assumono la forma ed il volume del contenitore:
 - Le molecole di gas sono lontane e non interagiscono molto tra loro.
 - I **Liquidi** sono praticamente incomprimibili, assumono la forma ma non il volume del contenitore:
 - Le molecole dei liquidi interagiscono molto più intensamente di quelle dei gas, ma non così rigidamente da non potersi allontanare.
 - I **Solidi** sono incomprimibili e hanno forma e volume definiti:
 - Le molecole dei solidi sono strettamente impaccate. Le molecole sono così rigidamente connesse da non potersi allontanare (ma vibrare sì!).



Gas

Disordine totale; molto spazio vuoto; particelle hanno completa libertà di movimento; le particelle sono lontane

Liquido

Disordine; le particelle o gruppi di particelle hanno libertà di movimento; le particelle sono vicine

Solido Cristallino

Disposizione ordinata; le particelle sono in posizioni fisse; le particelle sono vicine



Ordine e Disordine – Entalpia ed Entropia

Analisi preliminare dei fenomeni di aggregazione in sistemi atomici/molecolari

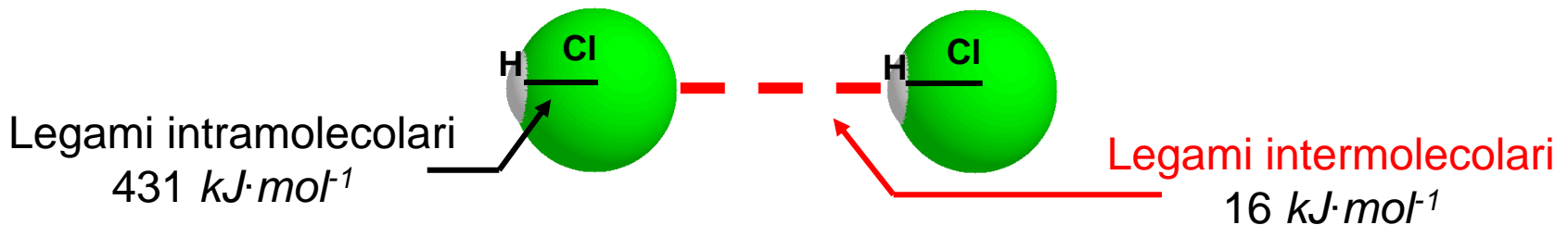
- **A temperature basse** gli atomi e le molecole tendono sempre ad aggregarsi in solidi o liquidi perché **le particelle si attraggono sempre** ($\Delta H_{\text{int}} < 0$)
- **Ad alte temperature** gli atomi e le molecole **tendono a disaggregarsi** per dare particelle svincolate perché aumenta il disordine del sistema ($\Delta S > 0$)
- Quando i due effetti **si bilanciano quantitativamente** si raggiunge l'equilibrio tra stati di aggregazione diversi ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$).



- Convertire un gas in un liquido o solido richiede che le molecole si avvicinino:
 - bisogna quindi raffreddare o comprimere.
- Convertire un solido in un liquido o gas richiede che le molecole si allontanino:
 - bisogna quindi riscaldare o ridurre la pressione.
- Le forze che tengono assieme i solidi e i liquidi si chiamano *forze intermolecolari*.

Forze Intermolecolari

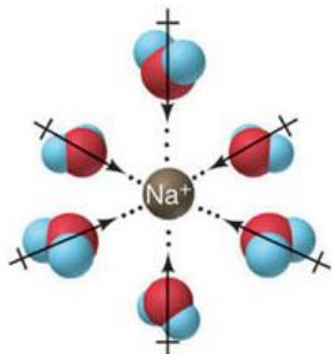
- I legami covalenti che tengono assieme una molecola sono forze **intramolecolari**.
- Le attrazioni tra molecole sono forze **intermolecolari**.
- Le forze intermolecolari sono molto più deboli delle forze intramolecolari (p.es. $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ contro $431 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ per l'acido cloridrico HCl).
- Quando una sostanza fonde o bolle le forze intermolecolari si spezzano (non i legami covalenti!).



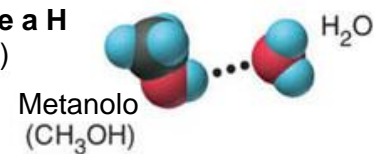


Le Principali Tipologie di Forze Intermolecolari

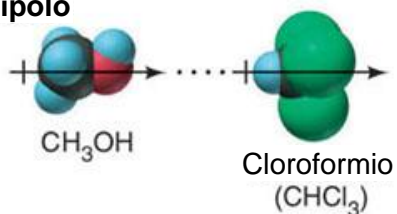
Ione-dipolo
(40-600)



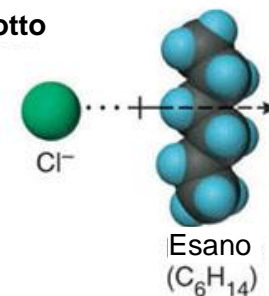
Legame a H
(10-40)



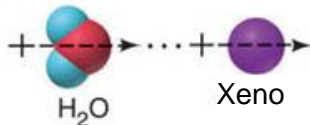
Dipolo-dipolo
(5-25)



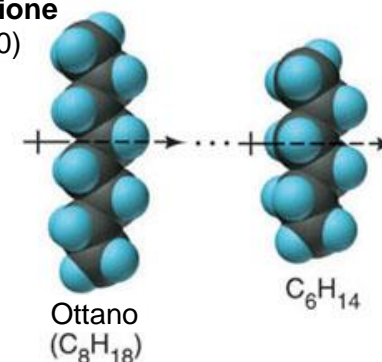
Ione-dipolo indotto
(3-15)



Dipolo indotto-dipolo
(2-10)

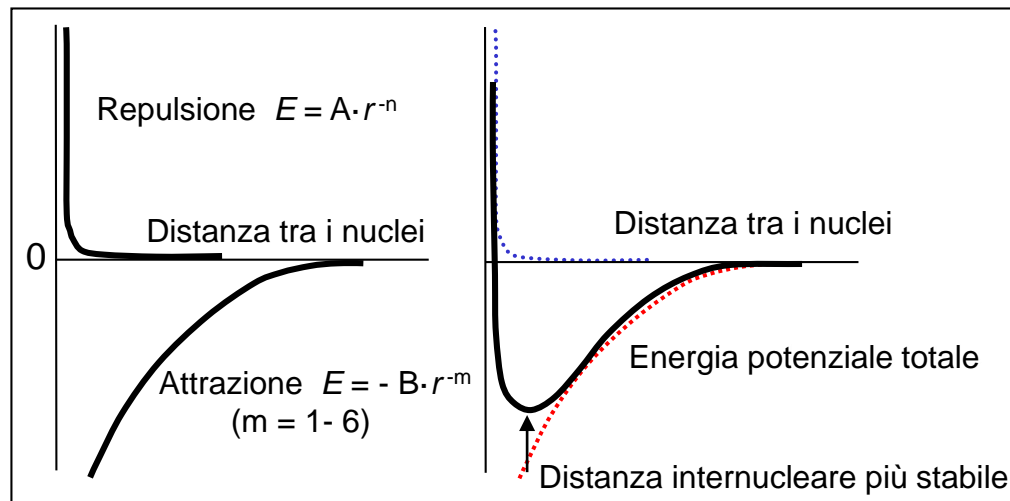


Dispersione
(0.05-40)



(in parentesi le energie in kJ·mol⁻¹)

Energia Potenziale tra Particelle Interagenti



$$E = A \cdot r^{-n} + B \cdot r^{-m}$$

Tipi di unità	interazione dominante	n	m	Energia*
ioni	coulomb	9	1	250
ioni - molecole polari	ione-dipolo	9	3	15
due molecole polari	dipolo-dipolo	9	3	2
ione - molecola non polare	ione-dipolo indotto	9	4	0.5
molecola polare-non polare	dipolo-dipolo indotto	9	6	2
molecole non polari o atomi	dispersione	12	6	1

* In $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



$$Energia = \frac{(k \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot e^2)}{(\varepsilon \cdot r_{1,2})}$$

$$F = \frac{E}{r_{1,2}}$$

$k = 1/4 \pi \varepsilon_0 =$ costante di Coulomb $= 9 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^{-2}$

$e =$ carica elementare $= 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

$\varepsilon =$ costante dielettrica

$r_{1,2} =$ distanza tra le particelle

L'energia di un'interazione ione-ione diminuisce solo di una entità proporzionale a 1/r. Pertanto queste forze operano a grandi distanze.



Qual è il guadagno energetico nell'avvicinare due particelle di carica opposta ad una distanza tra loro di 3 *nm* in acqua?

$$\begin{aligned} \text{Energia} &= \frac{(k \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot e^2)}{(\varepsilon \cdot r_{1,2})} \\ &= [9 \cdot 10^9 \times 1 \times (-1) \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2] / [78.5 \times (3 \cdot 10^{-9})] \\ &= - 2.3 \times 10^{-28} / 2.4 \times 10^{-7} \\ &= - 9.8 \times 10^{-22} \text{ J} \\ &= - 0.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ } (-0.14 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

Altri Esempi: differenza ioni in H₂O e CHCl₃

1 nm in acqua?

$$\text{Energia} = \frac{(k \cdot Q_1 \cdot Q_2 \cdot e^2)}{(\epsilon \cdot r_{1,2})}$$

$$= 9 \cdot 10^9 \times 1 \times -1 \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2 / (78.5 \times 1 \cdot 10^{-9})$$

$$= -2.3 \cdot 10^{-28} / 0.8 \cdot 10^{-7}$$

$$= -29.4 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$= -1.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (-0.42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Costanti dielettriche
dei due mezzi

1 nm in Cloroformio?

$$= 9 \cdot 10^9 \times 1 \times -1 \times (1.6 \cdot 10^{-19})^2 / (4.8 \times 1 \cdot 10^{-9})$$

$$= -2.3 \cdot 10^{-28} / 4.8 \cdot 10^{-9}$$

$$= -4.79 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$= -28.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (-6.89 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \rightarrow \text{8\% di un legame C-C !}$$



Forze Ione-Dipolo

- E' l'interazione che si instaura tra uno ione (p.es. Na^+) ed un dipolo (p.es. acqua).
- La più forte delle forze intermolecolari dopo quella ione-ione:

$$F = k \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

- Poiché Q_1 è una carica completa e Q_2 è una carica parziale, F è comparativamente grande.
- F cresce al crescere di Q e al diminuire di r :
 - Più grande la carica e più piccolo lo ione, maggiore sarà l'attrazione ione-dipolo.
 - Sono direzionali



Forze Ione-Dipolo

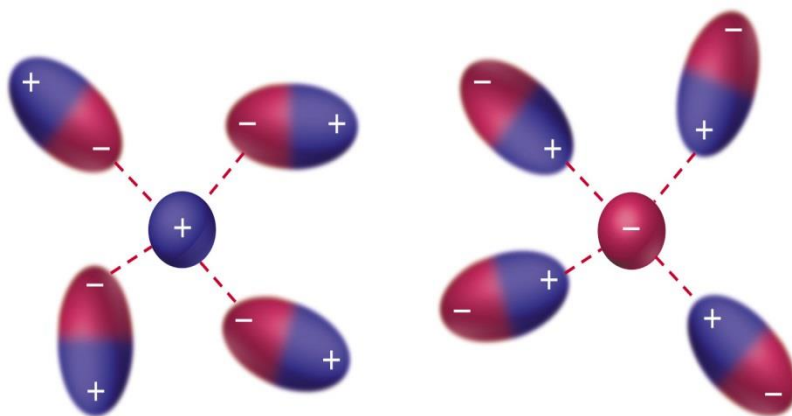
Per gli ioni monoatomici monocarichi l'interazione con l'acqua varia nell'ordine:

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \sim \text{Cs}^+$

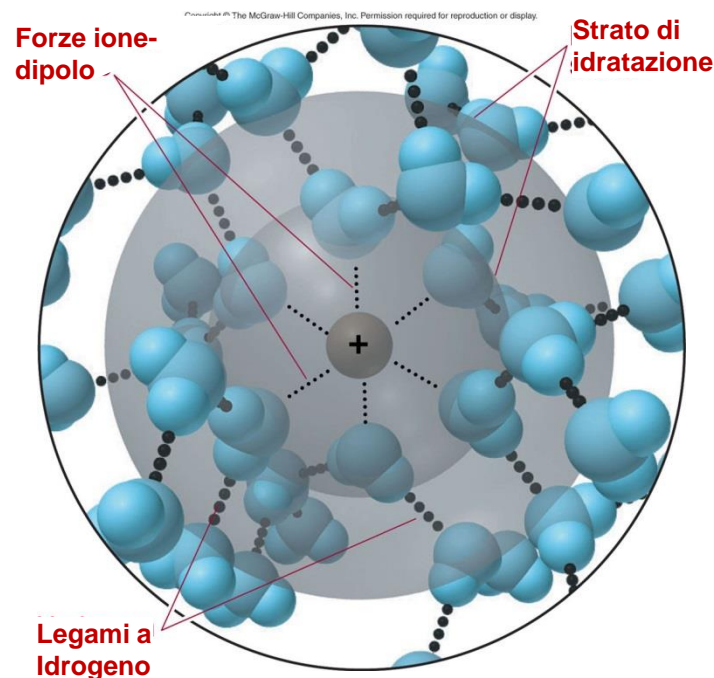
$\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

$\text{K}^+, r = 133 \text{ pm}$
 $\Delta H = -321 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\text{Li}^+, r = 78 \text{ pm}$
 $\Delta H = -515 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



$\text{Mg}^{++}, r = 79 \text{ pm}$
 $\Delta H = -1922 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$



Sfere di solvatazione di ioni positivi e negativi

Direzionalità dell'Interazione Ione Dipolo

$$\text{Energia} = -\frac{(k \cdot Q \cdot \mu \cdot \cos \theta)}{(\epsilon \cdot r^2)}$$

Massima quando $\theta = 0$ o 180 gradi

Zero quando $\theta = 90$ gradi

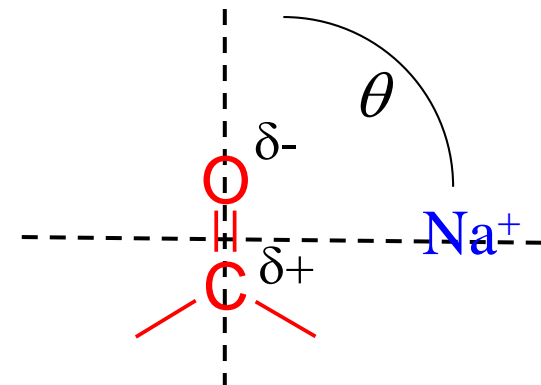
$\mu = q \times l$ (momento di dipolo)

l = lunghezza del dipolo

q = carica parziale sul dipolo

r = distanza tra la carica e il centro del dipolo

Q = carica dello ione





Esempio Ione-Dipolo

Acetone allineato con lo ione Na^+ ($\theta = 0$) ad una distanza di 1 *nm* (in cloroformio)

$$\text{Energia} = \frac{(k \cdot Q \cdot \mu \cdot \cos \theta)}{(\epsilon \cdot r^2)}$$

Se $\theta = 0$

$$= -k \times Q \times \mu / (\epsilon \times r^2)$$

$$= -9 \cdot 10^9 \times (1.6 \cdot 10^{-19}) \times 2.9 \times 3.336 \cdot 10^{-30} / (\epsilon \times r^2)$$

$$= -1.39 \cdot 10^{-38} / 4.8 \times (10^{-9})^2$$

$$= -2.9 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

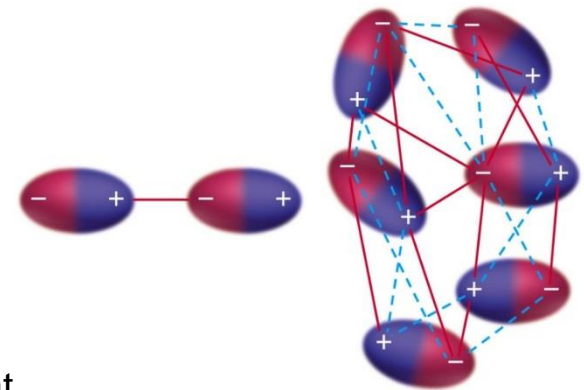
$$= -1.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Forze Dipolo-Dipolo

- **Le forze dipolo-dipolo si instaurano tra molecole neutre polari.**
- **Le molecole polari devono trovarsi vicine.**
- **Sono più deboli delle forze ione-dipolo, ma comunque forze direzionali.**
- **Al muoversi delle molecole si instaura un insieme di forze dipolo-dipolo attrattive e repulsive.**
- **Se due molecole posseggono circa la stessa massa e dimensione, allora le forze dipolo-dipolo aumentano all'aumentare della polarità.**

$$F = k \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

Q_1 e Q_2
sono
cariche
parziali.



at. ———
repulsione ———

Dipolo - Dipolo

$$\text{Energia} = \frac{(k \cdot \mu_1 \cdot \mu_2)}{(\epsilon \cdot r^3)} \cdot (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)$$

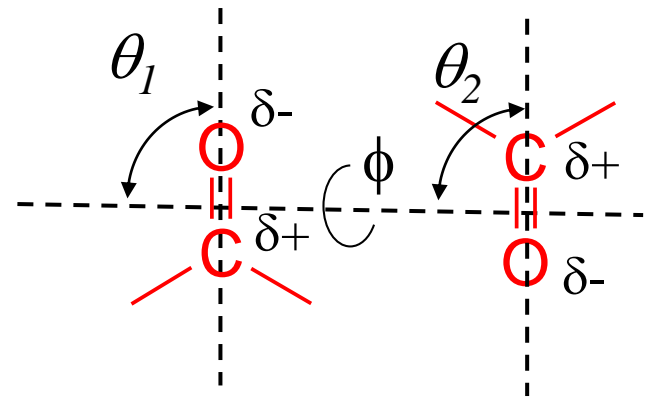
Massima se allineata, cioè $\theta = 0$

Si semplifica in:

$$= -2 (k \cdot \mu_1 \cdot \mu_2) / (\epsilon \cdot r^3)$$

Esempio: Due molecole di acetone in cloroformio in disposizione testa coda separate da 1 nm:

$$\begin{aligned} &= -2 (k \times \mu_1 \times \mu_2) / (\epsilon \times r^3) \\ &= -2(9 \cdot 10^9 \times (2.9 \times 3.336 \cdot 10^{-30})^2) / 4.8 \times (10^{-9})^3 \\ &= -3.51 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ &= -0.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



Forze Dipolo-Dipolo - Correlazioni

Sostanza	Peso Molecolare	Momento dipolare μ (D)	Punto di ebollizione (K)
Propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)	44	0.1	231
Etere dimetilico (CH_3OCH_3)	46	1.3	248
Cloruro di metile (CH_3Cl)	50	1.9	249
Acetaldeide (CH_3CHO)	44	2.7	294
Acetonitrile (CH_3CN)	41	3.9	355



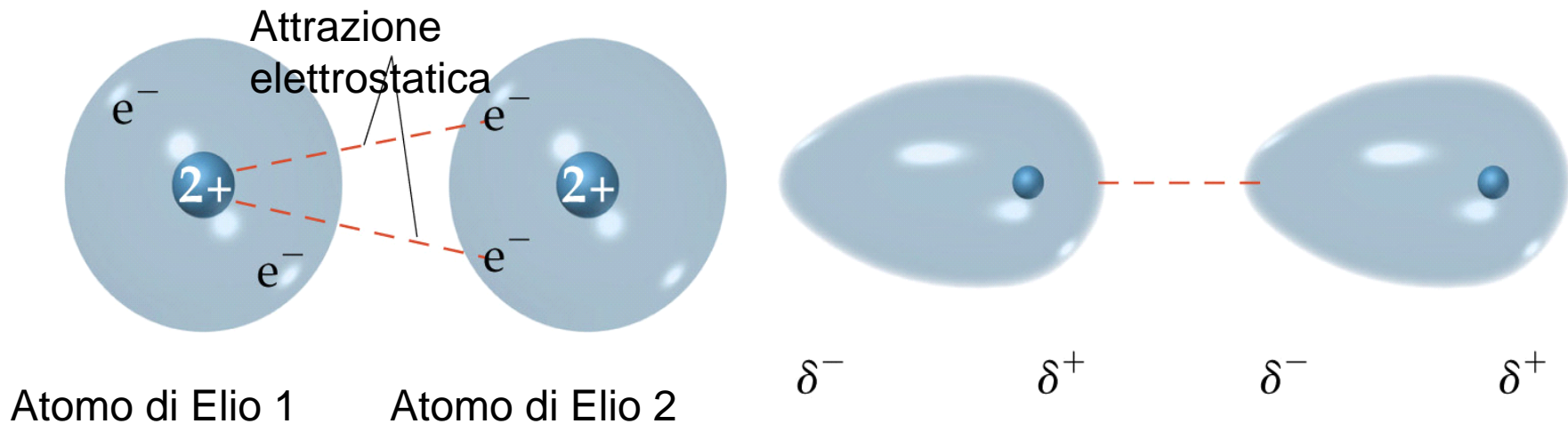
Forze di Dispersione di London

- Le più deboli di tutte le forze intermolecolari.
- Due molecole neutre adiacenti possono influenzarsi a vicenda.
- I nuclei di una molecola (o atomo) attraggono gli elettroni della molecola (o atomo) adiacente.
- Per un istante, le nuvole elettroniche si deformano.
- In quel momento si genera un dipolo (detto **dipolo istantaneo**).

Forze di Dispersione di London

Un dipolo istantaneo può indurre un altro dipolo istantaneo in una molecola (o atomo) adiacente.

Le forze tra dipoli istantanei sono dette **forze di dispersione di London**.



Esempio di Diagramma di Lennard-Jones

Il diagramma sottostante è realizzato utilizzando le costanti tipiche di N_2 dove:

r_o = distanza per cui il potenziale è zero;

r_e = distanza in cui il potenziale raggiunge il suo minimo (V_m)

k = costante di Boltzmann

V_m = potenziale minimo alla distanza $r_e = 95 \times k$ (sempre per N_2)

$$r_o := 3.70 \cdot 10^{-10}$$

$$r_e := 4.15 \cdot 10^{-10}$$

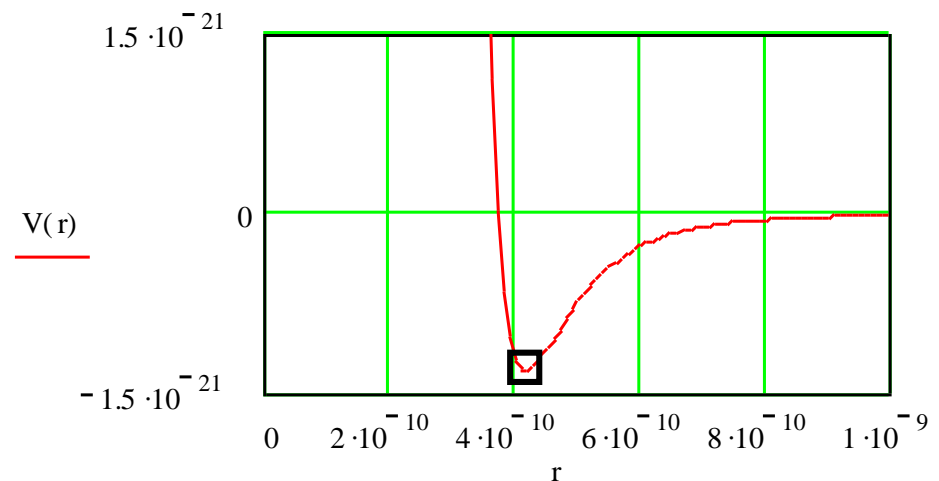
$$k := 1.38065810^{-23}$$

$$V_m := 95 \cdot k$$

$$V(r) := 4 \cdot k \cdot V_m \left[\left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right]$$

$$V_m = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R_e = 4.15 \text{ \AA}$$





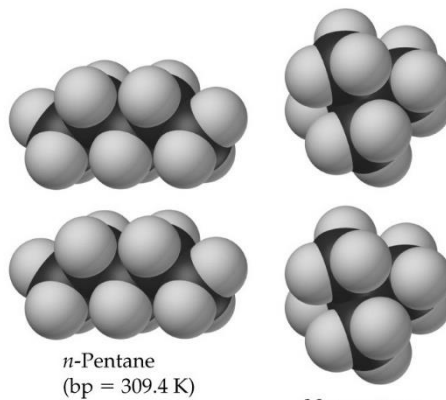
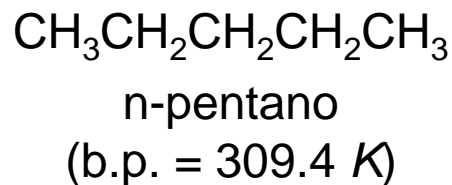
Forze di Dispersione di London

- La **polarizzabilità** è la facilità con cui un elettrone può essere deformato da una carica esterna.
- Più grossa è la molecola (maggiore è il numero di elettroni) più sarà polarizzabile.
- Le forze di dispersione di London esistono tra tutte le molecole.
- Le forze di dispersione di London aumentano al crescere del peso molecolare.
- Le forze di dispersione di London dipendono dalla forma della molecola.
- Maggiore è l'area superficiale disponibile per il contatto, maggiori sono le forze di dispersione (polimeri – solidi/liquidi).
- Le forze di dispersione di London tra molecole sferiche sono inferiori a quelle tra molecole allungate (la **simmetria molecolare** è un parametro importante).

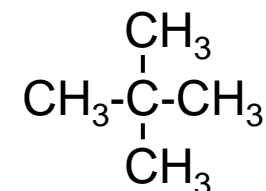


Forze di Dispersione di London

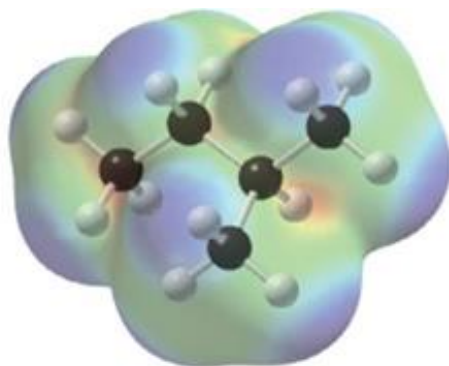
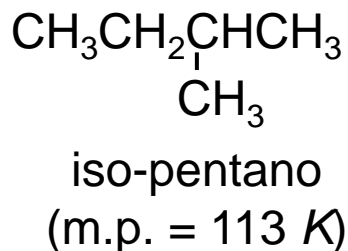
Il Punto di Ebollizione / Punto di Fusione dipendono dalla struttura.



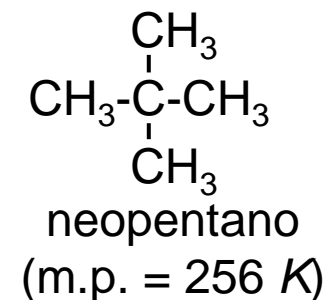
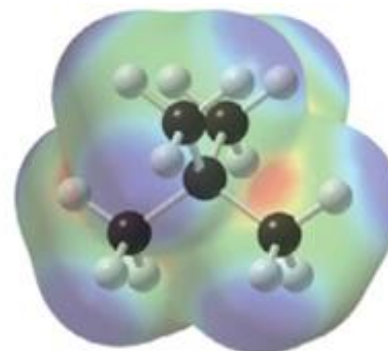
Neopentane
(bp = 282.7 K)



neopentano
(b.p. = 282.7 K)



molecola meno simmetrica
punto di fusione inferiore



molecola più simmetrica
punto di fusione superiore

Forze di Dispersione di London

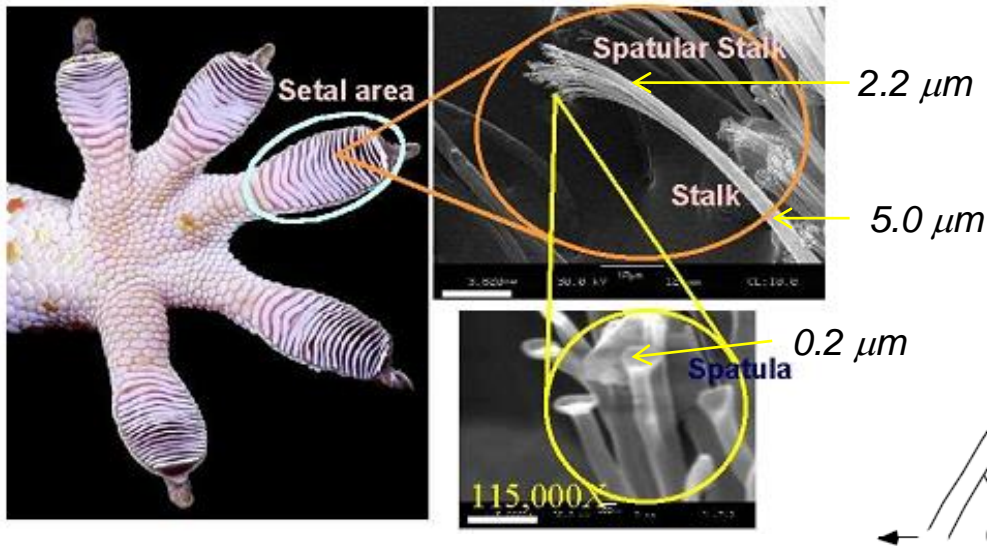
Alogeno	Peso Molecolare	Punto di ebollizione
F_2	38.0	85.1
Cl_2	71.0	238.6
Br_2	159.8	332.0
I_2	253.8	457.6
		°C

Gas Nobile	Peso Molecolare	Punto di ebollizione
He	4.0	4.6
Ne	20.2	27.3
Ar	39.9	87.5
Kr	83.8	120.9
Xe	131.3	166.1

Forze di Van der Waals e Adesione nel Geco

Nel geco, l'adesione è dovuta alle forze di van der Waals ed è più dipendente dalla geometria che dalla composizione chimica

100-1000 spatula per seta (10^9 per geco)

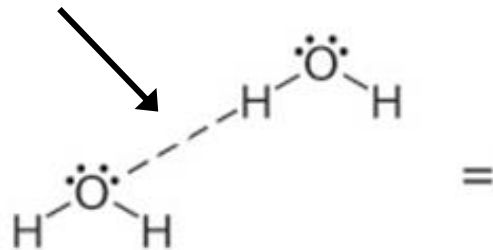


	Max Adesione (N/cm ²)	Per contatto (nN)	Diametro (nm)
Geco	10	50-300	200-500

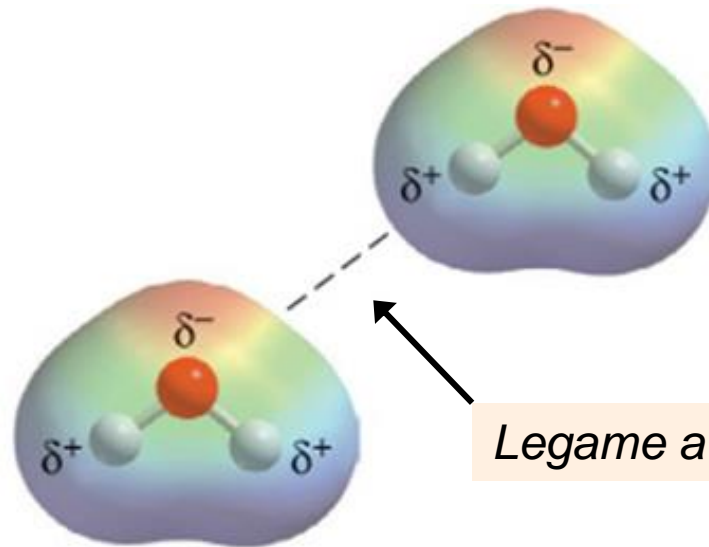
Legame ad Idrogeno

Il **legame a Idrogeno** implica tipicamente una interazione tra un atomo di idrogeno legato ad un atomo elettronegativo che è attratto elettrostaticamente alla coppia elettronica su di una o più altre molecole.

Legame a idrogeno



=



Legame a idrogeno



Legame ad Idrogeno

Interazione debole di un idrogeno a ponte tra due atomi elettronegativi (X, Y) – caso speciale di forze dipolo-dipolo:



$$\Delta H = - (10 - 60) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\alpha = \sim 170-180^\circ \text{ (frequentemente)}$$

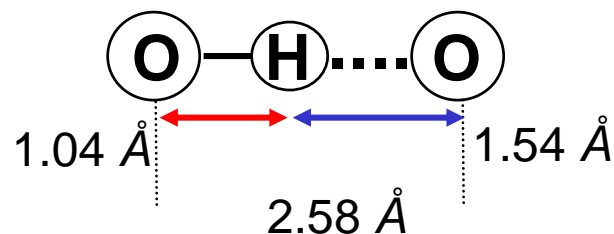
$X = F, O, N$ legami forti,

$Y = F, O, N$, meno spesso S e P

$X = P, S, Cl$ legami deboli,

$X = Br, I$, e talvolta C

Si evidenzia sperimentalmente in base alle proprietà fisiche dei composti, per spettroscopia infrarossa e NMR, per diffrazione neutronica e ai raggi X (dedotta da valori di distanze tra atomi X e Y inferiori di 0.2 \AA rispetto alla somma dei loro raggi di Van der Waals).



HCOOH (s)



Legame ad Idrogeno: Definizioni

”In certe condizioni, un atomo di idrogeno è attratto da forze piuttosto intense a due atomi, anziché ad uno solo, cosicché si può considerare che agisca da legame fra questi.”

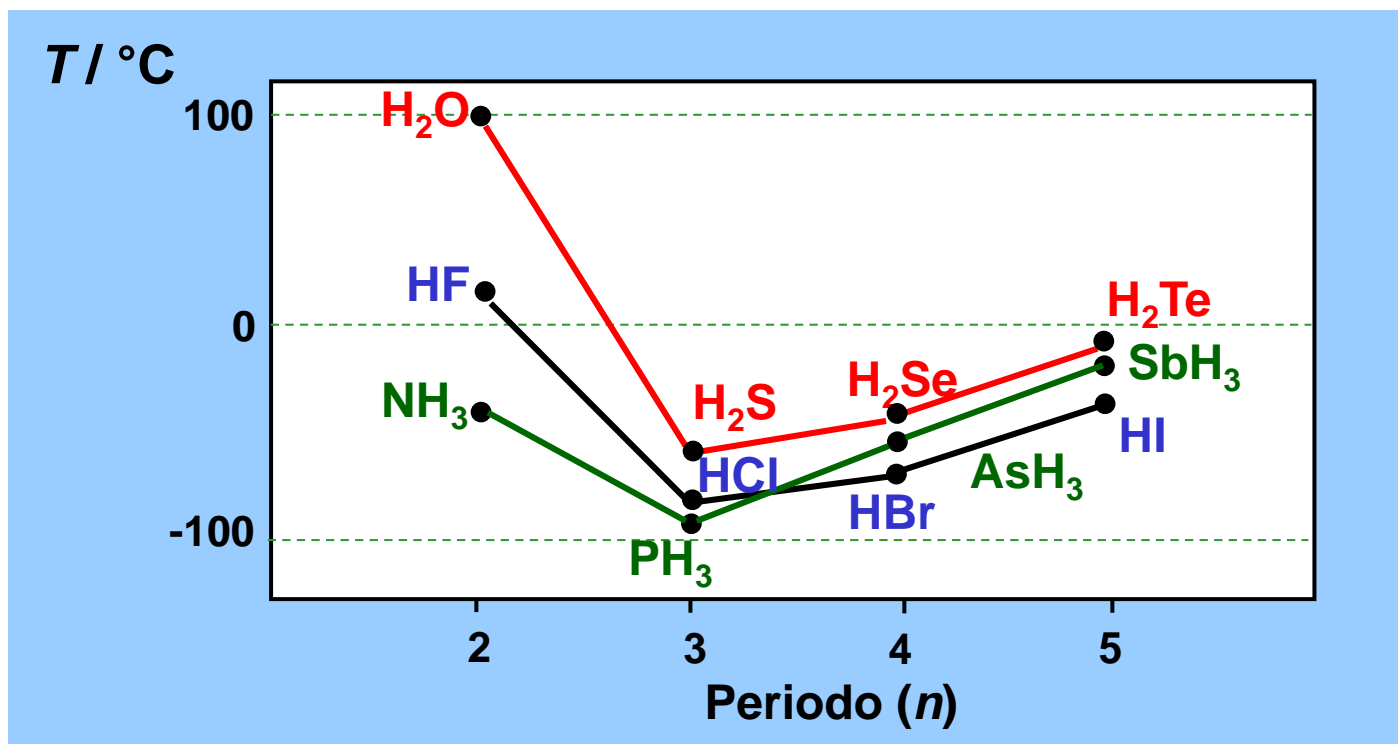
”Un atomo di idrogeno, con un solo orbitale stabile, non può formare più di un legame covalente e l'attrazione di due atomi osservata nella formazione del legame d'idrogeno deve essere dovuta prevalentemente a forze ioniche.

Pauling, L. “The Nature of the Chemical Bond” 3rd Ed.,
Cornell University Press, Ithaca, N.Y., **1960**, pp.449-504.

“Il legame ad idrogeno è un'interazione che dirige l'associazione di un atomo di idrogeno legato covalentemente verso uno o più atomi, gruppi di atomi o molecole in un aggregato che è sufficientemente stabile da essere considerato come una specie chimica a sé”.

Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120.

Pimentel, G. C.; McClellan, A. L. “The Hydrogen Bond” Freeman, W. H. and Co., San Francisco, **1960**



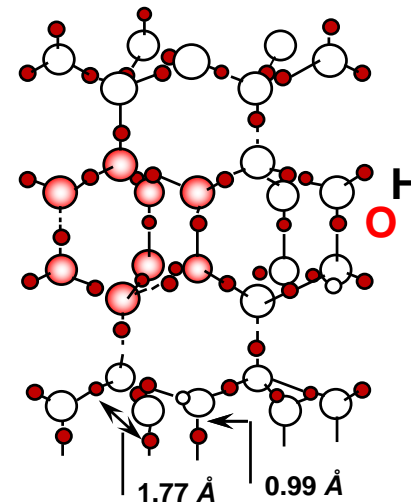
Forti legami a idrogeno

$$T_{eb} = \frac{\Delta H_{eb}}{\Delta S_{eb}}$$

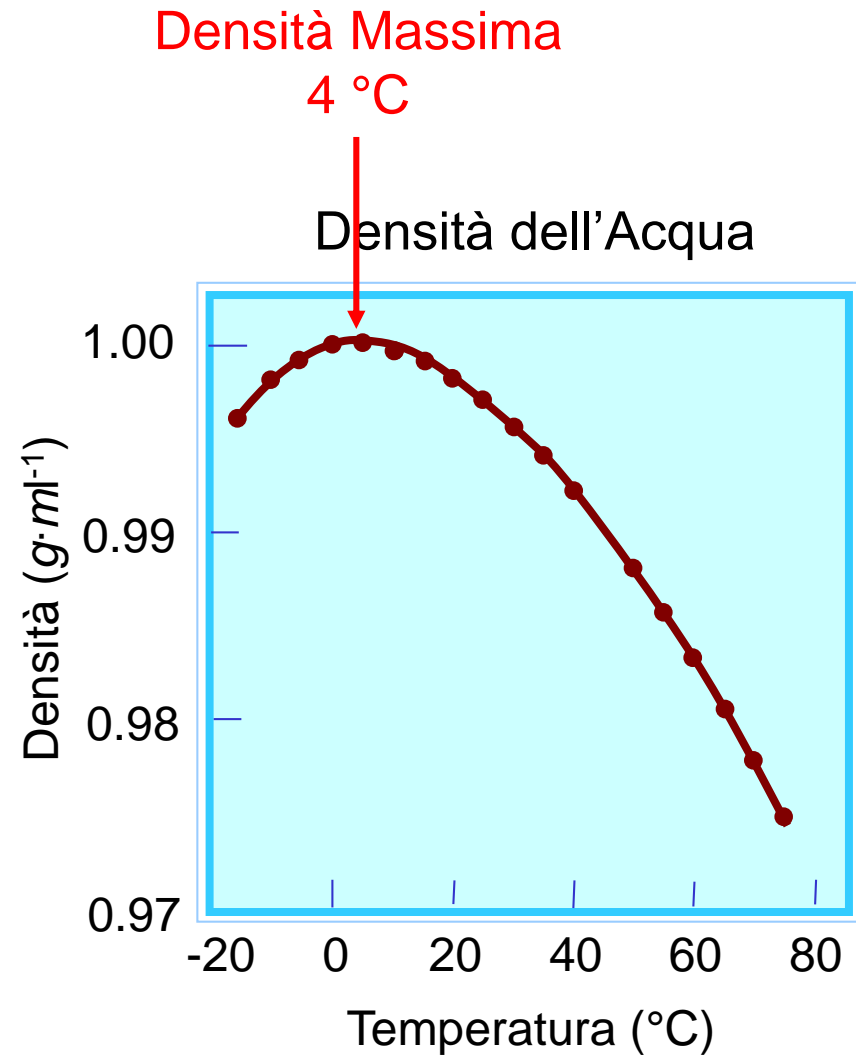
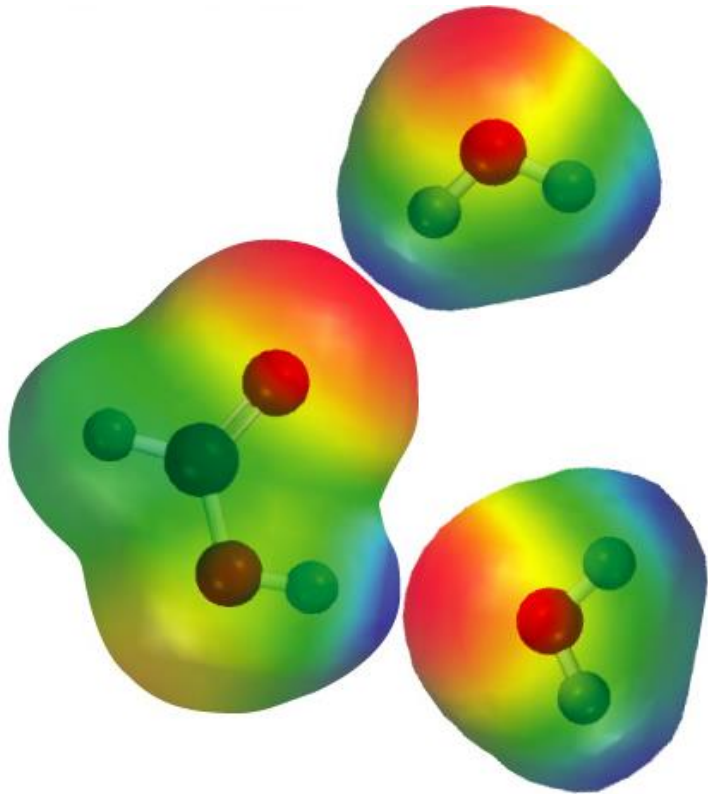
Legame ad Idrogeno nell'Acqua

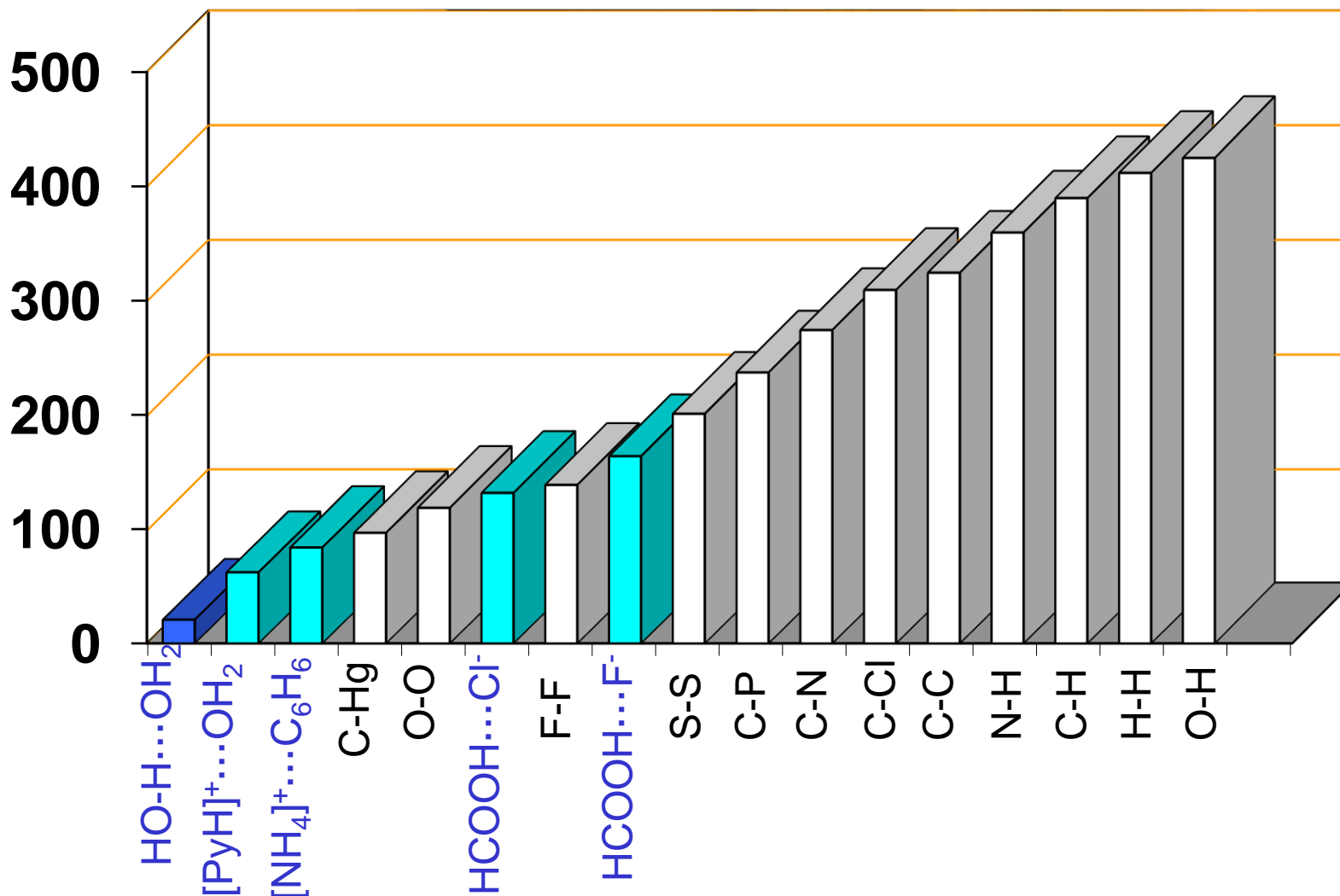
I legami ad Idrogeno sono responsabili del:

- Galleggiamento del ghiaccio
- I solidi sono normalmente più impaccati dei liquidi; perciò, i solidi sono più densi dei liquidi.
- Il ghiaccio è ordinato in una struttura poco compatta per ottimizzare il legame ad H. Perciò, il ghiaccio è meno denso dell'acqua.
- Nell'acqua la lunghezza del legame H-O è di 1.0 Å. La lunghezza del legame ad idrogeno O...H è 1.8 Å.
- Il ghiaccio (normale) presenta molecole di acqua in una disposizione a esagono regolare aperto.
- Ogni δ^+ H punta verso una coppia elettronica non condivisa sull'O.
- Il ghiaccio galleggia, formando così uno strato isolante sopra laghi, fiumi, ecc.. La conseguenza di ciò è che per esempio la vita acquatica può sopravvivere in inverno.



Proprietà Particolari dell'Acqua







Sfera di Idratazione Attorno ad Uno Ione Acquoso

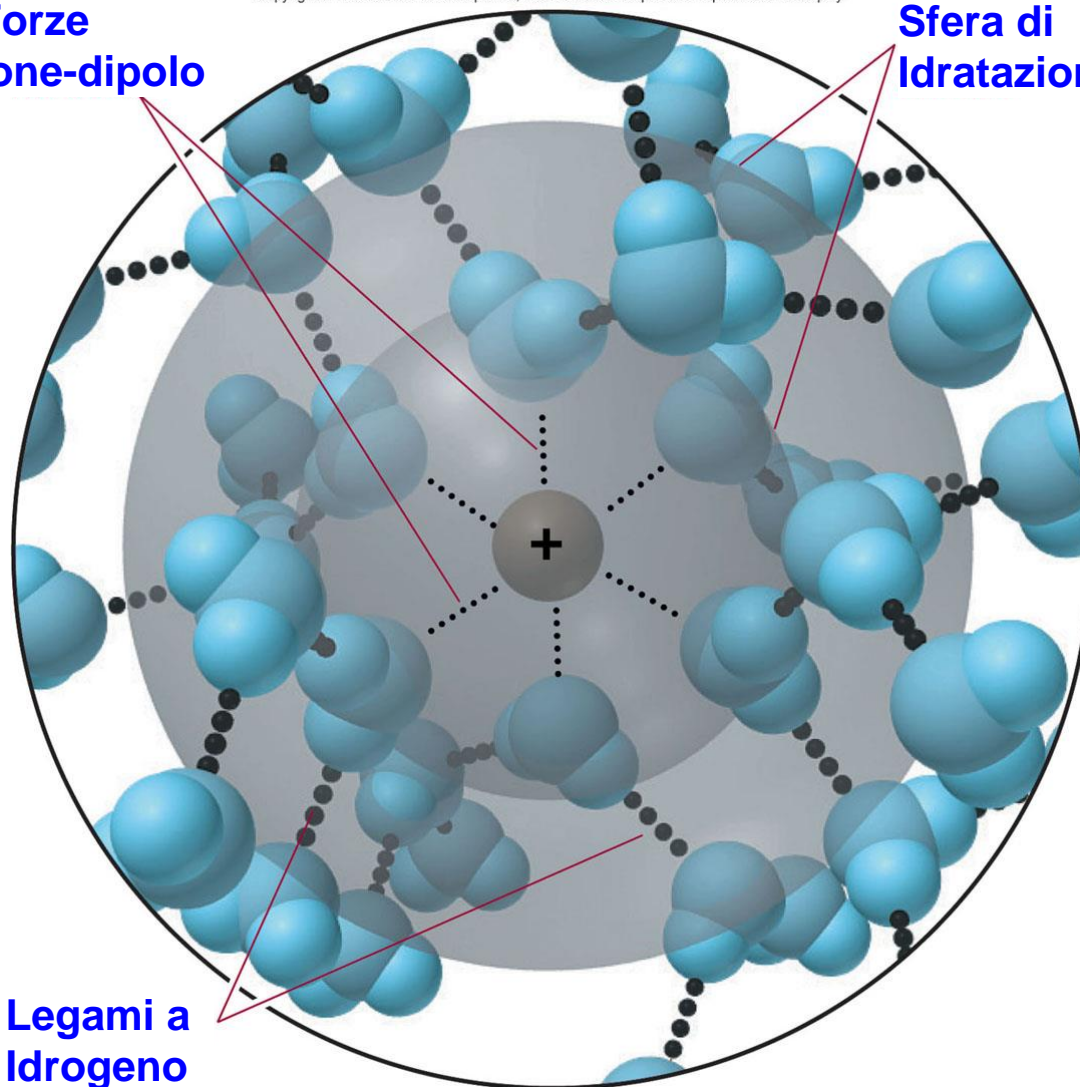
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Formazione di forze ione-dipolo quando si scioglie un sale in acqua

Forze ione-dipolo

Sfera di Idratazione

Legami a Idrogeno



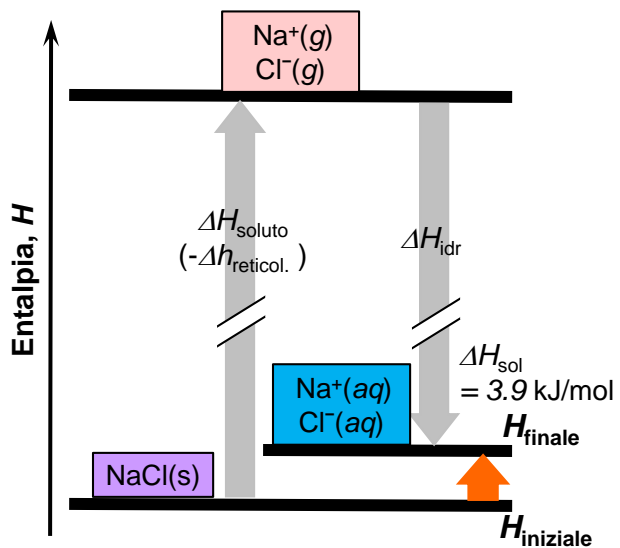
Andamenti nei Calori di Idratazione di Ioni

ione	raggio ionico (pm)	ΔH_{idr} (kJ/mol)
Gruppo 1A		
Li ⁺	76	-510
Na ⁺	102	-410
K ⁺	138	-336
Rb ⁺	152	-315
Cs ⁺	167	-282
Gruppo 2A		
Mg ²⁺	72	-1903
Ca ²⁺	100	-1591
Sr ²⁺	118	-1424
Ba ²⁺	135	-1317

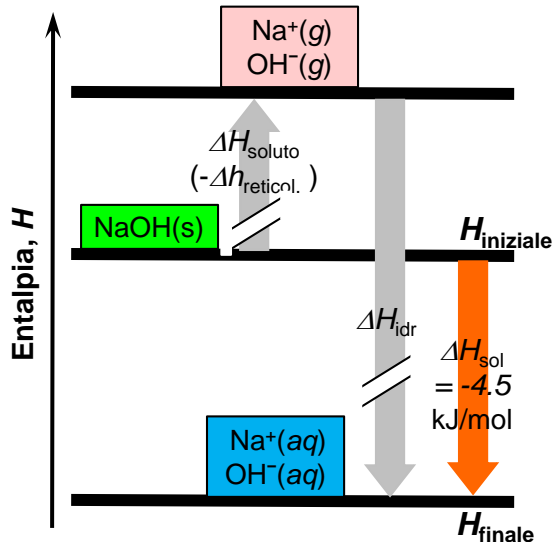
ione	raggio ionico (pm)	ΔH_{idr} (kJ/mol)
Gruppo 7A		
F ⁻	133	-431
Cl ⁻	181	-313
Br ⁻	138	-336
I ⁻	152	-315



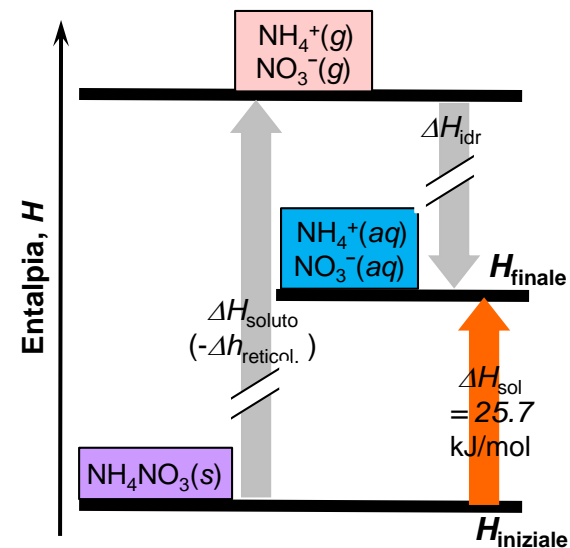
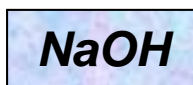
Diagrammi Entalpici per la Dissoluzione di Tre Differenti Composti Ionici in Acqua



A NaCl. $\Delta H_{\text{reticolare}}$ è leggermente superiore al ΔH_{idr} ; il ΔH_{sol} è piccolo e positivo.



B NaOH. ΔH_{idr} domina: il ΔH_{sol} è grande e negativo.

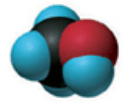
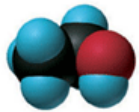
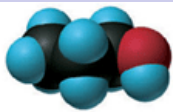
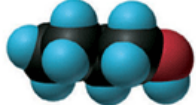
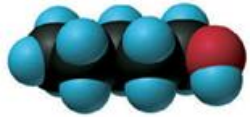
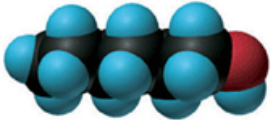


C NaNO₃. $\Delta H_{\text{reticolare}}$ domina: il ΔH_{sol} è grande e positivo.





Solubilità di una Serie di Alcoli in Acqua e in Esano

Alcool	Struttura	Solubilità in acqua*	Solubilità in esano*
CH ₃ OH (metanolo)		∞	1.2
CH ₃ CH ₂ OH (etanolo)		∞	∞
CH ₃ (CH ₂) ₂ OH (propanolo)		∞	∞
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH (butanolo)		1.1	∞
CH ₃ (CH ₂) ₄ OH (pentanolo)		0.30	∞
CH ₃ (CH ₂) ₅ OH (esanolo)		0.058	∞

Competizione tra legame a H e forze di dispersione

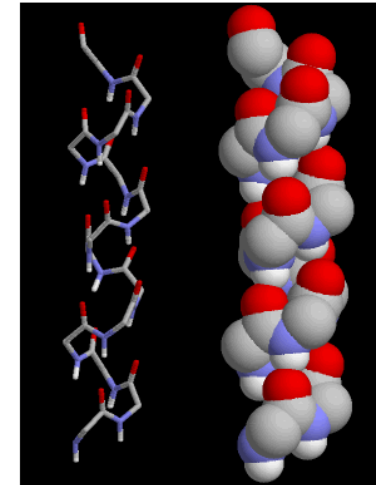
**espresse come moli di alcool per 1000 g di solvente a 20°C*



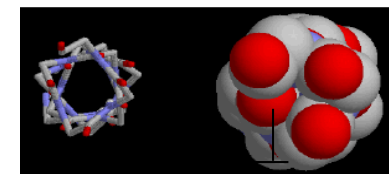
I legami a H sono responsabili di:

- **Struttura delle Proteine**
 - Struttura lamellare nelle proteine tipo seta
 - Strutture ad alfa elica (avvolgimento proteico)
 - Strutture globulari negli enzimi (in combinazione con numerosi altri legami inter ed intramolecolari)
 - Elevata resistenza meccanica nei polimeri poliammidici (nylon)
- **Trasporto dell'Informazione Genetica nel DNA**

Struttura Secondaria: α -elica

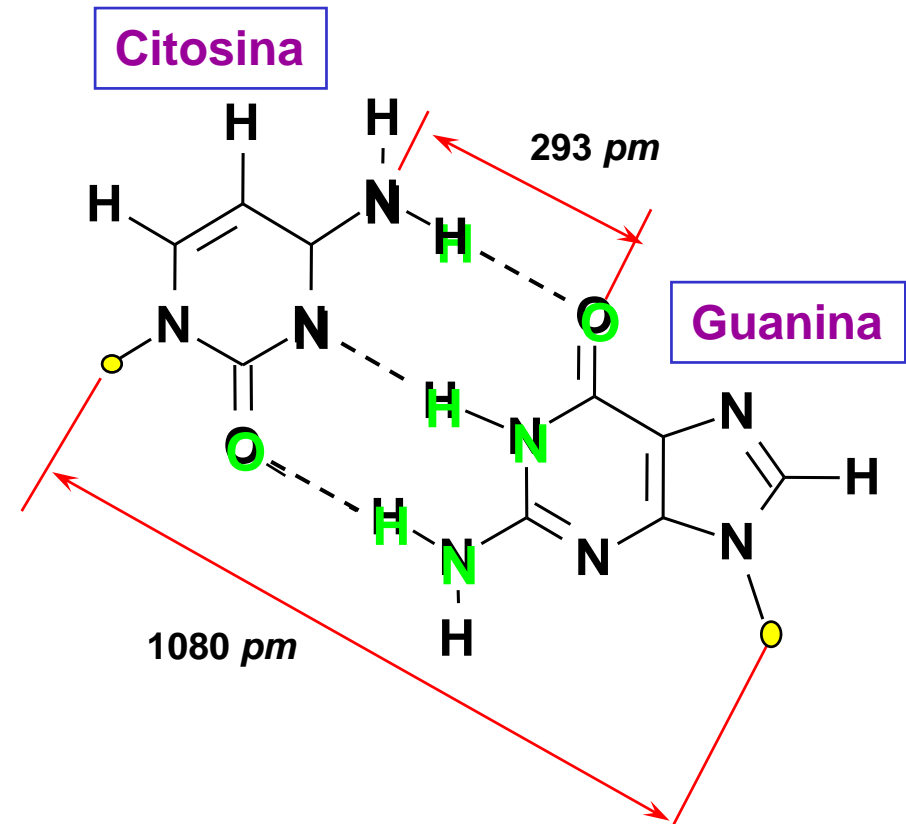
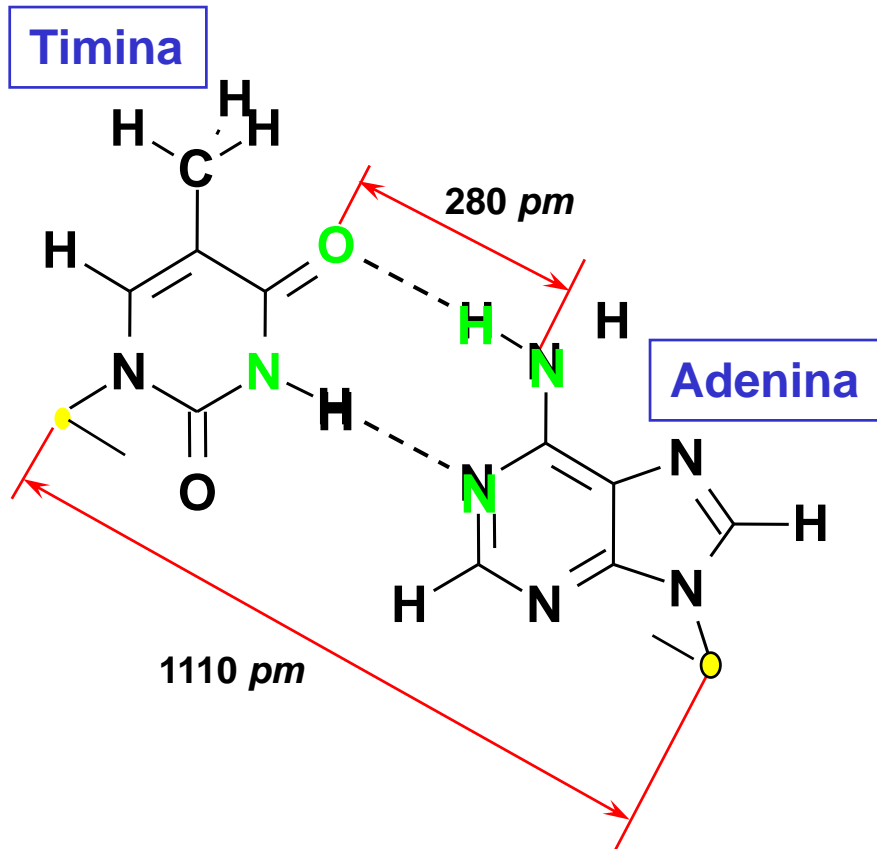


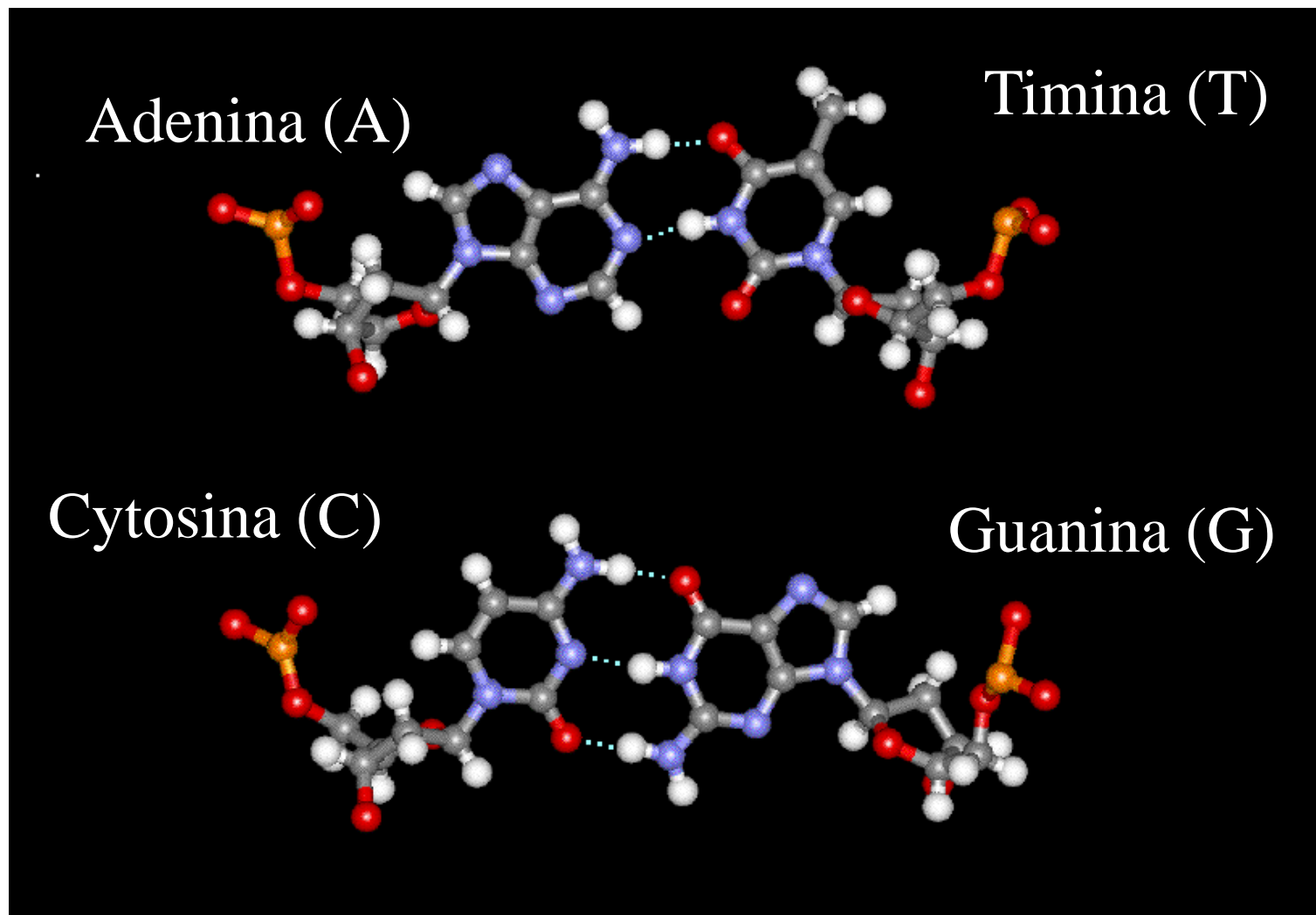
α -elica di una proteina



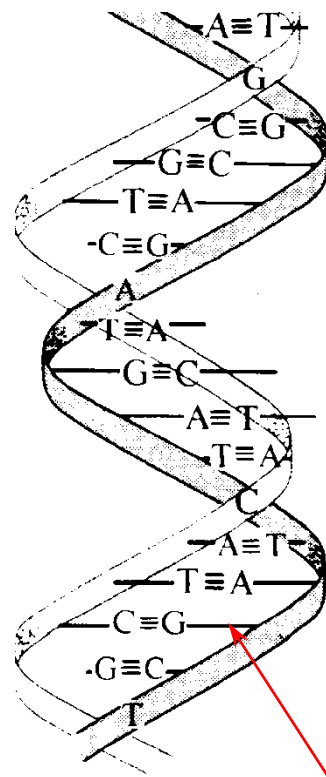
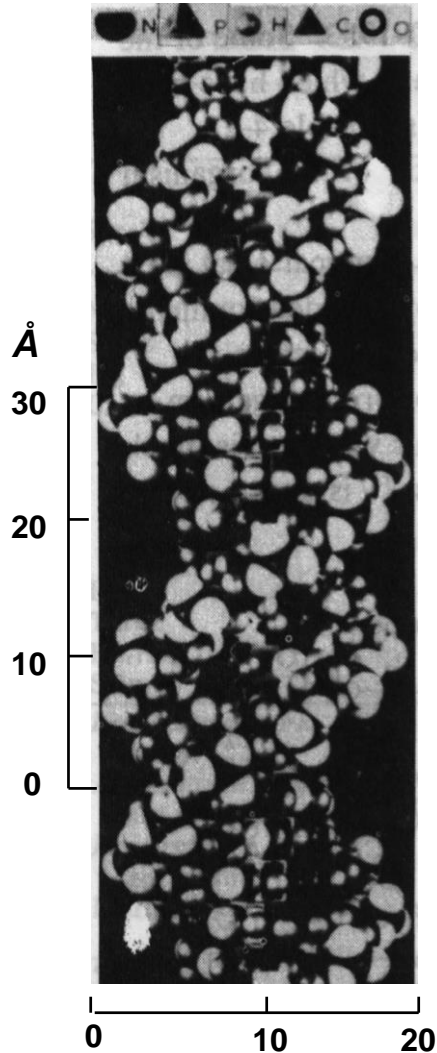


Legami ad Idrogeno in Acidi Nucleici





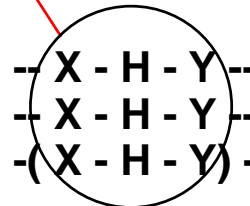
Legami ad Idrogeno nel DNA (doppia elica)



Le basi nucleiche si trovano all'interno dell'elica ed accoppiano per legame a H tra purine e pirimidine. Le basi accoppiate sono perpendicolari all'asse molecolare.

Filamento DNA

**Filamento DNA appaiato
(doppia elica destrorsa
attorno allo stesso asse)**



due o tre legami ad idrogeno nel piano perpendicolare all'asse molecolare.