

## **Forze intermolecolari**

Riguardano le interazioni che si stabiliscono tra le molecole. Sono responsabili dello stato di aggregazione solido e liquido. Sono quindi responsabili della formazione delle fasi condensate. Dipendono molto dalle caratteristiche chimiche delle molecole:

Esempio:

$\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$ , è un liquido

$\text{H}_2\text{S}$  a  $25^\circ\text{C}$ , è un gas

Questo deriva dalla presenza di diverse interazioni intermolecolari.

Indaghiamo sulla natura delle forze intermolecolari.

### ***Fasi condensate***

**Fase:** è una forma di materia uniforme per composizione chimica e per proprietà fisiche

Ho 3 fasi: gassosa, liquida e solida.

Liquida e solida sono dette fasi condensate.

Posso avere più fasi solide.

Nelle fasi condensate sono importanti le interazioni (legami) intermolecolari. Posso avere interazioni diverse

## Ione-ione:

Queste interazioni tengono assieme i solidi ionici

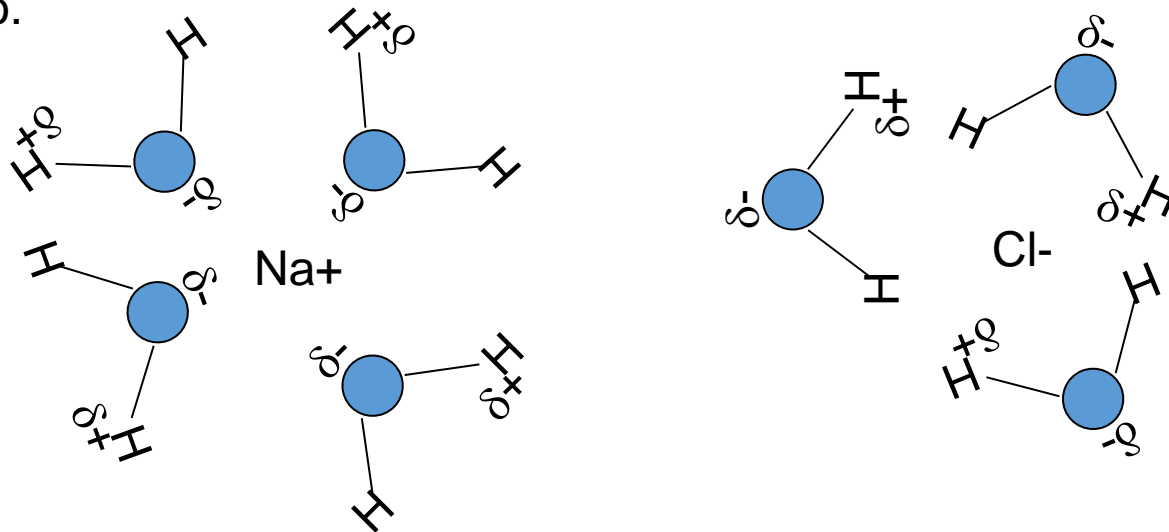
Queste hanno un'energia potenziale relativa alle interazioni coulombiane.

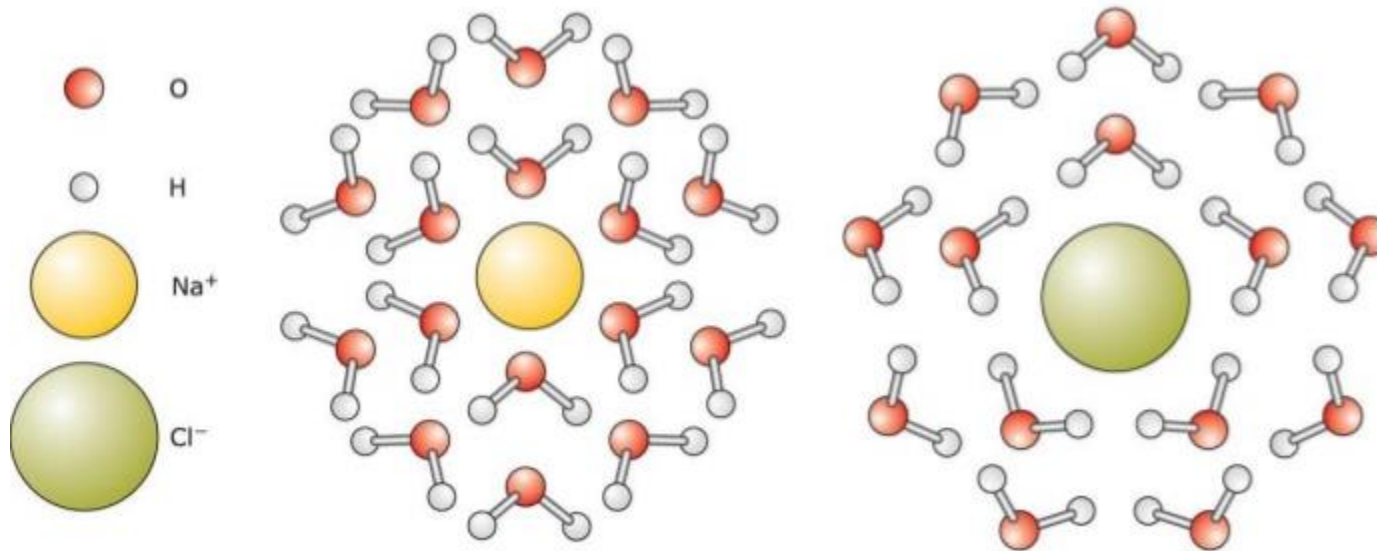
$$V \propto \frac{q_1 q_2}{r}$$

## Ione-Dipolo:

Si realizzano tra ioni e molecole che presentano legami covalenti polari. Esempio, NaCl e H<sub>2</sub>O.

Se aggiungo NaCl in acqua, il sale si discioglie e lo ione Na<sup>+</sup> viene circondato da molecole d'acqua orientate con il dipolo negativo (O) verso lo ione positivo. Alla stessa maniera, lo ione Cl<sup>-</sup> viene circondato da molecole d'acqua con il dipolo positivo (H) verso lo ione negativo.





L'insieme delle molecole d'acqua con lo ione si chiama **IDRATAZIONE**

Il NaCl si scioglie in acqua perché le forze ione-dipolo riescono a superare quelle ione-ione. E' vero che sono meno intense (a parità di distanza), ma sono molte. Questo fa sì che NaCl si sciolga mentre CaCO<sub>3</sub> no!

L'energia potenziale di queste interazioni è

$$V \propto \frac{-\mu Z}{r^2}$$

← Energia potenziale si abbassa

μ È il momento di dipolo elettrico

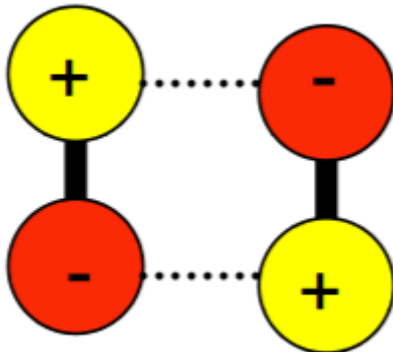
→ Diminuisce bruscamente rispetto alle interazioni ione-ione

Idratazione: può rimanere per alcuni composti allo stato solido. Si possono formare Sali idrati. L'idratazione dipende dalle dimensioni. Più uno ione è piccolo, maggiore è l'idratazione (esempio  $K^+$  e  $Cs^+$ ). Gli ioni grandi sono anidri.

## Interazioni DIPOLO-DIPOLO

$ClCH_3$  ha un dipolo, posso avere interazioni tra queste molecole.

$$V \propto \frac{-\mu_1 \mu_2}{r^3}$$

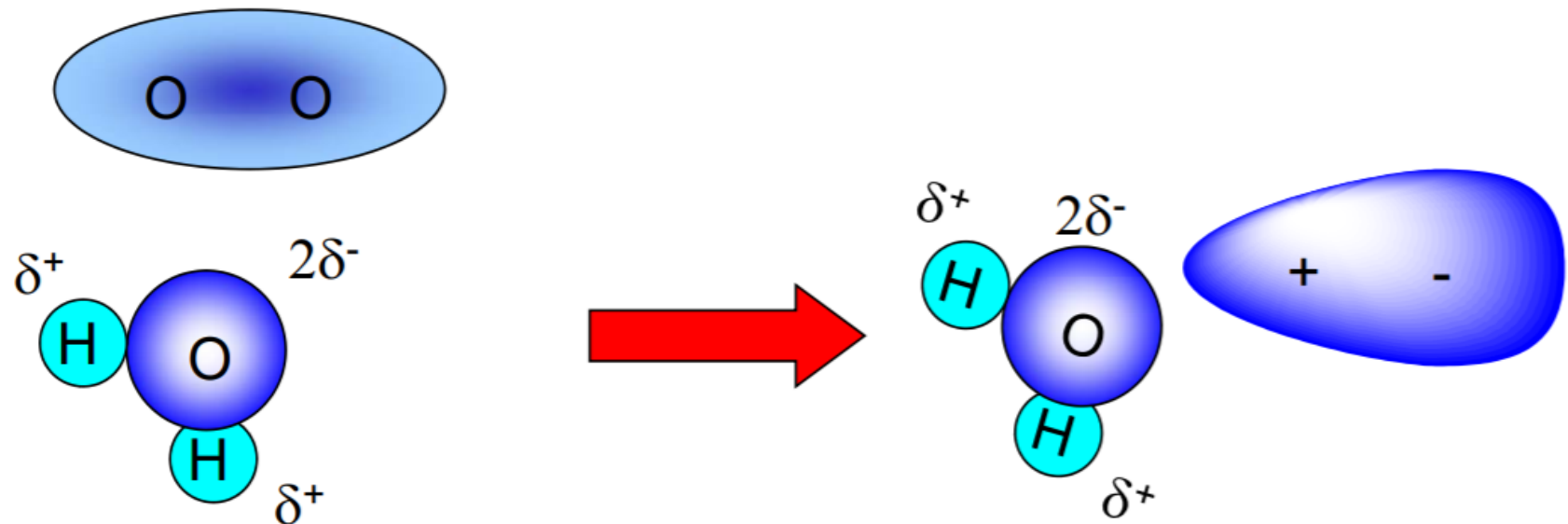


I dipoli delle molecole si orientano per far interagire la parziale carica negativa con la parziale carica positiva.

# Forze dipolo-dipolo indotto

Siccome l'induzione di un momento di dipolo dipende dalla facilità con cui la nuvola elettronica viene deformata, è logico aspettarsi che la polarizzabilità aumenti 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.

Anche uno ione può indurre un dipolo in una specie apolare con lo stesso meccanismo visto sopra.



## Forze dipolo-dipolo indotto

Una molecola polare può indurre un momento di dipolo in una molecola apolare. Ad esempio, se una molecola di ossigeno si avvicina ad una molecola di acqua orientata verso di essa con l'atomo di ossigeno, la frazione di carica negativa presente su quest'ultimo respinge la nuvola elettronica della molecola di ossigeno e attira la carica positiva nucleare. Ciò determina uno spostamento del baricentro della carica negativa rispetto a quello della carica positiva nella molecola di ossigeno e quindi induce una polarità.

La molecola di ossigeno polarizzata interagisce con la molecola di acqua polare come abbiamo già descritto parlando delle interazioni dipolo-dipolo.

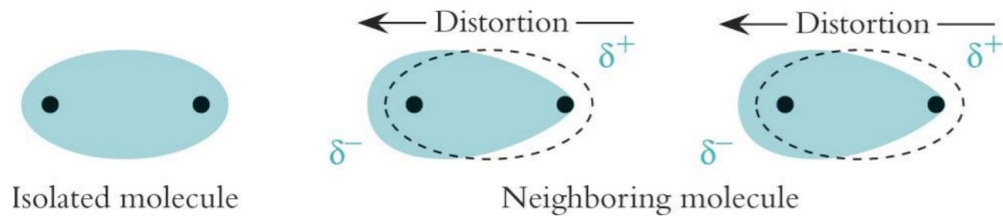
Le interazioni dipolo-dipolo indotto sono generalmente **più deboli di quelle dipolo-dipolo**, tuttavia, ad esempio, è grazie ad esse che molti **gas** apolari (come  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) mostrano una discreta **solubilità in acqua**.



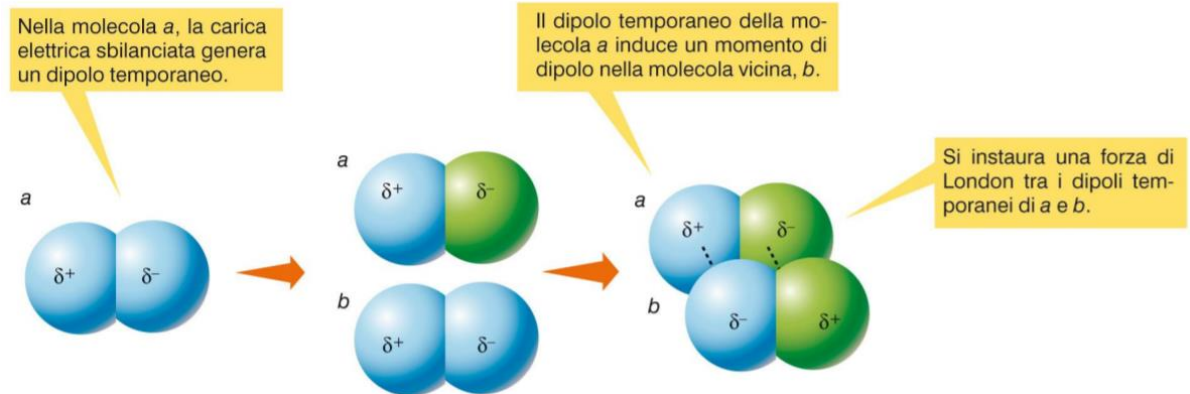
## Forze di London

Si instaurano tra molecole **non polari**. In queste molecole ho distribuzione di elettroni tra i legami covalenti che non porta a dipoli. Es.  $\text{CH}_4$  che è apolare. Tuttavia, esistono stati condensati anche per  $\text{CH}_4$ , quindi ci devono essere interazioni intermolecolari.

In realtà ho oscillazioni degli elettroni (leggeri) tra i nuclei e quindi ho la formazione di **dipoli momentanei (dipoli istantanei)** di breve durata (Forze di London). **Momento dipolare indotto**. La molecola non è polare ma è polarizzabile. Dipende dalla polarizzabilità,  $\alpha$ , che è la facilità con cui la nube elettronica può essere distorta



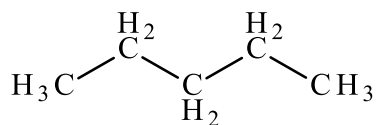
$$V \propto \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$



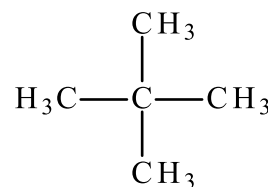
**Polarizzabilità:** una molecola grande è più polarizzabile di una piccola (i molti elettroni sono controllati con difficoltà). Questo perché i nuclei possono esercitare un effetto minore sugli elettroni.

Questo spiega la differenza a T ambiente tra  $\text{Cl}_2$  (gas),  $\text{Br}_2$  (liquido) e  $\text{I}_2$  (solido).

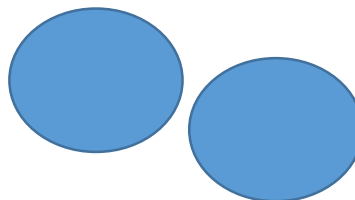
$\alpha$  Dipende anche dalla forma. Se le molecole sono lunghe (bastoncino) ci sono più forze di London (somma delle interazioni più intensa). Se le molecole sono sferiche le forze di London sono minori in numero (e complessivamente meno intense).



n-pentano  
p.eb. = 36.1 °C



2,2-dimetilpropano (neopentano)  
p.eb. = 9.5 °C

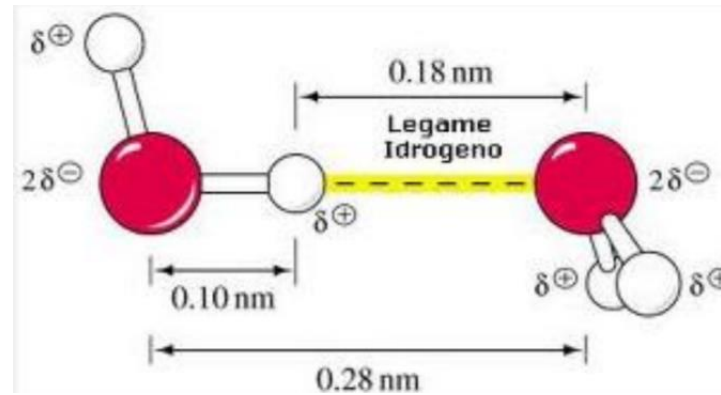




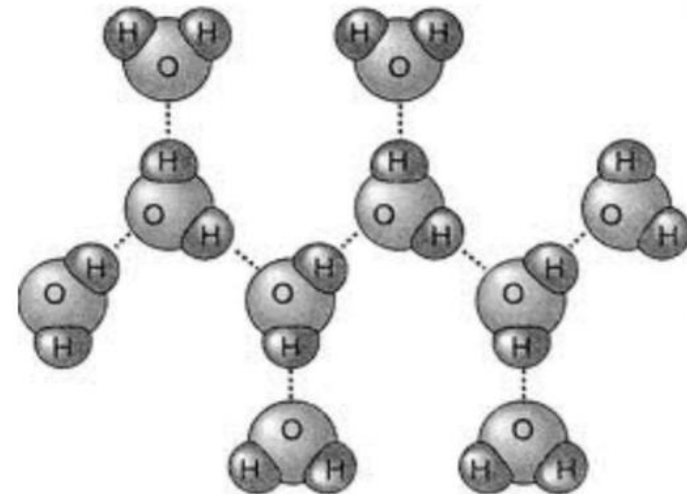
## Legame Idrogeno

Si stabilisce tra le molecole che hanno H legato a un atomo elettronegativo, come F, O, N. In questi casi tra le molecole si ha la formazione di un legame idrogeno.

E' l'interazione intermolecolare più intensa ( $E_{\text{legame}} 10 \div 30 \text{ kJ/mol}$ ). E' un legame direzionale.

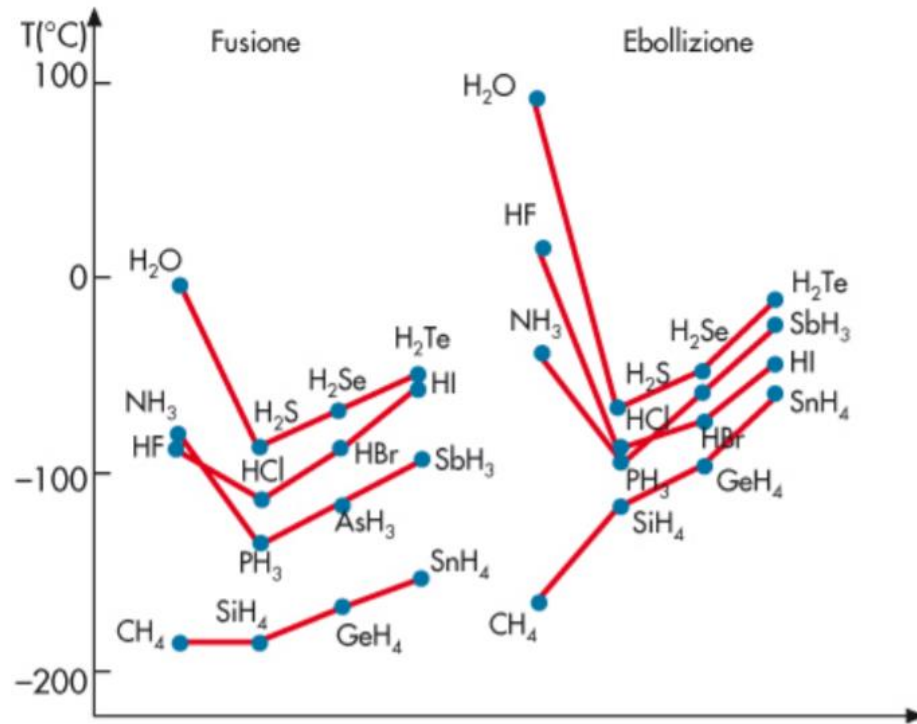


Nell'acqua O è parzialmente negativo, mentre i due H sono parzialmente positivi. Quando due molecole di acqua si avvicinano, si stabilisce **un'attrazione elettrostatica** fra O di una di esse e un H dell'altra. Si forma così un legame a idrogeno fra le due molecole.



## Legame Idrogeno

Tra le molecole che hanno H legato a un atomo elettronegativo, come F, O, N si ha la formazione di un legame idrogeno.



Temperatura di ebollizione e di fusione sono fortemente influenzate dalla presenza di legami idrogeno

periodo

Nel caso dell'acido fluoridrico,  $\text{HF}$ , la formazione di legami idrogeno è così marcata che si formano specie  $(\text{HF})_6$ . Nel caso dell'acido acetico si formano dimeri.

La formazione del legame idrogeno dipende dalla distanza tra gli atomi e dall'angolo diedro.

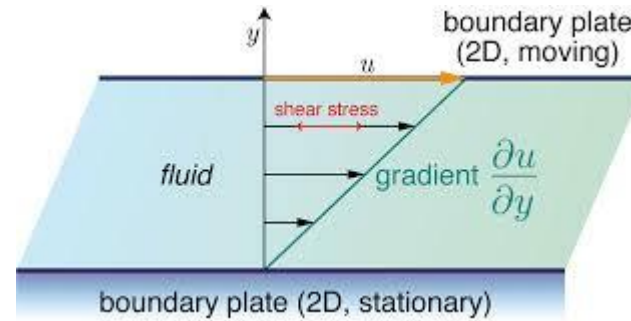
## **Stato Liquido e solido**

Le molecole nei gas hanno estrema libertà rotazionale e traslazionale (vibrazionale non la consideriamo perché dovremmo darne una descrizione quantistica). Nel solido le molecole sono tenute assieme da forze internucleari, non c'è libertà rotazionale e traslazionale (non c'è energia cinetica). La posizione delle molecole è molto ben definita (ordine a lungo raggio).

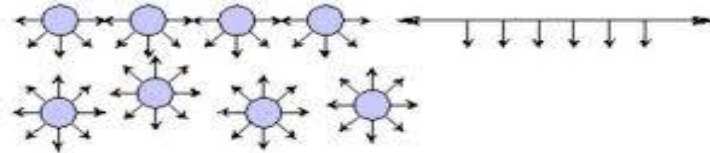
Lo stato liquido è uno stato intermedio, ho interazione ma ho ancora un po' di energia cinetica. Lo stato liquido (e anche solido) esistono perché ci sono forze intermolecolari = ordine a corto raggio. Alcune porzioni sono ordinate, ma le interazioni e le zone di ordine cambiano continuamente, legami si formano e si rompono. Posso parlare di legami medi.

Caratteristiche dello stato liquido:

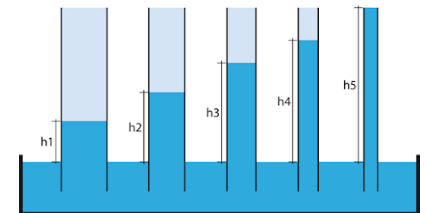
Viscosità: resistenza al flusso. Trae origine dalle forze frizionali che si oppongono al moto di porzioni di fluido.



Tensione superficiale: misura la tenuta della pellicola superficiale che sembra ricoprire il liquido. Trae origine dalla tendenza delle molecole della superficie ad essere attratte verso l'interno.



Capillarità: innalzamento dei liquidi in capillare. Si verifica quando ci sono attrazioni favorevoli tra le molecole del liquido e quelle della superficie del capillare.



# Lo stato solido

Posso avere due tipologie di strutture solide: solidi amorfi e solidi cristallini.

Il solido amorfo è un solido dove non c'è ordine nello spazio. E' un liquido sottoraffreddato. Esempio il vetro che è un solido amorfo (trasparente)

Il solido cristallino è un solido caratterizzato da un ordine a lungo raggio e nelle tre direzioni dello spazio. Ordine vuol dire che a determinate distanze, sempre uguali, ritrovo la stessa struttura cristallina.

In un solido cristallino gli atomi, gli ioni o le molecole sono disposti secondo un assetto ordinato che prende il nome di **reticolo cristallino**.

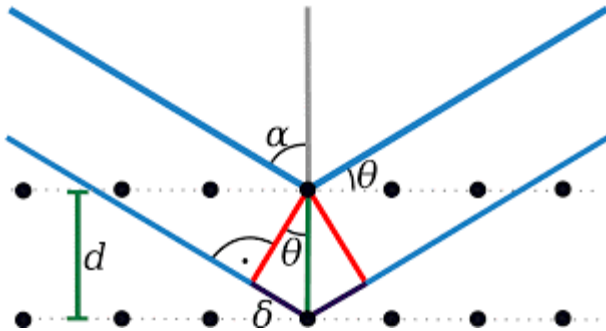
Classificazione dei solidi cristallini:

- 1) Solidi metallici (o metalli). Sono costituiti da cationi tenuti assieme dal mare di elettroni che si muovono sulla struttura;
- 2) Solidi ionici. Sono dovuti all'attrazione reciproca dei cationi e degli anioni (es. NaCl);
- 3) Solidi reticolari. Sono costituiti da atomi congiunti con quelli adiacenti da legami covalenti che si ripetono per tutta la massa del solido (grafite, diamante);
- 4) Solidi molecolari. Sono aggregati di molecole distinte tenute unite da forze intermolecolari;

# Diffrazione ai raggi X

Per lo studio dei solidi cristallini, cioè per identificare le posizioni degli atomi/ioni/molecole, devo utilizzare una radiazione luminosa con una lunghezza d'onda paragonabile alla distanza tra le strutture nel solido, cioè i raggi X. In questo modo avrò una interferenza dei raggi X. la spiegazione della diffrazione e la correlazione con le dimensioni dei solidi è stata ottenuta da Bragg.

Consideriamo un reticolo cristallino composto da punti di diffrazione. Supponiamo che due punti di massa si trovino su piani diversi a distanza  $d$  vengano colpiti da due raggi X che sono in fase e con un angolo di incidenza  $\theta$ . Dopo la diffrazione, le due radiazioni si trovano in fase solo se la seconda ha percorso una extra distanza ( $2\delta$ ) uguale a un numero intero di lunghezze d'onda.



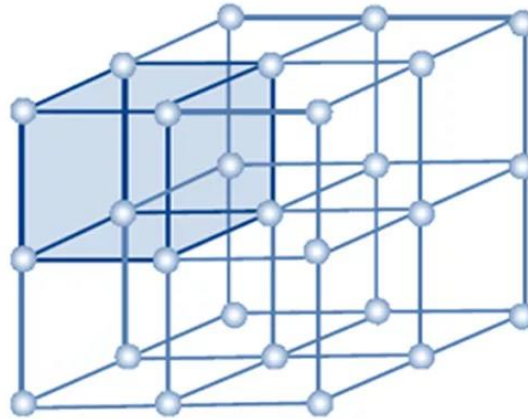
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = \text{intero}$$

Variando  $\theta$ , verifico quando ho dei massimi (interferenza positiva, cioè le onde dopo l'interferenza sono in fase) e ho informazioni su  $d$  = distanza tra piani atomici (spazio immaginario).

# Il reticolo cristallino

La ripetizione ordinata nelle tre direzioni dello spazio dei solidi cristallini si chiama **reticolo cristallino**.

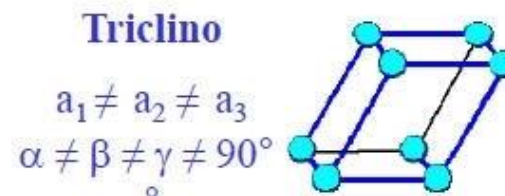
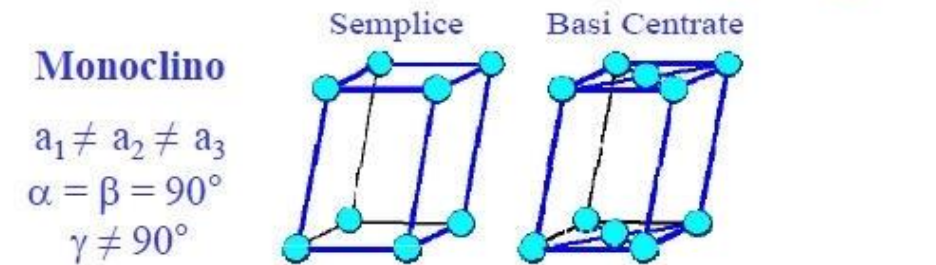
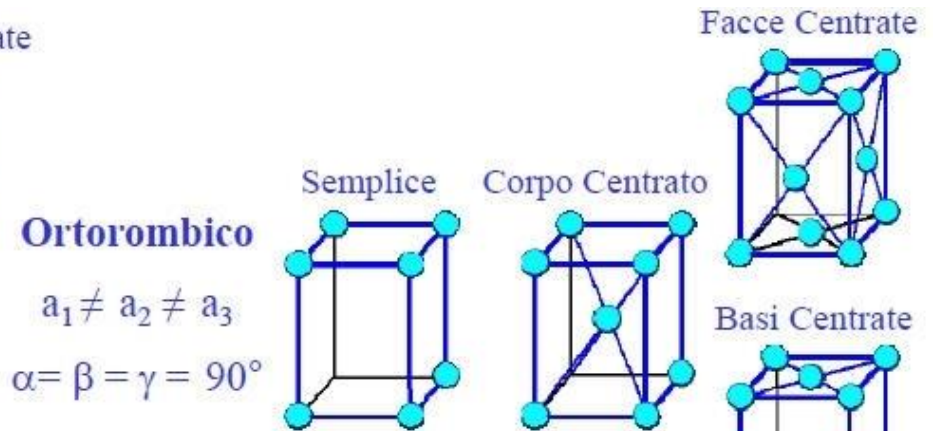
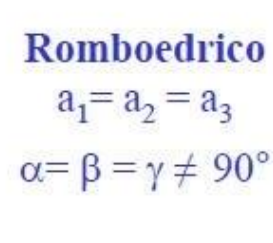
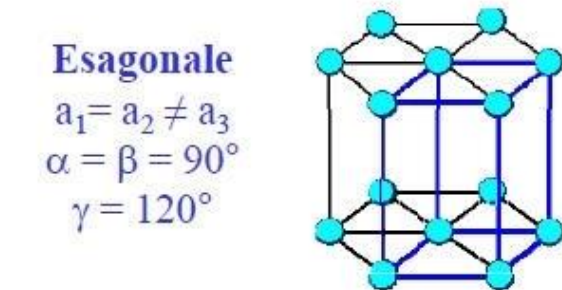
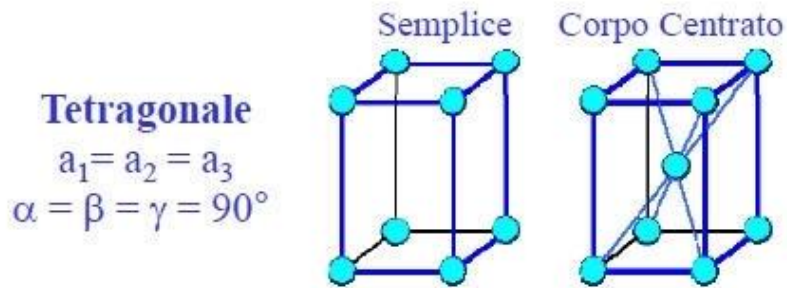
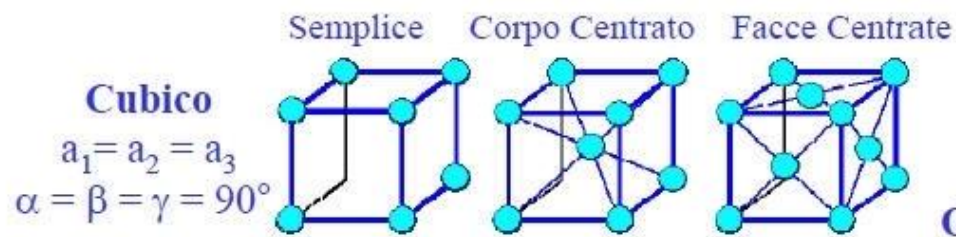
Il reticolo può essere riprodotto traslando nello spazio una unità base che si chiama **cella elementare**.



Esistono un numero limitato (14) di celle elementari in natura: Reticoli di Bravais



# Reticoli di Bravais



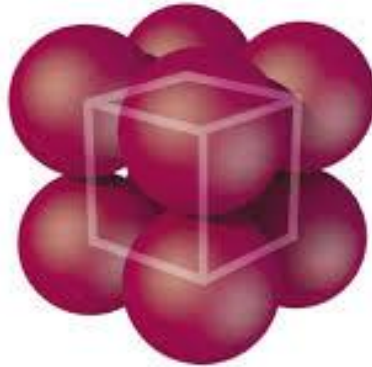
## Caratteristiche dei reticoli di Bravais

Numero di coordinazione: numero di atomi con i quali un dato atomo è in contatto.

Atomi per cella unitaria: numero totale di atomi presenti in una cella.

Volume occupato: volume occupato dagli atomi nella cella elementare

Esempio: corpo cubico semplice

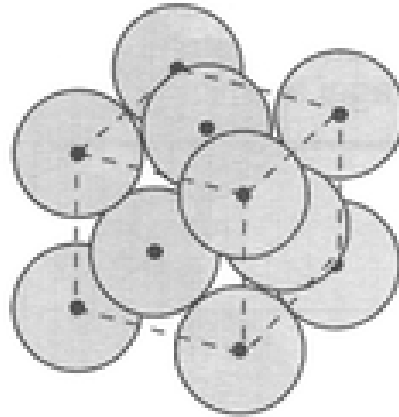


N° coordinazione = 6

Atomi per cella unitaria = 1

Volume occupato = 52%

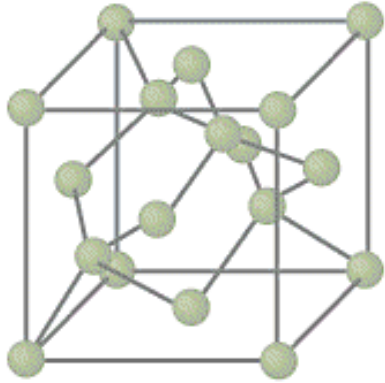
Esempio: corpo cubico a facce centrate



N° coordinazione = 12

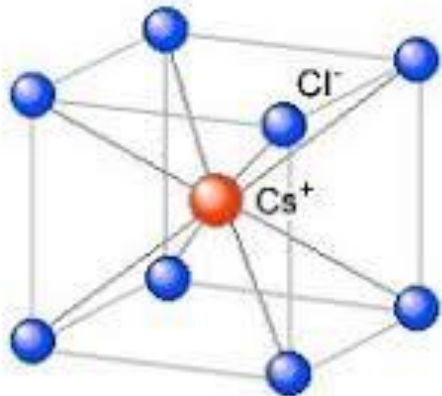
Atomi per cella unitaria = 4

Volume occupato = 74%

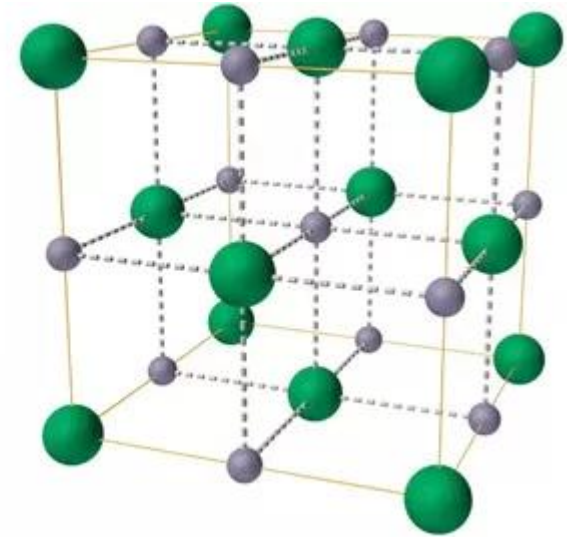
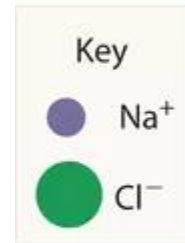


Diamante

Corpo cubico a  
facce centrate



Cubica  
 $NC = 8$   
 $0,733 \leq R_r < 1$



Corpo cubico a  
facce centrate

Lo ione sodio occupa lo spazio ottaedrico  
tra gli ioni cloro