

Interazioni intermolecolari

Interazioni ione-dipolo

Interazioni dipolo-dipolo

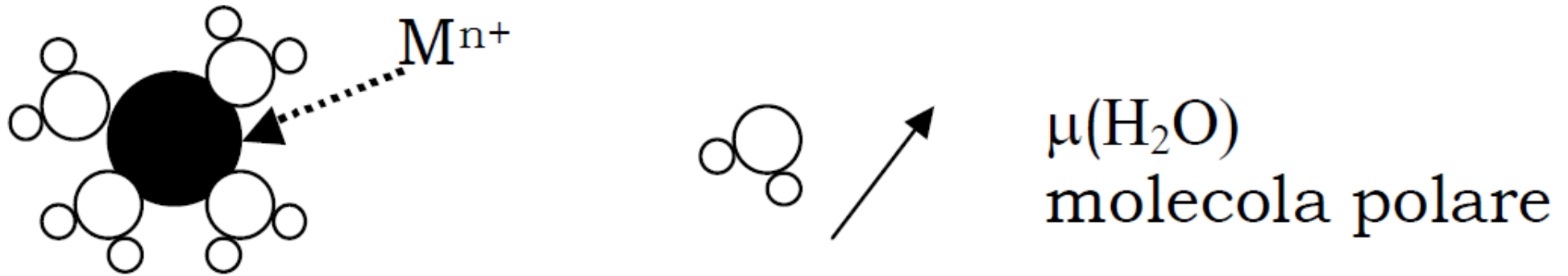
Interazione dipolo permanente-dipolo indotto

Interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto

Forze di Van der Waals

Legame idrogeno

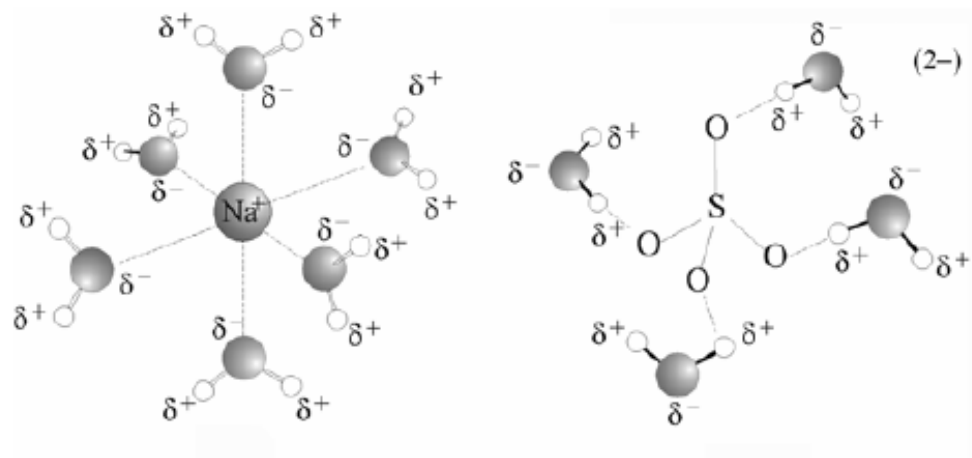
Interazioni ione-dipolo



L'energia media V di interazione fra uno ione avente carica q e un dipolo permanente μ ad una distanza r è

$$V = -\frac{\mu q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

dove il segno negativo indica che l'interazione è attrattiva. Questo legame intermolecolare è all'origine della **solubilità** delle sostanze ioniche in acqua: nella cosiddetta *idratazione* il catione attrae l'estremità negativa dei dipoli dell'acqua, l'anione l'estremità positiva. Il numero di molecole di acqua legate, denominato numero di idratazione dello ione, è direttamente proporzionale alla carica dello ione e inversamente proporzionale alla sua dimensione. Ioni piccoli come Li^+ , Na^+ , F^- , OH^- sono capaci di legare anche 15-20 molecole di acqua nella *sfera di idratazione*.



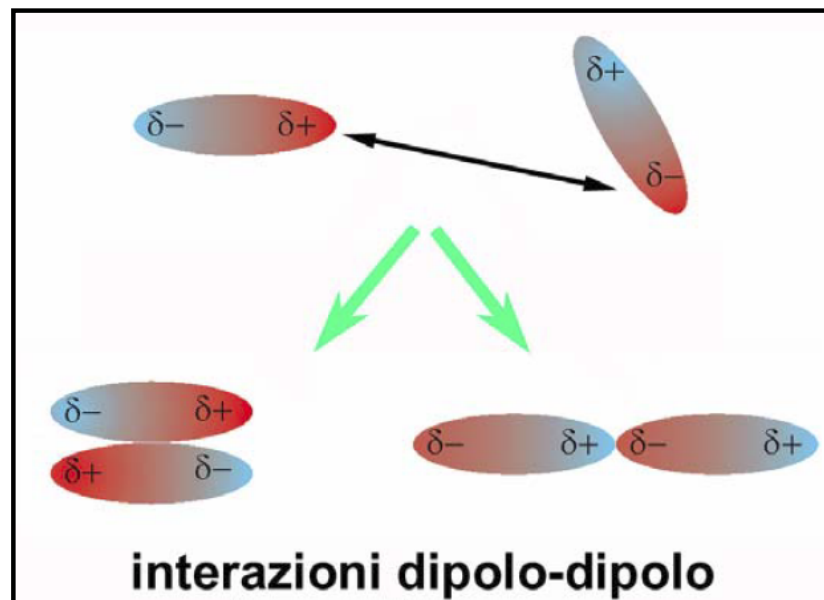
ioni di Na^+ e SO_4^{2-} solvatati in acqua

Interazioni dipolo-dipolo

Le sostanze molecolari polari hanno di solito un p.f. e un p.e. più alti di quelli di sostanze apolari, o scarsamente polari, di pari peso molecolare. Le molecole polari interagiscono tra loro allo stato condensato (liquido o solido) con energia media di interazione, V , fra due dipoli permanenti μ_A e μ_B distanti r pari a

$$V = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 k_B T}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann. L'interazione diminuisce al crescere della distanza e della temperatura assoluta T .

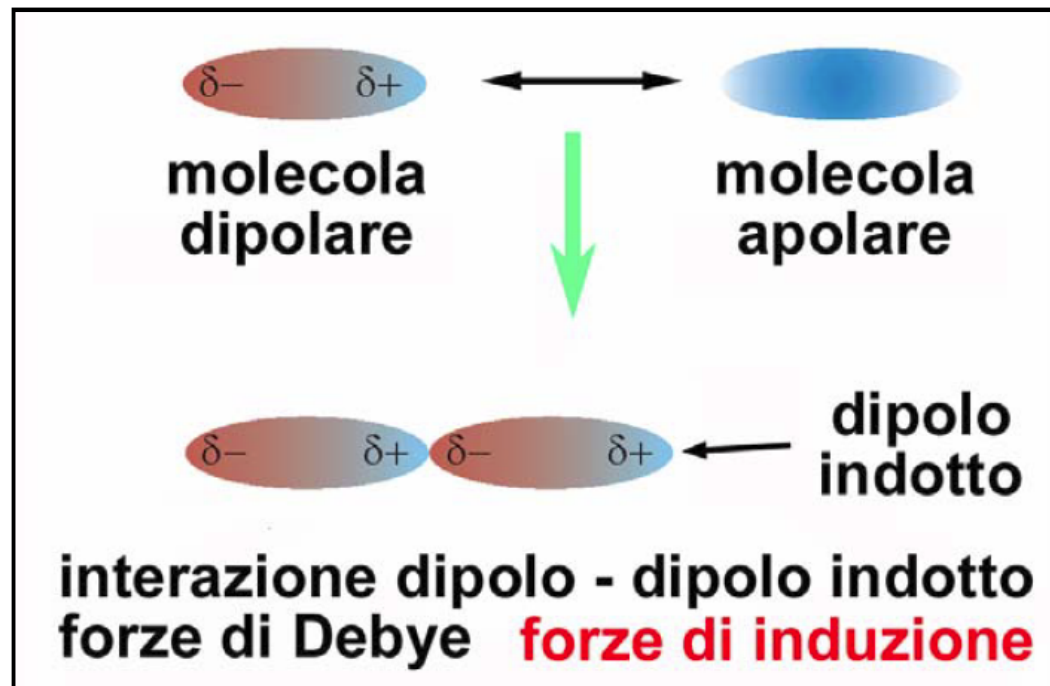


Interazione dipolo permanente-dipolo indotto

Una molecola polare può indurre su una molecola apolare distante r un momento di dipolo indotto, dando luogo ad un'interazione intermolecolare attrattiva:

$$V = - \frac{\alpha' \mu^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^6}$$

dove μ è il momento dipolare della molecola polare e α' è il volume di polarizzabilità della molecola non polare.



Interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto

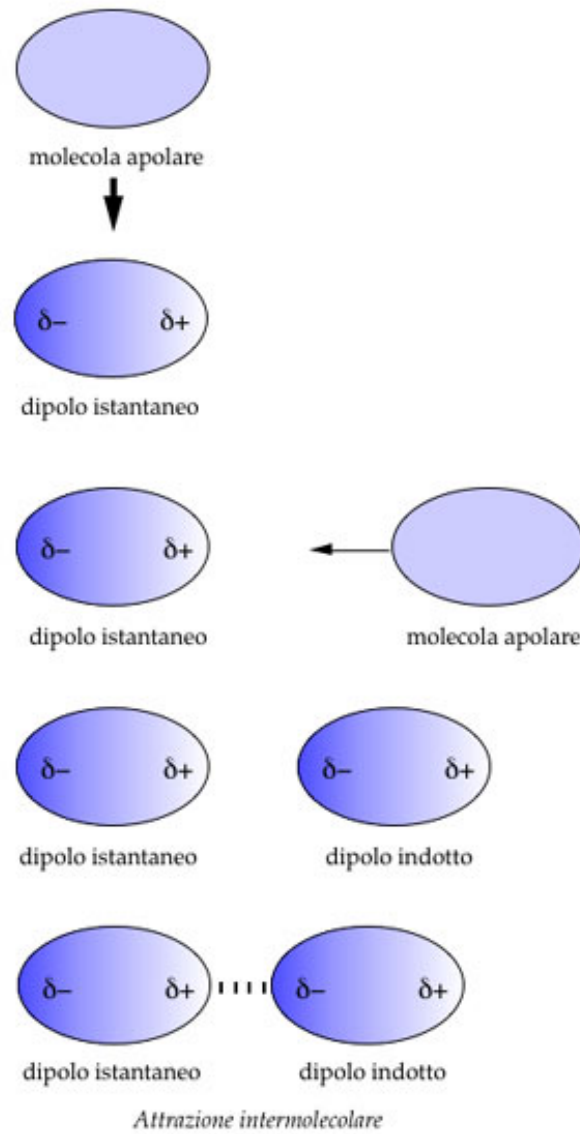
Finora abbiamo considerato interazioni in coppie di molecole in cui almeno una delle due era polare. Tuttavia anche fra molecole di sostanze apolari, come per esempio il metano CH_4 , deve esistere una forma di attrazione, visto che anche tali sostanze sono in grado di liquefare e solidificare. La forza corrispondente a questa interazione si chiama **forza di dispersione di London**. Essa si origina dalla presenza di dipoli istantanei, che anche le molecole apolari possiedono, dovuti alla fluttuazione della carica elettronica. Un dipolo istantaneo induce un dipolo sulla molecola adiacente generando l'interazione attrattiva. L'intensità dell'interazione dipende dalla **polarizzabilità** delle molecole in quanto il momento dipolare istantaneo dipende dalla mobilità degli elettroni. L'energia di interazione fra due molecole apolari uguali è

$$V = -\frac{3}{4} \frac{\alpha'^2 I}{r^6}$$

dove I è l'energia di ionizzazione. Per molecole con elevata polarizzabilità la forza di dispersione prevale sulle altre interazioni intermolecolari viste precedentemente.

Per esempio, le basi aromatiche presenti nei polinucleotidi hanno una alta delocalizzazione degli elettroni e quindi una alta polarizzabilità: questo spiega l'impilamento (*stacking*) degli anelli aromatici nell'elica del DNA, simile a quello di un rotolo di monete sovrapposte.

Interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto



Forze di Van der Waals

Attrazione di van der Waals

In generale, l'interazione attrattiva totale fra molecole *neutre*, polari o apolari, denominata attrazione di van der Waals, dipende dal contributo delle interazioni descritte precedentemente, dipolare, di induzione e di dispersione. Dato che tutte e tre dipendono dall'inverso della sesta potenza della distanza si può esprimere unitariamente l'energia di attrazione come

$$V = -\frac{A}{r^6}$$

dove la costante di proporzionalità A dipende dall'identità delle molecole interagenti.

Repulsione di van der Waals

Tutti gli atomi e le molecole si respingono a brevi distanze, a causa della repulsione dei nuclei e degli elettroni, chiamata repulsione sterica o di van der Waals. La repulsione avviene sia fra due atomi di una stessa molecola (*intramolecolare*), sia fra due atomi di molecole diverse (*intermolecolare*). L'energia di interazione della repulsione è di solito rappresentata dalla relazione

$$V = \frac{B}{r^{12}}$$

dove la costante di proporzionalità B dipende dalla natura degli atomi. La repulsione cresce inversamente a r^{12} , cioè molto bruscamente.

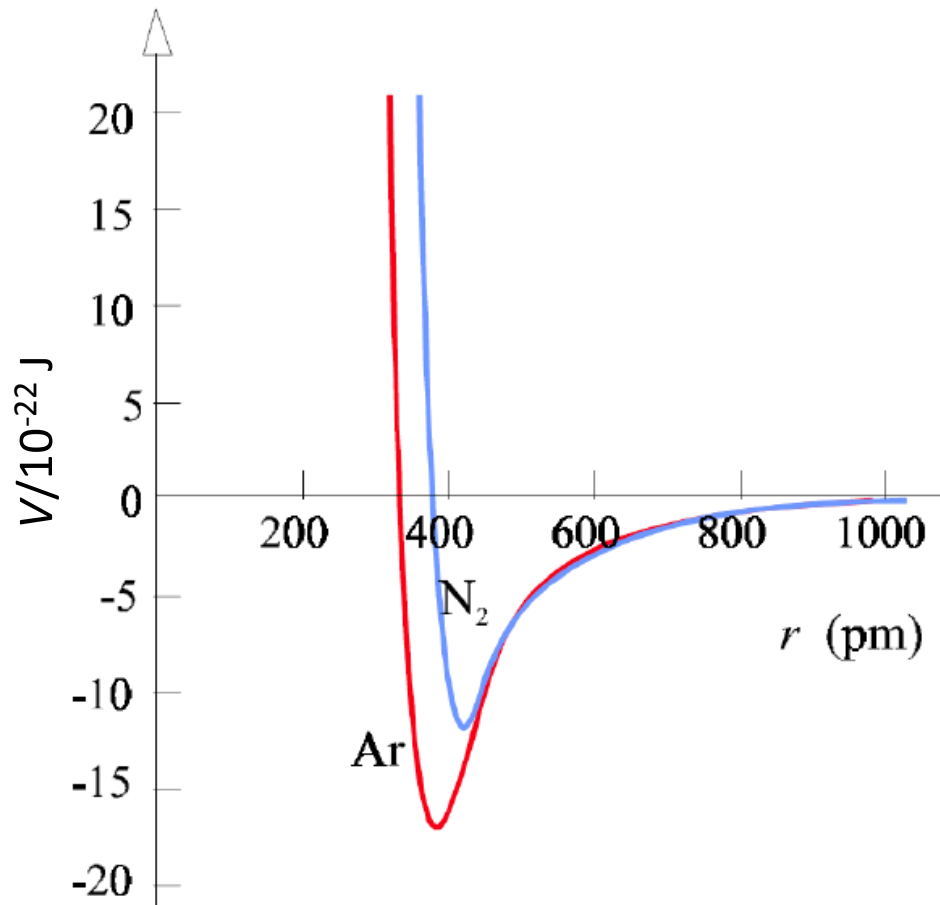
Interazione totale

Per ottenere l'energia netta dell'interazione intermolecolare si sommano le energie di repulsione e di attrazione viste precedentemente:

$$V = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

Questa relazione dà il **potenziale di Lennard-Jones**, che si presenta, graficamente, così:

$$V = 4E \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

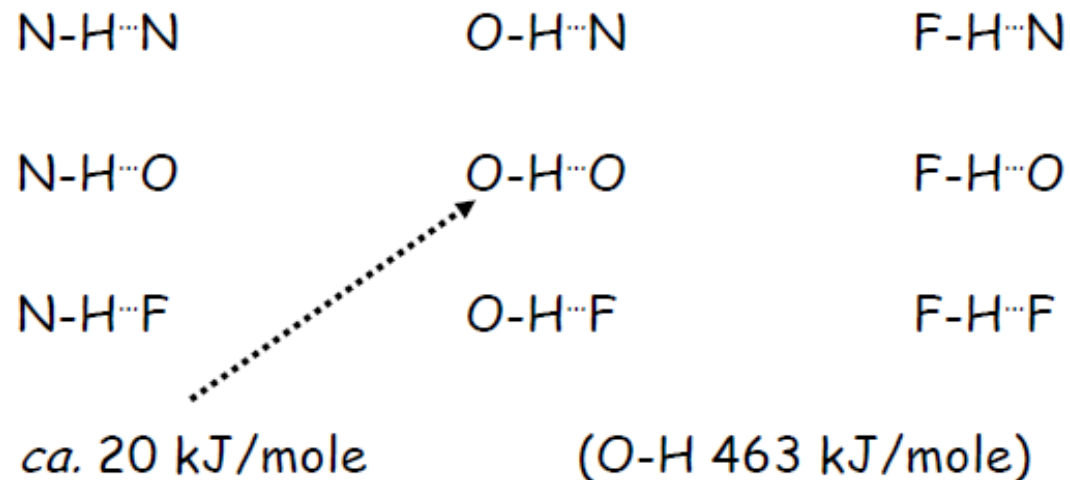


La curva di ciascuna specie (Ar o N₂) rappresenta il potenziale di Lennard-Jones. Il parametro r_0 , corrispondente a $V = 0$, è la somma dei raggi di van der Waals (in pm) delle specie interagenti, mentre E , la profondità della buca di potenziale, dà l'energia dell'interazione intermolecolare.

Legame a idrogeno

un caso speciale di interazione intermolecolare

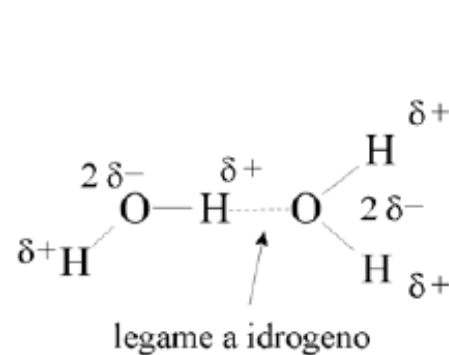
Si instaura in presenza di un H a ponte fra due atomi molto elettronegativi. In genere N, O, F.



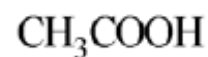
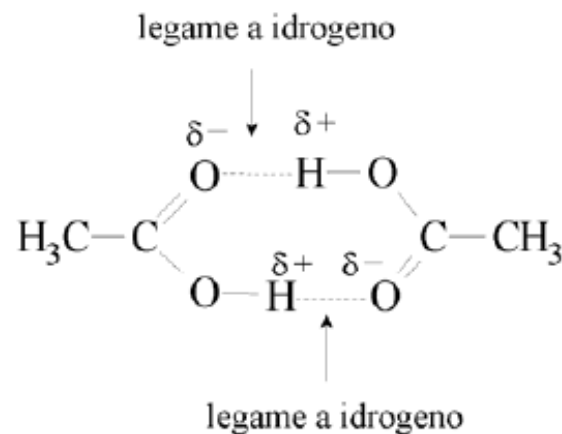
Il legame A-H···B è **lineare**, ossia è spesso prossimo a 180°; ma si osservano anche angoli minori.

Può verificarsi:

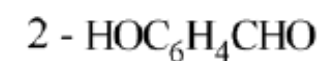
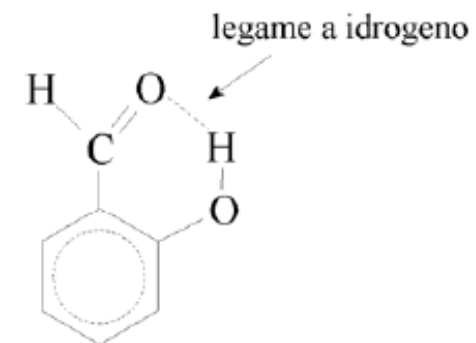
- tra molecole diverse (**inter**molecolare) come nell'acqua o nel dimero dell'acido acetico.
- all'interno della stessa molecola (**intra**molecolare) come nel caso di 2-idrossibenzaldeide



(acqua)

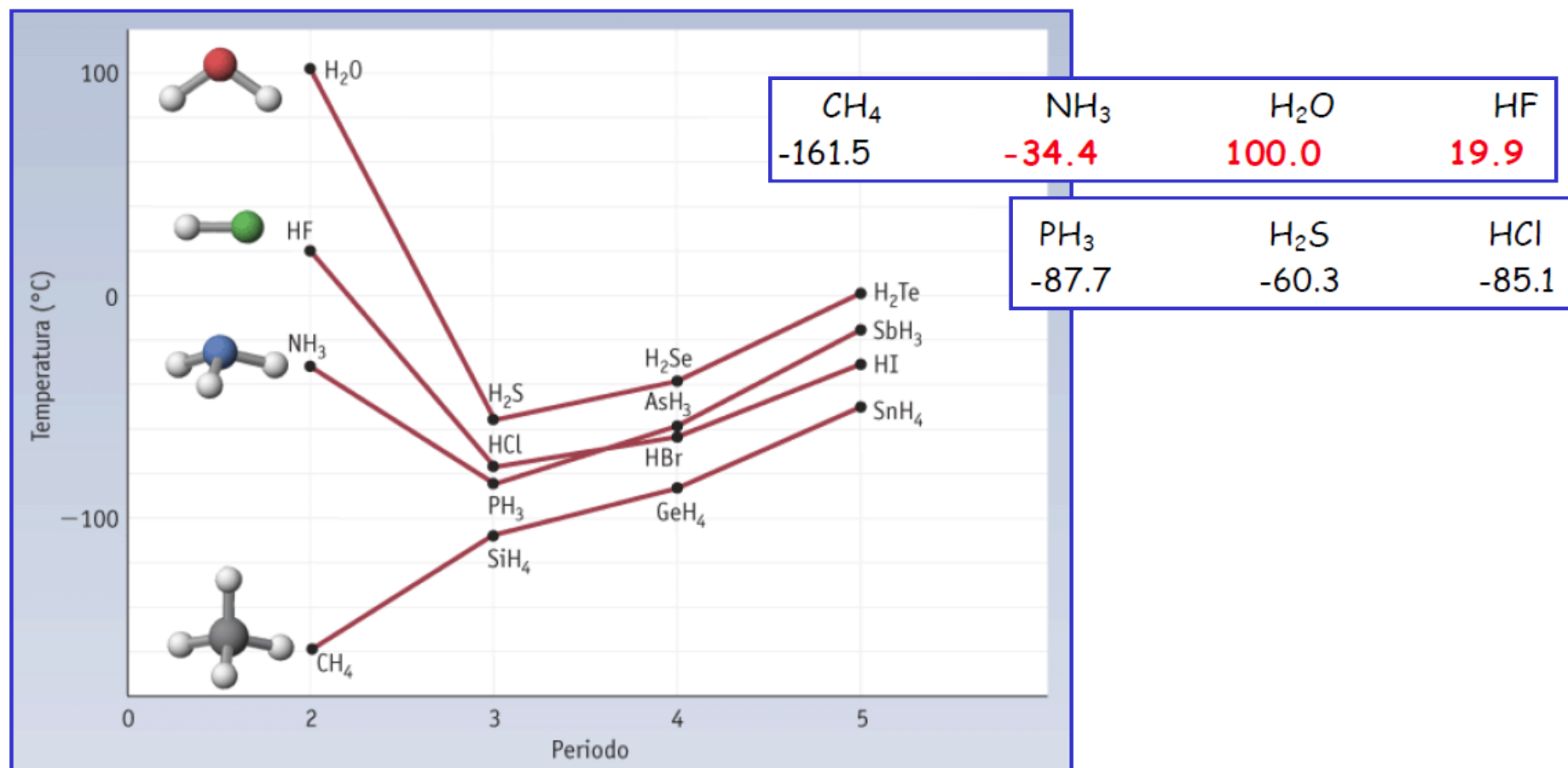


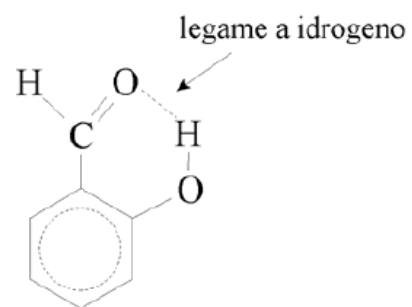
(acido acetico)



(2-idrossibenzaldeide)

La presenza del legame ad idrogeno influenza notevolmente i punti di ebollizione (p.e, °C) di molte sostanze. Per composti analoghi questi aumentano, in genere, con il numero atomico (Z, e quindi con il numero di elettroni) a causa delle forze di van der Waals. Vedi ad esempio:
 $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4 < \text{GeH}_4 < \text{SnH}_4$.

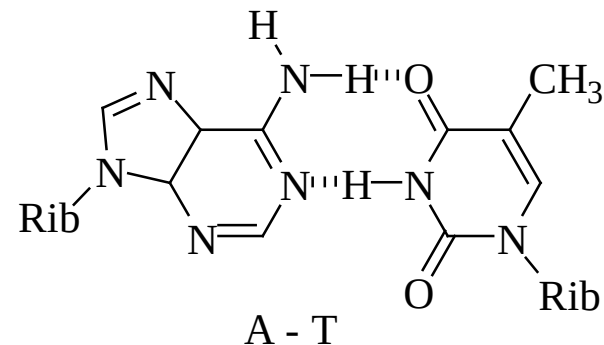
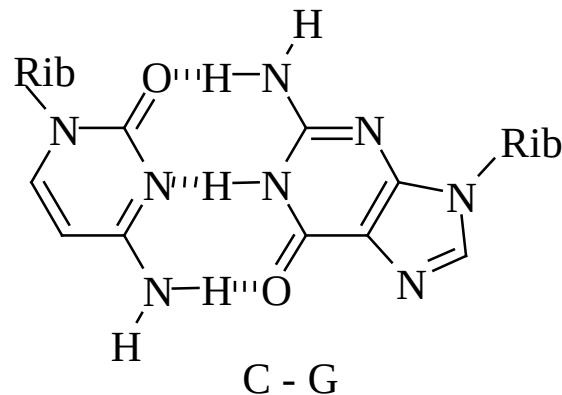




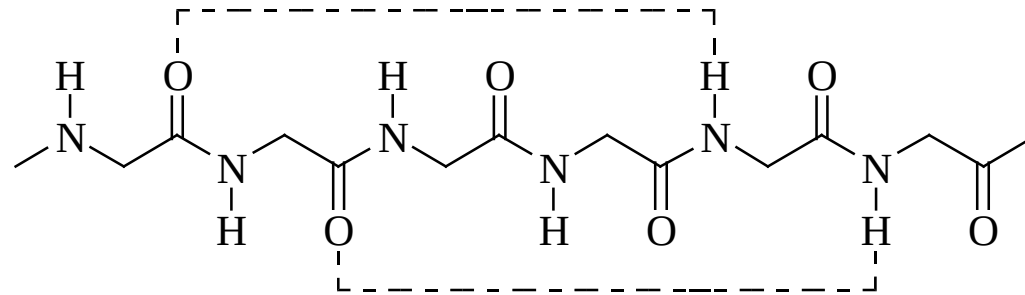
2 - $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$
(2-idrossibenzaldeide)

		PF(°C)	PE(°C)
H_2O	legami a idrogeno	0,00	100
H_2S	nessun legame a idrogeno	-85,5	-60,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	legami a idrogeno	-117,3	78,5
CH_3OCH_3	nessun legame a idrogeno	-138,5	-25
2-idross... 1	legami a idrogeno intra-	-7	197
3-idross... 2	legame a idrogeno inter-	108	240

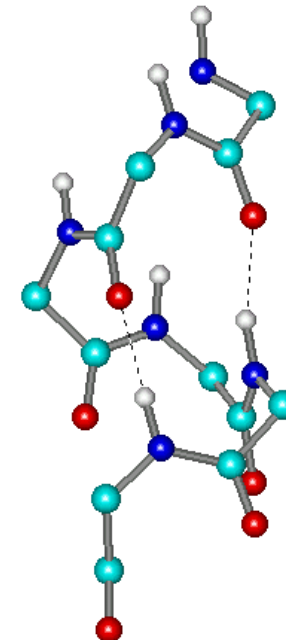
I legami intermolecolari sono fra i fattori determinanti della struttura *supra*-molecolare, cioè del modo con cui si legano le molecole fra di loro. Per esempio nella struttura a **doppia elica del DNA** secondo Watson e Crick sono presenti legami a idrogeno fra le basi aromatiche pirimidina-purina di due catene del DNA, e precisamente tre legami fra le basi citosina e guanina (C-G) e due legami fra adenina e timina (A-T):



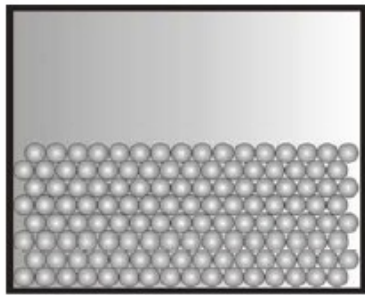
I legami **intramolecolari** sono tra i fattori determinanti della conformazione delle molecole. Per esempio, nella conformazione ad α -elica delle proteine secondo Pauling e Corey, sono presenti legami fra ogni gruppo C=O della catena proteica ed il gruppo NH della quarta unità monomerica successiva:



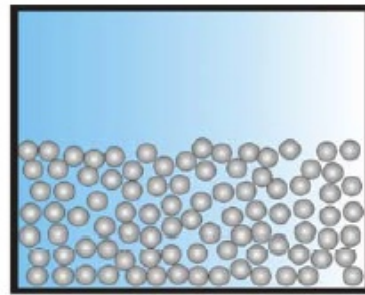
Come si vede dalla rappresentazione tridimensionale a lato, la particolare conformazione della catena permette interazioni intramolecolari fra gruppi C=O ed NH che sono vicini nello spazio.



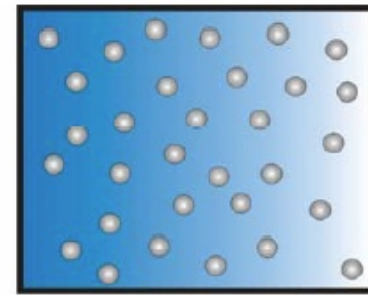
Perché il ghiaccio galleggia ?



solido



liquido

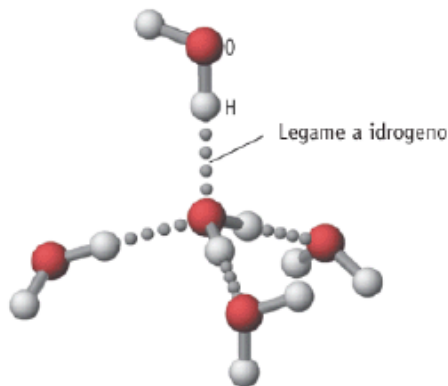


gas

Densità del liquido: circa 10% inferiore al solido

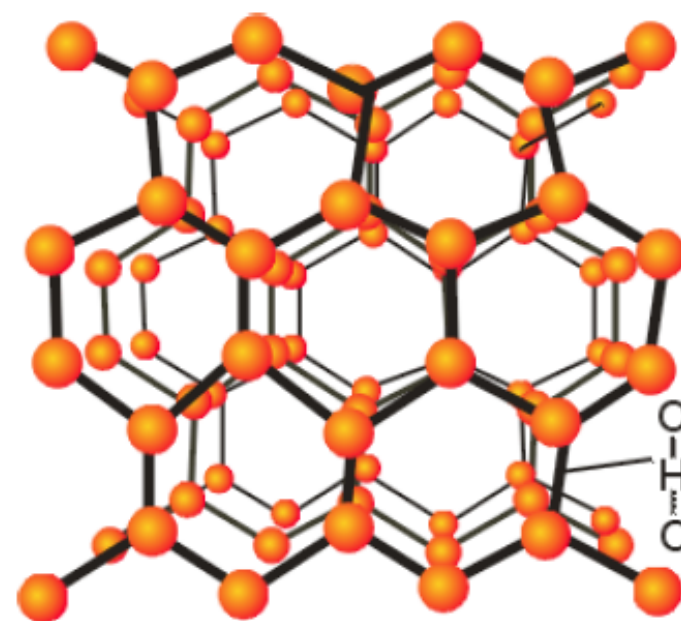
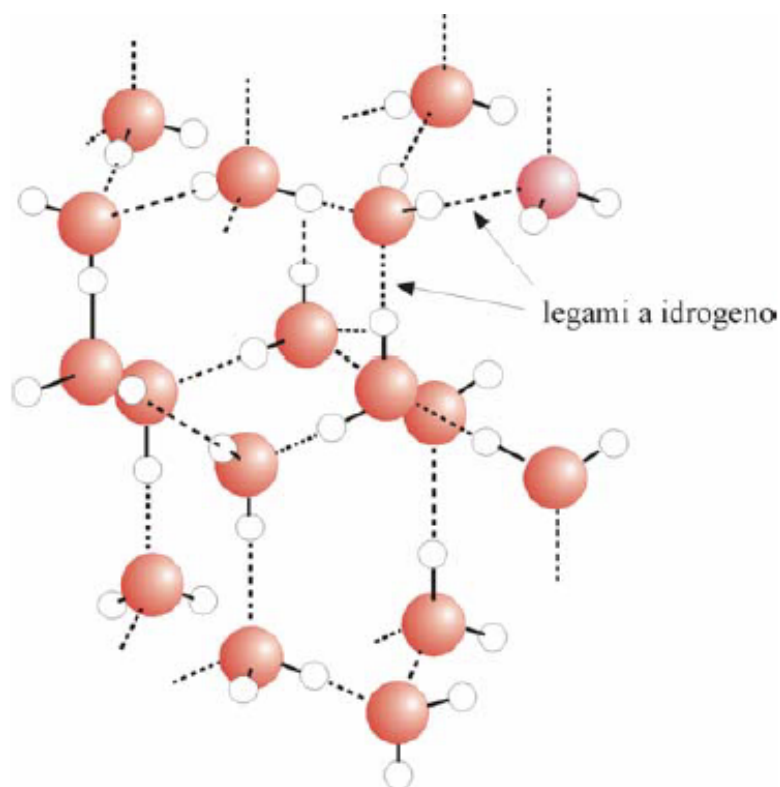
caso particolare ACQUA/GHIACCIO

a 0°C $d_{liq} 7\% > d_{ghiaccio}$ (max. d 4 °C)



Nel ghiaccio ogni molecola di acqua dà 4 legami ad idrogeno.

Gli atomi di H e quelli di O si trovano disposti ai vertici di un tetraedro secondo una disposizione regolare.



Ne risulta una struttura aperta per il ghiaccio che, per questo motivo, ha una densità minore dell'acqua liquida. Quando il ghiaccio si scioglie parte (ma non tutti) i legami ad idrogeno si rompono e la sua densità aumenta.

Riepilogo delle forze e delle Interazioni chimiche ATTRATTIVE[§]:

Atomi/molecole, ioni, molecole polari, molecole apolari

Tipo di interazione	Fattori responsabili dell'interazione	Energia kJ/mol	Esempio
covalente	QM	Molto forte	Molecole (es CO ₂)
ionica	Cariche ioniche $\propto 1/d$	Molto forte	Sali ionici (es. KCl)
ione-dipolo	Carica ionica, grandezza del dipolo $\propto 1/d^2$	Forte 40-600	NaCl in acqua
dip-dip orientazione	μ delle molecole $\propto 1/d^3$	Relativamente forte 20-30	H ₂ O $\cdots$ CH ₃ OH
Legame a idrogeno	Legame X-H molto polare (X = N,O,F)	Relativamente forte 5-30	H ₂ O $\cdots$ H ₂ O
dip-dip indotto induzione	μ della molecola polare e polarizzabilità di molecola non polare $\propto 1/d^6$	Molto debole 2-10	H ₂ O $\cdots$ I ₂
Dip. ist. - dip. ind. dispersione	Polarizzabilità $\propto 1/d^6$	Molto debole 0.05-40	I ₂ + I ₂

§ c'è sempre la repulsione a corto raggio $\propto 1/d^{12}$