

Forze intermolecolari

Le forze intermolecolari sono forze che si esercitano **fra molecole e/o ioni**: sono generalmente **molto meno intense delle forze di legame intramolecolari** (cioè quelle che tengono uniti gli atomi di una molecola), ma determinano una serie di importanti proprietà macroscopiche della materia.

Le **forze intermolecolari**, o **forze di van der Waals**, sono forze che si instaurano tra le molecole. Le forze intermolecolari sono responsabili del comportamento macroscopico e dello stato di aggregazione delle sostanze. Inoltre, per comprendere i passaggi di stato è necessario fare riferimento a queste forze.

Le forze intermolecolari agiscono in tutti gli stati di aggregazione della materia; tuttavia, nei gas, sono di gran lunga meno importanti che nei liquidi o nei solidi, perché l'energia cinetica delle molecole di un gas è di gran lunga maggiore dell'energia coinvolta nelle interazioni intermolecolari.

Viceversa, nei liquidi e nei solidi, l'energia di interazione intermolecolare rappresenta una frazione considerevole dell'energia totale delle molecole. Ci aspettiamo quindi che la forza delle interazioni molecolari determini lo stato di aggregazione di una sostanza

Forze intermolecolari

Per la maggior parte (o in prima approssimazione **tutte**), le forze intermolecolari hanno una **componente elettrostatica**. Tra i vari tipi di forze intermolecolari vedremo:



Interazioni ione-dipolo

Legame a idrogeno

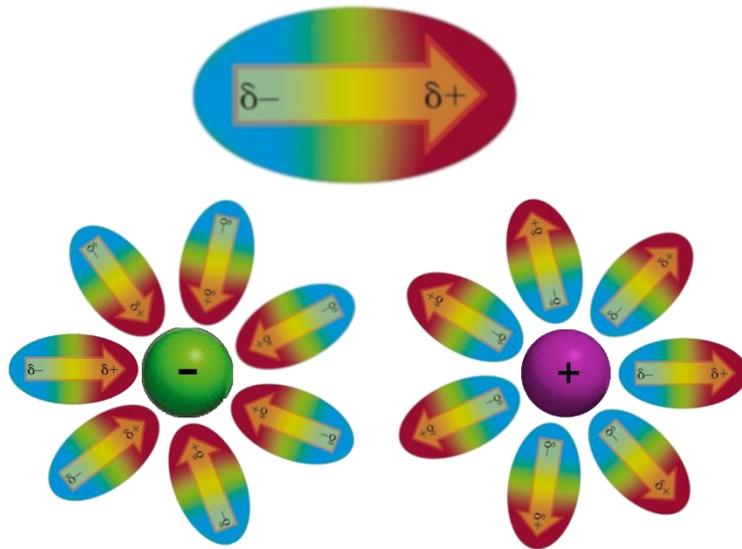
Interazioni dipolo-dipolo

Interazioni dipolo-dipolo indotto

Forze di dispersione (o forze di London)

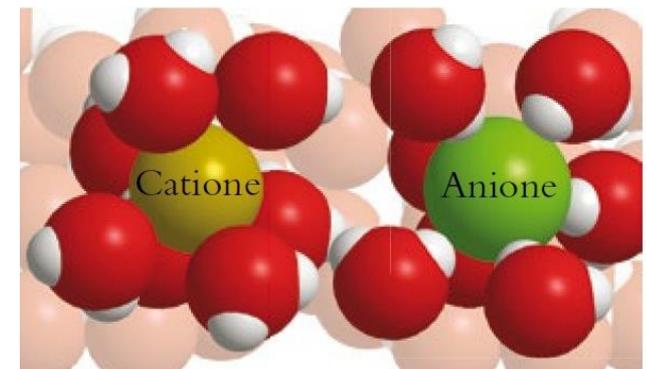
Interazioni ione-dipolo

Abbiamo visto in precedenza come individuare se una molecola è polare, tenendo conto sia dell'elettronegatività degli atomi che la formano sia della geometria della molecola. Le molecole polari hanno un **vettore dipolo** $\vec{\mu}$ risultante non nullo.



Quando una **molecola** polare viene in contatto con uno **ione**, il suo dipolo si dispone in modo da massimizzare la forza elettrostatica attrattiva con lo ione. Se lo ione è positivo, il polo negativo della molecola polare si rivolge verso lo ione. Se lo ione è negativo, la molecola si posiziona con orientazione opposta.

Ad esempio, si forma questo tipo di interazione quando un sale viene sciolto in acqua: l'acqua è una molecola polare e i suoi dipoli si orientano in modo da massimizzare le forze elettrostatiche ione-dipolo.

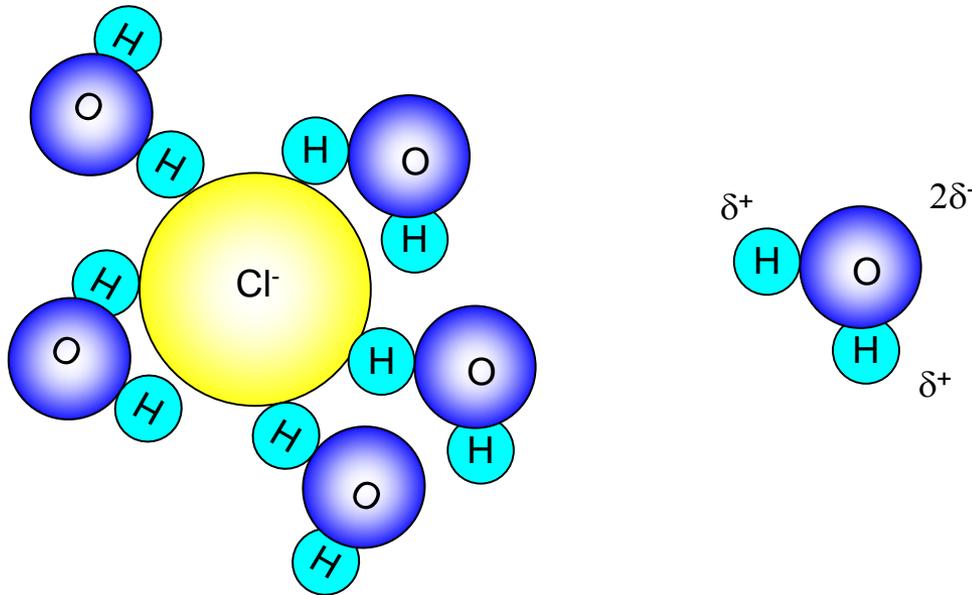


Interazioni ione-dipolo

Le interazioni ione- dipolo sono generalmente **le forze intermolecolari più intense**.

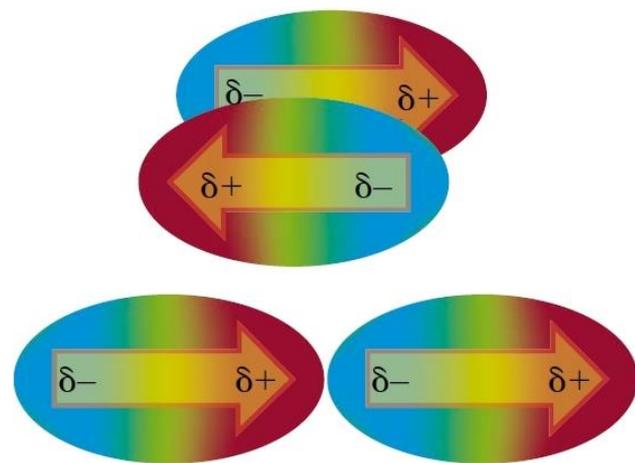
Il processo di **idratazione** di uno ione è generalmente **esotermico**: ciò significa che l'idratazione favorisce energeticamente un processo di dissociazione elettrolitica (formazione di ioni). Ecco perché tutti i **sali** che si sciolgono in acqua, si dissociano in ioni

Anche molecole che presentano legami covalenti possono dissociarsi in ioni se il guadagno energetico è favorevole. 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 completa. Ciò è spiegato dal grande guadagno energetico che si ha quando gli ioni H^+ e Cl^- vengono idratati, tramite interazioni ione-dipolo

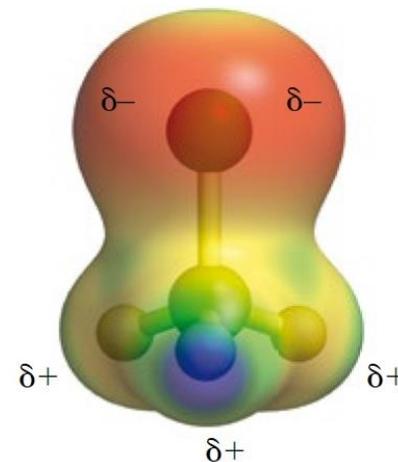
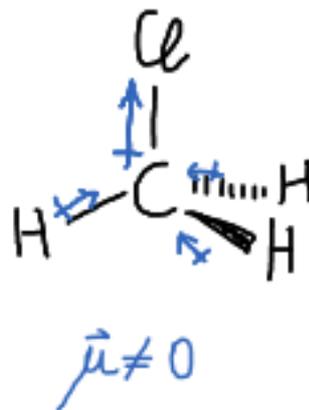
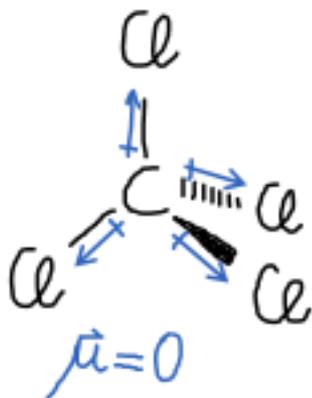
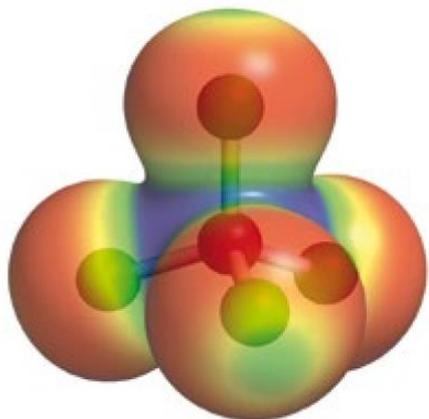


Interazioni dipolo-dipolo

Un'interazione elettrostatica, meno forte dell'interazione ione-dipolo, si forma anche quando una molecola polare si trova a contatto con un'altra molecola polare. I momenti di dipolo delle molecole, in questo caso, si allineano in modo che i poli di segno opposto si trovino più vicini possibile.



Ad esempio: paragoniamo il comportamento di due liquidi, il tetracloruro di carbonio (CCl_4) e il cloruro di metile (CH_3Cl).

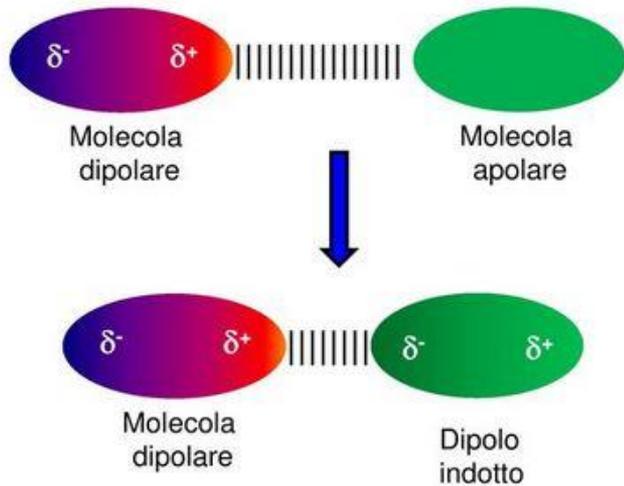


Nel cloruro di metile possono instaurarsi interazioni dipolo-dipolo, mentre il tetracloruro di carbonio, essendo apolare, non può avere questo tipo di interazioni.

Interazioni dipolo-dipolo

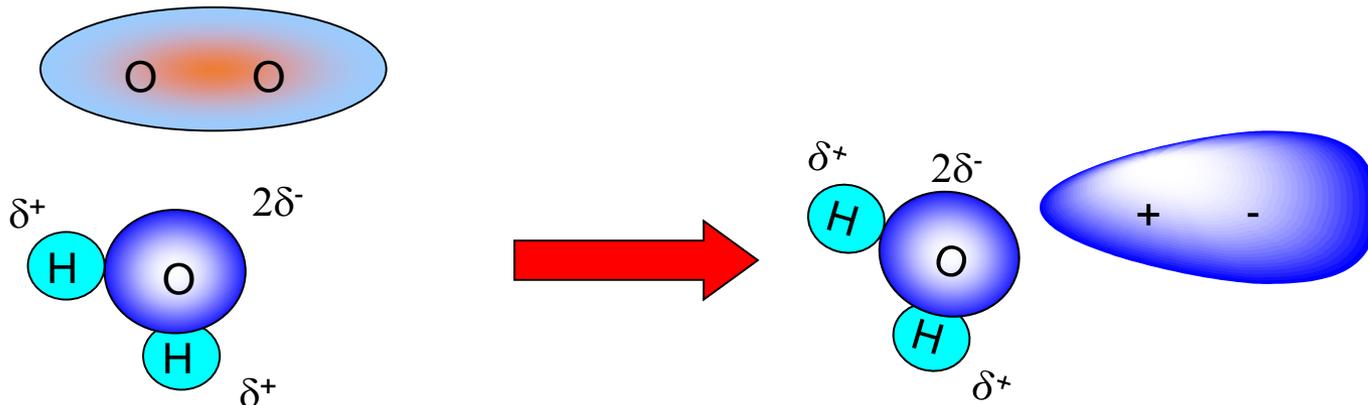
L'interazione dipolo-dipolo si può instaurare **anche fra molecole diverse** e ciò spiega perché alcuni composti si sciolgono in acqua, mentre altri sono insolubili. Ad esempio, il metanolo (CH_3OH) è una molecola polare completamente solubile in acqua: ciò si spiega con la favorevole interazione dipolo-dipolo che si instaura fra le molecole di acqua e quelle di metanolo. D'altro canto, la benzina, costituita essenzialmente da molecole organiche apolari, è notoriamente insolubile in acqua: le interazioni acqua-idrocarburo sono troppo deboli per poter rendere il processo energeticamente favorito.

Interazioni dipolo-dipolo indotto



In alcuni casi è possibile che si instaurino interazioni elettrostatiche anche se una delle due molecole che interagiscono è apolare. Tali interazioni sono chiamate **dipolo-dipolo indotto**, sono causate dallo spostamento della nuvola elettronica sulla molecola apolare quando questa si avvicina ad un dipolo.

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.



Interazioni dipolo-dipolo indotto

Polarizzabilità: La tendenza di un atomo, ione o molecola a manifestare una polarità per induzione si chiama **polarizzabilità**.

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.

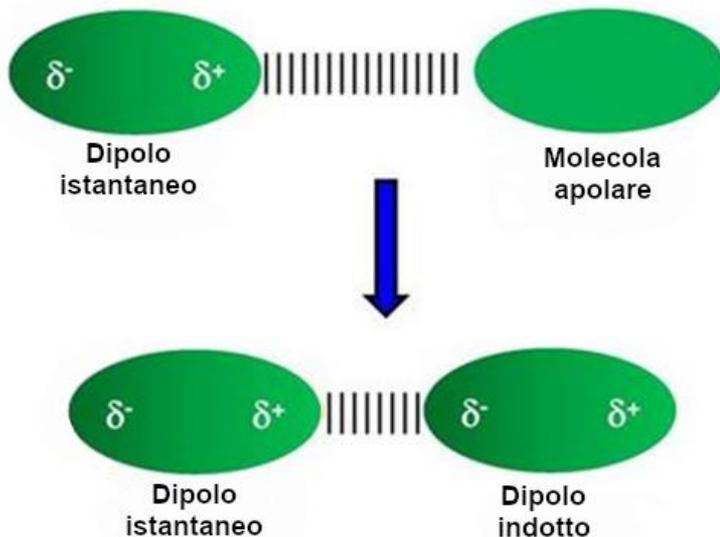
Anche uno ione può indurre un dipolo in una specie apolare con lo stesso meccanismo visto sopra.

Forze di dispersione (forze di London)

Anche specie completamente apolari come i gas nobili possono essere liquefatti, cioè possono essere resi liquidi, in determinate condizioni. Le interazioni responsabili dell'aggregazione allo stato liquido di questi elementi sono le **forze di London**

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.

Gas nobili	T _{eb}
Elio	3.19 K
Neon	27.09 K
Argon	87.30 K
Kripton	119.79 K
Xenon	165.03 K

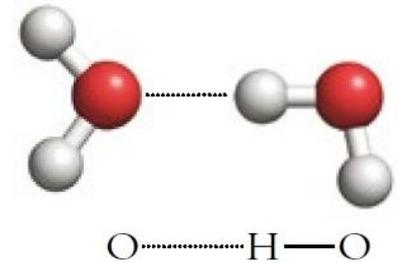


Questo tipo di forze sono presenti in tutte le molecole – anche in quelle polari – e vengono chiamate **forze di London**.

Le forze di London sono tanto maggiori quanto maggiore è la polarizzabilità della specie chimica. Per questo motivo la temperatura di ebollizione dei gas nobili aumenta scendendo nel gruppo (all'aumentare delle dimensioni atomiche).

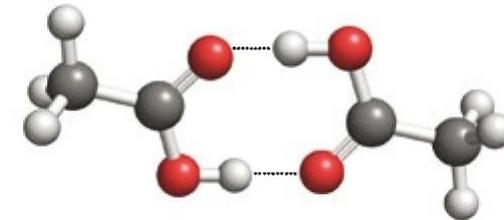
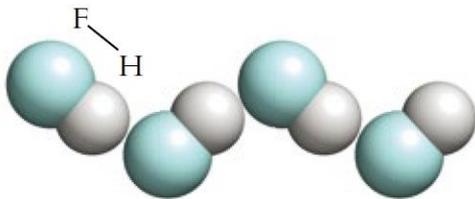
Legame a idrogeno

Il legame a idrogeno è un legame tra: (1) un atomo di idrogeno in una molecola, in cui sia legato ad un atomo molto elettronegativo (F, O, N), e (2) un atomo molto elettronegativo (sempre F, O, N) su un'altra molecola, con un doppietto disponibile e una parziale carica negativa.

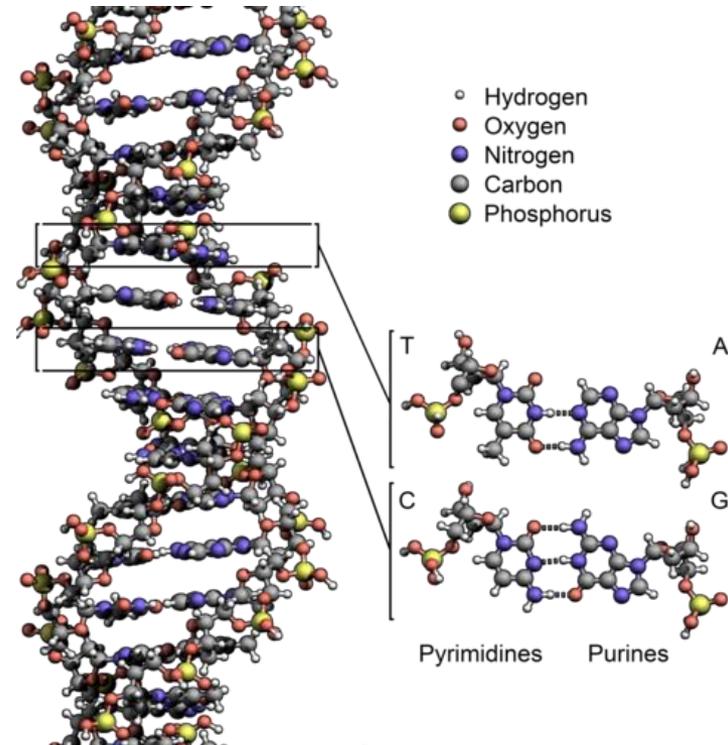


Sono legami di natura elettrostatica, ma hanno anche una componente direzionale che non è elettrostatica. Sono tra le più forti interazioni intermolecolari.

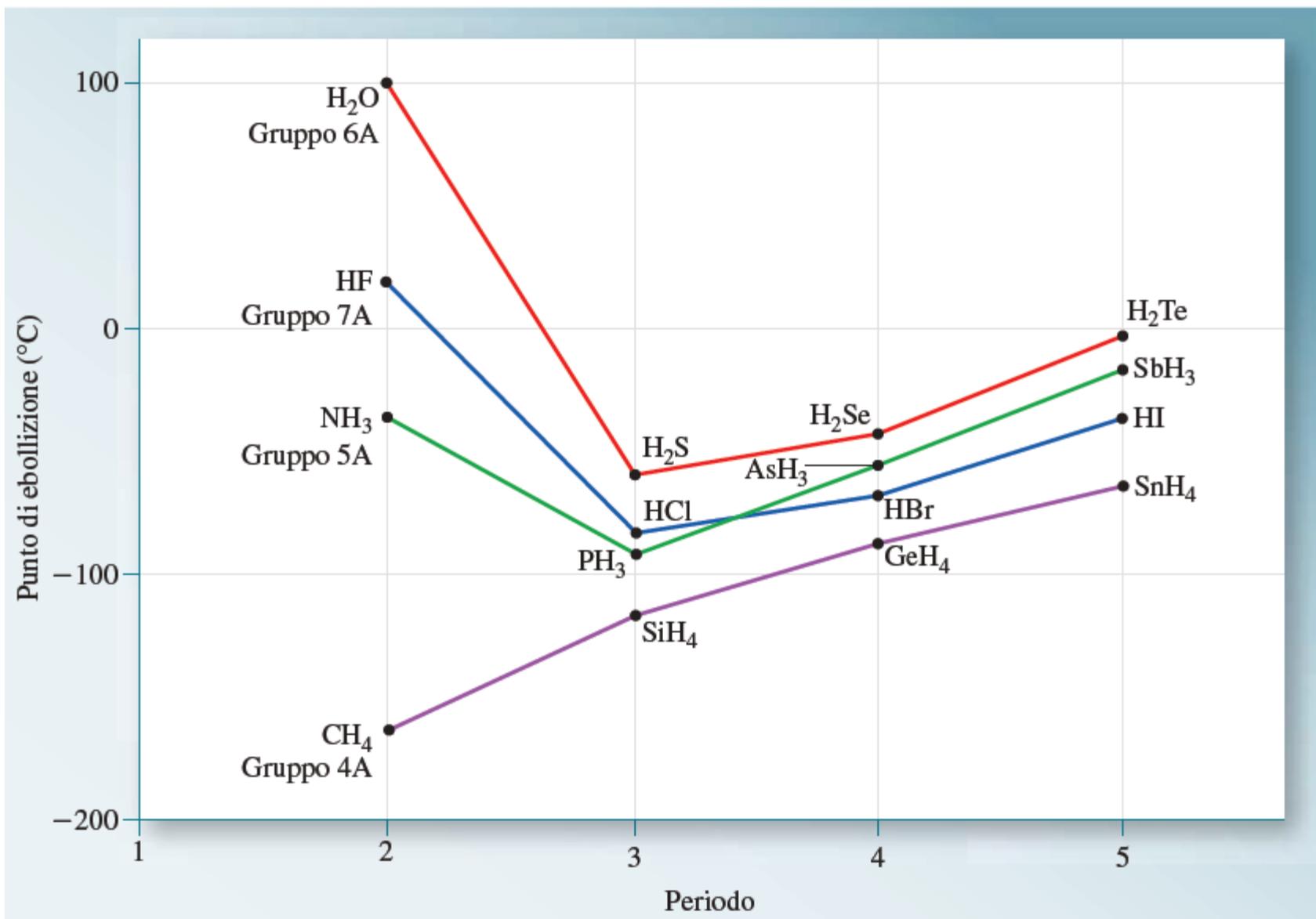
Legami a idrogeno sono presenti nell'acqua, nell'ammoniaca, nell'acido fluoridrico. Inoltre, sono presenti in molti composti, come gli alcoli o gli acidi organici, che presentano un gruppo $-OH$ al proprio interno.



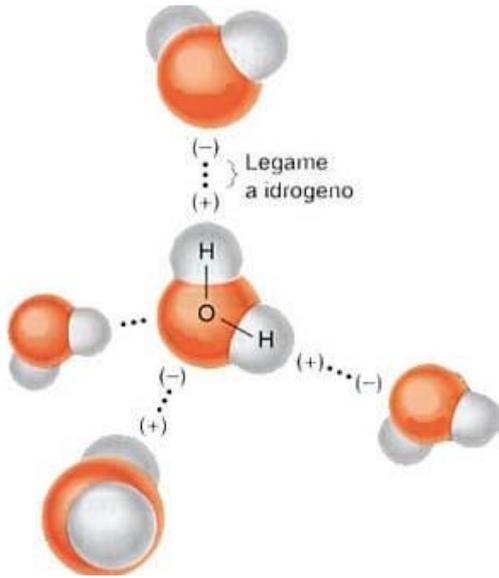
CH_3COOH , acido acetico



Legame a idrogeno



Legame a idrogeno nell'acqua



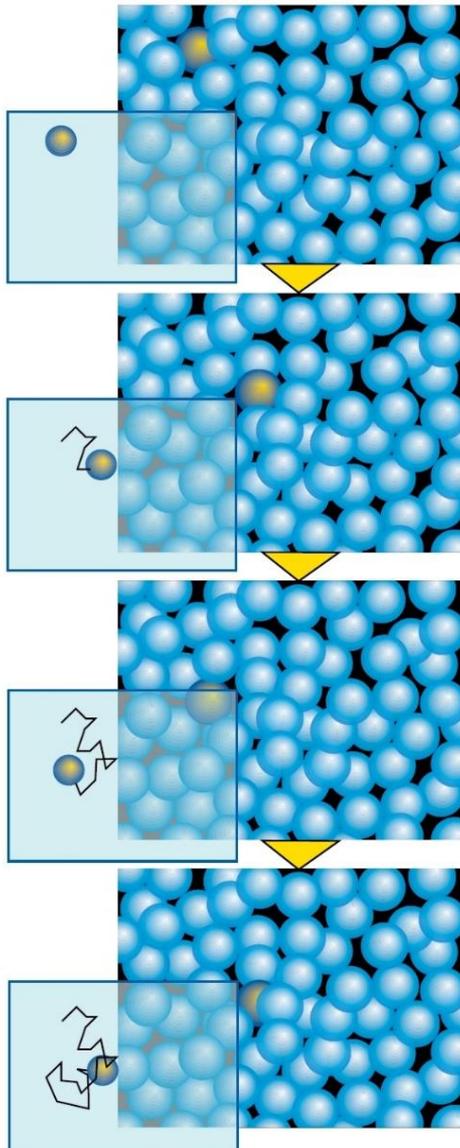
Nella molecola di acqua sono presenti 2 doppietti non condivisi sull'atomo di ossigeno che rendono la molecola d'acqua un accettore di 2 legami a idrogeno. In aggiunta, i 2 atomi di idrogeno legati all'ossigeno possono formare altri 2 legami a idrogeno, in cui la molecola d'acqua si comporta come donatore.

Nell'acqua la formazione dei legami a idrogeno avviene lungo le direzioni del tetraedro, seguendo le direzioni degli orbitali ibridi sp^3 .

Il legame a idrogeno è responsabile delle fondamentali proprietà dell'acqua:

- la minore densità del ghiaccio rispetto all'acqua liquida è dovuta alla formazione di legami a idrogeno, che aumentano lo spazio occupato dalla singola molecola;
- la minor densità del ghiaccio, a sua volta, ha permesso la sopravvivenza della vita sulla Terra anche durante i periodi di glaciazione;
- la differenza di densità fa sì che l'acqua fredda scenda mentre l'acqua calda risale, permettendo l'ossigenazione sia degli strati superficiali, che del fondo dei mari.

Lo stato liquido



A differenza di un gas, in un liquido si instaurano forze intermolecolari che hanno un'energia superiore all'energia cinetica che possiedono le molecole.

Il passaggio dallo stato gassoso allo stato liquido avviene abbassando la temperatura, cioè quando l'energia cinetica delle molecole viene del tutto compensata dalle forze intermolecolari.

In un liquido, le molecole sono tra loro in contatto, ma sono anche in continuo movimento, a differenza che in un solido, rendendo il liquido fluido.

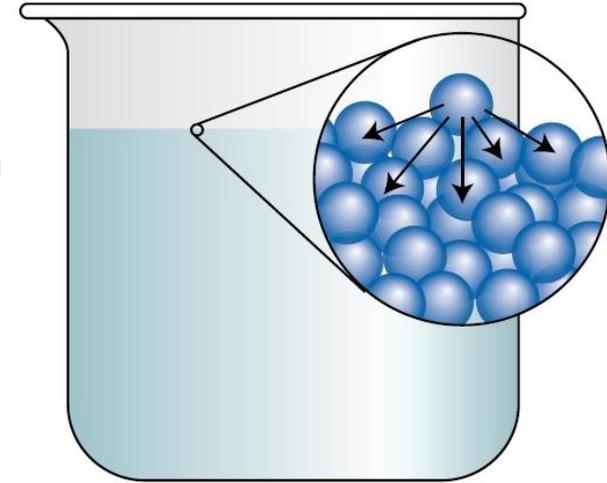
I liquidi sono:

- Poco comprimibili e per questo hanno volume proprio;
- Ordinati a corto raggio e possono diffondere l'uno nell'altro;
- Isotropi (= le loro proprietà sono uguali in tutte le direzioni).

Proprietà dei liquidi

Tensione superficiale: Le molecole all'interno sono tenute insieme da molte interazioni, mentre le molecole sulla superficie interagiscono solo da un lato con altre molecole della stessa sostanza. La forza attrattiva di cui risentono le molecole superficiali verso il centro del recipiente non è controbilanciata e viene chiamata tensione superficiale.

La tensione superficiale fa sì che le gocce di acqua abbiano una forma tonda (e una certa dimensione).

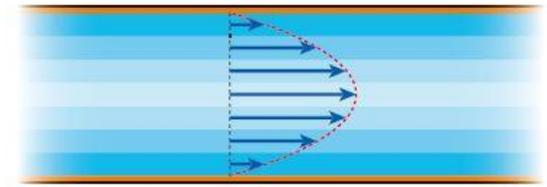


Formazione del menisco del liquido: Le stesse forze intervengono nella formazione del menisco. Se le molecole del liquido interagiscono con la superficie del contenitore con interazioni più forti di quelle tra loro, il menisco si incurva verso l'alto, per rendere massimo il contatto con il contenitore.

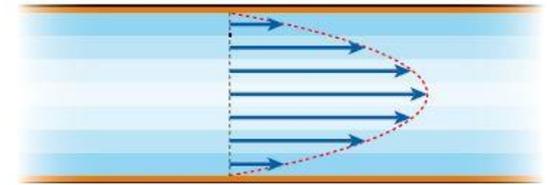


Viscosità: E' la resistenza che il liquido pone allo scorrimento e dipende da quanto sono transienti (facili da rompere e riformare) le interazioni intermolecolari che tengono assieme le molecole del liquido. Si misura in N s/m^2 . La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura.

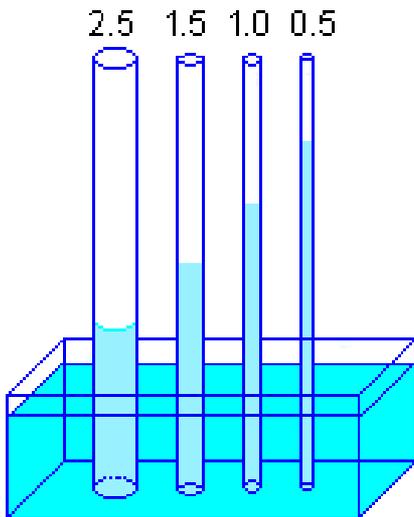
(Attenzione! Da non confondere con densità!)



fluido con viscosità maggiore



fluido con viscosità minore



Capillarità: è la capacità di un liquido di risalire attraverso un sottile tubo (capillare) grazie alle forze intermolecolari che tengono insieme le molecole del liquido. La capillarità è la ragione per cui alberi molto alti sono in grado di sopravvivere prendendo nutrienti dal suolo, senza bisogno di una pompa che faccia salire il liquido fino alla cima.

Tensione di vapore: Pressione esercitata dal vapore di un liquido sulla superficie del liquido stesso, quando questo viene chiuso in un contenitore e si trova all'equilibrio. Maggiore è la tensione di vapore, più il liquido è volatile.

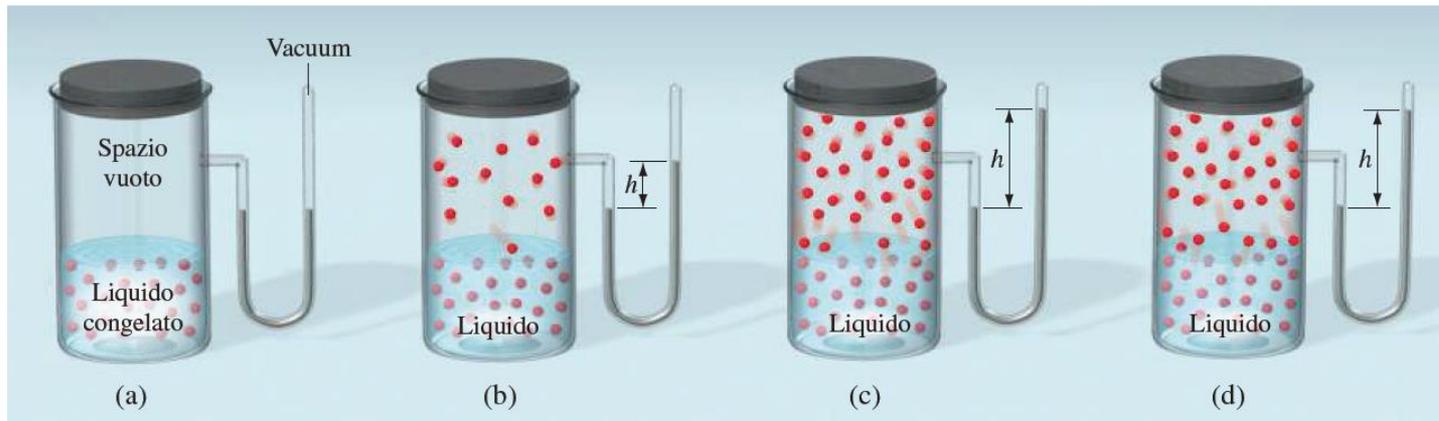
Tensione di vapore ed equilibrio liquido-vapore

Tensione di vapore: Pressione esercitata dal vapore di un liquido sulla superficie del liquido stesso, quando questo viene chiuso in un contenitore e si trova all'equilibrio. Maggiore è la tensione di vapore, più il liquido è volatile.

Poniamo del ghiaccio in un recipiente chiuso in cui è stato fatto preventivamente il vuoto. Manteniamo il sistema così ottenuto a **temperatura costante**.

Con un manometro misuriamo come la pressione all'interno del recipiente varia nel tempo: man mano che il ghiaccio si scioglie, la pressione aumenta dal valore nullo fino ad un valore determinato, e poi rimane costante. In tali condizioni, il sistema si trova in uno stato di **equilibrio termodinamico**.

La pressione osservata nel recipiente in condizioni di equilibrio è dovuta ad una parte dell'acqua liquida che è evaporata e viene detta **pressione di vapore**.



Tensione di vapore ed equilibrio liquido-vapore

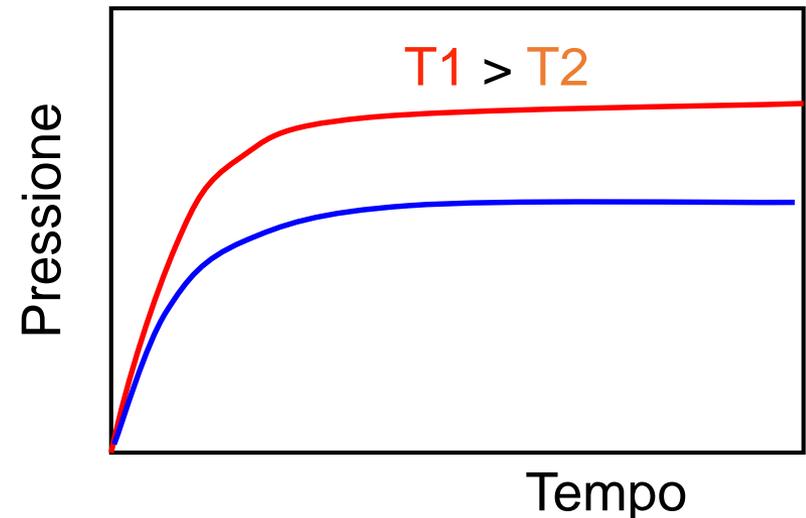
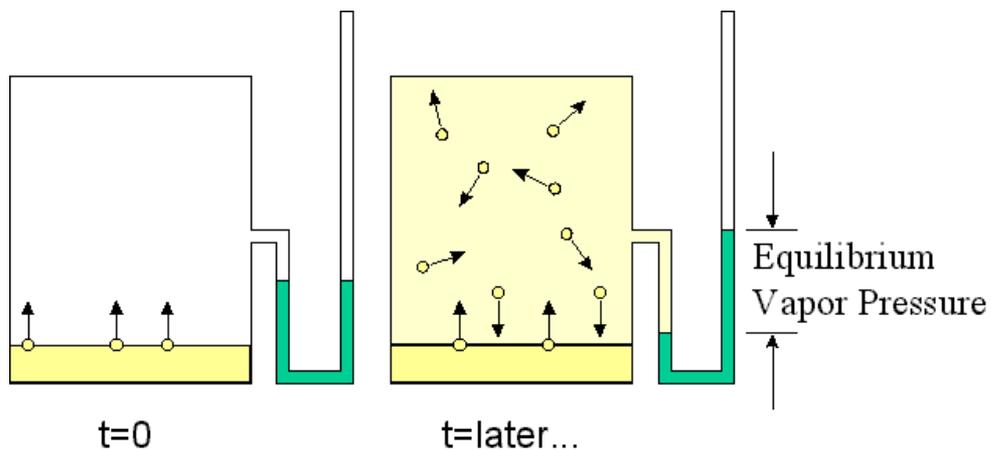
La pressione di vapore dipende dalla temperatura a cui viene mantenuto il recipiente: **maggiore è la temperatura, e maggiore è il valore finale della pressione di vapore.**

Per ogni valore di temperatura, esiste un corrispondente valore di pressione di vapore all'equilibrio.

E' interessante analizzare il raggiungimento dello stato di equilibrio di questo sistema a livello molecolare.

Appena il ghiaccio passa allo stato liquido (acqua) nel recipiente, tutte le molecole nella fase liquida possiedono una certa **energia cinetica** e si muovono caoticamente, pur restando "legate" le une alle altre dalle interazioni intermolecolari (la pressione al tempo 0 è 0).

E' importante realizzare che le molecole *non hanno tutte la stessa energia*: le energie molecolari sono distribuite statisticamente attorno ad un valore medio, determinato dalla temperatura a cui l'esperimento viene condotto.



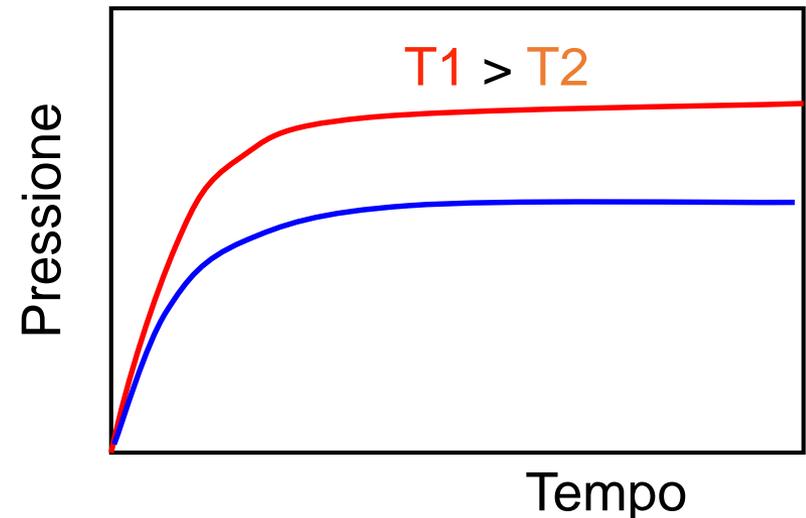
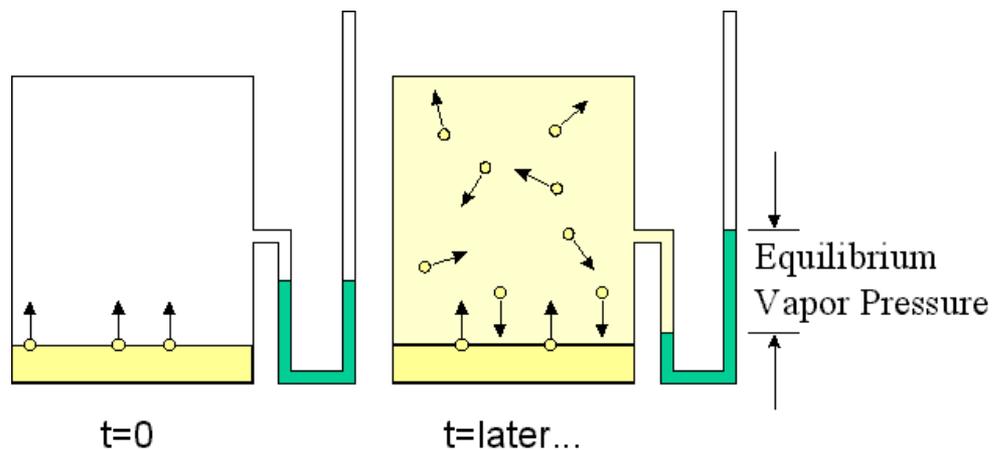
Tensione di vapore ed equilibrio liquido-vapore

Per questo motivo, alcune delle molecole alla superficie del liquido hanno energia sufficiente per sfuggire alle forze di attrazione intermolecolari e passare così nella fase vapore. (Processo di **evaporazione**).

Il numero di molecole che evaporano per unità di tempo rappresenta la velocità di evaporazione: tale velocità dipende dalla temperatura ed è costante a temperatura costante.

Se il processo di evaporazione fosse l'unico ad avvenire, tutta l'acqua liquida posta nel recipiente evaporerebbe

Tuttavia, le molecole passate in fase vapore possono essere catturate nuovamente dal campo di potenziale delle molecole in fase liquida (processo di **condensazione**). La probabilità che ciò avvenga è proporzionale alla concentrazione di molecole nella fase gassosa. Quindi, man mano che l'acqua evapora, la pressione della fase gassosa aumenta e così pure la velocità di condensazione.



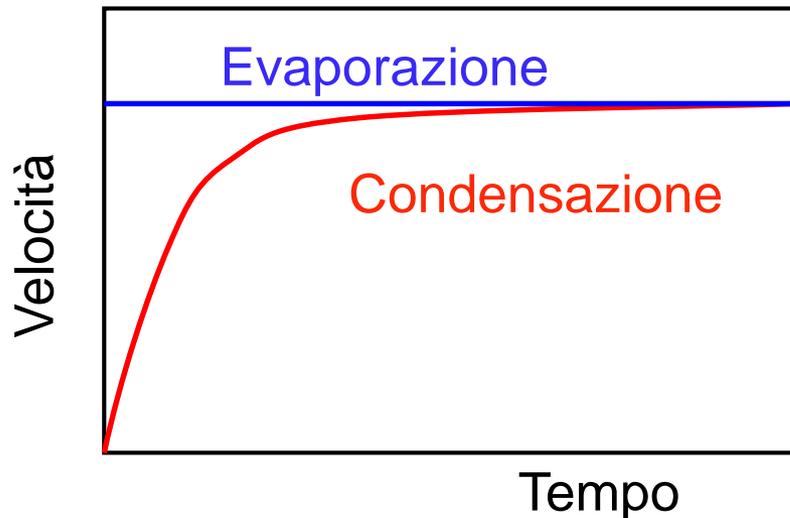
Tensione di vapore ed equilibrio liquido-vapore

Si raggiunge **necessariamente** la situazione in cui la **velocità di condensazione** eguaglia quella di evaporazione.

In tale situazione, nell'unità di tempo, il numero di molecole che evaporano è uguale a quello delle molecole che condensano: ne segue che il numero di molecole in fase gassosa rimane costante nel tempo e quindi la pressione non varia ulteriormente.

Questo è lo stato di equilibrio che si osserva macroscopicamente.

La descrizione molecolare dell'equilibrio liquido-vapore illustra un concetto fondamentale della chimica: **l'equilibrio dinamico**.



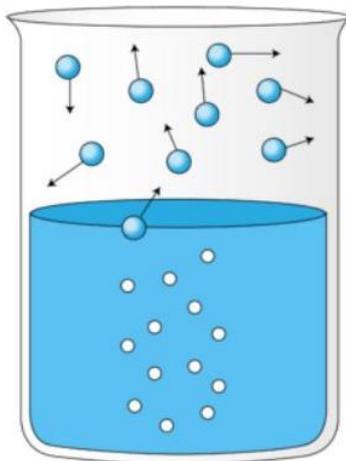
Quando un sistema chimico raggiunge l'equilibrio, le trasformazioni non si sono fermate, ma continuano alla stessa velocità in direzioni opposte: nel caso dell'equilibrio liquido-vapore, si osserva che la pressione nel recipiente non varia più col tempo, ma ciò non significa che il passaggio delle molecole dalla fase liquida a quella gassosa e viceversa si è arrestato; invece, evaporazione e condensazione continuano ad avvenire incessantemente, ma alla **medesima velocità**

Evaporazione, condensazione ed ebollizione

L'**evaporazione** è un **processo endotermico** (= con assorbimento di calore) di superficie, in cui le molecole alla superficie del liquido passano allo stato di gas dopo aver rotto le interazioni intermolecolari che le tengono assieme alle molecole vicine.

L'evaporazione avviene a qualsiasi temperatura, perchè a qualsiasi temperatura è presente una frazione di molecole che ha sufficiente energia cinetica per rompere i legami intermolecolari.

La **condensazione** è il passaggio di stato opposto, in cui le molecole del gas passano allo stato liquido formando interazioni con altre molecole. E' sempre esotermica.



EBOLLIZIONE

Quando la temperatura raggiunge la **temperatura di ebollizione**, la gran parte delle molecole possiede energia sufficiente per sfuggire allo stato liquido e passare allo stato di vapore. A questo punto si ha il fenomeno di **ebollizione** del liquido.

L'ebollizione coinvolge tutto il liquido (si formano bolle di vapore in tutto il liquido). Alla temperatura di **ebollizione la tensione di vapore del liquido è pari alla pressione esterna sul liquido**.

Più il liquido è volatile, minore è la temperatura di ebollizione.