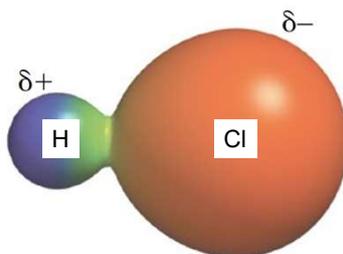


Polarità delle molecole

Abbiamo visto come un legame covalente può essere polare, qualora si forma tra due atomi con diversa elettronegatività.

momento dipolare μ : $\mu = \delta \cdot l$



Questo vale per molecole biatomiche eteronucleari.

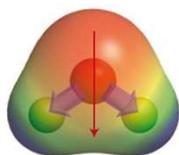
Cosa succede per molecole più complesse?

1

Polarità delle molecole

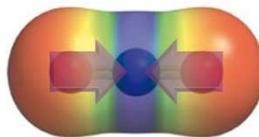
Una **molecola polare** è una molecola caratterizzata da un **momento di dipolo risultante non nullo**.

Per valutare la presenza di un momento di dipolo risultante non nullo bisogna sommare vettorialmente tutti i momenti di dipolo dei singoli legami covalenti polari e verificare che il momento risultante sia non nullo. La polarità di una molecola è fortemente dipendente dalla sua forma, la quale deve essere predetta attraverso la teoria VSEPR.



27 Acqua, H_2O

Molecola **POLARE**

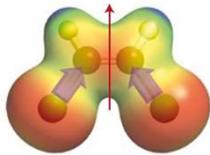
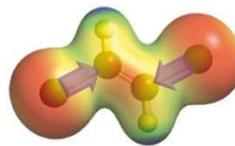
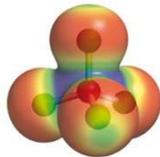
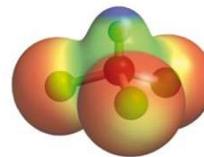


26 Diossido di carbonio, CO_2

Molecola **NON POLARE**
ma con legami covalenti polari

2

Polarità delle molecole

28 *cis*-Dicloroetene, $C_2H_2Cl_2$ Molecola **POLARE**29 *trans*-Dicloroetene, $C_2H_2Cl_2$ Molecola **NON POLARE**
ma con legami covalenti polari30 Tetraclorometano, CCl_4 Molecola **NON POLARE**
ma con legami covalenti polari31 Triclorometano, $CHCl_3$ Molecola **POLARE**

3

Polarità delle molecole

Tabella 2E.1

Momenti di dipolo di alcune molecole

| Molecola | Momento di dipolo/D | Molecola | Momento di dipolo/ D |
|----------|---------------------|----------------------------|----------------------|
| HF | 1,91 | PH_3 | 0,58 |
| HCl | 1,08 | AsH_3 | 0,20 |
| HBr | 0,80 | SbH_3 | 0,12 |
| HI | 0,42 | O_3 | 0,53 |
| CO | 0,12 | CO_2 | 0 |
| ClF | 0,88 | BF_3 | 0 |
| $NaCl^*$ | 9,00 | CH_4 | 0 |
| $CSCl^*$ | 10,42 | <i>cis</i> - $CHCl=CHCl$ | 1,90 |
| H_2O | 1,85 | <i>trans</i> - $CHCl=CHCl$ | 0 |
| NH_3 | 1,47 | | |

*Per coppie di ioni in fase gassosa, non per il solido ionico.

La polarità delle molecole ha un forte effetto sulle loro proprietà fisiche:

| Molecola | mp (°C) | bp (°C) |
|----------------------------|---------|---------|
| <i>cis</i> - $CHCl=CHCl$ | - 81 °C | 60.3 °C |
| <i>trans</i> - $CHCl=CHCl$ | - 81 °C | 47.5 °C |

4

Polarità delle molecole

Prevedere la polarità o meno delle seguenti molecole:



5

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.

Tutte le forze **intermolecolari sono di natura elettrostatica** (ione-dipolo, dipolo-dipolo, legame ad idrogeno, ione-dipolo indotto....)

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.

6

Forze intermolecolari

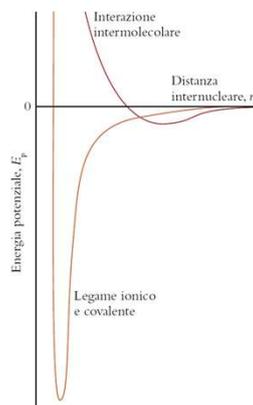


Figura 3F.1 La dipendenza dalla distanza dell'energia potenziale dell'interazione tra atomi o ioni che dà origine a un legame (linea arancione inferiore) e dell'interazione che non dà origine a un legame (linea rossa superiore). Si noti la profonda buca di energia potenziale indice della formazione del legame. L'avvallamento nella linea superiore indica che, anche quando gli atomi e le molecole non formano un legame, le forze attrattive comportano una diminuzione dell'energia delle particelle.

7

Forze intermolecolari

Tabella 3F.1

Interazioni tra ioni e tra molecole*

| Tipo di interazione | Dipendenza di E_p | Energia tipica ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | Specie interagenti |
|-----------------------------------|-------------------------|--|---|
| Ione-ione | $- z ^2/r$ | 250 | Solo ioni |
| Ione-dipolo | $- z \mu/r^2$ | 15 | Ioni e molecole polari |
| Dipolo-dipolo | $-\mu_1\mu_2/r^3$ | 2 | Molecole polari ferme |
| | $-\mu_1\mu_2/r^6$ | 0,3 | Molecole polari rotanti |
| Dipolo-dipolo indotto | $-\mu_1^2\alpha_2/r^6$ | 2 | Almeno una molecola deve essere polare |
| London (dispersione) [†] | $-\alpha_1\alpha_2/r^6$ | 2 | Tutti i tipi di molecole e ioni |
| Legame a idrogeno [‡] | | 20 | Molecole contenenti un legame N—H, O—H, F—H |

* La forza totale sperimentata da una specie è la somma delle forze alle quali essa può trovarsi soggetta. Nell'espressione, r è la distanza tra i centri delle particelle interagenti, z è il numero di cariche di uno ione, μ è il momento di dipolo elettrico, e α è la polarizzabilità.

[†] Nota anche come interazione dipolo indotto-dipolo indotto. Le interazioni che sono proporzionali a $1/r^6$ sono note nel loro insieme come interazioni di van der Waals.

[‡] Il legame a idrogeno dovrebbe essere considerato un'interazione da contatto.

8

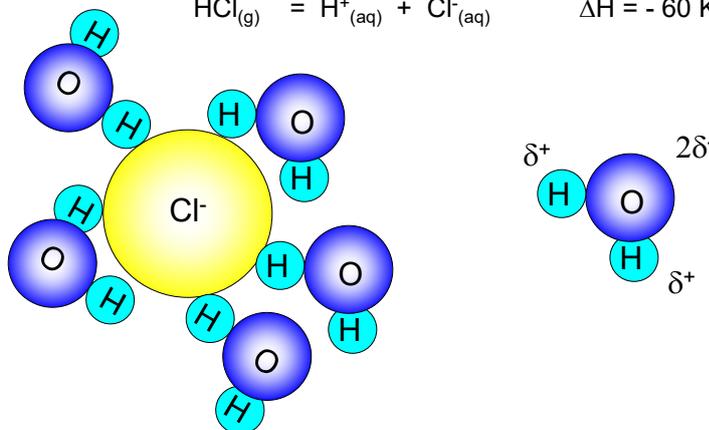
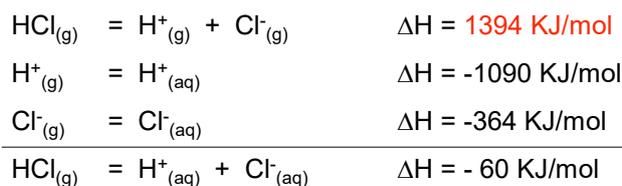
Forze ione-dipolo

Sono generalmente **le forze intermolecolari più intense**. Uno **ione** positivo (negativo) interagisce **con una molecola polare** venendo attratto dal polo negativo (positivo) del dipolo. 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. Uno ione positivo verrà circondato da un certo numero di molecole di acqua orientate con l'atomo di ossigeno (sul quale è localizzata una frazione di carica negativa) verso lo ione; analogamente, uno ione negativo verrà circondato da molecole di acqua orientate con gli atomi di idrogeno (su cui è localizzata una frazione di carica positiva) verso lo ione.

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 completa. Ciò è spiegato dal grande guadagno energetico che si ha quando gli ioni H^+ e Cl^- vengono idratati.

9

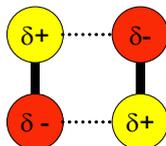
Forze ione-dipolo



10

Forze dipolo-dipolo

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: ciò significa che bisogna fornire energia per distruggere tale tipo di interazione. Questo è (in parte) il motivo per cui bisogna riscaldare (cioè fornire energia ad) un solido polare per farlo fondere o un liquido polare per provocarne l'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.

11

Forze dipolo-dipolo

Sulla base di ciò, c'è da aspettarsi un aumento della temperatura di fusione o di ebollizione di un composto polare all'aumentare del momento di dipolo risultante delle sue molecole.

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.

12

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**.

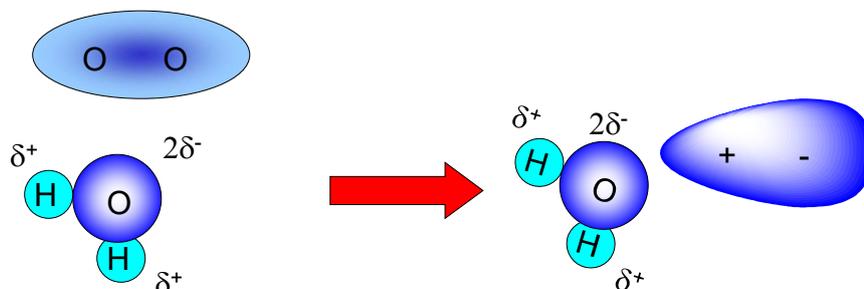
La tendenza di un atomo, ione o molecola a manifestare una polarità per induzione si chiama **polarizzabilità**.

13

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.



14

Forze dipolo indotto – dipolo indotto

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. Grazie al loro contributo, ad esempio, lo **iodio** è un solido a temperatura ambiente.

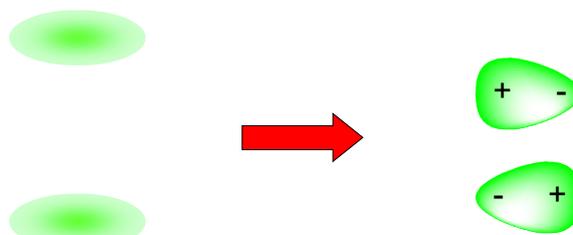
Anche le forze di dispersione dipendono dalla polarizzabilità di una specie chimica e quindi **aumentano con le dimensioni atomiche** o molecolari. Questo spiega come mai lo iodio è un solido, il bromo è un liquido e il cloro è un gas a temperatura ambiente.

Da sottolineare: in un certo composto o miscela di più composti possono essere contemporaneamente presenti tipi diversi delle interazioni intermolecolari elencate.

15

Forze dipolo indotto – dipolo indotto

| | | | |
|---------------|---------|--------------------------------------|----------------------|
| Cl_2 | gas | ↓ Dimensioni e polarizzabilità | ↓ Forze di London |
| Br_2 | liquido | | |
| I_2 | solido | | |



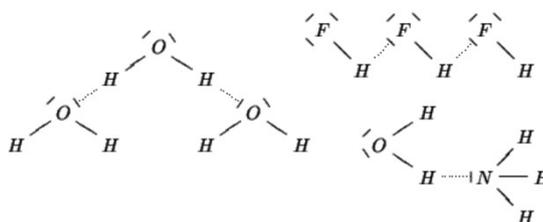
16

Legame idrogeno

È un tipo di interazione **dipolo-dipolo particolarmente intensa** e si verifica quando un atomo di idrogeno, legato ad un atomo molto più elettronegativo, interagisce con una coppia solitaria di un altro atomo di questo tipo.

Si può avere formazione di legami idrogeno quando un atomo di idrogeno è legato a un atomo di N, O o F. Infatti, questi tre elementi hanno un'elettronegatività sufficientemente elevata e dispongono spesso di coppie solitarie nelle molecole in cui si trovano.

Il legame idrogeno gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà fisiche dell'acqua.



17

Legame idrogeno

Ad esempio, a causa del legame idrogeno, il punto di ebollizione dell'acqua (100°C) è molto più alto di quello dei composti analoghi degli altri elementi del gruppo dell'ossigeno (H_2S , H_2Se , H_2Te), in cui la differenza di elettronegatività fra il non metallo e l'idrogeno non è così elevata. Un analogo andamento si riscontra per la serie di composti XH_3 e $\text{X} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ e HX con $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

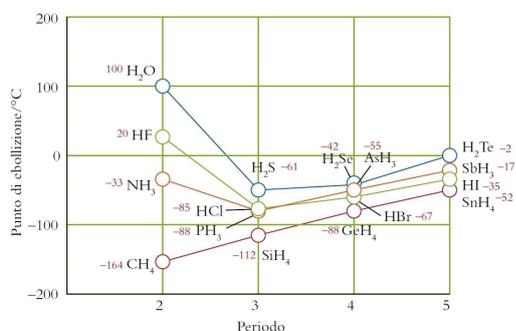
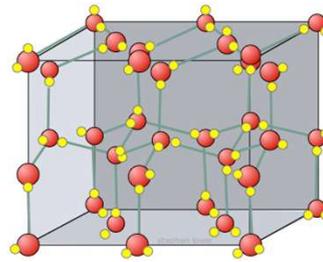
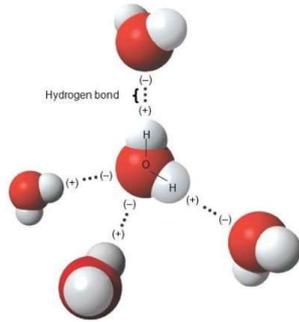


Figura 3F.10 Il punto di ebollizione della maggior parte degli idruri molecolari degli elementi del blocco *p* manifesta un aumento regolare con la massa molare nell'ambito di ciascun gruppo. Tuttavia tre composti (ammoniaca, acqua e fluoruro di idrogeno) si collocano sorprendentemente al di fuori di questo andamento.

18

Legame idrogeno

**My name is Bond,
Hydrogen Bond**
Spies in Disguise
(Spie sotto copertura – 2019)

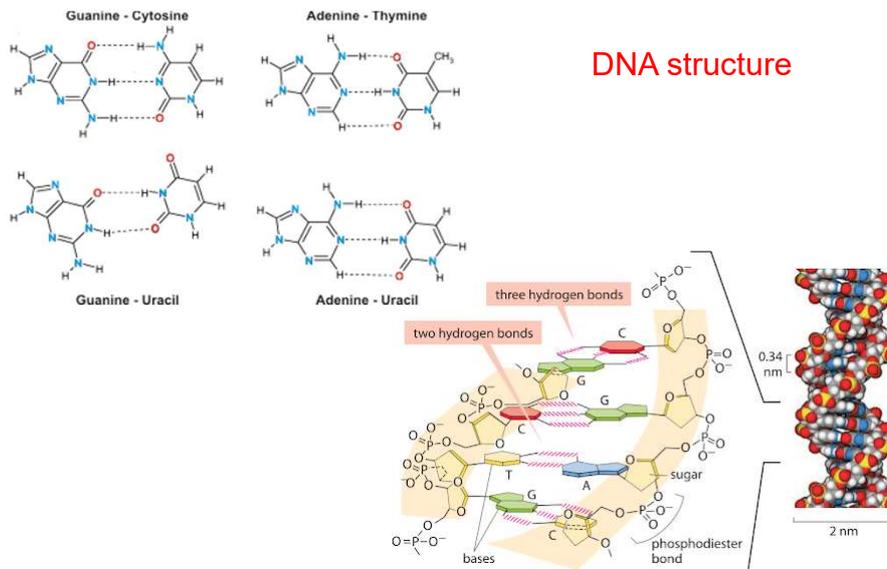


Crystal structure of ice

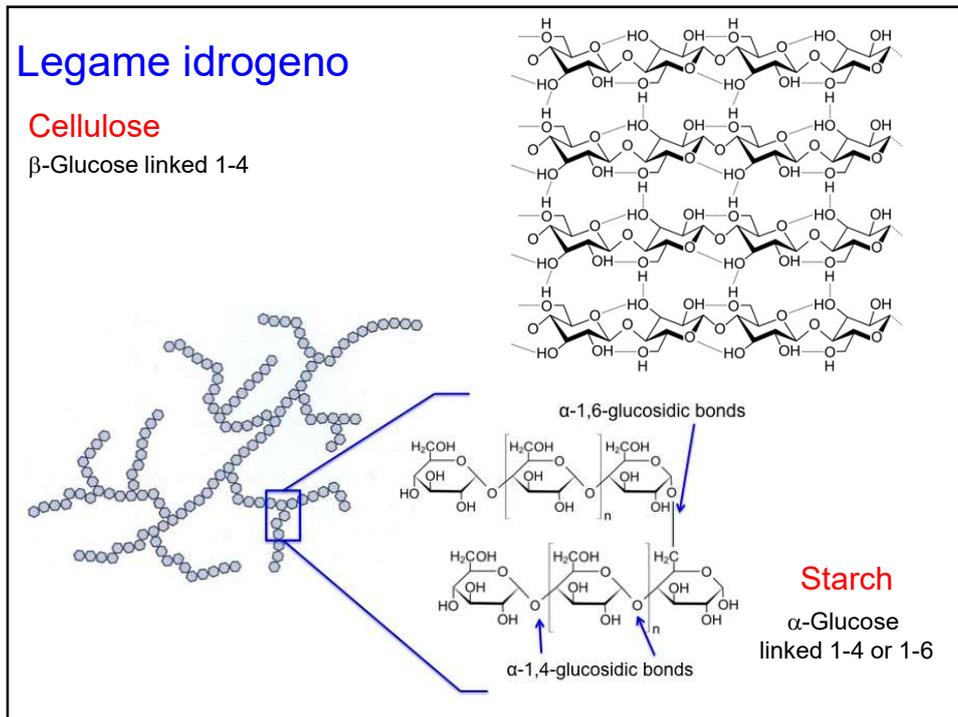
19

Legame idrogeno

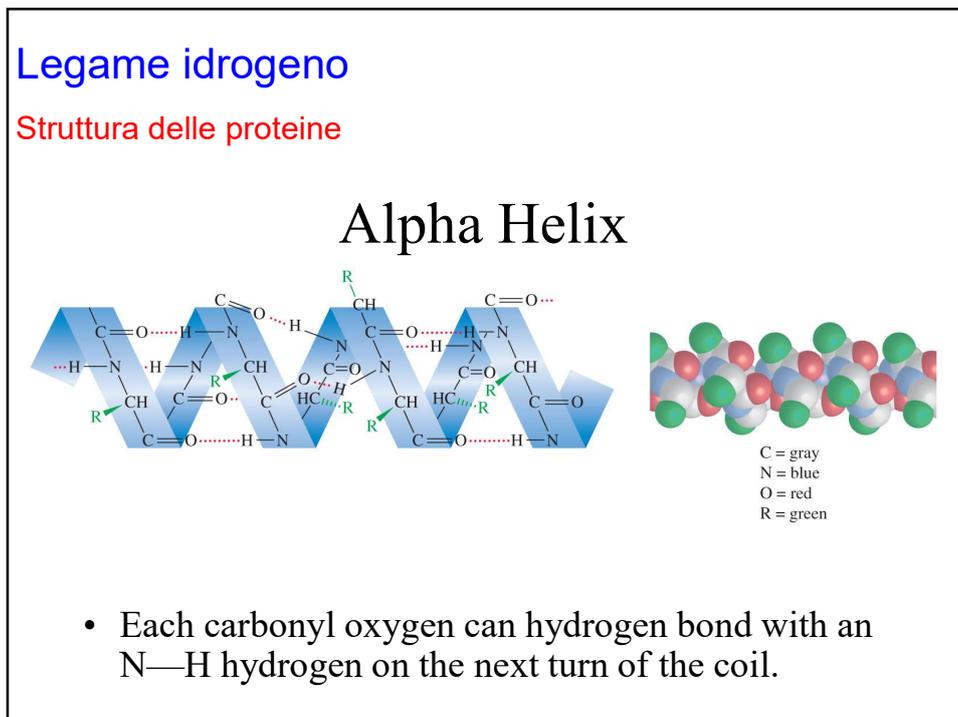
DNA structure



20



21



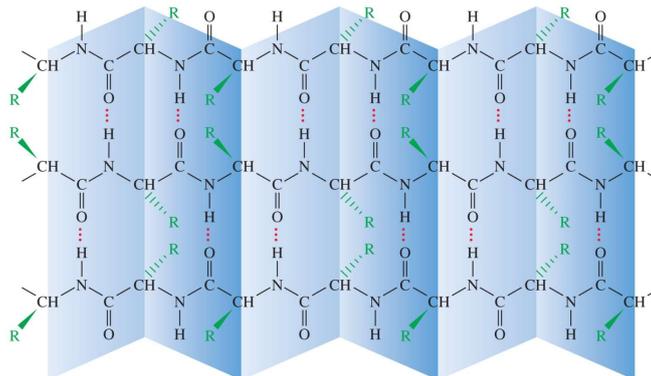
22

Legame idrogeno

Struttura delle proteine

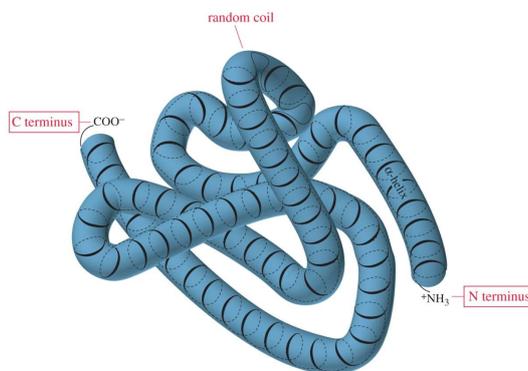
Pleated Sheet Arrangement

Each carbonyl oxygen hydrogen bonds with an N—H hydrogen on an adjacent peptide chain.



23

Tertiary Structure of Globular Proteins



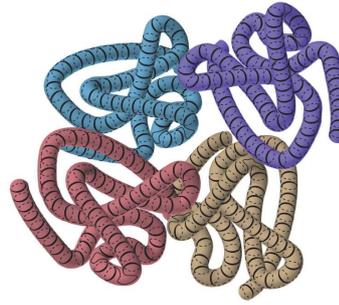
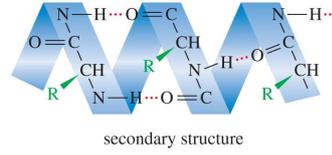
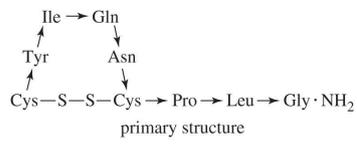
- The tertiary structure of a typical globular protein includes segments of α -helix with segments of random coil at the points where the helix is folded.

Chapter 24

24

24

Summary of Structures



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Chapter 24

25