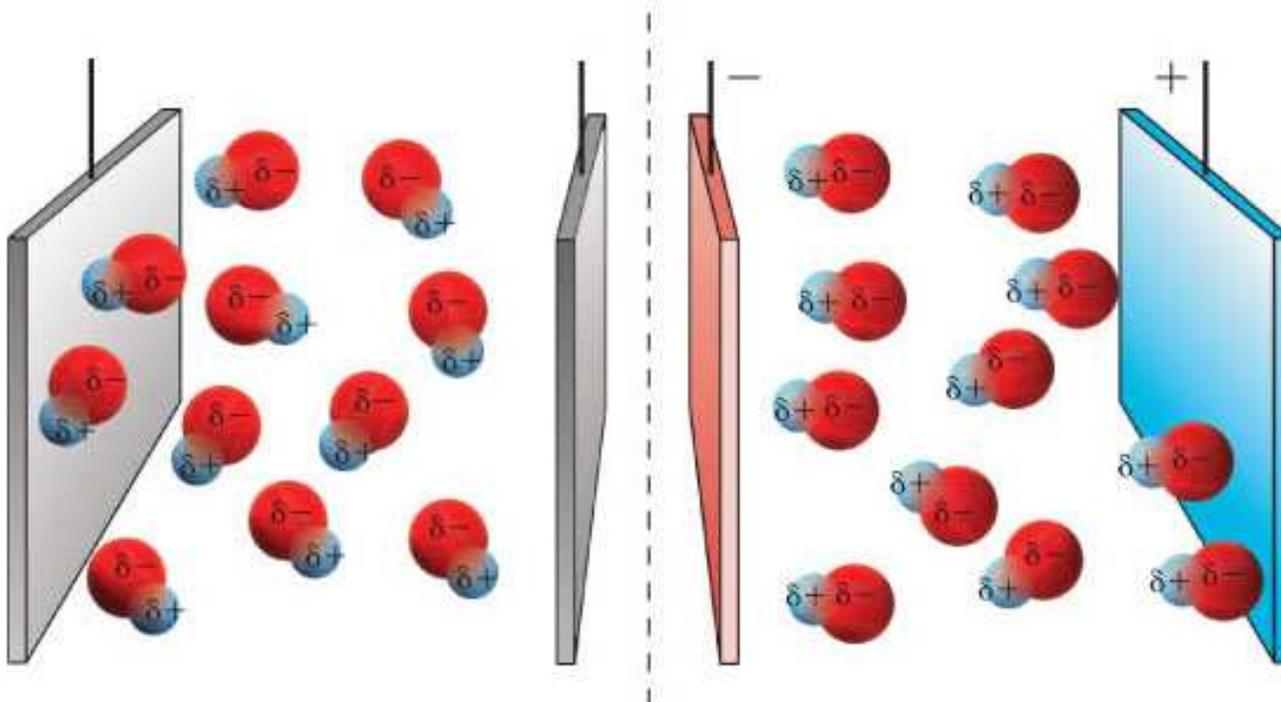


La polarità

- ✓ I legami covalenti eteronucleari "*spostano*" la carica del legame sull'atomo più **elettronegativo**
- ✓ L'elettronegatività è il parametro di riferimento utilizzato per valutare il trasferimento di carica elettronica
- ✓ Le molecole, a seconda della loro *geometria* e *composizione*, assumono una determinata **polarità** (momento di dipolo)

Polarità di una molecola



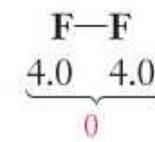
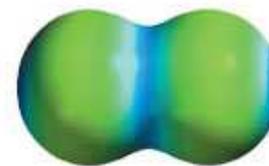
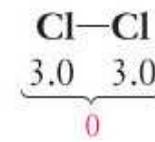
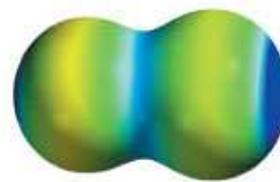
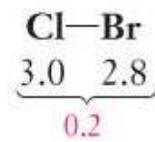
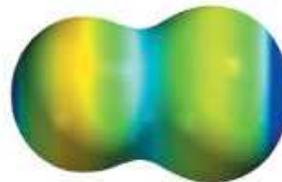
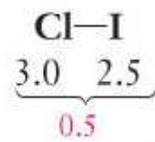
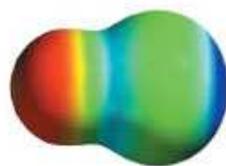
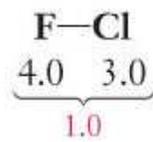
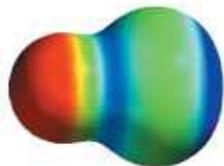
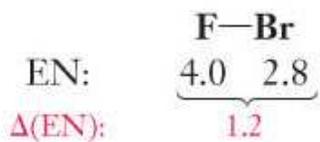
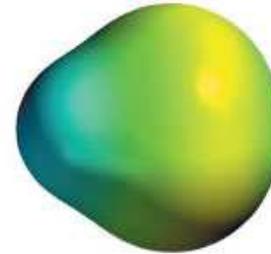
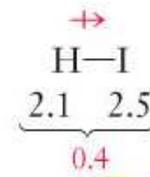
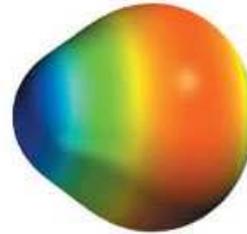
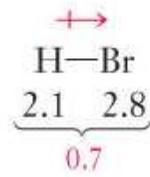
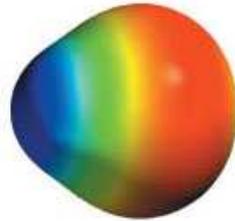
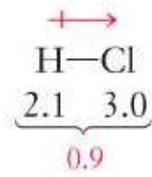
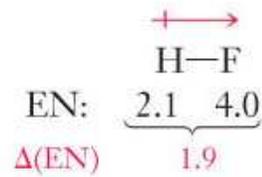
In assenza di campo elettrico

In presenza di campo elettrico

Differenze elettronegatività

Più polare

Meno polare



La polarità

Le coppie elettroniche condivise tra atomi differenti non lo sono necessariamente in egual misura. In un *legame apolare* gli elettroni sono ugualmente condivisi tra gli atomi, mentre in un *legame (covalente) polare* uno dei due atomi li attrae più fortemente, al limite di dare un legame ionico \Rightarrow **elettronegatività (χ)**.

La coppia elettronica condivisa risiederà di preferenza sull'atomo più elettronegativo.

La polarità

L'entità del dipolo elettrico si riporta come *momento di dipolo* μ , espresso in debye, ed una freccia con punta verso la carica negativa.

Se la somma vettoriale dei momenti dipolari dei vari legami componenti la molecola non è nulla, la molecola sarà polare.

- *Molecole biatomiche sono polari se lo è il legame (praticamente sempre nel caso di molecole eteronucleari);*

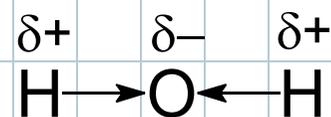
Molecole poliatomiche sono polari se lo sono i legami e se questi sono disposti nello spazio in maniera da non potersi elidere.

La polarità

La differenza di elettronegatività tra due atomi misura la polarità del legame: maggiore è la differenza, maggiore è la polarità.

H elettronegatività = 2.2

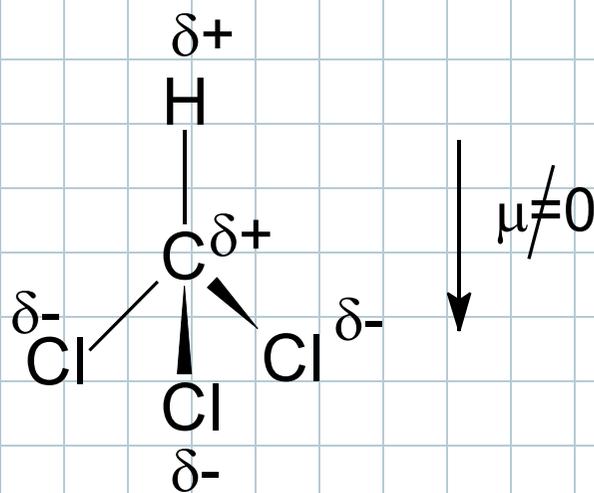
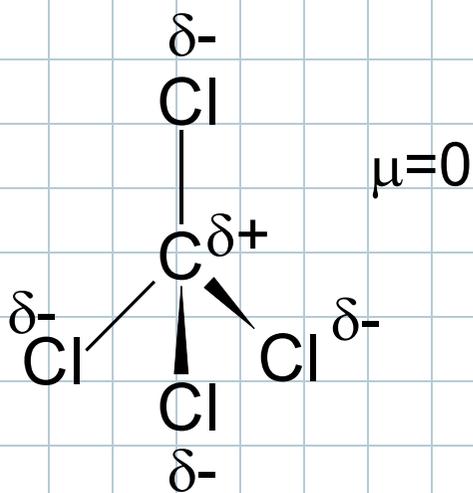
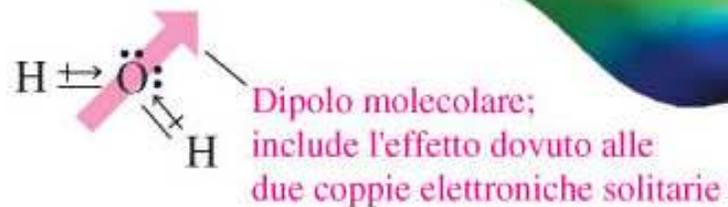
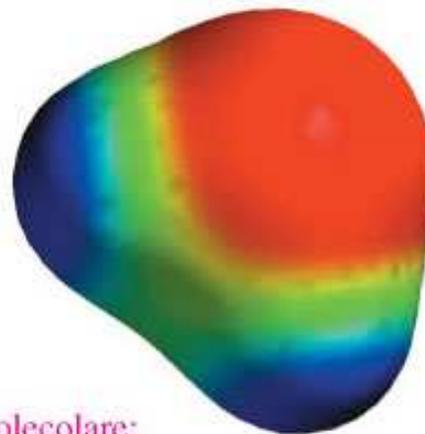
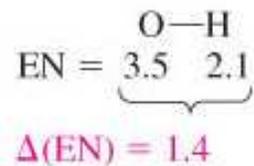
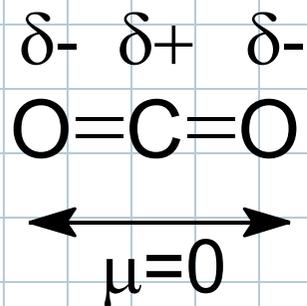
O elettronegatività = 3.5



Δ elettronegatività = 1.3

Il legame sarà polare, con una parziale carica (δ) positiva sull'H ed una parziale carica negativa sul O. La freccia punta verso l'atomo più elettronegativo.

La polarità



Interazioni intermolecolari

Gli stati *aggregati* (stato solido, liquido) richiedono la presenza di forze **intermolecolari** tra le molecole che compongono la sostanza.

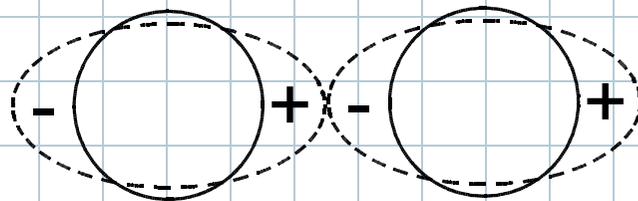
Tali forze possono originarsi da:

- momento di dipolo della molecola
- effetti di induzione di un dipolo elettrico da parte di una molecola polare
- temporanee interazioni dipolari tra molecole

Interazioni intermolecolari

Le molecole sono tenute insieme da **forze intermolecolari** o **forze di dispersione di London**.

Può succedere che ad un certo istante gli elettroni si accumulino ad una estremità della molecola, che avrà pertanto una *carica parziale negativa effimera*, lasciando scoperta un'altra zona della molecola, che avrà pertanto una *carica parziale positiva effimera*. Le cariche parziali istantanee delle varie molecole si attrarranno reciprocamente facendo aderire le molecole stesse. **Le forze di London agiscono tra tutti i tipi di molecole.**



Interazioni intermolecolari

All'aumentare delle forze di London:

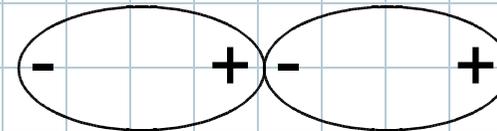
le molecole sono più vicine \Rightarrow aumenta la densità \Rightarrow le molecole si muovono liberamente in fase gassosa (basse interazioni), diminuendo la temperatura o aumentando la pressione (si favorisce la debole interazione intermolecolare) gas \Rightarrow liquido \Rightarrow solido

L'efficacia delle forze di London **aumenta all'aumentare della massa molecolare**: nuvole elettroniche più voluminose si deformano più facilmente (più *polarizzabili*), avendo un moto più "libero". Applicazione: polimeri fluorurati come antiaderenti (fluoro molto elettronegativo, molto poco polarizzabile....).

Interazioni con molecole polari

Alle forze di London si **sommano** (se *presenti*) le interazioni tra cariche parziali permanenti (***dipoli elettrici***).

Si hanno interazioni ***dipolo – dipolo***.



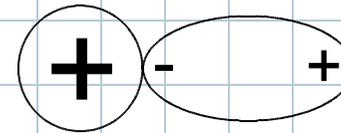
Molecole con un momento di dipolo elettrico possono provocare, in molecole non polari ma **polarizzabili**, l'induzione di un dipolo temporaneo.

Si hanno interazioni ***dipolo – dipolo indotto***.

Interazioni con ioni

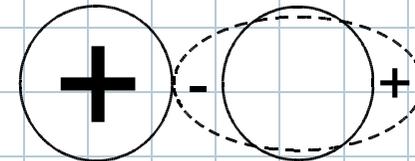
Specie ioniche possono interagire con molecole polari:

Si hanno interazioni *ione – dipolo*.

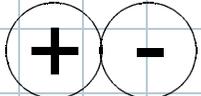
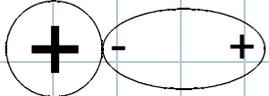
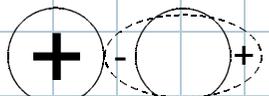
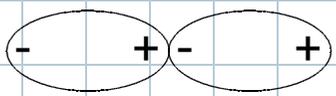


Specie ioniche possono provocare, in molecole non polari ma **polarizzabili**, l'induzione di un dipolo temporaneo.

Si hanno interazioni *ione – dipolo indotto*.



Interazioni intermolecolari

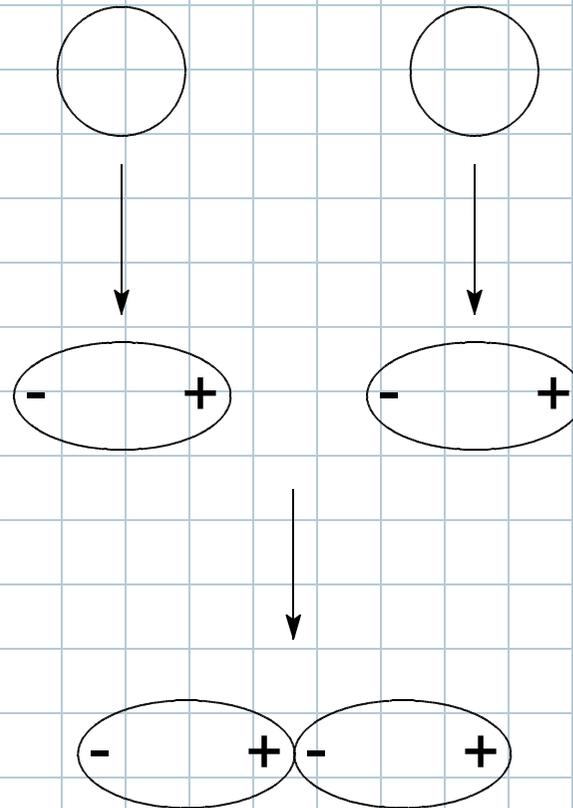
tipo di interazione		E vs. d	fattori responsabili
ione-ione		$1/d$	carica dello ione
ione-dipolo		$1/d^2$	carica dello ione e momento di dipolo
ione-dipolo indotto		$1/d^4$	carica dello ione e polarizzabilità
dipolo-dipolo		$1/d^6$	momento di dipolo
London		$1/d^6$	polarizzabilità

Interazioni intermolecolari

Due atomi o molecole non polari (la forma della densità elettronica è nel tempo mediamente sferica)

si generano dipoli indotti (spontanei o causati dalla vicinanza di altri ioni / molecole)

attrazione



Interazioni intermolecolari



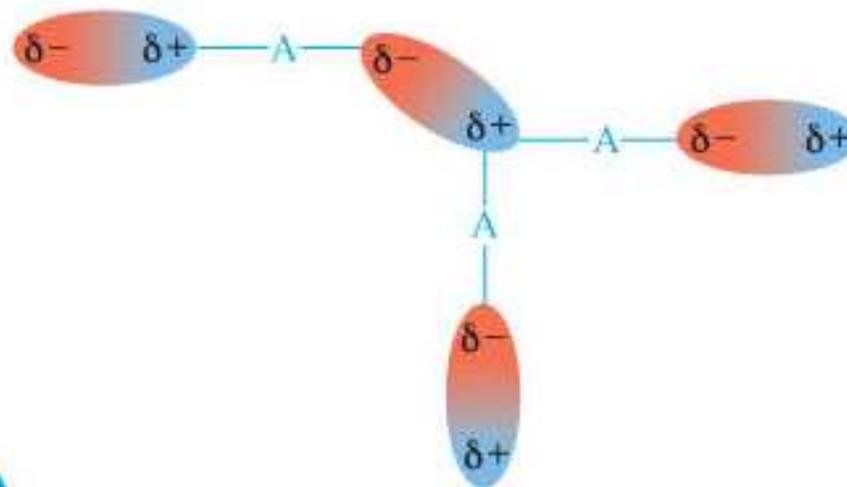
(a)



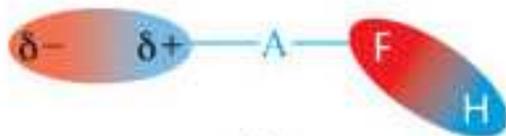
(b)



(c)



(e)



(d)

Temperatura di ebollizione

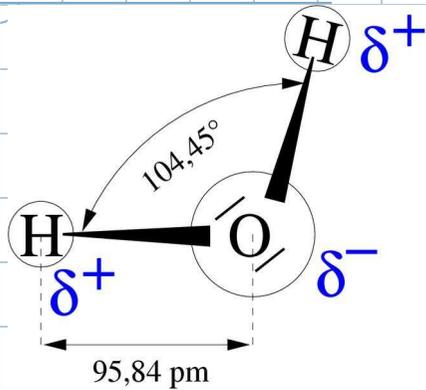
H ₂ -253				He -269
	N ₂ -196	O ₂ -183	F ₂ -188	Ne -246
			Cl ₂ -34	Ar -186
			Br ₂ +59	Kr -153
			I ₂ +184	Xe -108

Il legame idrogeno

Si forma quando un atomo di idrogeno si trova tra legato ad un atomo molto elettronegativo X (X= N, O, F) l'interazione tra le altre molecole e il legame H-X risulta sostanzialmente maggiore delle normali interazioni dipolo-dipolo.

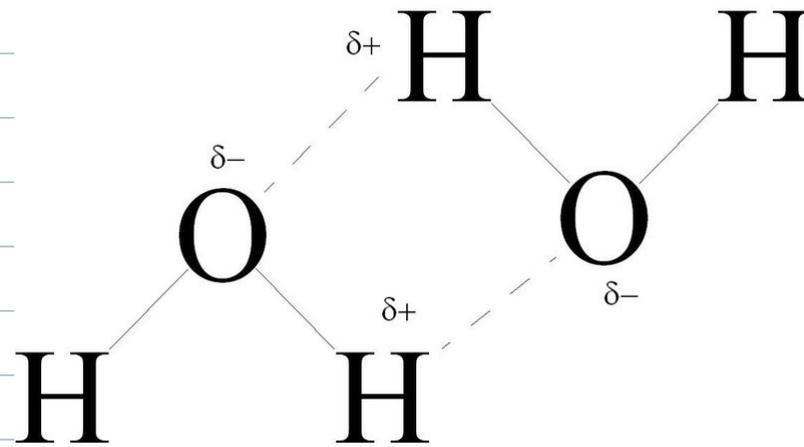
I dipoli di legame possono interagire con la coppia elettronica non condivisa dell'atomo di azoto, ossigeno o fluoro di una molecola vicina.

Il legame idrogeno



Il momento di dipolo *permanente* nella molecola di H₂O, generato dalla grande differenza di elettronegatività tra gli elementi O ed H, permette l'esplicazione di significative forze intermolecolari *dipolo-dipolo* (ca. 15 Kcal/mol).

La forza di queste interazioni permette alla piccola molecola (18 u.m.a.) di esistere termodinamicamente *stabile* in forma *liquida* alle ordinarie condizioni standard di temperatura e pressione.



La tensione superficiale

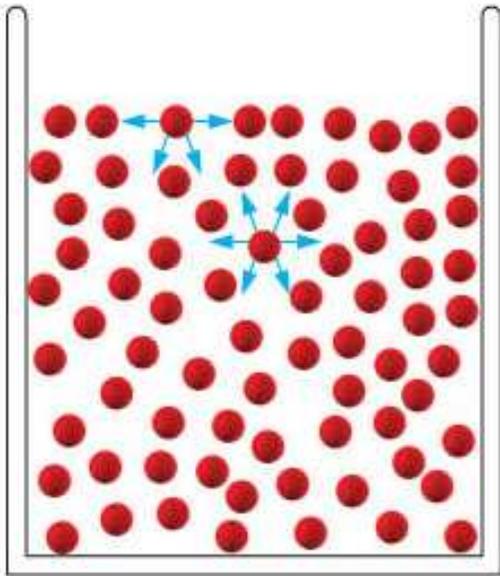


Figura 13-8 Rappresentazione, a livello molecolare, delle forze attrattive cui sono soggette le molecole che si trovano sulla superficie di un liquido o al suo interno.

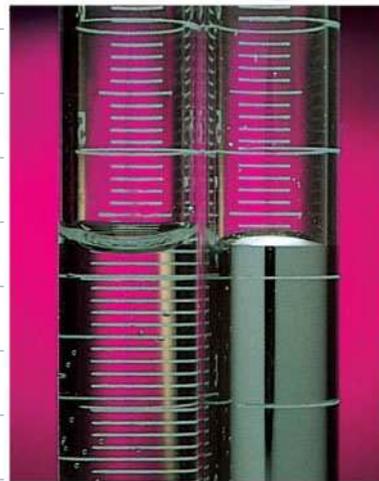


Figura 13-9 Il menisco che si osserva in un tubo di vetro dove è contenuta acqua (a sinistra) e mercurio (a destra).



David Parker/Science PhotoLibrary/
Photo Researchers

La tensione superficiale dell'acqua sostiene questo insetto pattinatore. Anche la repulsione che si esercita tra la superficie non polare delle sue zampe e l'acqua lo aiuta a non affondare.

I sistemi intermolecolari

L'insieme di più atomi e strutture molecolari dà origine a quelli che sono definiti:

gli stati aggregati nella materia

Gli stati della materia sono quattro: due stati *condensati*, il **solido** ed il **liquido**, lo **stato gassoso** ed il **plasma**.

Il termine **vapore** è utilizzato ad indicare i gas che si formano per evaporazione di un **liquido** (o **solido**) e che vi permangono a **contatto**.

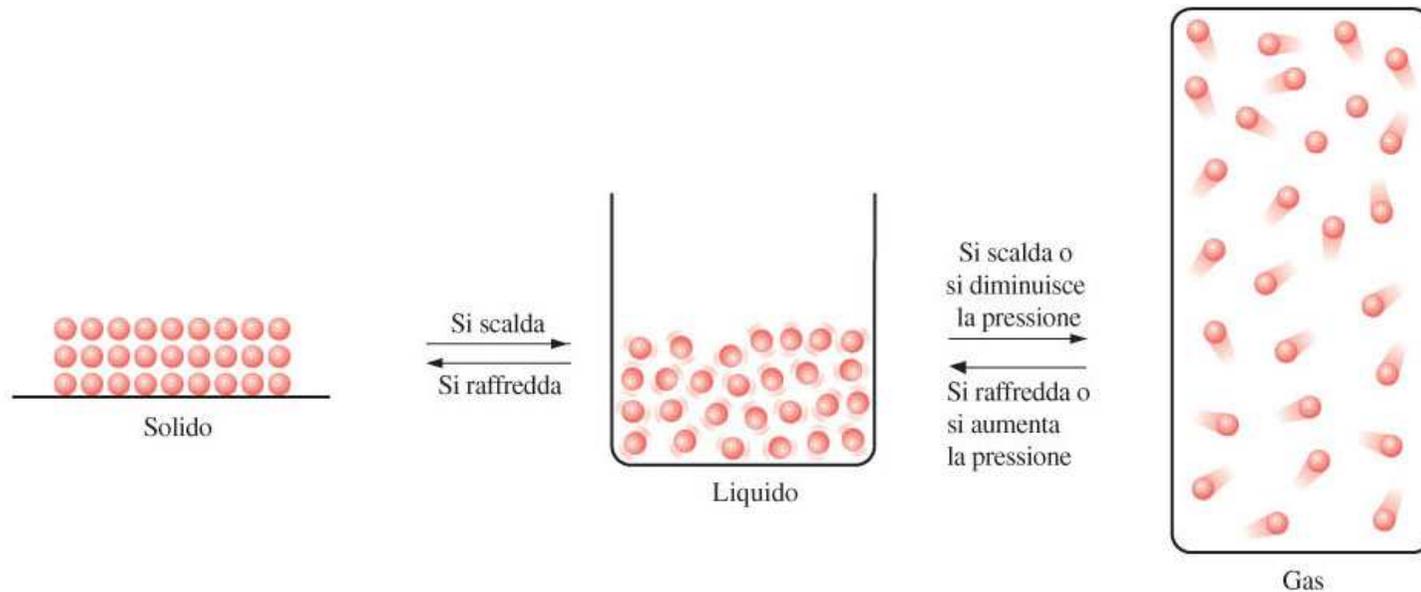
Struttura molecolare e caratteristiche chimiche e fisiche

La **struttura** di una molecola è **responsabile** del suo **comportamento chimico e fisico**

- ✓ **Solubilità**
- ✓ **Stabilità chimica e reattività**
- ✓ **Caratteristiche fisiche (ad es., *solidificazione, fusione, ebollizione*)**
- ✓ **Caratteristiche *meccaniche macroscopiche***

Gli stati della materia

- ✓ **Il Solido possiede forma e volume ben definiti**
- ✓ **Il Liquido possiede un volume definito**
- ✓ **Il Gas possiede forma e volume non definiti**



Determinazione degli stati della materia



Charles D. Winters

Il ghiaccio è un po' meno denso dell'acqua liquida e pertanto galleggia in essa.

**Lo stato di un sistema
(elemento, composto,
miscela)**

***dipende dalle variabili
termodinamiche***

T, p

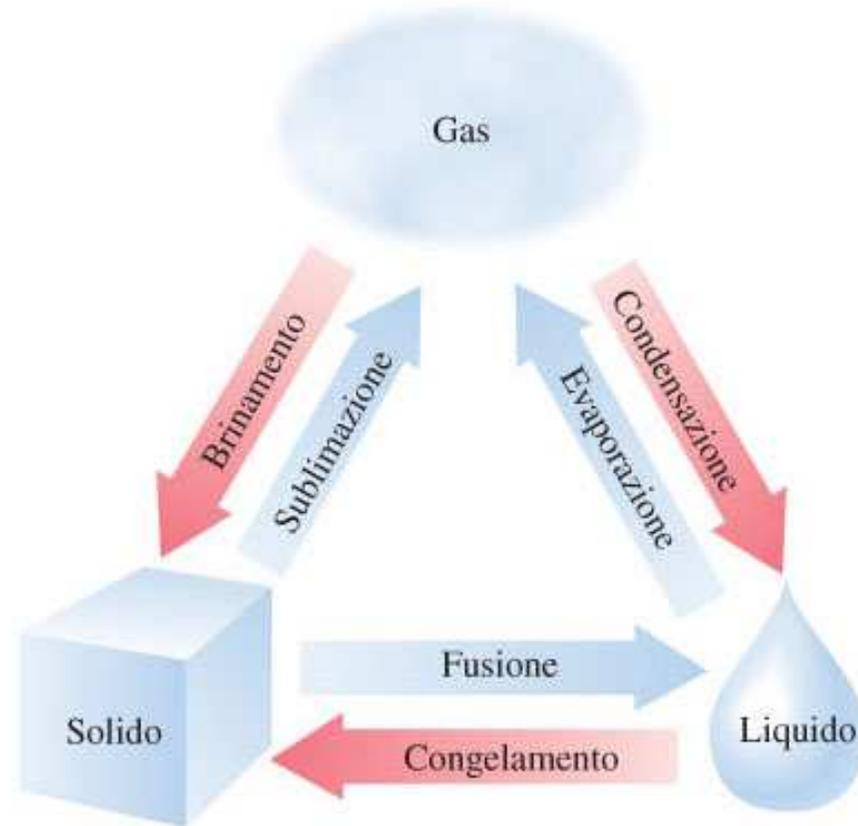
**Variando queste 2
grandezze è possibile
effettuare delle
trasformazioni di fase**



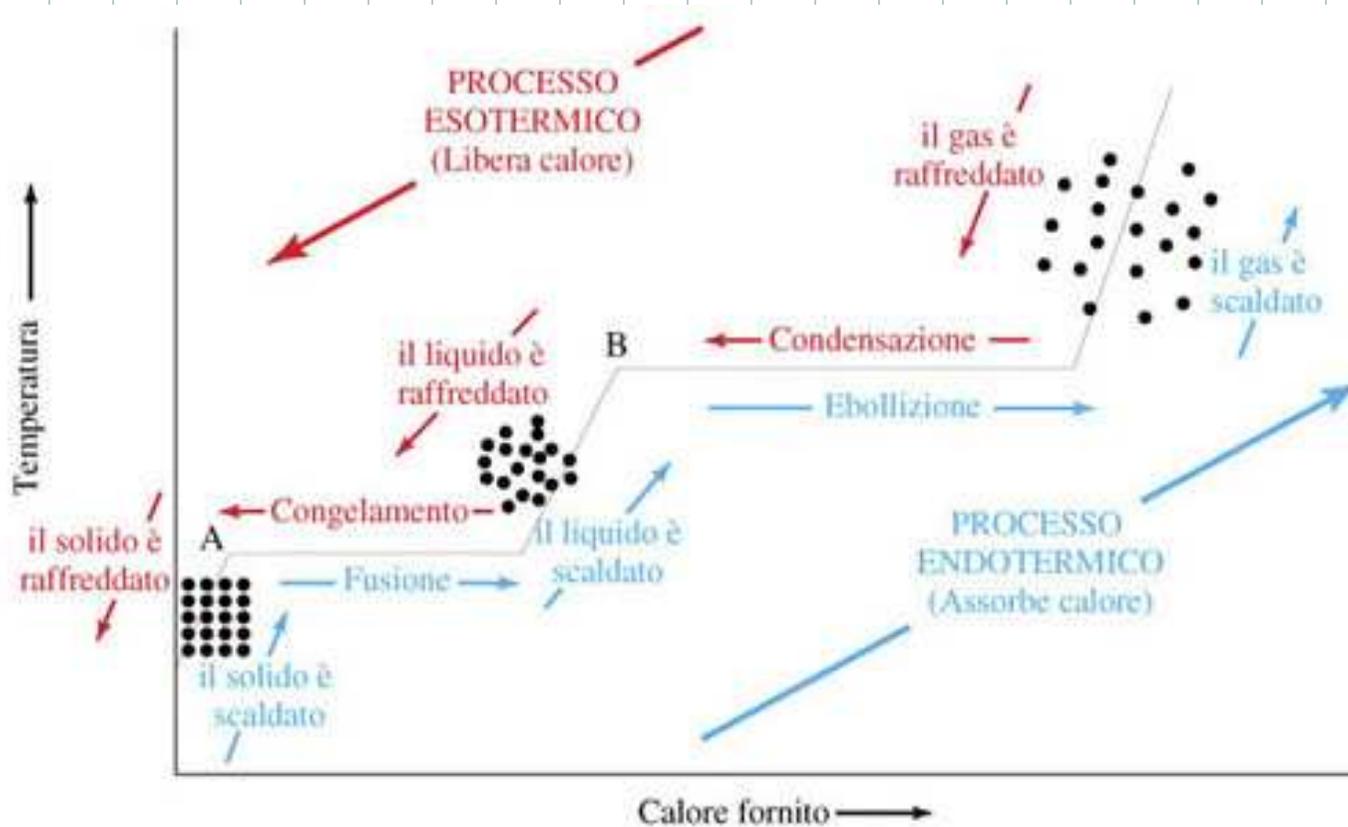
Charles D. Winters

L'alcol etilico solido è più denso dell'alcol etilico liquido. Questo comportamento si osserva per quasi tutte le sostanze conosciute.

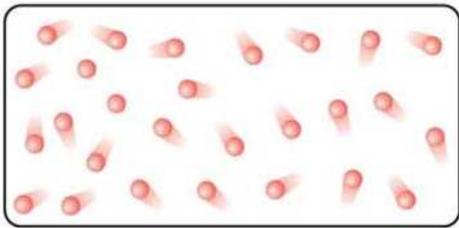
Le trasformazioni di fase



Le trasformazioni di fase



Durante il riscaldamento, l'energia fornita contribuisce ad aumentare l'agitazione termica delle molecole. Durante le trasformazioni di fase, la temperatura rimane costante, il calore scambiato è relativo alle modificazioni delle forze intermolecolari



I gas perfetti

Per un gas perfetto (o ideale), si ammette che le molecole del gas siano puntiformi, che tutta l'energia interna del gas sia energia traslazionale, che le collisioni (urti) *intermolecolari* siano completamente elastiche e che non siano presenti interazioni energetiche fra le molecole gassose.

Sperimentalmente, si osserva che ad una data temperatura è osservata la seguente relazione (*legge di Boyle*):

$$pV = \text{costante}(T)$$

e che a pressione costante il volume di un gas cresce proporzionalmente all'aumentare di T (*legge di Charles*):

$$V = \text{costante} * T \text{ (a } p \text{ costante)}$$

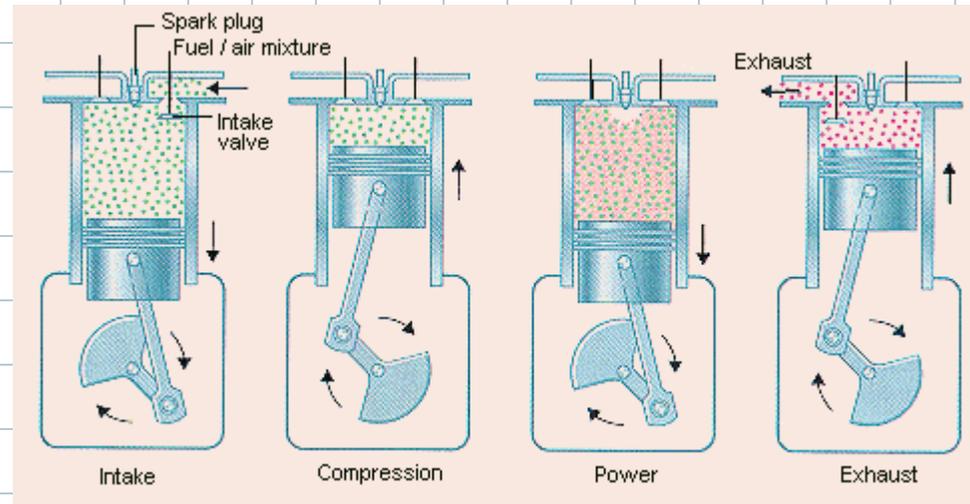
Le due espressioni possono quindi essere combinate assieme nella equazione di stato dei gas perfetti:

$pV = nRT$ dove n è il numero di moli, T la temperatura (K) ed R è la costante universale dei gas ($R = \text{J}/(\text{mol} * \text{K}) \rightarrow 0.082057 \text{ L} * \text{atm}/(\text{mol} * \text{K})$)

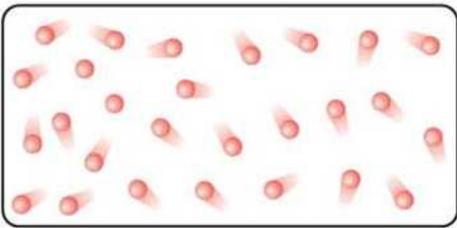
Lo stato gassoso

I gas hanno tre proprietà caratteristiche:

1. sono facilmente comprimibili,
2. si espandono per riempire il loro contenitore
3. occupano molto più spazio dei solidi e liquidi da cui provengono.



Queste proprietà derivano dalla grande distanza che separa le molecole che compongono un gas.



I gas perfetti

Per un gas perfetto (o ideale), si ammette che le molecole del gas siano puntiformi, che tutta l'energia interna del gas sia energia traslazionale, che le collisioni (urti) *intermolecolari* siano completamente elastiche e che non siano presenti interazioni energetiche fra le molecole gassose.

Per essere ideale, un gas deve avere volume molecolare trascurabile rispetto al volume del contenitore, interazione tra le molecole nulla. Ciò si verifica a basse pressioni ed alte temperature

Lo stato gassoso

Per definire lo stato di un gas occorrono quattro grandezze:

- la **quantità** del gas (in **moli**)
- la **temperatura assoluta** del gas, T , (in **gradi Kelvin**, K)
- il **volume** del gas, V (in **litri**, l)
- la **pressione** del gas, P (in **atmosfera**, Atm)

Lo stato gassoso

0 K = -273.15 °C. La T assoluta ci dà un'idea della velocità media a cui si muovono le molecole. Allo zero assoluto (0 K) le molecole si fermerebbero del tutto.

$$1 \text{ Atm} = 760 \text{ torr o mmHg} = 101300 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$$

La pressione è definita come la forza per unità di superficie che esso esercita sulle pareti del contenitore.

Leggi dei gas

Legge di Boyle: la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuto a temperatura costante, è inversamente proporzionale al volume.

$$P_1 \times V_1 = P_2 \times V_2$$

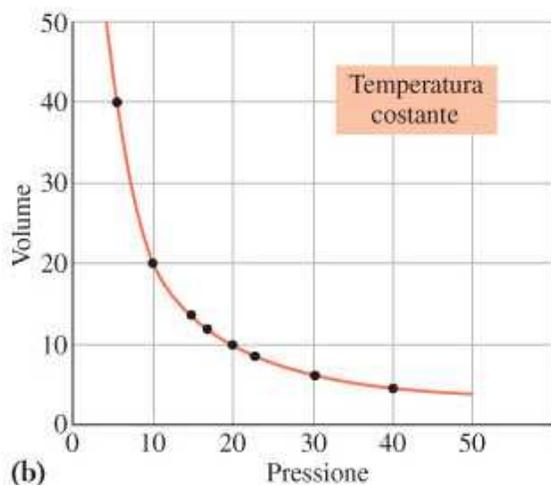
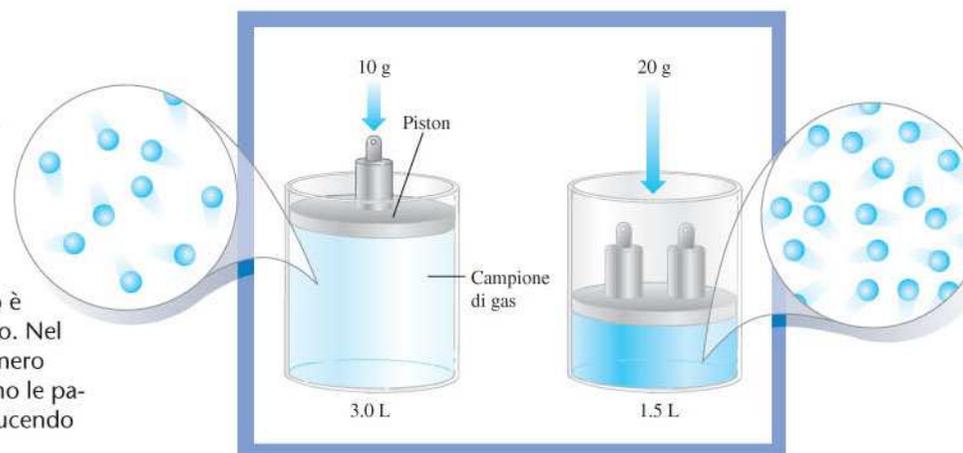


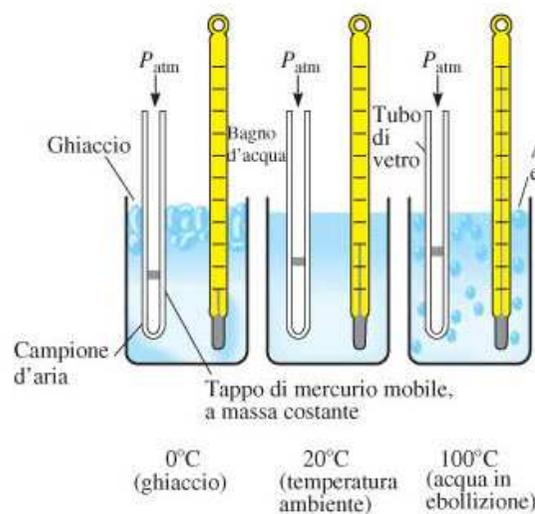
Figura 12-10 Interpretazione molecolare della legge di Boyle - il cambiamento della pressione di un gas al variare del volume (a temperatura costante). L'intero apparato è chiuso in un sistema a vuoto. Nel volume più piccolo, un numero maggiore di molecole urtano le pareti per unità di tempo producendo una pressione più alta.



Leggi dei gas

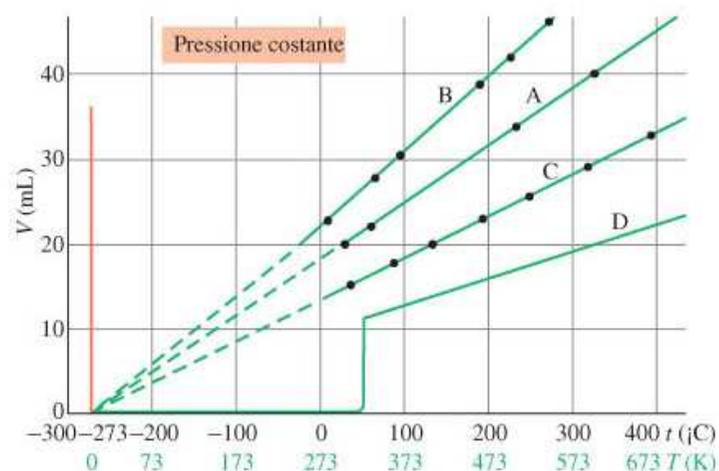
Legge di Charles: *il volume di una determinata quantità di gas, mantenuto a pressione costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.*

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$



t (°C)	V (mL)	T (K)
27	20.0	300
54	21.8	327
100	24.9	373
127	26.7	400
227	33.3	500
327	40.0	600
427	46.7	700

(b)



Leggi dei gas

Legge di Gay-Lussac: la pressione di una determinata quantità di gas, mantenuto a volume costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

Principio di Avogadro

il volume occupato da un gas, a **pressione e temperatura costante**, è direttamente proporzionale al **numero di moli di gas** presenti.

In particolare, in condizioni ***normali*** (1 Atm e 0°C ovvero 273,15 K) una mole di **qualsiasi gas** occupa il volume di **22,414 L**.

Legge dei gas perfetti

Nelle condizioni di idealità, per un gas vale la relazione:

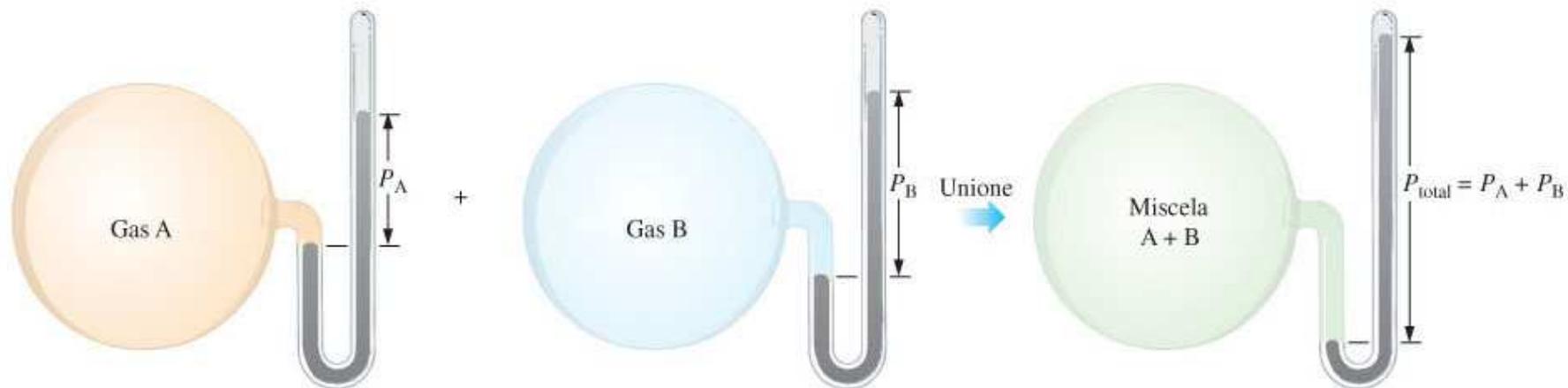
$$P V = n R T$$

P= pressione in atm, V= volume in l, n = numero di moli, R= costante universale dei gas (0.0821 l atm mol⁻¹ K⁻¹).

Miscele di gas non reagenti

I gas rispondono tutti alla stessa maniera alle variazioni di P , T o V e ciò rende ininfluyente il sapere se le molecole del gas sono o no uguali. **Una miscela di gas non reagenti può essere trattata come un gas puro.**

La **pressione parziale** di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo il recipiente; la **pressione totale** di una miscela di gas è la **somma delle pressioni parziali** (*Legge di Dalton delle pressioni parziali*)



$$P_{\text{TOT}} = P_A + P_B = \sum_i P_i$$

I gas reali

Figura 12-16 Un'interpretazione molecolare delle deviazioni dal comportamento non ideale. (a) Un campione di gas a bassa temperatura. Ogni sfera rappresenta una molecola. A causa della loro bassa energia cinetica, le forze attrattive tra le molecole possono indurre alcune di esse, sebbene poche, a "incollarsi tra loro". (b) Un campione di gas a pressione elevata. Le molecole sono abbastanza vicine tra loro. Il volume libero è ora diventato una frazione ancor più piccola del volume totale.

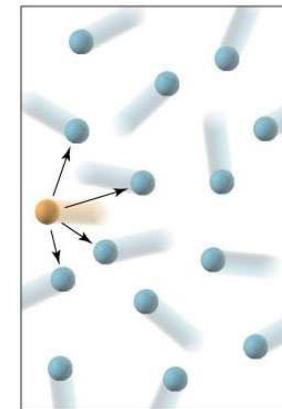
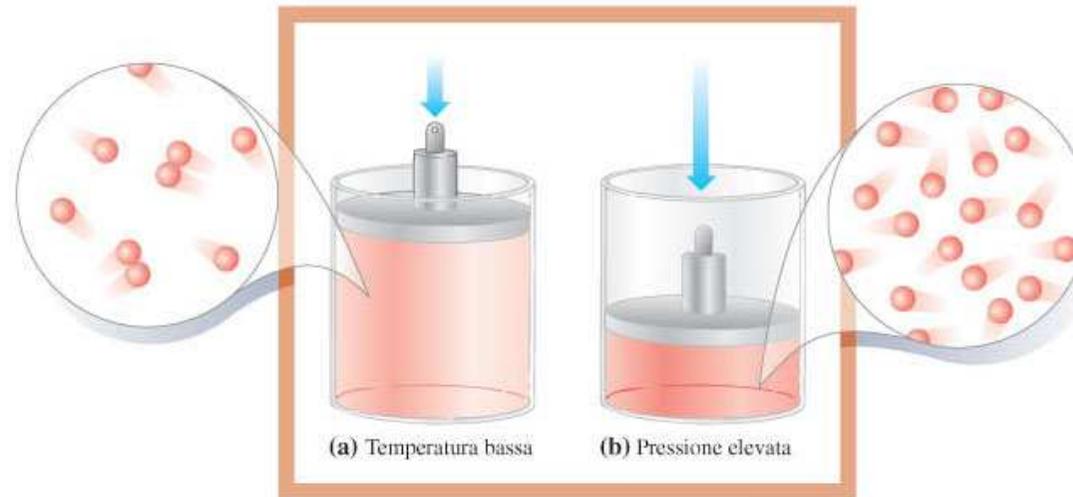
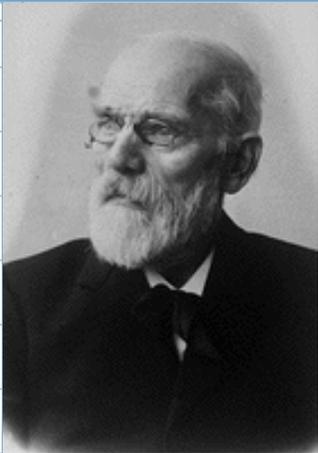


Figura 12-17 Una molecola di gas urta le pareti di un contenitore con forza ridotta. Le forze attrattive tra la molecola ed i suoi vicini, sono significative.

In condizioni non ideali, bisogna tener conto:

- dell'attrazione tra le particelle del gas
- Del volume proprio del gas

Equazione di Van Der Waals



$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

a = *pressione interna* (misura le interazioni molecolari) b = *covolume* (volume occupato da 1 mole di particelle, entrambe dipendenti solo dal tipo di gas).

Conseguenza delle attrazioni molecolari:

- la possibilità di liquefare i gas. Abbassando la temperatura le molecole hanno una energia cinetica che le porta a muoversi troppo lentamente e quindi incapaci di sfuggire le une dalle altre.