

Polarità delle molecole

La differenza di elettronegatività dei due atomi componenti il legame genera una carica parziale negativa sull'elemento più elettronegativo ed una carica parziale positiva sull'elemento meno elettronegativo \Rightarrow **dipolo elettrico** (insieme di due cariche di segno opposto).



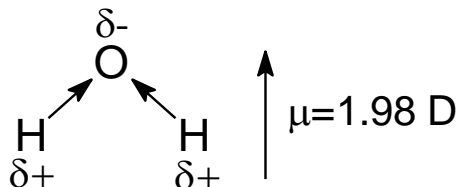
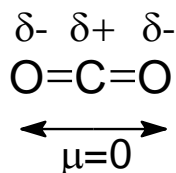
Peter Debye (Premio Nobel per la Chimica 1936)

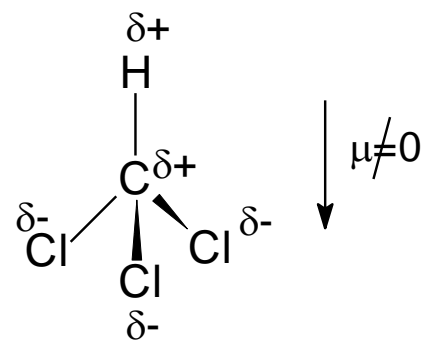
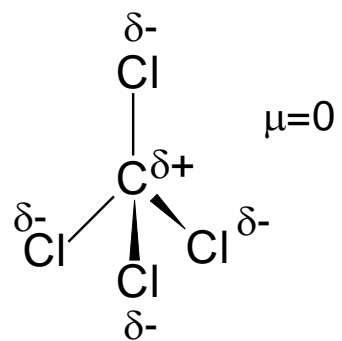
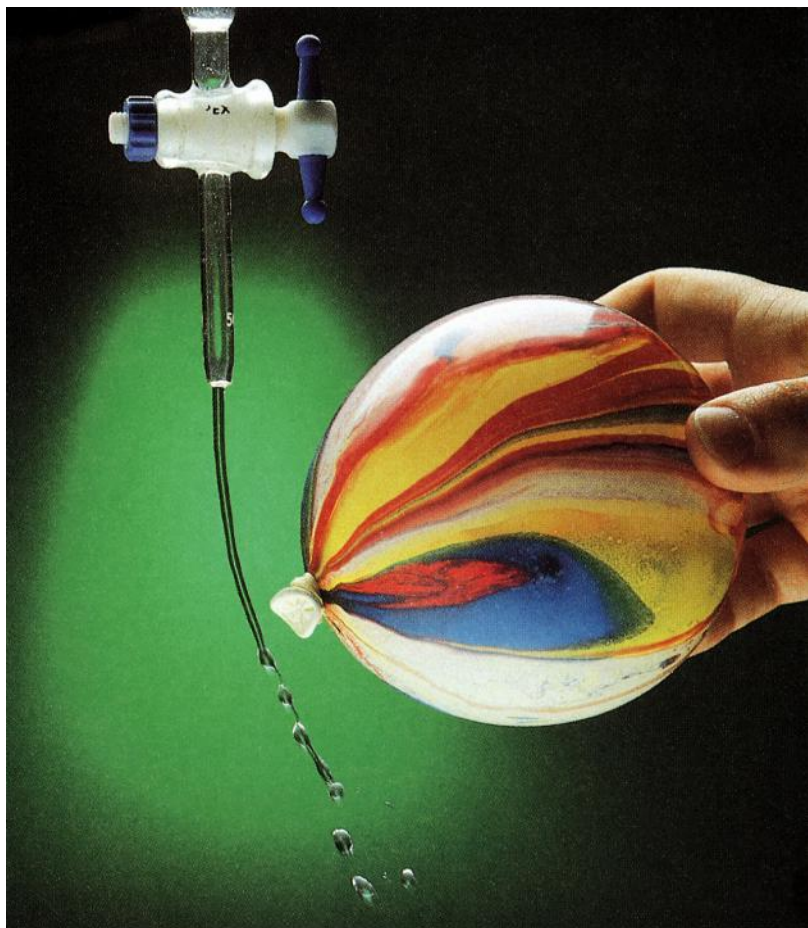
L'entità del dipolo elettrico si riporta come **momento di dipolo** μ , espresso in debye, ed una freccia che punta verso il dipolo negativo.

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

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

Le molecole poliatomiche sono polari se lo sono i legami (almeno uno) e se questi sono disposti nello spazio in maniera da non potersi elidere.





Forze intermolecolari

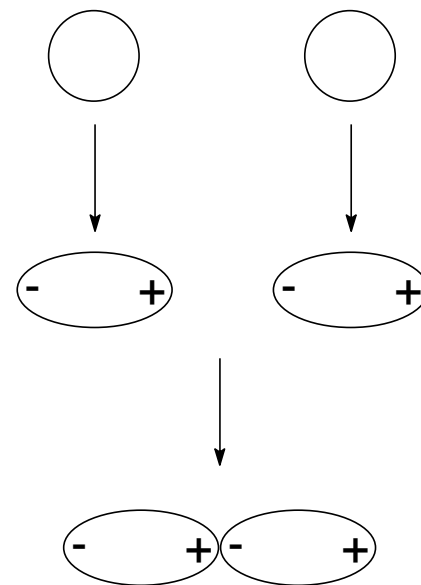
Le molecole sono tenute insieme da **forze intermolecolari** o **forze di dispersione di London**.

Le nuvole elettroniche sono una specie di nebbia vorticoso attorno al nucleo. Può succedere che ad un certo istante gli elettroni si accumulino ad una estremità della molecola, che avrà pertanto in quel momento una *carica parziale negativa temporanea*, lasciando scoperta un'altra zona della molecola, che avrà perciò una *carica parziale positiva temporanea*. 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.

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



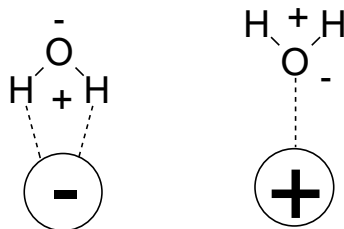
All'aumentare delle forze di London lo stato di aggregazione delle molecole ad una data temperatura segue l'ordine gas \Rightarrow liquido \Rightarrow solido

L'efficacia delle forze di London aumenta all'aumentare della massa molecolare perché nuvole elettroniche più voluminose sono meno attratte dal nucleo e quindi si deformano più facilmente (più *polarizzabili*), avendo un moto più "libero".

Interazioni dipolo-dipolo e ione-dipolo

Oltre alle cariche parziali istantanee le molecole polari hanno cariche parziali permanenti, la cui interazione si somma alle forze di London \Rightarrow *interazione dipolo-dipolo*.

Lo stesso tipo di interazione può anche avvenire tra ioni e dipoli permanenti (*interazione ione-dipolo*) oppure l'interazione tra ioni o dipoli permanenti e molecole neutre può indurre in queste ultime l'insorgere di un dipolo indotto (*interazione ione-dipolo indotto* oppure *dipolo-dipolo indotto*).



Idratazione o solvatazione degli ioni: uno ione viene "aggredito" da diverse molecole d'acqua. La formazione di molti legami ione-dipolo può liberare energia sufficiente (energia di idratazione) a vincere l'energia reticolare.

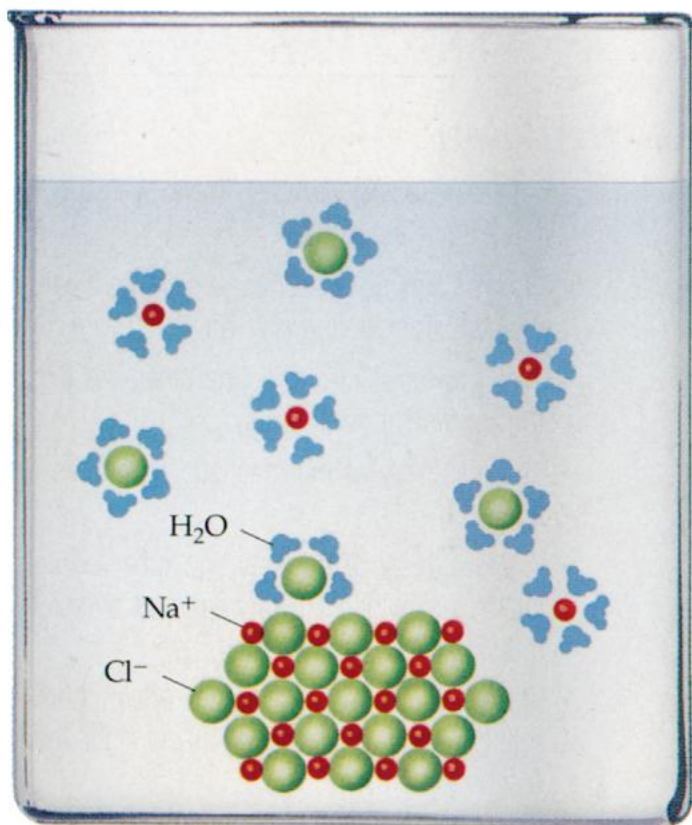
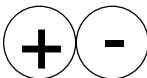
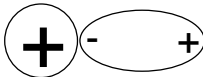
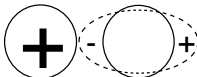
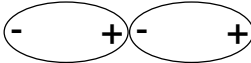
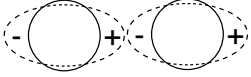


Figura 3.15 Un modello che semplifica il processo di dissoluzione di NaCl in acqua. Il cristallo si dissocia nella soluzione acquosa dando ioni Na^+ e Cl^- . Questi ioni che sono circondati da molecole di acqua sono liberi di muoversi. Poiché la soluzione conduce la corrente elettrica, la sostanza disciolta è chiamata elettrolita.

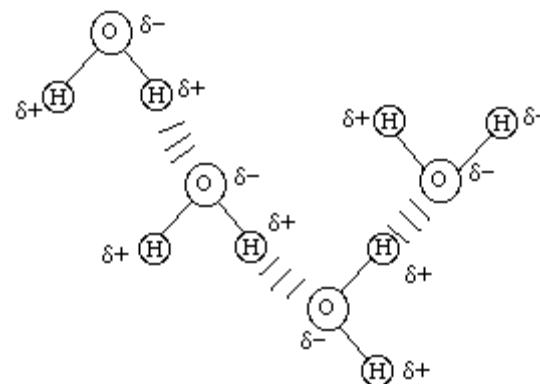
Tipo di interazione		E vs. d	fattori responsabili
ione-ione (legame ionico)		$1/d$	carica dello ione
ione-dipolo		$1/d^2$	carica dello ione e momento di dipolo
ione-dipolo indotto		$1/d^4$	carica dello ione e polarizzabilità
Dipolo-dipolo		$1/d^6$	momento di dipolo
London		$1/d^6$	Polarizzabilità

Temperature di ebollizione di alcune molecole biatomiche

Si noti come nella serie degli alogeni vi sia un notevole aumento di T_{eb} scendendo lungo il gruppo. In condizioni standard (25 °C e 1 atm) fluoro e cloro sono gassosi, il bromo è liquido e lo iodio è solido

Questa differenza è dovuta all'aumento delle forze di London causate dall'aumento di polarizzabilità nel gruppo.

H ₂ -253			
	N ₂ -196	O ₂ -183	F ₂ -188
			Cl ₂ -34
			Br ₂ +59
			I ₂ +184

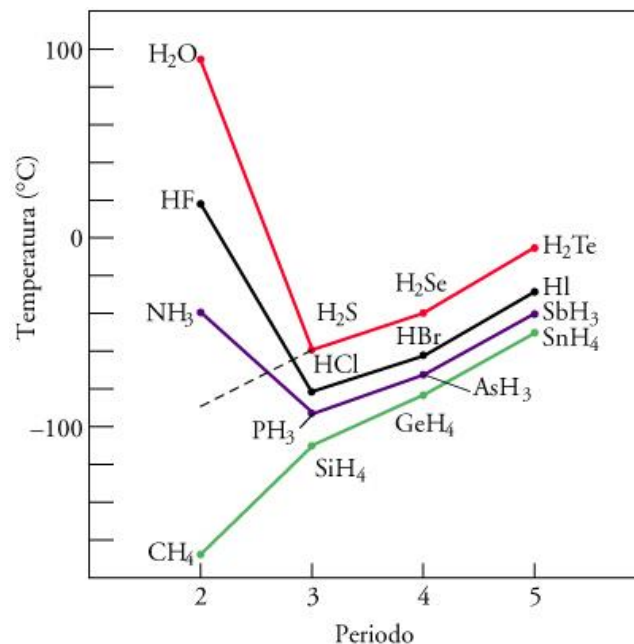
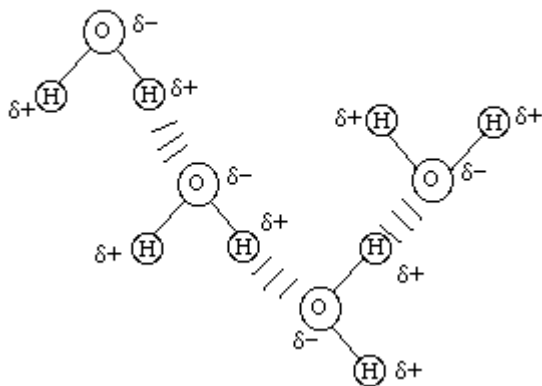


Legame a idrogeno : un particolare ed importantissimo legame dipolo-dipolo.

Questo legame secondario si forma quando un atomo di idrogeno si trova legato ad un atomo X molto elettronegativo ($X = \text{N}, \text{O}, \text{F}$). Il dipolo che si forma in questo caso è molto forte con l'atomo di idrogeno che possederà un'elevata densità di carica positiva parziale a seguito delle sue ridotte dimensioni.

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

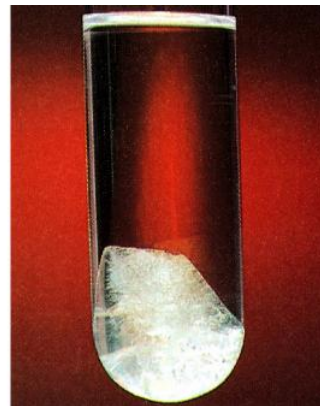
Il legame ad H determina elevate T_{fus} e T_{eb} :



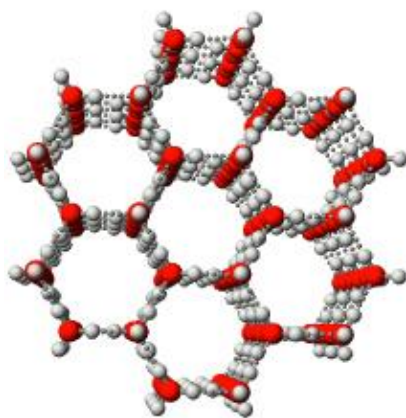
Inoltre, il legame ad H è il responsabile della minore densità dell'acqua allo stato solido rispetto a quello liquido. Il legame ad H costringe le molecole di acqua allo stato solido a creare degli spazi vuoti che determinano una densità inferiore.



H₂O



Benzene



(a)



(b)

Il legame ad H è molto importante in ambito biologico:

- **proteine**: in assenza di legami a idrogeno, viene meno la delicata organizzazione delle catene proteiche con conseguente perdita delle funzioni. Cottura dell'albume: diventa bianco perché le molecole si aggrovigliano in maniera disordinata; Catene DNA.

- **cellulosa**: forti interazioni a idrogeno tra le molecole (nastri-formi) della cellulosa (gruppi -OH) responsabili della solidità;

