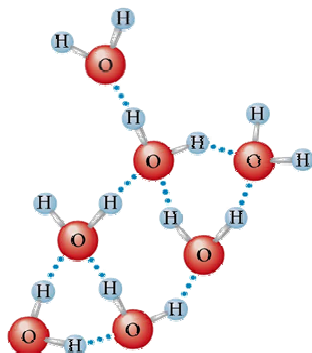




FACOLTÀ DI FARMACIA

Interazioni intermolecolari



C. A. Mattia



Interazioni

Tipi di interazioni	Valore approssimato dell'energia	
	(kJ/mol)	(kcal/mol)
Interazioni di legame chimico:		
(a) Legame ionico	100 - 1000	24 - 240
(b) Legame covalente	100 - 1000	24 - 240
Interazioni intermolecolari:		
(a) Forze di van der Waals	0,1 - 10	2,5 · 10 ⁻² - 2,5
(b) Legame a idrogeno	10 - 40	2,5 - 10

C. A. Mattia



Multipoli elettrici

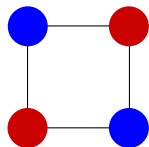
Monopolo



Dipolo



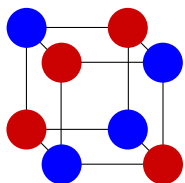
Quadrupolo



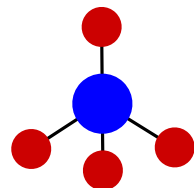
Quadrupolo



Ottupolo



Ottupolo



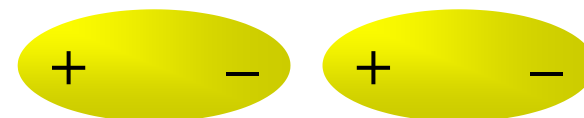
C. A. Mattia



Interazione dipolo-dipolo

Tra molecole polari con momento di dipolo permanente si realizzano interazioni, chiamate anche di orientazione, che possono essere descritte come:

interazione testa-coda

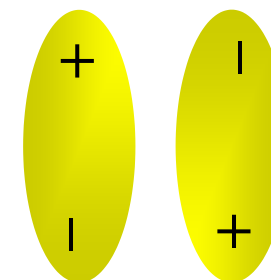


$$E = -2k/r^3$$

$$(k = \mu_1\mu_2/4\pi\epsilon_0)$$

interazione laterale

$$E = -k/r^3$$

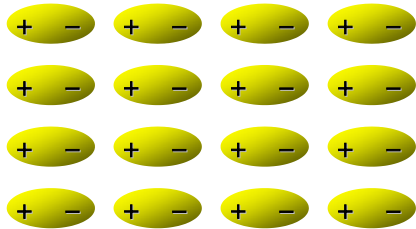


C. A. Mattia



Interazioni dipolo-dipolo

Per lo stato fluido bisogna tener conto della distribuzione delle orientazioni dei dipoli.



aumentando T aumenta il moto disordinato delle molecole

$$E = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 k_B r^6 T}$$

μ = momento di dipolo

ϵ_0 = costante dielettrica

r = distanza molecole

k_B = costante di Boltzman

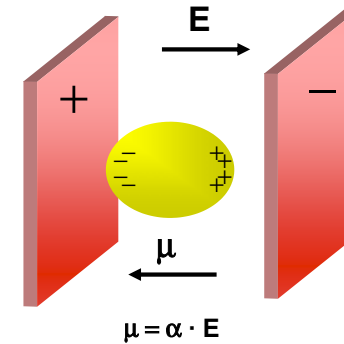
T = temperatura assoluta



Polarizzazione

Polarizzabilità (α): misura la facilità di distorsione della nuvola elettronica.

Il momento di dipolo μ dipende anche dal campo elettrico.



La **polarizzabilità** dipende dalla massa delle particelle.

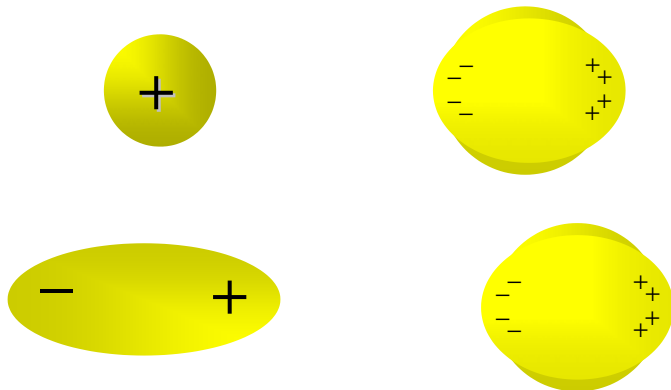


Per gli atomi diminuisce da sinistra a destra in un periodo e aumenta dall'alto verso il basso in un gruppo.



Dipolo-indotto

Una molecola (neutra) non polare può presentare un momento dipolare indotto dal campo elettrico di uno ione (carica elettrica) o di una molecola polare.



Forze di dispersione di London

Le interazioni tra molecole apolari sono state descritte dal fisico tedesco Fritz London nel 1930.

Dipoli istantanei si formano per fluttuazioni della densità elettronica.

Questi dipoli istantanei generano un campo elettrico che provoca la formazione, nelle molecole vicine, di dipoli indotti.

Queste interazioni vengono anche indicate come interazioni dipolo indotto-dipolo indotto.



Interazioni di London

- Sono presenti per qualsiasi tipo di particella.
- Sono fondamentali per particella identiche.
- Aumentano all'aumentare della massa delle particelle.
- Dipendono dalla forma delle molecole.

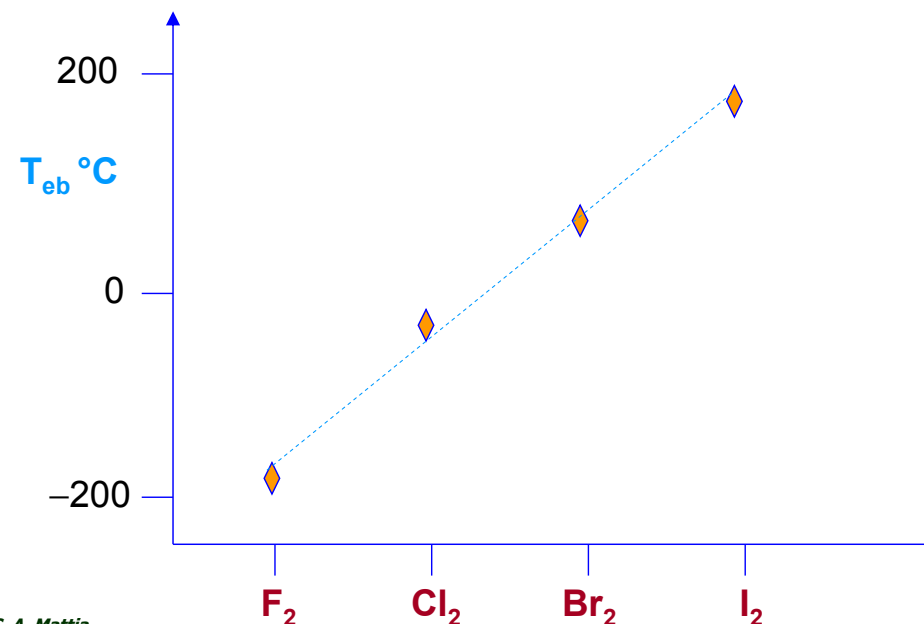
molecola	massa	T _{eb} (K)	molecola	massa	T _{eb} (K)
F ₂	38	85	Ne	20,18	20,18
Cl ₂	70,91	239	Ar	39,95	87,3
Br ₂	159,8	333	Kr	83,80	120
I ₂	253,8	458	Xe	131,3	165

C. A. Mattia

9



Alogeni: temperatura di ebollizione



C. A. Mattia

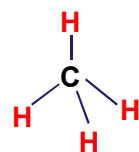
10



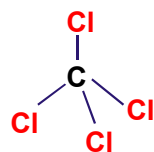
Forze di London

Aumentano all'aumentare della massa e delle dimensioni delle molecole.

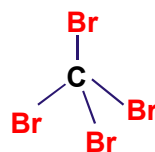
idrocarburi fino a 4 atomi di C → gas
 da 5 a 17 atomi di C → liquidi
 sopra i 18 atomi di C → solidi cerosi



T_{eb} = -162 °C



T_{eb} = 77 °C



solido

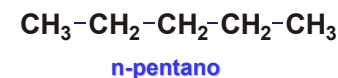
C. A. Mattia

11

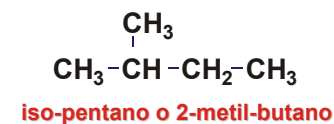


Forze di London: isomeri

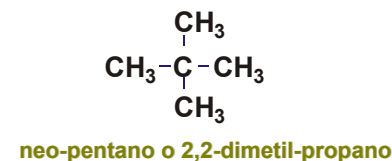
La struttura geometrica ha un ruolo importante sulle interazioni intermolecolari.



T_{eb} = 36,1 °C
 densità = 0,626 g/ml



T_{eb} = 27,9 °C
 densità = 0,620 g/ml



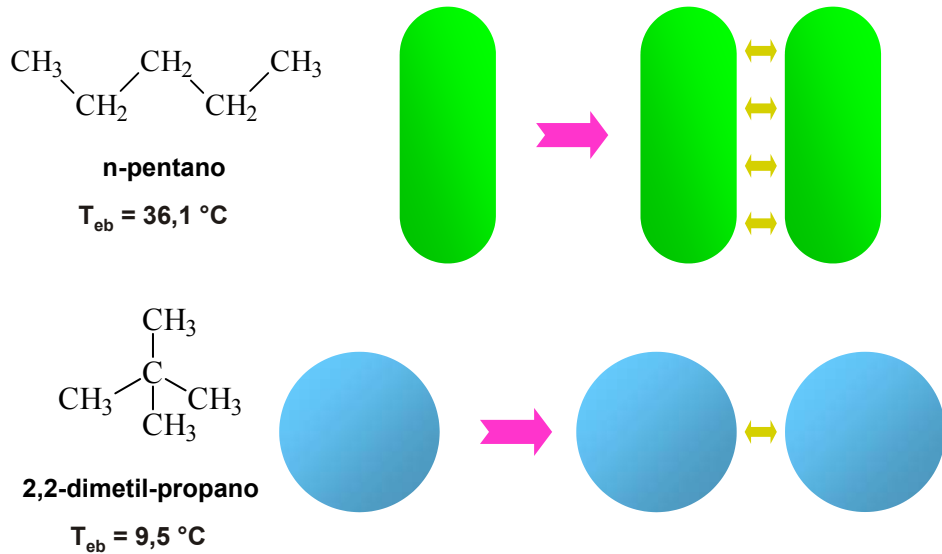
T_{eb} = 9,5 °C
 densità = 0,591 g/ml

C. A. Mattia

12



Forze di London: forma molecole



C. A. Mattia

13



Temperature di ebollizione e dipoli

	Massa	μ (D)	Temperatura di ebollizione (K)
N_2	28	0	77,34
NO	30	0,153	121,39
O_2	32	0	90,19

L'acetone $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ e il butano C_4H_{10} hanno lo stesso peso molecolare. PM $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] = 58$; PM $[\text{C}_4\text{H}_{10}] = 58$.

Quale delle due sostanze ha la più alta temperatura di ebollizione?

Hanno lo stesso PM ma il legame $\text{C}=\text{O}$ dell'acetone ha un elevato momento di dipolo (dipolo permanente).



p.e. $[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] = 56,2^\circ\text{C} > \text{p.e.} [\text{C}_4\text{H}_{10}] = -0,5^\circ\text{C}$

C. A. Mattia

14



Contributo forze intermolecolari

	Massa	μ (D)	Interazione di London	Interazione dipolo-dipolo	T_{eb} (K)
F_2	38,0	0	100%		85,01
HCl	36,5	1,08	81%	15%	188,11
HBr	80,9	0,82	95%	3%	206,43
HI	127,9	0,44	99%	1%	237,80

Disporre le seguenti sostanze CCl_4 , Cl_2 , NOCl , N_2 in ordine di temperatura di ebollizione crescente.

Pesi molecolari

CCl_4	153,8	Cl_2	70,9
NOCl	65,5	N_2	28,0

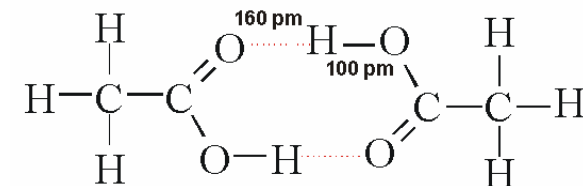
$\text{N}_2 < \text{Cl}_2 < \text{NOCl} < \text{CCl}_4$
77,3 239,1 266,7 349,9 in K

C. A. Mattia

15



Legame a idrogeno



L'acido acetico forma dimeri allo stato gassoso.

- etanolo: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
viscosità confrontabile con l'acqua
- glicerina: $\text{CH}_2\text{OHCH(OH)CH}_2\text{OH}$
viscosità elevata

Maggiore è il numero dei gruppi ossidrilici maggiore è la possibilità di formare legami a ponte idrogeno.

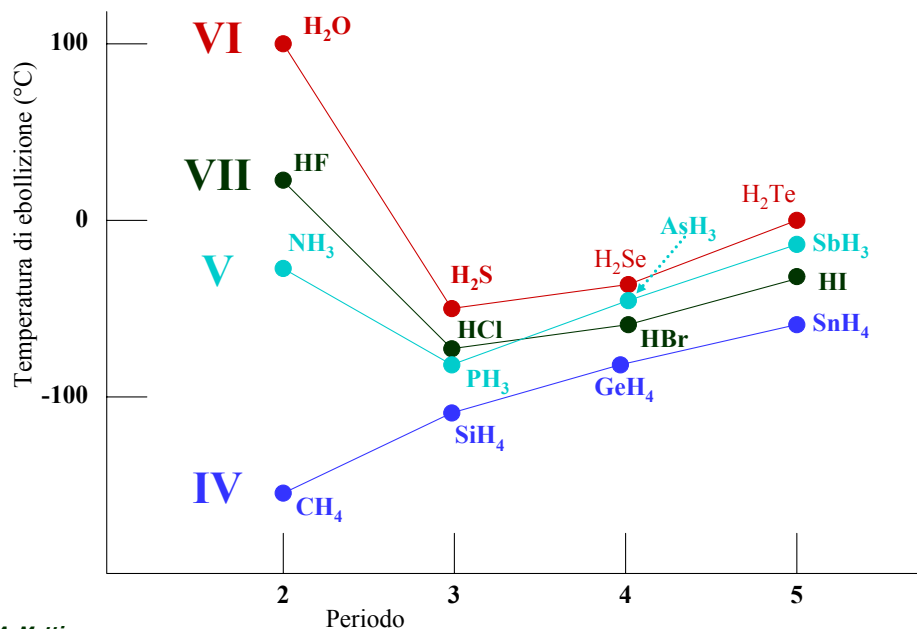
Il legame a ponte idrogeno si forma con elementi a basso numero atomico e fortemente elettronegativi (N,O,F).

C. A. Mattia

16



Idruri molecolari



C. A. Mattia

17



Lennard-Jones

Oltre alle forze attrattive, tra gli atomi e tra le molecole, si esercitano anche forze repulsive.

L'energia dipende dalla distanza elevata a $-n$, con $n > 6$.

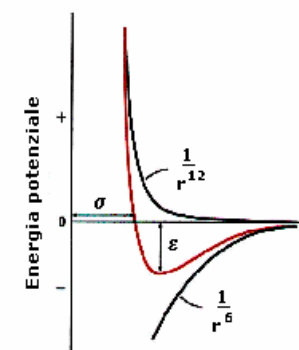
Il fisico Lennard-Jones propose la seguente espressione:

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

dove A e B dipendono dalle particelle interagenti.

Una forma equivalente è:

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



C. A. Mattia

18



Composti anfipatici

Soluto polare

Compensa la perdita di legami a idrogeno di H₂O con altre interazioni.

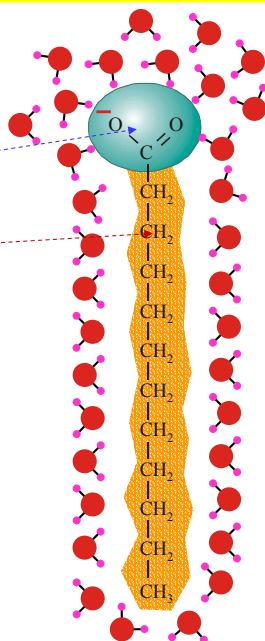
Soluto anfipatico

Regione idrofilica: interazioni con H₂O.

Regione idrofobica: interazioni con altre molecole non polari (in molti casi si uniscono a formare zone dove H₂O è assente).

Soluto apolare

Non è in grado di compensare la perdita di legami a idrogeno di H₂O e le molecole di H₂O devono assumere delle posizioni ordinate attorno alla molecole apolari.

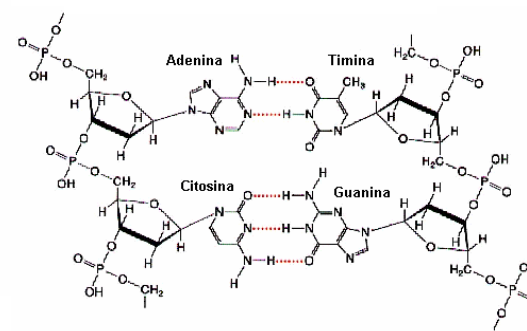
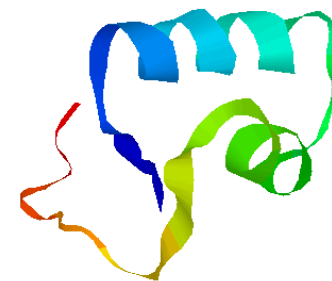
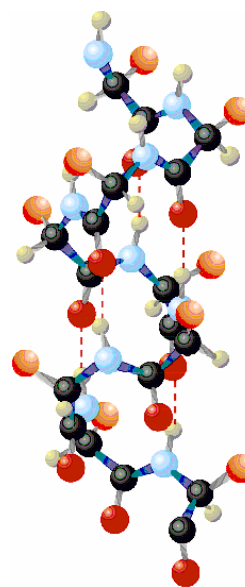


C. A. Mattia

19



Interazioni intra- e intermolecolari



C. A. Mattia

20