

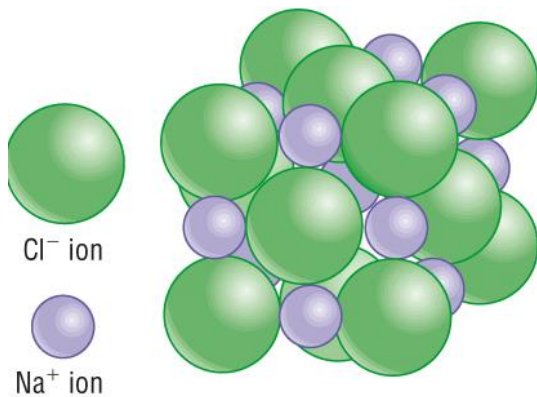
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Stati di aggregazione della materia

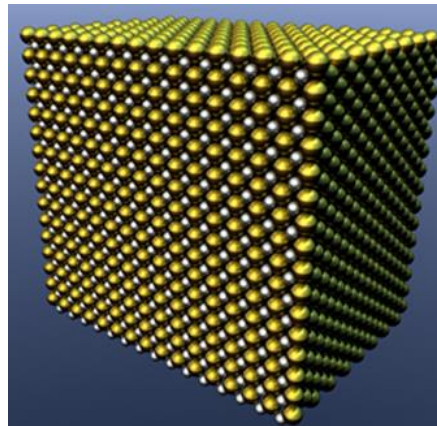
- stato solido
- stato liquido
- stato gassoso

### I solidi hanno volume e forma propria.

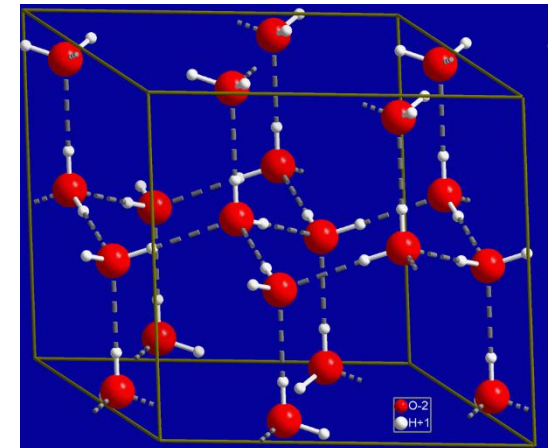
Il loro volume dipende da temperatura e pressione e in generale aumenta leggermente all'aumentare della temperatura e diminuisce poco all'aumentare della pressione. Nella maggior parte dei solidi, gli atomi, ioni o molecole che li compongono sono disposte nello spazio in maniera ordinata, formando un reticolo tridimensionale (solidi cristallini). Le particelle possono essere considerati in prima approssimazione a contatto l'una con l'altra.



Solido ionico



Solido metallico

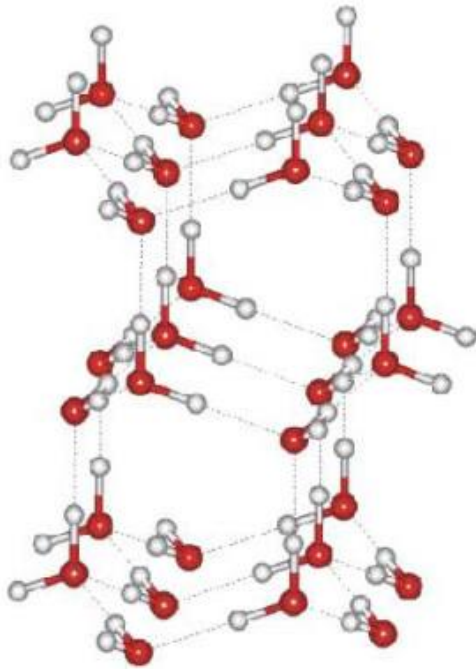


Solido molecolare

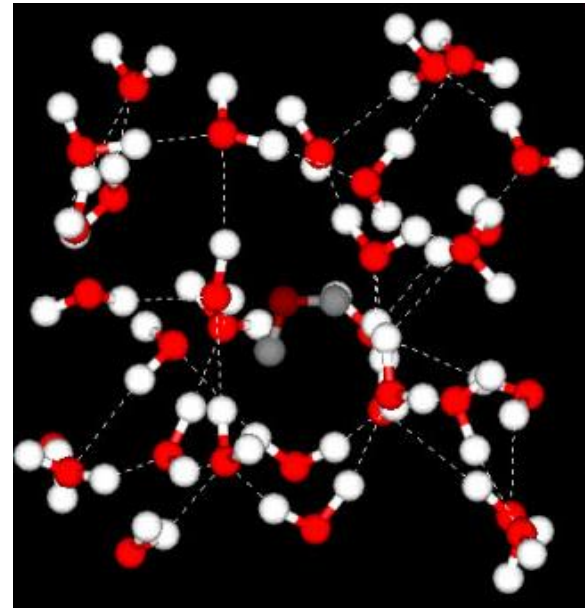
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

**I liquidi hanno volume proprio, ma forma che dipende dal recipiente che li contiene.**

Le particelle che li compongono non occupano posizioni fisse, ma sono libere di muoversi in maniera disordinata in tutto lo spazio occupato dal liquido, ma rimanendo sempre a contatto tra di loro. La distanza tra le particelle è approssimativamente uguale a quello che avevano allo stato solido



Struttura ordinata del ghiaccio

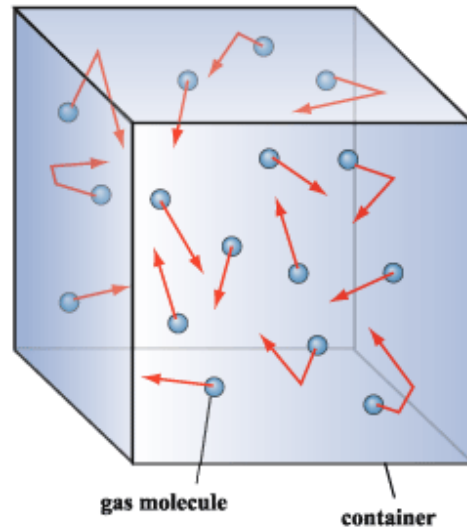


Struttura disordinata dell'acqua allo stato liquido

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

**I gas non hanno né volume né forma propria ed occupano tutto il recipiente che li contiene.**

Le particelle che li compongono sono libere di muoversi in tutto lo spazio a disposizione. La distanza tra le particelle è grande rispetto alle loro dimensioni e possono venire a contatto quando si urtano tra di loro.



# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Stati di aggregazione della materia - Passaggi di stato

Tutte le sostanze sono solide a bassissima temperatura. Un sostanza per riscaldamento a pressione ambiente di regola fonde, passando dallo stato solido a quello liquido, ad una temperatura caratteristica (**temperatura o punto di fusione**). Il passaggio inverso è detto **solidificazione** e avviene alla stessa temperatura.

Per ulteriore riscaldamento, una sostanza passa dallo stato liquido allo stato gassoso (ebollizione) ad una temperatura caratteristica ad una certa pressione (**temperatura o punto di ebollizione**). Il processo riguarda tutto il volume del liquido. Il passaggio inverso è detto **condensazione** e avviene alla stessa temperatura.

Per **evaporazione** si intende invece il passaggio dallo stato liquido a quello gassoso che coinvolge solo la superficie del liquido. Questo processo aumenta con la temperatura.

Alcune sostanze possono passare direttamente dallo stato solido a quello gassoso (**sublimazione**). Anche questo processo avviene ad una temperatura, ad una certa pressione, caratteristica della sostanza

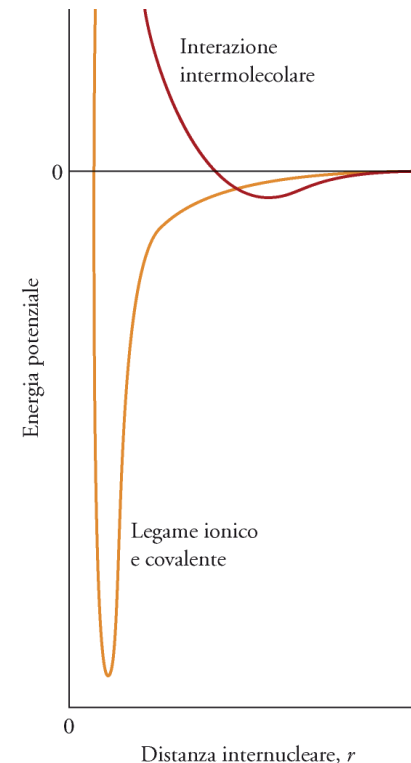
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Lo stato fisico di una sostanza, il suo punto di fusione e di ebollizione è influenzato dal tipo di interazione che intercorre tra le particelle (molecole, atomi o ioni) che la compongono.

Nel caso di molecole neutre, **si parla di forze di interazione intermolecolari**

Forze intermolecolari:

**Forze di Van der Waals**  
**Interazioni dipolari**  
**Legame a ponte di idrogeno**



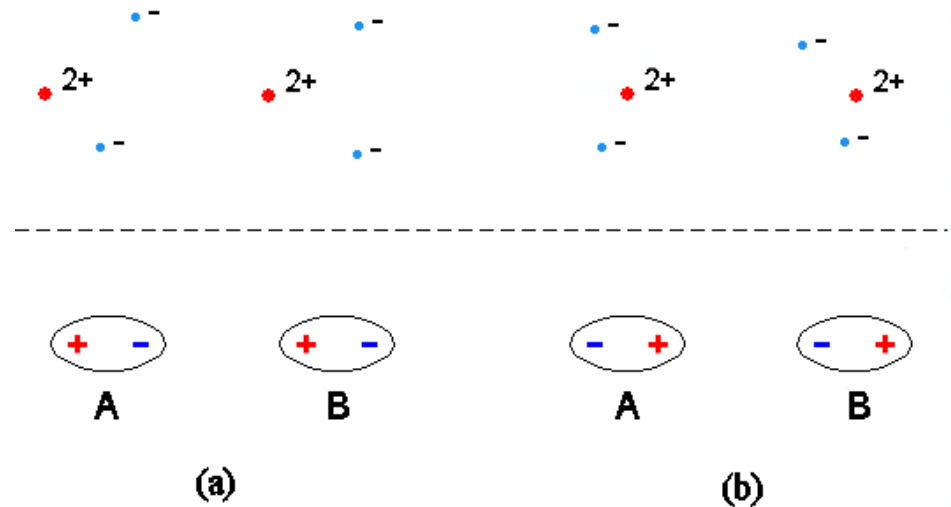
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Forze di Van der Waals

Se si immagina di avvicinare due molecole o due atomi neutri da distanza infinita, al diminuire della distanza si instaura una debole forza attrattiva, che aumenta fino ad un certo valore della distanza intermolecolare e poi diminuire fino a diventare una forza di repulsione per distanza molto brevi.

La forza attrattiva è legata dall'influenza reciproca del moto degli elettroni di una molecola sul moto degli elettroni di una seconda molecola

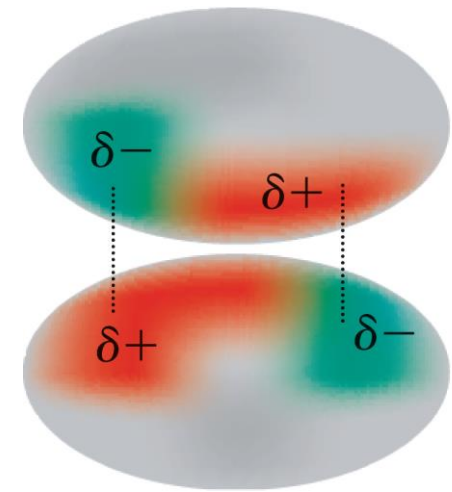
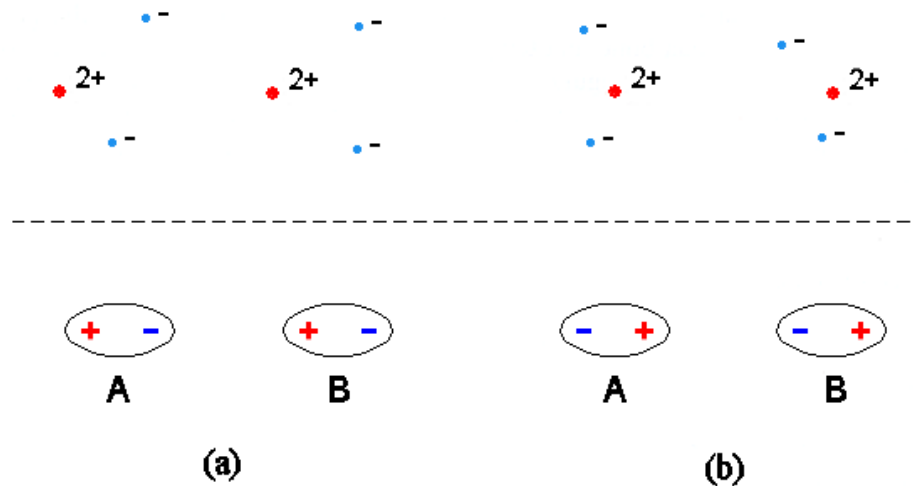
Ad esempio, se ho due atomi di elio, le due nuvole elettroniche dei due atomi tenderanno a respingersi. Se in un certo istante il baricentro delle cariche negative dell'atomo A non corrisponde al baricentro delle cariche positive, si genera una separazione di carica, ossia **un dipolo istantaneo**.



# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Il campo elettronico generato dall'atomo A influenza il moto degli elettroni dell'atomo B e fa sì che anche l'atomo B si comporti da dipolo istantaneo.

Infatti se ad esempio il baricentro degli elettroni di A è spostato verso B, gli elettroni di B si sposteranno dalla parte opposta rispetto ad A. Ciò fa sì che il baricentro delle cariche positive e negative in B non coincida più, dando luogo appunto a un altro dipolo istantaneo.

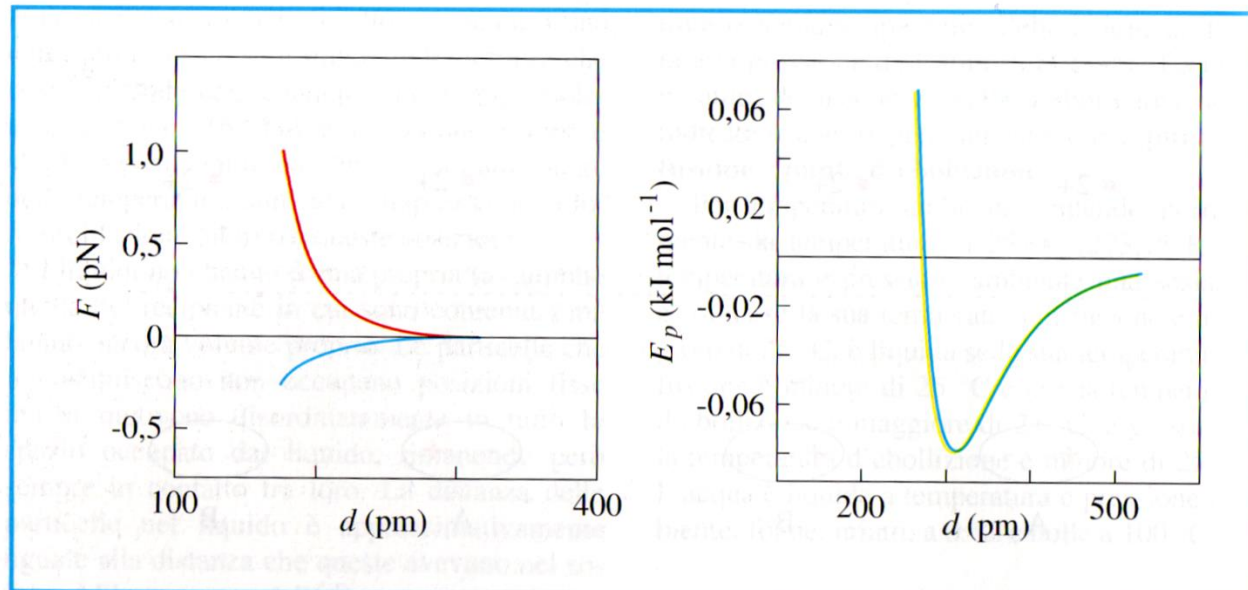


**Il due dipoli istantanei sono entrambi orientati in maniera tale che tra loro si eserciti una debole forza di tipo attrattivo (forza di dispersione)**

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Se i due atomi di elio vengono portati a distanza ancora più ravvicinata, i due atomi risentono della repulsione tra le due coppie elettroniche, ciascuna appartenente ad un atomo di He diverso. Infatti una coppia di elettroni, localizzata in un orbitale, si oppone all'occupazione della stessa regione di spazio da parte di coppie di elettroni di un orbitale diverso. Questa forza repulsiva diventa prevalente a distanze molto ravvicinate.

Questo tipo di forze, che entrano in gioco nel caso di molecole non polari, sono dette **forze di Van der Waals**



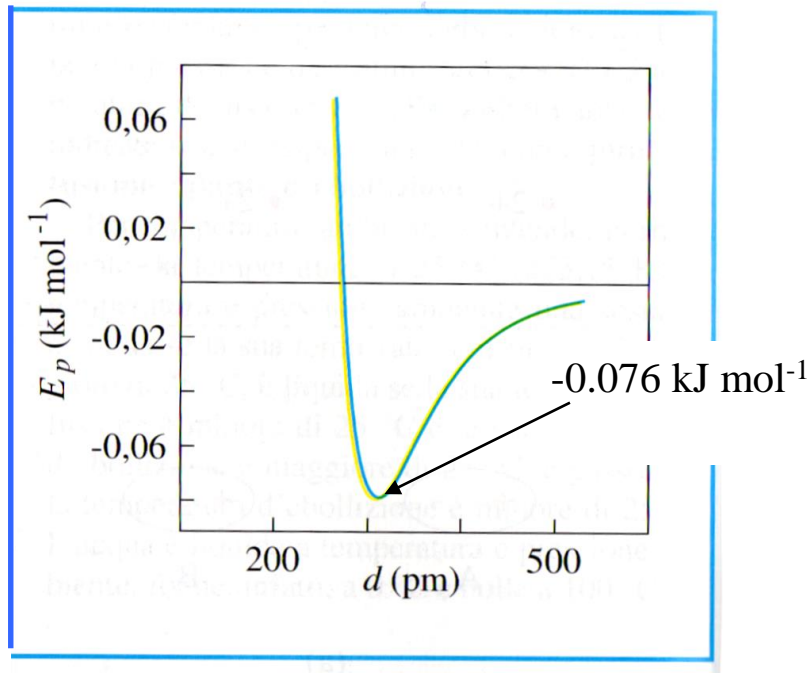
Dipendenza della forza di attrazione (linea azzurra) e di repulsione (linea rossa) tra due atomi di elio dalla distanza tra i due atomi (a). L'energia potenziale (linea verde), dovuta alla forza repulsiva ed alla forza attrattiva, ha un minimo ad una distanza di 300 pm (b).

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

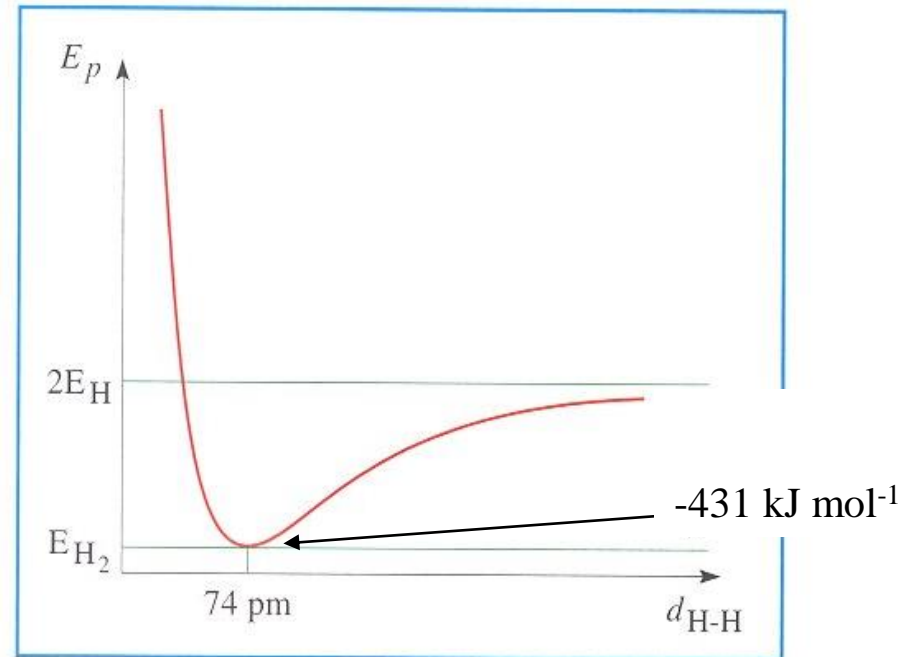
Le forze di Van der Waals sono forze deboli e dipendono dalla sesta potenza dell'inverso della distanza:

$$E_p \propto - \frac{k}{r^6}$$

Interazione He----He

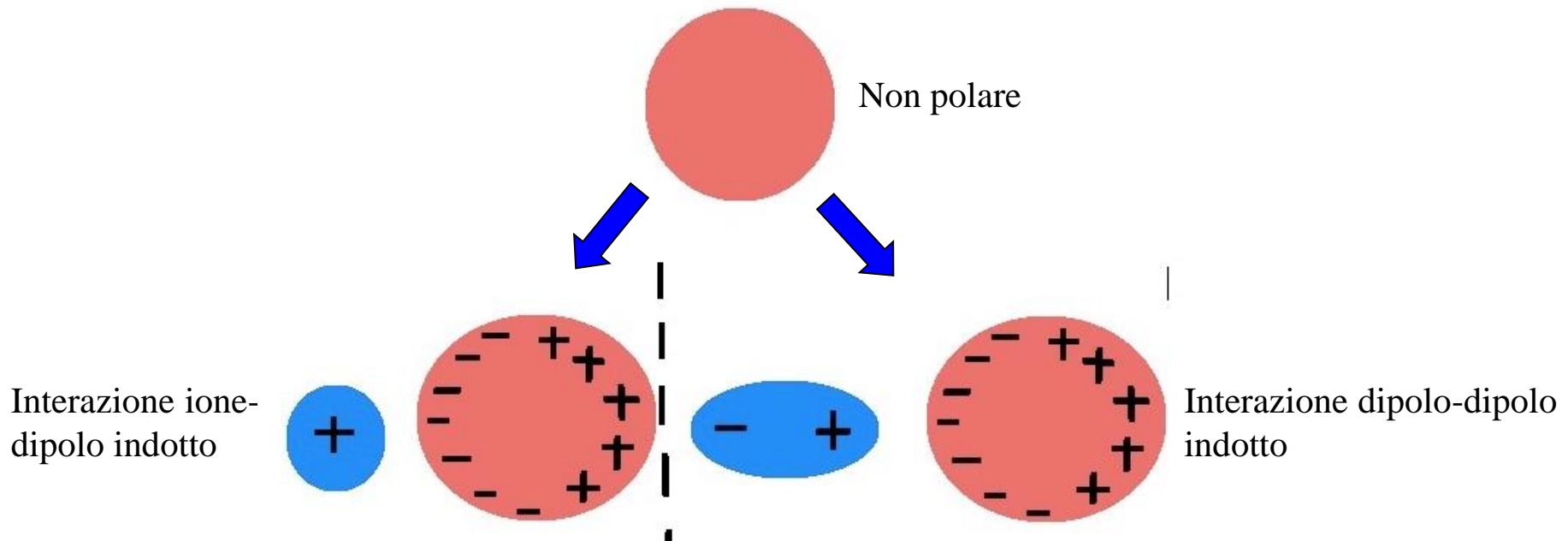


Interazione H-H nella molecola  $\text{H}_2$



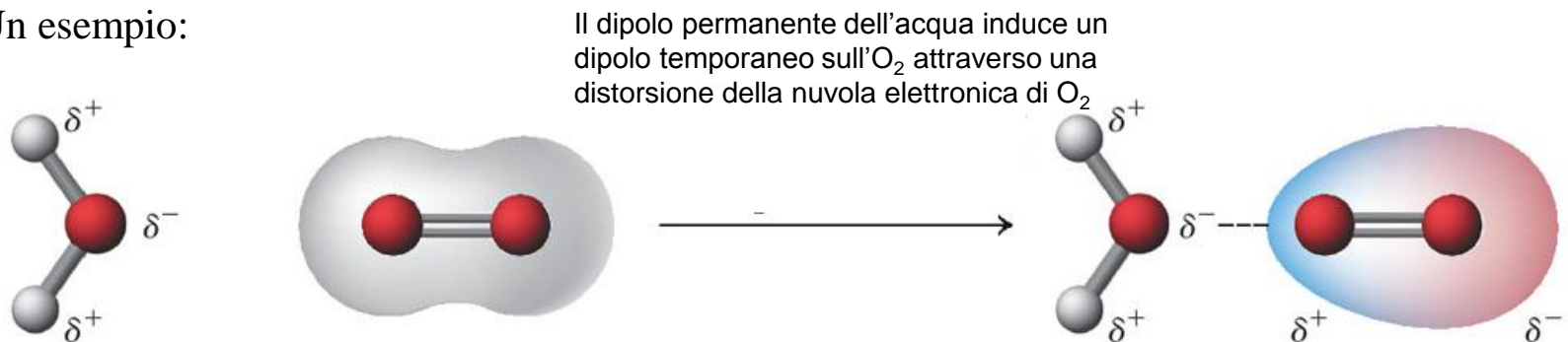
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Un dipolo può essere indotto in una specie non polare da uno ione o da un dipolo permanente.



Anche queste interazioni rientrano tra quelle di Van der Waals

Un esempio:



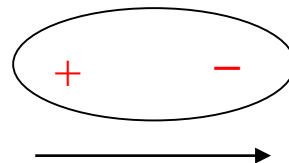
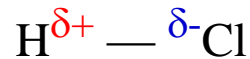
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Interazioni dipolari

Nelle interazioni deboli è anche inclusa l'interazione tra molecole che possiedono un momento dipolare permanente, che viene generato in molecole che contengono atomi con diversa elettronegatività. Ad esempio, in una molecola biatomica composta da due atomi diversi, la nuvola elettronica degli elettroni di legame è spostata verso l'atomo più elettronegativo, generando una separazione di carica.

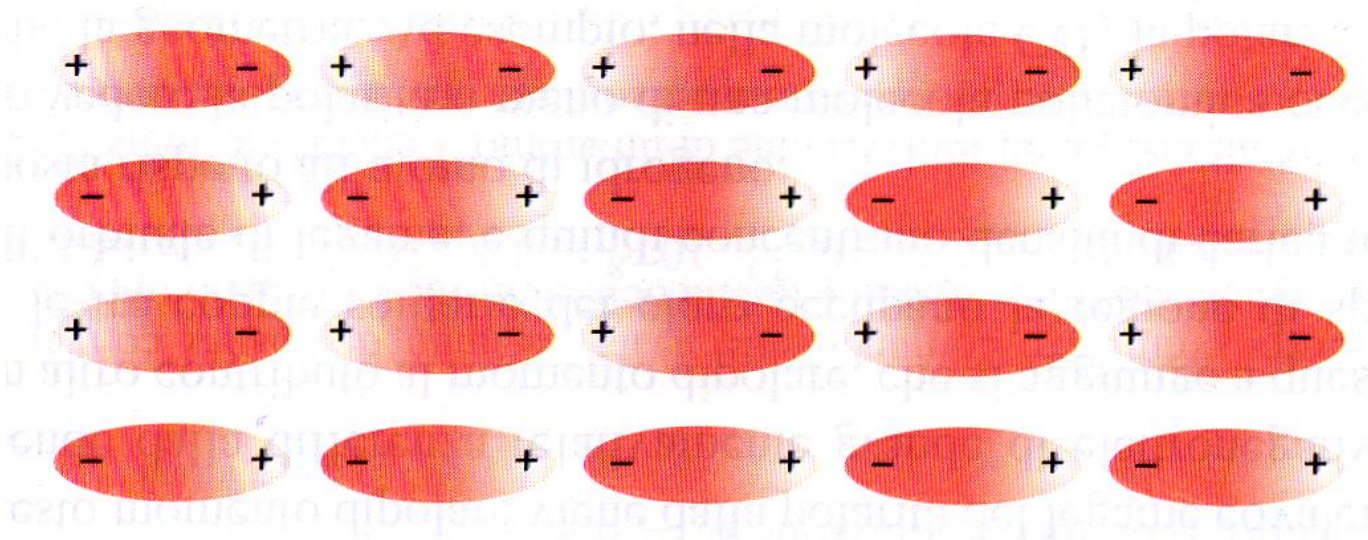
Il legame è perciò polarizzato e **la molecola è polare (possiede un momento elettrico di dipolo permanente)**

**Legami polari e dipoli permanenti:**



# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Molecole con momento dipolare permanente possono interagire tra di loro.



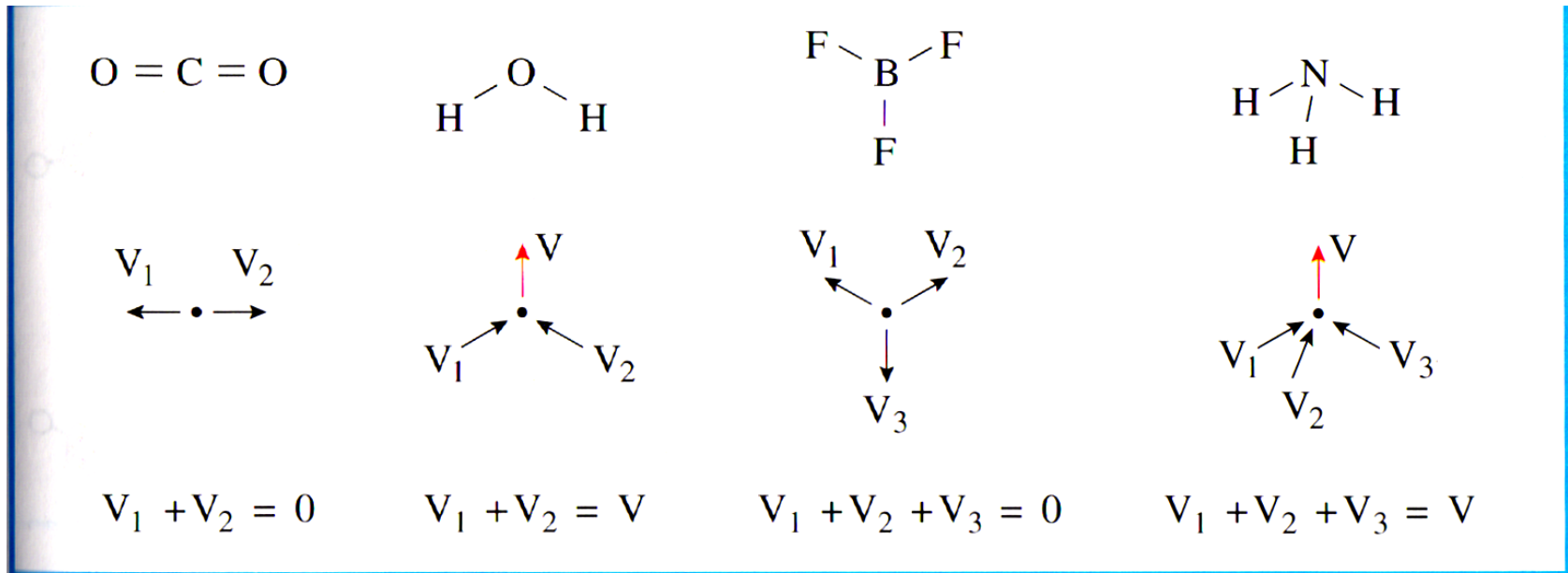
Rappresentazione delle interazioni dipolo-dipolo in un **solido molecolare (solido costituito da molecole)**

$$E_p \propto - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$$

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

In una molecola poliatomica, ciascun legame tra atomi di diversa elettronegatività possiede un momento dipolare.

**Il momento dipolare risultante della molecola è la somma vettoriale dei momenti dipolari di tutti i legami**



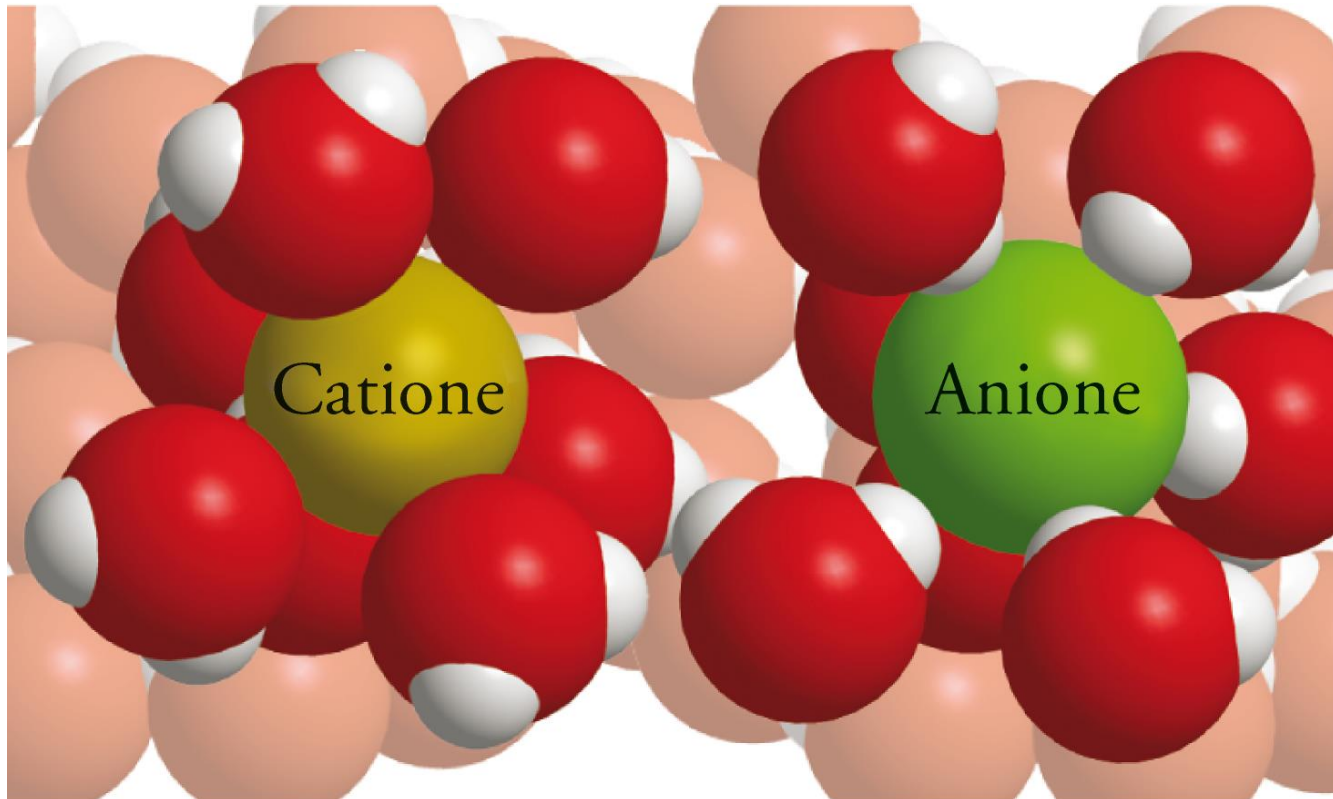
**Figura 5.3** - Somma vettoriale dei momenti dipolari dei legami delle molecole  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $BF_3$  e  $NH_3$ : le molecole  $CO_2$  e  $BF_3$  sono apolari mentre le molecole  $H_2O$  e  $NH_3$  sono polari.

Si possono avere casi in cui i singoli legami sono polari, ma il momento di dipolo della molecola è nullo ( $CO_2$ ,  $BF_3$ )

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Interazione ione-dipolo

Esempio: ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  in acqua

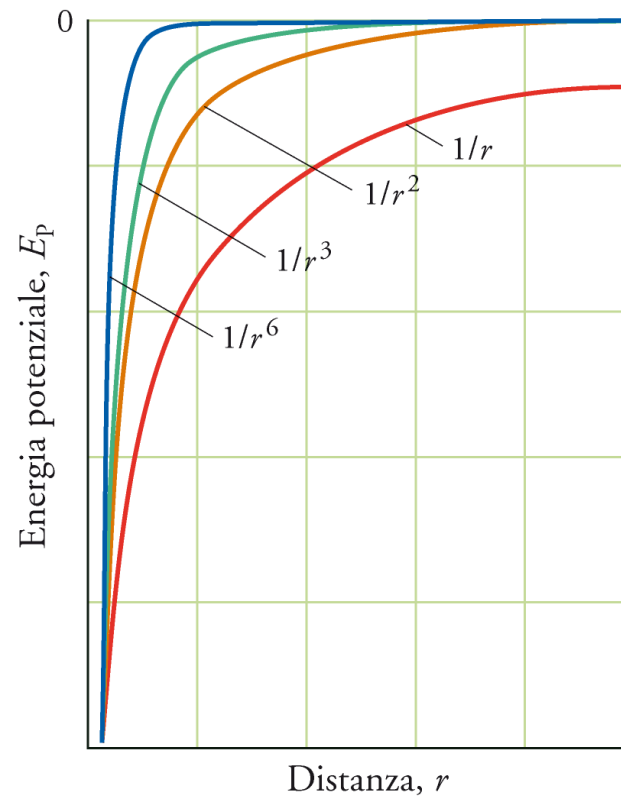


$$E_p \propto - \frac{|z| \mu_1}{r^2}$$

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Dipendenza dell'energia potenziale dalla distanza per diversi tipi di interazione

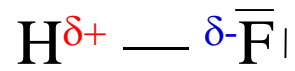
$E_p \propto -\frac{1}{r}$	ione-ione
$E_p \propto -\frac{1}{r^2}$	ione-dipolo
$E_p \propto -\frac{1}{r^3}$	dipolo-dipolo
$E_p \propto -\frac{1}{r^6}$	Van der Waals



# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Legame a ponte di idrogeno

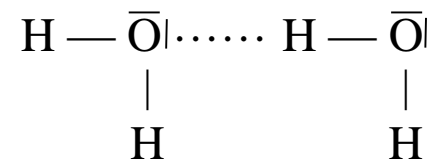
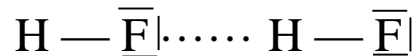
Si parla di legame a ponte di idrogeno quando in una molecola si hanno atomi di idrogeno legati ad un atomo A molto elettronegativo, in particolare **fluoro, ossigeno ed azoto**. Perciò il legame è molto polare. L'atomo A ha su di sé un eccesso di carica negativa, mentre l'atomo di idrogeno ha su di sé un eccesso di carica positiva.



Inoltre l'atomo A possiede una o più coppie di elettroni solitarie.

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

In queste condizioni si viene a creare una forte attrazione elettrostatica tra l'atomo di idrogeno e una delle coppie solitarie dell'atomo A. Questo tipo di interazione è detta **legame a ponte di idrogeno** o, più semplicemente, **legame ad idrogeno**

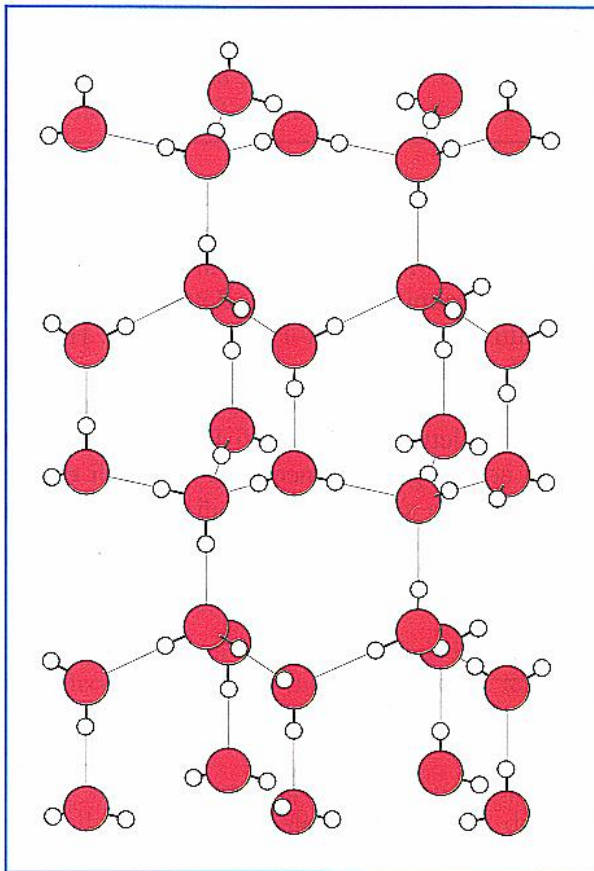


In prima approssimazione, il legame ad idrogeno può essere considerato un'interazione prevalentemente elettrostatica, tra un atomo molto elettronegativo (che ha su di sé un'elevata carica negativa) e l'atomo di idrogeno, che è piccolo ed ha su di sé un'elevata densità di carica positiva.

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Il legame ad idrogeno è presente **sia in composti solidi che in liquidi**

Struttura del ghiaccio



Ciascuna molecola di  $\text{H}_2\text{O}$  è legata tramite legame ad idrogeno a quattro altre molecole.

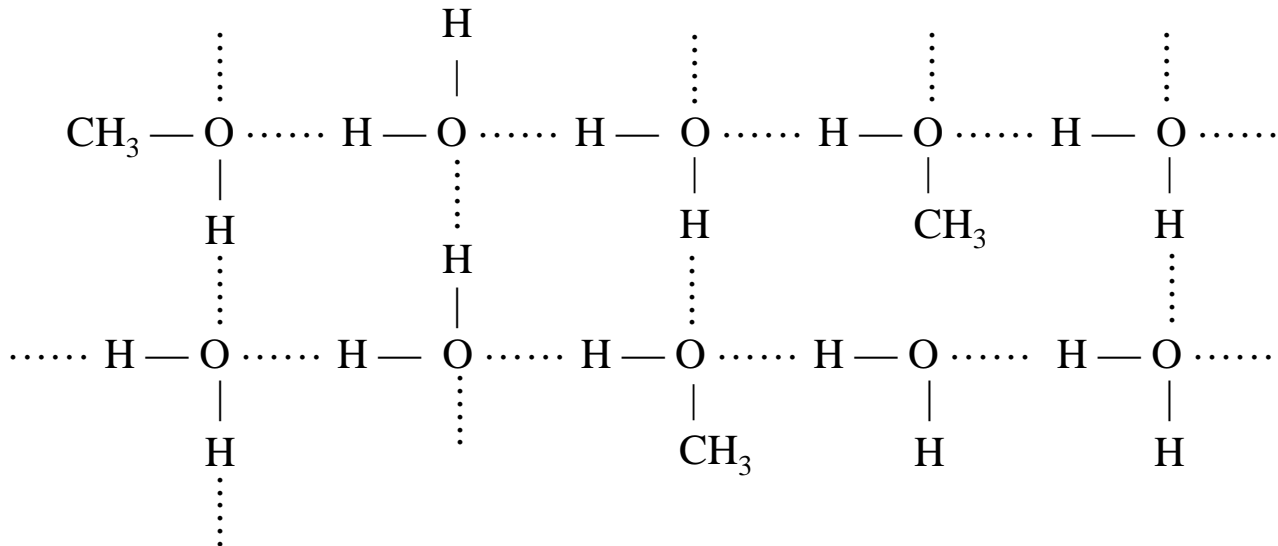
Ciascun atomo di ossigeno interagisce con quattro atomi di idrogeno, due legati in maniera covalente (a distanza più corta) e due legati attraverso interazioni a ponte di idrogeno (a distanza più lunga).

I quattro atomi di idrogeno sono disposti attorno all'ossigeno in maniera tetraedrica.

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

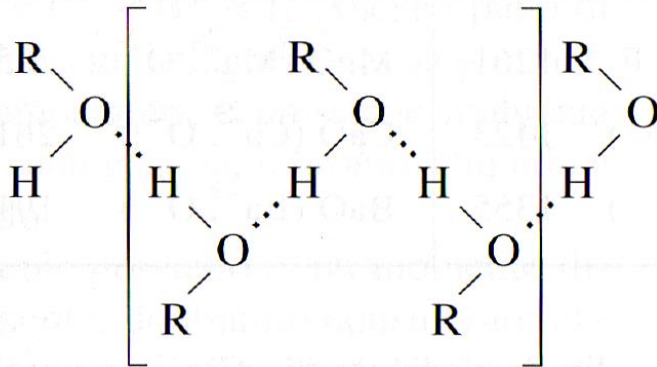
Il legame ad idrogeno si può formare anche tra molecole diverse

Una soluzione acquosa di metanolo ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ ):

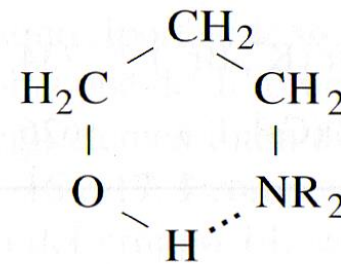


# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Legami a ponte di idrogeno **inter-** ed **intra-**molecolari



Legami a idrogeno intermolecolari



Legame a idrogeno intramolecolare

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Tipi di interazioni	Fattori responsabili dell'interazione	Esempio
Ione-dipolo	Carica ionica, grandezza del dipolo	$\text{Na}^+ \dots \text{H}_2\text{O}$
Legame idrogeno, $\text{X}-\text{H} \dots :\text{Y}$	Legame $\text{X}-\text{H}$ molto polare ed atomo $\text{Y}$ con coppie solitarie (dove $\text{X}$ e $\text{Y} = \text{F}, \text{N}, \text{O}$ ). Energia approssimata = 20 kJ/mol.	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$
Dipolo-dipolo ... $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	Momento di dipolo (dipende dalle elettronegatività degli atomi e dalla struttura molecolare). Energia approssimata = 5-20 kJ/mol.	$(\text{CH}_3)_2\text{O} \dots (\text{CH}_3)_2\text{O}$
Dipolo/dipolo indotto	Momento di dipolo di molecola polare e polarizzabilità di molecola non polare. Energia approssimata < 2 kJ/mol.	$\text{H}_2\text{O} \dots \text{I}_2$
Dipolo indotto/dipolo indotto (forze di dispersioni di London)	Polarizzabilità	$\text{I}_2 \dots \text{I}_2$

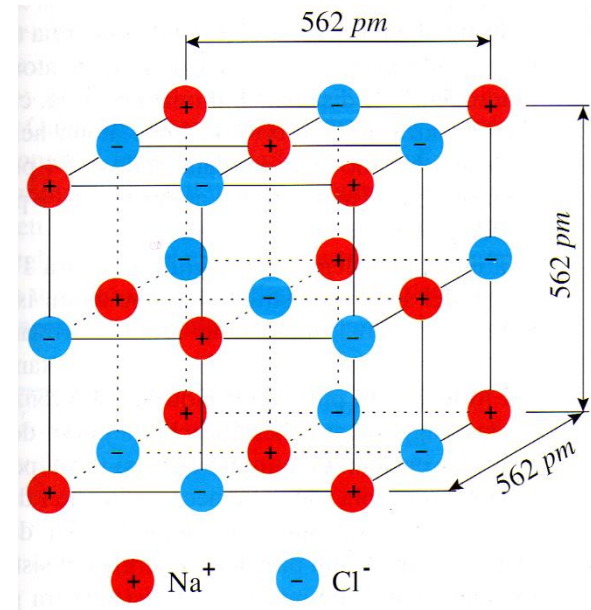
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Proprietà fisiche delle sostanze

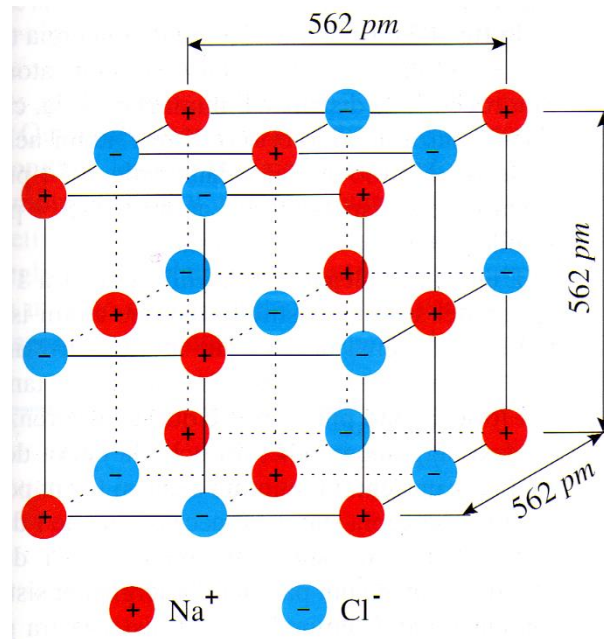
Le proprietà fisiche delle sostanze dipendono fortemente dal tipo di legame che esiste tra gli atomi (ionico, covalente o metallico).

### Solidi ionici

**Nei composti ionici**, esiste una forte attrazione elettrostatica tra ioni di segno opposto e questo fa sì che questi composti siano solidi a temperatura ambiente. Questi ioni sono organizzati in un reticolo cristallino che vede un'alternanza di cationi ed anioni nelle tre dimensioni spaziali.



# Legame chimico e proprietà delle sostanze



In ogni caso, anche a temperatura ambiente, **gli ioni oscillano attorno alla loro posizione di equilibrio**.

Queste oscillazioni aumentano all'aumentare della temperatura, fino a che, ad una certa temperatura (punto di fusione) gli ioni che si trovano sulla superficie si allontanano così tanto dalla loro posizione di equilibrio da non poter essere più richiamati dalle attrazioni elettrostatiche nelle loro posizioni all'interno del reticolo cristallino. Il processo si estende agli ioni che vengono a trovarsi sulla nuova superficie: è il processo di fusione

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Nei composti ionici, **l'interazione tra ioni di segno opposto è prevalentemente elettrostatica e dipende dalla carica degli ioni** (aumenta all'aumentare della carica) e **dalla distanza tra ioni di segno opposto** (diminuisce all'aumentare della distanza)

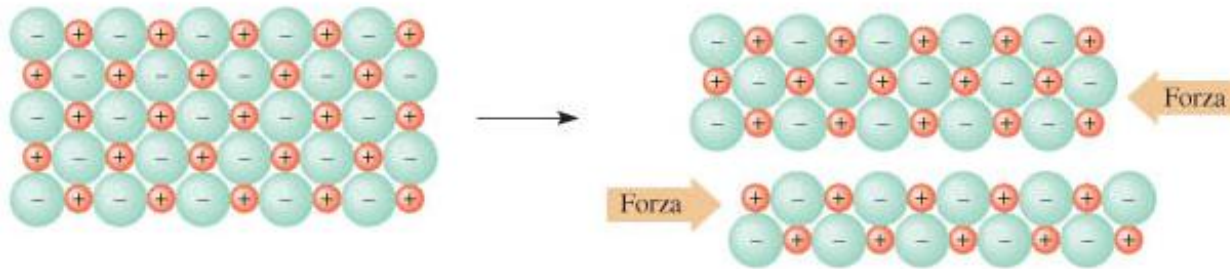
La distanza tra gli ioni, a sua volta, è funzione delle dimensioni degli ioni ed aumenta all'aumentare delle dimensioni degli ioni)

Temperature di fusione (°C) di alcuni composti ionici.

NaCl (Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> )	801	MgF <sub>2</sub> (Mg <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup> )	1261	MgO (Mg <sup>2+</sup> , O <sup>2-</sup> )	2852
KBr (K <sup>+</sup> , Br <sup>-</sup> )	734	CaF <sub>2</sub> (Ca <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup> )	1423	CaO (Ca <sup>2+</sup> , O <sup>2-</sup> )	2614
CsI (Cs <sup>+</sup> , I <sup>-</sup> )	626	BaF <sub>2</sub> (Ba <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup> )	1355	BaO (Ba <sup>2+</sup> , O <sup>2-</sup> )	1918

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

I solidi ionici **fondono a temperature elevate e sono duri** (non possono essere scalfiti, non sono né duttili né malleabili), ma sono **fragili**



quando un cristallo ionico viene sottoposto a delle forze che ne provocano lo slittamento di un piano sopra l'altro, si sviluppano delle forze di repulsione tra cariche dello stesso segno che causano la rottura del cristallo o la sua spaccatura lungo il piano cristallografico.

**Non conducono corrente allo stato solido** (le specie cariche, anioniche e cationiche, non hanno libertà di movimento nel reticolo cristallino). Possono condurre corrente invece allo stato liquido.

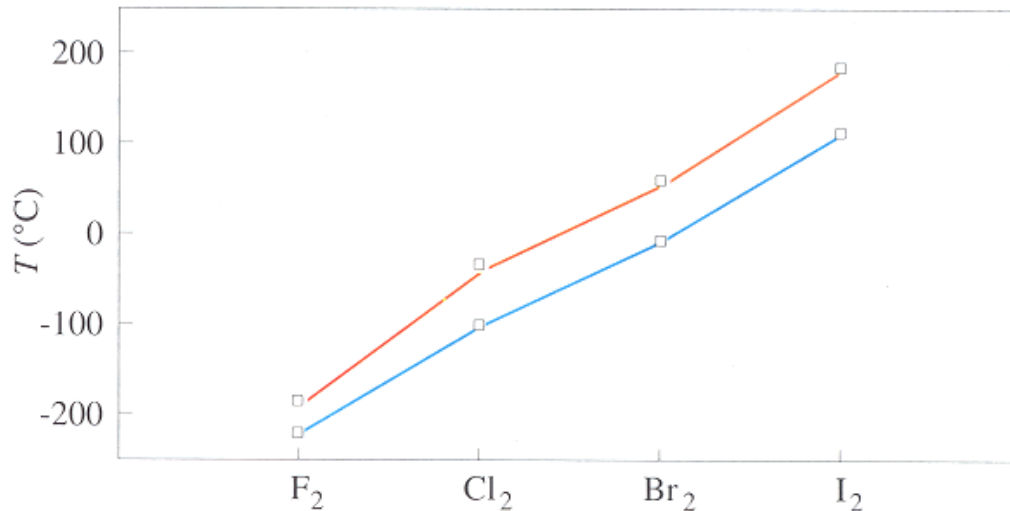
# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Solidi molecolari

Nelle sostanze molecolari, cioè composte da molecole, le proprietà fisiche dipendono dalle forze intermolecolari (forze di Van der Waals, dipolo-dipolo, legame ad idrogeno).

Se la molecola è non polare, le forze di attrazione tra le molecole saranno solo le forze di dispersione ed è logico aspettarsi temperature di fusione e ebollizione basse.

Queste forze aumentano all'aumentare delle dimensioni delle molecole, a causa della maggiore facilità a polarizzarsi da parte di molecole di più grandi dimensioni

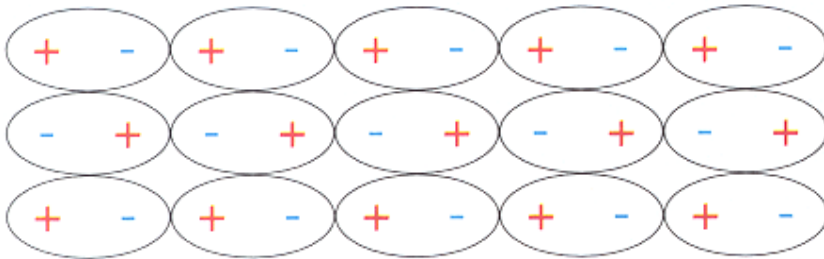


Temperature di fusione (linea blu) e di ebollizione (linea rossa) degli alogeni

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Solidi molecolari

Se la molecola è polare e quindi possiede un momento dipolo permanente, dobbiamo anche considerare l'interazione dipolo-dipolo, più forte dell'interazione dipolo indotto-dipolo indotto.



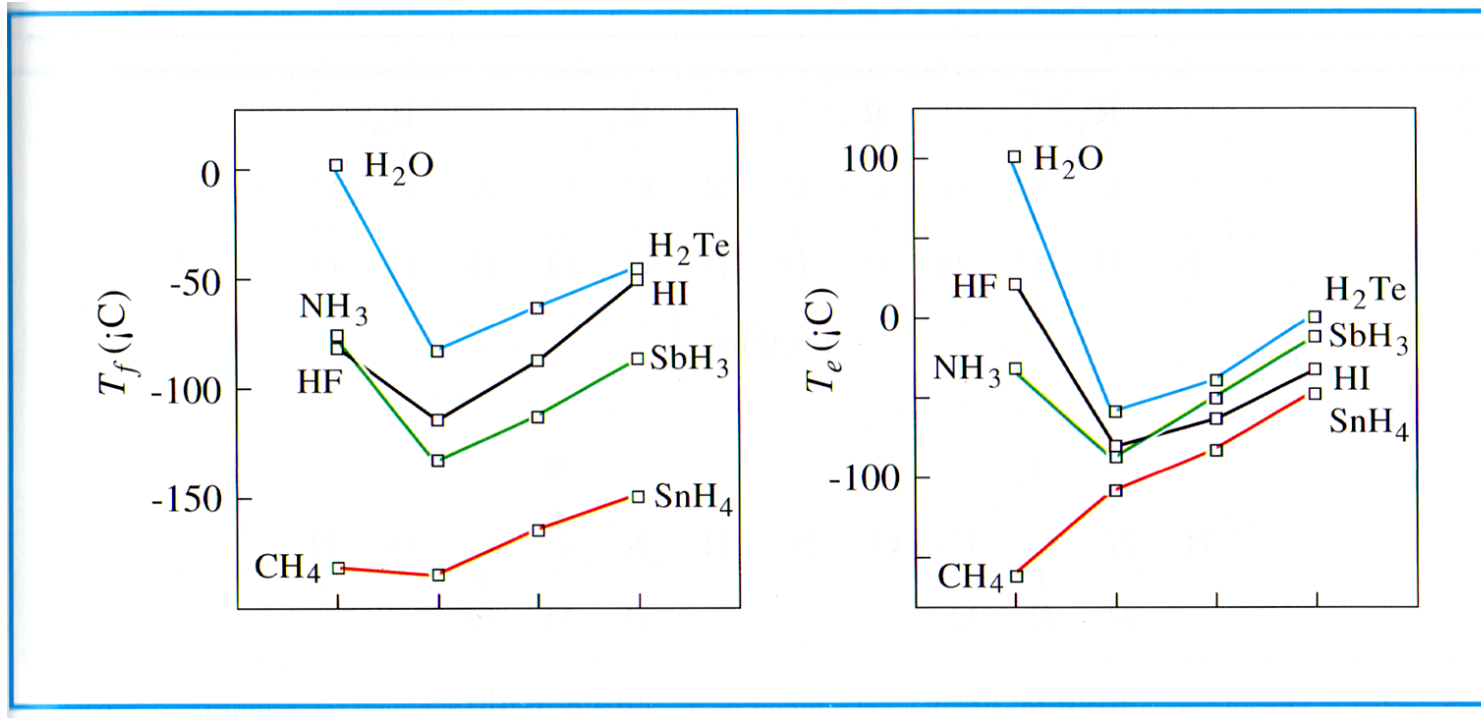
Interazioni dipolo-dipolo in un solido molecolare

Le interazioni dipolo-dipolo continuano ad esercitarsi anche tra le molecole nel liquido.

Anche queste interazioni sono abbastanza deboli, ma comunque più forti delle interazioni dipolo indotto-dipolo indotto. I punti di fusione ed ebollizione saranno un po' più alti di quelli caratteristici delle sostanze costituite da molecole non polari.

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Se la molecola, oltre ad essere polare, ha la possibilità di formare legami ad idrogeno intermolecolari, va tenuto presente che questo tipo d'interazione è più forte delle interazioni dipolo-dipolo e dipolo indotto-dipolo indotto. Le temperature di fusione ed ebollizione saranno più alte di quelle che si avrebbero in assenza dell'interazione a ponte di idrogeno. I solidi molecolari possono essere scalfiti facilmente (teneri) e non conducono corrente. Ciò vale anche per quando si trovano allo stato liquido.



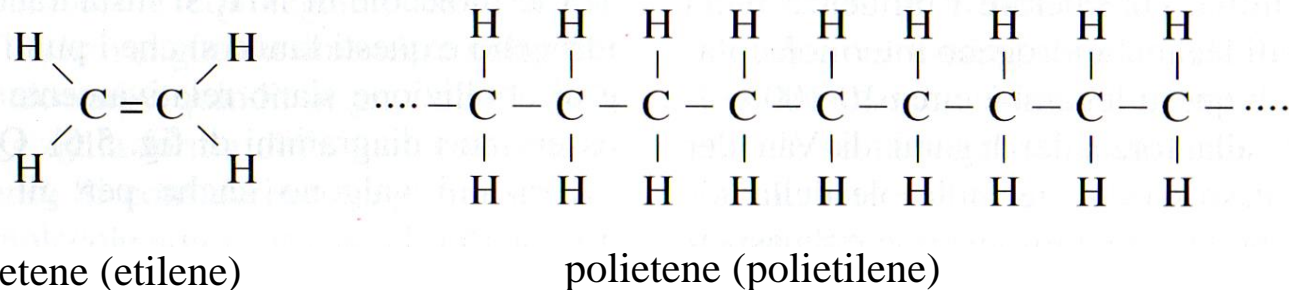
Temperature (°C) di fusione (a) e di ebollizione (b) degli idruri degli elementi dei gruppi 14, 15, 16 e 17.



# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Solidi macromolecolari e polimeri

Il peso molecolare di questi solidi può anche non essere ben definito. E' il caso dei **polimeri**, come il polietilene.



Le molecole di un polimero non hanno tutte lo stesso peso molecolare e il peso molecolare che può venir determinato è solo il valor medio dei pesi molecolari delle singole macromolecole.

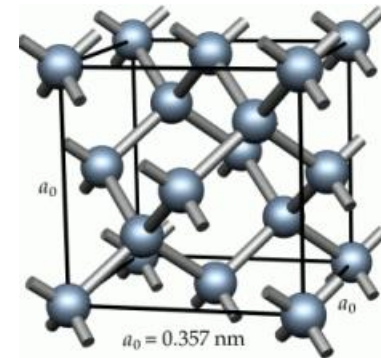
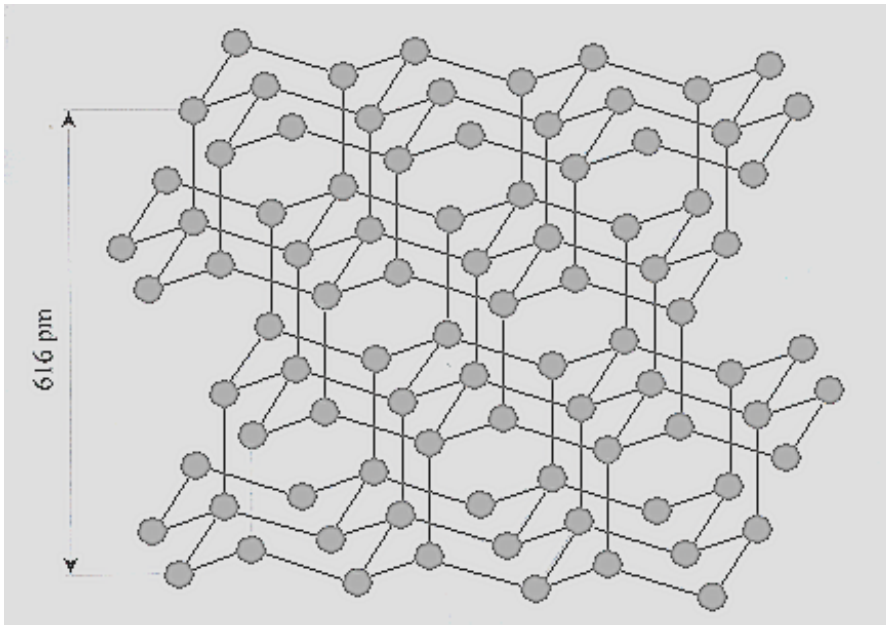
A causa dell'elevato numero di atomi, non possono "impacchettarsi" in un reticolo cristallino. Non sono perciò solidi cristallini caratterizzati da una cella elementare. Per questo motivo non hanno neppure un punto di fusione ben definito (per riscaldamento rammolliscono fino a fondere in un certo intervallo di temperatura).

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

## Solidi covalenti non molecolari

Sono solidi costituiti da atomi legati tra loro in maniera covalente, che si estendono a formare un reticolo ordinato bidimensionale o tridimensionale grande quanto il cristallo stesso. E' il caso di **diamante e grafite**, le forme cristalline in cui si trova il carbonio.

Nel **diamante** ciascun atomo di carbonio ha ibridazione  $sp^3$  ed è legato in maniera tetraedrica ad altri 4 atomi di carbonio, formando un reticolo tridimensionale. Il diamante è la sostanza più dura che si conosca ed ha punto di fusione e ebollizione molto alti. Non è conduttore di corrente elettrica.

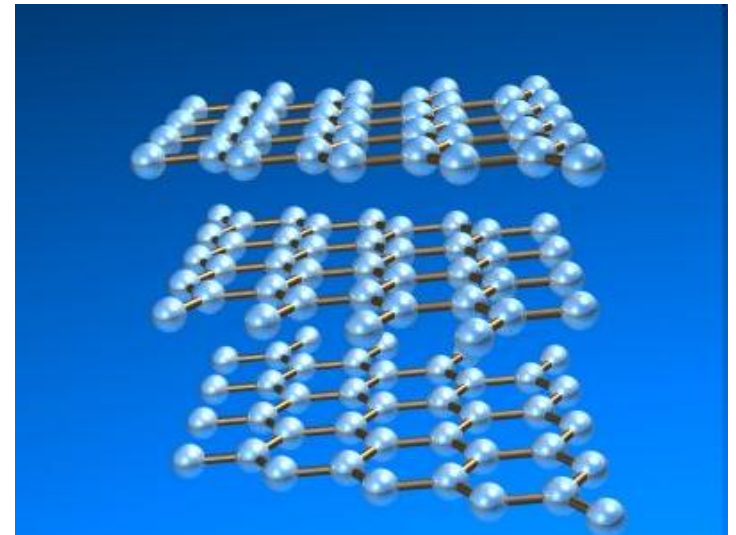
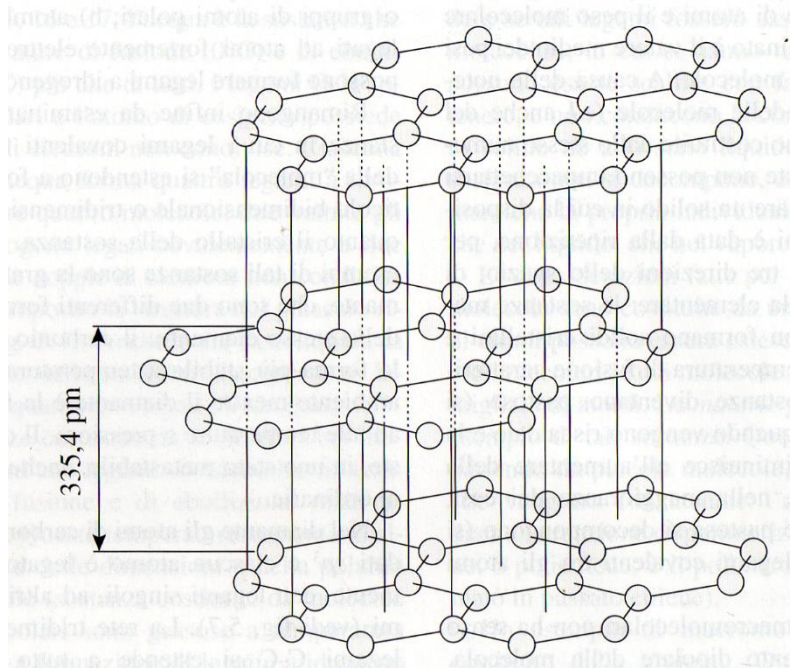


Cella cristallina  
cubica del diamante

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Nella grafite, gli atomi di carbonio hanno **ibridazione  $sp^2$**  ed i legami  $\sigma$  formano una **rete a maglie esagonali** che si estende su un piano. I diversi piani interagiscono tramite interazioni di Van der Waals.

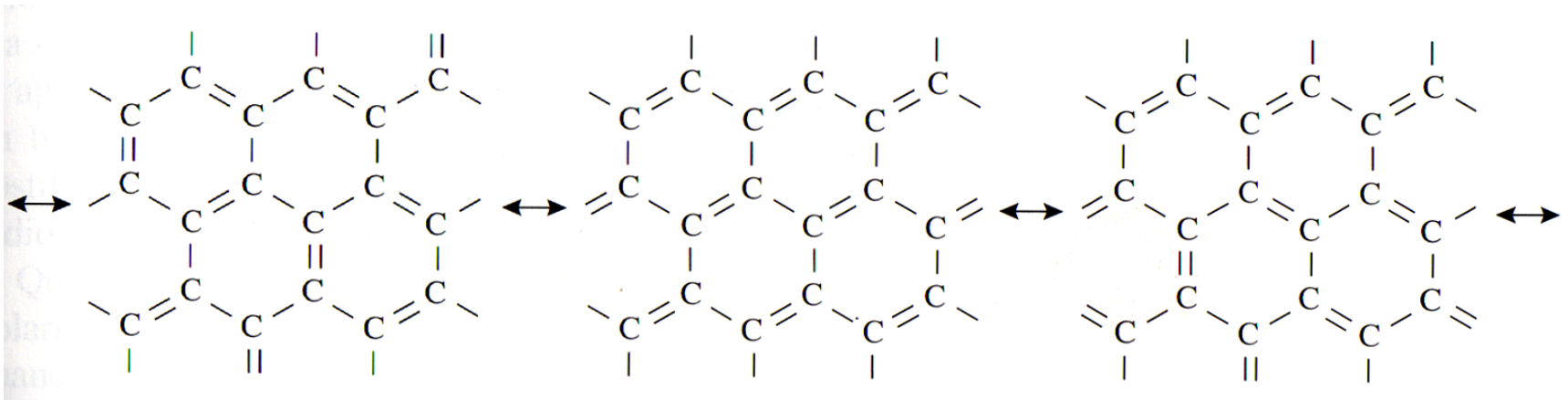
Questa struttura giustifica l'alto punto di fusione e la facilità con cui i piani possono slittare l'uno sull'altro.



- Struttura della grafite. Ciascun atomo di carbonio è legato, con legami covalenti, ad altri tre atomi complanari. Tra gli atomi di due piani adiacenti esistono legami di Van der Waals.

# Legame chimico e proprietà delle sostanze

Nella grafite ciascun atomo di carbonio possiede un orbitale p non ibrido, perpendicolari al piano dello scheletro di legami  $\sigma$  e occupati da un singolo elettrone. Ciascun atomo di carbonio può perciò formare un legame di tipo  $\pi$  con un altro atomo di carbonio adiacente. La struttura è perciò definita da un numero infinito di formule risonanti.



In pratica **gli elettroni dei legami  $\pi$  sono delocalizzati su tutto il piano**. Per questo motivo la grafite è un buon **conduttore di corrente** nelle direzioni parallele ai piani delle molecole, ma non nella direzione perpendicolare.

## Obiettivi minimi

- 1) Classificare le forze intermolecolari sulla base della loro natura e forza.
- 2) Comprendere gli effetti delle forze intermolecolari sullo stato di aggregazione della materia e le proprietà macroscopiche delle sostanze