

Effetto di induzione (Forze di Debye)

Forze dipolo - dipolo indotto e forze quadrupolo - dipolo indotto

Le molecole dotate di un dipolo o un quadrupolo permanente generano un campo elettrico che induce una risposta attrattiva nelle molecole apolari, le quali polarizzandosi esibiscono un **dipolo elettrico temporaneo**.



- **La generazione del dipolo temporaneo avviene indipendentemente dall'orientamento delle molecole.**
- **L'interazione non risente della temperatura.**

$$E_p \propto \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6}$$

Energie potenziali delle forze di van der Waals

London (dispersione)

$$E_p \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Dipolo-dipolo (nei fluidi)

$$E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^6 kT}$$

Dipolo-dipolo indotto

$$E_p \propto -\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6}$$

Forze ione-dipolo

In un solido ionico posto in contatto con dell'acqua, gli ioni in superficie sono circondati da molecole di acqua, separati dagli altri ioni (idratazione) e portati in soluzione.

Le cariche parziali sulle molecole d'acqua sostituiscono le cariche degli ioni adiacenti nel solido causando la dissoluzione con una variazione minima di energia.

Se il solvente polare non è acqua si parla genericamente di solvatazione.

Forze ione-dipolo

Le iterazioni ione-dipolo sono forti nel caso di ioni piccoli e di carica elevata; una conseguenza è che i cationi piccoli e molto carichi risultano spesso idrati anche nei composti.

Effetto della dimensione

Il litio e il sodio formano comunemente sali idrati. Potassio, rubidio e cesio, avendo cationi di maggiori dimensioni, non lo fanno.

Effetto della carica

I cationi di bario e di potassio hanno dimensioni comparabili (138 e 135 pm). I sali di potassio non sono idrati in modo apprezzabile, quelli di bario sono spesso idrati.

Idratazione

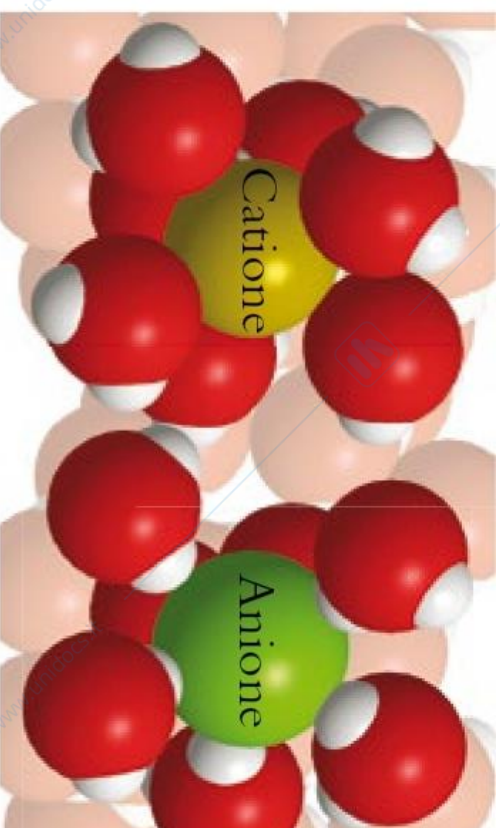
L'idratazione è possibile per le proprietà polari dell'acqua.

La carica parzialmente negativa dell'ossigeno è attratta dai cationi, mentre quelle parziali positive degli atomi di idrogeno ne sono respinte.

La carica parzialmente negativa dell'ossigeno è respinta dagli cationi, mentre quelle parziali positive degli atomi di idrogeno ne sono attratte.

Le molecole d'acqua circondano i cationi con gli atomi di ossigeno orientati verso l'interno. L'orientamento delle molecole d'acqua è opposto negli anioni.

Il catione idratato ha gli ossigeni delle molecole d'acqua orientati verso il catione.



L'anione idratato ha gli idrogeni delle molecole d'acqua orientati verso l'anione.

Forze ione-dipolo

Le forze ione-dipolo sono più deboli delle attrazioni inter-ioniche:

- le cariche delle molecole di solvente sono solo parziali;
- lo ione è **attratto dalle cariche parziali di segno opposto** sulle molecole di solvente ma **è contemporaneamente respinto dalle altre**.

L'interazione ione-dipolo risulta significativa solo quando le molecole polari si trovano molto vicine allo ione.

All'aumentare della distanza tra le molecole, la distanza tra le cariche parziali su ciascuna molecola tende a essere trascurabile, la compensazione degli effetti delle due cariche tende ad essere completa.

Energia potenziale ione-dipolo

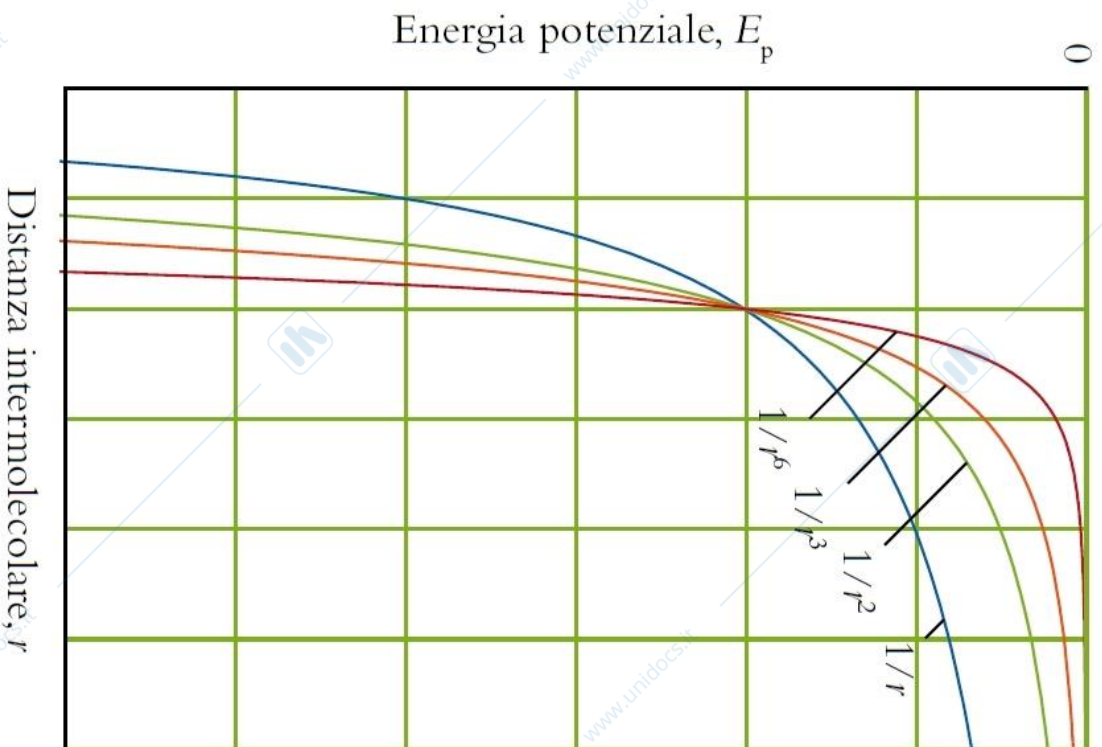
$$E_p \propto -\frac{|z|\mu}{r^2}$$

$|z|$: numero di carica dello ione

μ : momento di dipolo elettrico della molecola polare

r : distanza ione – molecola polare

Minore è la dimensione dello ione, minore sarà la distanza ione-molecola polare.



ione – ione $\propto \frac{1}{r}$

ione – dipolo $\propto \frac{1}{r^2}$

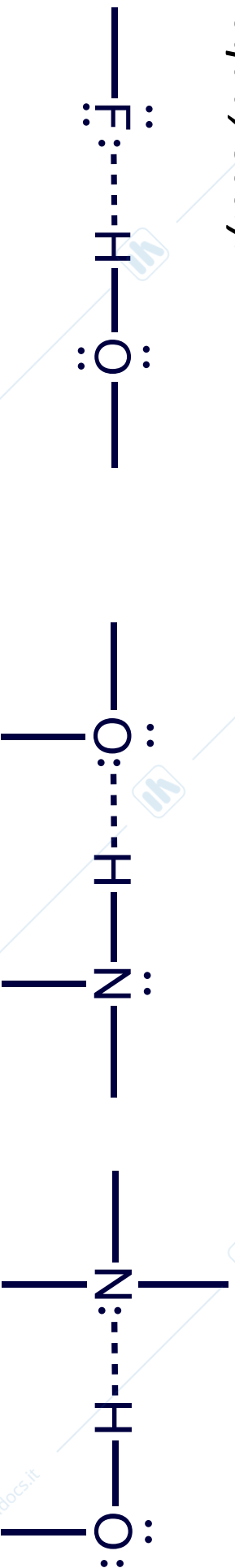
dipolo – dipolo (fermi) $\propto \frac{1}{r^3}$

dipolo – dipolo (rotanti)
dipolo – dipolo indotto
dispersione } **van der Waals** $\propto \frac{1}{r^6}$

Legame a idrogeno

Un legame a idrogeno si forma quando un atomo di **idrogeno legato chimicamente ha un atomo piccolo è fortemente elettronegativo** (H-N, H-O e H-F) è attratto da una **coppia di elettroni solitaria di un altro atomo** (N, O e F).

La formazione di legami a idrogeno è possibile per il fluoruro di idrogeno (HF) e per qualsiasi molecola contenente un legame N-H o O-H (ammoniacca, acqua, ecc.).



Legame a idrogeno

- **L'idrogeno è legato a un atomo piccolo e fortemente elettronegativo X (N, O e F), il legame covalente è altamente polare.**



- **Il protone dell'atomo di idrogeno è quasi privo dell'azione schermante del suo unico elettrone, l'atomo ha quindi ridotte dimensioni e carica positiva (quasi un protone).**
- **La ridotta dimensione e la carica parzialmente positiva consentono all'atomo di idrogeno di avvicinarsi molto a una delle coppie solitarie di un altro atomo Y (N, O e F).**
- **L'atomo di idrogeno e la coppia solitaria si attraggono fortemente e generano un legame a idrogeno.**
- **L'interazione è massima quando l'atomo di idrogeno è allineato agli atomi X e Y.**



Forza dei legami a idrogeno

La forza del legame a idrogeno è dovuta a **un'interazione elettrostatica tra l'idrogeno e una coppia di elettroni solitaria.**

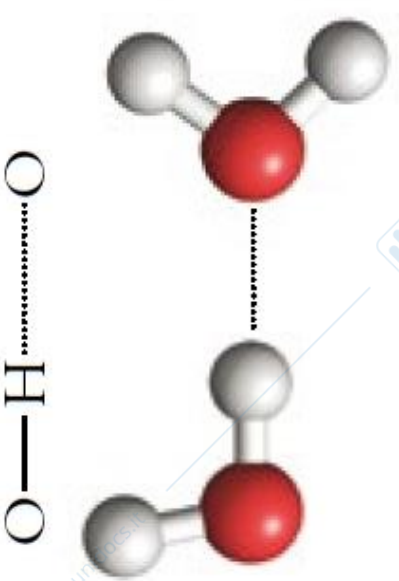
Minore è la distanza tra l'atomo di idrogeno e la coppia di elettroni, più forte è l'attrazione elettrostatica.

Le piccole dimensioni degli atomi di azoto, ossigeno e fluoro sono essenziali per la formazione dei legami a idrogeno:

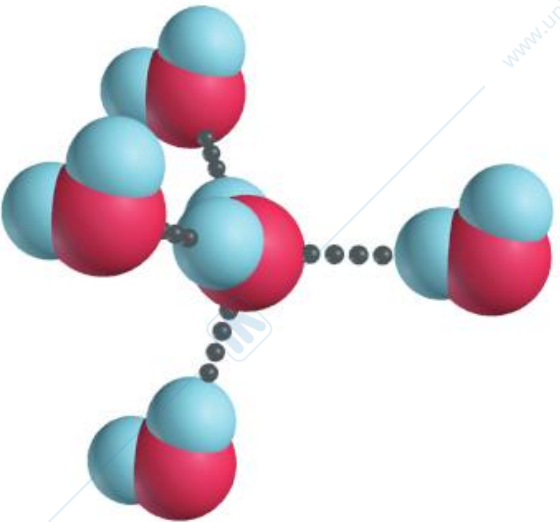
- rendono gli atomi così elettronegativi che l'idrogeno ad essi legato mediante un legame covalente è nettamente positivo e di ridotte dimensioni (quasi un protone);
- consentono alla coppia solitaria di avvicinarsi all'atomo di idrogeno.

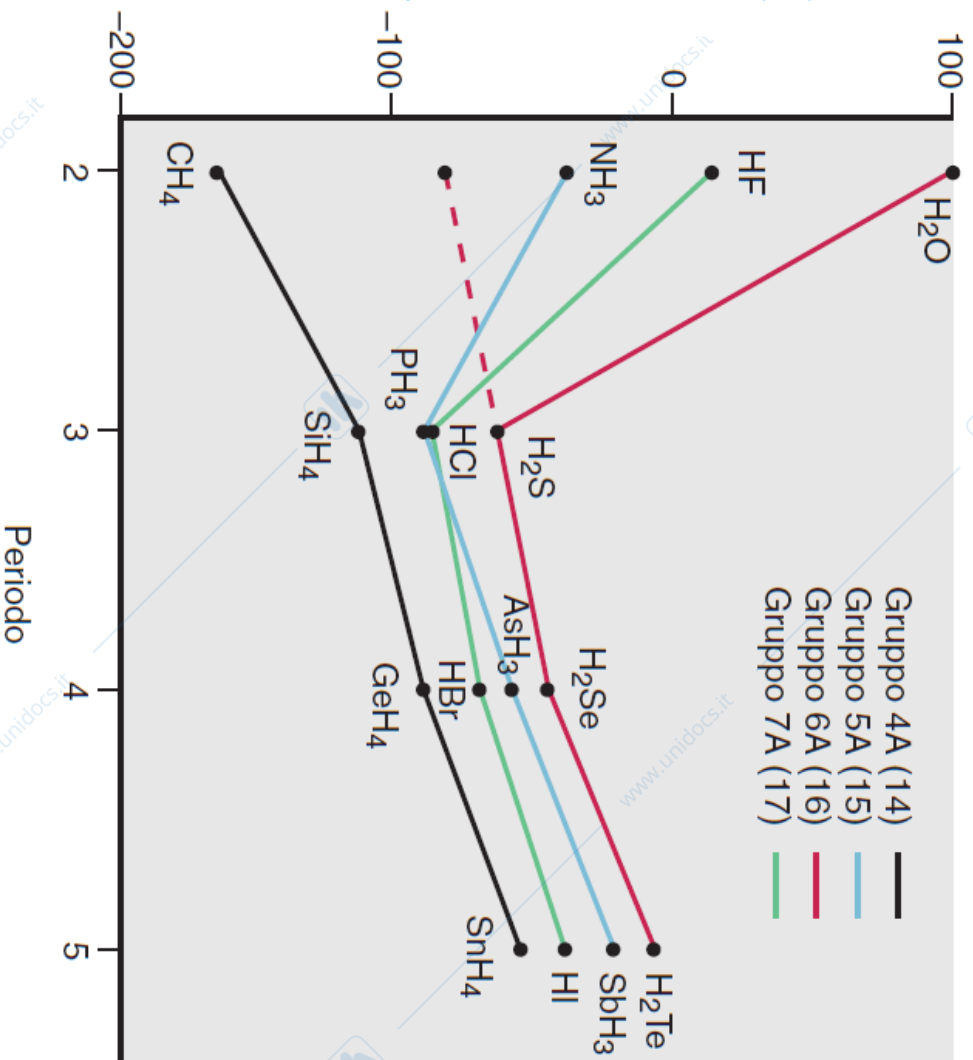
Legame a idrogeno nell'acqua

L'ossigeno, l'idrogeno e l'altro ossigeno coinvolti nell'interazione sono allineati.



Una molecola di acqua avendo **due coppie di elettroni solitarie** sull'atomo di ossigeno e **due atomi di idrogeno** può formare fino a **quattro legami a idrogeno** con le molecole di acqua circostanti generando una disposizione tetraedrica.





Legame a idrogeno e temperatura di ebollizione

Acqua, fluoruro di idrogeno e ammoniaca hanno una temperatura di ebollizione maggiore di quanto ci si aspetterebbe in base alla loro massa molecolare a causa dei legami a idrogeno.

La forza del legame a idrogeno dell'HF è maggiore del singolo legame a idrogeno tra molecole di H₂O.

La temperatura di ebollizione dell'acqua è superiore perché per ogni molecola si possono avere fino a **quattro legami a idrogeno**.

Forza dei legami a idrogeno

La forza di legame a idrogeno è **nettamente inferiore a quelle di un comune legame covalente** (circa il 10%), ma è **nettamente maggiore di quelle dovute alle altre interazioni molecolari**.

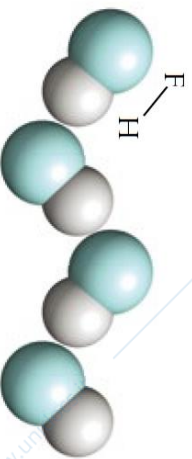
La **lunghezza di un legame a idrogeno è maggiore di quella di un legame covalente**, ma è comune del medesimo ordine di grandezza.

Ad esempio, nel ghiaccio: $O - H$ è lungo 101 pm, $O \cdots H$ è lungo 175 nm.

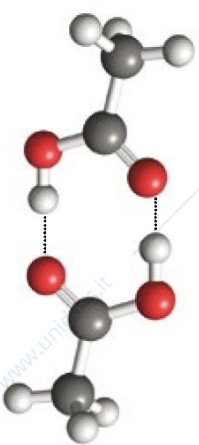
I legami a idrogeno sono spesso sufficientemente forti da essere presenti anche in fase vapore, creando associazioni molecolari.

Ad esempio, il fluoruro di idrogeno gassoso ha brevi catene con legami a zig e zag e anelli $(HF)_6$ e l'acido acetico in fase vapore forma dei dimeri $(CH_3COOH)_2$.

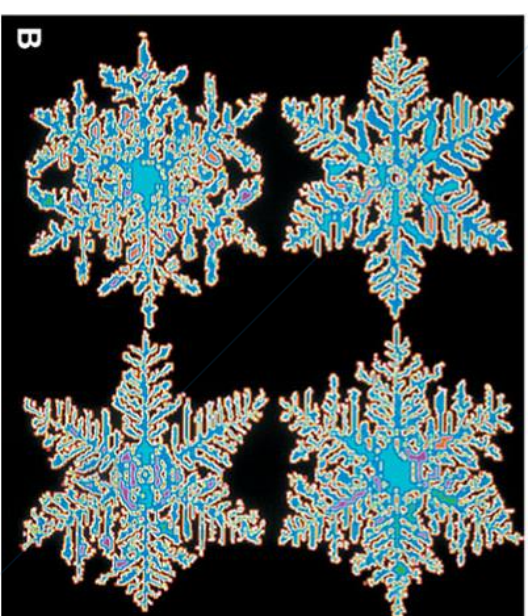
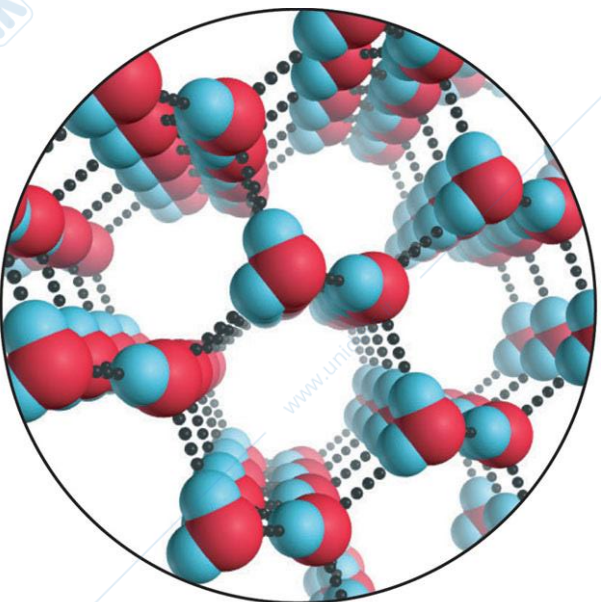
Fluoruro di idrogeno $(HF)_n$



Dimero dell'acido acetico $(CH_3COOH)_2$



Struttura esagonale del ghiaccio



A causa del legame a idrogeno, il ghiaccio ha una struttura aperta ed è perciò *meno denso* dell'acqua.

Fase Liquida

L'energia cinetica delle particelle riesce in parte a sopraffare le forze intermolecolari, le molecole possono muoversi le une rispetto alle altre pur rimanendo sempre molto vicine.

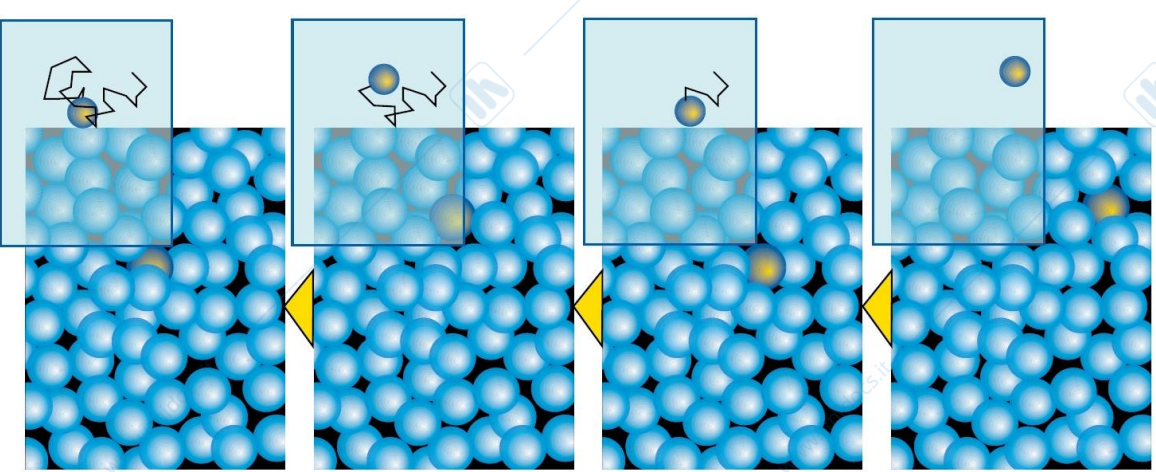
Le interazioni si modificano continuamente a causa del movimento delle molecole, ma sono **sufficientemente forti da influire sulla struttura locale**.

L'ordine è solamente a breve raggio.

Percorso di una molecola in un liquido

L'energia cinetica è sufficientemente alta da consentire il movimento delle molecole, mantenendole tuttavia molto vicine.

L'intera sostanza è fluida.

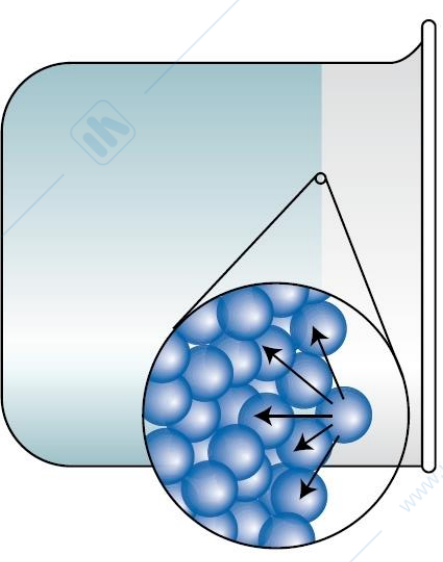


Tensione superficiale

Le molecole situate all'interno del liquido sono soggette ad attrazioni intermolecolari in tutte le direzioni.

Le molecole situate sulla superficie del liquido sono soggette a **un'attrazione netta verso l'interno.**

L'attrazione tende a minimizzare il numero di molecole sulla superficie, il che genera la tensione superficiale.



Tensione superficiale

La tensione superficiale è l'energia necessaria per aumentare la superficie dell'interfaccia riferita all'area della superficie.

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad dW = \gamma dA$$

γ : *tensione superficiale* $Jm^{-2} = Nm^{-1}$

dW : *lavoro infinitesimo per aumentare l'area superficiale, J*

dA : *variazione infinitesima dell'area interfacciale, m^2*

Tensione superficiale e forze interparticellari

La tensione superficiale è *maggiore* tanto *maggiori* sono le forze tra le particelle.

Sostanza	Formula	Tensione Superficiale	
		(J/m ²) a 20°C	Forza(e) principale(i)
Etere dietilico	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	1,7x10 ⁻²	Dipolo-dipolo; dispersione
Etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	2,3x10 ⁻²	Legame a idrogeno
Butanolo	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2,5x10 ⁻²	Legame a idrogeno; dispersione
Acqua	H ₂ O	7,3x10 ⁻²	Legame a idrogeno
Mercurio	Hg	48x10 ⁻²	Legame metallico

Stato solido

I solidi possono essere distinti in due categorie: **solidi cristallini** e **solidi amorfi**.

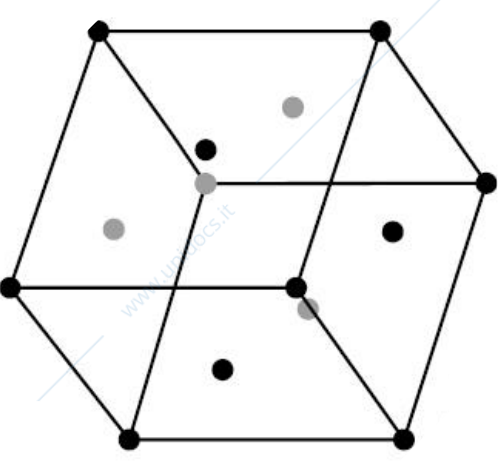
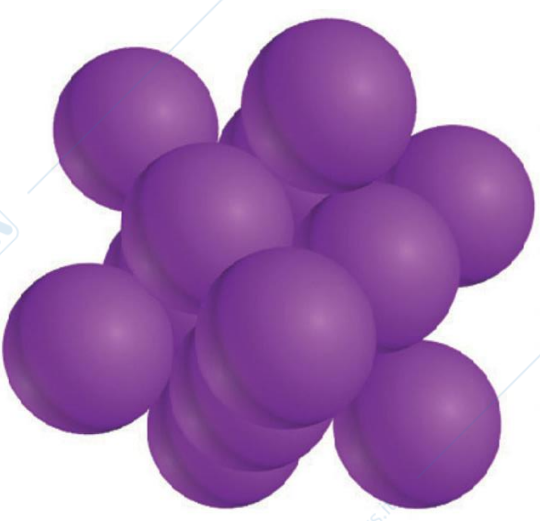
I **solidi cristallini** hanno **atomi, ioni o molecole disposti in un assetto ordinato a lungo raggio (reticoli cristallini)**. Essi normalmente hanno facce piane e ben definite (facce cristalline) orientate l'una rispetto all'altra secondo angoli definiti che riflettono l'ordine reticolare. La disposizione delle particelle nel reticolo si determina mediante diffrazione dei raggi X.

I **solidi amorfi** hanno una struttura analoga a quella di un **liquido congelato caratterizzata da un ordine a breve raggio**. Essi non presentano forme ben definite salvo siano stati appositamente plasmati o tagliati.

Solidi cristallini

- Solidi atomici: atomi unite da forze di dispersione gas nobili dal Ne (-249°C) al Rn (-71°C)
- Solidi molecolari: molecole unite da forze intermolecolari non polari: O_2 (-219°C), C_4H_{10} (-138°C), Cl_2 (-101°C), C_6H_{14} (-95°C), P_4 ($44,1^{\circ}\text{C}$) polari: SO_2 (-73°C), CHCl_3 (-64°C), HNO_3 (-42°C), H_2O (0°C), CH_3COOH (17°C)
- Solidi reticolari: atomi uniti da legami covalenti SiO_2 (*quarzo*, 1610°C), C (*diamante*, $\sim 3800 - 4100^{\circ}\text{C}$)
- Solidi metallici: cationi uniti da elettroni di valenza condivisi sull'intero reticolo Na ($97,8^{\circ}\text{C}$), Zn (420°C), Fe (1535°C)
- Solidi ionici: interazioni elettrostatiche tra cationi e anioni NaCl (801°C), CaF₂ (1423°C), MgO (2852°C)

Ar - impaccamento cubico compatto
(cella cubica a facce centrate)



Solidi atomici

Singoli atomi uniti da forze di dispersione.

Elementi del gruppo 18 (8A): Ne, Ar, Kr, Rn

Teneri

Temperatura di fusione molto bassa

Cattivi conduttori elettrici e termici.

Solidi molecolari

I punti reticolari sono occupati da singole molecole.

Forze intermolecolari: dispersione, dipolo-dipolo, legami a idrogeno

Piuttosto teneri

Temperature di fusione da basse a moderate

Cattivi conduttori termici ed elettrici

Esempi molecole apolari:

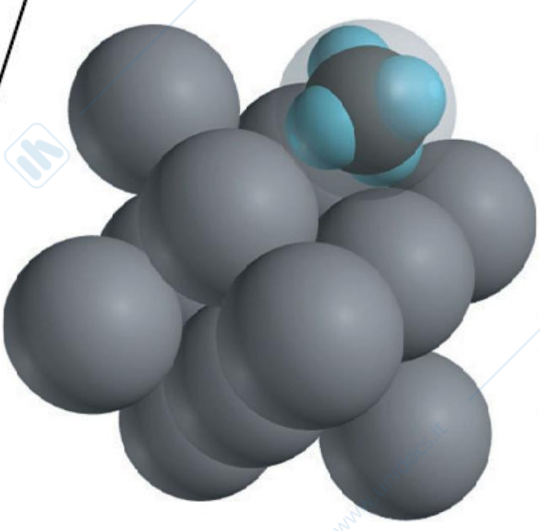
O_2 ($-219^\circ C$), C_4H_{10} ($-138^\circ C$)

Cl_2 ($-101^\circ C$), C_6H_{14} ($-95^\circ C$) e P_4 ($44,1^\circ C$)

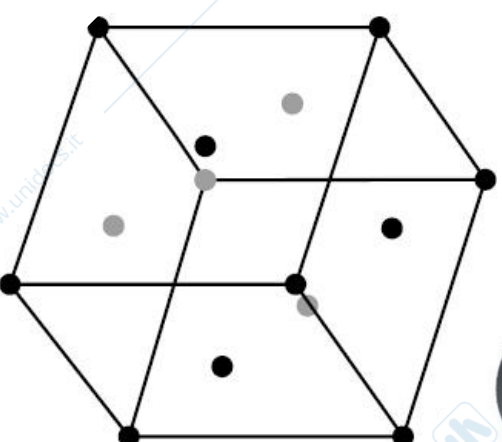
Esempi molecole polari:

SO_2 ($-73^\circ C$), $CHCl_3$ ($-64^\circ C$)

HNO_3 ($-42^\circ C$), CH_3COOH ($17^\circ C$)



CH_4 - impaccamento cubico compatto
(cella cubica a facce centrate)



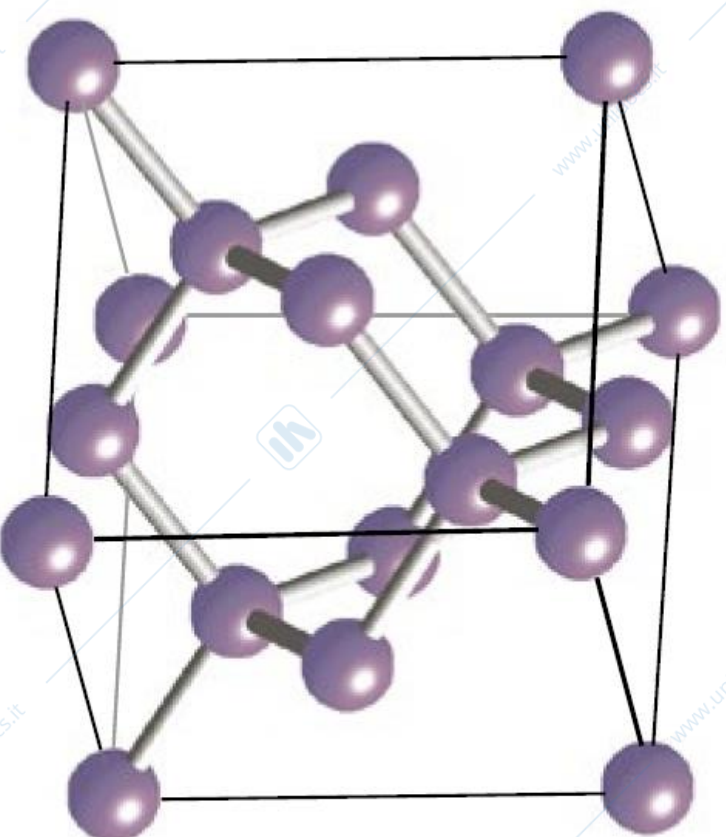
Solidi reticolari

Tutti gli atomi del reticolo sono uniti da legami covalenti.
Temperature di fusione molto alte.

La durezza, la conducibilità elettrica e termica dipendono dalle caratteristiche specifiche dei loro legami.

Struttura del diamante

Ciascun atomo di **carbonio ibridizzato sp^3** è collocato al centro di un **tetraedrico formato da legami covalenti** con altri quattro atomi vicini.



Diamante

Il diamante è

- un solido elettricamente isolante (gli elettroni leganti localizzati), trasparente e rigido (legami covalenti forti e direzionali);
- la sostanza più dura conosciuta;
- **il miglior conduttore di calore (cinque volte superiore al rame).**

La durezza e la buona conducibilità di calore lo rendono un abrasivo ideale: può incidere tutte le altre sostanze eliminando rapidamente il calore dovuto all'attrito.

L'elevata conducibilità termica rende il film di diamante ideale come base per i circuiti integrati o come rivestimento di strumenti di taglio, che non devono surriscaldarsi.

Diamante

Proprietà

Diamante

Densità (g/cm³)

3,51

Durezza

10 (la sostanza più dura)

Temperatura di fusione (K) 4100

Colore

Trasparente incolore

Conduttività elettrica

Nulla

ΔH_{comb}^0 (kJ/mol)

-395,4

ΔH_f^0 (kJ/mol)

1,90

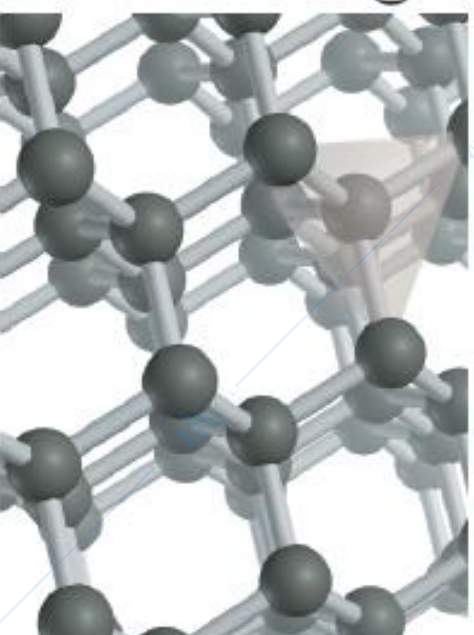
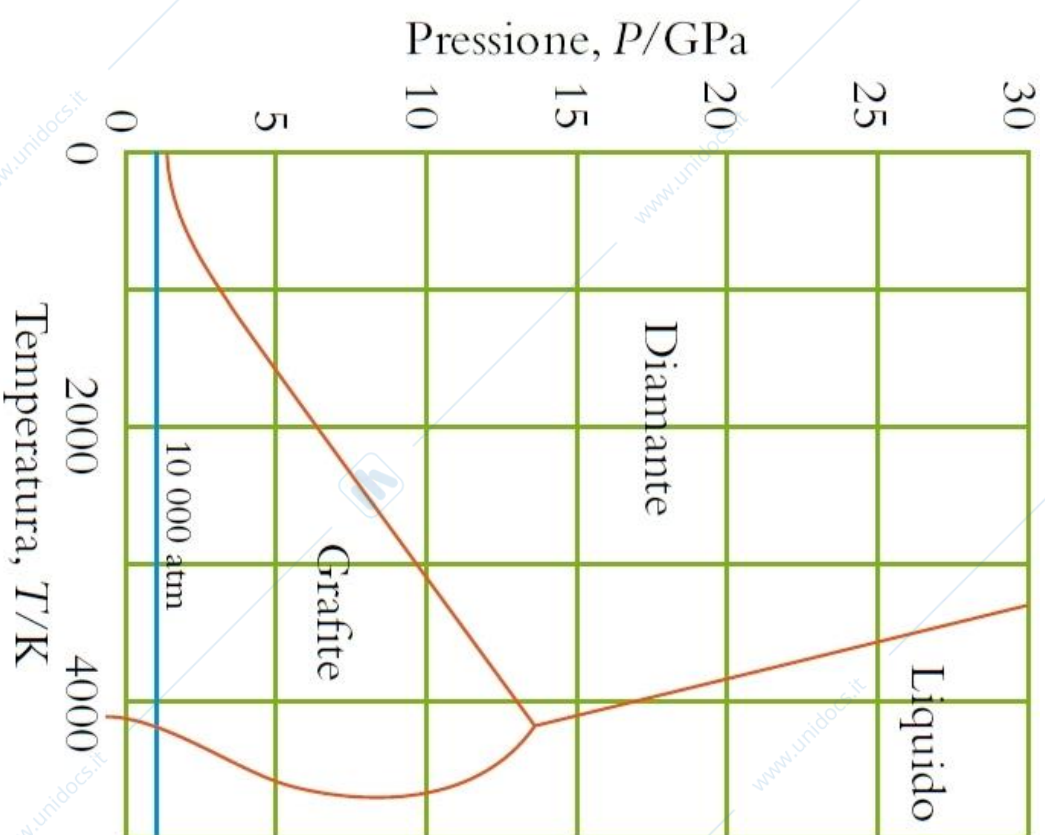


Diagramma di fase del carbonio

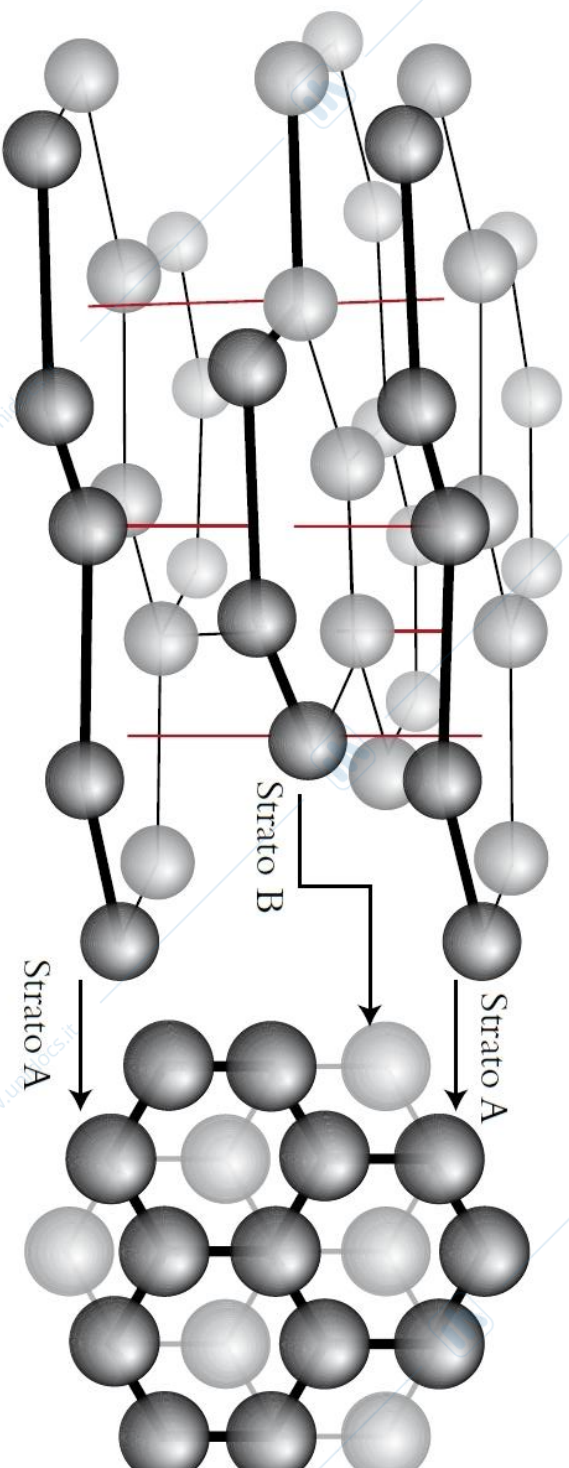


Grafite

La grafite è costituita da strati di anelli esagonali di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 uniti da legami σ . I legami π sono delocalizzati sull'intero strato e danno conducibilità sul piano degli strati.

I piani interagiscono tra loro mediante forze di dispersione.

La tenerezza e l'untuosità della grafite è dovuta a impurità presenti tra gli strati, come molecole di ossigeno e azoto, le quali permettono un facile scorrimento tra i piani.



Grafite

La grafite è un solido lucente nero conduttore di elettricità che vaporizza a 3700°C.

Lo scorrimento degli strati la rende untuosa ed impiegabile come lubrificante a secco.

Usata come conduttore elettrico nell'industria e per la fabbricazione di elettrodi nelle celle elettrochimiche e nelle batterie.

La conducibilità è buona in direzione parallela ai piani, bassa ortogonalmente.

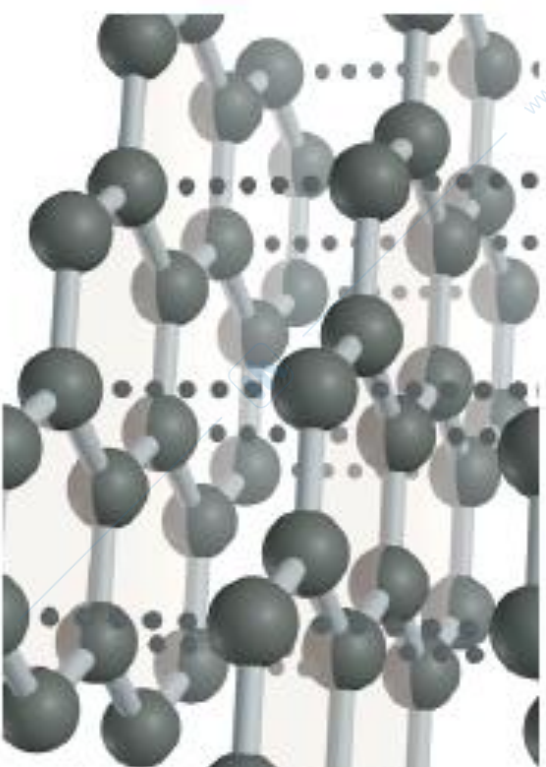
Nelle mine delle matite è usata in miscela con l'argilla.

Grafite

Proprietà

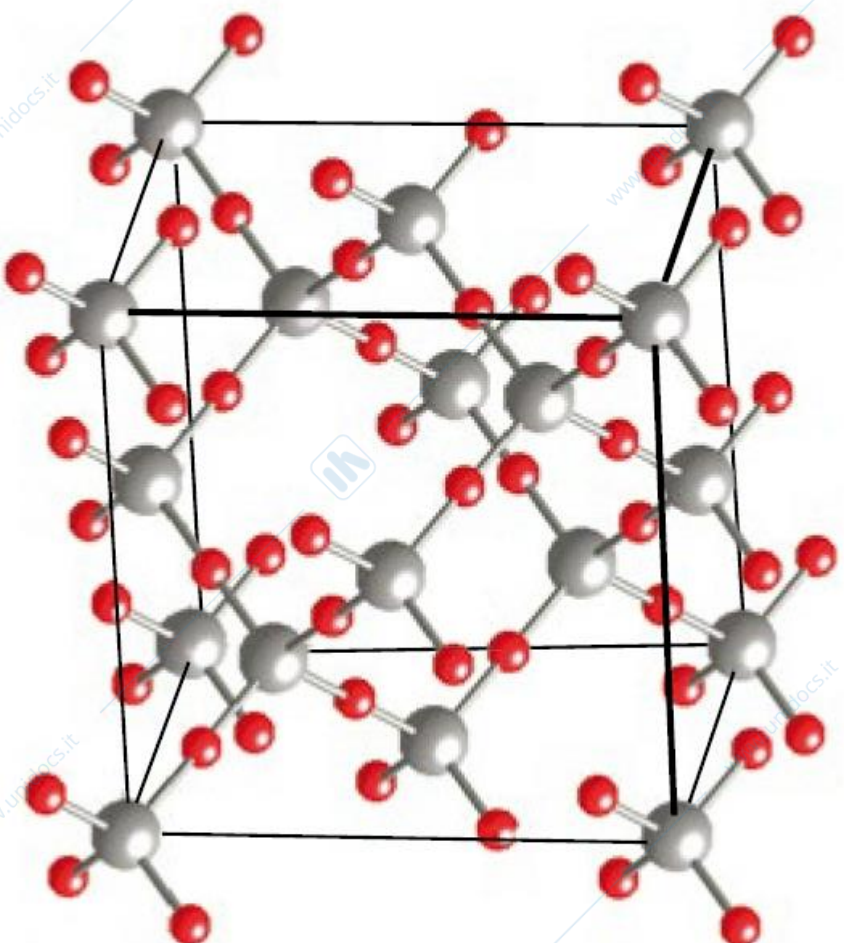
Grafite

Densità (g/cm ³)	2,27
Durezza	< 1 (molto tenera)
Temperatura di fusione (K)	4100
Colore	Nero lucente
Conducibilità elettrica	Alta (lungo i piani reticolari)
ΔH_{comb}^0 (kJ/mol)	-393,5
ΔH_f^0 (kJ/mol)	0 (stato standard)

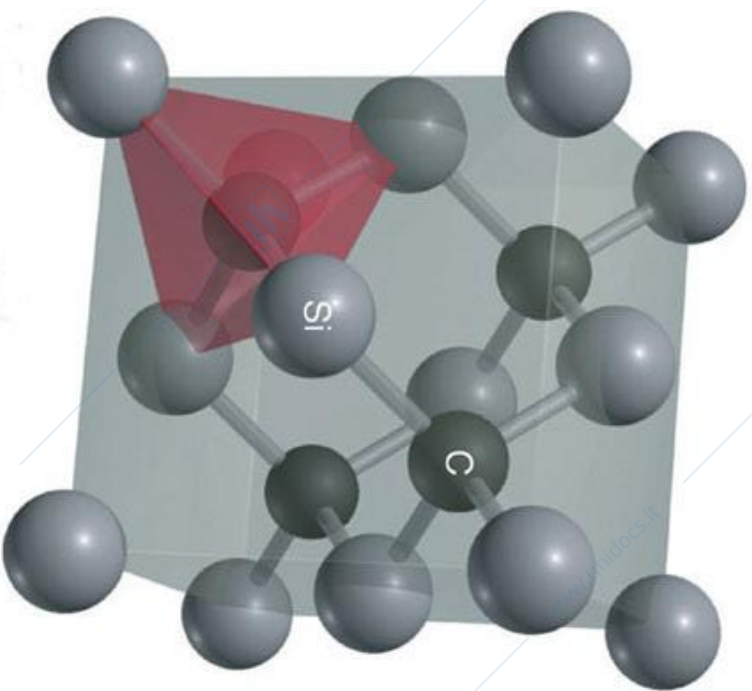


Cristobalite

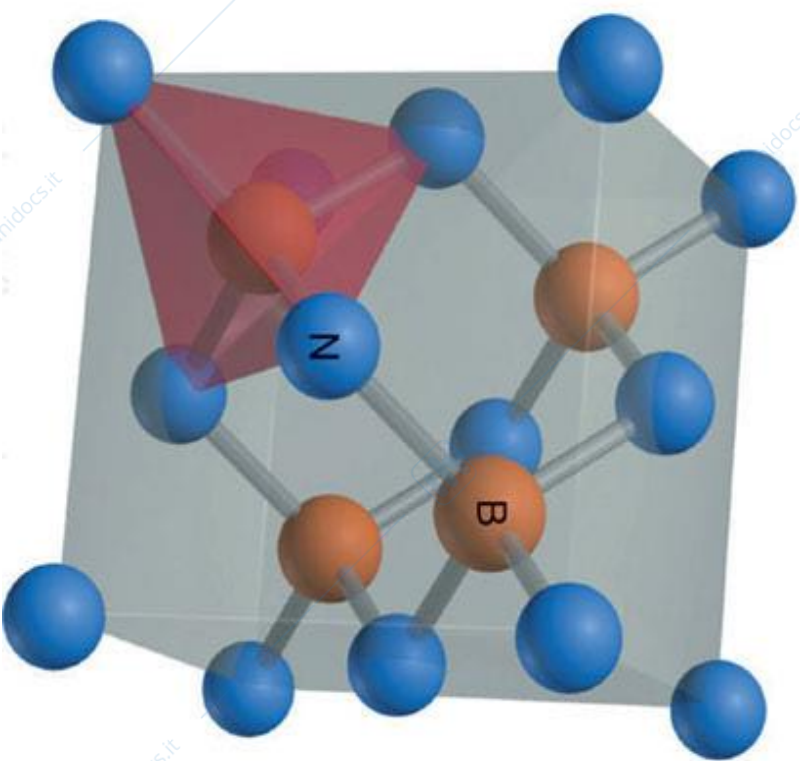
Struttura tetraedrica è simile al diamante.
Si grigio, O rosso



Carburo di silicio (SiC)



Nitruro di boro (BN)



Legame metallico e teoria delle bande

Il comportamento del legame metallico può essere descritto molto bene applicando un'estensione della teoria degli orbitali molecolari detta teoria delle bande.

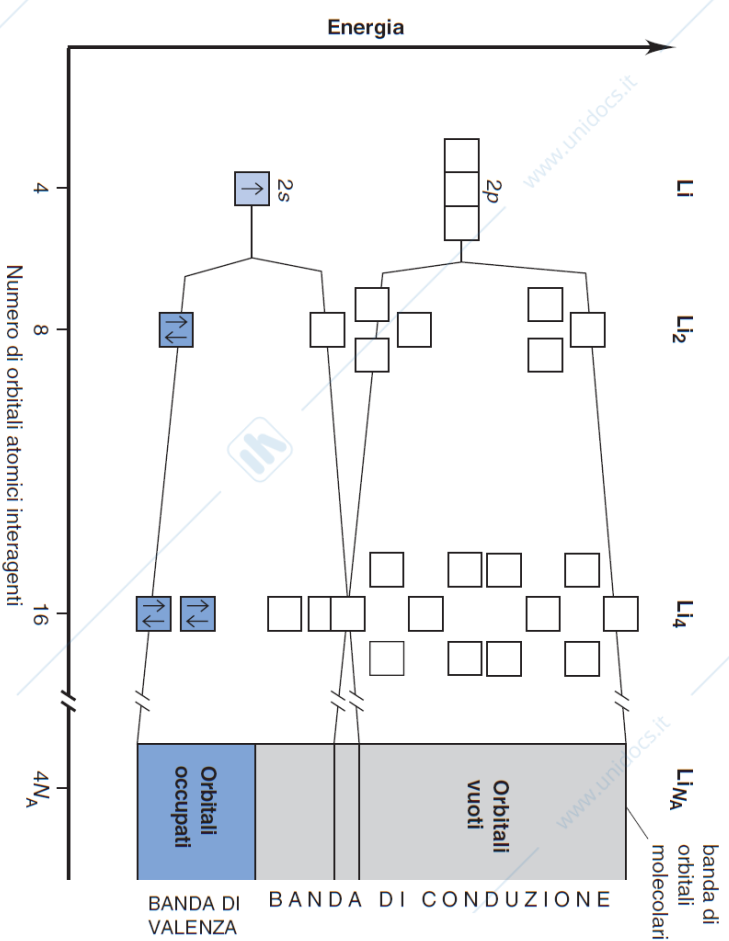
La teoria delle bande spiega le differenze di conducibilità elettrica tra metalli, semi-metalli (metalloidi) e non metalli.

Partendo da una molecola biatomica metallica si può progressivamente aumentare la dimensione della molecola calcolando i corrispondenti orbitali molecolari leganti e antileganti.

Banda di orbitali molecolari nel litio

All'aumentare della dimensione della molecola, la **differenza energetica** tra gli orbitali molecolari **diminuisce progressivamente**.

Quando il numero di atomi è dell'ordine del numero di Avogadro (10^{23}), gli **orbitali molecolari hanno raggiunto dimensioni notevoli** e come conseguenza le **energie degli orbitali sono così ravvicinate da formare una banda continua**.



Bande di valenza e bande di conduzione

In base al modello delle bande:

- Gli elettroni di valenza si collocano negli orbitali molecolari di energia inferiore che costituiscono la **banda di valenza**.
- Gli orbitali molecolari di energia superiore sono vuoti e costituiscono la **banda di conduzione**.

Conducibilità elettrica nei metalli

Nei metalli la **banda di valenza e quella di conduzione sono contigue**.

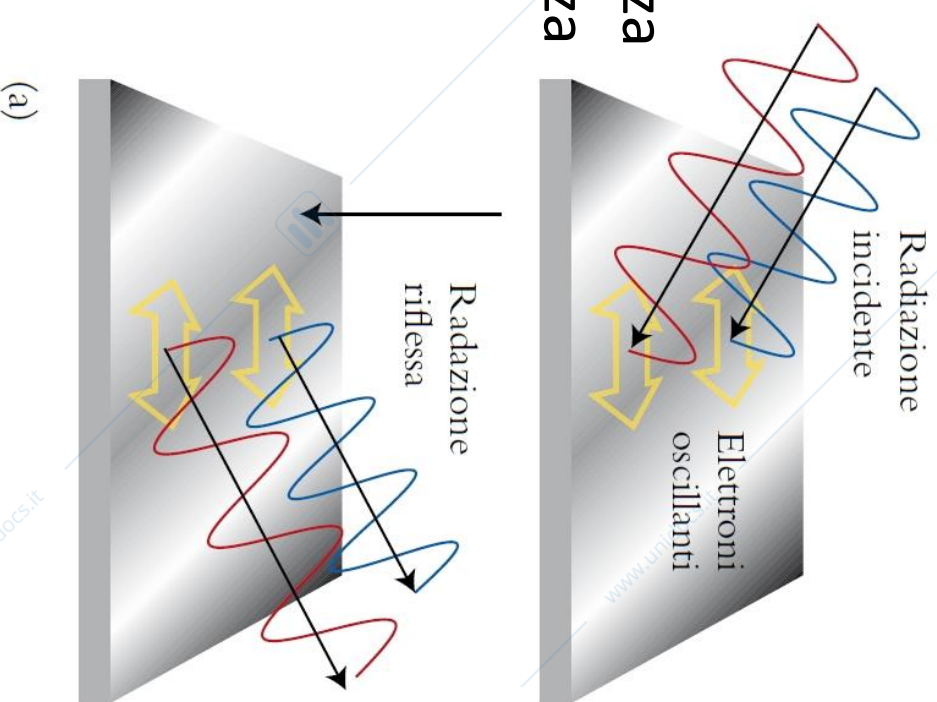
- Gli elettroni di valenza possono quindi passare facilmente nella banda di conduzione ricevendo una quantità minima di energia.
- Nella banda di conduzione gli elettroni sono completamente liberi di muoversi.



Lucentezza dei metalli

A causa della loro alta mobilità, gli elettroni di valenza sono in grado assorbire un ampio campo di frequenza di radiazioni elettromagnetiche.

Gli elettroni della superficie oscillando in fase con la luce incidente generano un'onda elettromagnetica percepita come l'immagine riflessa della sorgente.

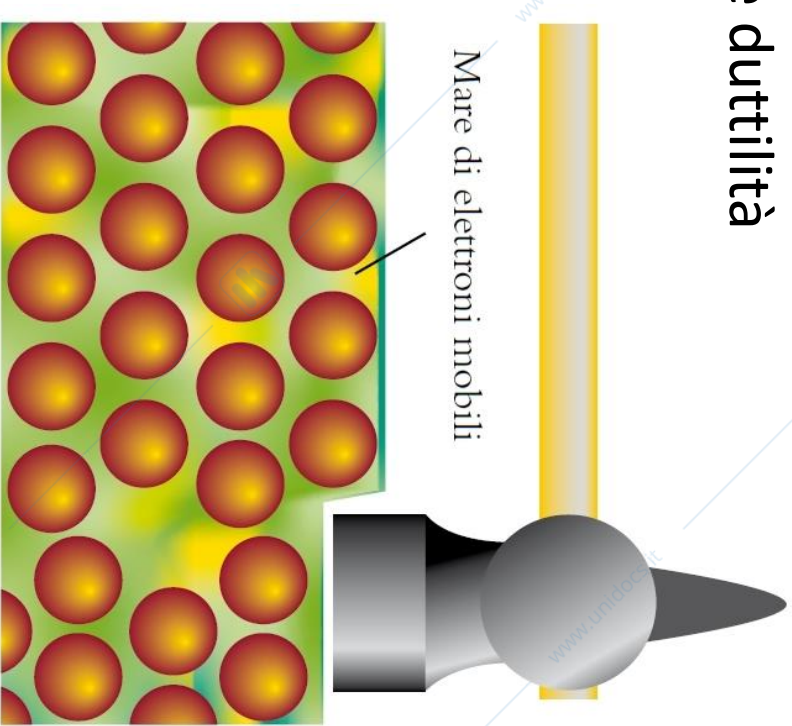


Metalli - malleabilità

La mobilità degli elettroni spiega la malleabilità e duttilità dei metalli.

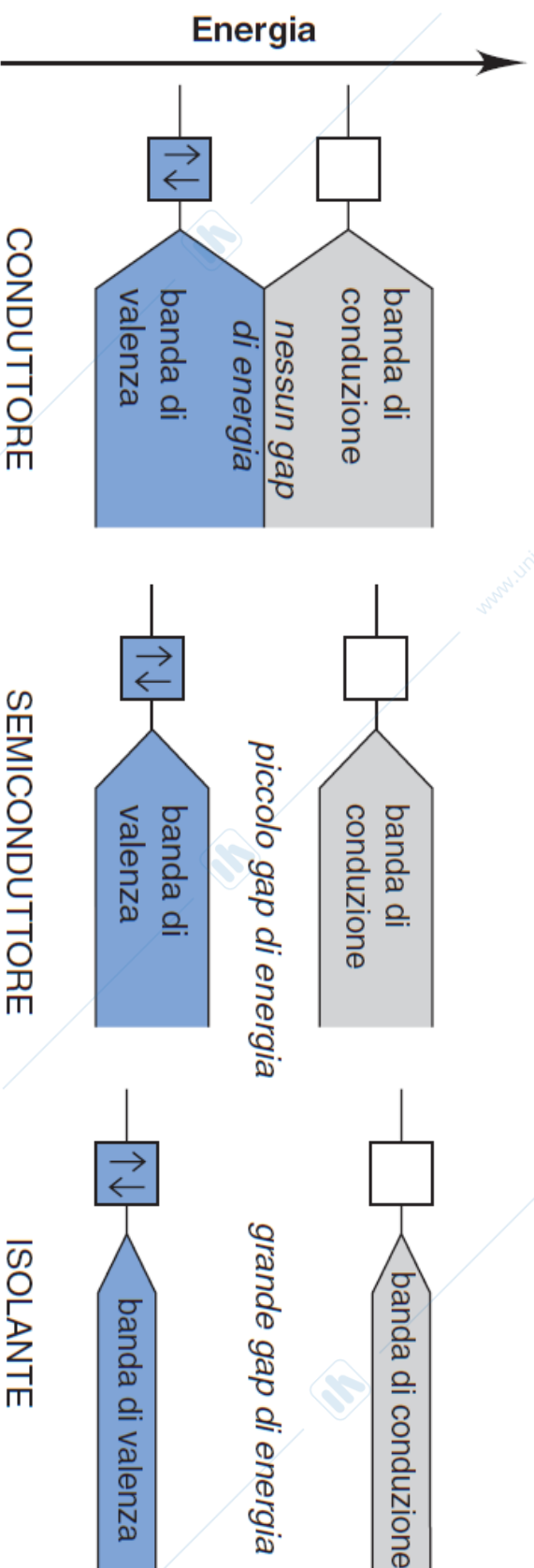
I metalli possono essere foggati per battitura.

Quando con un colpo di martello si spostano i cationi di un metallo, gli elettroni mobili rispondono immediatamente seguendo i cationi nelle nuove posizioni.



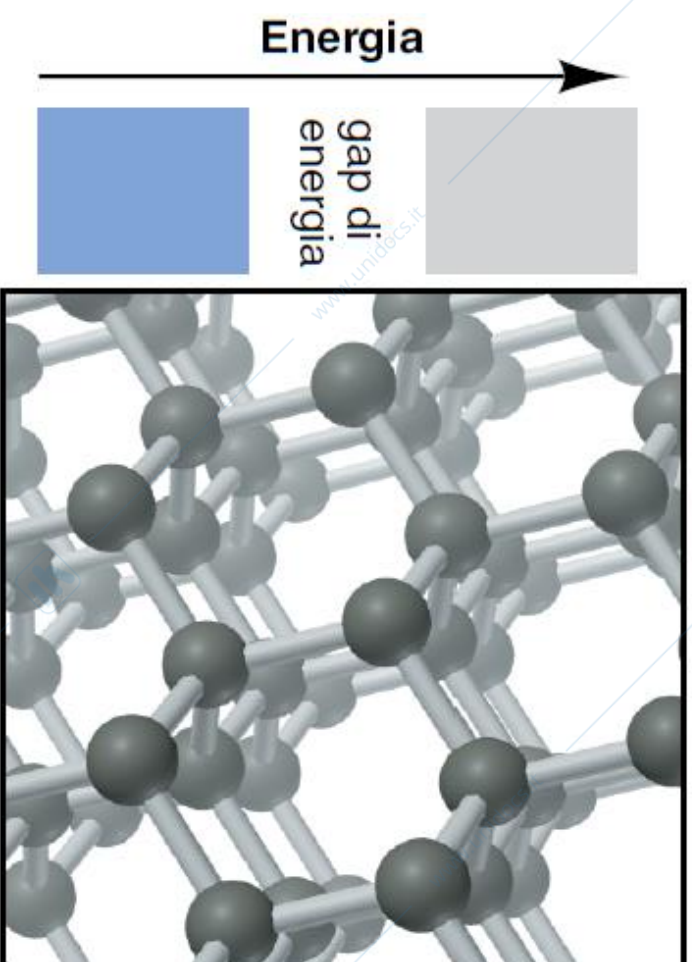
Conduttività elettrica in conduttori, semiconduttori e isolanti

Le proprietà di conduzione di una sostanza sono determinate dalla differenza di energia tra la banda di conduzione e la banda di valenza degli orbitali molecolari.



Strutture cristalline - bande di semiconduttori drogati

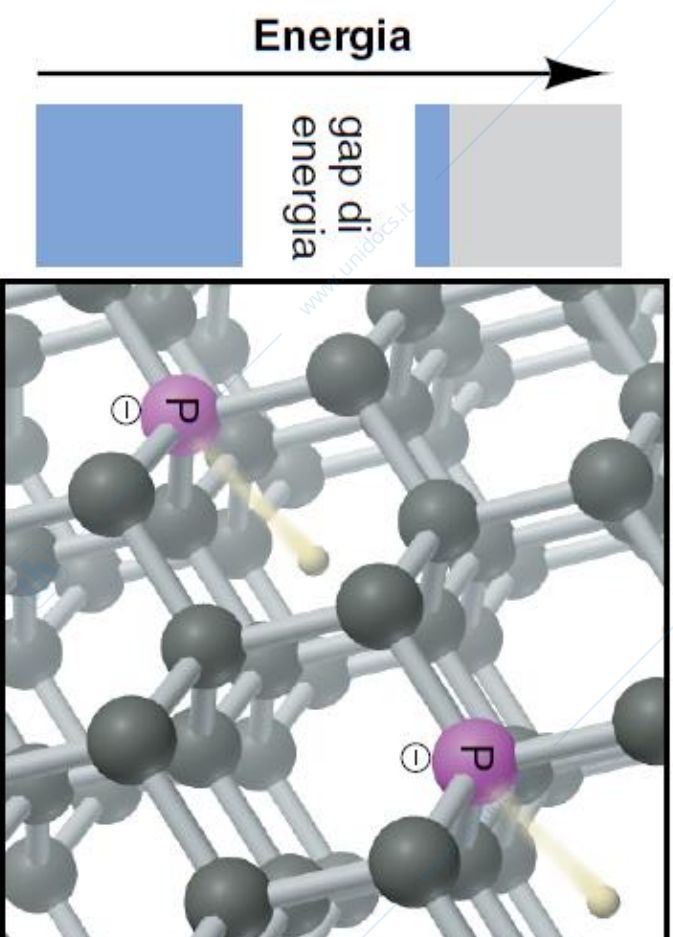
Silicio puro



Il silicio puro ha la stessa struttura cristallina del diamante, ma si comporta come un semiconduttore; il gap di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione mantiene bassa la sua conduttività a temperatura ambiente.

Strutture cristalline - bande di semiconduttori drogati

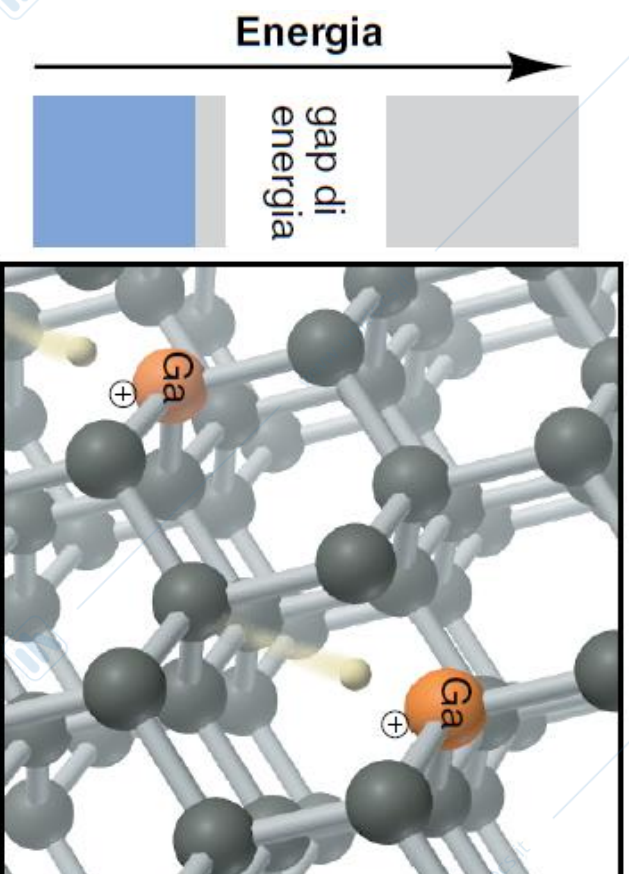
Drogaggio tipo n con il P



Il drogaggio del silicio con P aggiunge e^- di valenza addizionali, che sono liberi di muoversi attraverso il cristallo. ***Gli e^- entrano nella parte inferiore della banda di conduzione, adiacente agli orbitali vuoti di energia superiore, aumentando così la conduttività.***

Strutture cristalline - bande di semiconduttori drogati

Drogaggio tipo p con il Ga



Il drogaggio del silicio con Ga **rimuove e⁻ dalla banda di valenza e introduce buche positive. Gli e⁻ degli atomi di Si vicini possono entrare in questi orbitali vuoti, aumentando così la conduttività.** Gli orbitali da cui provengono gli e⁻ del Si diventano vuoti; in effetti, si sono mosse le buche.

Reticoli metallici e strutture compatte

Un metallo è costituito da un **reticolo di cationi legati da degli elettroni nella banda di valenza**.

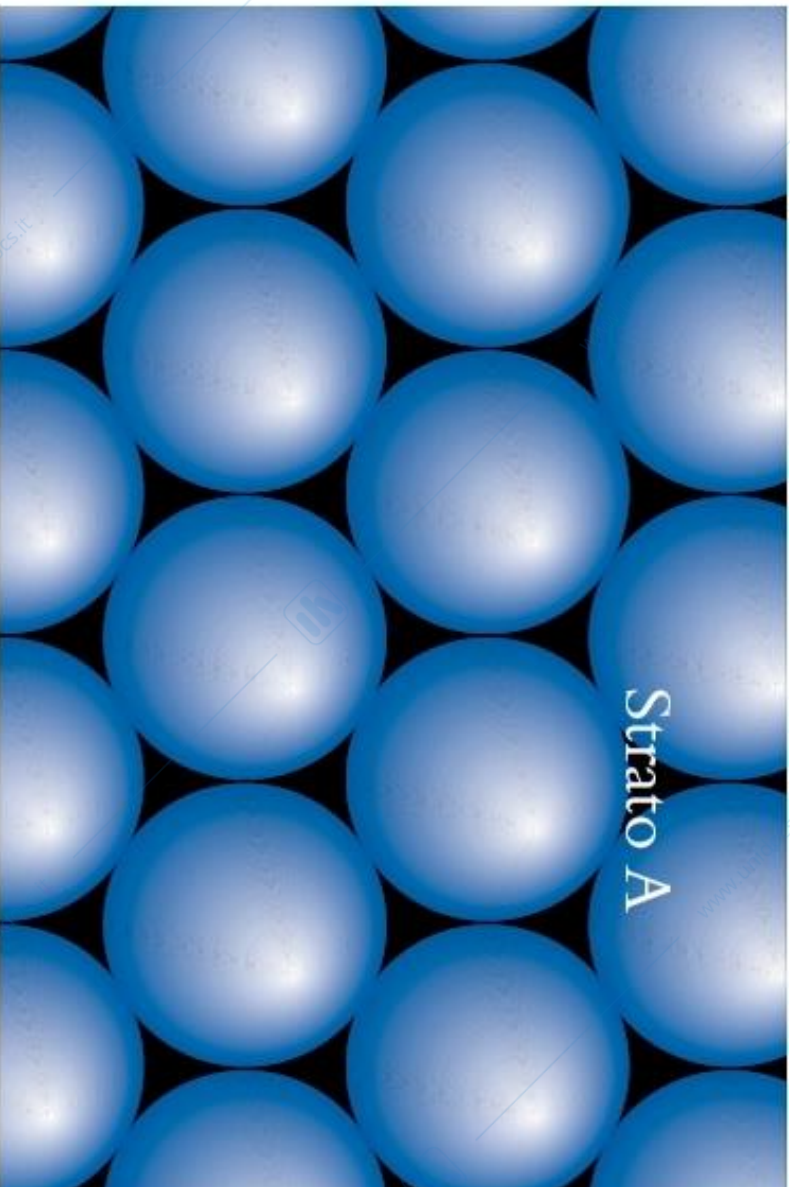
Il **legame non è direzionale**, per cui gli ioni tendono a disporsi in modo da avvicinarsi il più possibile.

Le strutture e le proprietà di molti metalli possono essere spiegate dalla loro **disposizione reticolare molto compatta**.

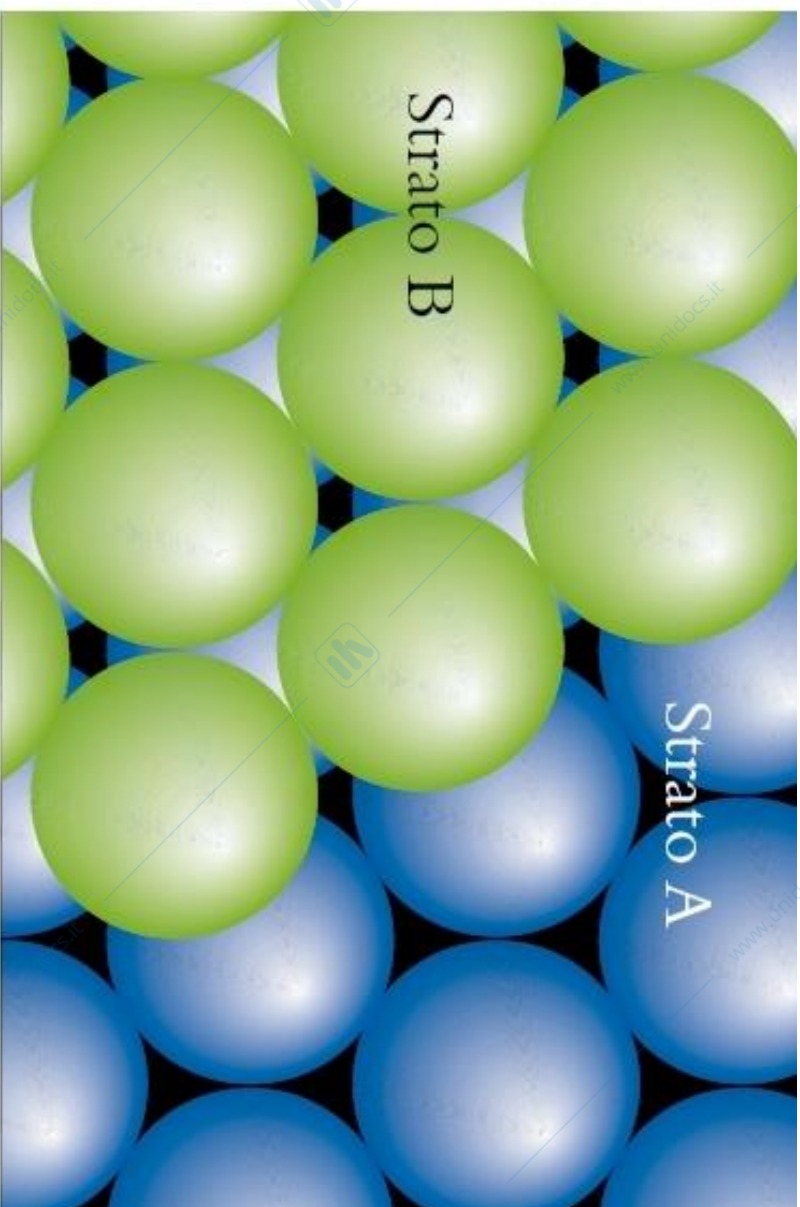
Gli ioni di un elemento metallico sono di **uguali dimensioni**, la loro struttura reticolare può essere studiata considerando la **compattazione di strati di sfere**.

Primo strato di sfere compatte – strato A

In uno strato di sfere uguali, ciascuna sfera si trova al centro di un esagono di sfere.

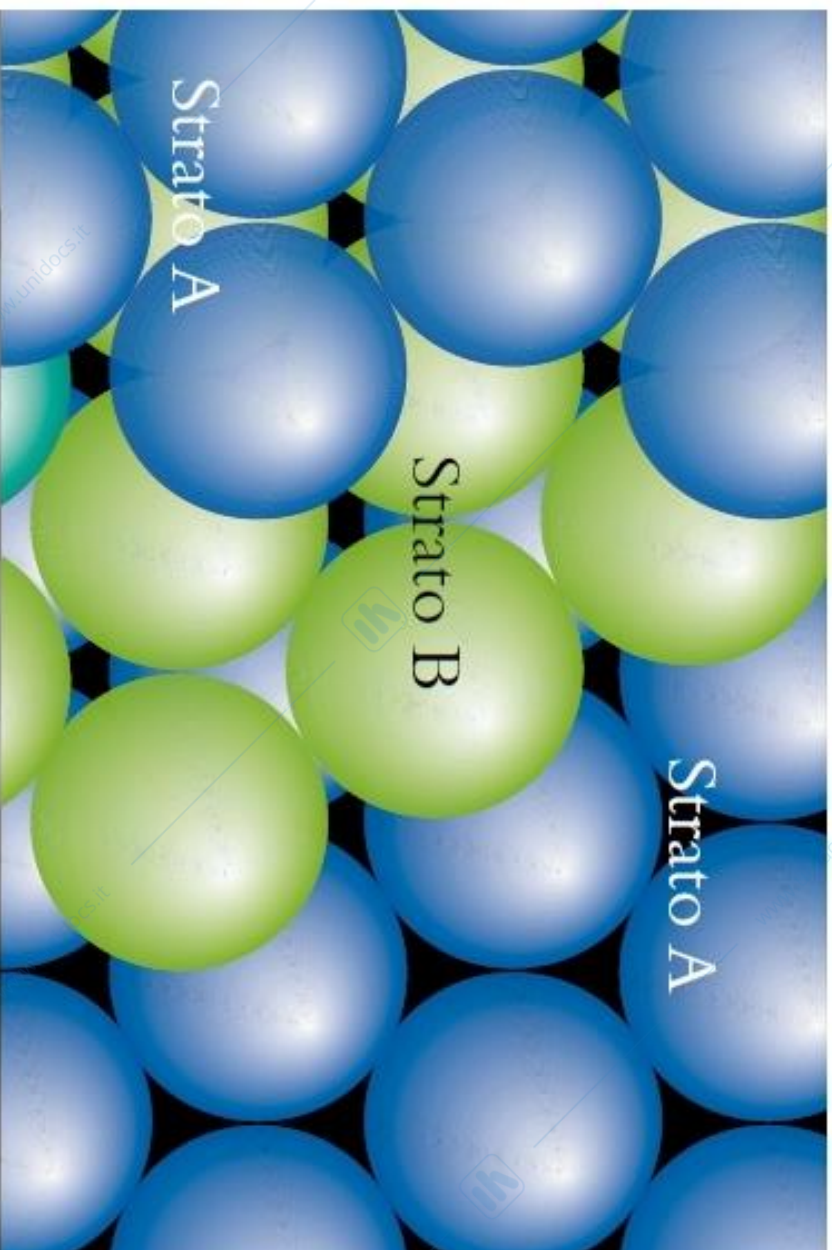


Strato B - Il secondo strato è collocato nelle cavità tra le sfere del primo strato.
Ciascuna sfera tocca le sei altre sfere adiacenti del proprio strato e tre sfere dello strato sottostante e tre appartenenti allo strato superiore.

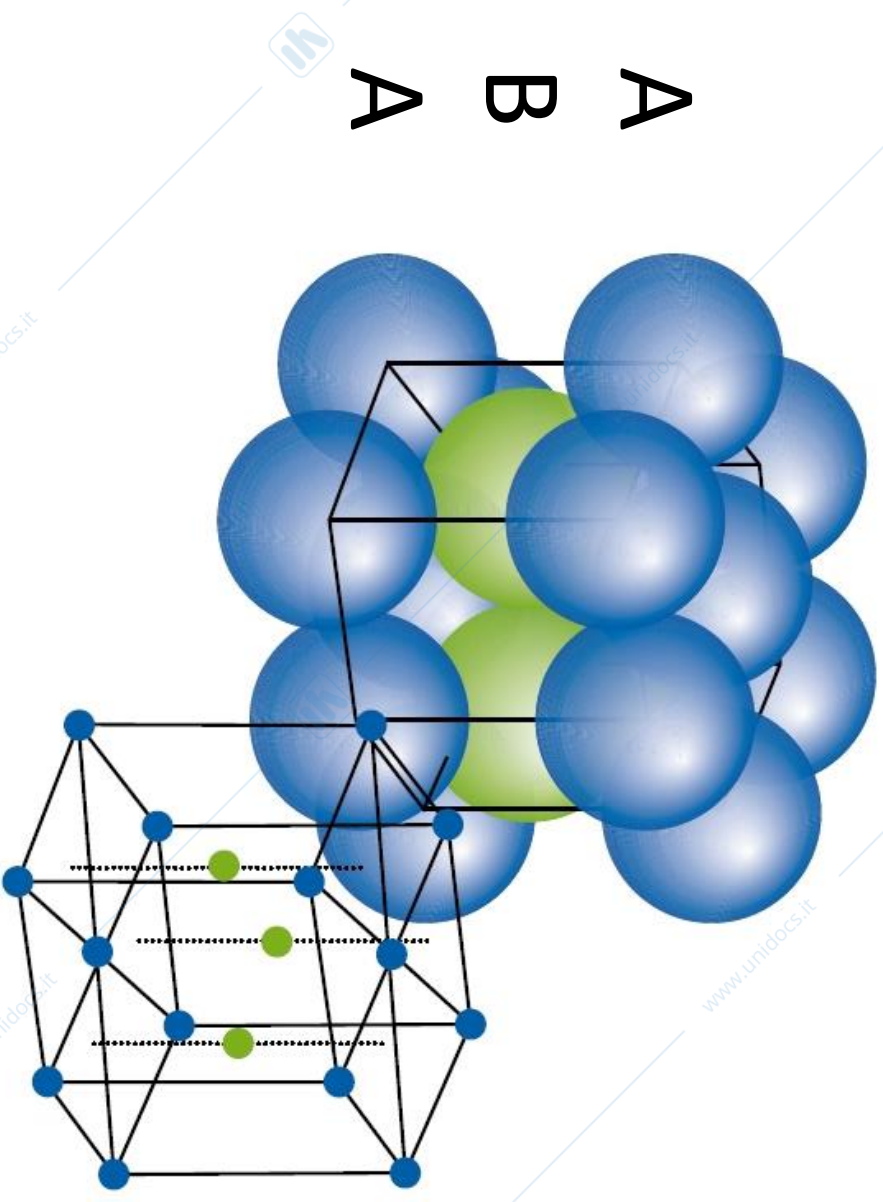


Se le sfere del terzo strato si collocano direttamente sulle particelle del primo strato (strato A).

La **struttura ABABA...** è detta **esagonale compatta**



Struttura esagonale compatta

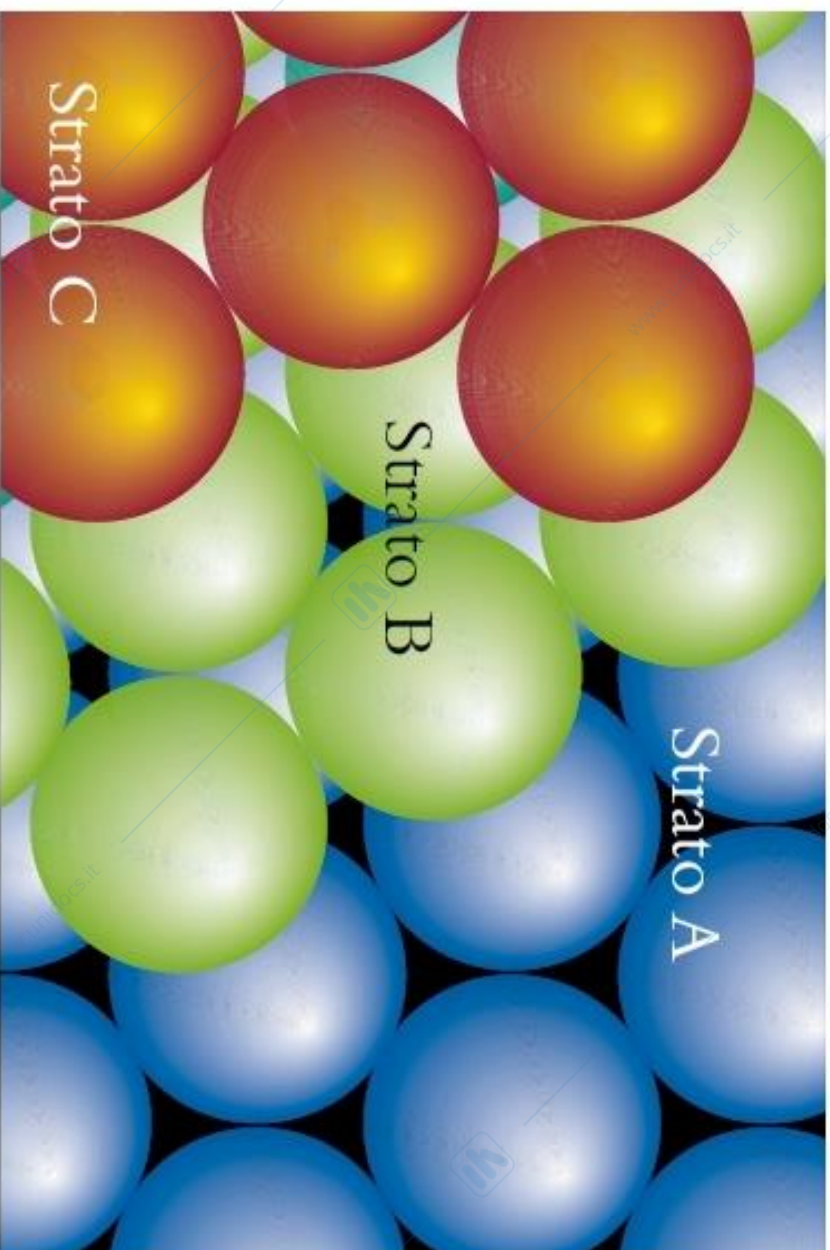


A
B
A

Schema alternativo

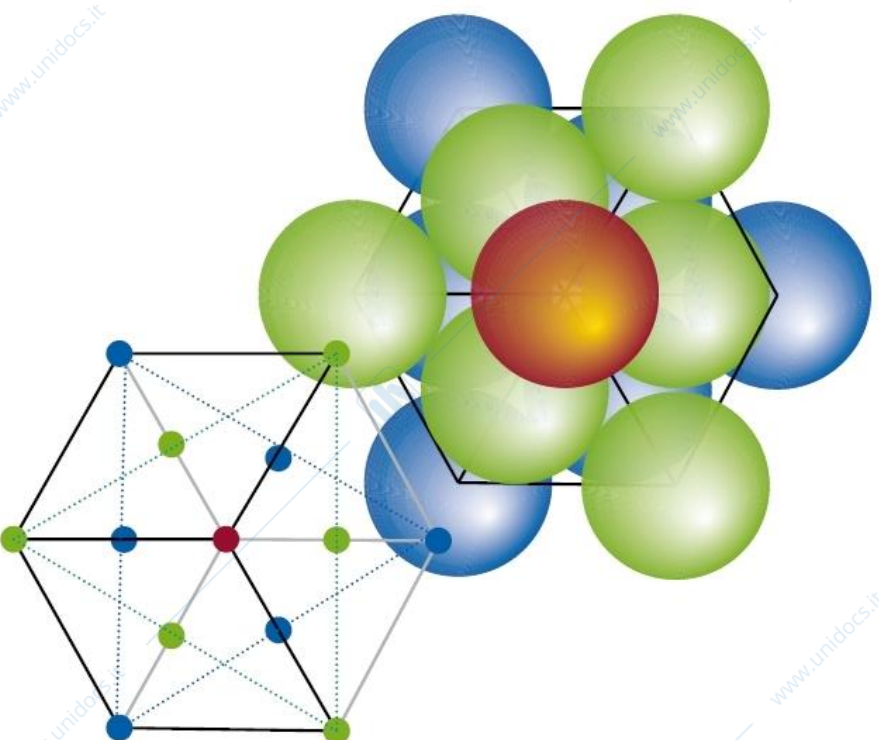
Strato C - Le sfere nel terzo strato sono disposte **nelle cavità del secondo strato**.

La struttura ABCABC... è detta **cubica compatta o cubica a facce centrate**



Struttura cubica compatta o cubica a facce centrate

Gli strati A, B e C sono osservabili lungo le diagonali delle facce del cubo.
Blu strato A, verde strato B, arancio strato C



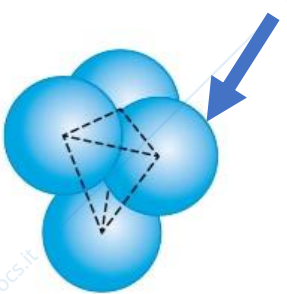
Lacune

Le lacune tetraedriche sono il doppio delle lacune ottaedriche.

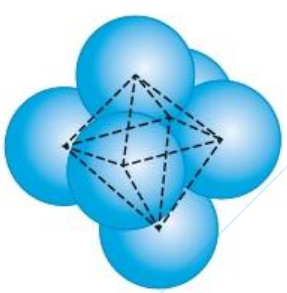
Entrambi i tipi sono definiti da due strati compatti adiacenti, perciò sono i medesimi sia nella struttura esagonale compatta sia nella struttura cubica compatta.

La cavità di tre atomi è coperta da un altro atomo

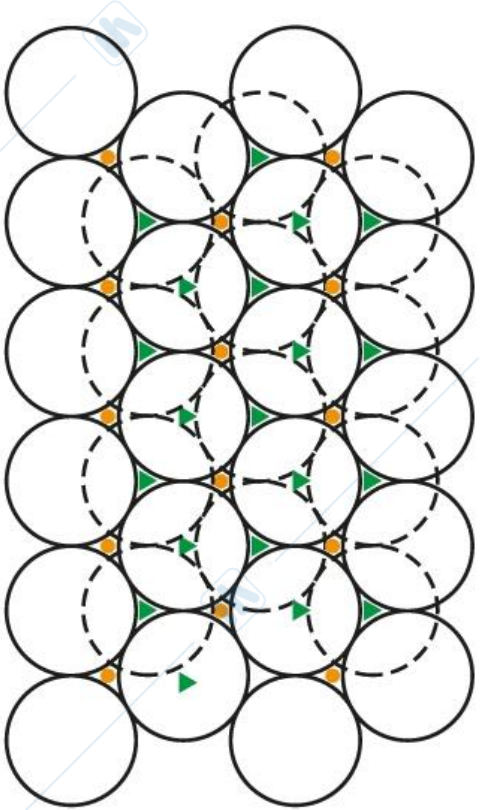
La cavità di uno strato coincide con quella dello strato successivo



(a)

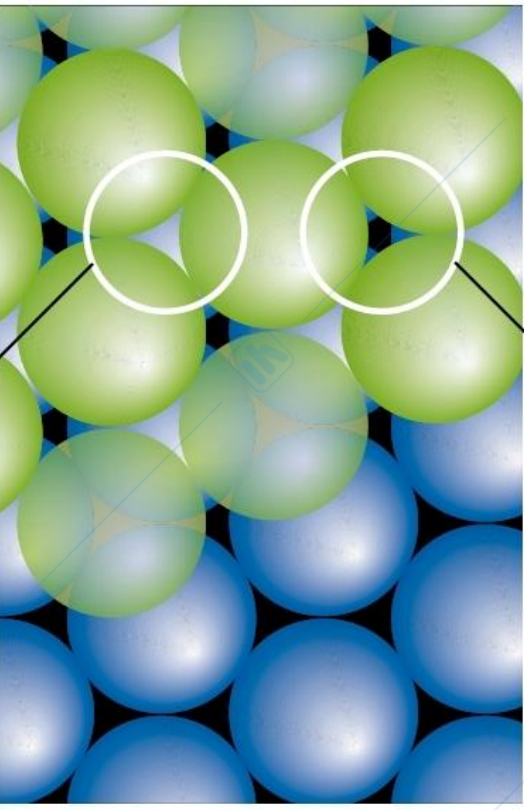


(b)



(c)

▲ Siti tetraedrici
● Siti ottaedrici



Lacuna tetraedrica

- a) Posizione delle sfere che individuano una lacuna tetraedrica in un reticolo compatto
- b) Posizione che individua una lacuna ottaedrica
- c) Posizioni dei due tipi di lacune nei piani reticolari.