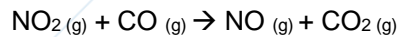


ELEMENTI DI CINETICA CHIMICA

Ovvero i processi e gli step che portano all'avvenimento di una reazione e quella che è la loro velocità. La velocità di una reazione come il tasso di variazione delle concentrazioni di reagenti e prodotti nel tempo. Quando si parla di una reazione chimica la velocità che interessa è il tasso di variazione delle concentrazioni del sistema di reazione:



$$t = 0 \text{ s} \quad [\text{NO}] = 0 \text{ M}$$

$$t = 50.0 \text{ s} \quad [\text{NO}] = 0.0160 \text{ M}$$

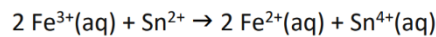
$$\Delta t = 50.0 \text{ s} \quad \Delta[\text{NO}] = (0.0160 - 0) \text{ M}$$

velocità media di formazione di NO: tasso di variazione di concentrazione di NO nell'intervallo di tempo Δt

$$v_{\text{media}} = \Delta[\text{NO}] / \Delta t = 0.0160 \text{ M} / 50.0 \text{ s} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ Ms}^{-1}$$

la variazione della concentrazione dei reagenti è la stessa come entità di quella dei prodotti però con segno negativo perché i reagenti si sono consumati

Es.



$$t = 0 \text{ s} \quad [\text{Sn}^{4+}] = 0 \text{ M} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0 \text{ M}$$

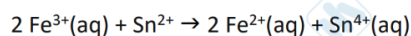
$$t = 38.5 \text{ s} \quad [\text{Sn}^{4+}] = 0.0010 \text{ M} \quad [\text{Fe}^{2+}] = 0.0020 \text{ M}$$

$$\Delta t = 38.5 \text{ s} \quad \Delta[\text{Sn}^{4+}] = (0.0010 - 0) \text{ M} \quad \Delta[\text{Fe}^{2+}] = (0.0020 - 0) \text{ M}$$

$$v_{\text{media}}(\text{Sn}^{4+}) = \frac{\Delta[\text{Sn}^{4+}]}{\Delta t} = \frac{0.0010 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$$

$$v_{\text{media}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{\Delta[\text{Fe}^{2+}]}{\Delta t} = \frac{0.0020 \text{ M}}{38.5 \text{ s}} = 5.2 \times 10^{-5} \text{ Ms}^{-1}$$

La velocità con cui si forma il Fe sarà doppia rispetto a quella con cui si forma lo stagno. Per far sì che la velocità di una reazione non dipenda dai coefficienti stechiometrici si definisce la velocità di reazione dividendo il tasso di variazione della concentrazione della sostanza.



$$v_{\text{media}}(\text{reazione}) = \frac{1}{v_{\text{prod.}}} \frac{\Delta[\text{prod.}]}{\Delta t} = - \frac{1}{v_{\text{reag.}}} \frac{\Delta[\text{reag.}]}{\Delta t}$$

$$v_{\text{istantanea}}(\text{reazione}) = \frac{1}{v_{\text{prod.}}} \frac{d[\text{prod.}]}{dt} = - \frac{1}{v_{\text{reag.}}} \frac{d[\text{reag.}]}{dt}$$

$$v = \frac{d[\text{Sn}^{4+}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = - \frac{1}{2} \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = - \frac{d[\text{Sn}^{2+}]}{dt}$$

$$v_{\text{comparsa}}(\text{prodotto}) = v_{\text{prodotto}} \times v$$

$$v_{\text{comparsa}}(\text{Fe}^{2+}) = 2v$$

$$v_{\text{scomparsa}}(\text{reagente}) = -v_{\text{reagente}} \times v$$

$$v_{\text{scomparsa}}(\text{Fe}^{3+}) = -2v$$

In generale quindi si può dire che la velocità di una reazione è il tasso di variazione della concentrazione di reagenti e prodotti nel tempo: $a \text{A} + b \text{B} \rightarrow c \text{C} + d \text{D}$

$$v = - \frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = + \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = + \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

velocità di scomparsa dei reagenti

velocità di formazione dei prodotti

Dipendenza dalla concentrazione: $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$

velocità di reazione = $k [\text{A}]^m [\text{B}]^n \dots$

k = costante di reazione $n, m \neq a, b$

L'ordine di reazione è la somma degli esponenti ai quali eleviamo le concentrazioni dei reagenti.

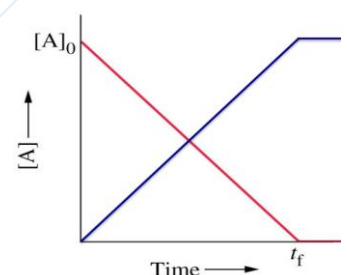
ordine di reazione = $m + n \dots$

LEGGE CINETICA DI ORDINE 0 $\rightarrow \text{B} + \text{A} \rightarrow \text{prodotti}$ ordine di reazione = 0

$v = k [\text{A}] [\text{B}] = k$ (la velocità di reazione è costante, non dipende dalla concentrazione dei reagenti)

In modo analogo la concentrazione dei reagenti diminuisce nel tempo sempre in modo lineare. Per conoscere la concentrazione di un prodotto ad un qualunque tempo t conoscendone la concentrazione iniziale è data da:

$$k \cdot x \cdot t + [\text{P}]^0$$



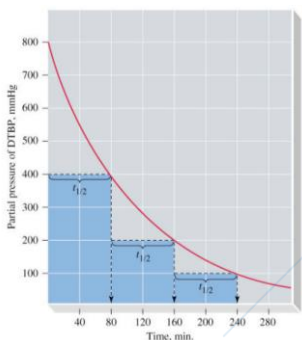
LEGGE CINETICA DI PRIMO ORDINE $\rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

$v = k [\text{H}_2\text{O}_2]^1$

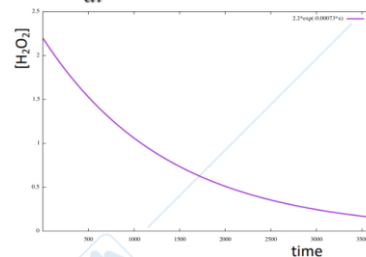
quindi ora la velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata dipende dalla concentrazione dell'acqua ossigenata stessa.

Tempo di dimezzamento \rightarrow ovvero il tempo che impiega il sistema per dimezzare la concentrazione del/dei reagente/i.

$t_{1/2} = \ln 2 / k = \text{costante}$



$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k[\text{H}_2\text{O}_2]$



Il fatto che il tempo di dimezzamento sia costante vuol dire che, ogni volta che passa questo intervallo di tempo, la concentrazione del reagente si dimezza

LEGGE CINETICA DEL SECONDO ORDINE:

$A \rightarrow \text{prodotti}$

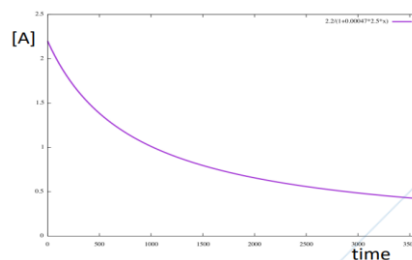
$v = k [A]^2$

$A + B \rightarrow \text{prodotti}$

$v = k [A]^2 [B]^2$

Il tempo di dimezzamento non è più costante e dipende dalla concentrazione dei reagenti.

$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$



RIASSUNTO:

Ordine	Legge di velocità ^a	Legge cinetica integrata	Linea retta	k =	Unità di k	Semivita
0	velocità = k	$[A]_t = -akt + [A]_0$	[A] vs. tempo	-pendenza	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{[A]_0}{2ak}$
1	velocità = k[A]	$\ln[A]_t = -akt + \ln[A]_0$	ln[A] vs. tempo	-pendenza	s^{-1}	$\frac{0.693}{ak}$
2	velocità = k[A] ²	$\frac{1}{[A]_t} = akt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ vs. tempo	pendenza	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\frac{1}{ak[A]_0}$

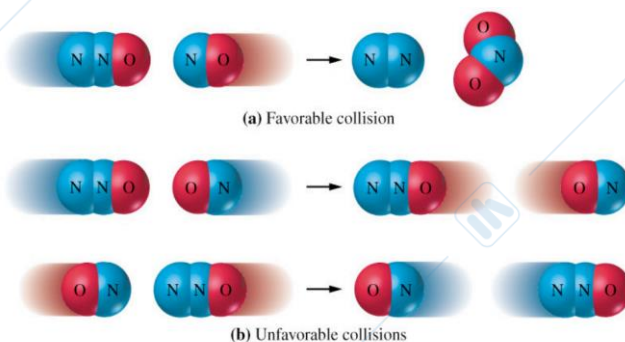
^avelocità = $-\left(\frac{1}{a}\right) \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

TEORIA DELLE COLLISIONI \rightarrow affinché questa reazione avvenga i reagenti devono entrare in contatto tra di loro; quindi, in un certo momento devono collidere. La velocità con cui avviene questa reazione, cioè la velocità con cui una certa concentrazione dei reagenti viene convertita in una certa concentrazione di prodotti, dipenderà dalla concentrazione dei reagenti stessi perché al variare della concentrazione dei reagenti cambierà la probabilità che avvenga un urto tra i reagenti. Se la concentrazione è elevata la probabilità che avvenga l'urto è elevata, se la concentrazione è bassa la probabilità che avvenga l'urto è bassa. In realtà il semplice fatto che avvenga la collisione non garantisce che avvenga anche la reazione, cioè i due reagenti possono collidere ma semplicemente rimbalzare l'uno sull'altro (esistono degli urti efficaci che danno luogo all'evento reattivo ma esistono anche degli urti non efficaci). Se ogni urto producesse un evento reattivo, la velocità delle reazioni sarebbe dell'ordine di 10^6 Ms^{-1} .

In realtà gli urti non sono tutti efficaci ed i valori reali delle reazioni in fase gas sono 10^{-4} Ms^{-1} perché soltanto una frazione delle collisioni dà luogo ad un evento reattivo.

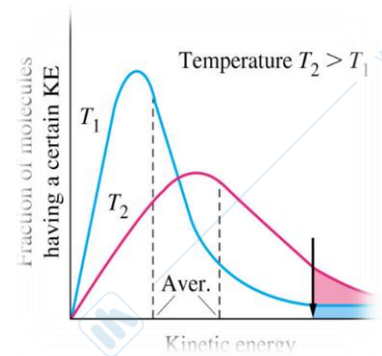
Ci sono diversi motivi per i quali un urto può non dare luogo ad un evento reattivo:

- per una questione di orientazione dei reagenti \rightarrow se i due reagenti collidono con un'orientazione reciproca favorevole può avvenire la reazione
- ci deve essere una certa energia di attivazione



ENERGIA DI ATTIVAZIONE → energia minima (maggiore dell'energia cinetica media) che le molecole devono investire nella collisione affinché l'evento reattivo si verifichi. Quindi perché un evento reattivo si verifichi non solo le due molecole devono collidere con la geometria giusta ma devono anche possedere un'energia sufficiente da superare una certa barriera di attivazione che dipende dal fatto che se la geometria dei reagenti si deve distorcere i legami si devono rompere e, quindi, serve una certa quantità di energia.

L'energia cinetica delle particelle in fase gas ma anche in fase liquida all'aumentare della temperatura aumenta l'energia cinetica delle particelle ed aumenta in un certo modo. Se aumento la temperatura la distribuzione delle energie cinetiche cambia ed aumenta la frazione di particelle che ha un'energia sufficiente per superare la barriera di attivazione. Ciò significa che, all'aumentare della temperatura aumenteranno gli urti efficaci tra le particelle, quindi, aumenta la velocità della reazione. La velocità di reazione aumenta sempre all'aumentare della temperatura.



VELOCITÀ DI REAZIONE:

- all'aumentare della concentrazione dei reagenti aumenta la probabilità che avvengano gli urti e, di conseguenza, aumenta la velocità della reazione
- all'aumentare dell'energia di attivazione la velocità di reazione diminuisce perché si riduce la frazione di molecole che possiede l'energia cinetica sufficiente per superare la barriera di attivazione
- l'orientazione delle molecole nell'urto può essere importante
- all'aumentare della temperatura aumenta l'energia cinetica delle molecole e, con essa, la frazione di molecole in grado di reagire e quindi aumenta la velocità di reazione

EFFETTO DELLA TEMPERATURA → Svante Arrhenius ha dimostrato che molte costanti cinetiche dipendono dalla temperatura secondo l'equazione:

$$k = Ae^{-(E_a/RT)}$$

l'equazione di Arrhenius descrive l'andamento della costante di velocità di un processo elementare. La costante di velocità era la quantità che rientrava nella legge cinetica e dipende dall'energia di attivazione della reazione che stiamo osservando ed anche dalla temperatura (all'aumentare della temperatura la costante di velocità aumenta ed all'aumentare dell'energia di attivazione la costante di velocità della reazione diminuisce)

E_a: energia di attivazione

A (frequenza dei tentativi che compie il sistema per superare la barriera di attivazione): dipende dalla frequenza degli urti e dalla probabilità che l'urto avvenga con orientazione favorevole $A = Z_0 \cdot p$

Z₀: tiene conto della frequenza degli urti (quindi dipende dalla temperatura)

p: tiene conto dell'orientazione molecolare

MECCANISMO DI REAZIONE → è la descrizione passo per passo, processo semplice per processo semplice, di una reazione chimica. Ciascuno step è un processo elementare.

Per cui il meccanismo deve rispettare:

- la stechiometria della reazione globale
- la legge cinetica determinata sperimentalmente

Processi Elementari

- unimolecolari
- bimolecolari

Ci sono casi in cui, affinché avvenga la reazione, ci deve essere una qualche modifica di un singolo reagente, quindi deve modificare la sua geometria o la sua energia da solo affinché avvenga poi la reazione (caso che coinvolge un'unica specie chimica). Ci sono poi processi elementari che coinvolgono due specie chimiche che devono collidere tra loro. Potrebbero anche esistere processi elementari che coinvolgono tre specie chimiche ma la probabilità che avvenga un urto contemporaneo tra tre particelle è molto molto bassa, molto poco probabili.

Anche per i processi elementari si può scrivere una legge cinetica che riguarda il singolo step/processo elementare e, solo in questo caso, gli esponenti delle concentrazioni nella legge cinetica del processo elementare sono i coefficienti stechiometrici del processo stesso (se la reazione globale è formata da più processi elementari nel corso della reazione si formano delle specie intermedie = intermedi di reazione).

CATALISI → il catalizzatore è una specie chimica che viene coinvolta nel processo di reazione e che lo modifica, ed è tale se alla fine della reazione lo si ritrova così com'era all'inizio (non subisce alterazioni)

Catalisi omogenea → tutte le specie che partecipano sono in soluzione (il catalizzatore è nella stessa fase dei reagenti)

Catalisi eterogenea:

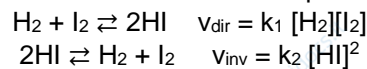
- il catalizzatore è solitamente un solido ed è fissato sulla superficie

- i reagenti sono gas, liquidi o in soluzione e sono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore
- il catalizzatore presenta siti attivi sulla superficie
- solitamente è meno efficace di quella omogenea (il catalizzatore in catalisi omogenea funziona meglio di uno fissato sulla superficie perché se è disperso in soluzione è più probabile che venga a contatto con i reagenti) ma è preferita questa

Es. $\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ Questa reazione è un esempio di catalisi omogenea ed avviene comunque, anche non catalizzata ma può essere catalizzata da acidi (se si aggiunge un acido che genera un protone in soluzione allora la reazione procede più velocemente). Lo ione H^+ per essere un catalizzatore non deve modificare il prodotto ottenuto, quindi alla fine bisognerà ottenere CO , H_2O ed il catalizzatore immutato. La reazione non catalizzata è più lenta di quella catalizzata perché quella catalizzata, pur essendo una reazione a più stadi, ha sempre un'energia di attivazione più piccola della reazione non catalizzata. Quindi quello che fa un catalizzatore è di modificare la topografia di quella superficie e di dare accesso a dei passi ad una quota più bassa e questo fa sì che la reazione proceda più velocemente (questo vale sia per la catalisi omogenea che eterogenea).

VELOCITÀ DI REAZIONE ED EQUILIBRIO $\rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Nel tempo le concentrazioni dei reagenti (H e I) diminuiranno e la concentrazione dello ioduro di idrogeno aumenterà. Questo non procede in modo indefinito ma si arriva ad un certo punto oltre il quale la composizione della miscela non cambia più (rimane una certa concentrazione di H ed I e non cambia più la concentrazione di HI)



Quando si ha la reazione all'equilibrio la si può scrivere sia in un verso che nell'altro, ciascuno di questi due processi è caratterizzato da una certa velocità di reazione (velocità della reazione diretta e velocità della reazione inversa).

All'inizio abbiamo solo idrogeno e iodio quindi la velocità della reazione diretta è al suo massimo perché le concentrazioni sono le massime che si possono avere nel sistema. Nell'istante successivo una parte di idrogeno e iodio si sono trasformati in HI; quindi, è diminuita la

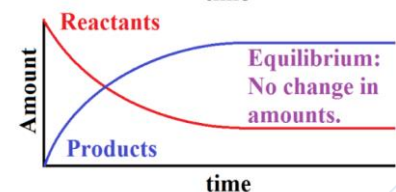
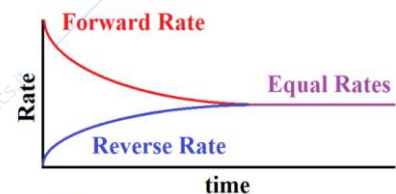
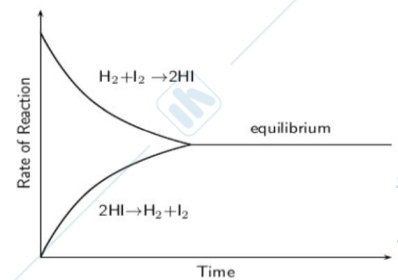
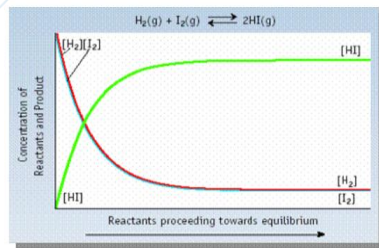
concentrazione di H ed I e, quindi, diminuisce la velocità della reazione diretta. A mano a mano che la reazione procede da sinistra verso destra diminuiscono le concentrazioni dei reagenti e la velocità della reazione diretta decresce. A mano a mano che H ed I si trasformano in HI aumenta la concentrazione di HI (che inizialmente è 0 quindi la velocità è 0) e quindi aumenta la velocità della reazione inversa. Questo procede fino a che, ad un certo punto, le due velocità si eguagliano e quindi si raggiunge l'equilibrio, cioè la velocità con cui si formano i prodotti è uguale alla velocità con cui i prodotti vengono riconvertiti in reagenti. I due processi, pur continuando ad avvenire, non modificano più la composizione globale della soluzione cioè le concentrazioni delle specie nella soluzione rimangono costanti.

Quindi la condizione di equilibrio $v_{\text{dir}} = v_{\text{inv}}$

$$k_1 [\text{H}_2]_{\text{eq}}[\text{I}_2]_{\text{eq}} = k_2 [\text{HI}]_{\text{eq}}^2$$

$$k_1 / k_2 = [\text{HI}]_{\text{eq}}^2 / [\text{H}_2]_{\text{eq}}[\text{I}_2]_{\text{eq}} = K_c \rightarrow \text{costante di equilibrio}$$

ma questo vale solo per processi elementari, per reazioni che procedono con un meccanismo a più stadi è necessario considerare ogni processo elementare.



Altro esempio: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl}^-$

$$v_{\text{dir}} = k_{\text{dir}} [\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

$$v_{\text{inv}} = k_{\text{inv}} [\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_{\text{eq}} [\text{Cl}^-]_{\text{eq}} / [\text{CH}_3\text{Cl}]_{\text{eq}} [\text{OH}^-]_{\text{eq}} = k_{\text{dir}} / k_{\text{inv}} = K_{\text{eq}}$$

CINETICA DELLE REAZIONI ENZIMATICHE \rightarrow gli enzimi sono proteine ed uno dei ruoli che svolgono è quello di catalizzare le reazioni, sono catalizzatori molto molto specializzati quindi interagiscono con substrati (reagenti) ben specifici e da questi si ottengono poi dei prodotti:



La prima parte del processo è all'equilibrio (\rightleftharpoons) ovvero una volta che il substrato si è legato all'enzima potrebbe anche andarsene così com'è non modificato e potrebbe anche non avvenire la reazione. La seconda parte del processo non è all'equilibrio perché il prodotto poi solitamente non è adatto ad interagire nuovamente con l'enzima; quindi, non si forma un complesso enzima - prodotto. Ovviamente ciascuno di questi processi è caratterizzato da una costante di velocità e si può scrivere la velocità di ciascun processo elementare. Per descrivere la velocità della reazione, per fare ciò bisogna fare delle assunzioni.

Equazione di Michaelis-Mentel

Prima assunzione: la prima reazione è sempre all'equilibrio $v_f = v_r$ $k_f [E][S] = k_r [ES]$
 con qualche passaggio si ricava un'espressione per la concentrazione del complesso enzima - substrato: poi si ritrova quest'espressione per la velocità della reazione enzimatica:

$$v_{\max} = k_{\text{cat}}[E]^0 \quad K_D = k_r / k_f$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{\text{cat}}[E]_0[S]}{\frac{k_r}{k_f} + [S]} = \frac{v_{\max}[S]}{K_D + [S]}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0[S]}{\frac{k_r}{k_f} + [S]}$$

Seconda assunzione: la concentrazione di ES è costante nel tempo (stato stazionario) $v_{\max} = k_{\text{cat}}[E]^0$ $K_M = k_r + k_{\text{cat}} / k_f$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{\text{cat}}[E]_0[S]}{\frac{k_r + k_{\text{cat}}}{k_f} + [S]} = \frac{v_{\max}[S]}{K_M + [S]}$$

INTERAZIONI INTERMOLECOLARI**INTERAZIONI:**

- **Forze Intramolecolari** = avvengono all'interno della specie chimica.
 - *legame covalente* (condivisione di elettroni tra gli atomi)
 - *ione - ione* (attrazione elettrostatica)
 - *legame metallico* ("colla" di elettroni)
- **Forze Intermolecolari** = forze attrattive tra le molecole, che mantengono vicine le molecole negli stati condensati (liquido e solido). Sono quelle che si instaurano tra due specie chimiche.
 - *ione - dipolo* (attrazione tra ioni e molecole polari)
 - *dipolo - dipolo* (attrazione tra molecole polari)
 - *ione - dipolo indotto* (attrazione tra molecole non polari e ioni)
 - *dipolo - dipolo indotto* (attrazione tra molecole polari e non polari)
 - *forze di dispersione di London* (LDF) → dipolo indotto - dipolo indotto (attrazione tra molecole non polari dovuta a distorsioni della nuvola elettronica)
 - *legame idrogeno*

ione-dipolo
>
legame a H
>
dipolo-dipolo
>
ione-dipolo indotto
>
dipolo-dipolo indotto
>
dispersione

INTERAZIONE	ESEMPI	ENERGY RANGE kj mol ⁻¹
ione - ione	K ⁺ Cl ⁻	400 ÷ 4000
legame covalente	Cl-Cl, H-H	150 ÷ 1100
legame metallico	Na, Fe, Cu	75 ÷ 1000
ione-dipolo	Na ⁺ ...H ₂ O	40 ÷ 600
dipolo-dipolo	HCl...HCl	5 ÷ 25
ione-dipolo indotto	Fe ²⁺ ...N ₂	3 ÷ 15
dipolo-dipolo indotto	HCl...O ₂	2 ÷ 10
dispersione	Ar...Ar	0.05 ÷ 40

I primi 3 tipi di legame sono legami forti (le interazioni intramolecolari sono solitamente più forti di quelle intermolecolari)

INTERAZIONI IONE - DIPOLO → un esempio è la **solvatazione** di un catione (NaCl in acqua: lo ione sodio interagisce con l'acqua che ha un dipolo).

La forza dell'interazione aumenta al crescere della carica ed al diminuire del raggio ionico

$$E_{\text{ione-dip}} \propto -(\mu Q / r^2)$$

μ = dipolo della molecola (più è grande più è intensa l'interazione ione - dipolo)

Q = carica dello ione

r = distanza tra lo ione e la molecola polare

All'aumentare delle dimensioni dello ione la molecola e lo ione dovranno stare più lontani (r sarà più grande), quindi l'interazione tra ione - dipolo diminuirà all'aumentare della dimensione dello ione.

Il dipolo della molecola rispetto al catione si dispone in modo da rivolgere la parziale carica negativa verso la carica positiva del catione. Quindi il dipolo dell'acqua si orienta verso il catione come in figura. Nella figura sulla destra invece si può osservare come sia fatta la solvatazione di un anione. Ci si aspetterebbe che l'orientamento del dipolo dell'acqua fosse opposta a quella nella

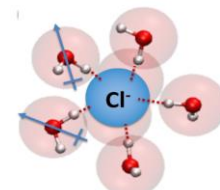
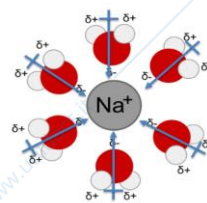


figura a sinistra ma questo non è vero perché si instaura un altro tipo di interazione più simile ad un legame a idrogeno.

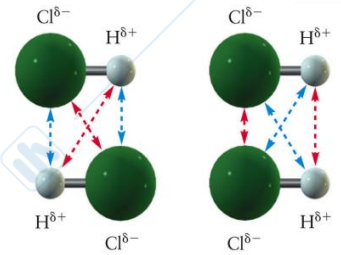
Le interazioni ione - dipolo sono importanti anche in biologia per vari aspetti, ad esempio gli acidi nucleici formano degli aggregati con strutture molto complesse che vengono stabilizzate dai cationi come K^+ e Na^+ .

INTERAZIONI DIPOLO - DIPOLO → interazione attrattiva tra molecole che presentano un dipolo permanente, inoltre può interessare molecole uguali o molecole diverse

$$E_{\text{dip-dip}} \propto -(\mu_1 \mu_2 / r^3_{AB})$$

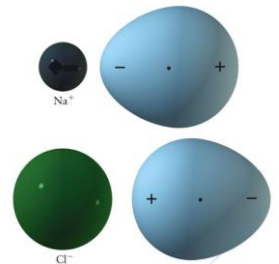
In questo caso però è importante anche l'orientazione del dipolo.

Es. due molecole di HCl interagiscono tra loro tramite un'interazione dipolo - dipolo. Sarà più stabile la molecola sulla sinistra (a) perché tenderanno a disporsi in modo tale da avvicinare la parte della molecola con una parziale carica negativa alla parte della molecola con una parziale carica positiva e viceversa.



INTERAZIONI IONE - DIPOLO INDOTTO → si ha una specie con una carica netta (ione) e un'altra specie chimica non polare (es. atomo di un gas nobile come il Neon). Quando si avvicina il Ne ad un catione i suoi elettroni risentono della presenza del catione e ne verranno attratti (la nuvola elettronica della specie non polare si polarizza). La forza dell'interazione dipende da **carica e raggio** dello ione e dalla **polarizzabilità** dell'altra specie, cioè da quanto facilmente la sua nuvola elettronica può essere distorta.

La polarizzabilità dipende dal numero di elettroni presenti nella specie chimica, più sono gli elettroni e più è grande la polarizzabilità.



INTERAZIONI DI DISPERSIONE (Forze di London) → tipo di interazione che domina tra due specie che non hanno né carica né dipoli (specie neutre). In realtà le interazioni di dispersione ci sono tra tutte le specie che hanno degli elettroni. Gli elettroni sono disposti intorno ai nuclei tramite determinate leggi e non si può descrivere la traiettoria di un elettrone, in quanto questo ha un andamento randomico intorno i nuclei. Questo fa sì che anche nelle specie che non hanno un dipolo permanente ci siano dipoli istantanei (questo moto degli elettroni fa sì che nella nuvola elettronica si generino istantaneamente e che cambino in continuazione delle zone più ricche di elettroni e delle zone più povere di questi → si generano nella nuvola elettronica piccoli dipoli istantanei che cambiano ed oscillano continuamente). Mettendo vicine due nuvole elettroniche che si comportano in questo modo i piccoli dipoli che insorgono continuamente nelle due distribuzioni elettroniche continueranno ad interagire tra di loro e continueranno a cercare di allinearsi → questo dà origine alle interazioni di dispersione. Anche questo tipo di interazioni dipende fortemente dalla polarizzabilità (α) delle specie chimiche.

Polarizzabilità = misura la facilità con cui la nuvola elettronica può essere distorta

$$E_{\text{disp}} \propto -(\alpha_A \alpha_B / r^6_{AB})$$

Uno dei modi per vedere quanto intense siano le interazioni intermolecolari in una specie è quello di andare a vedere i punti di ebollizione. Quanto più fortemente interagiscono tra loro le molecole e tanto più grande sarà l'energia cinetica che necessitano per passare dalla fase liquida alla fase gassosa.

In effetti le interazioni di dispersione dipendono sostanzialmente dalle dimensioni del sistema, dal numero di atomi (He è piccolo → dà origine a delle interazioni di dispersione molto modeste ed ha un punto di ebollizione molto basso. Ne è più grande ed ha più elettroni → dà origine ad interazioni di dispersione più intense, infatti, il punto di ebollizione è più alto di quello dell'He).

Interazioni di dispersione e punto di ebollizione → andando a vedere i punti di ebollizione dei composti con l'idrogeno del blocco p della tavola periodica si trova che il punto di ebollizione aumenta all'aumentare delle dimensioni dell'atomo a cui è legato l'idrogeno però questo vale dal III periodo in poi. Nel II periodo ci sono tre casi per cui questo non vale: NH_3 , HF e H_2O . Questi tre hanno un punto di ebollizione più grande di quello che ci si aspetterebbe perché in questi composti si instaura un altro tipo di interazione = legame ad idrogeno.

IL LEGAME A IDROGENO → è un'interazione un po' diversa:

- è più intenso rispetto a quelli precedenti
- provoca delle discontinuità nella tavola periodica
- ha una forte direzionalità (es: tra due molecole di acqua vicine si instaura un legame idrogeno tra un H di una molecola ed un O dell'altra molecola. Una delle due molecole d'acqua non è libera di muoversi come vuole perché H in realtà non interagisce solo con O ma con un doppietto elettronico localizzato su O → lone pair. Questo conferisce una rigidità particolare al legame idrogeno ed anche una forza particolare perché ha una componente orbitalica → viene coinvolto direttamente un doppietto elettronico sull'atomo molto elettronegativo)

- si instaura tipicamente tra un atomo di H in una molecola ed un altro atomo che può essere N, O o F (sono davvero tanto elettronegativi → requisito perché si formi un legame a idrogeno)
- H dovrebbe avere una carica parziale positiva (δ^+)

Legame a idrogeno nell'acqua → ghiaccio ha una densità minore dell'acqua liquida → nell'acqua liquida le molecole sono più libere di muoversi e formano sempre strutture locali con legami ad idrogeno e sono anche più libere di avvicinarsi. Mentre nel ghiaccio sono vincolate in questa rete di legami a idrogeno che tiene le molecole relativamente lontane). Nel ghiaccio la molecola d'acqua forma 4 legami a idrogeno, mentre nell'acqua liquida ogni molecola forma tra i 2 ed i 3 legami a idrogeno.

Inoltre, i legami a idrogeno sono molto importanti in campo biologico: ad esempio le strutture delle proteine sono tenute rigidamente insieme da legami a idrogeno che si formano tra diverse parti della proteina.

Anche nel DNA il riconoscimento delle basi azotate avviene attraverso legami a idrogeno specifici e questo avviene grazie alla direzionalità dei legami a idrogeno.

Esercizio: identifica quale delle due specie ha punto di ebollizione più elevato:

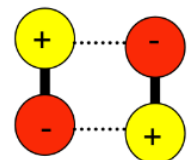
1. - $\text{MgCl}_{(aq)}$ → interazioni ione - dipolo (per la presenza delle molecole d'acqua) ed anche di legami a idrogeno, dispersione [Punto di Ebollizione maggiore]
 - PCl_3 → dipolo - dipolo, dispersione [Punto di Ebollizione minore]
2. - H_3CNH_2 → legami a idrogeno, dipolo - dipolo e dispersione [P.E. maggiore]
 - CH_3F → dipolo - dipolo e dispersione [P.E. minore]
3. - C_6H_{14} → dispersione, superficie di interazione maggiore [P.E. maggiore]
 - C_6H_{12} → dispersione, superficie di interazione minore [P.E. minore]
4. - CH_3OH → legame a H, dipolo - dipolo, dispersione, polarizzabilità minore [P.E. minore]
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ → legame a H, dipolo - dipolo, dispersione, polarizzabilità maggiore [P.E. maggiore]

Internet:

- ✓ Le forze intermolecolari sono forze che si esercitano fra molecole e/o ioni: sono generalmente molto meno intense delle forze di legame intramolecolari (cioè quelle che tengono uniti gli atomi di una molecola).
- ✓ Tutte le forze intermolecolari sono di natura elettrostatica (ione-dipolo, dipolo-dipolo, legame ad idrogeno, ione-dipolo indotto...).
- ✓ Le forze intermolecolari agiscono in tutti gli stati di aggregazione della materia; tuttavia, nei gas, sono di gran lunga meno importanti che nei liquidi o nei solidi, perché l'energia cinetica delle molecole di un gas è di gran lunga maggiore dell'energia coinvolta nelle interazioni intermolecolari. Viceversa, nei liquidi e nei solidi, l'energia di interazione intermolecolare rappresenta una frazione considerevole dell'energia totale delle molecole.
- ✓ L'energia cinetica delle molecole dipende dalla temperatura, aumentando con essa. Se un gas viene raffreddato, la sua temperatura diminuisce e così pure l'energia cinetica delle molecole. Le forze intermolecolari, invece, non dipendono dalla temperatura e quindi, man mano che il gas viene raffreddato, raffreddato, aumentano di importanza. Quando la temperatura è divenuta sufficientemente bassa da far sì che l'energia cinetica delle molecole non sia più in grado di farle sfuggire alle loro interazioni reciproche, il gas condensa e si trasforma in liquido.
- ✓ La principale differenza fra un liquido e un gas consiste nella distanza media fra le molecole: in un gas l'energia cinetica delle molecole è tale da consentire loro di muoversi liberamente in tutto lo spazio disponibile; viceversa, in un liquido, le molecole sono "prigioniere" delle reciproche forze attrattive, che impediscono loro di allontanarsi le une dalle altre.
- ✓ Se un liquido viene raffreddato, l'energia cinetica delle molecole diminuisce ulteriormente: ciò avviene fino a che l'energia cinetica delle molecole diventa piccola in confronto all'energia dovuta alle forze intermolecolari. A questo punto la libertà di movimento viene drasticamente limitata e le molecole rimangono bloccate in posizioni fisse e regolari dalle forze intermolecolari: il liquido solidifica.
- ✓ La struttura di un solido presenta un ordine a lungo raggio: le forze intermolecolari determinano una disposizione tridimensionale regolare delle molecole o ioni che lo costituiscono.

Forze ione-dipolo → sono generalmente le forze intermolecolari più intense. Uno ione positivo (negativo) interagisce con una molecola polare venendo attratto dal polo negativo (positivo) del dipolo.

Forze dipolo-dipolo → dati due dipoli elettrici, l'estremità positiva di uno viene attratta dall'estremità negativa dell'altro e viceversa. Lo stesso tipo di interazione si ha fra molecole polari. L'interazione dipolo-dipolo è esotermica: ciò significa che bisogna fornire energia per distruggere tale tipo di interazione. Questo è (in parte) il motivo per cui bisogna riscaldare (cioè fornire energia ad) un solido polare per farlo fondere o un liquido polare per provocarne l'ebollizione. La temperatura di fusione o di ebollizione di un composto è un'indicazione di



quanto intense sono le forze intermolecolari che tengono unite le molecole nella fase solida o liquida: una temperatura di fusione o ebollizione maggiore indica forze intermolecolari più intense.

Sulla base di ciò, c'è da aspettarsi un aumento della temperatura di fusione o di ebollizione di un composto polare all'aumentare del momento di dipolo risultante delle sue molecole.

Forze dipolo-dipolo indotto → una molecola polare può indurre un momento di dipolo in una molecola apolare. Ad esempio, se una molecola di ossigeno si avvicina ad una molecola di acqua orientata verso di essa con l'atomo di ossigeno, la frazione di carica negativa presente su quest'ultimo respinge la nuvola elettronica della molecola di ossigeno e attira la carica positiva nucleare. Ciò determina uno spostamento del baricentro della carica negativa rispetto a quello della carica positiva nella molecola di ossigeno e quindi induce una polarità.

Siccome l'induzione di un momento di dipolo dipende dalla facilità con cui la nuvola elettronica viene deformata, è logico aspettarsi che la polarizzabilità aumenti all'aumentare delle dimensioni atomiche o molecolari. Infatti, quanto più gli elettroni sono distanti dal nucleo, tanto meno fortemente sono trattenuti da quest'ultimo e quindi tanto più facile sarà il loro spostamento sotto l'effetto di un campo elettrico. Anche uno ione può indurre un dipolo in una specie apolare con lo stesso meccanismo visto sopra.

Forze dipolo indotto - dipolo indotto → vengono anche dette forze di dispersione o forze di London e sono generalmente le forze intermolecolari meno intense. Sono originate da fluttuazioni momentanee nella distribuzione di carica in specie chimiche apolari: tali fluttuazioni determinano momenti di dipolo istantanei che a loro volta possono indurre momenti di dipolo in molecole vicine. Anche le forze di dispersione dipendono dalla polarizzabilità di una specie chimica e quindi aumentano con le dimensioni atomiche o molecolari. Questo spiega come mai lo iodio è un solido, il bromo è un liquido e il cloro è un gas a temperatura ambiente.

Legame ad idrogeno → è un tipo di interazione dipolo-dipolo particolarmente intensa e si verifica quando un atomo di idrogeno, legato ad un atomo molto più elettronegativo, interagisce con una coppia solitaria di un altro atomo di questo tipo. Nella maggior parte dei casi, si può avere formazione di legami idrogeno quando un atomo di idrogeno è legato a un atomo di N, O, F. Infatti, questi tre elementi hanno un'elettronegatività sufficientemente elevata e dispongono spesso di coppie solitarie nelle molecole in cui si trovano. Il legame idrogeno gioca un ruolo fondamentale nella determinazione delle proprietà fisiche dell'acqua.

IDROFILICITÀ E IDROFOBICITÀ

Una superficie idrofilica è una superficie per cui l'angolo di contatto di una goccia d'acqua con la superficie è $< 90^\circ$. Se l'angolo di contatto è $> 90^\circ$ la superficie è idrofobica. Sulle superfici superidrofobiche la goccia d'acqua rimane quasi sferica sulla superficie e l'angolo di contatto è $> 150^\circ$.

L'etanolo (= alcol etilico) è miscibile in tutte le proporzioni con l'acqua. Due molecole d'acqua interagiscono tra loro tramite dei legami a H; due molecole di etanolo interagiscono tra loro sempre tramite legami a H anche se sono un po' meno efficaci di quelli dell'acqua perché è presente solo un H che possa formare i legami a H mentre nell'acqua ve ne sono due. Facendo interagire una molecola d'acqua ed una di etanolo si formerà sempre un legame a H.

Il sistema acqua-olio le cose cambiano perché i due non sono miscibili e le due sostanze rimangono separate. Questo perché tra due molecole d'acqua ci sono legami a H, tra due molecole di trigliceridi si forma una certa interazione dipolo - dipolo e interazione di dispersione (interazione dominante). Unendo una molecola d'acqua a quella di un trigliceride vi saranno interazioni del tipo dipolo - dipolo indotto ma l'acqua ci perde molto nel passaggio, quindi, preferisce rimanere agglomerata tra i suoi simili e le due sostanze risultano non miscibili.

DISSOLUZIONE DEI SALI → che tipo di interazione c'è tra le componenti del sale e le molecole d'acqua? Tra le molecole d'acqua c'è sempre un legame a H e in NaCl solido c'è un legame ionico. Dissolvendo il Cloruro di Sodio in acqua si ottengono degli ioni sodio e ioni cloruro attorniti da molecole d'acqua le quali interagiscono con lo ione attraverso un'interazione ione - dipolo (= solvatazione). Quindi la molecola d'acqua interagisce più fortemente con uno ione che con un'altra molecola d'acqua; quindi, per la molecola d'acqua c'è un vantaggio netto nel solvatare uno ione. Per il cloruro di sodio un po' meno perché in realtà il legame ionico è sempre più intenso della singola interazione di solvatazione dell'acqua, però attorno ad un singolo ione ci possono stare diverse molecole d'acqua; quindi, se il legame ionico del solido non è troppo forte allora l'acqua è in grado di dissolverlo. Se invece l'interazione ionica del cristallo è molto forte allora l'acqua non è più in grado di dissolverlo perché gli ioni interagiscono troppo fortemente tra loro e ci vuole troppa energia per rompere il reticolo (motivo per cui molti ossidi non sono solubili: nell'ossido c'è un ossigeno con due cariche negative che dà un'interazione ionica molto forte).