CAPITOLO

7

La forma delle molecole e le forze intermolecolari

Gli stessi atomi, disposti in un'altra forma, fanno un'altra sostanza: la chimica comincia dalla geometria.

OBIETTIVI

1. Prevedere con la teoria VSEPR la geometria e gli angoli di legame di una molecola a partire dalla formula di Lewis.
2. Stabilire se una molecola è polare combinando la polarità dei legami e la geometria.
3. Descrivere il carbonio come atomo che forma quattro legami e catene, ponte verso la chimica organica.
4. Riconoscere le forze intermolecolari presenti in una sostanza e usarle per confrontare temperature di ebollizione e solubilità.
5. Spiegare le proprietà dell'acqua con la polarità e i legami a idrogeno.
6. Classificare i solidi in ionici, molecolari, covalenti reticolari e metallici, e distinguere i solidi cristallini da quelli amorfi.

INDICE DEL CAPITOLO

7.1 La forma delle molecole: la teoria VSEPR 2

7.2 Molecole polari e molecole apolari 6

7.3 Il carbonio, un ponte verso la chimica organica 8

7.4 Le forze intermolecolari 13

7.5 Forze intermolecolari e proprietà della materia 18

Scienze naturali 3 · Parte II · Legami e composti · versione 1.0
Capitolo 7: La forma delle molecole e le forze intermolecolari · pagine 165–192 del volume completo · estratto per lo studio

Perché l'acqua bolle a 100 °C e il metano, una molecola quasi altrettanto leggera, a −161 °C? Perché l'olio non si mescola con l'acqua, mentre l'alcol sì? Perché il ghiaccio galleggia, quando quasi tutti i solidi affondano nel proprio liquido? Le risposte non stanno nei legami che tengono insieme gli atomi di una molecola, che hai studiato nel capitolo precedente, ma in due cose che ancora non conosci: la **forma** delle molecole nello spazio e le **forze** deboli che le molecole esercitano le une sulle altre. In questo capitolo impari a prevedere la geometria di una molecola dalla sua formula di Lewis, a stabilire se è polare, a descrivere i legami con il modello degli orbitali e a riconoscere le forze intermolecolari. Con questi strumenti le proprietà di molte sostanze, a cominciare dall'acqua, smettono di essere un elenco da imparare e diventano conseguenze da spiegare.

7.1 La forma delle molecole: la teoria VSEPR

7.1.1 Perché la forma conta

Una formula di Lewis dice quali atomi sono legati fra loro e dove stanno le coppie solitarie, ma è disegnata su un foglio: non dice come gli atomi siano disposti nello spazio. Eppure la forma decide moltissimo. Il diossido di carbonio, CO_2, e l'acqua, H_2O, sono entrambe molecole di tre atomi con legami polari; la prima è lineare e la seconda piegata, e per questo hanno proprietà diversissime, come vedrai nel prossimo paragrafo. Nei viventi la forma è tutto: un enzima riconosce il suo substrato perché le due molecole si incastrano, e i farmaci agiscono perché hanno la forma adatta a legarsi a una proteina bersaglio.

Le geometrie delle molecole si misurano: con la diffrazione dei raggi X nei cristalli, con la spettroscopia nei gas. Dalle misure si ricavano le distanze fra i nuclei, cioè le lunghezze di legame che hai incontrato nel cap. 6, e gli **angoli di legame**, gli angoli formati da due legami che partono dallo stesso atomo. Nell'acqua l'angolo H–O–H vale circa 104,5°; nell'ammoniaca, NH_3, l'angolo H–N–H vale circa 107°; nel metano, CH_4, l'angolo H–C–H vale 109,5°. Un buon modello deve prevedere questi numeri, o almeno la loro gerarchia, partendo da poche regole.

7.1.2 Domini elettronici e geometrie

Il modello più semplice e più usato è la **teoria VSEPR**, dall'inglese *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, «repulsione fra le coppie di elettroni del guscio di valenza». Fu proposta in forma completa da Ronald Gillespie e Ronald Nyholm nel 1957, sviluppando un'idea di Nevil Sidgwick e Herbert Powell (1940). L'idea è questa: le coppie di elettroni di valenza intorno a un atomo cen-

trale si respingono, perché hanno tutte carica negativa, e si dispongono nello spazio il più lontano possibile le une dalle altre. La forma della molecola segue da questa disposizione.

Per applicarla si contano i **domini elettronici** dell'atomo centrale, cioè le regioni in cui si concentrano i suoi elettroni di valenza. Ogni legame è un dominio, e conta come **un solo** dominio anche se è doppio o triplo: i due o tre doppietti di un legame multiplo stanno tutti fra gli stessi due nuclei e si orientano nella stessa direzione. Anche ogni coppia solitaria è un dominio. Due domini si dispongono da parti opposte, a 180°; tre ai vertici di un triangolo equilatero, a 120°; quattro ai vertici di un tetraedro regolare, a 109,5°: è la disposizione nello spazio che rende massima la distanza fra quattro direzioni, e non il quadrato a 90° che verrebbe in mente disegnando sul foglio (Figura 7.1).

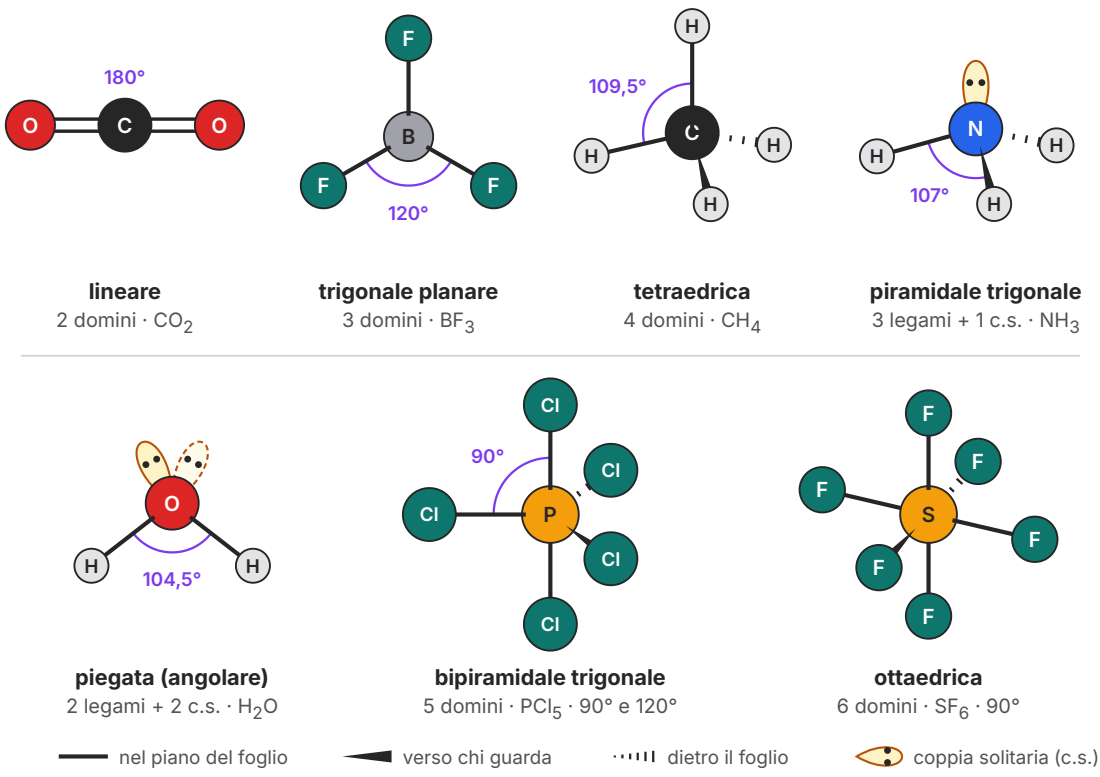


Figura 7.1 Le principali geometrie previste dalla teoria VSEPR, disegnate con le distanze e gli angoli reali, in proiezione. Il cuneo pieno indica un legame che esce dal foglio verso chi guarda, il cuneo tratteggiato un legame che va dietro il foglio; il lobo giallo indica una coppia solitaria (tratteggiato se è dietro). Le coppie solitarie degli atomi esterni non sono disegnate. Nella bipiramide trigonale i legami assiali formano angoli di 90° con quelli equatoriali, che fra loro formano angoli di 120°.

La **geometria molecolare**, cioè la forma della molecola, si descrive però guardando solo la posizione dei **nuclei**, non quella delle coppie solitarie, che non si «vedono» negli esperimenti di diffrazione. Se tutti i domini sono legami, la geometria coincide con la disposizione dei domini: il CO_2 (O=C=O, due domini) è **lineare**; il trifluoruro di boro, BF_3, con tre domini, è **trigonale planare**, con angoli di 120°; il metano, con quattro domini, è **tetraedrico**. Se invece alcuni domini sono coppie solitarie, la disposizione dei domini resta la stessa, ma la forma che si nomina è quella degli atomi: l'ammoniaca ha quattro domini, tre legami e una coppia solitaria, e la sua forma è una **piramide trigonale**, con l'azoto al vertice; l'acqua ha quattro domini, due legami e due coppie solitarie, ed è **piegata** (o angolare). La Tabella 7.1 riassume i casi più comuni.

Tabella 7.1 Numero di domini elettronici intorno all'atomo centrale, coppie solitarie e geometria molecolare prevista dalla teoria VSEPR. Gli angoli di NH_3 e H_2O sono valori misurati, arrotondati; nelle altre molecole della stessa riga l'angolo misurato può essere anche parecchio diverso (in PCl_3 circa 100°, in H_2S circa 92°), perché dipende anche dalle dimensioni e dall'elettronegatività degli atomi.

Domini	Legami	Coppie solitarie	Disposizione dei domini	Geometria molecolare	Angolo	Esempi
2	2	0	lineare	lineare	180°	CO_2, $BeCl_2$, HCN
3	3	0	trigonale planare	trigonale planare	120°	BF_3, SO_3, CO_3^{2-}
3	2	1	trigonale planare	piegata	poco meno di 120°	SO_2, O_3
4	4	0	tetraedrica	tetraedrica	109,5°	CH_4, CCl_4, NH_4^+
4	3	1	tetraedrica	piramidale trigonale	circa 107° (NH_3)	NH_3, PCl_3, H_3O^+
4	2	2	tetraedrica	piegata	circa 104,5° (H_2O)	H_2O, H_2S
5	5	0	bipiramidale trigonale	bipiramidale trigonale	90° e 120°	PCl_5
6	6	0	ottaedrica	ottaedrica	90°	SF_6

7.1.3 Le coppie solitarie stringono gli angoli

Metano, ammoniaca e acqua hanno tutti quattro domini, eppure gli angoli scendono da 109,5° a circa 107° e a circa 104,5°. Anche questo la teoria VSEPR lo spiega. Una coppia solitaria è trattenuta da un solo nucleo, non da due come un doppietto di legame: occupa quindi più spazio vicino all'atomo centrale e respinge gli altri domini con più forza. Le repulsioni decrescono nell'ordine coppia solitaria–coppia solitaria > coppia solitaria–legame > legame–legame. Nell'ammo-

niaca l'unica coppia solitaria spinge i tre legami N–H un po' più vicini fra loro; nell'acqua le due coppie solitarie li stringono ancora di più. Per lo stesso motivo un doppio legame, che concentra più elettroni, occupa più spazio di un legame semplice: nella formaldeide, $H_2C{=}O$, l'angolo H–C–H è un po' minore di 120°.

Le molecole con più di quattro domini attorno all'atomo centrale, come il pentacloruro di fosforo, PCl_5, e l'esafluoruro di zolfo, SF_6, che nel cap. 6 hai incontrato fra le eccezioni all'ottetto, seguono la stessa logica: cinque domini formano una **bipiramide trigonale**, sei un **ottaedro**. In questo volume ti basta riconoscerle.

ESEMPIO SVOLTO

Prevedere la geometria con la teoria VSEPR

Problema. Prevedi la geometria e gli angoli di legame del tricloruro di fosforo, PCl_3, del metanale (formaldeide), CH_2O, e dell'acido cianidrico, HCN.

Soluzione. Si procede in quattro passi: (1) Scrivi la formula di Lewis; (2) conta i domini dell'atomo centrale, contando ogni legame multiplo una volta sola; (3) ricava la disposizione dei domini; (4) nomina la forma guardando solo gli atomi.

PCl_3. Elettroni di valenza: $5 + 3 \times 7 = 26$. Il fosforo forma tre legami semplici con il cloro e conserva una coppia solitaria. Domini: 4, disposti a tetraedro; con una coppia solitaria la molecola è **piramidale trigonale**, con angoli Cl–P–Cl un po' minori di 109,5°, come nell'ammoniaca.

CH_2O. Elettroni di valenza: $4 + 2 \times 1 + 6 = 12$. Il carbonio è legato ai due idrogeni con legami semplici e all'ossigeno con un doppio legame; non ha coppie solitarie. Domini: 3 (il doppio legame conta una volta). La molecola è **trigonale planare**, con angoli vicini a 120°.

HCN. Elettroni di valenza: $1 + 4 + 5 = 10$. Formula $H{-}C{\equiv}N$, con una coppia solitaria sull'azoto. Il carbonio ha 2 domini: la molecola è **lineare**, angolo H–C–N di 180°.

Risultato. PCl_3 piramidale trigonale (angoli minori di 109,5°); CH_2O trigonale planare (angoli vicini a 120°); HCN lineare (180°).

IN SINTESI

Teoria VSEPR, in quattro passi. Formula di Lewis → numero di domini dell'atomo centrale (legami, contati una volta anche se multipli, più coppie solitarie) → disposizione dei domini: 2 lineare (180°), 3 trigonale planare (120°), 4 tetraedrica (109,5°), 5 bipiramidale trigonale, 6 ottaedrica → geometria molecolare, letta sulla posizione dei soli nuclei. Le coppie solitarie riducono gli angoli fra i legami.

7.2 Molecole polari e molecole apolari

DA RICORDARE

Richiamo. Nel cap. 6 hai visto che un legame fra atomi di elettronegatività diversa è polare: l'atomo più elettronegativo porta una carica parziale δ−, l'altro una carica parziale δ+. Il legame è un dipolo, e il suo momento dipolare, che si misura in debye (D), ne esprime l'intensità. Nel volume dello scorso anno (*Scienze naturali 2*, cap. 2) avevi letto, in un approfondimento, che la molecola d'acqua è piegata e polare: ora puoi capire perché.

Una **molecola polare** è una molecola in cui il baricentro delle cariche positive non coincide con quello delle cariche negative: ha un'estremità parzialmente negativa e una parzialmente positiva, cioè un momento dipolare diverso da zero. In una molecola **apolare** i due baricentri coincidono e il momento dipolare è nullo. La polarità di una molecola dipende da due cose: dalla polarità dei suoi legami e dalla sua geometria.

Il modo più semplice per ragionare è rappresentare ogni legame polare con una freccia, il dipolo di legame, e sommare le frecce come si sommano i vettori in Fisica (cap. 5), tenendo conto della direzione. In questo libro la freccia parte dall'atomo δ+, dove porta una piccola croce, e punta verso l'atomo δ−; alcuni testi di Fisica usano la convenzione opposta, e conviene sempre controllare quale si sta usando. Se le frecce si annullano la molecola è apolare; se rimane una risultante, è polare (Figura 7.2).

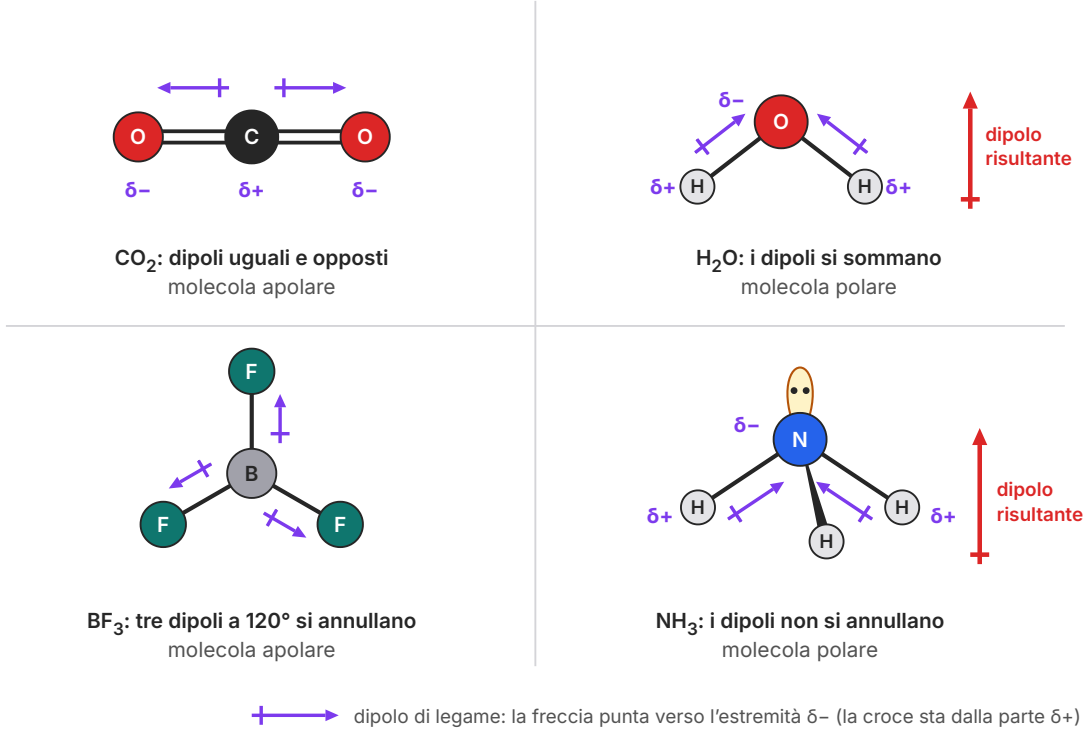


Figura 7.2 Dipoli di legame e polarità della molecola. Ogni freccia viola rappresenta il dipolo di un legame: parte dall'atomo con carica parziale positiva (la croce) e punta verso quello con carica parziale negativa. Nel CO_2 e nel BF_3 la geometria simmetrica fa sì che i dipoli si annullino; nell'acqua e nell'ammoniaca resta un dipolo risultante (freccia rossa), diretto verso l'atomo più elettronegativo.

Nel CO_2 i due legami C=O sono polari ($\Delta EN = 3{,}44 - 2{,}55 = 0{,}89$), ma la molecola è lineare: i due dipoli sono uguali e opposti, e si annullano. Il CO_2 è apolare. Nell'acqua i due legami O–H sono ancora più polari ($\Delta EN = 3{,}44 - 2{,}20 = 1{,}24$), e la molecola è piegata: i due dipoli puntano entrambi, in parte, verso l'ossigeno, e la loro somma non è nulla. L'acqua è polare, con l'estremità δ– sull'ossigeno, dalla parte delle coppie solitarie, e l'estremità δ+ fra i due idrogeni. Lo stesso accade nell'ammoniaca, piramidale e polare, mentre nel BF_3, trigonale planare, tre dipoli uguali a 120° si annullano.

Il confronto fra il tetraclorometano, CCl_4, e il triclorometano (cloroformio), $CHCl_3$, mostra come conti la simmetria. Entrambe le molecole sono tetraedriche, ed entrambe hanno legami C–Cl polari. Nel CCl_4 i quattro dipoli uguali, diretti verso i vertici di un tetraedro regolare, si annullano: la molecola è apolare. Nel $CHCl_3$ uno dei quattro legami è un C–H, quasi apolare ($\Delta EN = 0{,}35$): i dipoli non si compensano più e la molecola è polare. In sintesi, una molecola formata da legami polari è apolare soltanto se la sua forma è così simmetrica che i dipoli si annullano; una molecola biatomica con un legame polare, come HCl, è sempre polare.

ESEMPIO SVOLTO

La molecola è polare?

Problema. Stabilisci se sono polari il disolfuro di carbonio, CS_2, il diclorometano, CH_2Cl_2, e il diossido di zolfo, SO_2.

Soluzione. CS_2. Formula S=C=S, due domini sul carbonio: molecola lineare. I due legami C=S sono uguali (e quasi apolari: $\Delta EN = 2{,}58 - 2{,}55 = 0{,}03$); in ogni caso i loro dipoli sarebbero opposti. **Apolare.**

CH_2Cl_2. Quattro domini sul carbonio, tutti legami: tetraedro. Due legami C–Cl polari e due C–H quasi apolari: i dipoli non possono compensarsi, perché in un tetraedro i due cloro non stanno da parti opposte. **Polare.**

SO_2. Elettroni di valenza: $6 + 2 \times 6 = 18$. Lo zolfo forma due legami con gli ossigeni (con risonanza, vedi cap. 6) e ha una coppia solitaria: tre domini, molecola piegata. I legami S–O sono polari ($\Delta EN = 0{,}86$) e non sono opposti. **Polare.**

Risultato. CS_2 apolare; CH_2Cl_2 e SO_2 polari.

ERRORE FREQUENTE

Il filo d'acqua che si piega non «dimostra» che le molecole sono dipoli. Avvicinando una bacchetta elettrizzata a un sottile filo d'acqua che scende da una buretta, il filo si piega verso la bacchetta, mentre il filo di molti liquidi apolari devia poco o nulla. Molti testi spiegano il fenomeno dicendo che le molecole d'acqua, essendo dipoli, si orientano e vengono attratte. La spiegazione non regge: in un campo elettrico quasi uniforme un dipolo ruota ma non viene attratto. Esperimenti pubblicati su una rivista di didattica della chimica (M. Ziaei-Moayyed, E. Goodman, P. Williams, *Journal of Chemical Education*, 2000) hanno mostrato che il filo devia perché le gocce, staccandosi dalla buretta vicino alla bacchetta, si caricano per induzione con una carica di segno opposto; gli stessi autori sono riusciti a deviare anche il filo di un liquido apolare, il tetracloroetilene. La polarità delle molecole conta, perché favorisce la separazione delle cariche nel liquido, ma l'esperimento non è una prova diretta della forma o del dipolo delle molecole.

7.3 Il carbonio, un ponte verso la chimica organica

Il carbonio ha quattro elettroni di valenza e forma quasi sempre quattro legami covalenti, con atomi di altri elementi o con altri atomi di carbonio. Può legarsi a sé stesso con legami semplici, doppi o tripli, e la teoria VSEPR ne prevede la geometria: tetraedrica attorno a un carbonio con quattro legami semplici, trigonale planare attorno a un carbonio con un doppio legame, lineare attorno a uno con un triplo legame. I legami C–C sono abbastanza forti da formare catene lunghissime, ramificate o chiuse ad anello. Da questa versatilità nascono milioni di composti

diversi: quelli del petrolio e delle materie plastiche, e le biomolecole che hai studiato nel volume dello scorso anno. Li studierai il prossimo anno, nella chimica organica; per ora ti basta riconoscere che la forma di ogni pezzo di quelle catene segue le regole di questo capitolo.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Il legame di valenza e l'ibridazione

La teoria VSEPR prevede le forme delle molecole, ma non dice come gli elettroni di legame occupino gli orbitali che hai incontrato nel cap. 4. Questo approfondimento presenta il modello che lo descrive, e che il prossimo anno sarà il punto di partenza della chimica organica.

Il legame come sovrapposizione di orbitali

La descrizione la dà la **teoria del legame di valenza**, sviluppata alla fine degli anni Venti da Walter Heitler, Fritz London e Linus Pauling: un legame covalente si forma quando un orbitale di un atomo, che contiene un elettrone, si **sovrappone** a un orbitale di un altro atomo, che contiene l'altro elettrone; i due elettroni, con spin opposti, occupano la regione di sovrapposizione e sono attratti da entrambi i nuclei. Più la sovrapposizione è estesa, più il legame è forte.

Due orbitali si possono sovrapporre in due modi (Figura 7.4). Se si sovrappongono «di testa», lungo la retta che congiunge i due nuclei, si forma un **legame σ** (sigma): la densità elettronica è massima sull'asse di legame, e la nuvola ha simmetria cilindrica attorno a esso. Sono legami σ quello della molecola H_2 (sovrapposizione di due orbitali 1s), quello dell'acido cloridrico (1s dell'idrogeno con un 3p del cloro), quello del cloro, Cl_2 (due orbitali 3p affacciati). Se invece due orbitali p paralleli si sovrappongono di fianco, si forma un **legame π** (pi greco): la densità elettronica si trova in due regioni, sopra e sotto l'asse di legame, e sull'asse è nulla.

Ogni legame semplice è un legame σ. Un doppio legame è formato da un legame σ e da un legame π; un triplo legame da un σ e da due π, disposti in piani perpendicolari. Poiché la sovrapposizione laterale è meno estesa di quella frontale, un legame π è in genere più debole di un legame σ. È la risposta alla domanda lasciata aperta nel cap. 6: l'energia del legame C=C (611 kJ/mol) è molto minore del doppio di quella del legame C–C ($2 \times 345 = 690$ kJ/mol), perché la seconda coppia forma un legame π, che vale circa $611 - 345 = 266$ kJ/mol. Un doppio legame, inoltre, impedisce la rotazione degli atomi attorno all'asse: ruotare significherebbe separare i due orbitali p e rompere il legame π.

Gli orbitali ibridi

Il modello incontra subito una difficoltà con il carbonio. Il suo stato fondamentale è $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$: ha due soli elettroni spaiati, negli orbitali 2p, che sono perpendicolari fra loro. Ci si aspetterebbero due legami a 90°; nel metano, invece, il carbonio forma quattro legami C–H identici, diretti verso i vertici di un tetraedro. Per rendere conto di questi fatti, nel 1931 Pauling propose il concetto di **ibridazione**: gli orbitali di valenza di un atomo si combinano matematicamente in un nuovo insieme di orbitali, gli **orbitali ibridi**, tutti equivalenti e orientati in direzioni precise (Figura 7.3). Il numero di orbitali ibridi è sempre uguale al numero di orbitali combinati.

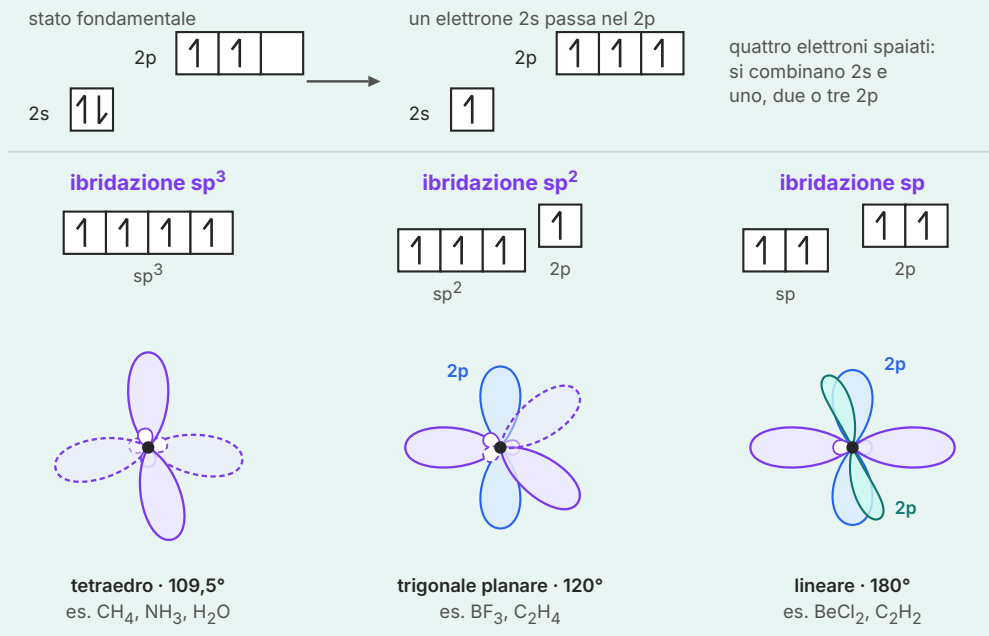


Figura 7.3 L'ibridazione del carbonio. In alto, i diagrammi a caselle: dallo stato fondamentale, un elettrone 2s si sposta nell'orbitale 2p vuoto (passaggio che il modello considera ripagato dai legami in più che l'atomo può formare). In basso, la forma e l'orientazione degli orbitali ibridi nei tre casi; ogni orbitale ibrido ha un lobo grande, che forma il legame, e uno piccolo opposto. Il disegno è uno schema, non in scala.

Nell'ibridazione **sp^3** l'orbitale 2s e i tre orbitali 2p si combinano in quattro orbitali ibridi sp^3, diretti verso i vertici di un tetraedro, a 109,5° l'uno dall'altro. Nel metano ciascuno contiene un elettrone e si sovrappone all'orbitale 1s di un idrogeno: quattro legami σ uguali. Lo stesso schema descrive l'azoto dell'ammoniaca e l'ossigeno dell'acqua: anche lì ci sono quattro domini, e due o una coppia solitaria occupano alcuni degli orbitali sp^3.

Nell'ibridazione **sp^2** si combinano l'orbitale s e due orbitali p: si ottengono tre orbitali sp^2 in un piano, a 120°, mentre il terzo orbitale p resta inalterato, perpendicolare al piano. È il caso del boro nel BF_3, in cui l'orbitale p rimane vuoto, e dei carboni dell'etilene (etene), C_2H_4: ciascun carbonio usa i suoi tre orbitali sp^2 per formare tre legami σ, due con gli idrogeni e uno con l'altro carbonio, e i due orbitali p rimasti, paralleli, si sovrappongono di fianco formando il legame π. Per questo l'etilene è una molecola piatta, con tutti e sei gli atomi nello stesso piano.

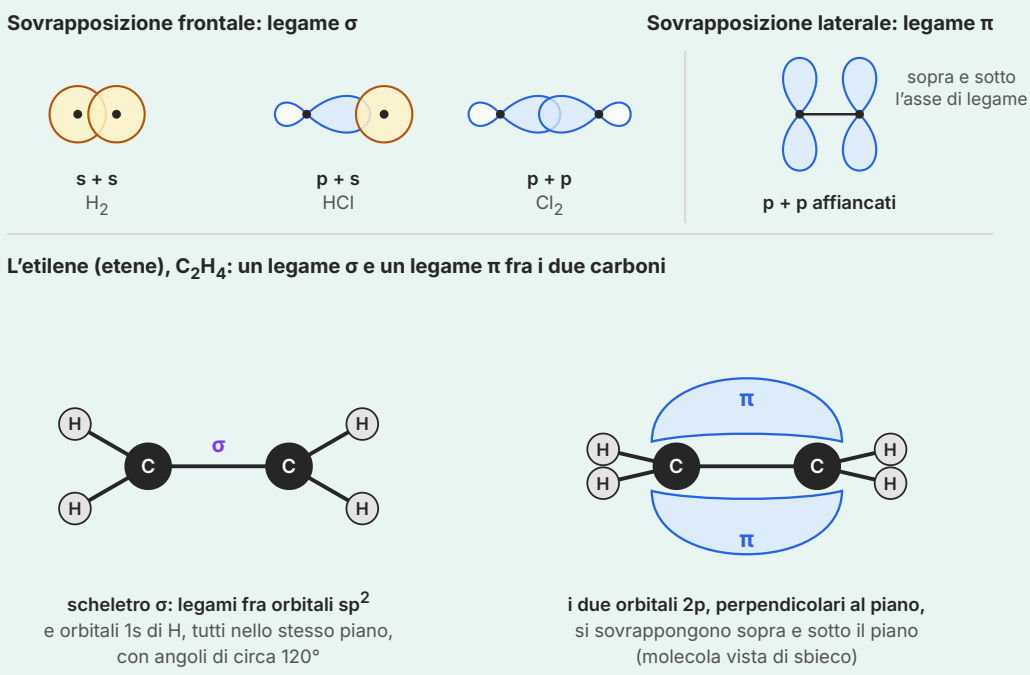


Figura 7.4 In alto, sovrapposizione frontale (legame σ) di orbitali s e p e sovrapposizione laterale di due orbitali p paralleli (legame π). In basso, il doppio legame dell'etilene: lo scheletro di legami σ giace in un piano; i due orbitali 2p, perpendicolari al piano, si sovrappongono formando il legame π, una nuvola elettronica divisa in due parti, sopra e sotto il piano. Schema non in scala.

Nell'ibridazione **sp** si combinano l'orbitale s e un solo orbitale p: due orbitali sp opposti, a 180°, e due orbitali p perpendicolari fra loro e all'asse. Il berillio nel cloruro di berillio, $BeCl_2$ (come molecola isolata, allo stato gassoso), usa due orbitali sp; nell'etino (acetilene), C_2H_2, ogni carbonio forma con gli orbitali sp due legami σ, uno con l'idrogeno e uno con l'altro carbonio, e con i due orbitali p due legami π. Il triplo legame C≡C è quindi formato da un legame σ e due π, e la molecola H–C≡C–H è lineare.

Un'avvertenza importante: l'ibridazione non è la **causa** della forma di una molecola. La forma si misura, e la teoria VSEPR la prevede; l'ibridazione è un modo di descrivere gli orbitali compatibile con quella forma. Il ragionamento corretto va quindi dalla geometria all'ibridazione: quattro domini, sp^3; tre domini, sp^2; due domini, sp. Anche gli «elettroni promossi» della Figura 7.3 sono un passaggio del modello, non un evento che si possa osservare.

Esempio svolto · Ibridazione e numero di legami σ e π

Problema. Nell'acido cianidrico, H–C≡N, indica l'ibridazione del carbonio, la geometria della molecola e il numero di legami σ e π. Fai lo stesso per l'etilene, $H_2C{=}CH_2$.

Soluzione. HCN. Il carbonio ha due domini (il legame con H e il triplo legame con N): disposizione lineare, ibridazione **sp**. Legami: C–H è un σ; C≡N è un σ più due π. In tutto **2 σ e 2 π**; mo-

lecola lineare.

C_2H_4. Ogni carbonio ha tre domini (due legami C–H e il doppio legame): ibridazione **sp^2**, angoli di circa 120°, molecola piana. Legami: quattro C–H (4 σ) e il doppio legame C=C (1 σ + 1 π). In tutto **5 σ e 1 π**.

Risultato. HCN: carbonio sp, molecola lineare, 2 σ e 2 π. C_2H_4: carboni sp^2, molecola piana, 5 σ e 1 π. In pratica: Ogni legame semplice è un σ; ogni doppio legame aggiunge un π, ogni triplo legame due π.

APPROFONDIMENTO

Approfondimento · Gli orbitali molecolari

Un secondo modello quantistico del legame, la **teoria degli orbitali molecolari**, fu sviluppato dal 1927 soprattutto da Robert Mulliken e Friedrich Hund. Gli orbitali atomici si combinano in **orbitali molecolari** estesi a tutta la molecola: da due orbitali atomici se ne ottengono due, uno **di legame**, di energia più bassa, che concentra gli elettroni fra i nuclei, e uno **di antilegame** (σ*, π*), di energia più alta. Gli elettroni li riempiono secondo Aufbau, Pauli e Hund, e l'ordine di legame vale (elettroni di legame − elettroni di antilegame)/2. In H_2 due elettroni nel σ danno ordine 1; in He_2 due nel σ e due nel σ* danno ordine 0, e infatti questa molecola non si forma in condizioni ordinarie.

Il successo più noto riguarda l'ossigeno. La formula di Lewis O=O mostra tutti gli elettroni appaiati, ma l'ossigeno liquido (che bolle a −183 °C) è attratto da una calamita: è **paramagnetico**, quindi ha elettroni spaiati. Il modello lo prevede: gli ultimi due elettroni occupano, uno ciascuno, due orbitali π* di uguale energia, con spin paralleli, e l'ordine di legame resta 2. Versato fra i poli di un magnete potente l'ossigeno liquido vi resta sospeso; l'azoto liquido, senza elettroni spaiati, cade.

7.4 Le forze intermolecolari

7.4.1 Legami dentro le molecole, forze fra le molecole

I legami covalenti tengono uniti gli atomi **dentro** una molecola. Fra una molecola e l'altra agiscono invece le **forze intermolecolari**, attrazioni di natura elettrica molto più deboli, che tengono insieme le molecole nei liquidi e nei solidi molecolari. Quando l'acqua bolle si vincono le forze intermolecolari, non i legami O–H: il vapore è ancora fatto di molecole H_2O. Un calcolo con i dati di *Scienze naturali 1*, cap. 2, mostra la differenza. Per vaporizzare 1 g d'acqua a 100 °C servono 2257 J; per una mole, cioè 18,02 g, ne servono 2257 J/g × 18,02 g = 40,7 kJ circa. Per rompere i due legami O–H di una mole di molecole d'acqua servirebbero invece circa 2 × 460 kJ = 920 kJ, oltre venti volte di più.

Le forze intermolecolari decidono tuttavia molte proprietà che osservi tutti i giorni: lo stato fisico a temperatura ambiente, le temperature di fusione e di ebollizione, la solubilità, la tensione superficiale, la viscosità. Sono tutte di origine elettrica: cariche o cariche parziali di segno opposto si attraggono. Si distinguono per il tipo di particelle coinvolte (Tabella 7.2). Fra le forze che agiscono fra molecole neutre, alcuni testi raggruppano le interazioni dipolo–dipolo e le forze di London sotto il nome di forze di van der Waals, dal fisico olandese che per primo ne tenne conto nell'equazione dei gas reali.

Tabella 7.2 Le interazioni fra particelle, dalla più forte alla più debole. Le energie sono ordini di grandezza indicativi, in kJ per mole di interazioni: i valori reali dipendono dalle particelle coinvolte e dalla loro distanza.

Interazione	Fra quali particelle	Ordine di grandezza (kJ/mol)	Esempio
legame covalente (dentro la molecola)	atomi che condividono elettroni	da circa 150 a circa 950	Cl–Cl 243; N≡N 945 (cap. 6)
ione–dipolo	uno ione e una molecola polare	decine–centinaia	Na^+ e Cl^- circondati dall'acqua
legame a idrogeno	H legato a N, O, F e una coppia solitaria di N, O, F	circa 10–40	H_2O, HF, NH_3, DNA
dipolo–dipolo	molecole polari	da qualche unità a circa 20	HCl, $CHCl_3$
forze di London	tutte le molecole e gli atomi	da meno di 1 a qualche decina; crescono con le dimensioni	CH_4, I_2, gas nobili

7.4.2 Interazioni ione–dipolo e dipolo–dipolo

L'**interazione ione–dipolo** è l'attrazione fra uno ione e l'estremità di carica opposta di una molecola polare. Quando un cristallo di sale si scioglie in acqua, ogni ione Na^+ si circonda di molecole d'acqua che gli rivolgono l'ossigeno (δ−), e ogni ione Cl^- di molecole che gli rivolgono gli idrogeni (δ+). Sono queste attrazioni a compensare l'energia necessaria per separare gli ioni del reticolo; il processo della dissoluzione lo studierai il prossimo anno.

L'**interazione dipolo–dipolo** si stabilisce fra molecole polari: l'estremità δ+ di una molecola attira l'estremità δ− della vicina, e le molecole tendono a disporsi in modo ordinato, «testa contro coda». Il cloruro di idrogeno, HCl, ha lo stesso numero di elettroni (18) dell'argon, ma bolle a −85 °C contro i −186 °C dell'argon, i cui atomi sono apolari: la differenza si deve in buona parte alle attrazioni fra i dipoli di HCl.

7.4.3 Il legame a idrogeno

Il **legame a idrogeno** (detto anche, meno correttamente, ponte a idrogeno) è un'interazione dipolo–dipolo particolarmente intensa. Si forma fra un atomo di idrogeno legato in modo covalente a un atomo molto elettronegativo e piccolo, azoto, ossigeno o fluoro, e una coppia solitaria

di un altro atomo di N, O o F vicino. Il legame N–H, O–H o F–H è così polare che l'idrogeno, privo di altri elettroni oltre a quello condiviso, ha una carica parziale positiva concentrata in un volume minuscolo, e può avvicinarsi molto alla coppia solitaria di una molecola vicina. Si indica con una linea tratteggiata: O–H···O.

Le conseguenze sono evidenti nella Figura 7.5. Nei gruppi 14–17 le temperature di ebollizione dei composti con l'idrogeno crescono scendendo lungo il gruppo, perché le molecole diventano più grandi e le forze di London più intense. Il metano segue la regola. Acqua, fluoruro di idrogeno e ammoniaca, invece, bollono molto più in alto di quanto farebbe prevedere l'andamento del loro gruppo: senza legami a idrogeno l'acqua, estrapolando dai composti di zolfo, selenio e tellurio, bollirebbe molto sotto 0 °C, e sulla Terra non ci sarebbe acqua liquida. Un altro confronto efficace: l'etanolo, CH_3CH_2OH, e il dimetiletere, CH_3OCH_3, hanno la stessa formula, C_2H_6O, e la stessa massa molare; l'etanolo, che ha un gruppo O–H e forma legami a idrogeno, bolle a 78 °C, l'etere, che non ne ha, a −25 °C.

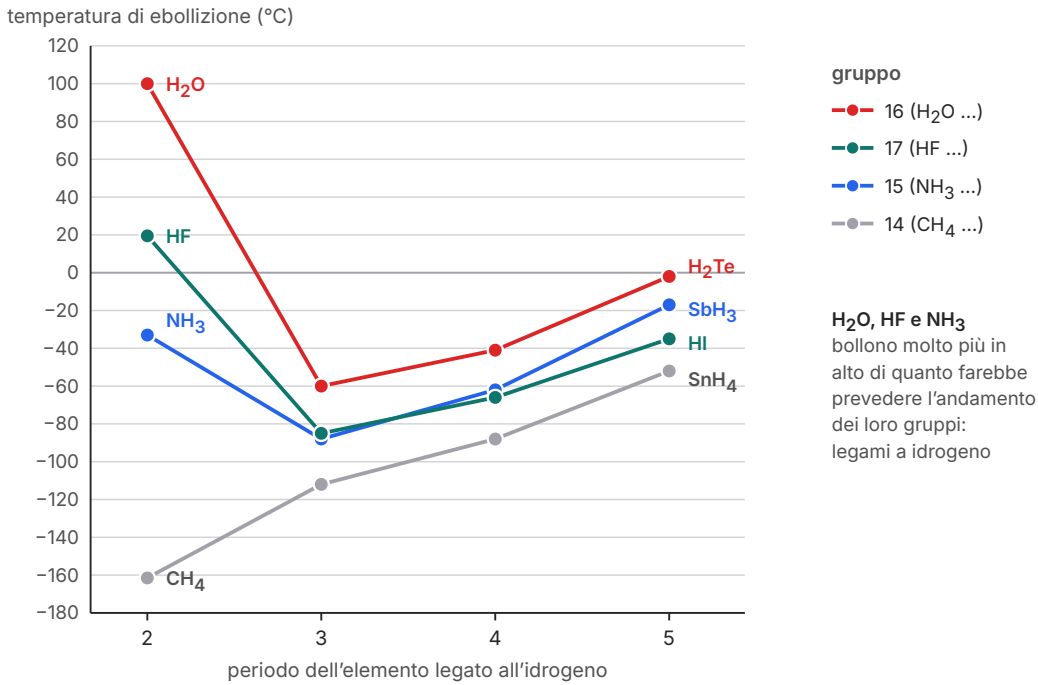


Figura 7.5 Temperature di ebollizione (a 1 atm) dei composti con l'idrogeno degli elementi dei gruppi 14–17, in funzione del periodo; i valori sono nella Tabella 7.3. Nel gruppo 14 la temperatura cresce regolarmente con le dimensioni della molecola; nei gruppi 15, 16 e 17 il primo composto (NH_3, H_2O, HF) è un'eccezione, dovuta ai legami a idrogeno.

Tabella 7.3 Temperature di ebollizione a 1 atm, in °C, dei composti con l'idrogeno degli elementi dei gruppi 14–17, arrotondate (fonte: PubChem, National Institutes of Health, valori sperimentali tratti dal *CRC Handbook of Chemistry and Physics* e da altre banche dati; per SnH_4 e H_2Te, *CRC Handbook*; consultazione dell'ottobre 2026).

Periodo	Gruppo 14	Gruppo 15	Gruppo 16	Gruppo 17
2	CH_4: −161,5	NH_3: −33	H_2O: 100	HF: 19,5
3	SiH_4: −112	PH_3: −88	H_2S: −60	HCl: −85
4	GeH_4: −88	AsH_3: −62	H_2Se: −41	HBr: −66
5	SnH_4: −52	SbH_3: −17	H_2Te: −2	HI: −35

7.4.4 Le forze di London

Anche le molecole apolari e gli atomi dei gas nobili si attraggono: altrimenti l'azoto, l'ossigeno e l'elio non diventerebbero mai liquidi. Nel 1930 il fisico Fritz London spiegò queste attrazioni. Gli elettroni di una molecola sono in continuo movimento, e in ogni istante la loro distribuzione può essere un po' sbilanciata: si forma un **dipolo istantaneo**, che dura pochissimo. Questo dipolo deforma la nuvola elettronica della molecola vicina, creando in essa un **dipolo indotto** orientato in modo da essere attratto. Le **forze di London**, o forze di dispersione, sono le attrazioni fra questi dipoli istantanei e indotti. Agiscono fra **tutte** le molecole, polari e apolari, e fra gli atomi.

La loro intensità dipende dalla **polarizzabilità**, cioè dalla facilità con cui la nuvola elettronica di una molecola si deforma. Una molecola grande, con molti elettroni lontani dai nuclei, è più polarizzabile: per questo le forze di London crescono con il numero di elettroni e con le dimensioni. Gli alogeni lo mostrano bene: a temperatura ambiente il fluoro e il cloro sono gas (bollono a −188 °C e a −34 °C), il bromo è un liquido (bolle a 59 °C), lo iodio è un solido (bolle a 184 °C). Lo stesso andamento si vede negli idrocarburi della Tabella 7.4, che differiscono l'uno dall'altro per un gruppo CH_2: il metano, l'etano, il propano e il butano sono gas a temperatura ambiente (il butano è il gas degli accendini), dal pentano in poi sono liquidi. Conta anche la forma: molecole allungate, che possono affiancarsi lungo tutta la loro lunghezza, si attraggono più di molecole compatte con lo stesso numero di elettroni.

Tabella 7.4 Temperature di ebollizione a 1 atm degli idrocarburi a catena lineare con 1–8 atomi di carbonio (fonte: PubChem, National Institutes of Health; consultazione dell'ottobre 2026). La formula di ognuno è C_nH_{2n+2}.

Atomi di C	Nome	Formula	Temperatura di ebollizione (°C)
1	metano	CH_4	−161,5
2	etano	C_2H_6	−88,6
3	propano	C_3H_8	−42,1
4	butano	C_4H_{10}	−0,5
5	pentano	C_5H_{12}	36,1
6	esano	C_6H_{14}	68,7
7	eptano	C_7H_{16}	98,4
8	ottano	C_8H_{18}	125,6

Le forze di London non sono affatto trascurabili. Per molecole grandi superano spesso le interazioni dipolo–dipolo: il $CHCl_3$, polare, bolle a 61 °C, mentre il CCl_4, apolare ma con più elettroni (74 contro 58), bolle a 77 °C. La temperatura di ebollizione dipende dalla somma di tutte le forze in gioco, e una molecola polare non bolle necessariamente più in alto di una apolare.

ERRORE FREQUENTE

Il legame a idrogeno non è un legame covalente, e non riguarda ogni atomo di H. Nell'acqua il legame covalente O–H (lungo circa 96 pm) unisce l'idrogeno al «suo» ossigeno; il legame a idrogeno O–H···O lo attrae verso l'ossigeno di un'altra molecola, a una distanza quasi doppia, ed è circa venti volte più debole. L'idrogeno del metano, legato al carbonio, non forma legami a idrogeno: il legame C–H è troppo poco polare. E ancora: le forze di London non agiscono «solo fra molecole apolari», ma fra tutte; nelle molecole apolari sono semplicemente le uniche.

ESEMPIO SVOLTO

Quale bolle a temperatura più alta?

Problema. Prevedi l'ordine delle temperature di ebollizione di metano, CH_4; cloruro di idrogeno, HCl; bromo, Br_2; acqua, H_2O. Poi confronta la previsione con i dati: −162 °C, −85 °C, 59 °C e 100 °C.

Soluzione. Si individuano le forze presenti in ciascuna sostanza. CH_4: molecola apolare e piccola (10 elettroni), solo forze di London deboli. HCl: molecola polare con 18 elettroni, interazioni dipolo–dipolo e forze di London. Br_2: molecola apolare, ma grande e molto polarizzabile (70 elettroni): forze di London intense. H_2O: molecola piccola (10 elettroni), ma con legami a idrogeno, fino a quattro per molecola.

Risultato. CH_4 (−162 °C) < HCl (−85 °C) < Br_2 (59 °C) < H_2O (100 °C). Il bromo, apolare, bolle più in alto del cloruro di idrogeno, polare: con tanti elettroni, le sole forze di London superano la somma delle forze dell'HCl. L'acqua resta in testa grazie ai legami a idrogeno. Queste previsioni sono qualitative: funzionano bene fra molecole simili, mentre fra molecole molto diverse conviene sempre controllare i dati.

COLLEGAMENTI

Biologia e tecnologia · I piedi del geco. Il geco cammina sui vetri e sui soffitti senza ventose e senza colla. Le dita sono ricoperte da moltissimi peli microscopici (setole), ramificati a loro volta in punte sottilissime che aderiscono intimamente alla superficie. Esperimenti pubblicati nel 2002 (K. Autumn e colleghi, *Proceedings of the National Academy of Sciences*) hanno mostrato che le setole aderiscono altrettanto bene a superfici idrofile e idrofobe, e che l'adesione dipende dalla forma e dalle dimensioni delle punte più che dalla chimica della superficie: un indizio forte che a tenere il geco attaccato siano soprattutto le forze di van der Waals, cioè attrazioni deboli che diventano efficaci sommandosi su milioni di punti di contatto. Altri studi hanno poi osservato che anche l'umidità contribuisce. Da questi risultati sono nati adesivi «a secco» ispirati al geco.

7.5 Forze intermolecolari e proprietà della materia

7.5.1 Il simile scioglie il simile

Una sostanza si scioglie bene in un solvente quando le nuove attrazioni fra le particelle di soluto e quelle di solvente sono paragonabili a quelle che si devono rompere. Ne deriva una regola pratica: **il simile scioglie il simile**. Le sostanze polari e quelle ioniche si sciolgono nei solventi polari, come l'acqua; le sostanze apolari nei solventi apolari. Lo zucchero, ricco di gruppi O–H, si scioglie in acqua formando legami a idrogeno; l'olio, fatto di lunghe catene di idrocarburi

apolari, non si scioglie in acqua ma si scioglie nella benzina. L'alcol etilico si mescola in qualsiasi proporzione con l'acqua, perché il suo gruppo O–H forma legami a idrogeno con le molecole d'acqua. Lo iodio, apolare, si scioglie poco in acqua e molto in un solvente apolare. È la stessa ragione per cui le sostanze che hai chiamato idrofile e idrofobe nel volume dello scorso anno si comportano in modo così diverso: le molecole idrofobe non sono respinte dall'acqua, ma l'acqua «preferisce» formare legami a idrogeno con sé stessa.

7.5.2 Tensione superficiale e viscosità

All'interno di un liquido ogni molecola è attratta in tutte le direzioni dalle vicine; una molecola della superficie è attratta solo verso l'interno e di lato. Per aumentare la superficie bisogna quindi portare molecole dall'interno all'esterno, spendendo energia. La **tensione superficiale** misura questa energia per unità di superficie (o, in modo equivalente, la forza per unità di lunghezza lungo il bordo della superficie): è tanto più alta quanto più intense sono le forze intermolecolari. A 25 °C vale circa 72 mN/m per l'acqua, 22 mN/m per l'etanolo e 18 mN/m per l'esano (fonte: PubChem): l'acqua, con la sua rete di legami a idrogeno, ha una tensione superficiale più di tre volte quella dell'alcol. Per questo una goccia d'acqua tende a essere sferica e un ago d'acciaio appoggiato con cura può restare a galla.

La **viscosità** è la resistenza di un liquido a scorrere. Anch'essa cresce con l'intensità delle forze intermolecolari, e con la lunghezza e la forma delle molecole, che possono intrecciarsi. A 25 °C la glicerina (glicerolo), che ha tre gruppi O–H per molecola, è circa mille volte più viscosa dell'acqua (954 mPa·s contro 0,89 mPa·s, fonte: PubChem). La viscosità diminuisce quando la temperatura aumenta, perché le molecole hanno più energia per vincere le attrazioni: il miele scaldato cola più facilmente.

7.5.3 L'acqua spiegata

Ora puoi spiegare le proprietà dell'acqua che conosci dai volumi precedenti. Ogni molecola d'acqua ha due idrogeni δ+ e due coppie solitarie sull'ossigeno: può formare fino a **quattro** legami a idrogeno, due come donatrice e due come accettrice, diretti all'incirca verso i vertici di un tetraedro (Figura 7.6). Nell'acqua liquida questi legami si formano e si rompono continuamente, in tempi brevissimi, e ogni molecola ne forma in media un po' meno di quattro.

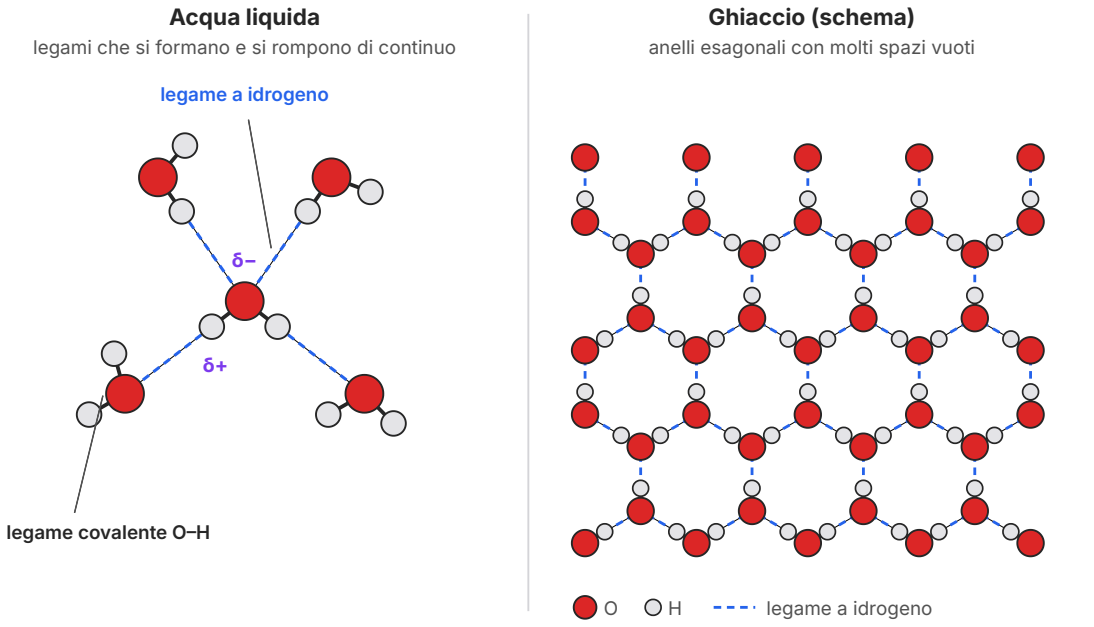


Figura 7.6 I legami a idrogeno nell'acqua. A sinistra, nel liquido: una molecola ne forma fino a quattro, due attraverso i suoi idrogeni e due attraverso le coppie solitarie del suo ossigeno, con molecole disposte all'incirca ai vertici di un tetraedro (disegno in proiezione). A destra, il ghiaccio comune visto lungo l'asse del cristallo: le molecole formano anelli esagonali; ogni molecola ha quattro legami a idrogeno, tre visibili e uno con una molecola dello strato sopra o sotto. L'idrogeno sta vicino al «suo» ossigeno (legame covalente) e più lontano dall'altro (legame a idrogeno).

- **Ottimo solvente.** L'acqua è molto polare e forma legami a idrogeno: scioglie i composti ionici (interazioni ione–dipolo) e le molecole polari, come gli zuccheri.
- **Coesione, tensione superficiale e capillarità.** La rete di legami a idrogeno tiene unite le molecole; l'adesione al vetro o alle pareti delle cellule vegetali si deve alle stesse attrazioni con superfici polari.
- **Alto calore specifico.** Per scaldare l'acqua serve molta energia (4,186 J per grammo e per grado, *Scienze naturali 1*, cap. 2) perché una parte va spesa per rompere legami a idrogeno, prima di aumentare l'agitazione delle molecole.
- **Alte temperature di fusione e di ebollizione** per una molecola così piccola, come mostra la Figura 7.5.
- **Il ghiaccio galleggia.** Nel ghiaccio ogni molecola è bloccata in quattro legami a idrogeno diretti a tetraedro: si forma un reticolo esagonale aperto, pieno di spazi vuoti. Il ghiaccio a 0 °C ha densità 0,917 g/cm^3, contro circa 1,000 g/cm^3 dell'acqua liquida: congelando, l'acqua aumenta di volume di circa il 9 %. Per questo le bottiglie piene d'acqua dimenticate in congelatore si rompono, e il gelo spacca le rocce (*Scienze naturali 1*, cap. 16).

COLLEGAMENTI

Biologia · Le forme della vita dipendono dalle forze deboli. Le stesse interazioni di questo capitolo danno forma alle molecole dei viventi. Nella doppia elica del DNA, che studierai nel cap. 11, le due catene sono tenute insieme da legami a idrogeno fra le basi: due fra adenina e timina, tre fra guanina e citosina. Sono legami abbastanza deboli da potersi aprire quando il DNA viene copiato, ma così numerosi da rendere stabile la molecola intera. Anche la forma tridimensionale delle proteine, che nel volume dello scorso anno era un approfondimento e che riprenderai nel cap. 12, è mantenuta da legami a idrogeno, da interazioni fra gruppi carichi e dalla tendenza delle parti apolari a raccogliersi lontano dall'acqua. Scaldare una proteina rompe queste interazioni, non i legami covalenti della catena: è la denaturazione che conosci dall'uovo sodo.

7.5.4 I tipi di solidi

Il tipo di particelle che formano un solido e le forze che le tengono insieme permettono di classificare i solidi in quattro famiglie, che completano il quadro aperto nel cap. 6 (Figura 7.7 e Tabella 7.5).

- **Solidi ionici**, come il cloruro di sodio: reticoli di cationi e anioni tenuti insieme da attrazioni elettrostatiche in tutte le direzioni. Sono duri e fragili, fondono ad alta temperatura e conducono la corrente solo fusi o in soluzione (cap. 6).
- **Solidi molecolari**, come il ghiaccio, lo iodio, lo zucchero o il «ghiaccio secco» (CO_2 solido): molecole tenute insieme da forze intermolecolari. Sono teneri, fondono (o sublimano) a temperature relativamente basse e non conducono la corrente.
- **Solidi covalenti reticolari**, come il diamante e il quarzo, SiO_2: un'unica rete di legami covalenti che si estende in tutto il cristallo, senza molecole distinte; il cristallo intero è, in un certo senso, una sola molecola gigante. Per fonderli bisogna rompere legami covalenti: sono durissimi, fondono a temperature altissime, sono insolubili e in genere non conducono. La grafite è un caso speciale: è fatta di strati piani di atomi di carbonio, ciascuno legato covalentemente ad altri tre, tenuti insieme fra loro solo da forze di London; gli strati scorrono gli uni sugli altri (è la «mina» della matita), e una parte degli elettroni di legame, libera di muoversi lungo gli strati, la rende un conduttore.
- **Solidi metallici**, come il rame e il ferro: cationi immersi in un mare di elettroni delocalizzati (cap. 6). Conducono la corrente e il calore, sono malleabili, e le loro temperature di fusione variano molto, dai 98 °C del sodio ai 3422 °C del tungsteno.

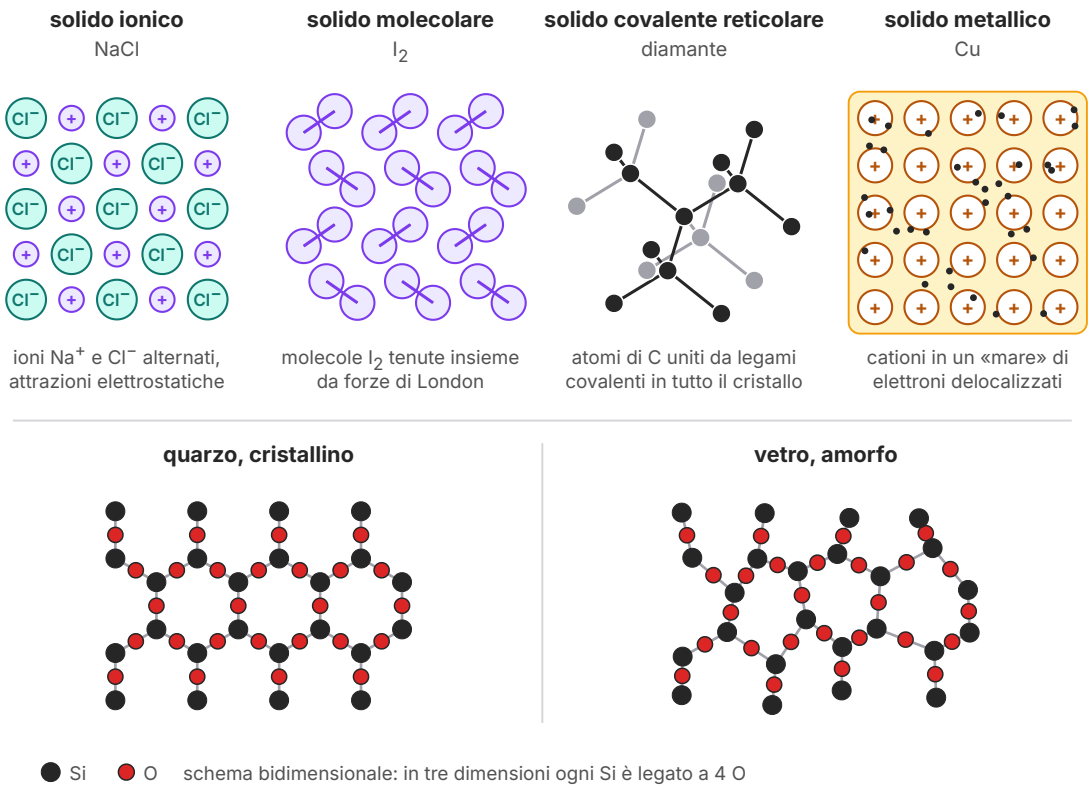


Figura 7.7 In alto, i quattro tipi di solidi cristallini (schemi non in scala). In basso, solido cristallino e solido amorfo a confronto nello schema bidimensionale proposto da W. H. Zachariasen (1932) per la silice: nel quarzo gli stessi motivi si ripetono con ordine in tutto il cristallo; nel vetro ogni silicio resta legato agli ossigeni, ma gli anelli hanno forme e dimensioni diverse e l'ordine si perde già a breve distanza.

Tabella 7.5 I quattro tipi di solidi cristallini. Temperature di fusione a 1 atm, arrotondate (fonte: PubChem, National Institutes of Health; consultazione dell'ottobre 2026); per la silice il valore dipende dalla forma cristallina.

Tipo di solido	Particelle	Forze fra le particelle	Proprietà tipiche	Esempi (temperatura di fusione)
ionico	cationi e anioni	attrazioni elettrostatiche	duri, fragili; conducono fusi o in soluzione	NaCl (801 °C), MgO (2825 °C)
molecolare	molecole (o atomi di gas nobili)	forze intermolecolari	teneri, temperature di fusione basse; non conducono	ghiaccio (0 °C), I_2 (114 °C), saccarosio (si decompone a circa 186 °C)
covalente reticolare	atomi	legami covalenti	durissimi, temperature di fusione altissime; in genere non conducono	quarzo, SiO_2 (circa 1700 °C), diamante
metallico	cationi ed elettroni delocalizzati	legame metallico	conducono, malleabili e duttili, lucenti	Na (98 °C), Cu (1085 °C), W (3422 °C)

7.5.5 Solidi cristallini e solidi amorfi

Nei solidi descritti finora le particelle sono disposte secondo uno schema che si ripete regolarmente in tutte le direzioni: sono **solidi cristallini**, e il modo in cui si descrive questo ordine lo vedrai nel cap. 9, studiando i minerali. Un **solido amorfo** («senza forma») ha invece le particelle disposte senza un ordine regolare a lungo raggio, come in un liquido «congelato». L'esempio più comune è il vetro: la silice fusa, raffreddata rapidamente, non fa in tempo a ordinarsi e solidifica come un reticolo disordinato. Le conseguenze si vedono: un cristallo fonde a una temperatura precisa, un solido amorfo rammollisce gradualmente in un intervallo di temperature, ed è per questo che il vetro si può soffiare e modellare; un cristallo si sfalda lungo piani regolari, il vetro si rompe con superfici curve e taglienti. Sono amorfi anche molte materie plastiche e l'ossidiana, un vetro vulcanico naturale.

ESPERIENZA DI LABORATORIO

Il simile scioglie il simile: inchiostri, acqua e alcol

Obiettivo. Verificare la regola «il simile scioglie il simile» separando gli inchiostri di pennarelli diversi con due solventi di polarità diversa, con la cromatografia su carta che hai conosciuto in *Scienze naturali 1*, cap. 4.

Materiale. Strisce di carta da filtro (o di filtro da caffè) di circa 2 × 12 cm; matita; pennarelli lavabili di due o tre colori, scuri; un pennarello indelebile (permanente) nero; acqua distillata; alcol isopropilico (propan-2-olo) o alcol etilico denaturato; quattro bicchieri o becher bassi; mollette o bacchette per appendere le strisce; righello.

1. Su ogni striscia traccia a matita una linea a 2 cm dal fondo e, sulla linea, fai una piccola macchia con un pennarello. Prepara due strisce per ogni pennarello.
2. Versa in due bicchieri circa 1 cm di acqua, negli altri due circa 1 cm di alcol, e copri i bicchieri dell'alcol con un piattino o un foglio di alluminio.
3. Appendi le strisce in modo che il fondo peschi nel solvente ma la linea a matita resti sopra il livello del liquido: una striscia di ogni pennarello in acqua, l'altra in alcol.
4. Quando il solvente è salito di circa 8 cm, togli le strisce, segna a matita il fronte del solvente e lasciale asciugare.
5. Confronta le strisce: quali macchie sono salite, in quale solvente, e quali si sono separate in più colori?

Sicurezza. Occhiali di protezione. L'alcol è infiammabile: nell'aula non devono esserci fiamme libere o piastre accese, i bicchieri vanno tenuti coperti e la stanza aerata; non inalare i vapori e non portare le mani alla bocca. A fine esperienza l'alcol avanzato si raccoglie nel contenitore indicato dall'insegnante, non nel lavandino.

Risultato atteso. Gli inchiostri dei pennarelli lavabili salgono con l'acqua e spesso si separano in più colori: i loro coloranti sono molecole polari o sali solubili in acqua. L'inchiostro indelebile resta sulla linea di partenza nella striscia in acqua e sale invece con l'alcol, perché è formulato con componenti poco solubili in acqua e solubili in alcol, un solvente meno polare. È lo stesso motivo per cui una macchia di pennarello indelebile non va via con l'acqua ma con un po' d'alcol.

Domande. Perché la linea di partenza si traccia a matita e non a penna? Perché il solvente non deve toccare direttamente la macchia? L'alcol ha una parte polare (il gruppo O–H) e una parte apolare (la catena di atomi di carbonio): in che modo questo spiega che sciolga sostanze che l'acqua non scioglie?

SINTESI

- Secondo la **teoria VSEPR** i domini elettronici dell'atomo centrale (legami, contati una volta anche se multipli, e coppie solitarie) si dispongono il più lontano possibile: 2 a 180°, 3 a 120°, 4 a 109,5°, 5 a bipiramide trigonale, 6 a ottaedro.
- La **geometria molecolare** si legge sulla posizione dei soli nuclei: con quattro domini, la molecola è tetraedrica (CH_4), piramidale trigonale (NH_3, circa 107°) o piegata (H_2O, circa 104,5°). Le coppie solitarie riducono gli angoli.
- Una molecola è **polare** se i dipoli dei suoi legami non si annullano: CO_2, BF_3 e CCl_4 sono apolari per simmetria; H_2O, NH_3 e $CHCl_3$ sono polari.
- Il carbonio forma quattro legami covalenti e catene di ogni lunghezza, con legami semplici, doppi o tripli, la cui geometria è prevista dalla teoria VSEPR: è la base della chimica organica.
- Le **forze intermolecolari** sono molto più deboli dei legami covalenti: per vaporizzare una mole d'acqua bastano circa 41 kJ, per rompere i suoi legami O–H ne servirebbero circa 920.
- In ordine di intensità decrescente: interazioni **ione–dipolo**, **legami a idrogeno** (H legato a N, O, F e una coppia solitaria di N, O, F), interazioni **dipolo–dipolo**, **forze di London**, presenti fra tutte le molecole e crescenti con la polarizzabilità.
- I legami a idrogeno spiegano le temperature di ebollizione anomale di H_2O, HF e NH_3; le forze di London l'aumento delle temperature di ebollizione lungo i gruppi e nelle catene di idrocarburi.
- **Il simile scioglie il simile**: le sostanze polari e ioniche si sciolgono nei solventi polari, quelle apolari negli apolari. Tensione superficiale e viscosità crescono con le forze intermolecolari.
- L'acqua forma fino a quattro legami a idrogeno per molecola: ne derivano le sue proprietà di solvente, la coesione, l'alto calore specifico e il ghiaccio meno denso del liquido (reticolo esagonale aperto).
- I solidi cristallini sono **ionici**, **molecolari**, **covalenti reticolari** o **metallici**; nei solidi **amorfi**, come il vetro, manca l'ordine a lungo raggio.

ESERCIZI

Comprendere e ricordare

1. ● Secondo la teoria VSEPR, la forma di una molecola dipende soprattutto:
   - **A.** dalla massa degli atomi legati all'atomo centrale
   - **B.** dal numero totale di elettroni della molecola
   - **C.** dal numero di domini elettronici intorno all'atomo centrale
   - **D.** dall'ordine in cui si scrivono gli atomi nella formula

2. ● Qual è la geometria della molecola BF_3?
   - **A.** Trigonale planare
   - **B.** Piramidale trigonale
   - **C.** Tetraedrica
   - **D.** Piegata

3. ● Quale di queste molecole è polare?
   - **A.** CO_2
   - **B.** CCl_4
   - **C.** BF_3
   - **D.** NH_3

4. ● L'angolo di legame H–O–H nella molecola d'acqua vale circa:
   - **A.** 180°
   - **B.** 104,5°
   - **C.** 120°
   - **D.** 90°

5. ●● Un legame a idrogeno si forma fra:
   - **A.** un atomo di idrogeno qualsiasi e un atomo qualsiasi
   - **B.** l'idrogeno di un legame C–H e un atomo di ossigeno
   - **C.** due atomi di idrogeno di molecole diverse
   - **D.** un idrogeno legato a N, O o F e una coppia solitaria di un atomo di N, O o F vicino

6. ●● Lo iodio, I_2, a temperatura ambiente è un solido scuro che sublima facilmente. Si tratta di un solido:
   - **A.** ionico
   - **B.** molecolare
   - **C.** covalente reticolare
   - **D.** metallico

7. ●●● Il ghiaccio galleggia sull'acqua liquida perché:
   - **A.** è più denso dell'acqua liquida
   - **B.** nel ghiaccio i legami covalenti O–H si allungano molto
   - **C.** i legami a idrogeno bloccano le molecole in un reticolo esagonale aperto, con molti spazi vuoti
   - **D.** contiene sempre bolle d'aria intrappolate

Vero o falso

8. ● La molecola di CO_2 contiene legami polari, ma è apolare.

9. ● Nella teoria VSEPR un doppio legame conta come due domini elettronici.

10. ● Le forze di London agiscono soltanto fra molecole apolari.

11. ●● Il legame a idrogeno nell'acqua è un legame covalente fra l'idrogeno di una molecola e l'ossigeno di un'altra.

12. ●●● Una sostanza formata da molecole polari ha sempre una temperatura di ebollizione più alta di una sostanza formata da molecole apolari.

Applicare

13. ● Prevedi la geometria molecolare del tetracloruro di silicio, $SiCl_4$, del solfuro di idrogeno, H_2S, e della fosfina, PH_3. Per ciascuna indica il numero di domini e di coppie solitarie dell'atomo centrale.

14. ● Indica il numero di domini elettronici dell'atomo centrale e la geometria del disolfuro di carbonio, CS_2, del triossido di zolfo, SO_3, e dello ione ammonio, NH_4^+.

15. ●● Per il metanale (formaldeide), CH_2O, scrivi la formula di Lewis, indica la geometria e l'angolo H–C–H atteso (maggiore o minore di 120°?).

16. ●● Stabilisci quali di queste molecole sono polari, giustificando con la geometria: SiF_4, PCl_3, CH_2Cl_2, CS_2, H_2S.

17. ● Indica quali forze intermolecolari agiscono fra le particelle di ciascuna sostanza: CH_4, HCl, CH_3OH (metanolo), I_2, NH_3; e fra gli ioni di NaCl e le molecole d'acqua in una soluzione di sale.

18. ●●● L'etanolo, CH_3CH_2OH, e il dimetiletere, CH_3OCH_3, hanno la stessa formula molecolare. Calcola la loro massa molare e spiega perché uno bolle a 78 °C e l'altro a −25 °C, attribuendo a ciascuno la sua temperatura.

19. ●●● Il calore latente di vaporizzazione dell'acqua a 100 °C è 2257 J/g. Calcola l'energia necessaria per vaporizzare 1,00 mol d'acqua e confrontala con quella necessaria per rompere tutti i legami O–H di 1,00 mol di molecole (energia media del legame O–H: circa 460 kJ/mol). Quante volte è più grande la seconda?

Leggere dati e figure

20. ● Osserva la Figura 7.5 e la Tabella 7.3. In quale gruppo le temperature di ebollizione crescono regolarmente dal periodo 2 al periodo 5? In quali gruppi il composto del periodo 2 fa eccezione, e perché?

21. ●● Osserva la Tabella 7.4. Quali idrocarburi sono gassosi a 25 °C? Calcola di quanto aumenta la temperatura di ebollizione passando dal metano all'etano, dal butano al pentano e dall'eptano all'ottano. Che cosa noti? Proponi una spiegazione dell'aumento.

22. ●●● Quattro solidi sconosciuti hanno queste proprietà. A: fonde a 801 °C, non conduce da solido ma conduce sciolto in acqua. B: fonde a circa 114 °C e a temperatura ambiente emana vapori; non conduce. C: conduce la corrente da solido e si lascia ridurre in fili. D: non fonde sotto i 1500 °C, è durissimo, non conduce ed è insolubile in acqua. Con la Tabella 7.5, classifica ciascun solido e proponi una sostanza compatibile.

Indagare e argomentare

23. ●● Un compagno sostiene: «Se avvicino una bacchetta elettrizzata a un filo d'acqua e il filo si piega, ho dimostrato che le molecole d'acqua sono polari». Spiega perché l'argomento non è corretto e che cosa mostra davvero l'esperimento.

24. ●●● Progetta un esperimento controllato per confrontare la rapidità di evaporazione di acqua ed etanolo a temperatura ambiente (per esempio con un termometro avvolto in un pezzetto di cotone imbevuto di liquido, o con gocce su un vetrino). Indica la variabile che cambi, quelle che tieni costanti, che cosa misuri, il risultato atteso e come lo spieghi con le forze intermolecolari, e le norme di sicurezza.

25. ●● D'inverno i laghi gelano a partire dalla superficie e il ghiaccio resta in superficie. Spiega il fenomeno con la struttura del ghiaccio e indica che cosa significa per gli organismi che vivono nel lago. Che cosa accadrebbe se il ghiaccio fosse più denso dell'acqua?

Approfondimento

26. ●●● Con il modello degli orbitali molecolari calcola l'ordine di legame di H_2, dello ione He_2^+ e di He_2, sapendo che gli elettroni occupano prima l'orbitale σ di legame (al massimo 2 elettroni) e poi il σ* di antilegame. Quale delle tre specie non dovrebbe esistere? Perché l'ossigeno liquido è attratto da una calamita, mentre l'azoto liquido no?

27. ●● Nel metano, CH_4, l'atomo di carbonio è descritto con un'ibridazione:

    A. sp
    B. sp^2
    C. sp^3
    D. nessuna: usa gli orbitali 2p puri

28. ●● Un legame π:

    A. si forma per sovrapposizione laterale di due orbitali p paralleli
    B. ha la massima densità elettronica sull'asse che unisce i nuclei
    C. è sempre il primo legame che si forma fra due atomi
    D. è presente in ogni legame semplice

29. ●● Nell'etilene, C_2H_4, i due atomi di carbonio sono ibridati sp^2 e sono uniti da un legame σ e da un legame π.

30. ●● Indica l'ibridazione dell'atomo centrale in $BeCl_2$ (gassoso), BF_3, NH_4^+ e nel carbonio di CO_2.

31. ●● Conta i legami σ e π in ciascuna molecola: N_2, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, HCN.

32. ●● Con i valori della tabella del cap. 6 (C–C 345 kJ/mol, C=C 611 kJ/mol, C≡C 837 kJ/mol) stima l'energia del legame π del doppio legame C=C e quella del secondo legame π del triplo legame. Confronta il primo valore con l'energia di un legame σ C–C.

PER APPROFONDIRE

- [PAU] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*: il libro in cui Pauling raccolse le sue idee sull'ibridazione, sul legame a idrogeno e sull'elettronegatività; impegnativo ma leggibile nei capitoli iniziali.
- [ATK] P. Atkins, L. Jones, L. Laverman, *Chemical Principles*: i capitoli sulla forma delle molecole, sugli orbitali molecolari e sulle forze intermolecolari, con molti modelli tridimensionali.
- [TRO] N. J. Tro, *Chemistry: A Molecular Approach*: le pagine sulla teoria VSEPR, con esercizi graduati, e quelle sui liquidi e sui solidi.

Glossario del capitolo

Angolo di legame
Angolo formato da due legami che partono dallo stesso atomo; si misura, per esempio con la diffrazione dei raggi X.

Dominio elettronico
Regione intorno a un atomo in cui si concentrano elettroni di valenza: un legame (semplice, doppio o triplo) o una coppia solitaria.

Forze di London
Attrazioni fra dipoli istantanei e dipoli indotti; agiscono fra tutte le molecole e gli atomi e crescono con la polarizzabilità.

Forze intermolecolari
Attrazioni di natura elettrica fra molecole (o fra ioni e molecole), molto più deboli dei legami chimici.

Geometria molecolare
Disposizione nello spazio dei nuclei degli atomi di una molecola (lineare, trigonale planare, tetraedrica, piramidale, piegata...).

Ibridazione
Combinazione degli orbitali di valenza di un atomo in un nuovo insieme di orbitali equivalenti; descrive i legami in accordo con la geometria osservata.

Interazione dipolo–dipolo
Attrazione fra l'estremità $\delta+$ di una molecola polare e l'estremità $\delta-$ di una molecola vicina.

Interazione ione–dipolo
Attrazione fra uno ione e l'estremità di carica opposta di una molecola polare, per esempio fra Na^+ e l'ossigeno dell'acqua.

Legame a idrogeno
Interazione fra un atomo di H legato a N, O o F e una coppia solitaria di un atomo di N, O o F vicino; la più intensa fra le forze intermolecolari fra molecole neutre.

Legame π
Legame covalente formato dalla sovrapposizione laterale di due orbitali p paralleli, con densità elettronica sopra e sotto l'asse di legame.

Legame σ
Legame covalente formato dalla sovrapposizione frontale di due orbitali, con la massima densità elettronica sull'asse che unisce i nuclei.

Molecola polare
Molecola in cui i baricentri delle cariche positive e negative non coincidono, perché i dipoli dei legami non si annullano; ha un momento dipolare diverso da zero.

Orbitali ibridi
Orbitali ottenuti dall'ibridazione (sp^3, sp^2, sp), orientati a 109,5°, 120° o 180°.

Polarizzabilità
Facilità con cui la nuvola elettronica di una molecola o di un atomo si deforma; cresce con il numero di elettroni e con le dimensioni.

Solido amorfo
Solido le cui particelle non hanno un ordine regolare a lungo raggio, come il vetro; rammollisce in un intervallo di temperature.

Solido covalente reticolare
Solido in cui tutti gli atomi sono uniti da legami covalenti in un'unica rete, senza molecole distinte (diamante, quarzo).

Tensione superficiale
Energia necessaria per aumentare di un'unità la superficie di un liquido; cresce con l'intensità delle forze intermolecolari.

Teoria del legame di valenza
Modello in cui il legame covalente si forma per sovrapposizione di due orbitali atomici che contengono ciascuno un elettrone.

Teoria VSEPR
Modello che prevede la forma delle molecole supponendo che i domini elettronici dell'atomo centrale si respingano e si dispongano il più lontano possibile.

Viscosità
Resistenza di un liquido a scorrere; cresce con le forze intermolecolari e diminuisce all'aumentare della temperatura.

Soluzioni

1. C. Le coppie di elettroni di valenza dell'atomo centrale (legami e coppie solitarie) si respingono e si allontanano il più possibile.

2. A. Tre domini, tutti legami: triangolo equilatero con angoli di 120°.

3. D. NH_3 è piramidale: i tre dipoli N–H non si annullano. Le altre tre molecole sono apolari per simmetria.

4. B. Circa 104,5°: le due coppie solitarie stringono l'angolo rispetto ai 109,5° del tetraedro.

5. D. Servono un H legato a un atomo piccolo e molto elettronegativo (N, O, F) e una coppia solitaria di N, O o F.

6. B. Molecole I_2 apolari, tenute insieme da forze di London: solido tenero, che fonde a bassa temperatura e sublima.

7. C. Il reticolo esagonale aperto del ghiaccio ha densità 0,917 g/cm^3, minore di quella dell'acqua liquida.

8. V. I due legami C=O sono polari, ma la molecola è lineare e i due dipoli, uguali e opposti, si annullano.

9. F. Un legame multiplo conta come un solo dominio: i suoi doppietti stanno tutti fra gli stessi due nuclei.

10. F. Le forze di London agiscono fra tutte le molecole e gli atomi, polari e apolari; nelle molecole apolari sono le uniche forze intermolecolari.

11. F. Il legame a idrogeno è un'interazione intermolecolare, circa venti volte più debole del legame covalente O–H e a una distanza quasi doppia.

12. F. Conta la somma di tutte le forze: $CHCl_3$, polare, bolle a 61 °C, CCl_4, apolare ma con più elettroni (74 contro 58) e quindi forze di London più intense, a 77 °C.

13. $SiCl_4$: 4 domini, 0 coppie solitarie → tetraedrica (109,5°). H_2S: 4 domini, 2 coppie solitarie → piegata. PH_3: 4 domini, 1 coppia solitaria → piramidale trigonale.

14. CS_2 (S=C=S): 2 domini → lineare. SO_3: 3 domini (tre legami S–O, con risonanza, nessuna coppia solitaria sullo zolfo) → trigonale planare. NH_4^+: 4 domini, tutti legami → tetraedrico.

15. Formula: $H_2C{=}O$, con due coppie solitarie sull'ossigeno (12 elettroni di valenza). Il carbonio ha 3 domini → trigonale planare. L'angolo H–C–H è un po' minore di 120°, perché il doppio legame C=O occupa più spazio dei legami semplici.

16. SiF_4: tetraedrico con quattro legami uguali → apolare. PCl_3: piramidale → polare. CH_2Cl_2: tetraedrico con legami diversi → polare. CS_2: lineare e simmetrico → apolare. H_2S: piegato → polare (debolmente: $\Delta EN = 2{,}58 - 2{,}20 = 0{,}38$).

17. CH_4: solo forze di London. HCl: dipolo–dipolo e London. CH_3OH: legami a idrogeno (gruppo O–H), dipolo–dipolo e London. I_2: solo London. NH_3: legami a idrogeno, dipolo–dipolo e London. NaCl in acqua: interazioni ione–dipolo fra gli ioni e le molecole d'acqua.

18. $M = 2 \times 12{,}01 + 6 \times 1{,}008 + 16{,}00 = 46{,}07$ g/mol per entrambi. L'etanolo ha un gruppo O–H e forma legami a idrogeno fra le molecole: bolle a 78 °C. Nel dimetiletere l'ossigeno è legato a due carboni e nessun idrogeno è legato all'ossigeno: le molecole non formano legami a idrogeno fra loro (solo dipolo–dipolo e London) e la sostanza bolle a −25 °C.

19. $M(H_2O) = 18{,}02$ g/mol. Vaporizzazione: $2257 \text{ J/g} \times 18{,}02 \text{ g} = 4{,}07 \times 10^4 \text{ J} = 40{,}7 \text{ kJ}$. Rottura dei legami: $2 \times 1{,}00 \text{ mol} \times 460 \text{ kJ/mol} = 920 \text{ kJ}$. Rapporto: $920/40{,}7 \approx 23$: rompere i legami covalenti richiede circa 23 volte più energia che separare le molecole.

20. Nel gruppo 14 (CH_4 −162 °C, SiH_4 −112 °C, GeH_4 −88 °C, SnH_4 −52 °C) la temperatura cresce regolarmente con le dimensioni delle molecole (forze di London). Nei gruppi 15, 16 e 17 il composto del pe-

riodo 2 (NH_3, H_2O, HF) bolle molto più in alto del composto del periodo 3, invece che più in basso: le sue molecole formano legami a idrogeno, perché N, O e F sono piccoli e molto elettronegativi.

21. Sono gassosi a 25 °C metano, etano, propano e butano (bollono sotto 25 °C). Aumenti: metano → etano 72,9 °C; butano → pentano 36,6 °C; eptano → ottano 27,2 °C. La temperatura di ebollizione cresce sempre, ma di meno a ogni gruppo CH_2 aggiunto. Spiegazione: le molecole sono tutte apolari e interagiscono solo con forze di London, che crescono con il numero di elettroni e con la lunghezza della catena; l'aggiunta di un CH_2 pesa in proporzione di più in una molecola piccola che in una grande.

22. A: solido ionico (per esempio NaCl, che fonde a 801 °C). B: solido molecolare (per esempio iodio, I_2, che fonde a 114 °C e sublima). C: solido metallico (per esempio rame). D: solido covalente reticolare (per esempio quarzo, SiO_2, che fonde intorno a 1700 °C).

23. Traccia di risposta: la deviazione si deve soprattutto alla carica che le gocce acquistano per induzione staccandosi dalla buretta vicino alla bacchetta (Ziaei-Moayyed, Goodman e Williams, 2000); un dipolo neutro in un campo quasi uniforme ruota ma non è attratto, e in condizioni opportune si può deviare anche un liquido apolare. L'esperimento mostra che i liquidi polari si caricano e deviano più facilmente, ma la polarità delle molecole si stabilisce con la geometria e con misure del momento dipolare, non con il filo che si piega.

24. Traccia di risposta: variabile indipendente: il liquido (acqua o etanolo). Variabili controllate: stessa quantità di liquido, stesso supporto (cotone o vetrino uguali), stessa temperatura iniziale dei liquidi e dell'ambiente, nessuna corrente d'aria, stesso termometro. Misura: abbassamento della temperatura del termometro dopo un tempo fissato, o tempo di scomparsa della goccia; ripetere almeno tre volte. Risultato atteso: l'etanolo evapora più in fretta e raffredda di più il termometro nello stesso tempo, perché le sue molecole formano meno legami a idrogeno (un solo gruppo O–H) e si separano più facilmente. Sicurezza: occhiali, niente fiamme libere (etanolo infiammabile), stanza aerata, contenitori chiusi.

25. Traccia di risposta: l'acqua che si raffredda fino a circa 4 °C diventa più densa e scende; sotto questa temperatura l'acqua più fredda resta in superficie, dove gela. Il ghiaccio, con il suo reticolo esagonale aperto (densità 0,917 g/cm^3), galleggia e isola l'acqua sottostante, che resta liquida: pesci e altri organismi sopravvivono sul fondo. Se il ghiaccio fosse più denso affonderebbe, e strato dopo strato i laghi gelerebbero dal fondo, fino a congelare del tutto negli inverni più freddi.

26. H_2: 2 elettroni nel σ → ordine $(2 - 0)/2 = 1$. He_2^+: 3 elettroni, 2 nel σ e 1 nel σ* → $(2 - 1)/2 = 0{,}5$: un legame più debole di quello di H_2, ma lo ione esiste (si osserva nei gas ionizzati). He_2: 4 elettroni, 2 nel σ e 2 nel σ* → $(2 - 2)/2 = 0$: non dovrebbe esistere come molecola stabile. L'ossigeno è attratto dalla calamita perché, secondo il modello, ha due elettroni spaiati in due orbitali π* di uguale energia (paramagnetismo); l'azoto ha tutti gli elettroni appaiati e non è attratto.

27. C. sp^3: quattro domini, quattro orbitali ibridi diretti ai vertici di un tetraedro.

28. A. La densità elettronica del legame π è sopra e sotto l'asse di legame, dove è nulla.

29. V. Ogni carbonio ha tre domini (sp^2): il legame C=C è formato da un legame σ fra orbitali sp^2 e da un legame π fra i due orbitali p paralleli.

30. $BeCl_2$: 2 domini → sp. BF_3: 3 domini → sp^2. NH_4^+: 4 domini → sp^3. Carbonio di CO_2: 2 domini → sp (i due orbitali p non ibridati formano i due legami π con gli ossigeni).

31. N_2 (N≡N): 1 σ, 2 π. CO_2 (O=C=O): 2 σ, 2 π. C_2H_2 (H–C≡C–H): 3 σ, 2 π. C_2H_4: 5 σ, 1 π. HCN (H–C≡N): 2 σ, 2 π.

32. Legame π di C=C: 611 − 345 = 266 kJ/mol. Secondo legame π di C≡C: 837 − 611 = 226 kJ/mol. Il legame π (266 kJ/mol) è più debole del legame σ C–C (345 kJ/mol), perché la sovrapposizione laterale dei due orbitali p è meno estesa di quella frontale. Sono stime: le energie della tabella sono valori medi.