

LE MOLECOLE

5.1 I legami molecolari

5.2 Le forze di Van der Waals

5.3 Il legame idrogeno

5.4 La teoria VSEPR

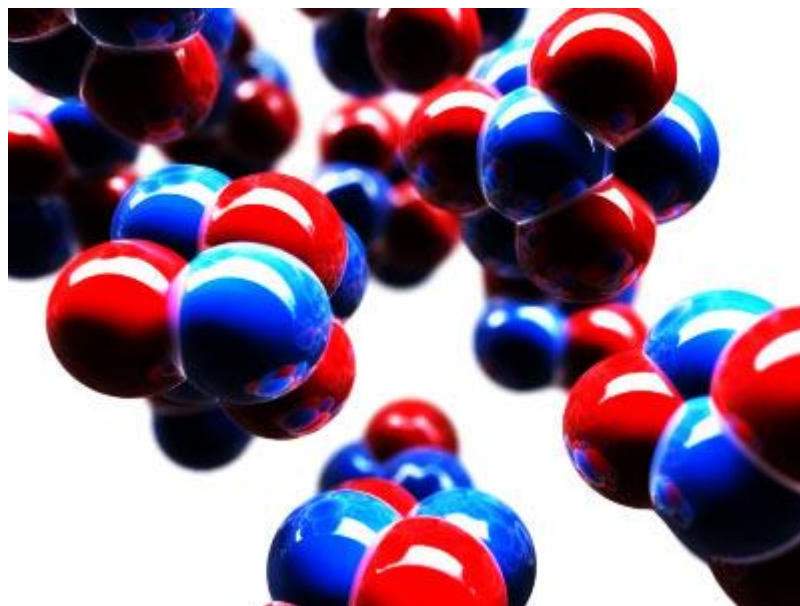
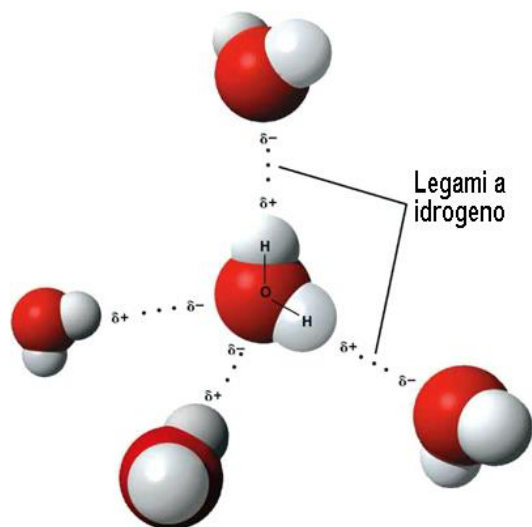
5.1 I legami molecolari

Si ha un **legame chimico** quando una forza di natura elettrostatica tiene uniti più atomi in una specie chimica (*legami forti, o intramolecolari*) o più molecole in una sostanza allo stato condensato (*legami deboli, o intermolecolari*).



5.1 I legami molecolari

Le interazioni tra le molecole e le interazioni tra ioni e molecole sono attrazioni più deboli dei legami veri e propri. Si esercitano tra molecole e tra ioni e molecole, quindi tra specie già possedenti legami e capaci di esistere in forma stabile. Per quanto più deboli dei veri e propri legami (legami forti) e al massimo definite legami deboli o interazioni deboli, sono interazioni molto importanti nel determinare le proprietà fisiche delle sostanze.



Esistono le seguenti tipologie di forze intermolecolari (in ordine di forza crescente):

Forza di dispersione di London: interazione dipolo indotto-dipolo indotto (con energia di legame compresa fra 0,05-40 kJ/mol)

Forza di Debye: interazione dipolo-dipolo indotto (con energia di legame compresa fra 2-10 kJ/mol)

Interazione ione-dipolo indotto (con energia di legame compresa fra 3-15 kJ/mol)

Forze di van der Waals: interazione dipolo-dipolo (con energia di legame compresa fra 5-25 kJ/mol)

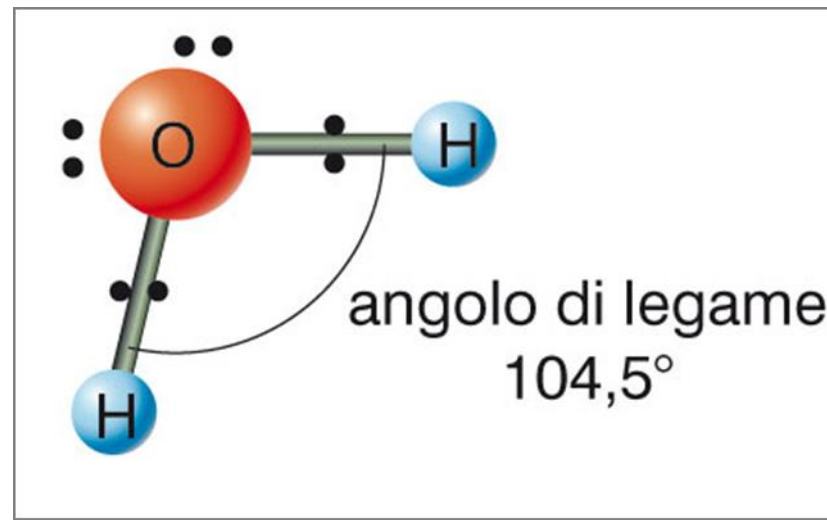
Legame a idrogeno (con energia di legame compresa fra 10-40 kJ/mol)

Legame ad alogeno (con energia di legame compresa fra 5-180 kJ/mol)

Interazione ione-dipolo (con energia di legame compresa fra 40-600 kJ/mol)

I moderni mezzi di indagine hanno messo in evidenza che in una molecola gli atomi sono disposti in rapporti geometrici particolari che conferiscono alle sostanze le loro proprietà peculiari.

Ciò che definisce la geometria di una molecola è l'**angolo di legame**, ovvero l'angolo formato dagli assi congiungenti i nuclei degli atomi che si legano.



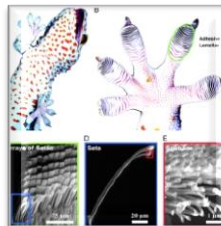
5.2 Le forze di Van der Waals

Le **forze di van der Waals**, chiamate così in onore dello studioso Johannes Diderik van der Waals che ne formula la legge nel 1873, sono forze attrattive o repulsive tra molecole. Il termine *forza di van de Waals* include tre tipi diversi di interazione intermolecolari



forza dipolo permanente-
dipolo permanente (o
forza di Keesom)

forza dipolo permanente-
dipolo indotto (o forza di
Debye)



forza dipolo indotto
istantaneo-dipolo indotto
istantaneo (o forza di
dispersione di London)

5.2 Le forze di Van der Waals

Sebbene le forze di van de Waals siano relativamente deboli comparate ai legami chimici normali tra atomi, hanno un ruolo fondamentale in diversi campi scientifici come in chimica supramolecolare, biologia strutturale, nanotecnologia, scienza delle superfici o in fisica della materia condensata. Le forze di van de Waals differiscono dal legame covalente e ionico in quanto dipendono dalle fluttuazioni nella distribuzione delle cariche nelle molecole.

- Si tratta di forze attrattive *a lungo raggio* e repulsive *a corto raggio*.
- Tutte le forze di van de Waals presentano anisotropia, ciò significa che dipendono dall'orientamento relativo delle molecole.
- Le interazioni di induzione (forza di Debye) e dispersione (forza di London) sono sempre attrattive, indipendentemente dall'orientamento, tuttavia le interazioni elettrostatiche (forza di Keesom) cambiano segno con la rotazione delle molecole

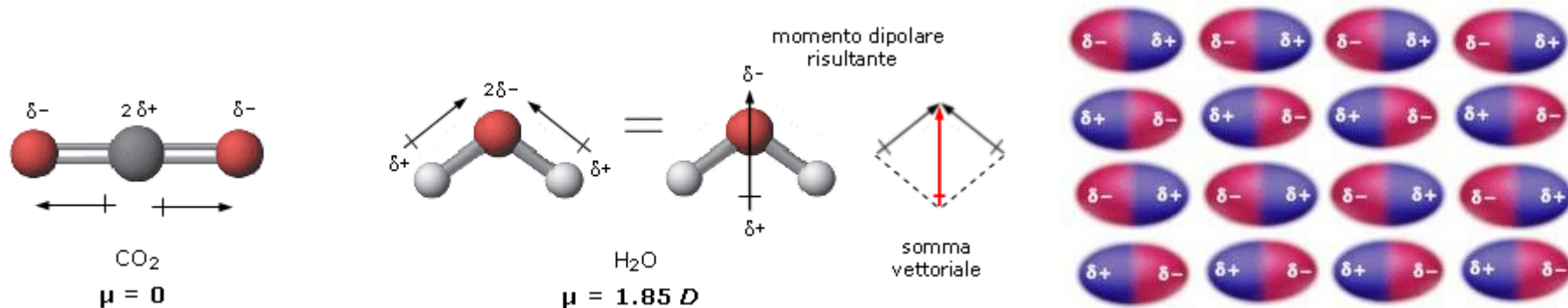
5.2 Le forze di dispersione di London

Le forze di dispersione di London, chiamate così in onore del fisico Fritz London, sono forze intermolecolari deboli che si formano a causa delle forze tra dipoli temporali in molecole senza momento dipolare permanente. Per esempio, nelle molecole non polari come gli alogeni, gli elettroni che si muovono intorno alle molecole si distribuiscono in modo non equilibrato istante per istante: nel momento in cui gli elettroni non sono disposti equamente si forma un dipolo temporale che interagisce con altri dipoli vicini e induce le altre molecole nelle quali, a loro volta, si formano dipoli indotti. Nel vuoto le forze di London sono le forze intermolecolari più deboli, tuttavia restano le principali forze attrattive di molecole non polari, come per esempio il metano, e dei gas nobili: senza di esse, infatti, i gas nobili non potrebbero presentarsi in stato liquido.

5.2 Forza di Debye e Forza di Keesom

Le forze di Debye sono forze intermolecolari, risultato dell'interazione tra un dipolo permanente e un dipolo indotto (quest'ultimo noto anche come polarizzazione)

Le forze di Keesom (anche dette forze dipolo-dipolo) sono il risultato dell'interazione intermolecolare tra dipoli permanenti. Furono chiamate così in onore di Willem Hendrik Keesom che riuscì a darne una formulazione matematica nel 1912. Il legame a idrogeno è considerato l'estremo di questo genere di interazioni. L'energia media delle forze dipolo-dipolo è circa 4 KJ/mole, molto debole se comparata a quella di un legame covalente (circa 400 KJ/mole). I legami tra dipoli permanenti avvengono tra molecole che possiedono momento dipolare intrinseco che spesso si relaziona a una differenza di elettronegatività.



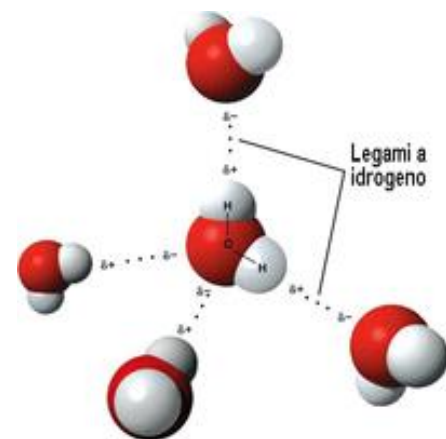
5.3 Il Legame Idrogeno

Il **legame idrogeno** o **ponte idrogeno** è un caso di interazione fra dipoli. In particolare si tratta di un legame *dipolo permanente - dipolo permanente* in cui è implicato un atomo di idrogeno coinvolto in un legame covalente con elementi molto elettronegativi (come fluoro, ossigeno, azoto), i quali attraggono a sé gli elettroni di valenza, acquisendo una parziale carica negativa (-) lasciando l'idrogeno con una parziale carica positiva (+).

Il legame a idrogeno si forma quando la parziale carica positiva dell'idrogeno viene in contatto con un doppietto elettronico di un elemento fortemente elettronegativo (fluoro, ossigeno o azoto), il quale lega l'H (che viene definito *accettore*, invece l'elemento dove è legato l'H viene definito *donatore*).

Ad esempio nel radicale idrossile OH e nell'anione idrossido OH⁻ è presente una parziale carica negativa sull'O e una equivalente positiva sull'H, quindi tali composti si polarizzano parzialmente (*dipolo permanente*).

Se questo gruppo ne incontra un altro polare (ad esempio un gruppo carbonile), si crea una interazione elettrostatica.

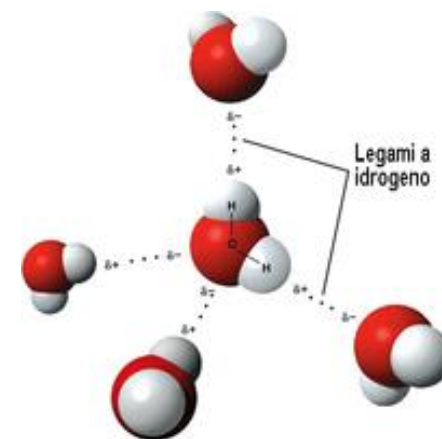


5.3 Il Legame Idrogeno

Il legame idrogeno è presente nell'acqua sia allo stato liquido che allo stato solido, ed è responsabile della sua relativamente alta temperatura di ebollizione (se paragonata per esempio all' H_2S , che pur avendo peso molecolare maggiore è significativamente meno polare). In particolare, senza il contributo dei legami idrogeno, l'acqua bollirebbe a $-100\text{ }^\circ\text{C}$.

Una caratteristica peculiare del legame idrogeno è quella di mantenere le molecole interessate più distanti fra loro rispetto agli altri tipi di legame: è per questo che il ghiaccio è meno denso dell'acqua (nell'acqua, infatti, le molecole scorrono l'una sull'altra mentre il ghiaccio assume una struttura cristallina dovuta proprio ai legami idrogeno)

Il legame idrogeno presente nelle proteine (principalmente nelle strutture secondarie: alfa elica e beta foglietto) e negli acidi nucleici, è una delle forze che tiene uniti i due filamenti del DNA.



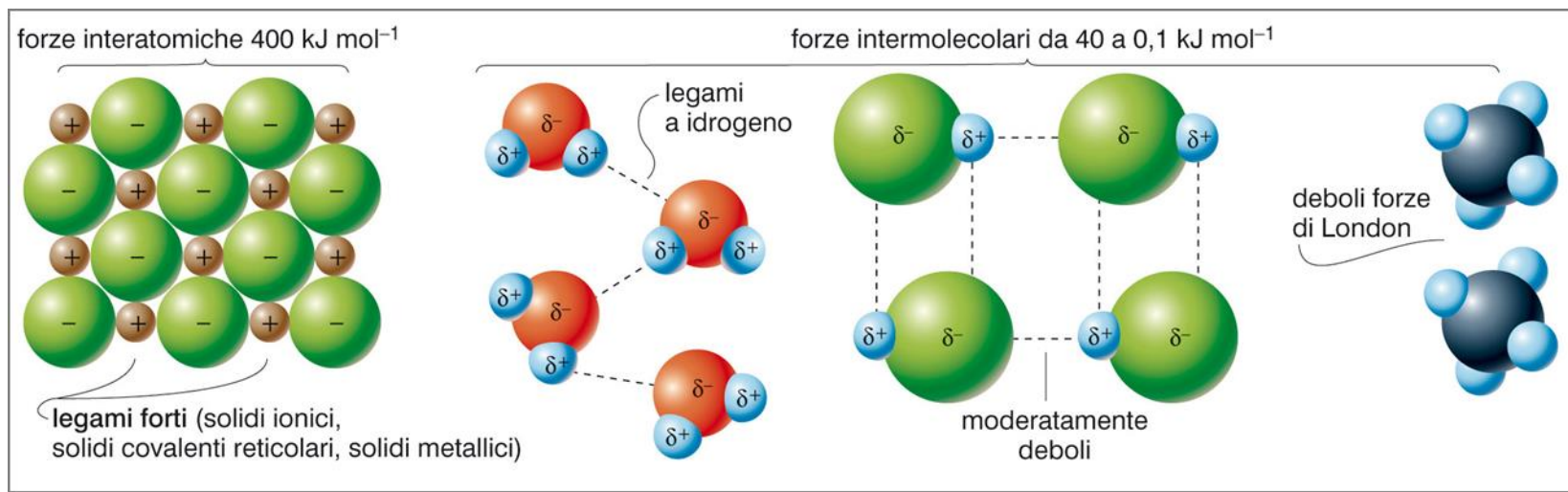
Legami a confronto

La forza di legame è legata all'energia necessaria per allontanare particelle legate tra loro.

Tipo di legame	Energia necessaria per rompere un legame (eV)	Energia necessaria per rompere 1 mole di legami (kJ/mol)
covalente (a)	poco più di 4	(circa $4 \cdot 96,5$) \cong 400
legame ionico (a)	circa 4	(circa $4 \cdot 96,5$) \cong 400
legame metallico (a)	0,4 – 1,2	$[(0,4 - 1,2) \cdot 96,5] \cong 40 - 120$
legame a idrogeno (b)	0,2 – 0,4	$[(0,2 - 0,4) \cdot 96,5] \cong 20 - 40$
forze di Van der Waals (b)	0,01 – 0,1	$[(0,01 - 0,1) \cdot 96,5] \cong 1 - 10$

Legami a confronto

La scala di energia dei legami atomici è assai diversa da quella delle forze intermolecolari.



5.4 La teoria VSEPR

La **teoria VSEPR** è usata come metodo per valutare la disposizione geometrica degli atomi di una molecola.

L'acronimo **VSEPR** abbrevia l'espressione inglese *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, cioè *repulsione delle coppie elettroniche nel guscio di valenza*; tale repulsione consente di fare ipotesi sulla geometria finale della molecola.

L'ipotesi di questa teoria è che la distribuzione dei legami attorno ad un atomo dipende dal numero totale di coppie di elettroni, sia di non legame (lone pair = coppie solitarie) che di legame, che lo circondano: queste coppie si dispongono nello spazio geometrico in modo da minimizzare la loro reciproca repulsione. Le repulsioni tra due coppie di non legame sono maggiori che tra una coppia di non legame e coppia di legame a loro volta maggiori delle repulsioni tra due coppie di legame.

5.4 La teoria VSEPR: punti principali della teoria

Le coppie di elettroni nel guscio di valenza dell'atomo centrale si respingono a vicenda;

Queste coppie di elettroni tendono a occupare la posizione più adatta per minimizzare la repulsione, massimizzando quindi lo spazio interposto tra gli elettroni;

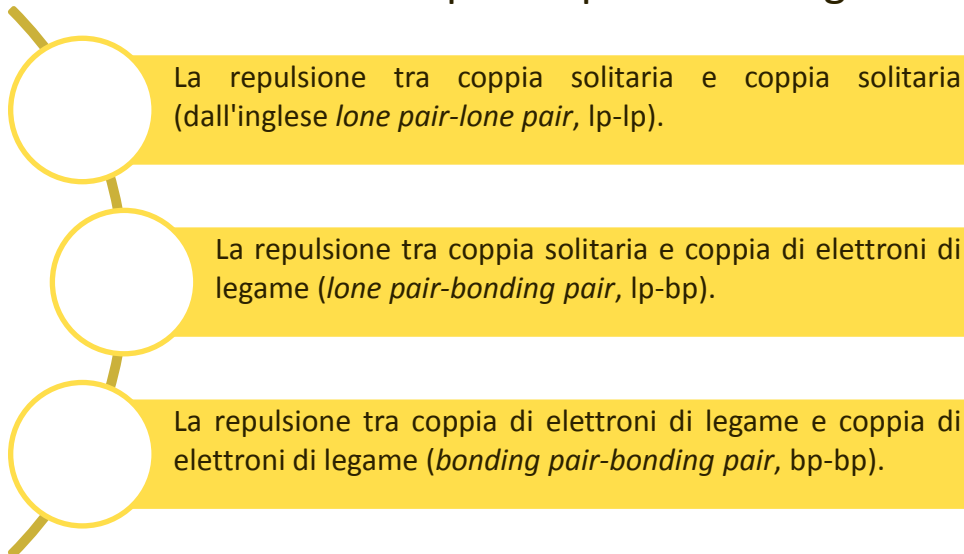
Il guscio di valenza è considerato come una sfera sulla cui superficie sono localizzati gli elettroni, che manterranno la massima distanza tra loro;

Un legame multiplo è considerato come una singola coppia di elettroni, quindi due o tre coppie di elettroni di un legame multiplo si considerano come una *super* coppia di elettroni;

Il modello VSEPR è applicabile quando due o più strutture di risonanza possono rappresentare una molecola.

5.4 La teoria VSEPR: punti principali della teoria

Si prendono in considerazione tre tipi di repulsione tra gli elettroni di una molecola:



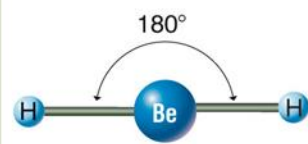
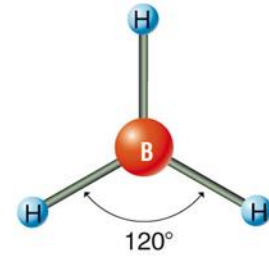
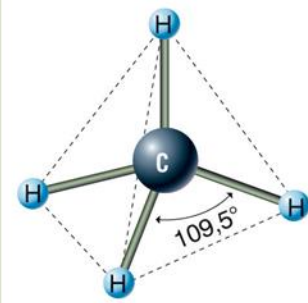
Una molecola deve minimizzare e stabilizzare ogni tipo di repulsione elettronica; quando ciò non è possibile, è preferibile prendere in considerazione una *repulsione debole* (che causa una lieve deviazione dalla configurazione ideale).

La repulsione tra coppia solitaria e coppia solitaria (lp-lp) è considerata più forte di quella tra coppia solitaria e coppia di elettroni di legame (lp-bp): infatti la repulsione tra coppia di elettroni di legame e coppia di elettroni di legame (bp-bp) è più debole e quindi più stabile della repulsione tra coppia solitaria e coppia solitaria (lp-lp) o tra coppia solitaria ed coppia di elettroni di legame (lp-bp).

5 • LE MOLECOLE

In base al numero di coppie elettroniche intorno all'atomo centrale si ha che

- due coppie individuano una geometria lineare con angoli di 180° ;
- tre coppie determinano un assetto triangolare equilatero con angoli di 120° ;
- quattro coppie individuano una geometria tetraedrica con angoli di $109,5^\circ$.

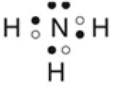
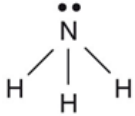
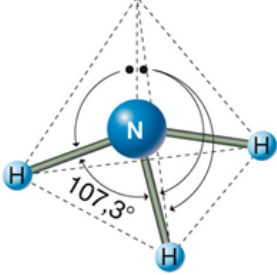

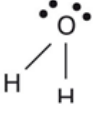
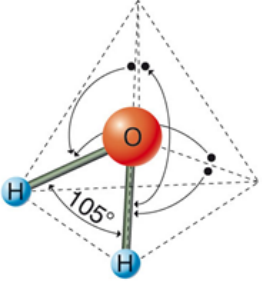
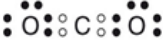
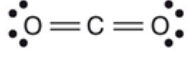
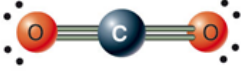

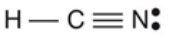
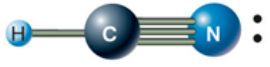
Molecola	Numero di gruppi elettronici	Struttura di Lewis	Forma	Struttura geometrica	Angolo di legame	Modello
BeH_2	2	$\text{H} \circ \text{Be} \circ \text{H}$	lineare	$\text{H} - \text{Be} - \text{H}$	180°	
BH_3	3	$\begin{array}{c} \text{H} \circ \text{B} \circ \text{H} \\ \circ \\ \text{H} \end{array}$	triangolare planare	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	120°	
CH_4	4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \circ \circ \\ \text{H} \circ \text{C} \circ \text{H} \\ \circ \circ \\ \text{H} \end{array}$	tetraedrica	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$109,5^\circ$	

Il metodo *AXE* di conteggio degli elettroni è comunemente usato per l'applicazione della teoria VSEPR. La sigla *AXE* rappresenta con la lettera *A* l'atomo centrale e ha sempre come valore sottinteso 1. La *X* rappresenta quanti legami sigma si formano tra l'atomo centrale e gli atomi ad esso legati. I legami covalenti multipli (doppi, tripli, etc) contano come un *X*. Infine la *E* rappresenta il numero di coppie singole di elettroni (*lone pairs*) presenti nel guscio di valenza dell'atomo centrale. La somma di *X* ed *E*, definita come numero sterico, è associata anche al numero totale di orbitali ibridati considerati dalla teoria del legame di valenza.

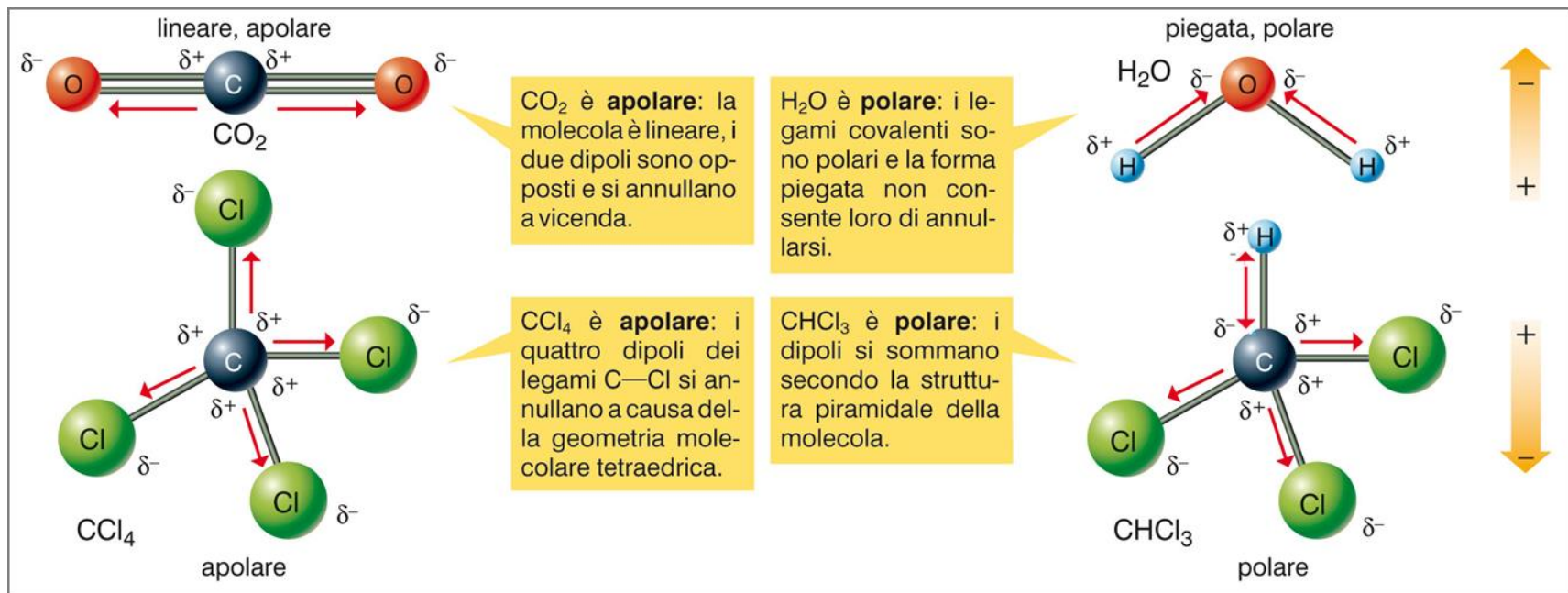
Nel caso di coppie elettroniche libere, la forma della molecola tiene conto anche del doppietto elettronico.

I legami covalenti doppi e tripli valgono come un legame singolo ai fini della geometria molecolare.

5 • LE MOLECOLE

Molecola	Numero di gruppi elettronici	Struttura di Lewis	Forma	Struttura geometrica	Angolo di legame	Modello
NH ₃	4		piramide triangolare		107,3°	
H ₂ O	4		piegata		105°	
CO ₂	2		lineare		180°	
HCN	2		lineare		180°	

Anche la polarità di una molecola dipende anche dalla geometria della molecola, cioè dalla disposizione nello spazio dei suoi legami.

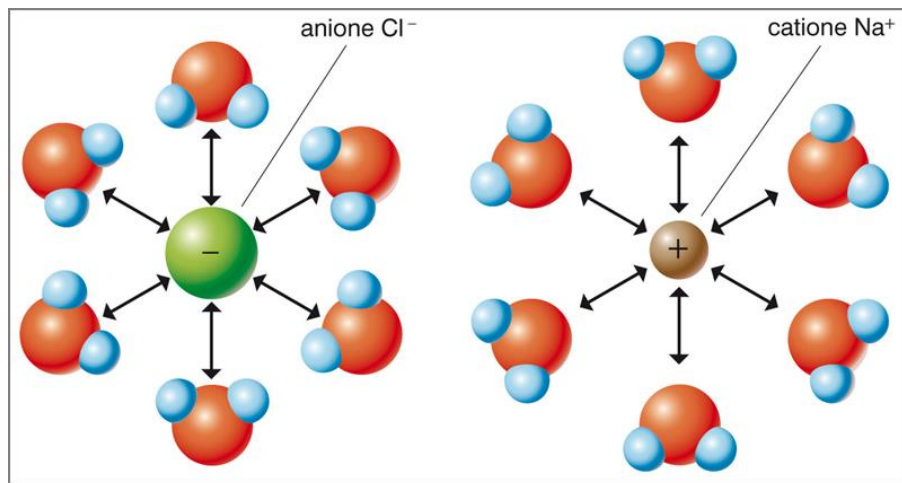


Una molecola è polare se la somma dei momenti dipolari di tutti i suoi legami è diversa da zero.

	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}:$	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	CCl_4	CH_2Cl_2	BCl_3	CO_2
Schema	AX_2	AX_3	AX_4	AX_2Y_2	AX_3	AX_2
Polarità	polare	polare	apolare	polare	apolare	apolare

La polarità delle molecole determina la solubilità della sostanza nei diversi solventi.

I solventi sciolgono le sostanze che hanno polarità simile: solventi polari sciolgono sostanze polari, solventi apolari solubilizzano sostanze apolari



Anche le proprietà macroscopiche della materia dipendono dalle interazioni fra particelle microscopiche che la costituiscono.

I solidi vengono classificati in base al tipo di legame che aggrega le unità costitutive.

I solidi cristallini hanno una disposizione interna regolare di atomi, molecole e ioni.

Essi possono essere

- ionici;
- reticolari;
- molecolari;
- metallici.

I **cristalli ionici** si formano in virtù dell'attrazione fra ioni con carica opposta.

Sono fragili, presentano elevata temperatura di fusione, conducono elettricità allo stato fuso e in soluzione acquosa.

I **cristalli covalenti** o **solidi reticolari** si formano grazie a una rete tridimensionale di legami covalenti fra gli atomi.

Sono duri, hanno temperatura di fusione elevata, non conducono elettricità e non sono solubili in acqua.



I solidi cristallini possono ancora essere

- molecolari;
- metallici.

I **cristalli molecolari apolari** sono costituiti da molecole apolari tenute insieme da forze di Van der Waals. Sono solidi a bassissime temperature, quasi mai a temperatura ambiente, sono solubili in solventi apolari e non in acqua.

I **cristalli molecolari polari** sono costituiti da molecole polari che si attraggono con legami dipolo-dipolo o legami a idrogeno. Hanno basse temperature di fusione, non conducono elettricità nonostante siano solubili in acqua.

I **cristalli metallici** sono costituiti da atomi legati con legame metallico. Sono duttili, malleabili, conducono elettricità e calore.