



**Figura 12.10** Raggio covalente e raggio di van der Waals. Come è mostrato qui per il cloro solido, il raggio di van der Waals è uguale alla metà della distanza tra atomi *non legati* adiacenti ( $\frac{1}{2} \times$  distanza di van der Waals) e il raggio covalente è uguale alla metà della distanza tra atomi *legati* ( $\frac{1}{2} \times$  lunghezza di legame).

orizzontale attraversa la curva solido-liquido (a 0 °C, la temperatura di fusione ordinaria) ed entra nella regione liquida. A pressioni ordinarie, quindi, il ghiaccio fonde invece di sublimare. All'aumentare della temperatura, la retta orizzontale attraversa la curva liquido-gas (a 100 °C, la temperatura di ebollizione ordinaria) ed entra nella regione del gas.

## 12.3 TIPI DI FORZE INTERMOLECOLARI

Come abbiamo detto, la natura delle fasi e le loro transizioni sono dovute principalmente alle forze che si esercitano tra le molecole. Sia le forze di legame (forze *intramolecolari*) sia le forze *intermolecolari* si originano dalle attrazioni elettrostatiche fra cariche di segno opposto. Le forze di legame sono dovute all'attrazione tra cationi e anioni (legame ionico), tra nuclei e coppie di elettroni (legame covalente) o tra cationi metallici ed elettroni di valenza delocalizzati (legame metallico). Le forze intermolecolari, d'altra parte, sono dovute all'attrazione tra molecole in conseguenza di cariche parziali o all'attrazione tra ioni e molecole. I due tipi di forze differiscono nell'intensità, e la legge di Coulomb spiega perché:

- le forze di legame sono relativamente forti perché implicano cariche maggiori più vicine l'una all'altra;
- le forze intermolecolari sono relativamente deboli perché implicano tipicamente cariche minori più lontane l'una dall'altra.

Quanto sono distanti le cariche tra molecole che danno origine alle forze intermolecolari? Consideriamo come esempio  $\text{Cl}_2$ . Quando misuriamo le distanze tra due nuclei di Cl in un campione di  $\text{Cl}_2$  solido, otteniamo due differenti valori, come mostra la Figura 12.10. La distanza più corta è quella tra *due atomi di Cl legati nella stessa molecola*. Come abbiamo già detto, è la *lunghezza di legame*, e la metà di questa distanza è il *raggio covalente*. La distanza più lunga è quella tra *due atomi di Cl non legati in molecole adiacenti*. È detta *distanza di van der Waals* [dal nome del fisico olandese Johannes van der Waals che studiò gli effetti delle forze intermolecolari sul comportamento dei gas reali]. È la minima distanza di avvicinamento di molecole di  $\text{Cl}_2$ , il punto in cui le attrazioni intermolecolari equilibrano le repulsioni delle nuvole elettroniche. La metà di questa distanza è il *raggio di van der Waals*, la metà della minima distanza reciproca dei nuclei di atomi di Cl identici *non legati*. Il raggio di van der Waals di un atomo è sempre maggiore del suo raggio covalente, ma i raggi di van der Waals diminuiscono da sinistra a destra lungo un periodo e aumentano dall'alto al basso lungo un gruppo, così come fanno i raggi covalenti. La Figura 12.11 mostra queste relazioni per molti dei non metalli.

Esistono parecchi tipi di forze intermolecolari: forze ione-dipolo, forze dipolo-dipolo, forze di legame idrogeno, forze dipolo-dipolo indotto e forze di dispersione. Mentre esamineremo queste forze *intermolecolari* (dette anche *forze di van der Waals*) si tenga presente la Tabella 12.2, che le confronta con le forze *intramolecolari* (di legame) più forti e le elenca in ordine d'intensità relativa decrescente.

				H 37 110
4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	
C 77 165	N 75 150	O 73 140	F 72 135	
	P 110 190	S 103 185	Cl 100 180	
			Br 114 195	
			I 133 215	

**Figura 12.11** Tendenze periodiche nei raggi covalenti e nei raggi di van der Waals (in picometri). Come i raggi covalenti (*quarti di cerchio blu e numeri superiori*), i raggi di van der Waals (*quarti di cerchio rossi e numeri inferiori*) aumentano dall'alto al basso lungo un gruppo e diminuiscono da sinistra a destra lungo un periodo. Il raggio covalente di un elemento è sempre minore del suo raggio di van der Waals.