

I legami

1. Generalità

Le molecole sono aggregati stabili di due o più atomi. La loro **stabilità** è dovuta al fatto che esistono delle energie che tengono insieme le particelle.

L'energia necessaria per la rottura di un legame è detta energia di legame, e varia in funzione del tipo di legame.

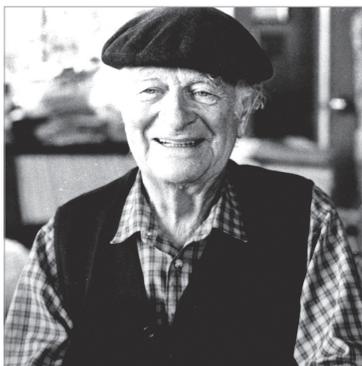


FIGURA 1 Linus Pauling (1901 - 1994) teorizzatore del moderno legame chimico, premio Nobel per la chimica (1954) e per la pace (1963)

La teoria classica dei legami ipotizza che siano solo gli elettroni del livello esterno i responsabili del legame chimico. Questi elettroni vengono detti **elettroni di valenza**.

Affinché due o più atomi stiano assieme occorre che la molecola risultante abbia un contenuto energetico inferiore a quello degli atomi di partenza presi singolarmente.

Perché se così non fosse non ci sarebbe una «convenienza energetica» che fa sì che due o più atomi si leghino.

In natura tutte le specie gassose sono:

- **biatomiche** (molecole composte da due atomi) come l'idrogeno (H_2), l'ossigeno (O_2), l'azoto (N_2) ecc.;
- **triatomiche** (molecole composte da tre atomi) come l'ozono (O_3), il biossido di carbonio (CO_2) ecc.;
- **poliatomiche** (molecole composte da quattro o più atomi) come il metano (CH_4), l'anidride solforica (SO_3) ecc.

Le uniche sostanze che esistono in natura, allo stato gassoso, come singoli atomi sono i **gas nobili**: elio (He), neon (Ne), argo (Ar), kripto (Kr), xeno (Xe) e rado (Rn).

Ciò è dovuto al fatto che questi atomi sono talmente stabili che non hanno bisogno di legarsi ad altri atomi per stabilizzarsi.

Cosa rende tanto speciali questi gas?

La risposta è la loro **configurazione elettronica** del guscio di valenza che è in generale **ns^2np^6 a otto elettroni**. Questa configurazione esterna a otto elettroni è detta **ottetto**.

Gli atomi, quando si uniscono formando le molecole, tendono proprio ad acquistare la stabile configurazione elettronica tipica degli atomi dei gas nobili (si dice, in questi casi, che «**completano l'ottetto**»).

Vedremo molti casi di atomi che reagendo formano molecole che hanno questa configurazione.

Un'eccezione a questa regola è rappresentata dal gas nobile elio ($Z = 2$), che ha configurazione elettronica $1s^2$, che pur non essendo a otto elettroni è considerata comunque un ottetto.

Il legame chimico è caratterizzato, oltre che dall'energia cui abbiamo accennato all'inizio del paragrafo, anche dalla **lunghezza** e dagli **angoli di legame**.

La lunghezza di legame è la distanza tra i due nuclei degli atomi che realizzano il legame. Viene misurata in **Angstrom** con simbolo «**Å**» ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$).

L'angolo di legame è quello che si realizza tra i legami dell'atomo centrale con gli altri atomi che compongono la molecola.

Per avere una molecola angolata occorre che questa sia almeno triatomica.

2. Legame covalente omeopolare

Il legame covalente omeopolare si realizza quando due atomi uguali o con elettronegatività simile mettono in comune uno o più elettroni spaiati.

Quando gli atomi mettono in comune un solo elettrone spaiato si formerà un legame singolo.

Se invece gli atomi mettono in comune due elettroni spaiati si formerà un legame doppio.

Infine se gli atomi mettono in comune tre elettroni spaiati si formerà un legame triplo.

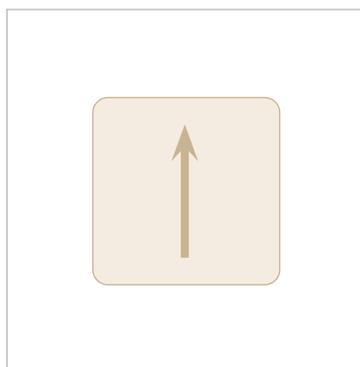


FIGURA 2 Guscio di valenza dell'idrogeno

Il legame covalente omeopolare di una molecola biatomica viene realizzato da due atomi uguali, o diversi che abbiano una differenza di elettronegatività al massimo pari a 0,4. Gli orbitali esterni si compenetrano e gli elettroni vengono messi in comune, completando vicendevolmente l'ottetto.

Prendiamo come primo esempio l'idrogeno, che ha una configurazione elettronica $1s^1$ (FIGURA 2). La molecola di idrogeno ha, come sappiamo, formula bruta H_2 (cioè è formata da 2 atomi di idrogeno).

Ciascun atomo di idrogeno possiede un solo elettrone di valenza e quindi non ha l'ottetto completo.

I due atomi di idrogeno, unendosi e mettendo in comune i singoli elettroni, raggiungono entrambi la configurazione dell'elio ($1s^2$), loro gas nobile di riferimento.

La molecola dell'idrogeno è rappresentata schematicamente dalla FIGURA 3.

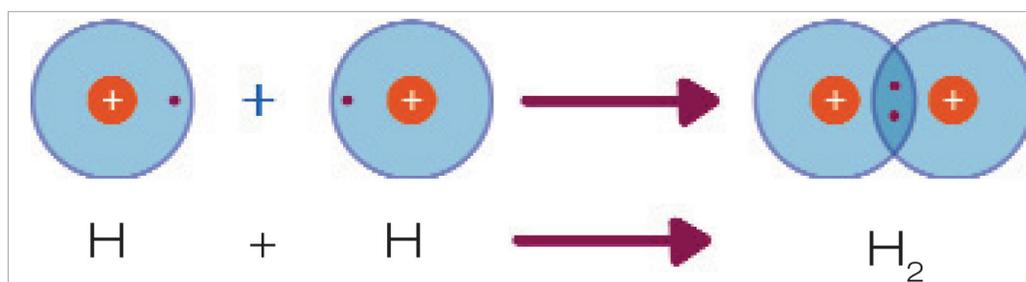


FIGURA 3 La molecola dell'idrogeno

La molecola di idrogeno può anche essere rappresentata così:



dove il trattino tra i due idrogeni rappresenta la coppia di elettroni (doppietto) che realizza il legame.

Il legame si forma sull'asse che congiunge i due nuclei e viene detto di tipo σ (si legge **sigma**).

Un altro esempio è la molecola del fluoro F_2 . Il fluoro ha configurazione degli elettroni esterni $2s^2 2p^5$, ha sette elettroni di valenza, dei quali sei sono accoppiati e uno è spaiato (FIGURA 4).

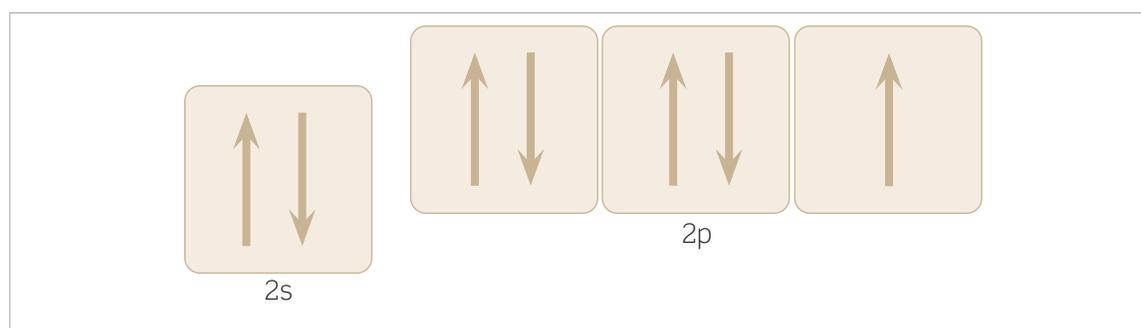


FIGURA 4 Guscio di valenza del fluoro

L'elettrone spaiato formerà il legame con l'elettrone corrispondente dell'altro atomo di fluoro, completando l'ottetto elettronico.

Il legame potrà essere così rappresentato come in FIGURA 5, gli orbitali 2p pieni sono quelli tratteggiati, gli orbitali p semipieni realizzano il legame.

Si può inoltre notare come i due atomi di fluoro, unendosi, raggiungono la configurazione del neon $2s^2 2p^6$.

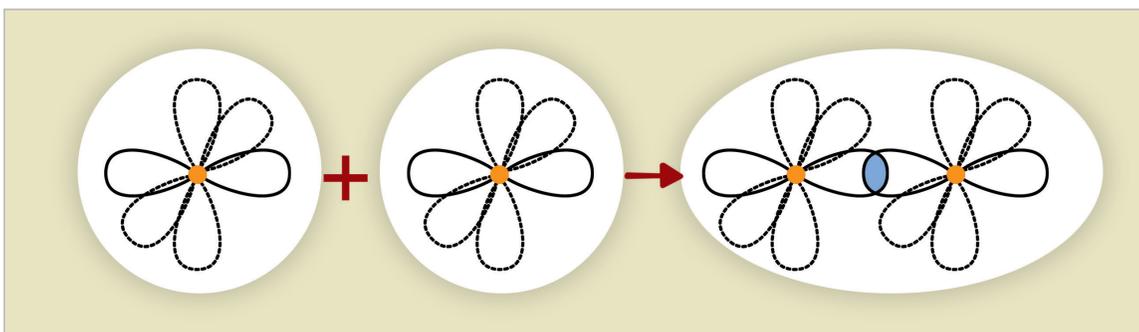


FIGURA 5 Sovrapposizione degli orbitali $2p_x$ di due atomi di fluoro con formazione del legame σ omeopolare

La molecola del fluoro può anche essere rappresentata nel seguente modo:



Il trattino tra i due atomi di fluoro rappresenta il doppietto elettronico coinvolto nel legame, mentre gli altri trattini presenti sui due atomi di fluoro sono i doppietti pieni degli orbitali $2s$ e $2p$.

I legami covalenti visti negli esempi precedenti sono di tipo σ perché sono realizzati sulla congiungente dei due nuclei: la sovrapposizione di questi due orbitali è completa e il legame σ è un **legame forte**.

Esistono però dei legami covalenti che non si realizzano sulla congiungente dei due nuclei: questi sono detti π (si legge **pi greco**), la sovrapposizione di questi orbitali è parziale e quindi questo tipo di legame è più debole del σ .

Esempi di atomi che realizzano questo tipo di legame sono l'ossigeno e l'azoto nelle rispettive molecole O_2 e N_2 .

Il guscio (livello) elettronico esterno dell'ossigeno è $2s^2 2p^4$, schematicamente rappresentato in **FIGURA 6**.

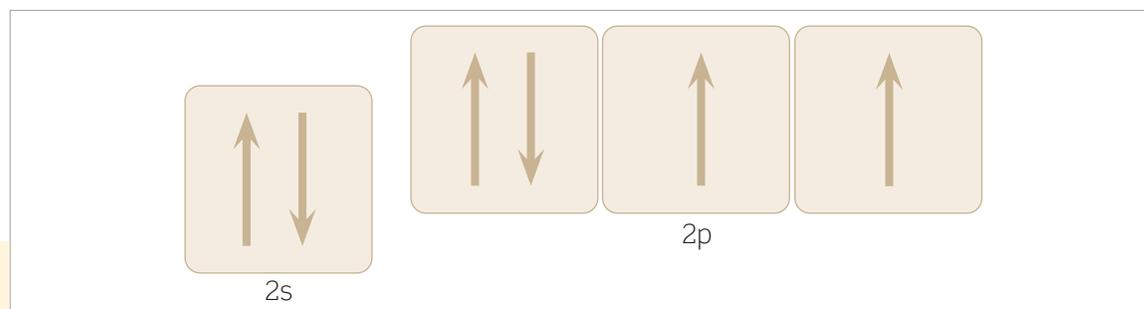


FIGURA 6 Guscio di valenza dell'ossigeno

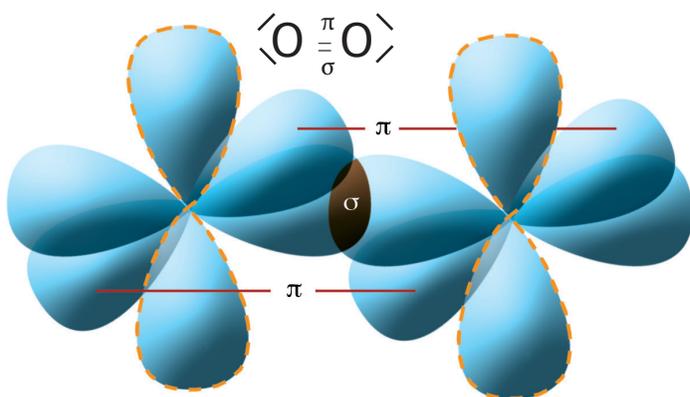
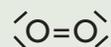


FIGURA 7 Schema della molecola dell'ossigeno

Per i due atomi di ossigeno si hanno così due orbitali pieni ($2s$ e $2p_z$), e due orbitali semi pieni ($2p_x$ e $2p_y$).

Questi ultimi saranno coinvolti nei legami molecolari. Il legame σ si realizzerà tra i due elettroni degli orbitali $2p_x$, poiché si trovano sulla congiungente dei due nuclei, mentre gli orbitali $2p_y$ non si trovano lungo la congiungente dei nuclei e si sovrappongono parzialmente formando un legame π (**FIGURA 7**).

La molecola di ossigeno può anche essere rappresentata nel seguente modo:



L'azoto ha il guscio esterno di valenza con la seguente configurazione elettronica: $2s^2 2p^3$ (FIGURA 8).

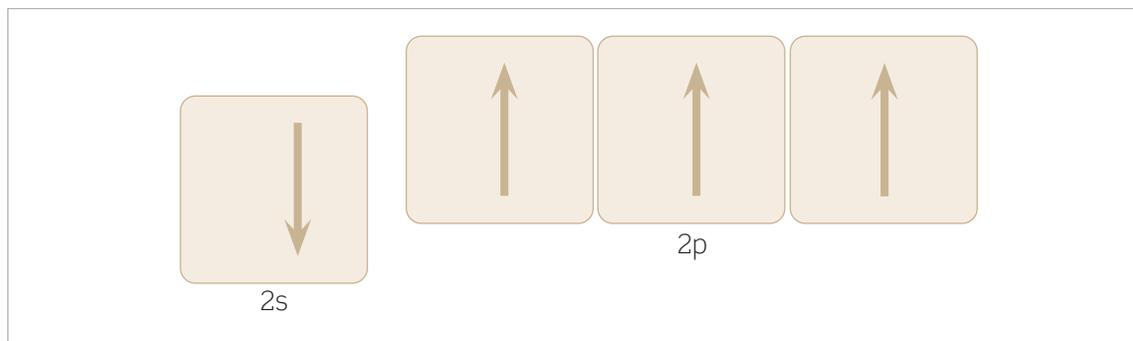


FIGURA 8 Guscio di valenza dell'azoto

In ogni atomo di azoto si ha un orbitale pieno $2s$ e tre orbitali semi pieni $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Gli elettroni spaiati dell'orbitale $2p$ dei due atomi di azoto si sovrapporranno formando un triplo legame. Si realizzeranno così tre legami, uno σ e due π come mostrato nella FIGURA 9.

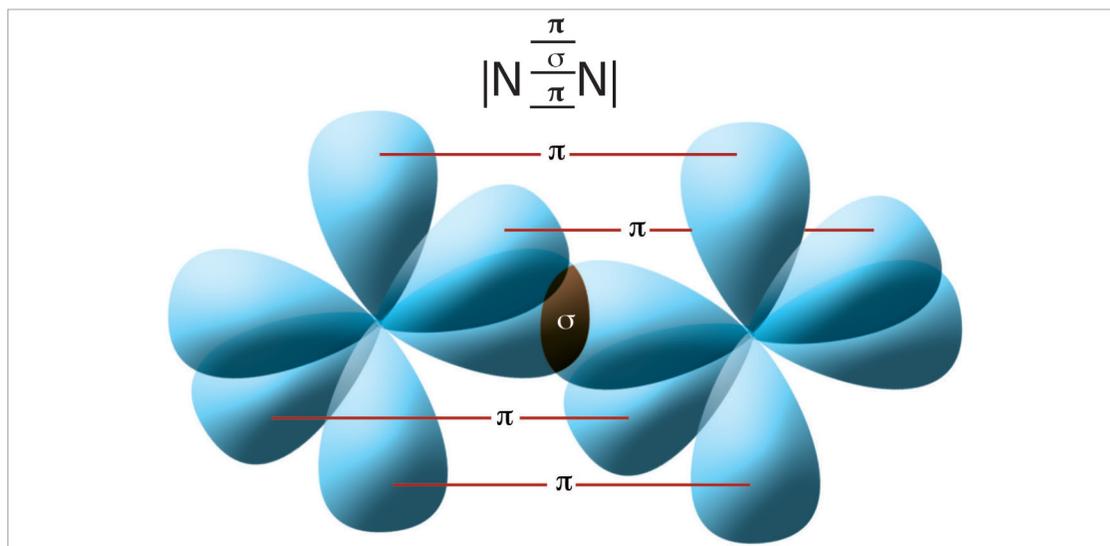
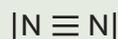


FIGURA 9 Schema della molecola dell'azoto

La molecola di azoto può anche essere rappresentata nel seguente modo:



3. Legame covalente eteropolare e legame dativo

Abbiamo visto nel precedente paragrafo come si combinano due atomi dello stesso tipo quando formano una semplice molecola biatomica: si realizza un legame covalente omeopolare. Quest'ultimo, sia esso singolo, doppio o triplo, viene realizzato dai due atomi in una zona di spazio intermedia tra di loro poiché, essendo dello stesso tipo, hanno la stessa elettronegatività e nessuno prevale sull'altro nell'attrazione della carica negativa.

Il legame covalente viene considerato omeopolare anche quando la molecola biatomica è formata da due atomi diversi che hanno una differenza di elettronegatività non molto elevata, come i composti interalogenici **ICl** e **BrI**.

Ma quando la differenza tra i due atomi che compongono la molecola biatomica diventa considerevole, il legame che si instaura tra di essi, pur mantenendo le caratteristiche del legame covalente, si **polarizza**.

La **polarizzazione** è quel fenomeno fisico in base al quale una sostanza (in questo caso una molecola) ha delle zone con un accumulo di cariche positive e altre zone con un accumulo di cariche negative.

L'accumulo di cariche, sia esso positivo o negativo, non è netto ma solo parziale, il che significa che nella molecola non c'è una netta divisione delle cariche ma solo una parte che diventa «un po' più positiva» e un'altra che diventa «un po' più negativa».

L'esempio classico di **molecola covalente eteropolare** è l'acido cloridrico, avente formula bruta **HCl**, nel quale l'idrogeno mette in comune col cloro il suo unico elettrone in modo da completare l'ottetto a due elettroni e raggiungere la configurazione esterna del suo gas nobile di riferimento, l'elio (He).

Allo stesso modo il cloro (**FIGURA 10**), che ha sette elettroni di valenza, completa il proprio ottetto a otto elettroni e raggiunge la configurazione esterna del suo gas nobile di riferimento, l'argon (Ar).

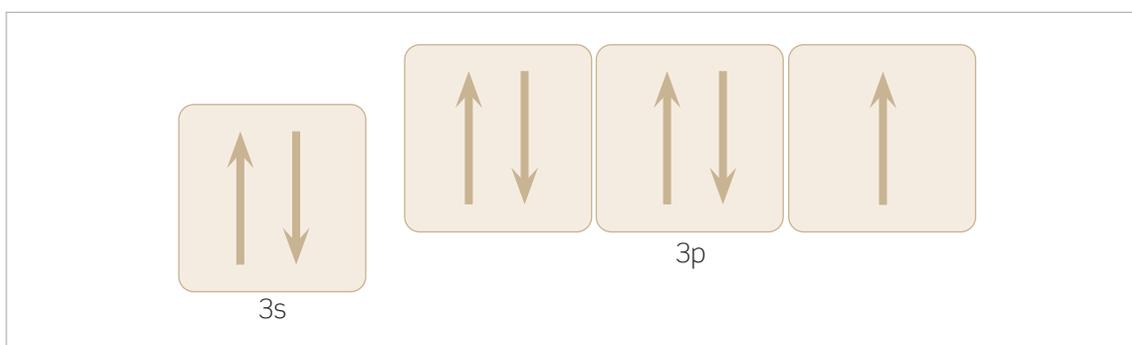


FIGURA 10 Guscio di valenza del cloro

In questo caso si tratta di due atomi (l'idrogeno e il cloro) che hanno una differenza di elettronegatività considerevole ($\Delta E_{\text{HCl}} = 0,9$): il cloro è più elettronegativo ed ha un'elettronegatività, secondo Pauling, pari a 3,0, mentre l'idrogeno ha un'elettronegatività, secondo Pauling, pari a 2,1.

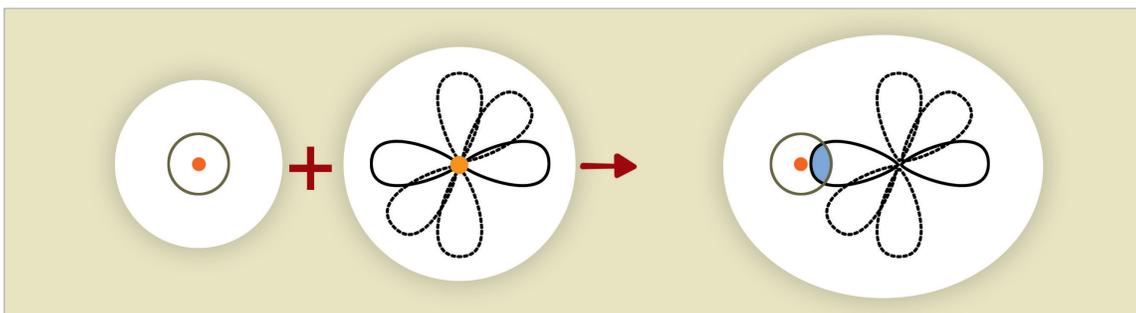


FIGURA 11 Sovrapposizione dell'orbitale 1s dell'idrogeno con il $3p_x$ del cloro con formazione del legame σ eteropolare

Il fatto che il cloro (3,0) abbia una elettronegatività discretamente maggiore dell'idrogeno (2,1) fa sì che l'asse del legame sigma che i due atomi realizzano, quando formano l'acido cloridrico, sia spostato verso il cloro.

Lo spostamento dell'asse del legame crea una distribuzione asimmetrica della carica elettronica, più marcata sul cloro e meno sull'idrogeno. Ciò porta alla formazione di un dipolo di carica negativa sul cloro e di un dipolo di carica positiva sull'idrogeno.

Il **dipolo** si indica con la lettera dell'alfabeto greco **delta** (δ), seguita dal segno meno (-) o dal segno più (+) a seconda del segno della carica.

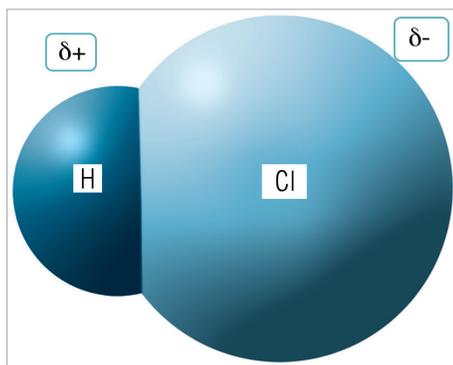


FIGURA 12 Formula di struttura dell'acido cloridrico (HCl) con la schematizzazione del dipolo prodotto dalla differenza di elettronegatività tra cloro e idrogeno (0,9)

La molecola dell'acido cloridrico (HCl) quindi, pur essendo covalente, ha un forte carattere polare (20% di carattere ionico secondo Pauling), e per questo è molto solubile in acqua, con la quale produce soluzioni ioniche.

Il **legame dativo** si instaura tra due atomi, uno donatore di doppietti elettronici, l'altro accettore.

L'atomo accettore deve possedere un'elevata elettronegatività e una configurazione elettronica tale da poter ospitare il doppietto dell'atomo donatore completando l'ottetto del guscio di valenza.

Un atomo che risponde a queste caratteristiche è l'ossigeno che, come sappiamo, ha elettronegatività pari a 3,5 (secondo solo al fluoro, 4,0) e ha la configurazione elettronica del guscio di valenza $2s^2 2p^4$ (**FIGURA 13**).

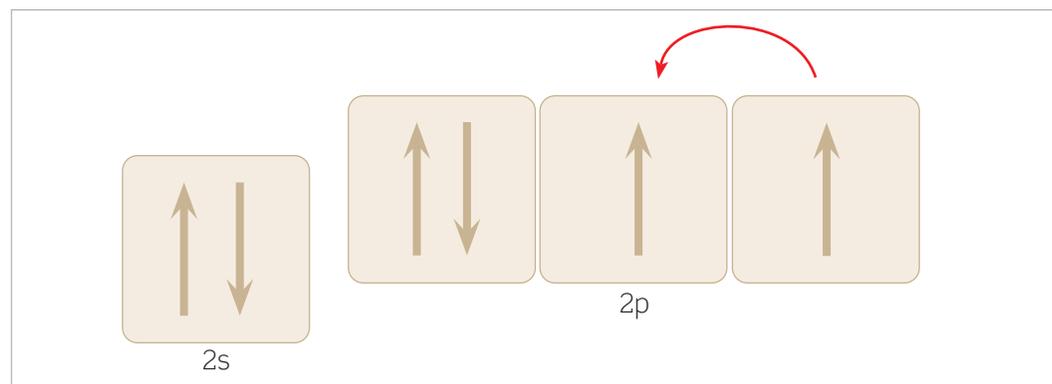


FIGURA 13 Guscio di valenza dell'ossigeno allo stato fondamentale

Fornendo energia all'atomo di ossigeno si ottiene un orbitale $2p_z$ libero (**FIGURA 14**).

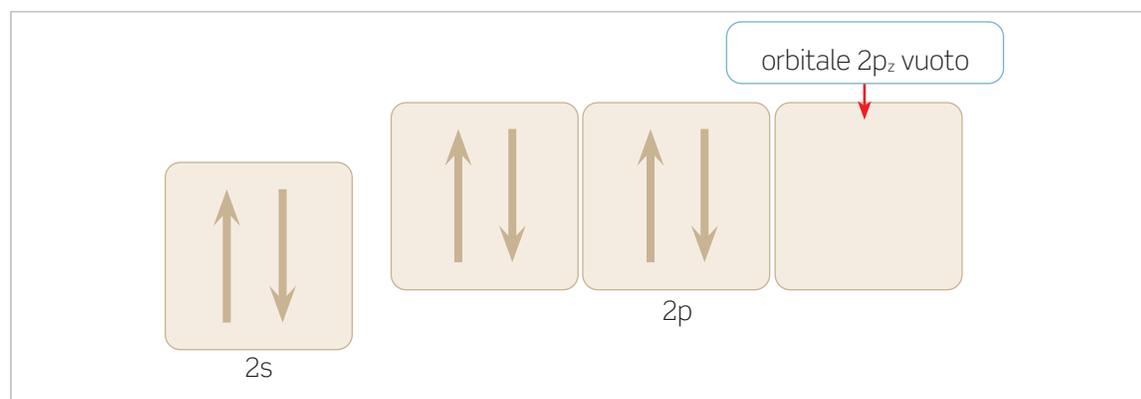


FIGURA 14 Guscio di vale dell'ossigeno allo stato eccitato

L'orbitale $2p_z$ libero può ospitare un doppietto elettronico di un atomo donatore (**FIGURA 15**). Gli atomi donatori sono quelli che hanno uno più doppietti nel guscio di valenza (N, P, S, Cl ecc.).

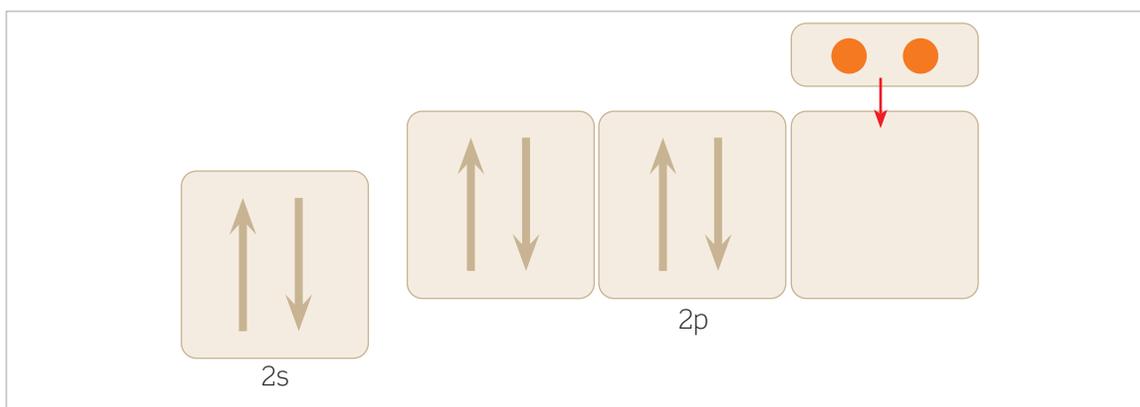
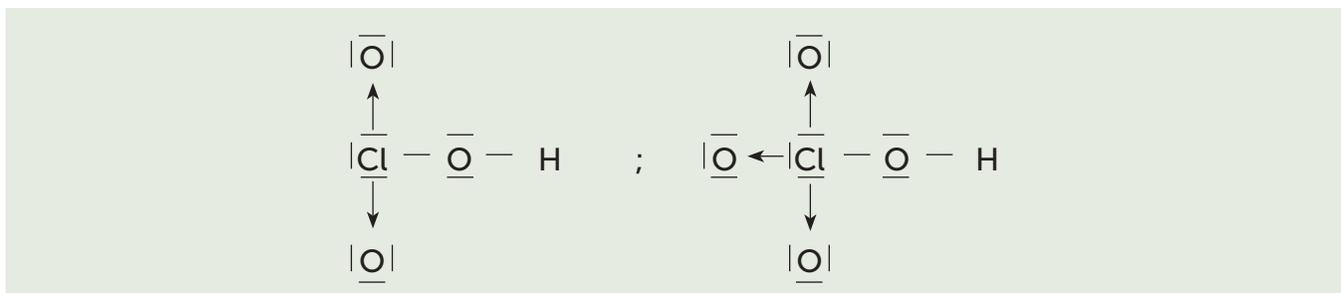


FIGURA 15 Guscio di valenza dell'ossigeno allo stato eccitato che ospita due elettroni

Vediamo di seguito le formule di struttura con legami dativi dell'acido clorico (a sinistra) e dell'acido perclorico (a destra):



Di seguito riportiamo altre formule di struttura con legami dativi, anidride solforica (a sinistra), acido fosforico (al centro) e acido nitrico (a destra):

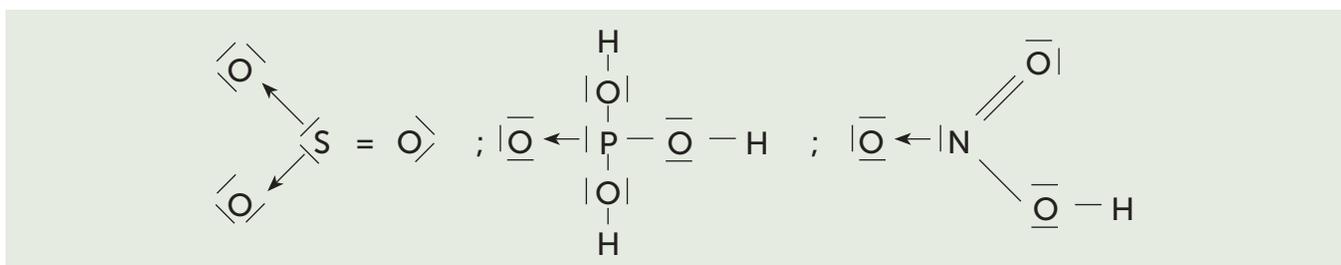


FIGURA 16 Il mare, liquido ricco di NaCl

4. Legame ionico

Se una molecola biatomica è composta da due atomi caratterizzati da una grandissima differenza di elettronegatività si ha la formazione di un legame ionico. Questo, al contrario del legame covalente, non è formato dalla messa in comune di uno, due o tre elettroni per atomo con il completamento dell'ottetto elettronico, ma dall'**attrazione elettrostatica** di due ioni portanti una o più cariche di segno opposto.

L'esempio classico del legame ionico è il cloruro di sodio (**NaCl**), il sale da cucina, nel quale il cloro, che è un alogeno ed ha un'elevata elettronegatività (3,0), strappa facilmente un elettrone al sodio che è un metallo alcalino ed ha una bassa elettronegatività (0,9).

Il cloro, acquistando un elettrone dal sodio, completa l'ottetto elettronico del livello M (numero quantico principale $n = 3$) e arriva ad ottenere la configurazione elettronica ($3s^2 3p^6$) dell'argon, suo gas nobile di riferimento.

TABELLA 1 Configurazioni elettroniche degli alogeni e dei corrispondenti gas nobili

Alogeno	Guscio esterno dell'alogeno	Gas nobile di riferimento	Guscio esterno del gas nobile
Fluoro (F)	$2s^2 2p^5$	Neon (Ne)	$2s^2 2p^6$
Cloro (Cl)	$3s^2 3p^5$	Argo (Ar)	$3s^2 3p^6$
Bromo (Br)	$4s^2 4p^5$	Kripto (Kr)	$4s^2 4p^6$
Iodio (I)	$5s^2 5p^5$	Xeno (Xe)	$5s^2 5p^6$

Il cloro, con un elettrone in più, si trova ad avere 18 elettroni portanti carica negativa e 17 protoni ($Z = 17$) portanti carica positiva; dalla somma complessiva delle cariche notiamo che esso ha una carica negativa in più ($18e^- - 17e^+$).

Un atomo non più neutro che porta una o più cariche negative viene detto **anione**:



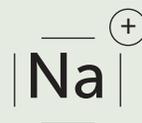
Il sodio invece, perdendo un elettrone, completa l'ottetto elettronico del livello L (numero quantico principale $n = 2$) e arriva ad ottenere la configurazione elettronica ($2s^2 2p^6$) del neon, suo gas nobile di riferimento.

TABELLA 2 Configurazioni elettroniche degli metalli alcalini e dei corrispondenti gas nobili

Metallo alcalino	Guscio esterno del metallo alcalino	Gas nobile di riferimento	Guscio esterno del gas nobile
Litio (Li)	$2s^1$	Elio (He)	$1s^2$
Sodio (Na)	$3s^1$	Neon (Ne)	$2s^2 2p^6$
Potassio (K)	$3s^1$	Argo (Ar)	$3s^2 3p^6$
Cesio (Cs)	$4s^1$	Kripto (Kr)	$4s^2 4p^6$

Il sodio, avendo un elettrone in meno, si trova ad avere 10 elettroni portanti carica negativa e 11 protoni ($Z = 11$) portanti carica positiva; dalla somma complessiva delle cariche notiamo che esso ha una carica positiva in più ($11e^+ - 10e^-$).

Un atomo non più neutro che porta una o più cariche positive viene detto **catione**:



Il cloro fa parte del settimo gruppo, detto anche gruppo degli **alogeni** (dal greco: generatori di sali), caratterizzati da elevata elettronegatività; mancandogli un elettrone per completare l'ottetto, hanno la tendenza chimica diventare **anioni monovalenti** (con una carica negativa).

Viceversa i metalli alcalini si trovano dalla parte opposta della tavola periodica (primo gruppo) e sono fortemente elettropositivi; sono caratterizzati da una bassa elettronegatività e, avendo un elettrone in più dei gas nobili che li precedono nella tavola periodica, hanno la tendenza chimica diventare **cationi monovalenti** (con una carica positiva).

Ricordiamo nuovamente che il legame ionico differisce completamente da quello covalente in quanto l'energia che tiene assieme la molecola ionica è di natura esclusivamente elettrostatica:



Determinare il confine preciso tra il legame covalente eteropolare e quello ionico di una semplice molecola biatomica non è facile, e lascia sempre spazio a diversità di vedute e controversie teoriche.

5. Orbitali ibridi

Il termine «**ibrido**» indica un'entità che si origina dalla mescolanza (o unione) di due realtà già preesistenti di specie diverse.

Un classico esempio di ibrido è il mulo, un mammifero che proviene dall'unione di due animali di specie diversa (un asino e una cavalla).

Anche gli orbitali non esistono solo come orbitali puri.

La teoria dell'**ibridizzazione degli orbitali puri** (di Linus Pauling e John Clarke Sleiter) combina matematicamente le funzioni d'onda ψ degli orbitali atomici operando successivamente un'equa distribuzione energetica degli stessi orbitali ibridi.

Gli orbitali ibridi quindi sono il risultato della combinazione degli orbitali atomici e hanno tutti la stessa energia.

Per semplicità tratteremo gli orbitali ibridi provenienti dagli orbitali puri di tipo **s** e **p**: gli orbitali ibridi **sp**, **sp²** e **sp³**.

Quando si formano, gli orbitali ibridi si collocano in un unico livello energetico intermedio rispetto ai livelli energetici degli orbitali puri di partenza.

Gli orbitali ibridi, avendo la stessa energia (isoenergetici), sono più stabili degli orbitali puri di partenza.

Gli orbitali ibridi rispettano, analogamente a quelli puri, il principio di esclusione di Pauli e gli elettroni di un doppietto presente nello stesso orbitale sono orientati con spin opposto.

Inoltre rispettano, sempre analogamente agli orbitali puri, la regola di massima molteplicità di Hund così che gli elettroni occupano tutti gli orbitali a loro disposizione attenuando al massimo i fenomeni repulsivi.

5.1. Ibridizzazione di tipo sp

Il berillio ha una configurazione del guscio esterno $2s^2$ (FIGURA 17).



FIGURA 17 Guscio di valenza del berillio allo stato fondamentale

Se si fornisce energia, come mostrato dalla FIGURA 17, uno dei due elettroni dell'orbitale 2s viene promosso nell'orbitale 2p (FIGURA 18).

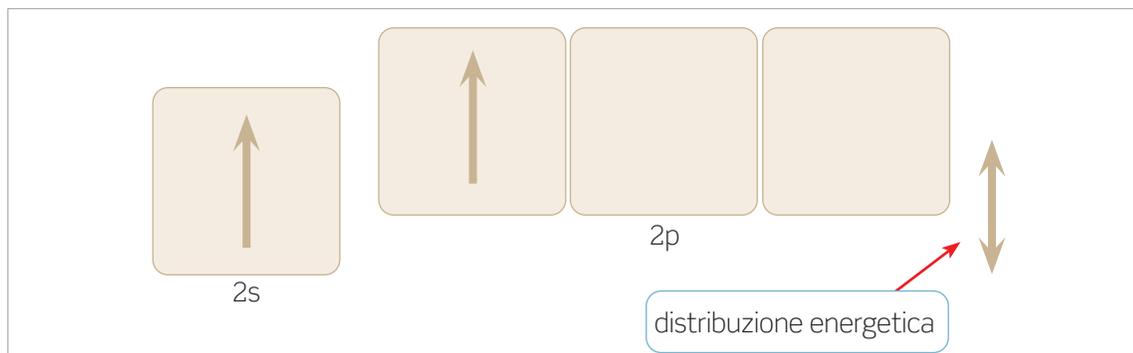


FIGURA 18 Guscio di valenza del berillio allo stato eccitato

Successivamente gli orbitali 2s e 2p si mescolano formando due orbitali ibridi sp (FIGURA 19).

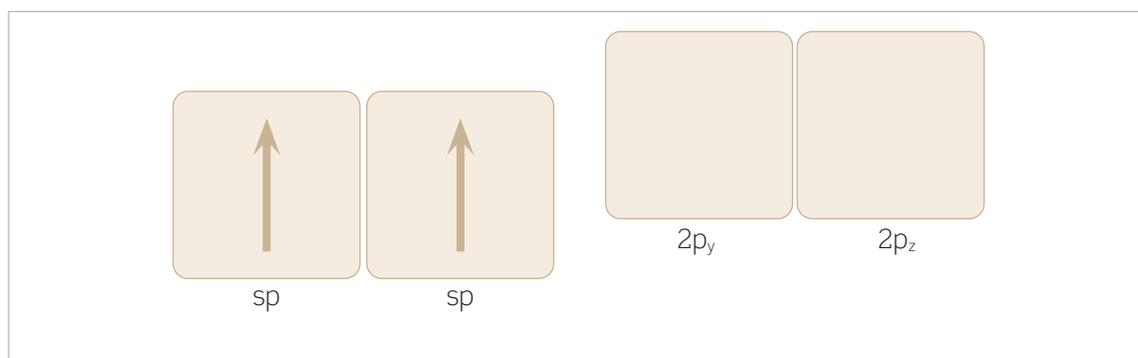


FIGURA 19 Orbitali ibridi sp del berillio

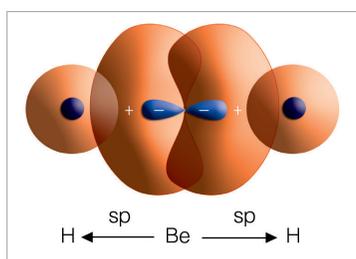


FIGURA 20 Schema geometrico degli orbitali ibridi sp del berillio

Gli orbitali ibridi sp sono energeticamente più stabili degli orbitali atomici 2s e 2p, perché si posizionano in un livello energetico intermedio tra il livello degli orbitali 2p e il livello dell'orbitale 2s prima dell'ibridizzazione.

Un esempio di ibridizzazione sp è l'idruro di berillio (BeH_2), che è una molecola **lineare** (FIGURA 20) perché l'ibridizzazione sp comporta una geometria molecolare con un angolo di legame di 180° .

5.2. Ibridizzazione di tipo sp^2

Il boro ha una configurazione del guscio esterno $2s^2 2p^1$ (FIGURA 21).

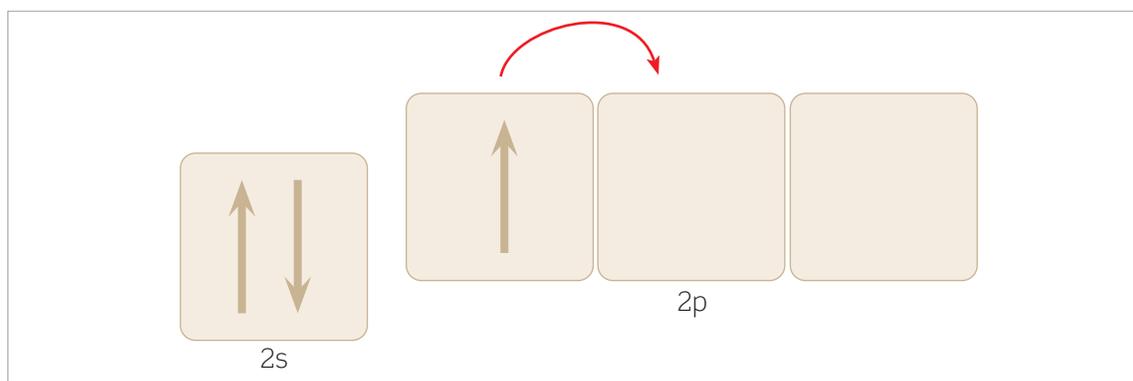


FIGURA 21 Guscio di valenza del boro allo stato fondamentale

Se si fornisce energia, come mostrato dalla FIGURA 21, uno dei due elettroni dell'orbitale 2s viene promosso nell'orbitale 2p (FIGURA 22).

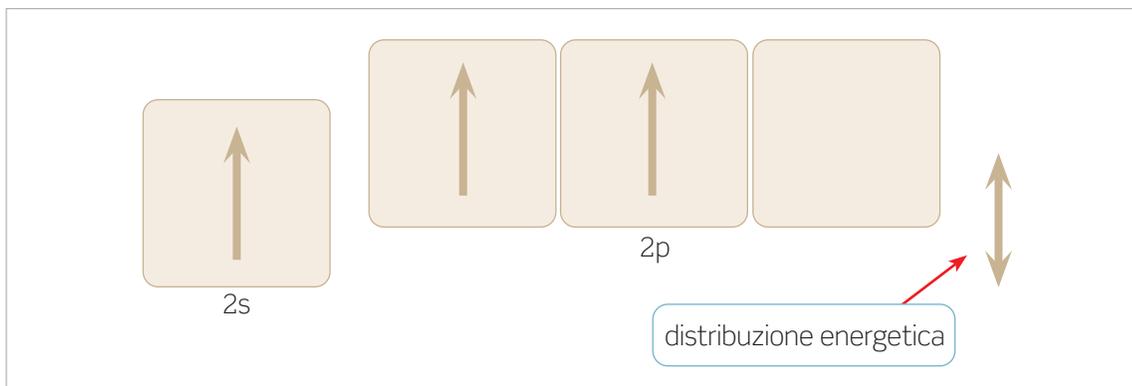


FIGURA 22 Guscio di valenza del boro allo stato eccitato

Successivamente gli orbitali 2s e 2p si mescolano formando tre orbitali ibridi sp^2 (FIGURA 23).

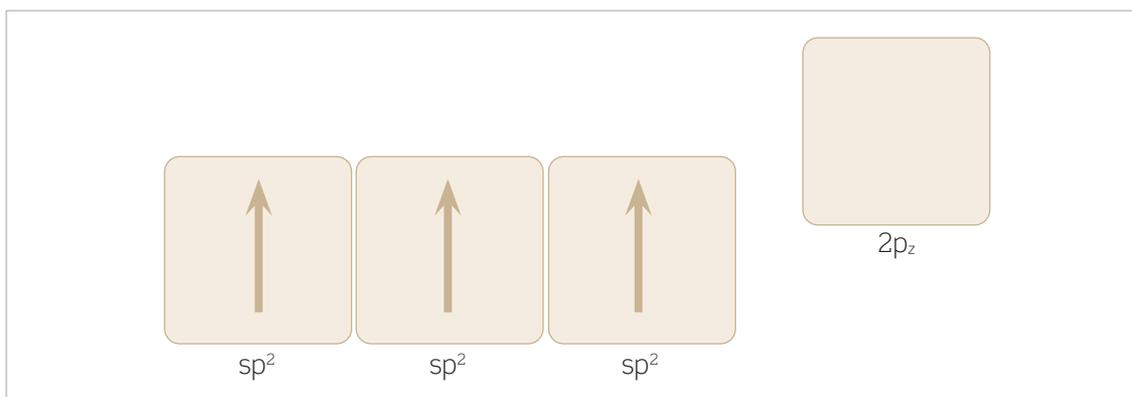


FIGURA 23 Orbitali ibridi sp^2 del boro

Gli orbitali ibridi sp^2 sono energeticamente più stabili degli orbitali atomici 2s e 2p, infatti si sistemano (vedi FIGURA 23) in una posizione intermedia tra gli orbitali 2p e la posizione che l'orbitale 2s possedeva prima dell'ibridizzazione. Un esempio di ibridizzazione sp^2 è rappresentata dall'**idruro di boro** (BH_3), che è una molecola **trigonale** perché l'ibridizzazione sp^2 comporta una geometria molecolare con un angolo di legame di 120° (FIGURA 24).

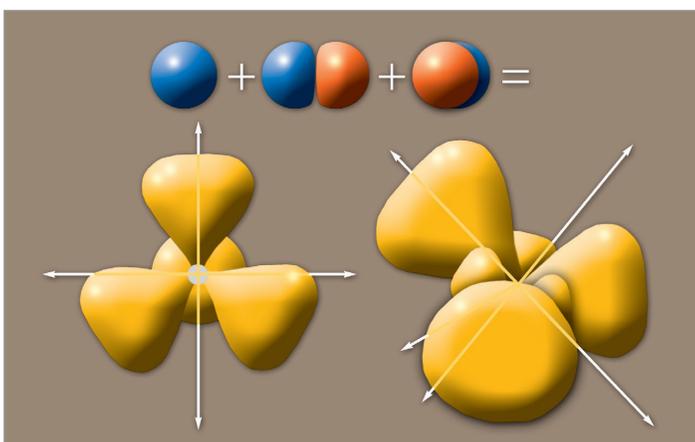


FIGURA 24 Schema geometrico degli orbitali ibridi sp^2 del boro

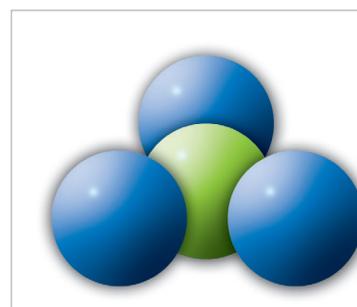


FIGURA 25 Struttura del BH_3

5.3. Ibridizzazione di tipo sp^3

Il carbonio ha una configurazione del guscio esterno $2s^2 2p^2$ (FIGURA 26).

Se si fornisce energia, come mostrato dalla FIGURA 26, uno dei due elettroni dell'orbitale 2s viene promosso nell'orbitale 2p (FIGURA 27).

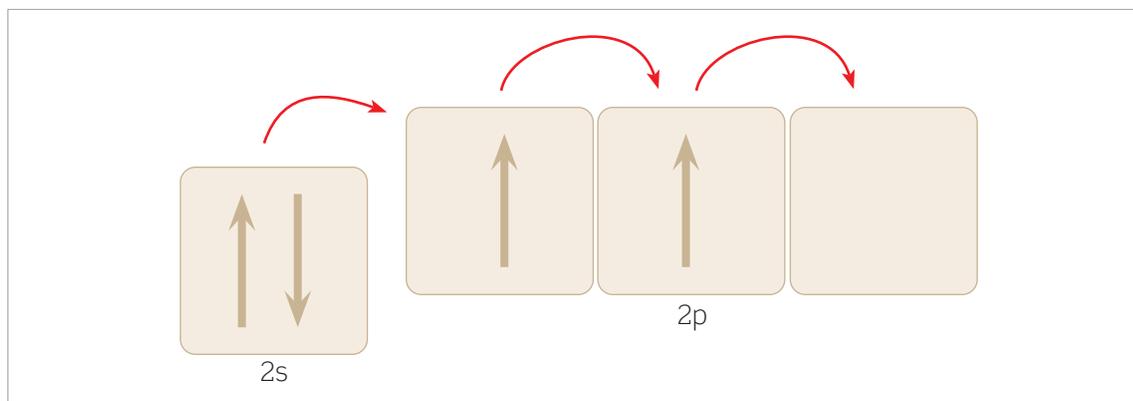


FIGURA 26 Guscio di valenza del carbonio allo stato fondamentale

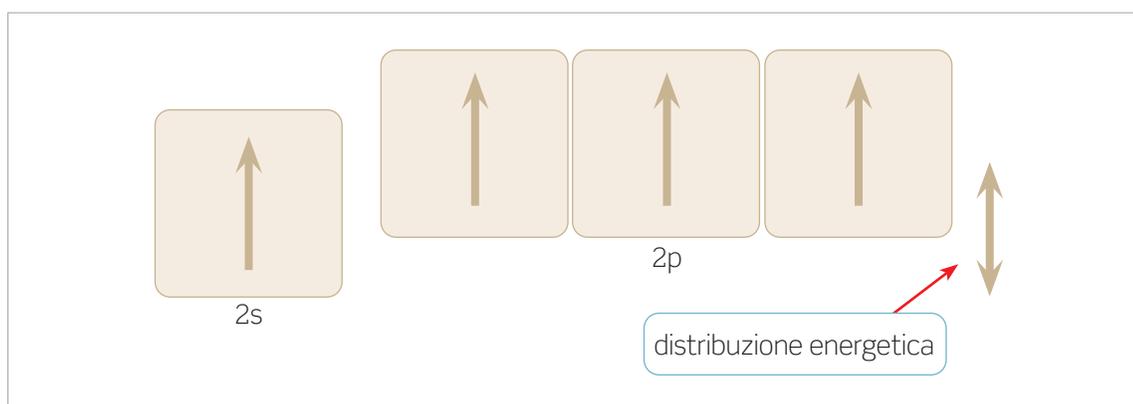


FIGURA 27 Guscio di valenza del carbonio allo stato eccitato

Successivamente gli orbitali 2s e 2p si mescolano formando quattro orbitali ibridi sp^3 (FIGURA 28).

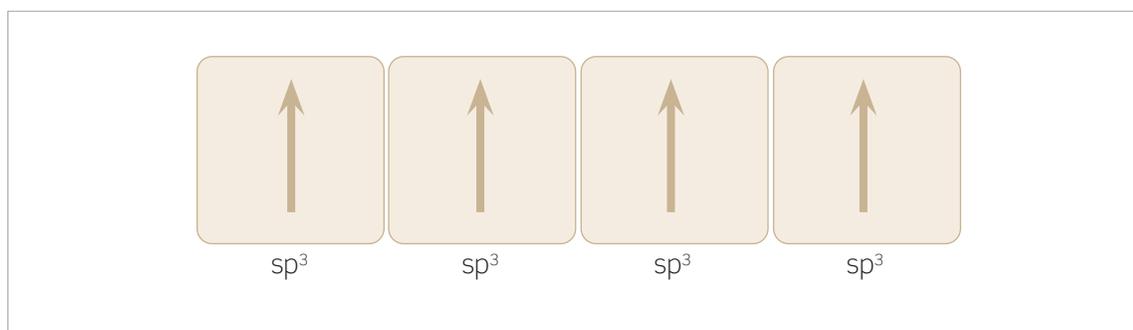


FIGURA 28 Orbitali ibridi sp^3 del carbonio

Gli orbitali ibridi sp^3 sono energeticamente più stabili degli orbitali atomici 2s e 2p, e si sistemano (FIGURA 28) in una posizione intermedia tra gli orbitali 2p e l'orbitale 2s di partenza.

Il metano CH_4 (FIGURA 29 E 30) è una molecola **tetraedrica regolare** poiché l'ibridizzazione sp^3 comporta una geometria molecolare con un angolo di legame di $109^\circ 28'$.

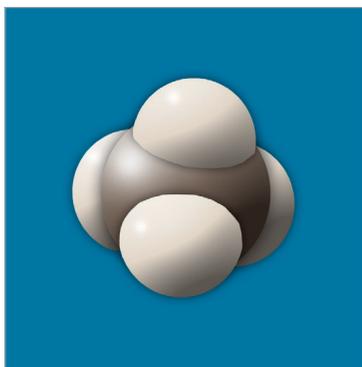


FIGURA 29 Struttura del CH_4

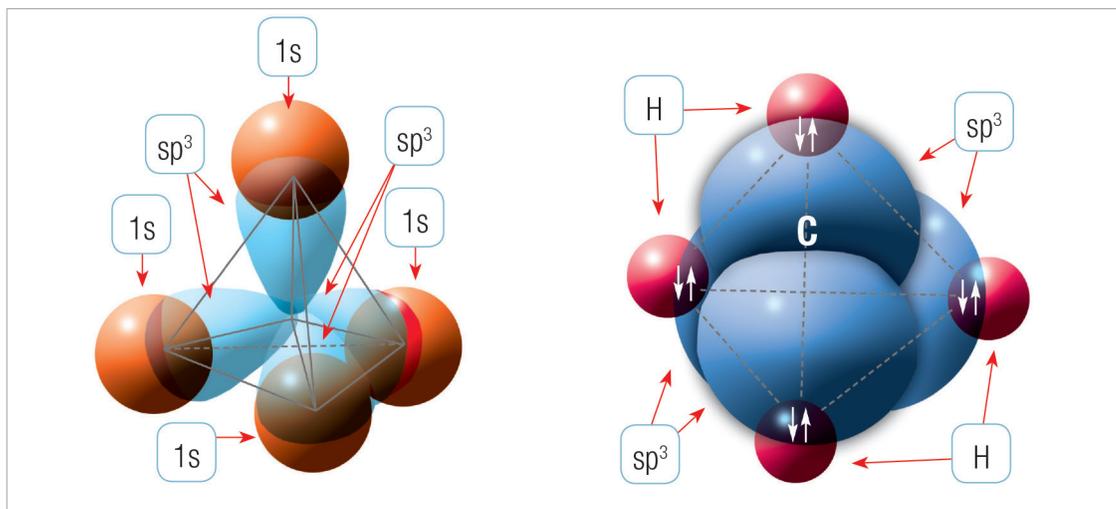


FIGURA 30 Schemi geometrici degli orbitali ibridi sp^3 del carbonio

6. V.S.E.P.R.

V.S.E.P.R. è l'acronimo inglese di **Valence Shell Electron Pair Repulsion**, ovvero la teoria della **repulsione del doppietto elettronico di valenza**.

Il fenomeno si manifesta quando negli orbitali ibridi dell'atomo centrale è presente, al posto di un elettrone spaiato, una coppia (doppietto) di elettroni.

La coppia di elettroni presente nell'orbitale ibrido dell'atomo centrale produce una asimmetria delle cariche negative, poiché disturba le altre coppie di elettroni che producono invece i legami.

Essendo gli elettroni tutti negativi producono, quando interagiscono (tranne nella formazione di legami) reazioni di repulsione. Queste forze repulsive deformano l'angolo di legame.

La deformazione è proporzionale al numero di doppietti elettronici presenti nell'atomo centrale.

Esempi di ciò sono l'ammoniaca e l'acqua.

6.1. Ammoniaca

L'ammoniaca (NH_3) ha un atomo di azoto come atomo centrale ibridizzato sp^3 (FIGURA 31).

Come si può notare, uno dei quattro orbitali sp^3 dell'azoto è occupato da un doppietto elettronico completo, mentre gli altri tre sono parzialmente occupati ciascuno da un elettrone.

Questi tre elettroni spaiati si accoppieranno con gli elettroni spaiati provenienti dai tre atomi di idrogeno presenti nella molecola di ammoniaca (NH_3).

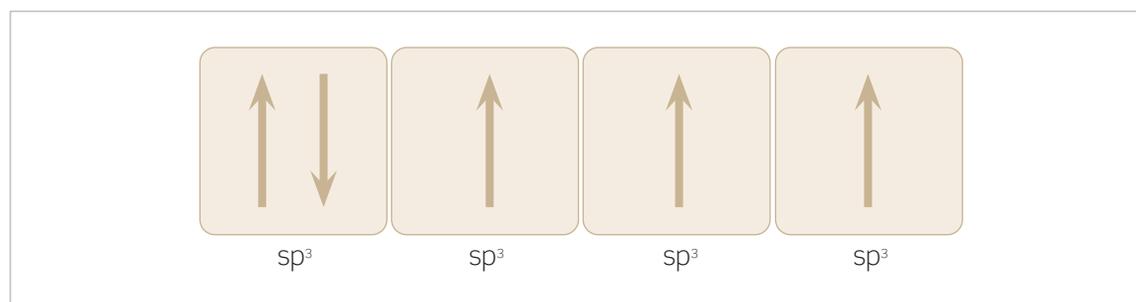


FIGURA 31 Orbitali ibridi sp^3 dell'azoto nell'ammoniaca

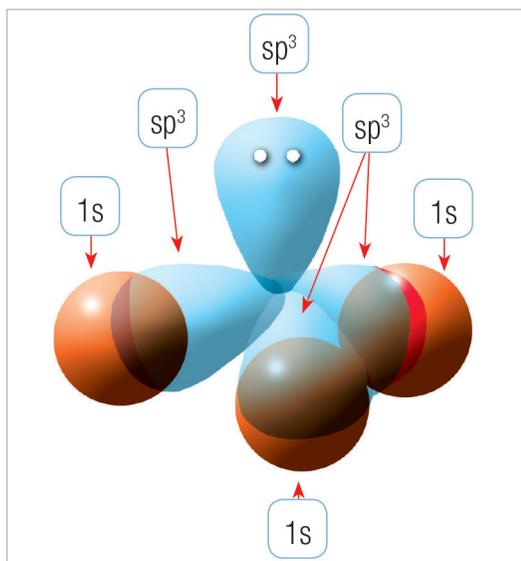


FIGURA 32 Struttura del NH_3

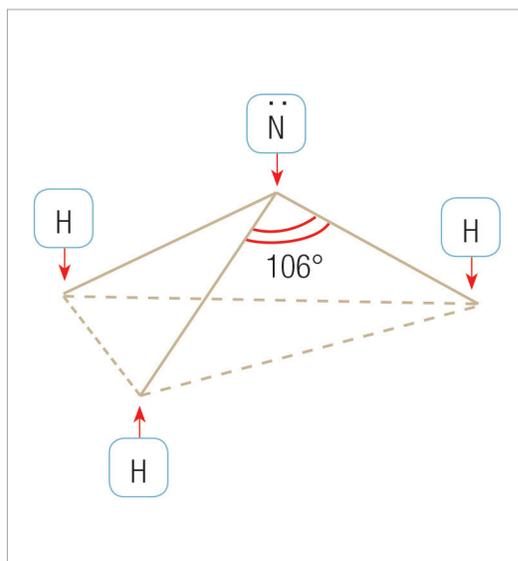


FIGURA 33 Angoli nella struttura del NH_3

Il doppietto, presente in uno dei vertici del tetraedro, interferirà con i legami N-H deformando la molecola.

L'ammoniaca ha la struttura rappresentata dalle FIGURE 32 E 33 ed è un tetraedro irregolare con un angolo di 106° , diverso dai $109^\circ 28'$ del metano.

6.2. Acqua

L'acqua ha una situazione molto simile all'ammoniaca: l'atomo centrale di ossigeno è anch'esso ibridizzato sp^3 (FIGURA 34).

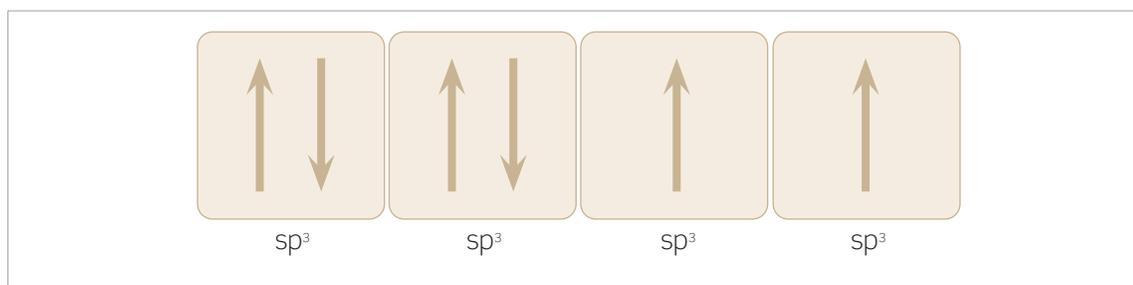


FIGURA 34 Orbitali ibridi sp^3 dell'ossigeno nell'acqua

In questo caso però gli orbitali sp^3 pieni sono due, si hanno così le strutture raffigurate nelle FIGURE 35 E 36, nelle quali si può notare come la deformazione del tetraedro sia ancora più marcata (infatti l'angolo di legame risulta essere di 104°).

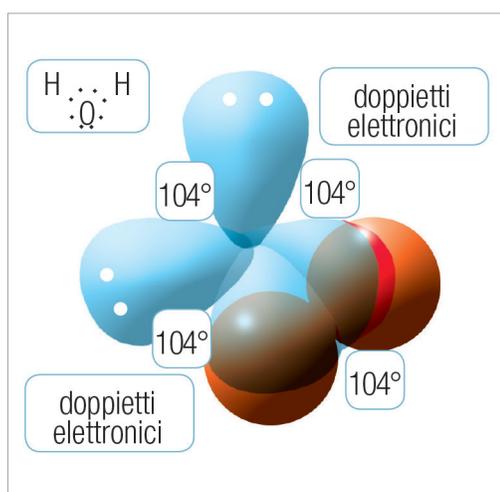


FIGURA 35 Struttura tetraedrica della H_2O

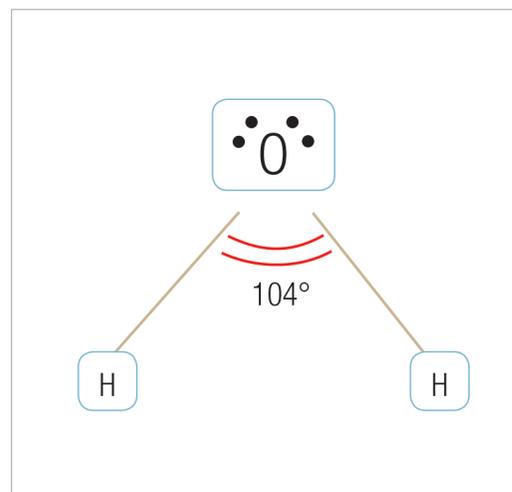


FIGURA 36 Angoli nella struttura della H_2O

7. Il legame idrogeno

Il legame idrogeno è un legame che l'idrogeno realizza in particolari condizioni.

Non è un classico legame tra due atomi, bensì un **legame tra molecole contenenti appunto idrogeno**.

L'idrogeno è un elemento particolare perché ha solo un protone e un elettrone.

È l'elemento più diffuso nell'universo, possiede un'elettronegatività pari a 2,1 e con l'ossigeno forma la molecola più importante per la vita: l'**acqua** (H_2O).

L'ossigeno, dopo il fluoro (elettronegatività 4,0), è l'elemento più elettronegativo. La sua elettronegatività è pari a 3,5 e, come abbiamo detto, reagisce con l'idrogeno per formare l'acqua (H_2O).

La notevole differenza di elettronegatività fa sì che l'ossigeno attiri su di sé parte della carica negativa dei due idrogeni, caricandosi parzialmente di carica negativa. I due idrogeni di conseguenza si caricano in

maniera parziale positivamente, e l'effetto risultante è la formazione di un dipolo (**FIGURA 41**).

Tutte le molecole dell'acqua sono soggette a questo tipo di interazione, così la parte positiva di una molecola (gli idrogeni) interagisce con la parte negativa (l'ossigeno) di un'altra molecola, instaurando un'interazione detta appunto **legame idrogeno**.

Il legame idrogeno è in realtà una debole interazione: l'energia di questo legame per esempio nell'acqua è di circa 20 Kjoule/mole.

Anche se debole, il legame idrogeno è responsabile della elevata temperatura di fusione e di ebollizione dell'acqua, che pur avendo un basso peso molecolare (circa 18 U.M.A.) a temperatura ambiente è liquida, mentre il metano (P.M. \approx 16 U.M.A.) è un gas.

Per rendere meglio l'idea di questo fenomeno possiamo ricorrere a un esempio: è come se tutte le molecole dell'acqua si tenessero per mano, rendendo così più difficoltoso il loro allontanamento.

L'acido solfidrico H_2S , che è l'omologo solforato dell'acqua (H_2O), ha un peso molecolare pari a circa 32 U.M.A., ma a temperatura ambiente è un gas.

Ciò è dovuto al fatto che lo zolfo ha una elettronegatività pari a 2,5, minore dell'ossigeno.

Pertanto lo zolfo non riesce ad attirare su di sé la carica negativa sufficiente a realizzare un legame idrogeno forte come nel caso già visto dell'acqua.

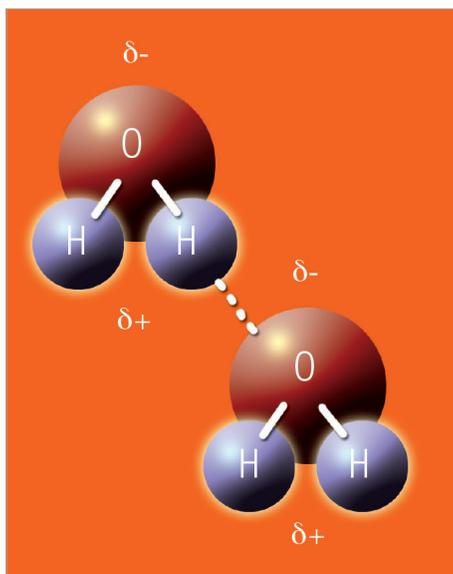


FIGURA 41 Legame idrogeno tra due molecole di acqua

8. L.C.A.O.

La sigla **L.C.A.O.** è l'acronimo inglese di **Linear Combination of Atomic Orbitals** (in italiano **combinazione lineare degli orbitali atomici**).

Questa teoria si basa sulla combinazione lineare, cioè additiva e sottrattiva, delle funzioni d'onda ψ di tutti gli orbitali atomici degli atomi che formano la molecola.

Il risultato è la fusione degli orbitali atomici e la successiva formazione degli **orbitali molecolari** che possono essere di legame o di antilegame.

Gli orbitali molecolari di legame hanno un'energia minore degli orbitali atomici di partenza, quindi sono molto più stabili.

Gli orbitali molecolari di antilegame hanno un'energia maggiore degli orbitali atomici di partenza, quindi sono molto meno stabili.

Gli elettroni dei singoli atomi che compongono la molecola vengono disposti negli orbitali molecolari seguendo le stesse regole della configurazione elettronica atomica (auf bau), come il principio di esclusione e la regola di massima molteplicità. Risulta chiaro che la L.C.A.O. è una sorta di «**configurazione elettronica molecolare**».

Le conclusioni sono del tutto analoghe a quelle delle teorie classiche che abbiamo già trattato, in più la L.C.A.O. fornisce nuove spiegazioni e basi teoriche di fenomeni osservati sperimentalmente che non si riuscivano a spiegare con le teorie classiche.

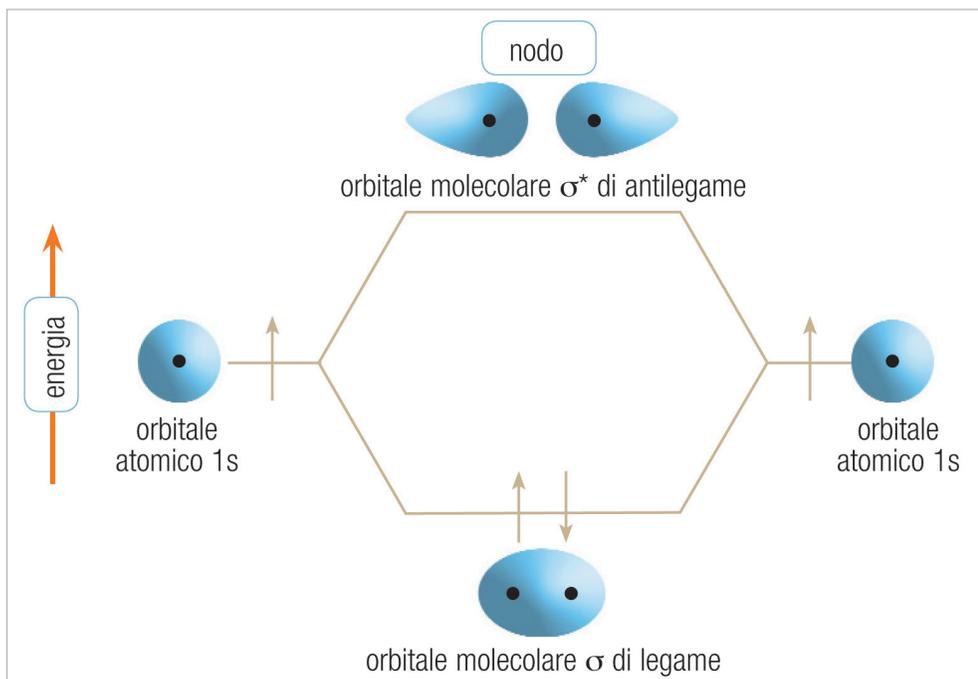


FIGURA 46 Orbitale molecolare della molecola di idrogeno (H_2)

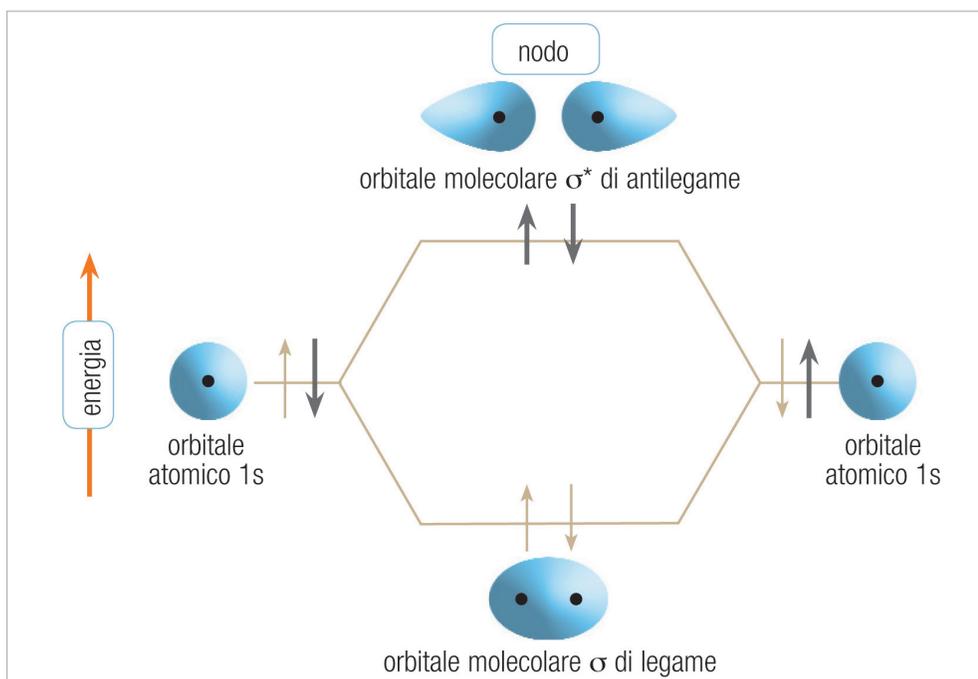


FIGURA 47 Orbitale molecolare ipotetico della molecola di elio

Gli orbitali molecolari vengono rappresentati con uno schema come quello riportato in FIGURA 46, nel quale a sinistra e a destra vengono disposti gli orbitali atomici con i relativi elettroni. Nell'esempio in questione i due atomi di idrogeno che formano la molecola hanno un elettrone ciascuno negli orbitali $1s$.

Una volta posizionati gli elettroni negli orbitali atomici si completa lo schema riempiendo l'orbitale molecolare σ_{1s} di legame; si può facilmente notare che gli orbitali molecolari σ_{1s} di legame hanno un'energia minore degli orbitali atomici $1s$ poiché nello schema sono posizionati più in basso.

Viceversa gli orbitali σ^*_{1s} di antilegame sono posizionati più in alto, quindi hanno un'energia più elevata e sono meno stabili degli orbitali atomici $1s$ di partenza. Risulta chiaro che i due atomi di idrogeno, reagendo, hanno una reciproca convenienza (energetica) a formare un legame con gli orbitali di legame, mentre gli orbitali molecolari di antilegame non formano legami poiché sono energeticamente svantaggiosi.

Una volta completata la configurazione molecolare si calcola l'ordine di legame con la seguente relazione:

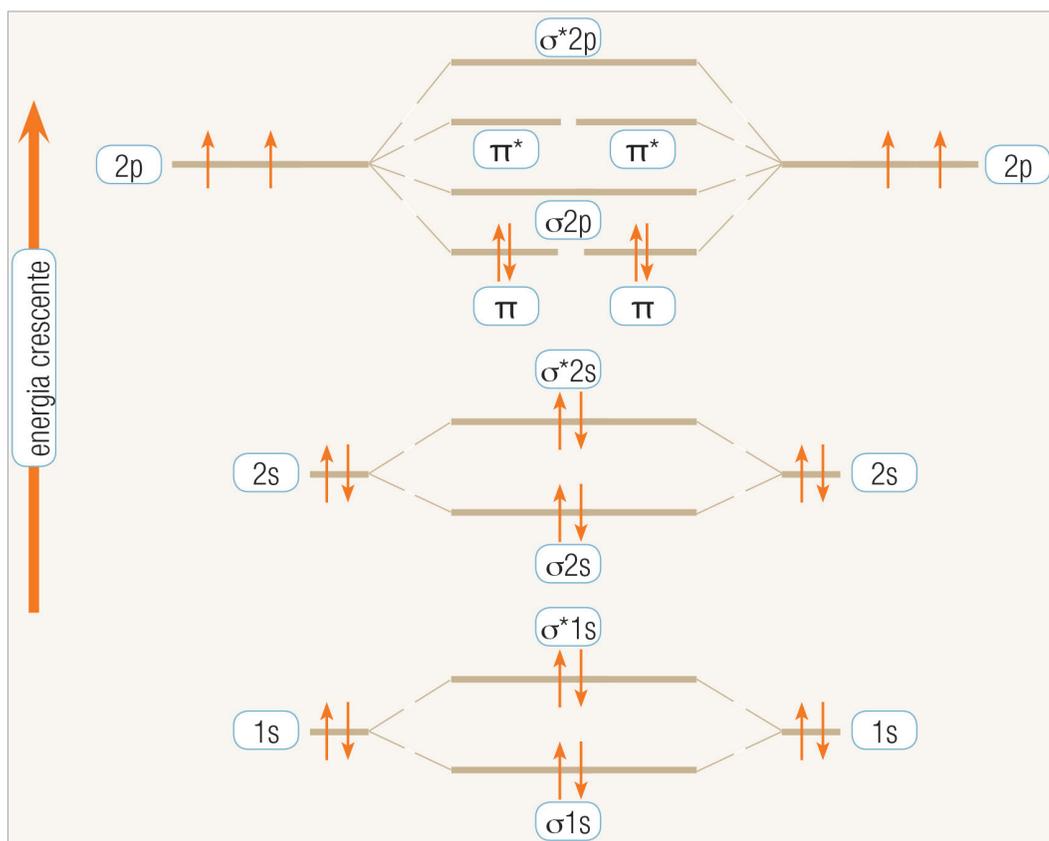
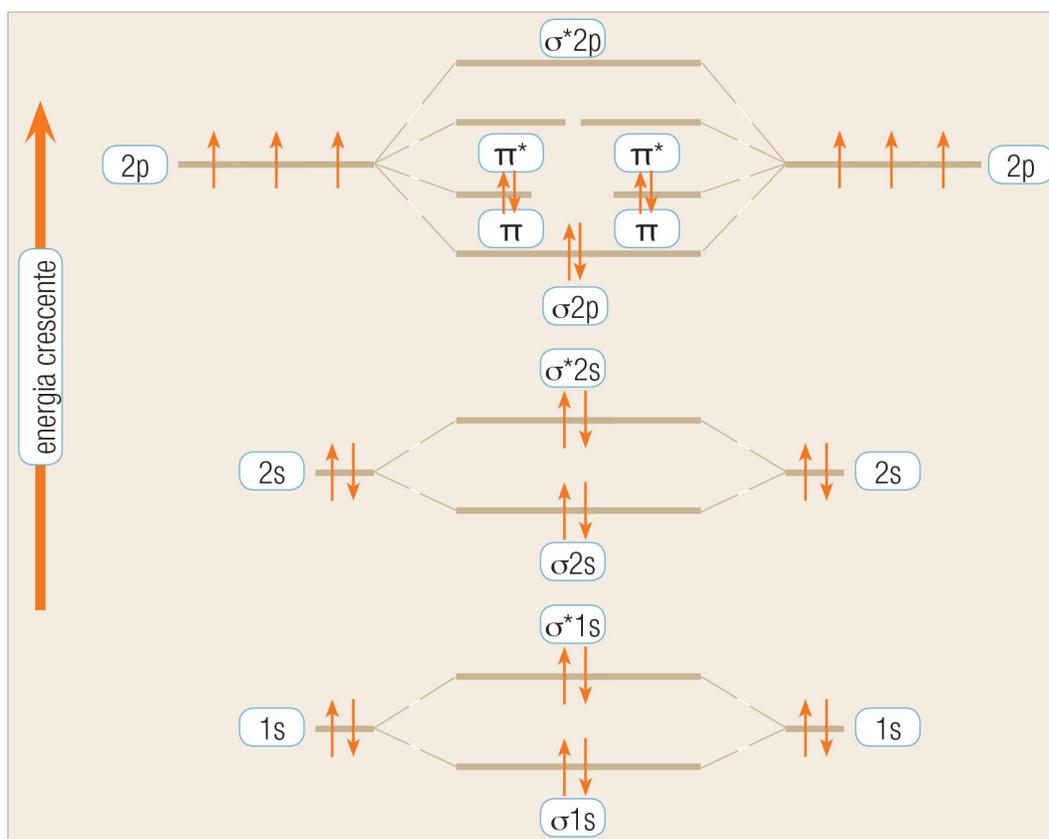
$$O.L. = \frac{n_{el} - n_{eal}}{2}$$

dove n_{el} è il numero di elettroni che si trovano negli orbitali di legame e n_{eal} è il numero di elettroni che si trovano negli orbitali di antilegame.

L'ordine di legame è molto importante poiché da esso si evince il numero di legami esistenti nella molecola. Per l'esempio della molecola di idrogeno l'ordine di legame è uguale a 1 $[(2 - 0) / 2]$, e ciò è in perfetto accordo con la teoria del legame di valenza che, come sappiamo, afferma che tale molecola è caratterizzata da un solo legame σ .

Facciamo un altro esempio: immaginiamo di voler realizzare lo schema dell'orbitale molecolare della ipotetica molecola di elio (He_2).

L'ordine di legame della ipotetica molecola He_2 è uguale a 0 $[(2 - 2) / 2]$, il che significa che la molecola di elio non esiste, come del resto già sappiamo.

FIGURA 48 Orbitali molecolari della molecola di carbonio (C_2)FIGURA 49 Orbitali molecolari della molecola di azoto (N_2)

Un altro esempio interessante è dato dalla molecola di carbonio C_2 (FIGURA 48), molecola che è stata osservata nelle fiamme di gas composti da carbonio, o quando questi stessi gas vengono sottoposti a potenti scariche elettriche.

In questa molecola gli orbitali molecolari π di legame hanno energia minore degli orbitali molecolari σ_{2p} di legame.

L'ordine di legame di questa molecola è 2 [(4 - 0) / 2] e ciò significa che i due atomi di carbonio di questa molecola sono legati attraverso un doppio legame (C=C).

Ma questo doppio legame è di un tipo particolare: si tratta infatti di due legami di tipo π , e non un σ e un π come abbiamo visto nelle molecole biatomiche formate dallo stesso atomo, dette anche **omonucleari** (si veda il paragrafo 2).

Un altro esempio è fornito dalla molecola di azoto N_2 (FIGURA 49), molecola che è presente in natura allo stato gassoso e che compone l'aria atmosferica al 79%.

In questo tipo di molecola gli orbitali molecolari π di legame hanno energia maggiore degli orbitali molecolari σ_{2p} di legame.

L'ordine di legame di questa molecola è 3 [(6 - 0) / 2] e ciò significa che i due atomi di azoto sono legati attraverso un triplo legame ($N=N$), di cui due legami sono di tipo π e uno di tipo σ analogamente a quanto già visto con la teoria del legame di valenza.

Infine esaminiamo la molecola di ossigeno O_2 (FIGURA 50), molecola che è presente in natura allo stato gassoso e che compone l'aria atmosferica al 20%.

In questo tipo di molecole gli orbitali molecolari π_{2p} di legame hanno energia maggiore degli orbitali molecolari σ_{2p} di legame.

L'ordine di legame di questa molecola è 2 [(6 - 2) / 2] e ciò significa che i due atomi di ossigeno sono legati attraverso un doppio legame (O=O), uno di tipo π e uno di tipo σ , analogamente a quanto già visto con la teoria del legame di valenza.

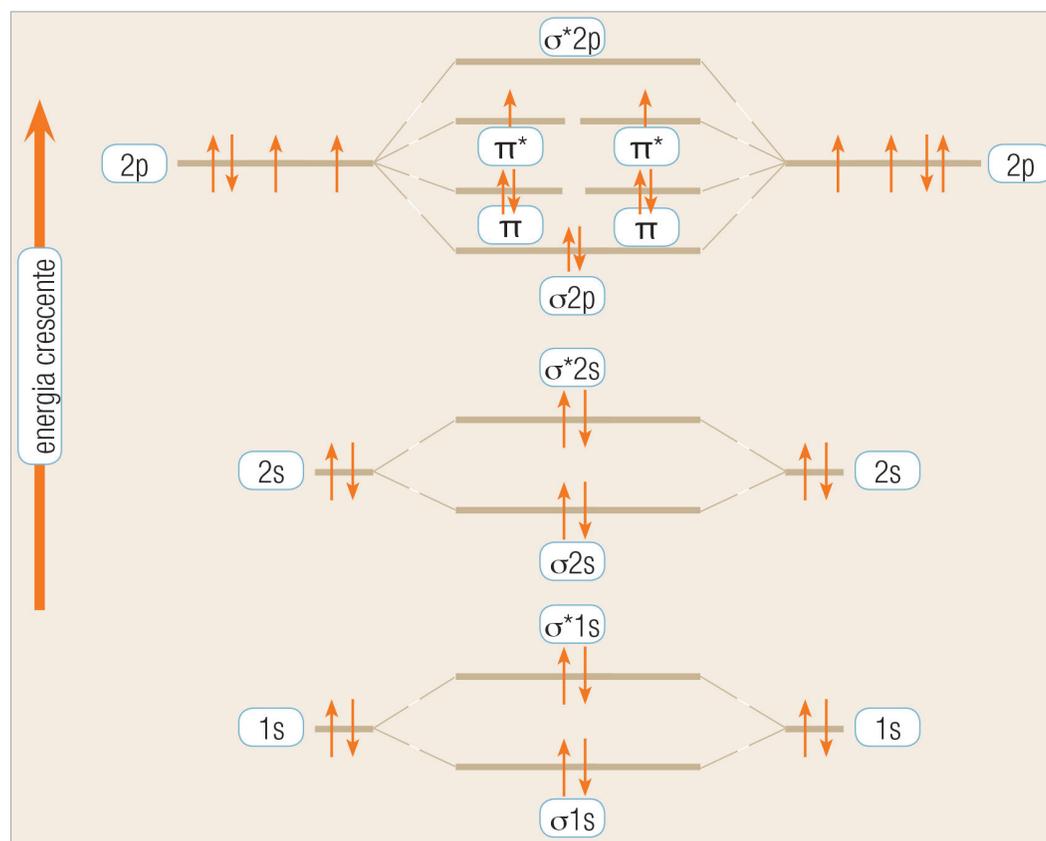


FIGURA 50 Orbitali molecolari della molecola di ossigeno (O_2)

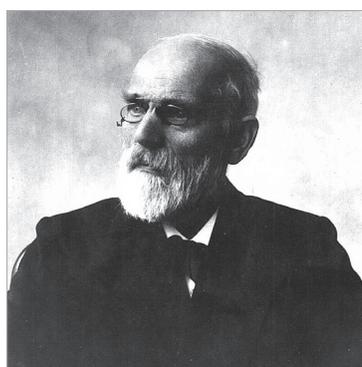


FIGURA 51 Johannes Diderik Van der Waals (1837 - 1923)

9. Le forze di Van der Waals

Le specie chimiche cariche come anioni, cationi e molecole covalenti con un dipolo permanente interagiscono quando vengono a contatto con altre sostanze.

Queste interazioni vengono dette forze (anche legami) di Van der Waals.

Dal legame idrogeno sappiamo che l'acqua è una sostanza polare per via della elevata differenza di elettronegatività tra idrogeno (2,1) e ossigeno (3,5).

Se però in acqua viene sciolto un sale, per esempio il cloruro di sodio (NaCl), questo produce gli ioni secondo la reazione:



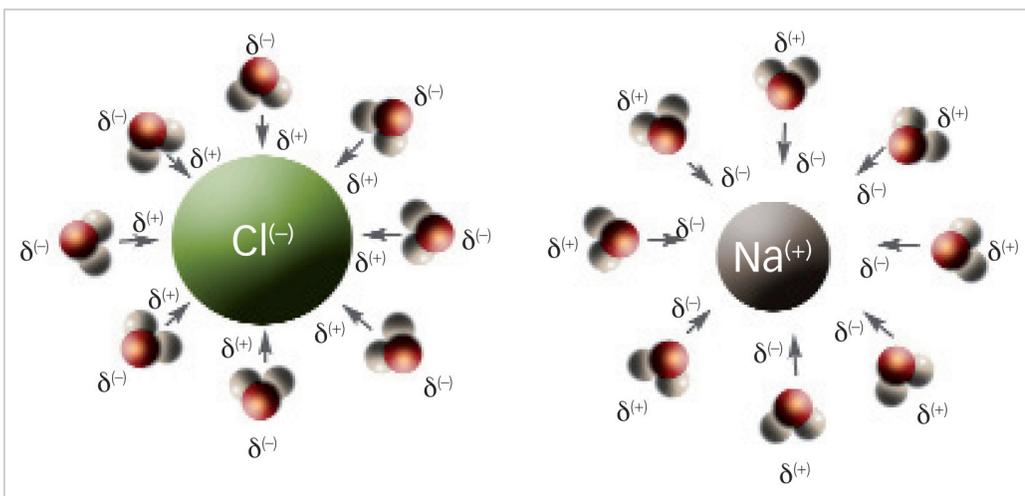


FIGURA 52 Coordinamento di molecole d'acqua con anioni (Cl^-) e cationi (Na^+)



FIGURA 53 Integratori salini ed energetici per il fitness

Questi ioni portanti una carica vengono circondati da molecole d'acqua producendo il fenomeno chiamato **idratazione**.

Dalla FIGURA 52 possiamo notare che l'anione cloruro (Cl^-) attrae le molecole d'acqua dalla parte del dipolo positivo, mentre il catione sodio (Na^+) le attrae dalla parte del dipolo negativo.

Complessivamente il cloruro di sodio coordina 16 molecole d'acqua (8 l'anione e 8 il catione). Le soluzioni saline vengono impiegate con efficacia come idratanti negli integratori alimentari.

Le forze di Van der Waals, dette anche forze ione-dipolo, sono in realtà deboli interazioni a corto raggio.

Deboli perché sono di debole energia (molto minori di un legame) e a corto raggio perché si realizzano quando gli ioni e le molecole polari che interagiscono si trovano a brevissime distanze.

10. Il legame metallico

I metalli sono tra gli atomi più abbondanti nella crosta terrestre. Manifestano caratteristiche particolari come la **conducibilità elettrica**, la **conducibilità termica**, la **lucentezza** e proprietà meccaniche come la **duttilità** e la **malleabilità** che li distinguono dagli altri tipi di atomi.

I metalli si devono considerare come dei cristalli particolari, perché gli atomi metallici hanno una precisa disposizione spaziale, ma tale disposizione non è così rigida come avviene nei cristalli più comuni.

Per spiegare tutto ciò i cristalli metallici possono essere immaginati come delle sfere di ioni positivi immersi in un «mare di elettroni».

Il cosiddetto «mare di elettroni» sta a rappresentare il fatto che gli elettroni di valenza (quelli più esterni) sono disponibili non solo ad un singolo atomo ma a tutti gli atomi presenti nel cristallo metallico.

Generalmente esistono in tutti gli atomi due tipi di livelli energetici: i livelli energetici di valenza, che già conosciamo, e i livelli energetici detti **di conducibilità** nei quali gli elettroni possono scorrere e quindi

condurre elettricità. Questi livelli vengono chiamati **bande di conducibilità**.

I metalli hanno le bande di conducibilità sovrapposte a quelle di valenza (FIGURA 54) per cui il metallo è naturalmente predisposto a condurre elettricità in quanto gli elettroni possono scorrere con estrema facilità.



FIGURA 54 Bande di valenza (in rosso) e bande di conducibilità (in nero) nei metalli

Oltre agli elementi conduttori esistono anche i **semiconduttori**, che sono caratterizzati da bande di conducibilità e di valenza separate da un piccolo dislivello energetico (ΔE) che gli elettroni di valenza possono facilmente superare (FIGURA 55).

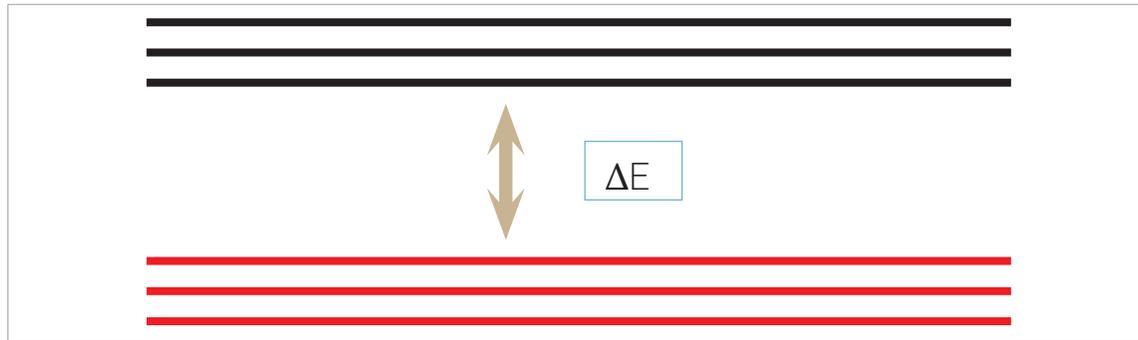


FIGURA 55 Bande di valenza (in rosso) e bande di conducibilità (in nero) nei semiconduttori

Infine gli **isolanti** hanno un dislivello energetico (ΔE) talmente elevato (FIGURA 56) che gli elettroni di valenza non riescono a superarlo, quindi non conducono elettricità.

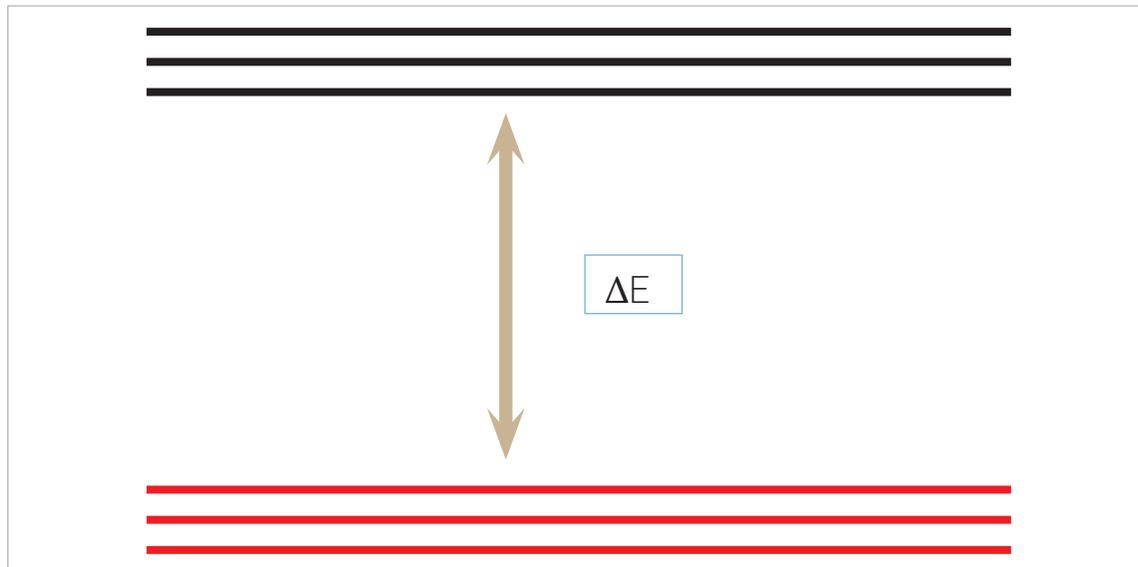


FIGURA 56 Bande di valenza (in rosso) e bande di conducibilità (in nero) negli isolanti