

IL LEGAME CHIMICO

6.A PRE-REQUISITI

Prima di iniziare a lavorare su questa Unità, dovresti essere in grado di:

- comprendere il concetto di molecola;
- avere una certa familiarità con i diversi tipi di composti chimici già visti;
- rappresentare un composto attraverso la sua formula di struttura;
- scrivere il nome e la configurazione elettronica dei primi venti elementi della tavola periodica;
- mettere in relazione la posizione occupata nella tavola periodica con la configurazione elettronica del livello più esterno.

6.B PRE-TEST

Perché il calcio forma un catione (cioè uno ione a carica positiva) Ca^{2+} mentre il bromo forma un anione (ione a carica negativa) Br^- ?

Come si può spiegare in termini di configurazione elettronica la formazione del composto CaBr_2 ?

Che tipo di legame si forma?

6.C OBIETTIVI

Al termine di questa Unità dovrai essere in grado di:

- applicare la “regola dell’ottetto” per descrivere la configurazione degli atomi nei composti e per prevedere quali legami si formano in certe condizioni;
- descrivere alcuni casi semplici di legame ionico in termini di cessione e acquisto di elettroni;
- descrivere alcuni casi semplici di legame covalente, in termini di condivisione di coppie di elettroni;
- comprendere il significato del legame covalente dativo;
- acquistare familiarità con le formule di Lewis ed utilizzarle nella costruzione di semplici formule di struttura dei composti;
- partendo dall’elettronegatività, comprendere la natura delle interazioni di natura dipolare;

IL LEGAME CHIMICO

- a partire dai valori di elettronegatività, prevedere la natura del legame tra due determinati elementi e spiegare il parziale carattere ionico dei legami covalenti in alcuni composti;
- descrivere il legame idrogeno, distinguere le situazioni in cui si forma, prevedere gli effetti sulle proprietà delle sostanze;
- descrivere con un modello semplice il legame metallico e spiegare in base a questo alcune proprietà dei metalli;
- spiegare l'esistenza delle forze inter-molecolari in molecole polari e non polari;
- illustrare sinteticamente i principi della teoria detta "del legame di valenza" (VB);
- distinguere legami σ e π , individuando le loro caratteristiche fondamentali;
- comprendere il significato dell'ibridazione, distinguendo i vari tipi;
- comprendere il significato degli orbitali molecolari nella formazione dei legami.

6.1 PERCHE' SI FORMANO I LEGAMI?

La tendenza che gli atomi mostrano a formare molecole, legandosi spontaneamente mediante legami chimici, può essere ricondotta alla generale tendenza di un sistema a raggiungere una situazione stabile, a minore contenuto di energia; infatti l'energia della molecola così formata è inferiore rispetto a quella dei due atomi isolati. Allora, se due atomi posti a contatto reagiscono tra loro spontaneamente, si potrà scrivere:



Si nota chiaramente che il sistema ottenuto è più stabile di quello di partenza, visto che una parte della sua energia è stata ceduta all'ambiente esterno.

L'**ENERGIA DI LEGAME** è l'energia che deve essere fornita per rompere un certo legame in una mole di sostanza; la stabilità di una molecola, quindi, è tanto maggiore, quanto più alta è la sua energia di legame (vedi *termochimica*).

IL LEGAME CHIMICO

Per descrivere il comportamento dei diversi atomi vanno tenute in considerazione l'*energia di ionizzazione* e l'*affinità elettronica*.

Sperimentalmente, è possibile valutare la forza di un legame misurando la LUNGHEZZA DI LEGAME, cioè la distanza tra i centri dei due atomi legati; a distanze di legame inferiori corrispondono legami più forti.

Poiché la formazione del legame richiede che gli atomi siano sufficientemente vicini, gli elettroni interessati saranno quelli più esterni; è quindi necessario fare riferimento alla *configurazione elettronica* degli atomi. Nel 1916 il Prof. Lewis notò che tutti i gas nobili tranne l'elio (che ha soltanto due elettroni nel livello esterno 1s) presentavano nell'ultimo livello OTTO ELETTRONI, con configurazione $ns^2 np^6$. Egli attribuì la stabilità chimica di questi gas scarsamente reattivi all'"*OTTETTO*" elettronico che caratterizzava il loro strato esterno ed ipotizzò che anche gli altri elementi tendessero a raggiungere questo stato di stabilità cedendo, acquistando o condividendo elettroni, per assumere la configurazione elettronica

del gas nobile precedente o seguente.

Così, ad esempio, i primi tre elementi del terzo periodo (Na, Mg e Al) perdono gli elettroni nello strato esterno, formando ioni di carica positiva che hanno la stessa configurazione elettronica del gas nobile precedente, il neon. Analogamente, gli elementi alla fine del periodo, come S e Cl (Gruppi VI e VII) acquistano elettroni e formano ioni carichi negativamente, raggiungendo la configurazione del gas nobile successivo, l'argo. Gli elementi centrali, come Si e P, che non formano ioni, raggiungono la struttura tipica dei gas nobili mettendo in comune elettroni con altri atomi che partecipano ai legami. Studi successivi hanno evidenziato composti in cui gli elementi non hanno la struttura di un gas nobile; tuttavia, la stragrande maggioranza dei composti può essere spiegata con questa teoria, che ancora oggi risulta di grande utilità.

IL LEGAME CHIMICO

6.2 RAPPRESENTAZIONE DEGLI ATOMI CON I SIMBOLI DI LEWIS

Prima di descrivere i diversi tipi di legame, esaminiamo una modalità di rappresentazione, sempre dovuta a Lewis, che sarà utile per comprendere meglio e per schematizzare la formazione dei legami. Nei ***SIMBOLI DI LEWIS*** il simbolo chimico dell'elemento rappresenta il nucleo con gli strati interni di elettroni dell'atomo; gli elettroni cosiddetti di valenza, disposti nel livello esterno, vengono rappresentati con puntini, rispettando, con alcune eccezioni, la disposizione nei diversi orbitali (un puntino per elettroni spaiati, due per coppie di elettroni). Gli elementi appartenenti ad uno stesso gruppo, avendo gli elettroni esterni disposti nello stesso modo, sono rappresentati da formule di Lewis uguali (a parte il simbolo).

Ad esempio, per gli elementi del V gruppo N, P ed As, che hanno configurazione esterna $ns^2 np_x^1 np_y^1 np_z^1$ i simboli di Lewis contengono cinque punti così disposti: $\cdot\ddot{N}\cdot$ $\cdot\ddot{P}\cdot$ $\cdot\ddot{As}\cdot$

Vediamo esempi in altri gruppi:

Al (III Gruppo) ha configurazione esterna $3s^2 3p^1$ e

simbolo $\cdot\overset{\cdot}{Al}\cdot$

(Lewis ignorava il significato dello spin e quindi non considerò i due elettroni 3s appaiati)

Si (IV Gruppo) ha configurazione esterna $3s^2 3p_x^1$

$3p_y^1$ e simbolo $\cdot\overset{\cdot}{Si}\cdot$

(anche qui Lewis non considerò i due elettroni s appaiati)

S (VI Gruppo) ha configurazione esterna $3s^2 3p_x^2$

$3p_y^1 3p_z^1$ e simbolo $\cdot\ddot{S}\cdot$

I (VII Gruppo) ha configurazione esterna $5s^2 5p_x^2$

IL LEGAME CHIMICO

6.3 TIPI DI LEGAME

$5p_y^2 5p_z^1$ e simbolo $\ddot{\text{I}}$

Ar (Gruppo 0) ha configurazione esterna caratterizzata dall'ottetto completo

$3s^2 3p^6$ e simbolo $:\ddot{\text{Ar}}:$

Quindi, per gli elementi rappresentativi il numero di punti nei simboli di Lewis corrisponde al numero del gruppo nella tavola periodica; questa rappresentazione è meno usata per gli elementi di transizione.

La formazione di un legame chimico può essere rappresentata combinando opportunamente più simboli di Lewis; verranno presentati degli esempi in seguito.

Per semplicità, i legami chimici possono essere divisi in due grandi categorie: i legami atomici e quelli elettrostatici (nella realtà i legami sono per lo più di natura mista fra i due).

Se uno o più elettroni esterni dell'atomo A hanno un contenuto di energia molto maggiore rispetto a quelli di B, essi possono passare da A a B, formando ioni A^+ e B^- e dando luogo ad una interazione elettrostatica che tiene i due atomi uniti.

Se, invece gli elettroni esterni di A e B hanno pressappoco la stessa energia, può formarsi un legame atomico attraverso la messa in comune di elettroni, che portano a nuove strutture con contenuto di energia inferiore.

Esaminiamo ora in maggior dettaglio la formazione dei diversi tipi di legame.

6.3.1 LEGAME IONICO

Consideriamo la reazione tra un elemento metallico del I Gruppo ed un non metallo del VII Gruppo, ad

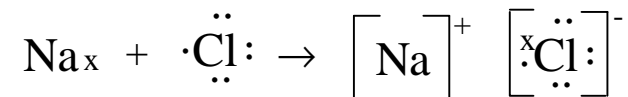
IL LEGAME CHIMICO

esempio tra Na e Cl:

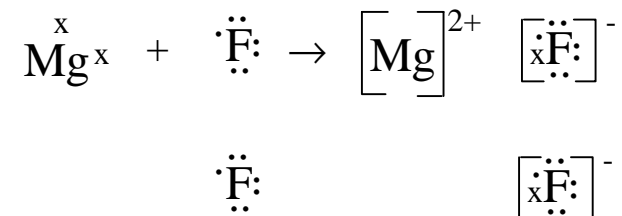
- Na ha carattere nettamente metallico, con forte tendenza a cedere l'elettrone $3s^1$ (quantitativamente, ciò è confermato dalla bassa energia di prima ionizzazione e da una affinità elettronica non favorevole all'acquisto di elettroni).
- Cl, che ha 7 elettroni nello strato esterno, è tipicamente un non-metallo, ha bassa tendenza a cedere elettroni, confermata da una affinità elettronica molto negativa (quindi, favorevole all'acquisto di un elettrone) e da un'energia di ionizzazione elevata, anche a causa delle ridotte dimensioni.

In queste condizioni, Na cede il suo elettrone, trasformandosi in ione con carica +1 ed assumendo la configurazione elettronica del neon; Cl, d'altra parte, acquista l'elettrone, assume una carica negativa e raggiunge la configurazione dell'argo. Il **LEGAME IONICO** così ottenuto, non direzionale, determina un'attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta.

La formazione del legame può essere schematizzata mediante i simboli di Lewis, in cui gli ioni si scrivono tra parentesi quadra, indicandone la carica, e gli elettroni dei due atomi, di per sé identici, vengono rappresentati con punti e croci per seguire più facilmente il loro trasferimento. Si tratta, comunque, di una rappresentazione convenzionale che non indica la reale posizione degli elettroni, in realtà delocalizzati in una nuvola di densità elettronica.



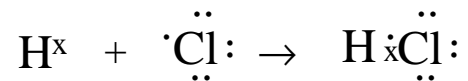
Analogamente, possiamo rappresentare la formazione di un legame ionico tra Mg ed F; poiché F accetta un elettrone ed Mg ne cede due, per ogni atomo di Mg saranno necessari due atomi di F.



IL LEGAME CHIMICO

6.3.2 LEGAME COVALENTE

Consideriamo ora la formazione di un legame tra Cl e H per dare HCl. Come già accennato, Cl ha una forte tendenza ad acquistare un elettrone per completare l'ottetto, ma H in questo caso ha una bassa tendenza a cedere il suo elettrone (dovuta al suo carattere non-metallico e ad una elevata energia di ionizzazione). In questo caso, si ha messa in comune di due elettroni, ciascuno fornito da uno dei due atomi e formazione di un **LEGAME COVALENTE**. Attraverso i simboli



si può osservare la coppia di elettroni di legame condivisi che rappresenta il legame covalente, per cui H assume la configurazione dell'He (2 elettroni) e Cl quella dell'Ar, completando l'ottetto. Ragionando in termini di densità elettronica e di orbitale, il legame covalente può essere interpretato in termini di sovrapposizione tra gli orbitali dei due atomi vicini: più efficace è la sovrapposizione, più forte è il

legame (**teoria del legame di valenza**).

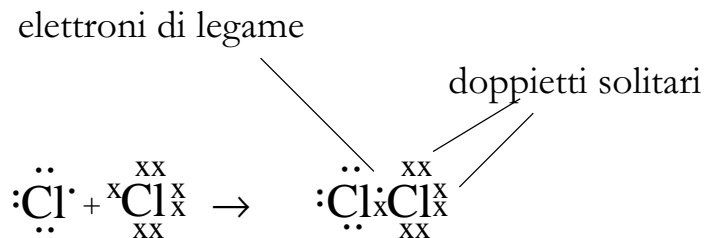
Diversamente dal legame ionico, il legame covalente è fortemente direzionale e la zona di massima densità corrisponde al segmento che unisce i nuclei degli atomi legati.

Allo stesso modo, possono essere spiegate le molecole biatomiche dei gas, come H₂ e Cl₂: in entrambi i casi, si ha la condivisione di una coppia di elettroni tra due atomi, con formazione di un legame covalente SINGOLO; nel caso delle coppie di elettroni, possiamo distinguere:

- le coppie di legame, che possono essere sostituite da un trattino, per rappresentare il legame;
- i cosiddetti “doppietti solitari”, rappresentati da una coppia di elettroni non condivisa, che, quindi, non partecipa al legame; queste ultime sono presenti, ad esempio, sull'atomo di Cl (3 doppietti solitari per atomo).



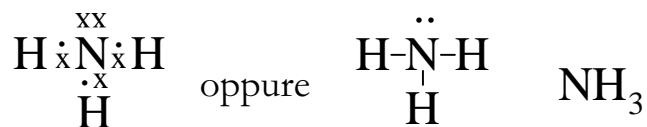
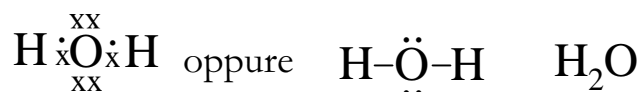
IL LEGAME CHIMICO



oppure $\text{Cl}-\text{Cl}$

Questi schemi rappresentano la base concettuale delle **formule di struttura** dei composti, introdotte in precedenza.

Allo stesso modo possono essere descritti molti composti, in particolare quelli costituiti da non-metalli, come, ad esempio, NH_3 e H_2O .



Se procediamo in modo analogo con la molecola di azoto (N_2), affinché i due atomi raggiungano l'ottetto, è necessario attribuire a ciascuno tre coppie di elettroni di legame: si forma, quindi, un legame covalente triplo. Questo legame è molto forte e spiega la scarsa reattività di N_2 , che viene spesso usato come atmosfera inerte. La maggiore forza del legame triplo $\text{N}\equiv\text{N}$ rispetto ad un legame singolo $\text{N}-\text{N}$ è confermato sperimentalmente dalle lunghezze di legame (0,109 nm per il legame triplo contro 0,147 nm per il legame $\text{N}-\text{N}$ in altri composti)



Analogamente può essere spiegato il doppio legame nella molecola dell'ossigeno, in cui vengono condivise due coppie di elettroni, con formazione di un legame covalente DOPPIO.



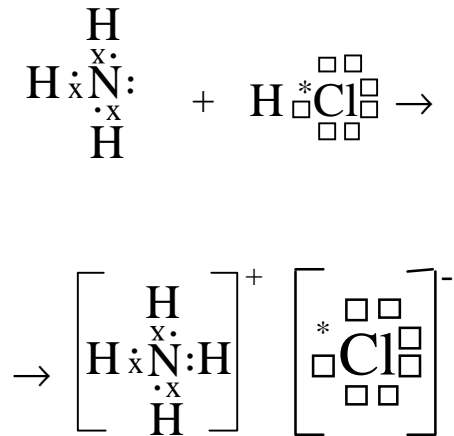
IL LEGAME CHIMICO

6.3.3 LEGAME COVALENTE DATIVO

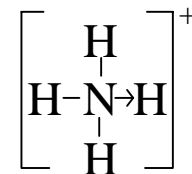
Nel legame covalente ciascuno dei due atomi contribuisce alla formazione del legame con un elettrone. In altri casi, invece, gli elettroni di legame condivisi possono essere forniti da uno solo dei due atomi: in questo caso si forma un **LEGAME COVALENTE DATIVO**, o COORDINATIVO, che si forma facilmente nel caso di molecole contenenti doppietti solitari non condivisi. Ad esempio, mescolando ammoniaca e acido cloridrico gassoso si ottiene cloruro di ammonio, secondo la reazione:



che può essere interpretata come il risultato della formazione di un legame covalente dativo tra una coppia di elettroni disponibili dell'atomo N di NH_3 e lo ione H^+ di HCl , con formazione di uno ione ammonio NH_4^+ .



Il legame dativo non è distinguibile dal legame covalente, anche se in genere lo si rappresenta in modo diverso, con una freccia; i quattro legami N-H sono perfettamente identici ed equivalenti.



Il legame covalente dativo permette spesso di spiegare la formazione di più composti simili (ad

IL LEGAME CHIMICO

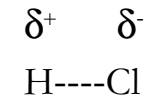
esempio, ossidi) da parte di non-metalli con numero di ossidazione variabile.

6.4 ELETTRONEGATIVITA', POLARITA' E CARATTERE DEI LEGAMI

Quando due atomi diversi sono uniti da un legame covalente, l'attrazione esercitata da ogni atomo sugli elettroni di legame può essere messa in relazione con una proprietà detta **ELETTRONEGATIVITA'**.

Ad esempio, in una molecola di HCl, l'atomo di cloro, più elettronegativo rispetto all'idrogeno, esercita un'attrazione maggiore sugli elettroni di legame, per cui il baricentro delle cariche positive e quello delle cariche negative non coincidono: quest'ultimo è più spostato verso l'atomo di cloro, e questa distribuzione asimmetrica delle cariche, nota come POLARIZZAZIONE, dà luogo ad una molecola **POLARE**, in cui i baricentri separati delle cariche positive e negative costituiscono un dipolo. Il dipolo, generato grazie alla presenza di un elemento fortemente elettronegativo, può essere rappresentato formalizzando sul cloro una parziale carica negativa

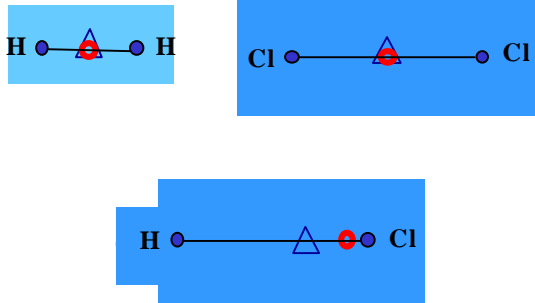
e sull'idrogeno una parziale carica positiva, indicate con i simboli δ^+ e δ^- (delta)



e può essere quantificato dal valore del momento dipolare, che in una molecola si calcola facendo la somma vettoriale dei valori di momento dipolare relativi a tutti i legami presenti.

Quando il legame unisce due atomi uguali, come ad esempio in H_2 o Cl_2 , i centri delle cariche positive e negative sono coincidenti, in un punto equidistante dai due nuclei, e conseguentemente questi legami non presentano polarità. Quindi, sono APOLARI le molecole in cui gli atomi non presentano una significativa differenza di elettronegatività oppure quelle simmetriche, in cui dipoli uguali si annullano a vicenda: in queste molecole il momento dipolare è nullo.

IL LEGAME CHIMICO



△ = centro della carica positiva

● = nucleo atomico

● = centro della carica negativa

L'ELETTRONEGATIVITA' può essere definita come la tendenza di un atomo in una molecola ad attrarre gli elettroni di legame

descrive, quindi la capacità di un atomo di competere per gli elettroni di legame con gli altri atomi cui è legato.

La tabella presenta i valori di elettronegatività di alcuni elementi secondo la scala di Pauling.

IL LEGAME CHIMICO

H 2,2									
Li 1,0	Be 1,5			B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	
Na 0,9	Mg 1,2			Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
K 0,8	Ca 1,0			Ga 1,8	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	
Rb 0,8	Sr 1,0			In 1,6	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	
Cs 0,7	Ba 0,9			Tl 1,7	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	

(elementi del blocco *d*)

IL LEGAME CHIMICO

I non-metalli, che hanno forte tendenza ad acquistare elettroni, hanno valori di elettronegatività elevati, mentre i metalli sono caratterizzati da valori inferiori. Nella tavola periodica, questa proprietà diminuisce in un gruppo dall'alto verso il basso ed aumenta in un periodo da sinistra a destra. Come si può notare nella tabella, l'elemento in assoluto più elettronegativo è il fluoro (EN = 4).

L'elettronegatività è correlata con l'affinità elettronica, ma mentre quest'ultima esprime la capacità di attrarre elettroni da parte di singoli atomi, essa è una proprietà molecolare ed è riferita ad atomi all'interno di molecole.

I valori relativi di elettronegatività di due atomi impegnati in un legame permettono di valutarne la polarità, calcolando la differenza (ΔEN) tra le elettronegatività dei due atomi impegnati nel legame.

ESEMPIO

Quale legame è più polare tra H-Cl e H-O?
Calcoliamo i valori di ΔEN per i due legami, sapendo che $EN_H = 2,2$; $EN_{Cl} = 3,2$; $EN_O = 3,4$.

$$\Delta EN_{(H-Cl)} = 1,0$$

$$\Delta EN_{(H-O)} = 1,2$$

Il legame H-O è leggermente più polare e presenta un maggiore carattere ionico rispetto al legame H-Cl.

Schematicamente, si possono individuare varie possibilità:

1. Legame covalente puro o omopolare: $\Delta EN = 0$
E' il legame che si stabilisce tra due legami uguali o che hanno uguale elettronegatività; la coppia elettronica è equamente condivisa dai due atomi e la molecola non è polare.

2. Legame covalente polare: $\Delta EN \approx 2$

Quando i due atomi hanno diversa elettronegatività, gli elettroni di legame sono maggiormente attratti dall'atomo più elettronegativo: la molecola è polare ed il legame covalente presenta un parziale carattere ionico. L'effetto sarà tanto più pronunciato quanto maggiore è il valore di ΔEN .

IL LEGAME CHIMICO

3. Legame ionico con parziale carattere covalente:
 $\Delta EN > \approx 2$

Quando la differenza di elettronegatività è elevata, ci si avvicina alla situazione in cui gli elettroni non sono più condivisi, ma vengono ceduti dall'atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo. Si assume un legame ionico puro per valori di $\Delta EN > 3$. In questo senso, vi è una continuità tra legame covalente e legame ionico, ed i due tipi di legami vengono interpretati con lo stesso criterio, anche perché solitamente i legami hanno carattere misto ionico-covalente. La diversa elettronegatività degli atomi introduce un effetto di distorsione nel legame covalente, che assume un parziale carattere ionico; si ritiene che un'analogia distorsione si produca anche sugli ioni impegnati in un legame ionico, conferendo al legame un parziale carattere covalente. Questo conferma che è molto improbabile avere un legame reale totalmente ionico o totalmente covalente, e che i due effetti in genere si integrano secondo diverse proporzioni a seconda del tipo di legame.

6.5 LE FORZE INTERMOLECOLARI

6.5.1 INTERAZIONI TRA MOLECOLE POLARI E NON POLARI

Oltre ai legami che sono stati descritti, esistono altre **FORME DI INTERAZIONE TRA LE MOLECOLE**: queste hanno natura elettrostatica (interessano i dipoli delle molecole), e pur essendo, in generale, più deboli rispetto ai legami ionici e covalenti, conferiscono alle sostanze proprietà specifiche, rilevanti soprattutto allo stato liquido e solido (ad esempio, un aumento della temperatura di ebollizione).

Schematicamente, si hanno:

- interazioni dipolo-dipolo
- interazioni dipolo-dipolo indotto
- interazioni dipolo-indotto-dipolo indotto

Queste interazioni in molecole sia polari che non polari vengono spesso indicate genericamente come forze di Van der Waals.

IL LEGAME CHIMICO

Le molecole polari, che possono essere considerate dipoli permanenti, danno luogo ad interazioni di tipo attrattivo tra poli a carica opposta, producendo un effetto di orientamento dei dipoli presenti. Le forze dipolari sono trascurabili allo stato gassoso, ma sono importanti allo stato liquido, in cui le molecole sono tra loro vicine.

Fenomeni di natura fisica osservati, ad esempio, su molecole di gas nobili, hanno confermato l'esistenza di forze di coesione tra le molecole anche in specie non polari; sono le cosiddette forze di dispersione (o forze di London) e si presentano come deboli forze di attrazione tra dipoli temporanei (o indotti).

Gli elettroni sono in continuo movimento e la nuvola elettronica non sempre è perfettamente simmetrica: per effetto di spostamenti temporanei di carica, alcune zone anche in molecole non polari saranno caratterizzate da una carica negativa maggiore, che genera un dipolo istantaneo. Questo dipolo può a sua volta produrre dipoli simili nelle molecole adiacenti, producendo un'attrazione tra

poli opposti.

Al crescere delle dimensioni molecolari, l'entità di queste forze diventano più rilevanti, in quanto gli elettroni sono meno trattenuti dal nucleo: così, ad esempio, nei polimeri si possono avere interazioni molto significative.

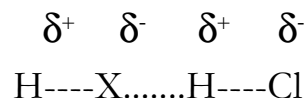
6.5.2 IL LEGAME A IDROGENO

Il ***LEGAME A IDROGENO*** rappresenta un tipo particolare di interazione dipolo-dipolo e presenta alcune caratteristiche proprie, in particolare un'intensità elevata e un'allineamento degli atomi coinvolti che presuppone un carattere direzionale.

Questo legame può formarsi quando un atomo di H è legato ad un atomo X fortemente elettronegativo: si genera un dipolo che ha momento dipolare elevato, in quanto l'atomo H è molto piccolo e non ha strati elettronici interni che esercitano effetto schermante. L'atomo di H si trova quindi "bloccato" tra due atomi di dimensioni maggiori per effetto del legame a idrogeno, che schematicamente può essere rappresentato con

IL LEGAME CHIMICO

puntini allineati:



Le sue caratteristiche hanno portato ad interpretarlo come un legame misto elettrostatico-covalente, in cui la parte elettrostatica è dovuta all'interazione dipolare, e quella covalente ad un legame dativo tra l'atomo H, che si comporta da accettore di elettroni e l'atomo X, che fornisce un doppietto solitario.

Il legame a idrogeno può formarsi sia all'interno di una stessa molecola (intramolecolare), sia tra molecole diverse (intermolecolare); la sua importanza è legata al fatto che le proprietà fisiche e chimiche delle sostanze interessate si modificano in misura rilevante.

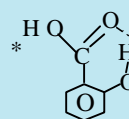
ESEMPI

1. L'acqua, le cui molecole polari sono interessate da legame a idrogeno, presenta valori di temperatura di ebollizione e fusione sorprendentemente alti rispetto

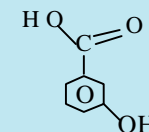
a composti di formula simile, come H₂S (che bolle a -61,8° C). Inoltre, i legami tra le molecole d'acqua determinano un'elevata tensione superficiale ed un'elevata viscosità.

Nel ghiaccio la presenza di due atomi di H e di due coppie di elettroni liberi in ogni molecola determina una struttura tridimensionale di tipo tetraedrico, che conferisce al ghiaccio una densità inferiore rispetto a quella dell'acqua.

2. Gli acidi orto (I) e meta (II) ossibenzoici (studiati nell'ambito della *chimica organica*) differiscono per la posizione di un gruppo -OH nella molecola rispetto al gruppo -COOH;



I



II

nella forma orto, in cui, grazie alla distanza ridotta può formarsi il legame a idrogeno, l'atomo indicato con * porta una parziale carica positiva e tende più facilmente a staccarsi (vedi *dissociazione degli*

IL LEGAME CHIMICO

acidi): di conseguenza, l'acido ortoidrossibenzoico è più forte del metaidrossibenzoico.

3. I legami a idrogeno sono presenti anche nelle strutture delle macromolecole interessanti dal punto di vista biologico, come ad esempio le proteine ed i carboidrati, e rivestono un'importanza fondamentale nella definizione delle loro proprietà.

6.6 LEGAME METALLICO E PROPRIETA' DEI METALLI

I metalli, che rappresentano la maggioranza degli elementi della tavola periodica, sono caratterizzati da basse energie di ionizzazione e da bassi valori di elettronegatività; a livello macroscopico, presentano proprietà caratteristiche (alta densità, elevati punti di fusione e di ebollizione, sono buoni conduttori di calore e di corrente elettrica, sono duttili e malleabili), mentre osservando al microscopio una superficie metallica, si nota una struttura “a grani”, con zone di forma irregolare ben separate tra di loro

che contengono un grande numero di atomi.

Le proprietà osservate dovrebbero dipendere dalla struttura cristallina e dalle dimensioni dei grani, nonché dal tipo di legame per cui gli atomi risultano disposti in modo caratteristico. Tuttavia, nessuno dei legami sino ad ora considerati spiega in modo soddisfacente le proprietà e la struttura dei metalli, per cui, fu necessario ipotizzare un nuovo tipo di legame, chiamato, appunto, **LEGAME METALLICO**. La grande maggioranza dei metalli presenta strutture cristalline **compatte**, in cui ogni atomo interagisce con gli atomi circostanti; secondo un modello semplice, il metallo viene rappresentato da un **reticolo** di ioni positivi immersi in un “mare di elettroni” liberi di muoversi all'interno del reticolo e che non appartengono a nessuno ione in particolare (sono, cioè, **delocalizzati**). Gli elettroni, carichi negativamente, attraggono gli ioni positivi e tengono insieme i nuclei, garantendo la stabilità della struttura.

Questo modello, pur nella sua semplicità, permette di spiegare le principali proprietà dei metalli:

- La conducibilità elettrica è legata alla grande libertà

IL LEGAME CHIMICO

di movimento degli elettroni nel reticolo.

- La lucentezza superficiale dipende da fenomeni di riflessione di cui sono responsabili gli elettroni disposti sulla superficie del metallo.
- La malleabilità e la duttilità sono dovute al fatto che gli strati del reticolo metallico possono dare fenomeni di scorrimento, con adattamento da parte degli elettroni alla nuova situazione, e conservazione della struttura cristallina e dei legami; si può conferire al metallo una maggiore durezza riducendo le dimensioni dei grani (mediante battitura) oppure mescolando metalli differenti per ottenere le cosiddette leghe.

La struttura dei metalli viene spesso spiegata in modo più approfondito ricorrendo ad un modello più articolato ed immaginando una struttura “a bande”, in cui ogni banda è costituita da una serie di *orbitali molecolari* (che verranno illustrati tra breve) ad energia molto vicina. Concentriamo l'attenzione, in particolare, sulla banda di valenza (che contiene gli elettroni responsabili del legame metallico) e sulla soprastante banda di conduzione, ad energia più elevata rispetto alla precedente. Il

fenomeno della conducibilità può essere spiegato in termini di passaggio di alcuni elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione e dipende dalla separazione tra le due bande:

- bande vicine o parzialmente sovrapposte
→ CONDUTTORI
- bande separate da una piccola differenza di energia → SEMICONDUTTORI (la conducibilità aumenta con la temperatura, contrariamente a quanto avviene nei metalli)
- bande separate da una grande differenza di energia
→ ISOLANTI

6.7 LA TEORIA “DEL LEGAME DI VALENZA”

Il legame chimico può essere affrontato secondo vari approcci, ciascuno dei quali permette di sottolineare maggiormente determinati aspetti. La teoria di Lewis, usata in precedenza per descrivere in modo semplice la formazione dei diversi tipi di legame, può essere integrata con altre teorie più

IL LEGAME CHIMICO

complesse: verranno ora illustrati gli aspetti principali della teoria detta “del legame di valenza” (VB), già citata a proposito del legame covalente; successivamente, si daranno anche alcuni cenni sulla teoria dell'orbitale molecolare (MO).

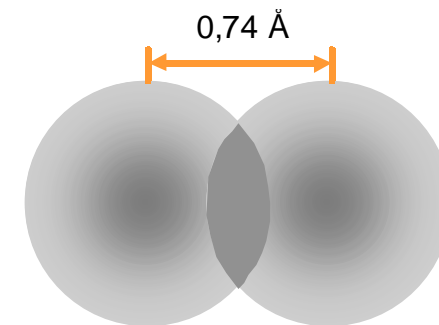
Tra le due vi è una differenza fondamentale:

- la teoria VB prevede che gli atomi conservino intatta la loro struttura elettronica interna e si leghino mediante gli elettroni esterni;
- la teoria MO assume che tutti gli elettroni degli atomi si ridistribuiscono su nuovi orbitali, gli orbitali molecolari, appunto, che tengono legato l'insieme della molecola.

Secondo la TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA, la formazione di un legame covalente viene interpretato in termini di sovrapposizione tra gli orbitali dei due atomi impegnati nel legame: si ha, quindi, la formazione di una regione ad alta densità elettronica come risultato della compenetrazione delle nuvole elettroniche. Il legame ottenuto è tanto più forte quanto più efficace è la sovrapposizione degli orbitali.

Ad esempio, la formazione del legame H-H nella molecola dei diidrogeno può essere schematizzata attraverso la sovrapposizione degli orbitali 1s dei due atomi di H, contenenti un elettrone ciascuno.

Legame covalente nella molecola H₂



Legame σ

Nella molecola di H₂ la zona di sovrapposizione si trova sulla congiungente tra i due nuclei ed un legame di questo tipo viene indicato come legame SIGMA (σ).

In altre molecole il legame potrà risultare dalla

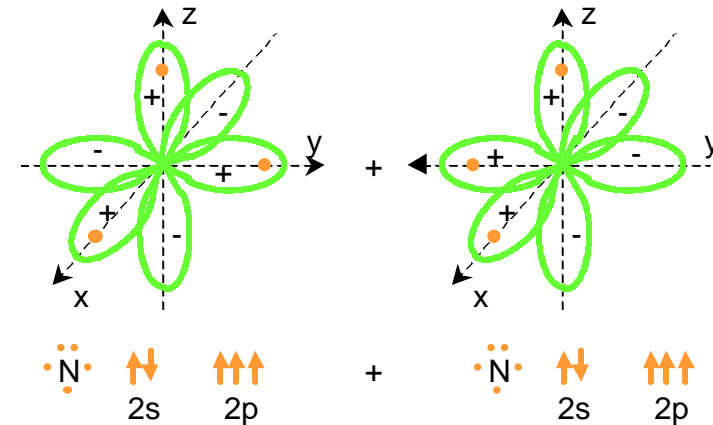
IL LEGAME CHIMICO

sovrapposizione di altri tipi di orbitale: ad esempio, il legame nella molecola di Cl_2 è dovuto alla sovrapposizione di due orbitali p, contenenti un elettrone spaiato ciascuno, con formazione anche in questo caso di un legame σ .

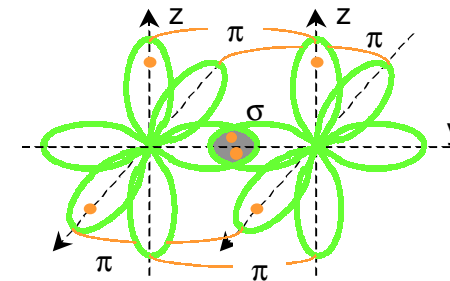
In alcuni casi si ha la formazione di **legami multipli**: ad esempio, nella molecola di azoto N_2 la formazione di un triplo legame coinvolge i tre orbitali p di ogni atomo, contenenti ciascuno un elettrone spaiato e perpendicolari tra loro; due orbitali p, uno per ogni atomo, si sovrappongono lungo la congiungente tra i nuclei e formano un legame σ ; gli altri orbitali p, si sovrappongono lateralmente a due a due, secondo piani perpendicolari alla congiungente.

In questo caso, si ha la formazione di due legami PI GRECO (π); poiché la sovrapposizione è in questo caso meno efficace rispetto al caso precedente, il legame π è generalmente più debole rispetto al legame σ . Graficamente, i legami σ e π vengono rappresentati indifferentemente mediante trattini (ad esempio, $\text{N}\equiv\text{N}$).

Legami σ e π nella molecola dell'azoto (N_2)



Legami σ e π nella molecola dell'azoto (N_2)



N_2 (1 legame σ + 2 legami π)

IL LEGAME CHIMICO

6.8 GEOMETRIA DELLE MOLECOLE E IBRIDAZIONE

Quando scriviamo una molecola, può essere utile conoscere in quale modo gli atomi che la compongono sono realmente disposti nello spazio. Ad esempio, nel caso della molecola dell'acqua, H-O-H, in realtà gli atomi non sono disposti in linea retta, ma formano un angolo di circa 104° e da questa disposizione nello spazio derivano molte delle proprietà della sostanza.

In termini generali, la struttura di una molecola può essere determinata sperimentalmente, ma esistono anche modelli relativamente semplici che permettono, in molti casi, di prevederne la forma geometrica.

Una possibilità è rappresentata dalla TEORIA DELLA REPULSIONE DELLE COPPIE ELETTRONICHE NEL GUSCIO DI VALENZA (VSEPR), che considera le repulsioni tra le coppie elettroniche (di legame o non condivise) presenti nello strato esterno di una molecola. Le coppie

elettroniche tenderanno ad assumere orientazioni che rendano minime le reciproche repulsioni, determinando le forme geometriche delle molecole. Inoltre, la repulsione tra due doppietti solitari è più forte rispetto a quella tra due coppie di elettroni di legame: i doppietti solitari, richiederanno, quindi più spazio rispetto agli elettroni di legame.

Ad esempio, nella molecola del metano, CH_4 , le quattro coppie di elettroni di legame sono disposte più lontano possibile l'una dall'altra se occupano i vertici di un tetraedro. La molecola è tetraedrica, con C al centro e gli atomi di H ai quattro vertici ed è caratterizzata da angoli di legame di circa 109° .

Un'analoga situazione può essere immaginata anche per la molecola d'acqua, in cui le coppie elettroniche, di cui due sono doppietti solitari, sono disposte secondo una geometria tetraedrica; in pratica, gli atomi della molecola sono disposti "a V", con angoli di circa 104° ; la diminuzione dell'angolo di legame rispetto al metano può essere spiegata con la maggiore repulsione tra i due doppietti elettronici, che tenderanno a disporsi alla maggior distanza

IL LEGAME CHIMICO

possibile.

In alternativa, la geometria delle molecole può essere individuata considerando il fenomeno dell'**IBRIDAZIONE**, di cui presentiamo gli aspetti più significativi, prendendo come esempio il carbonio. Come si vedrà anche a proposito dei **composti organici**, l'atomo di C presenta nello stato fondamentale configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$, rappresentabile come $1s [\uparrow\downarrow] 2s [\uparrow\downarrow] 2p [\uparrow][\uparrow][]$ e simbolo di Lewis



Promuovendo un elettrone dall'orbitale 2s al 2p, si ottiene la configurazione del C nello stato eccitato



Si hanno, in totale, 1 orbitale s e 3 orbitali p, ciascuno contenente un elettrone spaiato, e questa configurazione suggerisce la formazione di quattro legami equivalenti, come, ad esempio, nel metano

CH_4 .

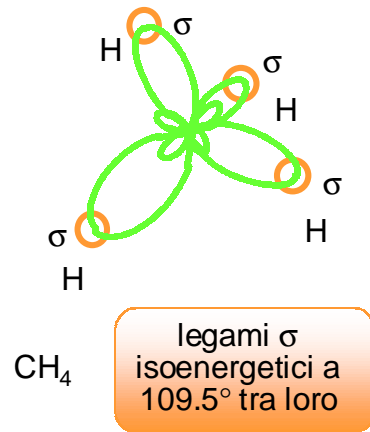
Nel fenomeno dell'ibridazione un certo numero di orbitali atomici viene combinato con un procedimento matematico per dare luogo allo stesso numero di nuovi orbitali equivalenti; questi sono detti ORBITALI IBRIDI e possono essere messi in relazione con varie geometrie molecolari. La particolare forma degli orbitali ibridi consente una sovrapposizione più efficace e permette quindi la formazione di legami più forti.

1. IBRIDAZIONE sp^3

- Orbitali coinvolti: 1 orbitale s e 3 orbitali p
- Si formano 4 orbitali ibridi equivalenti che presentano 25% di carattere s e 75 % di carattere p
- Geometria tetraedrica, con angoli di circa 109°
- Esempio: nel metano CH_4 (**alcani**) il C è ibridato sp^3 ; i quattro legami σ si ottengono ciascuno per sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^3 con un orbitale 1s di H. La molecola è tetraedrica.

Si può notare che il metodo VSEPR portava allo stesso risultato.

IL LEGAME CHIMICO

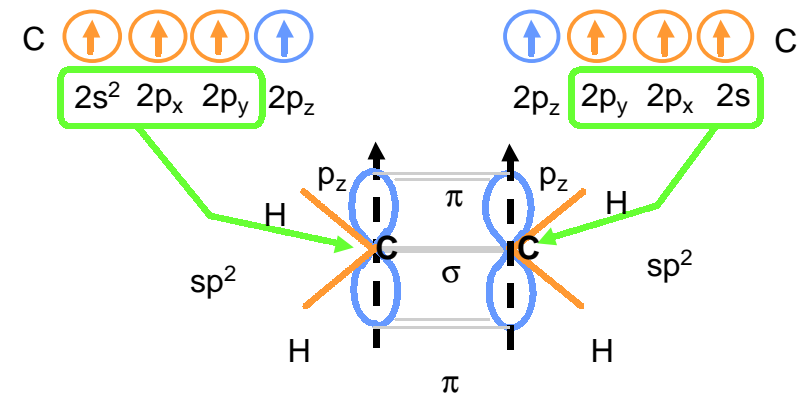


di due atomi di H. Poiché soltanto due orbitali p sono stati coinvolti nell'ibridazione, ogni atomo di C dispone ancora di un orbitale p non ibridato, disposto perpendicolarmente al piano della molecola; questi due orbitali p formano per sovrapposizione laterale un legame π , per cui la molecola presenta un doppio legame (1 σ + 1 π). La molecola è piana e per ogni atomo di C i tre legami sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero.

2. IBRIDAZIONE sp^2

- Orbitali coinvolti: 1 orbitale s e 2 orbitali p
- Si formano 3 orbitali ibridi equivalenti che presentano 33% di carattere s e 66 % di carattere p
- Geometria trigonale piana (triangolo equilatero), con angoli di 120°
- Esempio: nell'etilene CH₂=CH₂ (*alcheni*) i due atomi di C sono ibridati sp^2 ; i due atomi di C sono legati mediante un legame σ ottenuto per sovrapposizione di un orbitale ibrido sp^2 di ogni atomo, altri due legami σ si ottengono per sovrapposizione di orbitali ibridi sp^2 con orbitali 1s

I legami nella molecola dell'etilene, C₂H₄

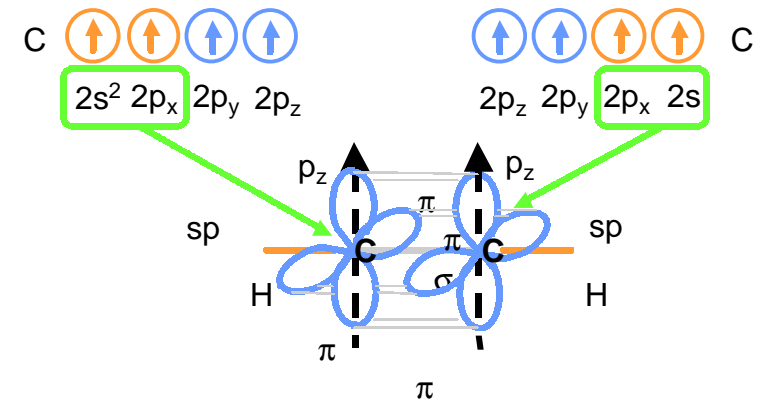


IL LEGAME CHIMICO

3. IBRIDAZIONE sp

- Orbitali coinvolti: 1 orbitale s e 1 orbitale p
- Si formano 2 orbitali ibridi equivalenti che presentano 50% di carattere s e 50 % di carattere p
- Geometria lineare, con angoli di 180°
- Esempio: nell'acetilene $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (*alchini*) i due atomi di C sono ibridati sp ; i due atomi di C sono legati mediante un legame σ ottenuto per sovrapposizione di un orbitale ibrido sp di ogni atomo, altri due legami σ si ottengono per sovrapposizione di orbitali ibridi sp con orbitali $1s$ di due atomi di H. Poiché soltanto un orbitale p è stato coinvolto nell'ibridazione, ogni atomo di C dispone ancora di due orbitali p non ibridati, perpendicolari tra loro e disposti perpendicolarmente al piano della molecola; queste due coppie di orbitali p formano per sovrapposizione laterale due legami π , per cui la molecola presenta un triplo legame (1 σ + 2 π). La molecola è lineare.

I legami nella molecola dell'acetilene, C_2H_2



6.9 CENNI ALLA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Un **ORBITALE MOLECOLARE** è il risultato della combinazione lineare degli orbitali atomici appartenenti agli atomi che costituiscono la molecola; combinando n orbitali atomici, si ottengono n orbitali molecolari appartenenti all'intera molecola, che possono essere riempiti con un metodo analogo a quello visto per gli orbitali

IL LEGAME CHIMICO

atomici, e per i quali restano validi il principio di **Pauli** e quello della massima molteplicità (**Hund**).

Quando due orbitali atomici si combinano, si ha la formazione di due OM:

- uno di legame (o legante), ad energia inferiore rispetto a quella degli orbitali iniziali
- uno di antilegame (o antilegante) ad energia superiore.

Una specie è stabile se il numero degli elettroni di legame è superiore rispetto a quello degli elettroni di antilegame.

6.V VERIFICA SE HAI CAPITO

6.V.1 Sulla base delle convenzioni generalmente usate e delle loro **configurazioni elettroniche**, rappresenta con i **simboli di Lewis** i seguenti elementi

Na (I gruppo)

Mg (II gruppo)

B (III gruppo)

Si (IV gruppo)

N (V gruppo)

Cl (VII gruppo)

6.V.2 Partendo dalla definizione di **legame ionico**, costruisci il legame tra Na e Cl e rappresentalo con i simboli di Lewis.

6.V.3 Partendo dalla definizione di **legame covalente**, costruisci il legame della molecola H_2 e rappresentalo con i simboli di Lewis.

6.V.4 In base al significato dell'**elettronegatività**, e confrontando i valori relativi ai due atomi coinvolti, valuta se questi legami sono polari o non polari.

Cl-Cl

H-F

N-H

F-F

IL LEGAME CHIMICO

Soluzione Pre-Test

Formando ioni Ca^{2+} e Br^- , entrambi gli elementi raggiungono una situazione stabile, completando l'ottetto ed assumendo la configurazione elettronica del gas nobile precedente o di quello seguente.

Il calcio, poco elettronegativo, tenderà a cedere i suoi due elettroni per raggiungere la configurazione elettronica dell'Ar; il bromo, caratterizzato da un'elettronegatività più elevata, tenderà ad acquistare un elettrone, assumendo la configurazione elettronica del Kr.

Se Ca e Br si combinano, Ca può cedere due elettroni (che occupano l'orbitale 2s del livello esterno), il Br acquistarne uno (ha sette elettroni nello strato esterno). La differenza di elettronegatività di 1,8 indica un legame covalente con parziale carattere ionico.