

Il Legame Chimico

Obiettivi di apprendimento

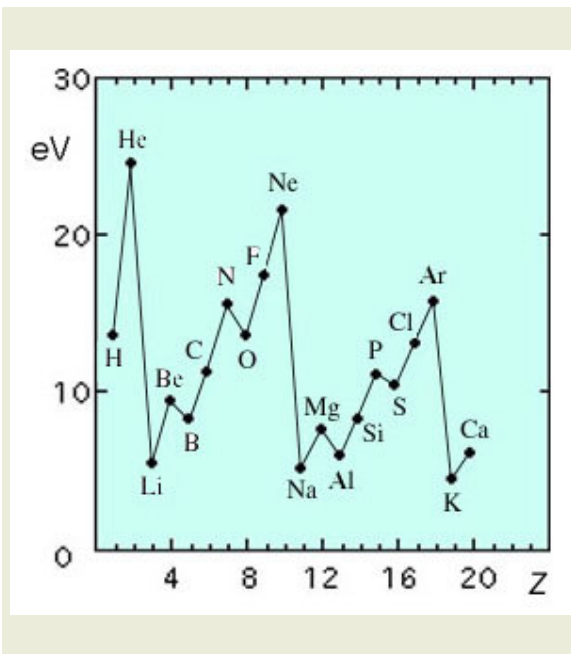
Da questa lezione e dal successivo approfondimento sul testo lo studente dovrà essere in grado di:

- Definire i termini Potenziale di Ionizzazione e Affinità elettronica;
- Descrivere come questi varino nell'ambito del sistema periodico;
- Giustificare le variazioni del P.I. all'interno dei periodi;
- Descrivere il legame ionico e il legame covalente;
- Spiegare le implicazioni dei due tipi di legame sulla struttura dei composti; distinguere i concetti di composto ionico e di molecola;
- Definire il concetto di Elettronegatività e ricordarne i valori per l'H e alcuni non-metalli (almeno C, N, O, F, P, S, Cl, Br) ;
- Descrivere i riflessi dell'elettronegatività sul legame covalente, la polarità delle molecole, e la geometria molecolare ;
- Descrivere il concetto di ibridazione ed i suoi rapporti con la geometria molecolare ;
- Elencare e applicare i criteri per la costruzione delle formule di struttura: regola dell'ottetto, risonanza, carica formale, etc..

Prima di parlare del legame chimico è necessario definire alcuni concetti: il Potenziale di Ionizzazione e l'Affinità elettronica.

Il Potenziale di Ionizzazione (P.I.)

Il potenziale di (prima) ionizzazione è l'energia minima necessaria per allontanare un e^- di un atomo a distanza infinita dal suo nucleo. L'unità di misura del P.I. è l'eV (elettronvolt): $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ Joule = 3.82×10^{-20} cal. Per convenzione si considera POSITIVA l'energia fornita (assorbita dal) al sistema. Il P.I. decresce procedendo dall'alto in basso all'interno di un gruppo. Cresce abbastanza regolarmente da sinistra a destra lungo un periodo. Rimane più o meno invariato per gli elementi di transizione.



La diminuzione del P.I. all'interno di un gruppo è facilmente comprensibile considerando che procedendo dall'alto in basso cresce la distanza dell'e⁻ dal nucleo. Inoltre l'effetto schermo degli e⁻ più interni si fa più sentire negli elementi con alto numero atomico. L'aumento del P.I. lungo un periodo si spiega considerando che procedendo da sinistra a destra aumenta la carica del nucleo, ma come si spiegano le inversioni riscontrate tra il 2° e il 3° gruppo e tra il 5° e il 6°? Abbiamo già imparato che le configurazioni elettroniche in cui si hanno livelli o sottolivelli **completamente pieni** o **pieni a metà** risultano particolarmente stabili. Il Be, elemento del 2° gruppo, ha configurazione (He) 2s², quindi è più stabile del B (3° gruppo) che ha un e⁻ nell'orbitale p. Analogamente l'N, (He) 2s² 2p³, ha l'orbitale p riempito esattamente per metà, e risulta più stabile dell'O che ha 4 e⁻ nell'orbitale p: perdendo uno di questi e⁻ l'O diviene isoelettronico con l'N che è appunto più stabile.

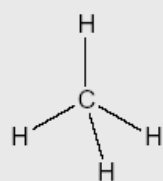
L'Affinità Elettronica (A.E.)

Si definisce A.E. l'energia che entra in gioco quando un atomo acquista un e⁻. I valori dell'A.E. sono noti solo per pochi elementi a causa della difficoltà di determinazione sperimentale. L'A.E. assume valori alti e positivi quasi esclusivamente negli alogeni, mentre ha valori bassi o addirittura nulli negli altri elementi (specialmente i metalli alcalini). Gli alogeni hanno configurazione elettronica esterna s²p⁵ e tendono facilmente ad acquistare un e⁻ per assumere la configurazione del gas nobile più vicino, che è una configurazione di particolare stabilità. Analogamente, O e S tenderanno ad acquistare due e⁻; tuttavia l'A.E. per il 2° e⁻ è negativa (cioè a causa della repulsione elettrostatica: l'acquisto di un e⁻ da parte di uno ione negativo è energeticamente sfavorito). P.I. e A.E. sono direttamente proporzionali. I metalli alcalini (Li, Na, K, etc.) hanno basso P.I. e A.E. trascurabile: tenderanno quindi facilmente a perdere un e⁻ e a diventare ioni monovalenti (cationi monovalenti). Gli alogeni, invece, hanno alto P.I. e notevole (e positiva) A.E.: tendono ad acquistare un e⁻ per diventare ioni monovalenti (anioni monovalenti). In entrambi i casi, ciò che governa questa tendenza è il fine di raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino: quello che precede, nel caso dei metalli, quello che segue, nel caso degli alogeni.

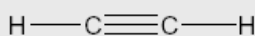
Tra due atomi, ioni e molecole si verifica un **legame chimico** quando vi sono delle forze attrattive sufficientemente intense da permettere la formazione di un aggregato atomico stabile e individuabile come un'entità distinta. La **valenza** è il numero di legami che un dato atomo esercita verso gli altri atomi in una molecola.

Allo scopo di illustrare il modo in cui gli atomi costituenti sono legati in una molecola, si usano **formule di struttura**, in cui gli atomi sono legati da trattini che ne rappresentano i legami. I legami covalenti possono essere singoli, doppi o tripli. Il legame dativo viene in genere rappresentato con una freccia. Alcuni testi rappresentano un legame dativo come un legame doppio.

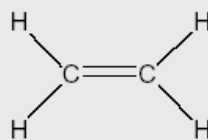
Vediamo di seguito alcune delle formule di struttura più comuni:



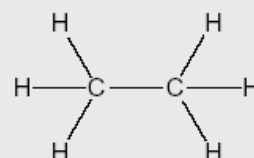
metano



acetilene

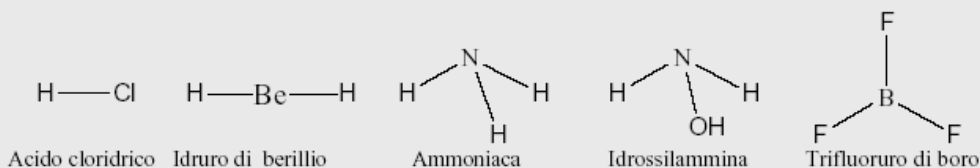


etilene



etano

Le formule di struttura come quelle illustrate sono solo simboli convenzionali che non forniscono informazioni sulla reale lunghezza dei legami e sulla disposizione degli atomi nello spazio



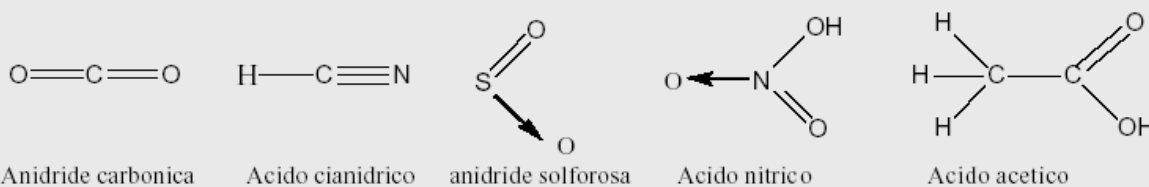
Acido cloridrico

Idruro di berillio

Ammoniaca

Idrossilamina

Trifluoruro di boro



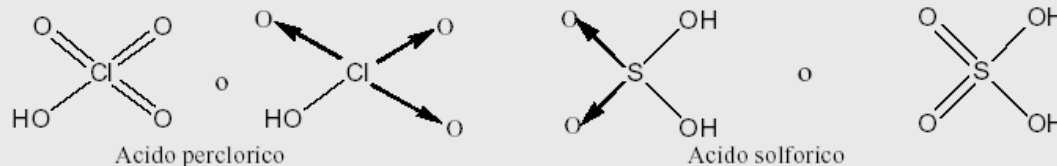
Anidride carbonica

Acido cianidrico

anidride solforosa

Acido nitrico

Acido acetico



Acido perclorico

Acido solforico



Acido cloroso

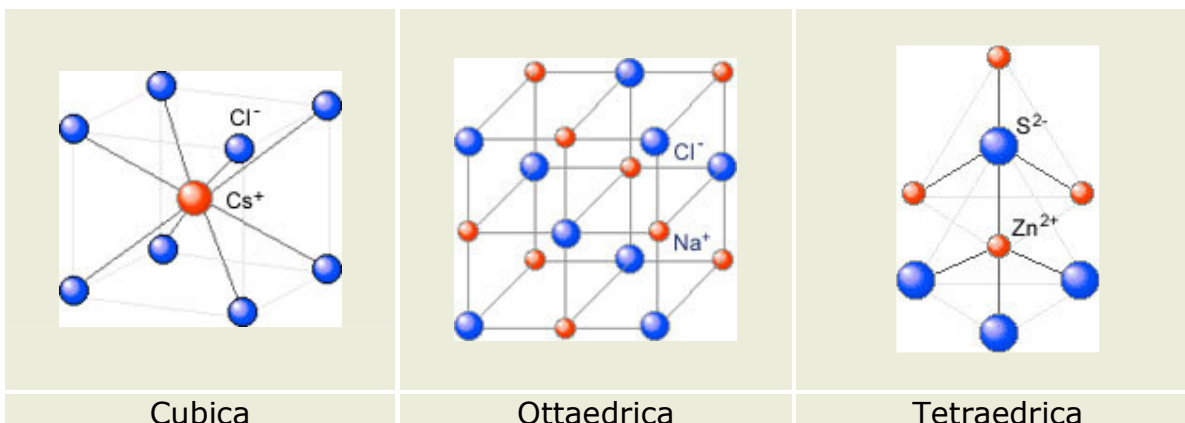
Acido clorico

Il Legame Ionico

Abbiamo quindi visto che esistono elementi che avendo basso P.I. danno facilmente ioni positivi ed elementi che per la loro alta A.E. formano ioni negativi. E' logico aspettarsi che atomi appartenenti a queste categorie possano legarsi fra loro attraverso la formazione di ioni e restare uniti per effetto di interazioni di tipo elettrostatico. E' questo il legame ionico. Ne segue che i composti ionici binari saranno costituiti quasi esclusivamente dagli elementi dei primi tre gruppi (che posseggono basso P.I.) e da elementi del 6° e 7° gruppo (caratterizzati da alta A.E.). Come cationi avremo: Li^+ , Na^+ , K^+ , etc., Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc. (il Be va considerato a parte), Al^{3+} , etc. Come anioni avremo: F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} . Alcuni metalli, specie quelli di transizione, tendono a dare cationi di carica diversa. Ad esempio, i metalli del gruppo IB (Cu , Ag , Au) possono dare cationi monovalenti, ma anche Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{3+} .

Occorre tener presente che la formazione di ioni non è un processo che avviene in quanto fine a se stesso, ma è subordinato alla possibilità di formare legami ionici.

Occorre anche sottolineare che la formula di un composto ionico non corrisponde (nello stato solido) ad una molecola, ma indica il rapporto numerico fra gli ioni. Ad esempio, NaCl indica che nel cloruro di sodio il rapporto fra Na^+ e Cl^- è 1:1; MgBr_2 indica che nel bromuro di magnesio il rapporto fra Mg^{2+} e Br^- è 1:2. Tutti i composti ionici allo stato solido hanno una struttura ben definita, il RETICOLO CRISTALLINO, tale che ogni catione è circondato da un certo numero di ioni - e viceversa. Questo numero si definisce Numero di Coordinazione dello ione. La configurazione spaziale di un composto ionico (ad esempio, un sale) dipende dal raggio ionico degli ioni che lo costituiscono. Per l'esattezza dal rapporto raggio ione+ : raggio ione- (r^+/r^-): il reticolo ha geometria cubica se $r^+/r^- > 0.73$; ottaedrica se > 0.41 ; tetraedrica se > 0.21 .



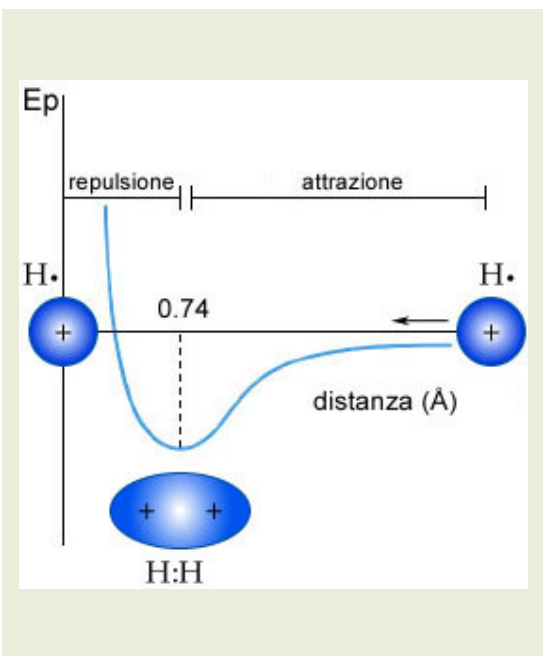
Allo stato solido, gli ioni sono tenuti insieme da forze elettrostatiche coulombiane. La forza di legame è calcolabile mediante la legge di Coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

q_1 e q_2 sono le cariche degli ioni che interagiscono, r è la distanza fra di essi (si noti che in un composto ionico la distanza minima fra i due ioni è pari alla somma dei loro raggi ionici), ed ϵ è una costante, detta **costante dielettrica del mezzo**. Nel vuoto, il termine $4\pi\epsilon$ vale circa 10^{-10} ($C^2/N\ m^2$). Nell'acqua tale valore è circa 80 volte maggiore; ciò significa che il potenziale di interazione risulta ridotto di quasi due ordini di grandezza. E' questo il motivo per cui l'acqua è un ottimo solvente per le sostanze ioniche. Ponendo un sale (es. NaCl) in acqua, le interazioni coulombiane fra gli ioni divengono così deboli che non possono più aggregarsi a formare il cristallo: gli ioni Na^+ e Cl^- in soluzione acquosa si trovano **solvatati** dalle molecole del solvente.

Il Legame Covalente

Oltre che attraverso la formazione di composti ionici, gli atomi possono unirsi mediante la formazione di legami di natura diversa, legami covalenti. E' da questo tipo di legami che si formano le **molecole**, aggregati atomici stabili, capaci di esistere come unità indipendenti in tutti gli stati di aggregazione della materia: solido, liquido e gassoso. Quando due atomi uguali o con P.I e A.E. simili si incontrano, non vi può essere un trasferimento completo di elettroni, come avviene nella formazione del legame ionico. In questo caso i due atomi possono raggiungere la configurazione elettronica stabile del gas nobile mettendo in compartecipazione i propri elettroni spaiati, formando così un legame covalente. Il legame covalente è infatti sempre costituito da una coppia di elettroni condivisa fra due atomi. Facciamo un esempio prendendo in considerazione la molecola più semplice, quella dell'idrogeno (H_2).



L'atomo di idrogeno ha configurazione elettronica 1s: è cioè costituito da un protone e un elettrone. Quando due atomi di idrogeno si avvicinano l'uno all'altro, le forze di attrazione che il nucleo di un atomo esercita sulla nuvola elettronica dell'altro vanno via via aumentando man mano che diminuisce la distanza fra di loro (vedi il grafico a lato dell'Energia potenziale, E_p , in funzione della distanza fra i nuclei). Giunti ad una distanza di 0.74 Å, l'attrazione è massima, mentre la repulsione fra i due nuclei è ancora relativamente bassa. In queste condizioni, le nuvole elettroniche dei due atomi si fondono in modo che i due orbitali atomici danno origine ad un nuovo orbitale, orbitale di valenza, che ospita entrambi gli elettroni e occupa una regione dello spazio che comprende i due nuclei. Al di sotto di questa distanza, la repulsione internucleare prenderebbe a crescere rapidamente, per cui i due nuclei tendono a rimanere alla distanza di minima energia potenziale.

Come si può capire dall'esempio dell'idrogeno, affinché fra due atomi possa formarsi un legame covalente, è necessario che entrambi posseggano nel livello esterno almeno **un orbitale atomico occupato da UN SOLO elettrone**.

Ovviamente il legame covalente non è esclusivo di molecole biatomiche. Fra breve prenderemo in considerazione gli elementi non metallici del 2° e 3° periodo (C, N, O, F, e Si, P, S, Cl) per ampliare la descrizione del legame covalente. Prima però anticipiamo alcuni concetti di carattere generale.

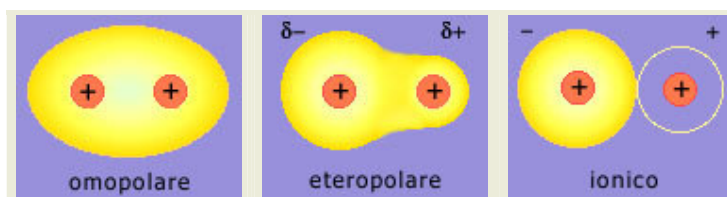
- Alla fine del nostro percorso sarà evidente come il legame covalente sia prerogativa prevalente dei non metalli, i quali tendono a formare legami di questo tipo con l'H (l'idrogeno pur appartenendo al I gruppo non può essere considerato un metallo), con altri non metalli, e con se stessi.
- Come vedremo, la tendenza di questi elementi, che diventa quasi una regola, è quella di **disaccoppiare** gli elettroni, quando possibile, in orbitali liberi a contenuto energetico superiore. Nonostante questo processo richieda una certa spesa di energia, esso è favorito poiché consente la formazione di un numero maggiore di legami, e quindi l'origine di un "sistema" a più basso contenuto di energia, di conseguenza più stabile.
- Un criterio che si impone nella formazione dei composti covalenti è la tendenza alla **configurazione ottetziale**. Assai spesso il risultato della formazione di legami covalenti è il raggiungimento della configurazione elettronica stabile del gas nobile ad essi più vicino, da parte degli atomi che si legano. Quella dell'ottetto è comunque una regola che può essere "superata". Gli elementi del 3° periodo possono formare un numero di legami superiore a 4 poiché, a differenza degli elementi del 2° periodo, hanno a disposizione gli **orbitali d** nei quali possono disaccoppiare elettroni.

- Infine, un altro concetto che ricorre costantemente è quello dell'**ibridazione**. L'ipotesi dell'ibridazione nasce per giustificare l'osservazione sperimentale che quando un elemento forma legami covalenti, essi sono tutti equivalenti indipendentemente dall'orbitale atomico, s, p, o d, contenente l'elettrone che si impegna nel legame. In altre parole, quando un elemento forma legami covalenti è come se gli orbitali atomici si "rimescolassero" a formare orbitali ibridi, tutti equivalenti e isoenergetici.

Polarità del legame. Elettronegatività

Quando si ha un legame fra due atomi uguali, la coppia di elettroni risulta equamente condivisa fra di essi. Si parla in questo caso di legame covalente puro o **omopolare**. Quando invece il legame covalente si stabilisce fra due atomi diversi, la coppia elettronica risulta spostata (mediamente nel tempo) verso quello che ha maggior affinità elettronica e maggior potenziale di ionizzazione. In tal caso il legame è definito **eteropolare**.

E' possibile avere tutta una gamma di polarità del legame covalente, che va dal legame omopolare fino al massimo grado del legame ionico (CsF). Il legame ionico in effetti può essere considerato un caso estremo del legame eteropolare, che si realizza quando la coppia di e⁻ è trasferita completamente ad uno dei due atomi.



Nel caso del legame eteropolare, una molecola biatomica si comporta come un **dipolo**, è cioè polare, poiché il baricentro delle cariche positive non coincide con quello delle cariche negative. La molecola ha un'estremità con parziale carica negativa e un'estremità con parziale carica positiva. Per dipolo si intende un sistema costituito da due cariche elettriche dello stesso valore assoluto e di segno contrario, poste a distanza "r" fra di loro. Ogni dipolo è caratterizzato da un "momento dipolare", definito da $\mu = q r$, dove q indica l'intensità della carica. Nel caso di molecole poliatomiche, per valutarne la polarità occorre considerare la geometria molecolare. Ad esempio, in CO_2 $\mu = 0$ poiché la molecola ha struttura lineare; in H_2O $\mu \neq 0$ poiché la molecola ha struttura tetraedrica.

Il grado di polarità del legame è correlato con una proprietà degli atomi, detta **elettronegatività**; più esattamente, è in relazione con la differenza di elettronegatività dei due atomi impegnati nel legame. L'elettronegatività può essere definita concettualmente come **"la tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame"**. Secondo Mulliken, l'elettronegatività può essere espressa come la semisomma (media) del Potenziale di ionizzazione e dell'Affinità elettronica. Purtroppo la formula di Mulliken consente di valutare l'elettronegatività solo di quegli elementi di cui sia nota l'affinità elettronica e che, come abbiamo osservato, sono piuttosto pochi, a causa della difficoltà della misura sperimentale di questo parametro. Linus Pauling propose per il calcolo dell'elettronegatività un metodo di più ampia applicabilità, basato sul confronto delle energie di legame in molecole biatomiche. Nella Tabella che segue sono riportati i valori di elettronegatività di alcuni elementi, secondo Pauling.

H 2.1						
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			As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
					Te 2.1	I 2.5

L'elettronegatività è una proprietà periodica degli elementi, proporzionale all'A.E. e al P.I. Come si può notare dalla tabella, essa tende a diminuire all'interno di un gruppo procedendo dall'alto in basso, e all'interno di un periodo procedendo da destra a sinistra.

L'elettronegatività è un concetto molto utile ed importante in chimica, in quanto consente di fare diverse considerazioni sulla struttura, le proprietà e la reattività delle molecole.

Dalla differenza di **elettronegatività**, ΔEN , dei due atomi impegnati in un legame è possibile risalire alla % di carattere ionico del legame. Nella tabella che segue, è riportata la relazione fra questi due parametri.

ΔEN	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8
% ionicità	1	4	9	15	22	30	39	47	56	63	70	76	82	86

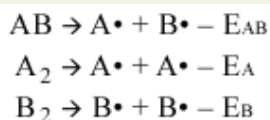
Questa tabella deve essere usata con una certa ocularità. Innanzitutto, occorre ricordare che è stata ricavata da un'equazione empirica suggerita dallo stesso Pauling (*) e, principalmente, che è stata concepita per esprimere il carattere ionico del **legame covalente**. E' unicamente in questa ottica che essa trova corretta applicazione. Soprattutto, non la si deve utilizzare nel caso di composti ionici, né, tantomeno, per valutare se un composto sia di natura ionica o covalente. Un suo uso improprio potrebbe infatti portare a conclusioni contraddittorie. Ad esempio, composti decisamente ionici, quali NaCl, MgCl₂ o addirittura ZnCl₂, risulterebbero avere un carattere ionico (rispettivamente 67%, 55% e 39%) inferiore o simile a certi composti covalenti quali BeF₂ (79% ionicità) o BF₃ (63%). Oppure si sarebbe tentati di concludere che l'acido fluoridrico è un composto di natura più ionica che covalente, avendo il legame in HF il 59% di ionicità.

*) % ionicità = $1 - e^{-\frac{\Delta EN^2}{4}}$ I valori forniti da questa equazione sono in buon accordo con quelli che si ottengono dal confronto delle energie di legame e con quelli ricavabili dalla misura del momento dipolare in molecole biatomiche (misura che rappresenta un ulteriore metodo sperimentale per il calcolo della % di ionicità del legame covalente).

Box di approfondimento: Il calcolo dell'elettronegatività secondo Pauling

L'**energia di legame** può essere definita come l'energia che si libera nel processo di formazione di un legame, ed è pari, ma di segno contrario, alla quantità di energia necessaria a rompere quel legame (energia di dissociazione). Sperimentalmente, l'energia di legame si misura come energia di dissociazione.

Confrontiamo l'energia di legame della molecola eteropolare **AB** con le energie di legame delle molecole omopolari **A₂** e **B₂**. Queste energie si riferiscono alle reazioni di dissociazione indicate di seguito:



Se nella molecola AB il legame fosse omopolare, l'energia di legame, E_{AB}, dovrebbe risultare pari alla media delle energie di legame della molecola A₂ e della molecola B₂:

$$E_{AB} = \frac{E_A + E_B}{2}$$

In realtà, sperimentalmente si osserva che E_{AB} è quasi sempre **maggiore** della media delle energie di legame E_A ed E_B . L' "extra" energia, ΔE , (che rappresenta appunto la differenza fra l'energia di dissociazione sperimentalmente e quella "teorica", calcolata assumendo omopolare il legame) è dovuta al contributo del **carattere ionico** presente nel legame della molecola AB. Una buona approssimazione del carattere ionico del legame si ottiene dal rapporto ΔE su E_{AB} sperimentalmente). In sostanza, in una molecola polare l'**interazione elettrostatica** fra regioni di polarità opposta conferisce al legame un tot di energia in più rispetto al legame covalente puro.

Per il calcolo del ΔE , Pauling, anziché la media aritmetica, utilizzò come valore "teorico" la **media geometrica** delle energie di dissociazione delle molecole A_2 e B_2 , ovvero:

$$\Delta E = E_{AB} - \sqrt{E_A \times E_B}$$

Poiché il carattere ionico del legame covalente è da mettere in relazione con la differenza di elettronegatività dei due atomi legati, Pauling definì la differenza di elettronegatività, $\Delta E.N.$, come proporzionale alla radice quadrata di ΔE , e più precisamente:

$$\Delta E.N. = 0.208 \sqrt{\Delta E}$$

0.208 è un fattore di conversione per trasformare le kcal in eV ($1\text{eV} = 23.1$ kcal/mole)

Dato che, il metodo suggerito da Pauling consente di valutare solo **differenze** di elettronegatività; occorre fissare un valore arbitrario di riferimento per poter esprimere le elettronegatività degli atomi. Pauling pose pari a 4 l'elettronegatività del **fluoro**, l'elemento più elettronegativo, e a partire da esso ricavò i valori degli altri elementi.