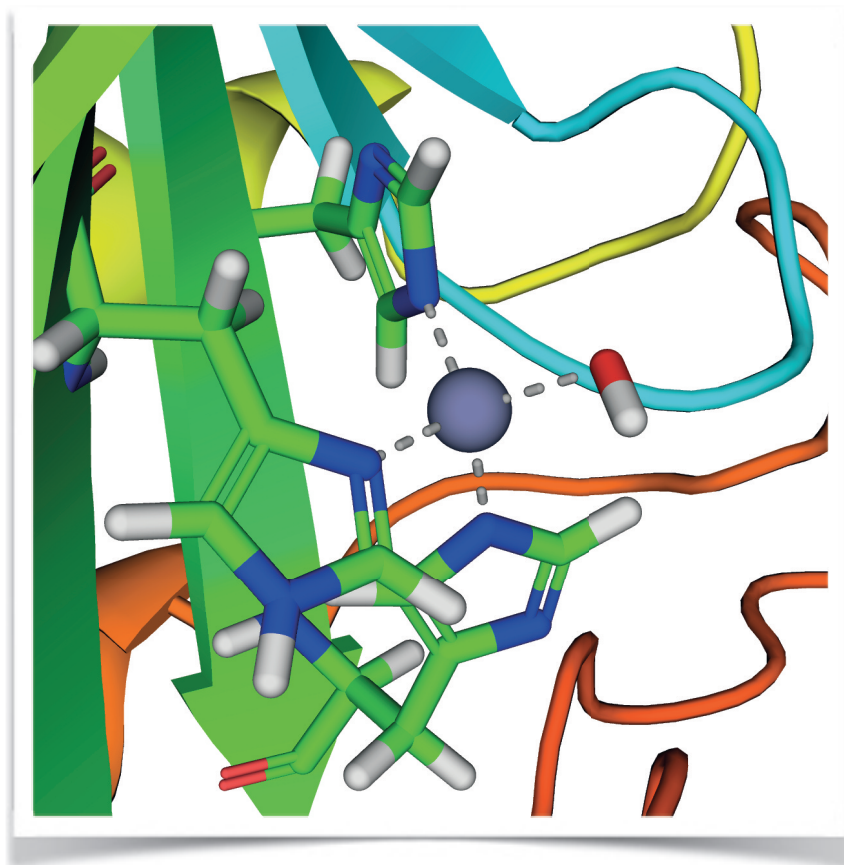


• Capitolo 1 •

Il legame chimico e la geometria delle molecole



- ❁ Caratteristiche di un legame
- ❁ I legami primari
- ❁ La geometria delle molecole
- ❁ L'Ibridazione
- ❁ I legami secondari

I legami primari



FOCUS

1. Capiremo perché si formano i legami tra gli atomi.
2. Capiremo la differenza tra i vari tipi di legame.
3. Capiremo come si rappresentano le molecole

1.1. Quali sono le caratteristiche di un legame?

La maggior parte delle sostanze esistenti in natura è costituita non da atomi singoli ma da molecole nelle quali gli atomi sono legati tra loro. Uno dei risultati che sicuramente abbiamo raggiunto con il primo libro è stato capire che la reattività chimica degli atomi è legata alla configurazione elettronica e in particolare agli elettroni che si trovano sugli orbitali più esterni (**elettroni di valenza**).

Gli elementi, attraverso una evoluzione spontanea, tendono a legarsi con altri elementi in modo da formare molecole che hanno un contenuto energetico più basso degli elementi che la costituiscono (tutti i sistemi tendono a possedere il minor contenuto energetico possibile).

I legami tra gli atomi si formano per cessione, acquisto o messa in comune degli elettroni di valenza.

Il tipo di legame che si formerà dipenderà essenzialmente dalla tendenza che manifestano gli atomi coinvolti ad acquistare (affinità elettronica) o a perdere elettroni (**energia di ionizzazione**).

Tra due o più atomi esiste un legame chimico se le interazioni (forze) agenti tra di loro danno luogo alla formazione di un aggregato sufficientemente stabile da poter essere studiato (individuato)

(L. Pauling).

1.1.2. La regola dell'ottetto

Per spiegare la formazione di legami chimici tra gli atomi, **Gilbert Newton Lewis** formulò nel 1916 una regola empirica chiamata **regola dell'ottetto**.

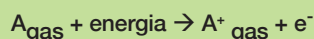
E' utilizzabile solo per gli atomi dei gruppi principali (quelli con numerazione romana) della tavola periodica. La regola enuncia che:

Quando un atomo possiede il livello elettronico esterno completo (detto "guscio di valenza"), in genere costituito da otto elettroni nella configurazione $s^2 p^6$, esso è in una condizione di particolare stabilità energetica, e tende a non formare ulteriori legami.

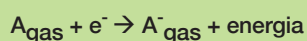
Tutti gli elementi tendono ad avere una configurazione elettronica stabile ($s^2 p^6$) cioè a basso contenuto di energia; gli elementi dei primi gruppi della tavola periodica perdono elettroni (**energia di ionizzazione**) assumendo la configurazione elettronica del gas nobile che li precede; gli elementi del VI e VII gruppo tendono invece ad acquistare elettroni liberando energia (**affinità elettronica**) e raggiungendo la configurazione elettronica del gas nobile che li segue.

L'ottetto può essere raggiunto anche mettendo in comune gli elettroni come vedremo in seguito. Ricordiamo le definizioni di energia di ionizzazione ed affinità elettronica:

L'energia di ionizzazione è l'energia necessaria per allontanare a distanza infinita dal nucleo l'elettrone più esterno di un atomo allo stato gassoso. Si esprime in KJ/mol.



L'affinità elettronica è l'energia che si libera quando un atomo, allo stato gassoso, cattura l'elettrone. L'unità di misura è kJ/mol.



Un'importante eccezione è costituita dall'elio (He), l'unico gas nobile che non ha otto elettroni negli orbitali più esterni, ma solo due. Elementi con numero atomico Z vicino a quello dell'elio come idrogeno, litio e berillio raggiungono una configurazione completa con due elettroni, detta **duetto**.

Altre eccezioni sono rappresentate dai metalli di transizione che, grazie agli orbitali d possono espandere il loro l'ottetto (cioè risultano presenti più di otto elettroni) come vedremo in seguito. Dalla regola dell'ottetto segue che i gas nobili non formano legami, anche se in condizioni particolari è stato possibile ottenere composti di gas nobili (soprattutto di xeno).

1.1.3. La simbologia di Lewis

Nella maggior parte dei casi gli elettroni coinvolti nelle reazioni chimiche sono quelli contenuti negli orbitali s e nei tre orbitali p del livello energetico più esterno; per questo motivo tali elettroni sono convenzionalmente rappresentati utilizzando un metodo, introdotto appunto da Lewis, in cui il nucleo e gli elettroni interni sono rappresentati dal simbolo dell'elemento mentre gli elettroni esterni sono indicati come punti o coppie di punti disposte ai quattro lati dell'elemento.

Ad esempio, se consideriamo lo zolfo la cui configurazione elettronica è $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$, con 6 elettroni di valenza, la sua rappresentazione secondo Lewis è:



Qual è il vantaggio? Una rappresentazione di questo tipo della configurazione elettronica dell'ultimo livello è molto comoda perché evidenzia immediatamente la reattività dell'elemento indicando il numero totale degli elettroni di valenza ed esplicitando quante sono le coppie di elettroni (**doppietti o lone-pair**) e quanti gli elettroni spaiati (**singoletti**).

Per maggior chiarezza consideriamo la **configurazione di Lewis** o **Struttura di Lewis** di tutti gli elementi appartenenti al 2° periodo.

Elemento	Gruppo	Configurazione di Lewis	Singoletti	Doppietti
Litio	I A	Li •	1	0
Berillio	II A	Be ••	2	0
Boro	III A	B •••	3	0
Carbonio	IV A	C ••••	4	0
Azoto	V A	N •••••	3	1
Ossigeno	VI A	O ••••••	2	2
Fluoro	VII A	F •••••••	1	3
Neon	VIII A	Ne ••••••••	0	4

Avrai notato che il numero di elettroni esterni coincide con il numero del gruppo

Consideriamo ad esempio i gas nobili (VIII A): la configurazione è identica per tutti gli elementi dell'ottavo gruppo ad esclusione, naturalmente, dell'elio che possiede solamente due elettroni:



Ma quanti sono i legami che un atomo può formare? E' possibile intuirlo dalla configurazione di Lewis?

Evidentemente sì, dipende da quanto la configurazione dell'elemento si allontana da quella di un gas nobile, ad esempio il fosforo(V gruppo A) possedendo cinque elettroni esterni la sua configurazione di Lewis sarà:



Facendo riferimento alle configurazioni dei gas nobili precedentemente rappresentate è evidente che al fosforo mancano tre elettroni per completare l'ottetto, quindi sono tre i legami che tenderà a formare con gli elementi con cui reagisce, utilizzando gli elettroni spaiati e tendendo ad acquistare gli elettroni di cui ha bisogno, ricorda infatti che il fosforo è un **non metallo**. A questo punto sai prevedere qual'è il numero di legami che può formare l'azoto?

Chiaramente non hai avuto neanche bisogno di rappresentare la configurazione, trovandosi nello stesso gruppo hanno la capacità di formare lo stesso **numero** di legami.

Consideriamo ora un altro elemento molto comune, l'ossigeno:



Anche l'ossigeno è un non metallo ed ha bisogno di due elettroni, per raggiungere la configurazione dei gas nobili quindi tenderà a formare due legami, attirando verso di sé due elettroni.

Vediamo ora il comportamento dell'alluminio, un tipico **metallo** del **terzo gruppo**



Nell'alluminio gli elettroni esterni sono solo tre e come sappiamo il suo comportamento da metallo prevede che l'elemento tenda ad assumere la configurazione del gas nobile che lo precede nella tavola periodica, cedendo gli elettroni; il numero di legami che potrà formare sarà quindi tre. Possiamo adesso trarre una prima regola generale, che poi allargheremo, da applicare a questo tipo di rappresentazione schematica, per cui:

il numero di legami che un elemento può formare è rappresentato in prima analisi dal numero di elettroni spaiati presenti.

A questo punto è chiaro che il modo con cui si formano i legami è differente a secondo del tipo di elementi considerati, ad esempio sia l'alluminio che il fosforo possono formare tre legami ma la loro reattività è differente quindi il tipo di legame sarà molto diverso. La tipologia dei legami finora trattati riguarda i cosiddetti.

1.2. I Legami Primari

I legami primari sono legami forti che si stabiliscono tra gli atomi che formano una molecola; conoscerli può fornirci informazioni sulla:

- esistenza di una determinata sostanza, legata alla possibilità che si formino dei legami tra gli atomi coinvolti
- Composizione chimica, in quanto il numero di legami possibili determina il rapporto di combinazione tra gli atomi nella sostanza
- Reattività chimica, associata alla tipologia dei legami presenti

I **legami primari** possono essere:

LEGAME COVALENTE

si forma tra atomi con elevata affinità elettronica (atomi di elementi non metallici)

LEGAME IONICO

si forma tra atomi con elevata affinità elettronica (**non metalli**) ed atomi a bassa energia di ionizzazione (**metalli**)

LEGAME METALLICO

si forma tra atomi di elementi con bassa energia di ionizzazione (**metalli**).



omopolare o eteropolare

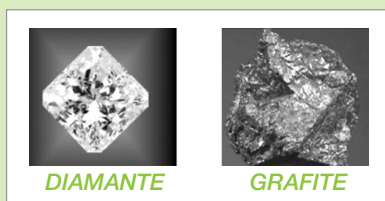
Per semplicità consideriamo solo gli elementi principali e suddividendo grossolanamente in tre parti la Tavola Periodica

Sinistra (Metalli)	Centro (Semimetalli)	Destra (Non Metalli)
A	B	C

possiamo rappresentare, in modo schematico ed un po' approssimato ma sicuramente utile, la tipologia di legame possibile tra i vari elementi

AAAAA	→	METALLICO
BBBBB	→	COVALENTE APOLARE
CC, CC'	→	COVALENTE APOLARE
AC	→	IONICO
AB	→	IONICO o COVALENTE POLARE
BC	→	COVALENTE POLARE

PER SAPERNE DI PIU'



Definire la tipologia dei legami presenti in una sostanza è fondamentale perché come sappiamo ne determina le caratteristiche fisiche e chimiche; ma se consideriamo i due cristalli raffigurati di seguito, ci renderemo conto che questo non è l'unico parametro da considerare.

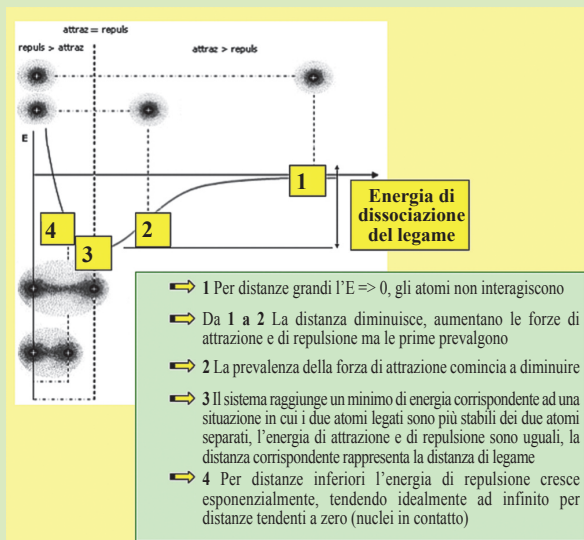
Il Diamante e la Grafite infatti, hanno caratteristiche evidentemente differenti ed a nessuno verrebbe in mente di regalare un anello con grafite al posto di un anello con diamante ma da un punto di vista prettamente chimico la cosa potrebbe essere lecita, visto che entrambi non sono altro che due forme cristalline del Carbonio (si dice forme **allotropiche**) che essendo puro non può fare altro che formare legami covalenti con sé stesso.

Le enormi differenze tra le due sostanze possono essere quindi spiegate solo se si ammette che il legame sia caratterizzato da altri tipi di parametri oltre la sua natura chimica ed in effetti un legame all'interno di una sostanza si può considerare univocamente determinato se si conoscono la sua:

- ENERGIA
- LUNGHEZZA
- ORIENTAZIONE

I primi due parametri sono facilmente identificabili approfondendo il concetto della variazione di energia di un sistema in seguito all'associazione di uno o più atomi.

Durante il processo di formazione di un legame, tra i due atomi, si esercitano sia forze **attrattive** (*elettroni - nuclei*) che forze **repulsive** (*nucleo-nucleo, elettroni-elettroni*).



Il fenomeno è stato studiato da P. Morse e E.U. Condon ed espresso attraverso un grafico che utilizza l'andamento dell'energia potenziale rispetto alla distanza internucleare per evidenziare l'evoluzione dello stato energetico del sistema formato da due atomi che si uniscono in un legame stabile.

Se per convenzione poniamo uguale a zero l'energia potenziale di due atomi quando tra loro non esiste nessun tipo di interazione cioè quando si trovano idealmente a distanza infinita, possiamo presupporre che durante il loro avvicinamento sia le forze attrattive che quelle repulsive diventino più intense ma che le prime evidentemente prevalgano, rendendo il sistema più stabile rispetto alla situazione di partenza. Man mano che diminuisce la distanza, infatti, l'energia potenziale complessiva dei due atomi diminuisce, tutto ciò sino ad arrivare ad una:

distanza inter-nucleare critica o **distanza di legame**, in corrispondenza della quale le due forze risulteranno perfettamente uguali, l'energia potenziale raggiungerà quindi il suo **valore minimo** ed il sistema sarà in equilibrio.

CURIOSITÀ

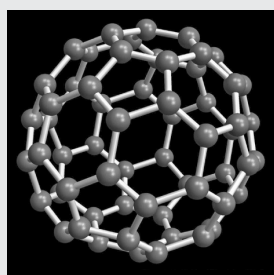
FULLERENI e NANOTUBI

Nell'ottobre del 1996 fu assegnato il premio Nobel per la scoperta della molecola di **fullerene**, l'unica forma finita del carbonio (il diamante e la grafite sono solidi a reticolo infinito).

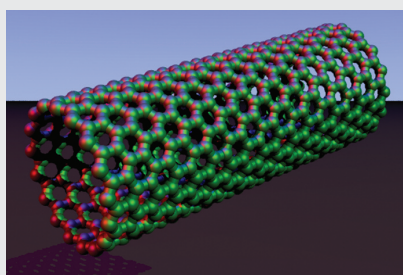
I fullereni vengono ora prodotti artificialmente con un sistema di vaporizzazione del carbonio ad alta temperatura ma sono stati ritrovati in minime percentuali anche nella miniera di carbone di Yinpinglang, in Cina e in un meteorite caduto in Messico.

La molecola di fullerene si combina in **aggregati C₆₀**, con una struttura simile a quella di un pallone da calcio (icosaedro) ed è formata da 12 pentagoni e 20 esagoni. Questa molecola ha aperto le frontiere per lo studio delle nanotecnologie ed ha svariate applicazioni ad esempio nel campo della cura e della diagnostica medica in cui viene usato per trasportare atomi o traccianti radioattivi fino alle cellule tumorali.

I primi **SWNT (Single Wall Nano Tube)** sono stati prodotti nel 1993 e possono essere descritti come tubi in carbonio formati da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche. Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le sue semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni.



Fullerene



Nanotubo di carbonio

1.2.1 Il legame covalente

Abbiamo visto che gli atomi tendono a legarsi spontaneamente fra loro per formare delle molecole, dando luogo al legame chimico ogni qual volta questo processo permette loro di raggiungere una condizione di **maggiore stabilità energetica**, quindi:

$$\text{Energia del sistema } A-B \text{ (molecola)} < \text{Energia del sistema } A + B \text{ (atomi singoli)}$$

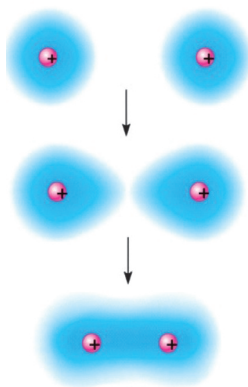
Il legame covalente si ha quando due atomi si uniscono tra loro mettendo in **compartecipazione gli elettroni esterni**, in un processo la cui forza motrice è una diminuzione dell'energia globale del sistema formato dalle due particelle. Nella configurazione elettronica esterna si definisce:

Singoletto o elettrone spaiato  **Doppio** 

Il legame covalente si realizza tra due atomi che abbiano nell'ultimo livello energetico almeno un elettrone spaiato.

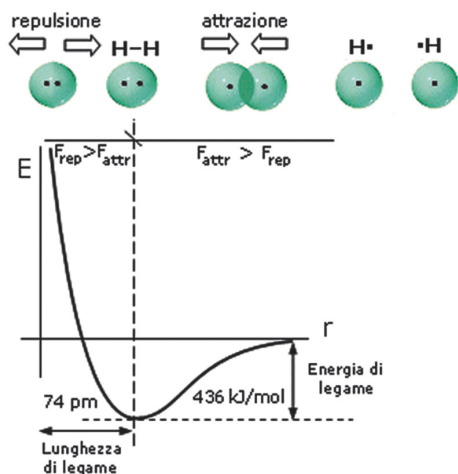
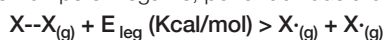
I due orbitali atomici si fondono, per formare un **orbitale di legame**, che circonda entrambi i nuclei, al suo interno si trovano i due elettroni spaiati, con spin opposto (vale sempre il principio di Pauli) detto **orbitale molecolare**.

Essi non appartengono più ai singoli atomi, bensì ad ambedue: i due atomi hanno messo ognuno in **compartecipazione** un orbitale con un elettrone.



Ogni legame è caratterizzato da:

- una lunghezza, definita **lunghezza del legame**, che corrisponde alla distanza di equilibrio tra i nuclei dei due atomi coinvolti nel legame ; è dell'ordine di grandezza dei Picometri ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$)
- dall'**energia di legame**, misurata in KJ/mol, che è l'energia che si libera quando due atomi allo stato gassoso passano da distanza infinita alla distanza di legame ed ovviamente coincide con l'energia che è necessario fornire al sistema (allo stato gassoso) per rompere il legame, portando i due atomi a distanza infinita.



È una misura della "forza" di un legame chimico e, per questo motivo, viene a volte impropriamente chiamata **forza di legame**.

Consideriamo come esempio reale la formazione del legame covalente in una molecola di H_2 ; i due atomi di Idrogeno condividono il loro unico elettrone per raggiungere la configurazione stabile dell'Elio e, leggendo sulla **curva di Morse** il valore corrispondente al minimo di energia potenziale, vediamo che la lunghezza del legame nella molecola di Idrogeno è di 74 pm, mentre l'energia del legame è la differenza tra l'energia della molecola (corrispondente al minimo della curva) e quella dei due atomi separati, (corrispondente allo zero) ed ha un valore di 436 KJ/mol.

!

Naturalmente, ogni legame possiede una propria stabilità ed una propria lunghezza, come si evidenzia nella seguente tabella:

Legame	Energia di legame (kJ/mole)	Lunghezza di legame (nm)
C=C	370	0.154
C=C	680	0.13
C=C	890	0.13
C=H	435	0.11
C=N	305	0.15
C=O	360	0.14
C=O	565	0.12
C=F	450	0.14
C=Ci	340	0.18
O=H	500	0.10
O=O	220	0.15
O=Si	375	0.16
N=O	250	0.12
N=H	430	0.10
F=F	160	0.14
H=H	435	0.074

Il legame covalente può essere di due tipi:

- Covalente omeopolare o apolare
- Covalente eteropolare o polare

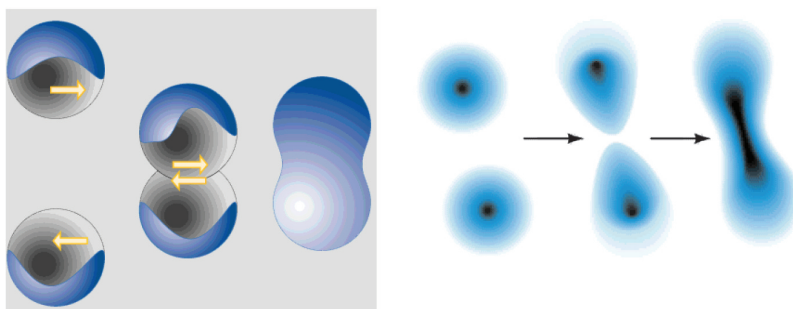
Prima di vedere la differenza tra questi due tipi di legame, è opportuno richiamare alla memoria il concetto di elettronegatività:

L'elettronegatività è definita come la tendenza di un atomo, all'interno di una molecola, ad attrarre su di sé gli elettroni di legame

Il legame covalente omeopolare si forma tra due elementi uguali, in questo caso si parla di legame covalente puro, o con valori di elettronegatività molto vicini (il Δe non deve superare il valore di 0,4). Riprendiamo il caso dell'idrogeno:

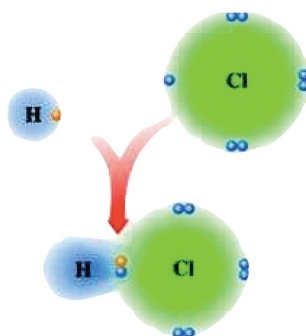


In queste condizioni, le nuvole elettroniche dei due atomi si fondono in modo che i due orbitali atomici danno origine ad un nuovo orbitale, orbitale molecolare, che ospita entrambi gli elettroni e occupa una regione dello spazio che comprende i due nuclei. Il legame covalente si rappresenta con un trattino che unisce i due atomi.



Il legame covalente è un **legame direzionato o direzionale** in quanto è diretto tra i nuclei dei due orbitali atomici coinvolti nel legame; gli orbitali atomici quindi hanno una precisa orientazione nello spazio.

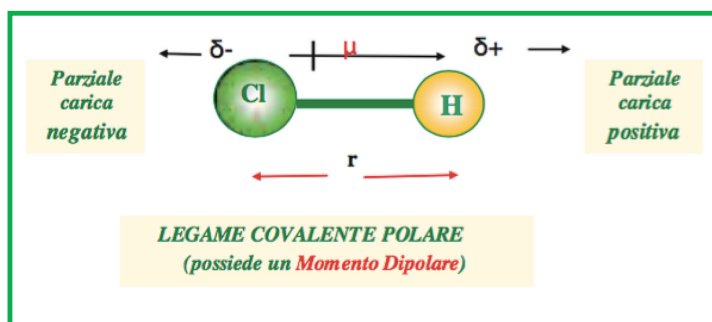
Il **legame covalente eteropolare** si forma tra due elementi con valori di elettronegatività non molto vicini (il Δe deve superare il valore di 0,4 ed essere inferiore a 1,8). Prendiamo come esempio il legame idrogeno - cloro nella molecola dell'acido cloridrico, HCl; la tendenza ad acquistare l'eletttrone da parte del cloro (che esternamente ne ha 7), è complementare alla tendenza dell'idrogeno a cedere il suo unico elettrone.



In questo caso la coppia elettronica, pur avendo la massima probabilità di trovarsi tra i due nuclei, non è condivisa equamente ma staziona preferenzialmente più vicino all'atomo di Cloro.

Il legame è ancora **direzionato e forte** ma la localizzazione degli elettroni determina una maggiore densità di carica negativa sul cloro ed una carenza di cariche negative sull'idrogeno.

Le cariche quindi si differenziano con la formazione di una parziale carica negativa (δ^-) sul cloro ed una parziale carica positiva (δ^+) sull'idrogeno (**Dipolo**).



Per **Dipolo Elettrico** in fisica, si intende un sistema costituito da due cariche elettriche di segno opposto, poste ad una certa distanza (r) tra loro.

Ogni dipolo è caratterizzato numericamente da un **Momento Dipolare**, indicato con la lettera greca μ (**mu**); il momento dipolare è una **grandezza vettoriale**, il cui verso va, per convenzione, dalla carica negativa a quella positiva.

Se indichiamo con %I mediamente la percentuale di ionizzazione di un legame, possiamo dire che:

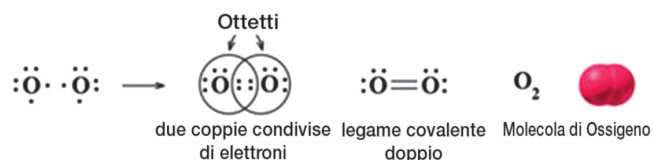
- Se %I supera il 60%, cioè quando la differenza di elettonegatività, $XA - XB \geq 1,8$, il legame è già da considerarsi a **prevalenza ionica**.
- Mentre per $0 \leq XA - XB \leq 1,8$ il legame aumenta la sua polarità passando da **covalente puro a covalente polare**.
- Per $XA - XB \geq 3$ il legame è da considerarsi totalmente **ionico** ma questo succede realmente solo per pochi composti.

1.2.2. I legami multipli

Quando gli atomi hanno più di un elettrone spaiato, per raggiungere l'ottetto, a volte devono condividere due o più coppie di elettroni. In questo modo si vengono a formare legami doppi o tripli che si rappresentano rispettivamente con due o tre trattini.

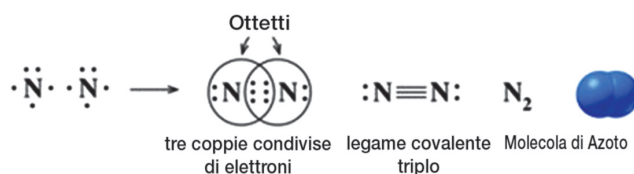
Legame doppio

Prendiamo ad esempio la molecola di ossigeno O_2 ; secondo la teoria di Lewis, i due atomi di ossigeno ciascuno con sei elettroni nel livello esterno mettono in comune due elettroni ciascuno in modo che ogni atomo raggiunge l'ottetto. In questo modo si forma un doppio legame che viene rappresentato con due trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi e che è più corto e più forte del legame semplice.



Legame triplo

Prendiamo ad esempio la molecola di azoto N_2 ; secondo la teoria di Lewis, i due atomi di azoto ciascuno con cinque elettroni nel livello esterno mettono in comune tre elettroni ciascuno in modo che ogni atomo raggiunge l'ottetto. In questo modo si forma un triplo legame che viene rappresentato con tre trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi ed è più corto e più forte del legame doppio.

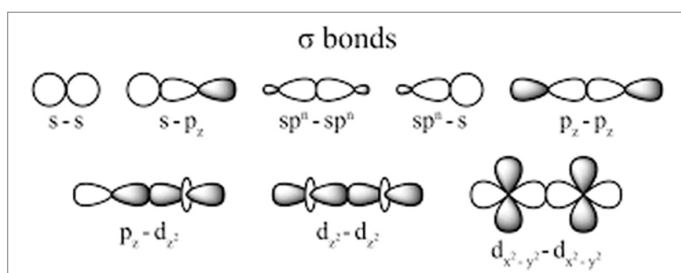


In generale, nei legami covalenti semplici è permessa la libera rotazione attorno all'asse di legame che invece è impedita nei legami doppi e tripli.

1.2.3 I Legami σ e legami π

Gli orbitali molecolari che si formano per sovrapposizione degli orbitali atomici non sono tutti uguali ma differiscono per il modo nel quale avviene la sovrapposizione.

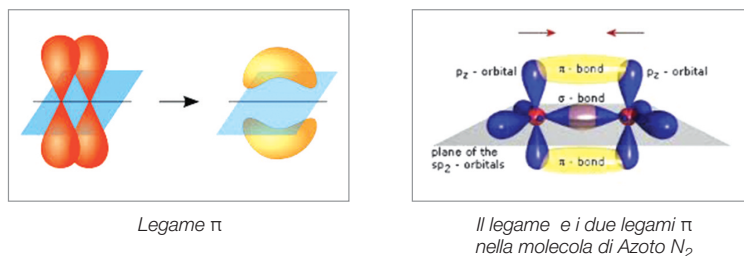
Diremo che si è formato un **legame σ** quando gli orbitali si sovrappongono lungo la congiungente dei due nuclei; è un legame forte perché la sovrapposizione è massima e si può instaurare tra due orbitali s, un orbitale s e uno p o tra due orbitali p, tra orbitali ibridi, ma la sovrapposizione è sempre frontale.



Legami σ

Diremo che si è formato un **legame π** quando gli orbitali si sovrappongono lateralmente; è un legame più debole del legame σ perché la sovrapposizione laterale è parziale. Si può instaurare tra orbitali p e tra orbitali ibridi.

In generale se tra due atomi vi è un solo legame esso sarà sicuramente un legame σ , se invece vi è un doppio o un triplo legame avremo sempre un legame σ , mentre gli altri saranno legami π .



1.2.4. Il legame dativo

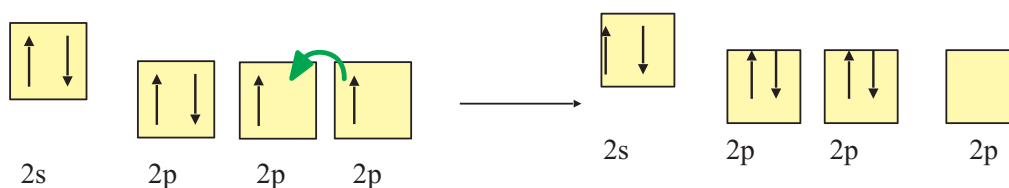
Abbiamo capito che i legami covalenti si formano grazie alla presenza sugli orbitali più esterni di elettroni spaiati. Un tipo particolare di legame covalente si può formare anche quando un atomo possiede uno o più doppietti elettronici non impegnati in alcun legame; tale legame è detto **legame covalente dativo o di coordinazione**.

Si forma quando un atomo detto **donatore** che possiede un doppietto elettronico non condiviso (lone pair) "incontra" un **atomo accettore**, che ha un orbitale vuoto che può mettere a disposizione per la formazione del legame. Esso, una volta formatosi, è indistinguibile da un normale legame covalente.

Il legame dativo può essere rappresentato con una freccia che va dal doppietto solitario dell'atomo D (donatore) e si dirige verso l'atomo A (accettore).



Molto importante è il caso in cui, nell'atomo accettore, l'orbitale vuoto sia il frutto di una promozione di elettroni da un orbitale ad un altro, generalmente degeneri. E' il caso dell'Ossigeno per il quale si ammette che, quando sia impegnato in legami di questo tipo, possa avvenire una transizione dalla configurazione più stabile, prevista dalla regola di Hund ad una configurazione meno stabile, nella quale un elettrone viene spostato da un orbitale p semisaturo all'altro orbitale p, generando un orbitale vuoto.



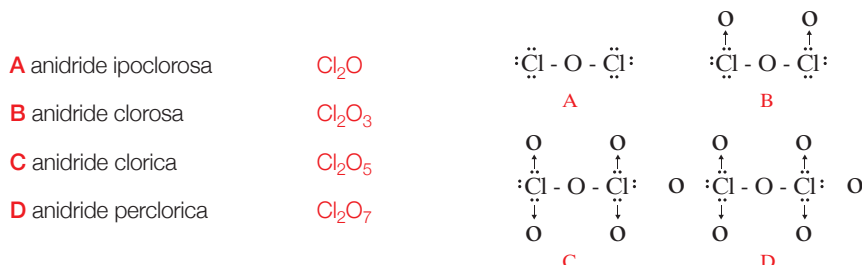
Questa configurazione è leggermente più instabile della precedente, ma permette successivamente la formazione di una molecola stabile, con un guadagno energetico complessivo.

Il ragionamento è simile a quello che compie una persona che acquista un bene leggermente più costoso sapendo che comunque ha risparmiato perché ammortizzerà successivamente la sua spesa ad esempio nella manutenzione o nella durata dell'apparecchio.

La formazione del legame dativo giustifica la capacità che hanno molti elementi (in particolare gli elementi alla fine di un periodo) di formare un numero variabile di legami con l'ossigeno (valenza variabile) legandosi con esso in diverse proporzioni.

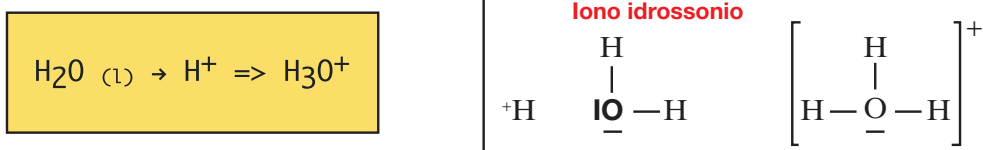
Il Cloro, ad esempio, che possiede una configurazione elettronica esterna $s^2 p^5$, presenta un elettrone spaiato e ben tre doppietti non condivisi disponibili per legami dativi, attirati dall'ossigeno, che come sappiamo è l'elemento più elettronegativo dopo il fluoro e accolti in uno degli orbitali p, vuoto.

Si giustifica in tal modo l'esistenza dei quattro composti ossigenati del cloro:



ed i rispettivi numeri di ossidazione del cloro: **+1** corrispondente all'unico elettrone spaiato, **+3** corrispondente all'elettrone spaiato ed ad un doppietto solitario, **+5** corrispondente all'elettrone spaiato ed ai due doppietti impegnati con i rispettivi atomi di ossigeno ed infine **+7** corrispondente all'elettrone spaiato ed ai tre doppietti solitari, il massimo numero di elettroni che il cloro può impegnare.

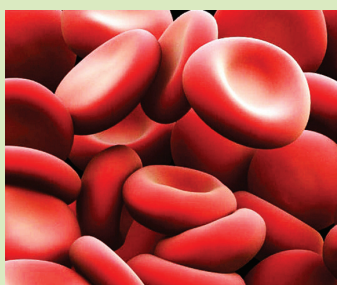
Altra applicazione importante del legame dativo si ha nella reazione di dissociazione ionica dell'acqua in ioni **H⁺** e ioni **OH⁻**. In realtà in soluzione non esistono ioni **H⁺** liberi poiché essi usano il loro orbitale 1s vuoto per legarsi, tramite legame dativo, ad uno dei due doppietti solitari dell'Ossigeno di una molecola d'acqua, con formazione di ioni **ossonio o idrossonio H₃O⁺**.



Una volta che lo ione ossonio si è formato, i 3 atomi di idrogeno sono perfettamente equivalenti ed i tre legami covalenti che li legano all'ossigeno risultano indistinguibili.

PER SAPERNE DI PIU'

Questo tipo di legame, insieme a quello ad idrogeno, ha una grande importanza a livello biochimico, perché essendo meno forte degli altri tipi di legame può formarsi ma anche rompersi facilmente, in una specie di equilibrio regolato dalle condizioni esterne.



Globuli rossi

E' quello che succede ad esempio nell'**emoglobina contenuta nei globuli rossi** dove quattro gruppi chiamati **EME** contengono **Fe²⁺** che è in grado di legarsi con un legame di coordinazione con l'**O₂** atmosferico, secondo un equilibrio che determina la formazione e la rottura del legame a seconda della pressione parziale dell'ossigeno.

In questo modo l'emoglobina è in grado di fissare l'**O₂** in un ambiente ricco di tale gas (i polmoni), trasportarlo e rilasciarlo nei vari tessuti ed organi dove la pressione di **O₂** è bassa.

In assenza di questo meccanismo la quantità di ossigeno che si potrebbe solubilizzare sarebbe troppo bassa per le esigenze metaboliche di un animale di dimensioni superiori ad 1 mm.

1.2.5. Il legame ionico

Un **legame ionico** può essere considerato come un caso limite di un legame covalente polare che si instaura quando esiste una forte differenza di elettronegatività tra i due atomi che sono caratterizzati, quindi, l'uno (il metallo) da una energia di ionizzazione molto bassa e l'altro (il non metallo) da un'affinità elettronica molto elevata; dunque tra gli elementi vi è una elevata differenza di elettronegatività ($> 1,8$)

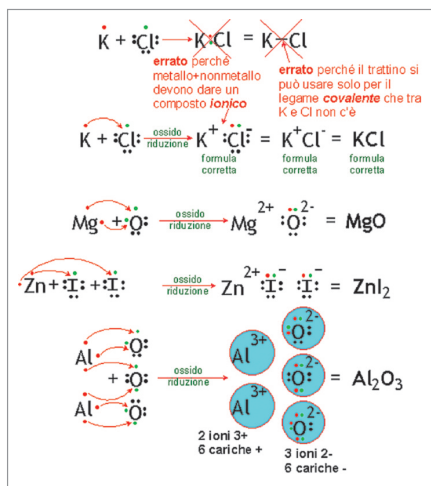


La teoria del legame chimico si fonda sulla legge di Coulomb che definisce la forza di interazione tra due cariche dove Q_1 e Q_2 rappresentano il valore delle cariche elettriche, d la distanza che le separa ed F la forza (attrattiva per cariche opposte, repulsiva per cariche concordi) che si esercita su di esse ed ϵ° la costante dielettrica nel vuoto.

$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d}$$

Quando esistono queste condizioni l'interazione tra i due atomi porta a **un completo trasferimento dell'elettrone** da un atomo all'altro, con la formazione di due ioni di carica opposta tra i quali si instaura una forza elettrostatica (di tipo Coulombiano).

Se consideriamo cosa succede nell'interazione del fluoro con il potassio verifichiamo immediatamente che entrambi gli atomi si ionizzano diventando il primo positivo e il secondo negativo, stabilizzandosi; il primo assume infatti la configurazione del Neon ed il secondo quella dell'Argon, il rapporto di combinazione è quindi di 1 ad 1, rappresentato dall'unità di formula KF (fluoruro di potassio) come nel cloruro di sodio NaCl. In seguito alcuni esempi con la corretta rappresentazione.

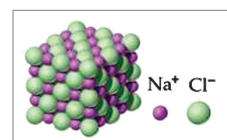


Il **legame ionico**, essendo puramente di carattere elettrostatico e visto che le forze di questa natura si esercitano uniformemente in tutte le direzioni dello spazio (campo elettrico) a differenza di quello covalente **non è direzionale**.

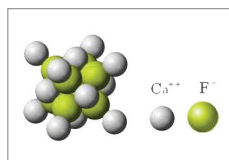
L'attrazione tra cariche di segno opposto, come sono cationi ed anioni, non si sviluppa solo in un'unica direzione, ma agisce uniformemente in tutte le direzioni, producendo aggregati ionici macroscopici aventi strutture ben definite, in cui anioni e cationi si alternano in un **reticolo ordinato**.

Il Cloruro di Sodio, ad esempio, forma un grande **reticolato cubico**, in cui ioni di carica opposta si alternano ordinatamente nelle tre direzioni dello spazio per cui ogni ione Na^+ risulta circondato da 6 ioni Cl^- e viceversa.

Tale disposizione ordinata è detta cristallina.



Il numero di anioni che circonda un catione all'interno del reticolo cristallino è detto numero di coordinazione del catione. Il numero di cationi che circonda un anione all'interno del reticolo cristallino è detto numero di coordinazione dell'anione.



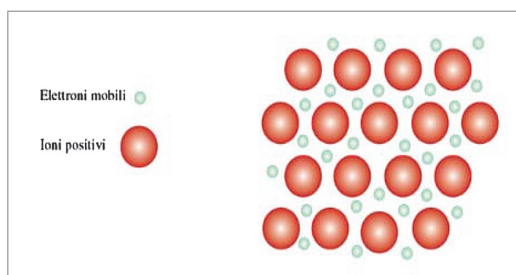
Se la reazione fosse avvenuta tra il **Calcio** ed il **Fluoro**, il Calcio avrebbe ceduto i suoi due elettroni a 2 atomi di Fluoro, ciascuno dei quali ne avrebbe acquistato uno raggiungendo la configurazione dell'Argon e del Neon. In tal caso quindi il reticolo ionico è nel complesso neutro se per ciascun ione Ca^{2+} sono presenti 2 ioni F^- .

La formula CaF_2 indica dunque che nel reticolo cristallino il rapporto tra **ioni Calcio** e **ioni Fluoro** è 1:2.

Nei composti ionici dunque, la formula chimica non descrive una struttura molecolare autonoma, ma indica il rapporto numerico esistente nel cristallo tra ioni positivi e negativi (formula minima o unità di formula) ed in questo caso è più corretto parlare di **massa formula** piuttosto che di **massa molecolare**.

1.2.6. Il legame metallico

Il **legame metallico** è determinato dall'unione di atomi metallici all'interno di un solido. Tra i modelli più semplici ed intuitivi che descrivono il legame metallico vi è quello di **P. Drude** (1863-1906), secondo il quale gli atomi metallici perdono gli elettroni superficiali trasformandosi in ioni positivi.



Gli ioni si ordinano in modo da lasciare il minor spazio vuoto possibile (massimo impacchettamento), andando così ad occupare posizioni ben determinate all'interno di precise strutture geometriche.

Raffigurazione schematica su un piano del legame metallico: un metallo può essere considerato formato da un reticolo di ioni positivi immersi in un mare di elettroni.

Gli elettroni persi non appartengono più ai singoli atomi, ma a tutto il reticolo solido (**modello a mare di elettroni**). Essi sono liberi di muoversi (**elettroni delocalizzati**) tra gli ioni positivi garantendo la neutralità del sistema e agendo da collante per i cationi.

La libertà di movimento degli elettroni all'interno del reticolato cationico fa sì che il legame metallico evidenzia **una natura non direzionale**, non vi sono elettroni localizzati tra i due nuclei che li condividono, come nel legame covalente, che irrigidiscono la struttura.

Gli elettroni, carichi negativamente, attraggono gli ioni positivi e tengono insieme i nuclei, garantendo la stabilità della struttura. Gli stessi cationi possono, se sollecitati meccanicamente, muoversi all'interno del mare di elettroni senza che il legame venga spezzato, a differenza di quanto accade in un legame ionico in cui anioni e cationi devono mantenere le loro posizioni reciproche.

Il legame metallico non è direzionale e ciò spiega le caratteristiche di duttilità e malleabilità dei metalli i quali, se sottoposti a sollecitazioni meccaniche, si deformano in modo permanente senza spezzarsi.

I materiali duttili si deformano permettendo lo scorrimento degli atomi l'uno rispetto agli altri, in questo modo si riduce la sollecitazione sui legami chimici determinando l'assorbimento di grandi quantità di energia, cosa che non avviene in altri materiali che sottoposti ad una sollecitazione concentrata vanno incontro ad una rottura totale.

La presenza di elettroni liberi è in grado di spiegare anche le proprietà di conducibilità elettrica dei metalli che, sottoposti ad una differenza di potenziale, trasformano il moto caotico degli elettroni in un flusso ordinato (corrente).

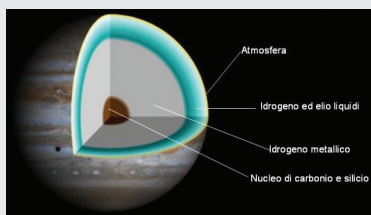
Generalmente le forze di coesione nei metalli aumentano al crescere del numero di elettroni di valenza (da Li a Be; da Na a Al; ecc.) e diminuiscono, a parità di elettroni di valenza, all'aumentare delle dimensioni atomiche (da Li a Cs, ecc.) come dimostrato dalle temperature di ebollizione riportate nella tabella seguente:

<i>metallo</i>	Li	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Rb	Cs
$T_{eb} (^{\circ}C)$	1347	2970	882.9	1090	2467	774	1484	688	678.4

CURIOSITÀ

Le leghe metalliche sono miscele di metalli o di metalli e non-metalli (soluzioni solide quindi) che solidificando presentano proprietà metalliche. Sono ottenute generalmente a partire dai metalli allo stato fuso e poi raffreddando con cautela.

L'acciaio o la **ghisa** sono leghe ferrose in cui il ferro supera il 50% del peso della lega e costituisce il metallo base ed il carbonio nel primo caso non supera il valore di 1,7% mentre nella seconda presenta un tenore compreso tra 2 e 4%.



L'idrogeno è l'unico elemento del 1° gruppo che non si comporta da metallo ma questo è vero solo sul nostro pianeta. Alla temperatura di 1700° C e per Pressioni dell'ordine di 10^{11} Pa (circa 10^6 atm) l'idrogeno elementare acquista carattere metallico.

Sebbene tali condizioni non siano normali sulla Terra esse sono simili alle caratteristiche della parte più interna di un grande pianeta come Giove, costituito per più del 90% da idrogeno metallico.

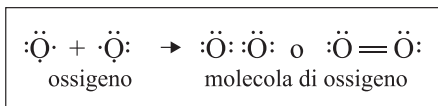
1.3. La struttura di qualche molecola

1.3.1 Le strutture di Lewis

Ora che il concetto di legame è stato sufficientemente approfondito, cerchiamo di riutilizzare il metodo di Lewis, questa volta per evidenziare la struttura di qualche molecola, cominciando da una sostanza molto diffusa ed importante per la vita, l'ossigeno che noi respiriamo.

Se consideriamo la configurazione elettronica dell'atomo di ossigeno con i suoi due elettroni spaiati, verifichiamo che il completamento dell'ottetto, si raggiunge contemporaneamente dalla interazione di due atomi che quindi formano un aggregato stabile, O_2 . Ogni legame è covalente puro (OMOPOLARE), però a differenza dell'idrogeno o del cloro, l'ossigeno ha messo in compartecipazione due coppie di elettroni formando due legami.

Se indichiamo gli elettroni di legame con dei trattini potremo rappresentare la molecola che si forma in questo modo e dire che l'ossigeno forma un **doppio legame**.



Da analisi energetiche si evidenzia che il doppio legame è più corto e più forte di un legame semplice

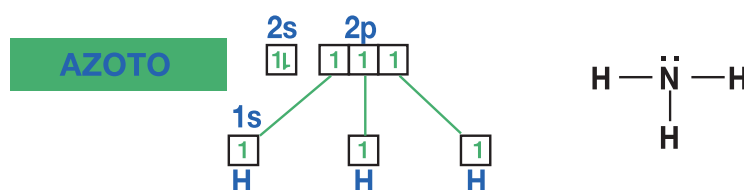


Se consideriamo l'atomo di azoto verifichiamo che dall'interazione delle tre coppie di elettroni spaiati anche in questo caso si forma una molecola biatomica ed ogni legame è COVALENTE APOLARE ma questa volta i legami sono tre: l'azoto possiede cioè un **triplo legame**.

Un legame triplo è più corto e più forte energeticamente di un legame doppio.

E' chiaro quindi che in alcune situazioni una coppia di atomi può dar luogo a più interazioni, mettendo in compartecipazione più doppietti.

Vediamo ora la struttura di Lewis della molecola che si formerà se facciamo reagire insieme idrogeno ed azoto e, per non dimenticare quello che abbiamo studiato precedentemente, ricollegiamo la struttura di Lewis al simbolismo utilizzato per rappresentare la configurazione elettronica:



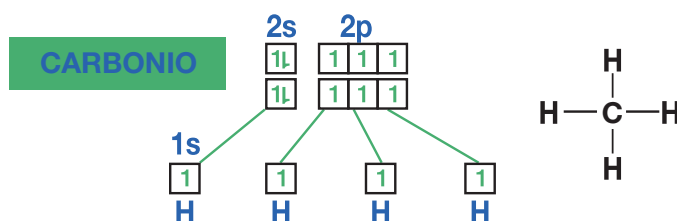
La molecola che si forma è l'Ammoniaca, ed utilizzando il modello di Lewis se ne chiarisce la struttura.

L'azoto ha tre elettroni spaiati mentre l'idrogeno ne ha solo uno per cui, perché si formi una molecola stabile servono tre atomi di idrogeno, con cui l'azoto forma dei legami semplici.

Soffermiamoci ora su una molecola molto importante che si ottiene dalla combinazione tra idrogeno e carbonio perché rappresenta un altro esempio legato alla possibilità che ci sia un riassetto interno degli elettroni, finalizzato alla formazione di molecole più simmetriche e quindi più stabili.

Il Carbonio infatti pur dovendo possedere in base al principio dell'AufBau la prima delle configurazioni elettroniche rappresentate nello schema successivo, quando si combina con altri elementi, in questo caso con l'Idrogeno, assume una configurazione leggermente più energetica, promuovendo un suo elettrone nell'orbitale p; in questo modo, nella formazione di legami, il Carbonio acquista la possibilità di stabilizzare quattro atomi di idrogeno formando la molecola CH_4 che, essendo perfettamente simmetrica, risulta particolarmente stabile.

Un grande guadagno energetico complessivo, con una piccola "spesa" iniziale, il meccanismo sarà più chiaro successivamente quando introdurremo il concetto di ibridizzazione degli orbitali.

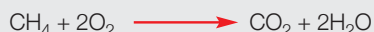


Si dice che il carbonio è **TETRAVALENTE** cioè che con i suoi quattro elettroni spaiati, tende a formare quattro legami per poter raggiungere l'ottetto e questo comportamento caratterizza quasi tutti i composti del carbonio. In tutti questi casi la previsione sul rapporto di combinazione era abbastanza semplice perché l'idrogeno ha un solo elettrone esterno.

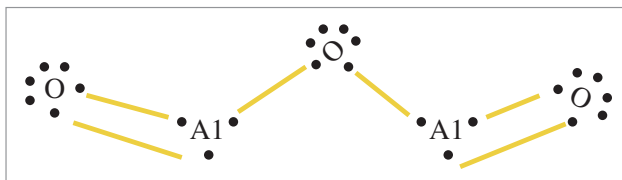
CURIOSITÀ

Il CH_4 è il più piccolo composto che il carbonio può formare ed è quindi il primo di una grandissima famiglia che rappresenta un ramo della chimica, detta **Chimica Organica** perché il C e i suoi composti sono alla base dello sviluppo degli organismi viventi sulla Terra.

Il CH_4 si chiama **Metano** ed è considerato un combustibile pulito perché essendo una molecola piccola, con un solo atomo di C, quando brucia nel rapporto stechiometrico previsto con l'ossigeno dell'aria, può formare solo anidride carbonica ed acqua, senza formare altri prodotti intermedi che potrebbero essere nocivi.



Proviamo ora a prevedere una molecola formata da alluminio ed ossigeno. L'alluminio ha tre elettroni mentre l'ossigeno ne ha solo due, vediamo cosa succede utilizzando questa volta solo la struttura di Lewis.



Come sai già, un atomo di ossigeno possiede due elettroni spaiati che può utilizzare acquistando due elettroni dell'alluminio per formare due legami e raggiungendo la configurazione del Neon.

L'atomo di alluminio però in questo modo non si è stabilizzato perché possiede ancora un elettrone spaiato e, per raggiungere l'ottetto, deve cederlo ad un altro atomo di ossigeno che però in questo modo impegna solo uno dei suoi due elettroni spaiati e quindi reagirà con un'altro atomo di alluminio.

Lo spostamento continuerà finché tutti gli atomi coinvolti nella formazione della molecola, complessivamente raggiungeranno l'ottetto.

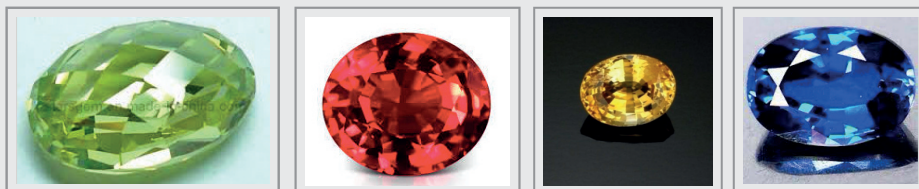
A questo punto la molecola che si è formata è stabile e gli atomi non reagiscono più.

Sembra un gioco ma è ciò che realmente succede in natura e spiega perché il rapporto di combinazione nell'**Ossido Di Alluminio** è di due a tre (Al_2O_3).

In questa molecola $\Delta\chi=1,5$ quindi il legame è covalente polare.

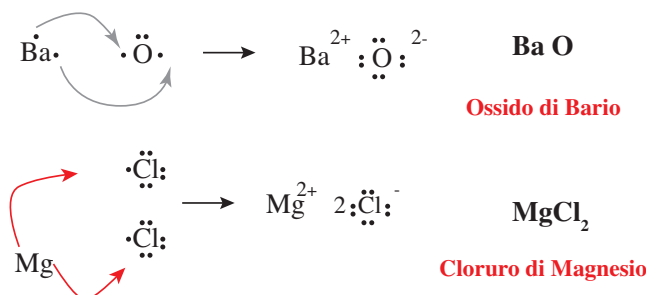
CURIOSITÀ

L'ossido di alluminio Al_2O_3 è il costituente del "**corindone**" un cristallo naturale che può essere rosso (variazione rubino), blu (variazione zaffiro), arancio (variazione padparadshah) e verde, la cui lavorazione dà luogo alle gemme preziose corrispondenti.



1.3.2 Strutture di Lewis nei composti a carattere Ionico

Ritorniamo alla definizione del legame ionico inteso come caso limite del legame covalente polare e in quest'ottica rappresentiamo la struttura di alcune molecole che contengano legami ionici, servendoci delle regole di Lewis:



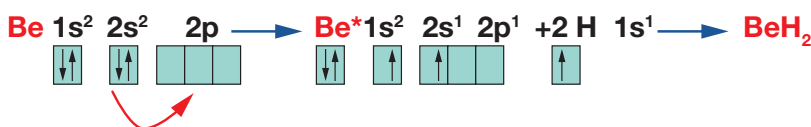
Anche in questo caso la **struttura di Lewis**, evidenziando il **numero** di legami presenti, ci aiuta a capire il **rapporto in cui gli ioni si combinano nel cristallo ionico**.

Nell'Ossido di Bario il legame ha un $\Delta\chi=2,6$ mentre nel Cloruro di Magnesio il $\Delta\chi=2,0$; **in entrambi i casi il legame è a componente ionica predominante**.

Questi semplici esempi chiariscono il successo che il modello di Lewis ha dimostrato nel tempo, permette infatti di intuire, in modo semplice e chiaro, la struttura di molti composti ma sicuramente sono chiari anche i suoi limiti. Il comportamento che finora abbiamo considerato infatti è generale e abbiamo visto che sono tantissimi i composti che seguono la regola dell'ottetto ma in realtà ci sono parecchie eccezioni e sono molti i rapporti di combinazione e le osservazioni sperimentali che questa teoria non è in grado di interpretare.

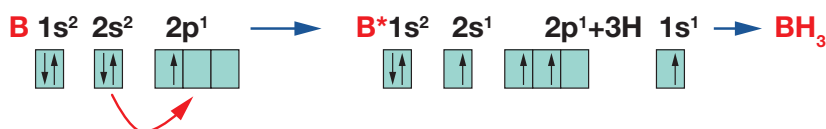
1.4. Le eccezioni alla regola dell'ottetto

Ad esempio se consideriamo la combinazione del **Berillio** (2° Periodo, II Gruppo) con l'Idrogeno, non dovrebbero formarsi legami visto che il Berillio non ha elettroni spaiati da condividere in legami covalenti.

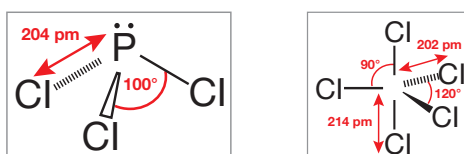


Ma come abbiamo visto l'eccitazione di un elettrone permette la separazione del doppietto di non legame e la possibilità di stabilizzare due atomi di idrogeno con la formazione del composto **BeH₂**, idruro di berillio, che non segue però la regola dell'ottetto (solo **due coppie di legame**, in tutto **4 elettroni**).

Un comportamento simile si ha anche con il Boro (2° Periodo III gruppo) che con il suo elettrone spaiato dovrebbe formare solo un legame con l'Idrogeno, in realtà l'eccitazione di un elettrone anche questa volta permette con la formazione dei rispettivi legami, di stabilizzare tre atomi di idrogeno formando il composto **BH₃**, idruro di boro, che anche in questo caso non segue la regola dell'ottetto (**6 elettroni**).

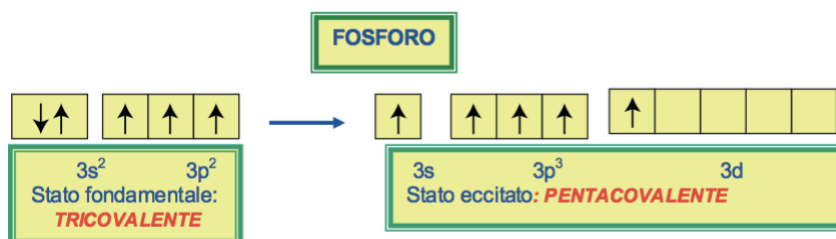


Anche per i non metalli del **3° Periodo (Si, P, Cl)**, la **regola dell'ottetto non è sempre rispettata** perché nello strato di valenza compaiono gli orbitali di **tipo d** e questi elementi possono utilizzarli per disaccoppiare degli elettroni di non legame che poi impegnano per formare un nuovo legame, sempre con un guadagno energetico finale. I composti del fosforo con il cloro ad esempio sono due, **PCl₃** (**TRIVALENTE**) e **PCl₅** (**PENTAVALENTE**).



Nel primo caso il fosforo segue la regola dell'ottetto impegnando **otto** elettroni, ma nell'altro composto gli elettroni impegnati sono **dieci**, contraddicendo apparentemente tutto quello che è stato detto finora.

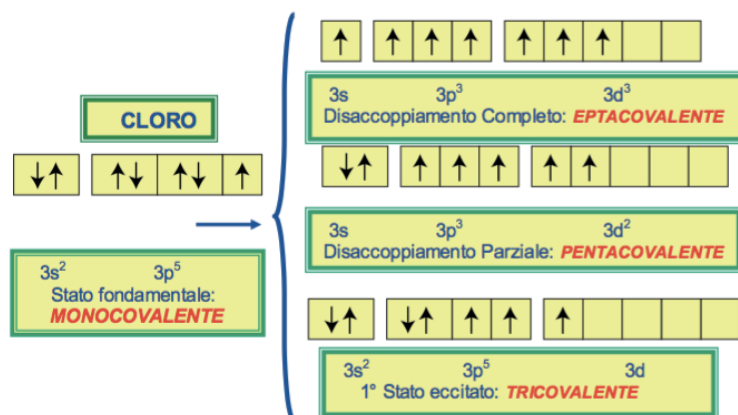
In realtà il comportamento del fosforo può essere chiarito se si considera lo schema riportato di seguito, da cui si capisce che nello stato eccitato l'atomo può stabilizzare un numero di atomi di cloro superiore, per cui se la quantità di atomi di cloro è sufficiente, il fosforo diventa pentavalente.



In questo caso parliamo di **espansione dell'ottetto** nel senso che **gli elettroni** utilizzati per i legami **sono più di otto** e generalmente questo comportamento si manifesta quando sono impegnati nel legame elementi non metallici che posseggono orbitali di tipo d.

Questo comportamento del Fosforo è comune agli altri elementi che lo seguono nel quindicesimo gruppo (V-A). Consideriamo ora il **cloro**, abbiamo già visto dalla configurazione di Lewis che ha un solo elettrone spaiato e che quindi ogni suo atomo forma un legame singolo con l'atomo con cui interagisce, tendendo, per la sua elettronegatività elevata, ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame (HCl, KCl, CaCl_2 , ecc.).

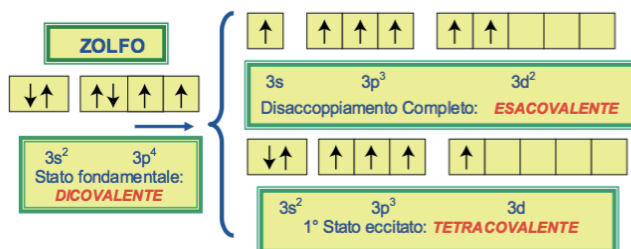
Questo però è solo un tipo di comportamento, in realtà in altri casi, ed in particolare con l'ossigeno (l'atomo più elettronegativo dopo il fluoro), la possibilità di formare legami aumenta ed il cloro diventa **trivalente**, **pentavalente** o al massimo **eptavalente** dato che gli elettroni di valenza sono sette.

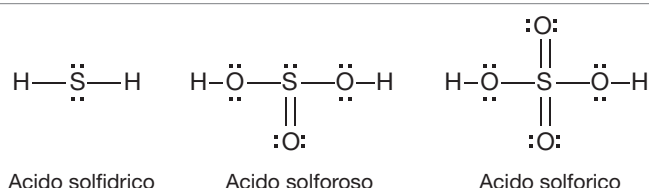


In questo modo a seconda della quantità di reattivo presente, il rapporto di combinazione nelle molecole cambia e la regola dell'ottetto non è rispettata.

In genere gli elementi del diciassettesimo gruppo (VII-A) dopo il Cloro possono avere fino a **14 elettroni superficiali**.

Un altro esempio importante di questo tipo di comportamento si ha nello zolfo, che come gli altri elementi del sedicesimo gruppo (VI-A) che lo seguono può arrivare a **12 elettroni superficiali**.

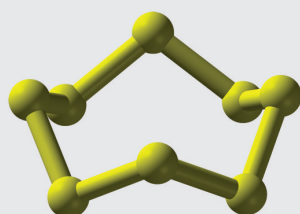
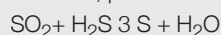




Ad esempio Lo Zolfo completa l'ottetto nell'acido solfidrico (**bicovalente**), mentre arriva a **10 elettroni** nell'acido solforoso (**tetracovalente**) e a **12 elettroni** nell'acido solforico (**esacovalente**).

CURIOSITÀ

Lo zolfo, in natura, si trova sotto forma di solfati e di solfuri, tuttavia si può presentare anche allo stato elementare, in grandi giacimenti per lo più in zone vulcaniche; si ritiene che derivi dalla reazione tra anidride solforosa e acido solfidrico, presenti nei gas vulcanici:

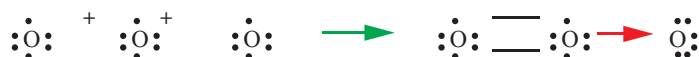


Abbondanza sulla crosta terrestre Ossigeno: 46,1% Zolfo: 0,05%

Lo zolfo, a temperatura ambiente, si presenta come un solido giallo trasparente (se ben cristallizzato), costituito da molecole ad anello, non planari (a corona), contenenti otto atomi (S_8), una delle sue forme allotropiche (oltre dieci).

1.5 La risonanza

In alcune molecole e ioni, il legame non può essere adeguatamente descritto da una singola struttura di Lewis, ad esempio nell'**ozono** O_3 uno stato allotropico dell'Ossigeno, il legame che si forma con il terzo atomo di ossigeno può essere spiegato solo con un legame dativo ma sperimentalmente le distanze di legame O-O sono identiche, mentre utilizzando la struttura di Lewis otteniamo un legame semplice ed uno doppio distinti.



Per poter spiegare questo fenomeno e continuare ad utilizzare la configurazione di Lewis, si può considerare che dato che gli atomi di ossigeno esterni sono perfettamente identici, il legame dativo possa formarsi in modo indifferente su uno o l'altro dei due atomi.

La molecola quindi può essere rappresentata da entrambe le forme di struttura che sono indistinguibili.

Questa situazione è comune a molte altre molecole o ioni ed introduce il concetto di **risonanza**.



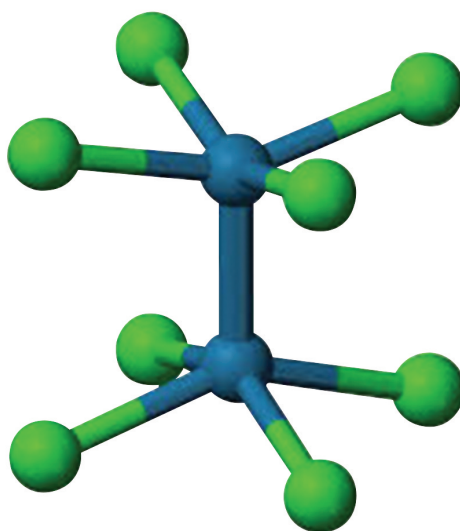
Le due strutture sono equivalenti, nessuna di esse descrive correttamente la molecola O_3 dal momento che è stato osservato sperimentalmente che i due legami O-O sono equivalenti ed hanno una lunghezza di legame intermedia fra quelle di un legame singolo e di un legame doppio.

La struttura **elettronica reale** dello ione sarà quindi descritta dalla combinazione delle due strutture possibili, dette **forme limite**.

Si parla di risonanza quando per una molecola (o uno ione) sono possibili più strutture di Lewis ugualmente valide.

La combinazione delle forme limite, che si differenziano solamente per la posizione degli elettroni del doppio legame e dei doppietti solitari, è detta **ibrido di risonanza**.

La geometria molecolare, la polarità e i legami secondari



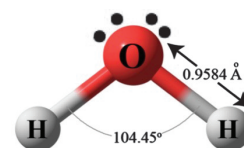
1.6.1 Come sono orientati i legami tra di loro?

FOCUS

1. Capiremo come si prevede la forma spaziale di una molecola.
2. Capiremo come la geometria influenza la polarità delle molecole.
3. Capiremo cosa sono, come si formano e che conseguenze hanno i legami secondari.

L'ultimo parametro che caratterizza un legame è la **sua orientazione** che, insieme alla lunghezza, determina l'intera struttura della molecola, che possiede infatti **geometrie spaziali** ben definite.

Queste possono essere determinate sperimentalmente ad esempio utilizzando raggi X, in tal caso si può vedere che molecole con rapporto di combinazione simile, possono avere geometrie totalmente diverse, come ad esempio la CO_2 e la H_2O .



Le strutture di Lewis, in realtà, non danno alcuna indicazione sulla geometria molecolare ma solo su come gli atomi, attraverso i legami, sono connessi fra di loro; tuttavia è possibile assegnare una geometria molecolare ad una molecola di cui è nota la formula di Lewis, facendo uso di un semplice modello chiamato VSEPR che è l'acronimo della frase inglese "*Valence Shell Electron Pair Repulsion*".

- **V**alence
- **S**hell
- **E**lectron
- **P**air
- **R**epulsion...

È un modello concettualmente molto semplice che permette di trarre conclusioni qualitativamente corrette riguardo la geometria, senza spiegare i legami chimici all'interno della molecola.

1.6.2 Il modello VSEPR

Il modello VSEPR è basato sull'assunzione che i doppietti presenti intorno ad un atomo si dispongano in modo tale da rendere minima la repulsione reciproca, disponendosi quindi alla massima distanza possibile.

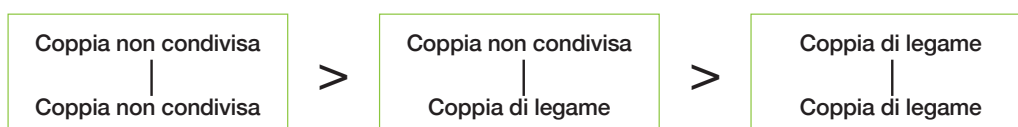
Le coppie elettroniche non condivise si comportano come quelle di legame, ma occupano un volume di spazio maggiore rispetto a queste ultime in quanto risentono dell'attrazione di un solo nucleo, determinando di conseguenza una maggiore repulsione. Nella teoria VSEPR i legami doppi e tripli vengono considerati alla stregua di legami semplici e la geometria di

una molecola dipende unicamente dal numero di legami e dalle coppie solitarie che presenta l'atomo centrale (A), la cui somma fornisce il numero sterico (NS).

Numero sterico (NS) dell'atomo centrale A = numero legami + numero coppie solitarie (lone pair)

Ad ogni valore del numero sterico corrisponde una particolare geometria.

In generale, ricordando che in una coppia solitaria entrambi gli elettroni sono vicini ad un solo nucleo e quindi tendono ad occupare uno spazio maggiore rispetto ad una coppia di legame i cui elettroni sono condivisi tra due nuclei, possiamo rifarci allo schema successivo per fare delle previsioni generali sull'angolo di legame



Bisogna sottolineare che

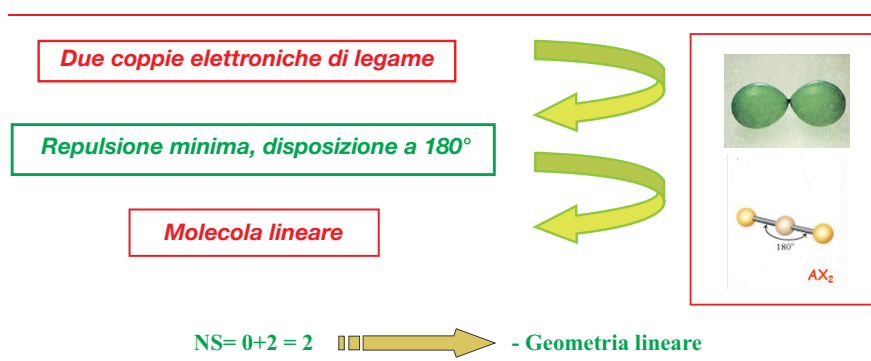
la geometria molecolare vera e propria si riferisce alle posizioni degli atomi e non delle coppie solitarie ed è quindi determinata direttamente solo dalla disposizione delle coppie leganti (quelle condivise tra i due atomi) in quanto solo a queste corrisponde un atomo legato all'atomo centrale. Tuttavia la presenza di coppie solitarie altera la disposizione delle coppie leganti e pertanto ne influenza indirettamente la geometria molecolare.

1.6.3. Le strutture molecolari

Se indichiamo con A l'atomo centrale, X_m il numero di atomi legati a quello centrale (quindi il numero di legami presenti nella molecola) e con E_n il numero i doppietti solitari dell'atomo centrale, si può schematizzare con la formula generale AX_mE_n la tipologia di struttura della molecola, evidenziando così, in modo simbolico, il numero di coppie leganti e non leganti.

Molecole del tipo AX_2 : geometria lineare

Sono molecole triatomiche, con due soli legami e **nessun doppietto solitario** sull'atomo centrale; *in base alla teoria VSEPR* risultano **lineari**, in quanto le due coppie di legame, respingendosi, si dispongono in modo simmetrico alla massima distanza, corrispondente ad un angolo di 180° .



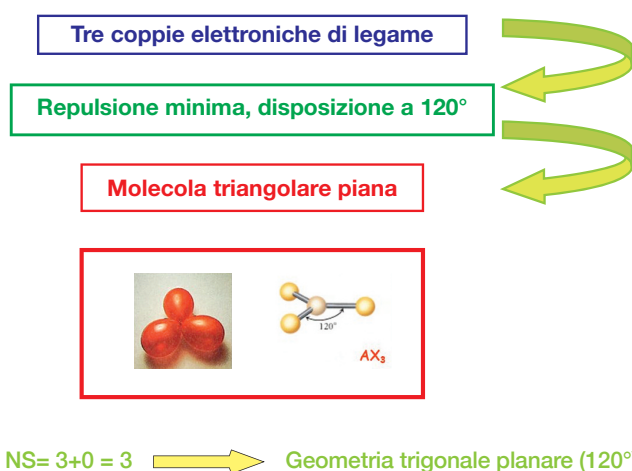
Come abbiamo detto, i legami possono essere indifferentemente singoli, doppi o tripli. Presentano, ad esempio, geometria lineare: l'Idruro di Berillio (BeH_2), l'Anidride Carbonica (CO_2) e l'Acido Cianidrico (HCN)



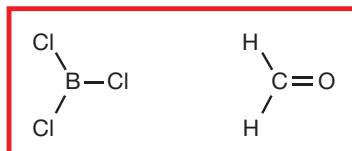
Molecole AX_3 e AX_2E : molecole con geometria trigonale o planare

Entrambe le tipologie presentano $\text{NS}=3$.

AX_3 Molecole con tre legami e nessun doppietto solitario, in base alla teoria VSEPR le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza in modo equidistante su di un piano, a 120° l'una dall'altra: presentano, quindi, **geometria trigonale planare**



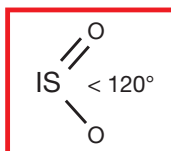
Esempi sono: il cloruro di Boro (BCl_3) e l'aldeide formica (H_2CO).



AX_2E Molecole con struttura AX_2E possiedono due legami ed un doppietto solitario, **in base alla ipotesi della teoria VSEPR** le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una geometria trigonale planare ma con un **angolo di legame leggermente inferiore a 120°** a causa della maggior repulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame.



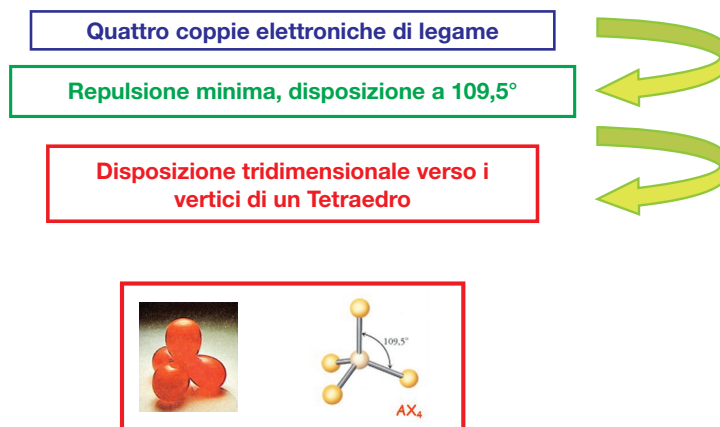
Presenta una geometria di questo tipo l'anidride solforosa, SO_2



Molecole AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 : geometria tetraedrica

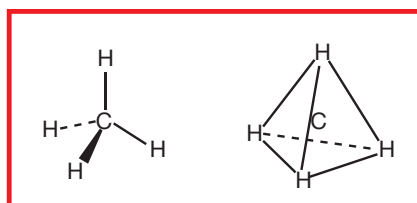
Tutte queste tipologie di molecole possiedono un $NS = 4$.

AX₄ Molecole con quattro legami e nessun doppietto solitario, in base alla teoria VSEPR le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza e risultano tetraedriche, con le coppie di legame disposte equidistanti ed **angoli di legame di 109,5°**.



$NS = 4 + 0 = 4$ → - Geometria tetraedrica

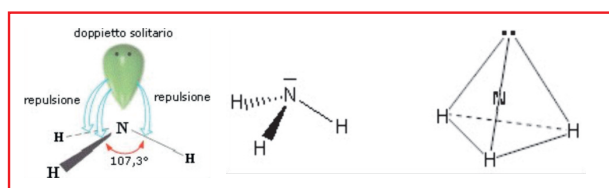
E' il caso del metano, CH₄.



AX₃E Molecole con tre legami ed un doppietto solitario in base alla teoria VSEPR le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una geometria piramidale di derivazione tetraedrica, con la coppia solitaria ad un vertice del tetraedro che comprime gli angoli di legame, portandoli ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica.

$NS = 3 + 1 = 4$ → - Geometria piramidale (derivazione tetraedrica)

E' il caso dell'ammoniaca, NH₃, la cui molecola piramidale presenta **angoli di legame di circa 107°**.

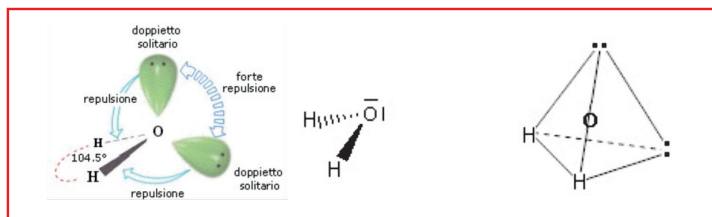


E' il caso dell'ammoniaca, NH₃, la cui molecola piramidale presenta **angoli di legame di circa 107°**.

AX₂E₂ Molecole con due legami e due doppietti solitari in base alla teoria VSEPR le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una geometria angolata di derivazione tetraedrica, con le due coppie solitarie ai due vertici del tetraedro che esercitano una forte repulsione e comprimono l'angolo di legame, portandolo ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica.

$NS = 2 + 2 = 4$ → - Geometria angolata (derivazione tetraedrica)

E' il caso dell'acqua (H_2O) la cui molecola angolata presenta un angolo di legame di $104,5^\circ$.



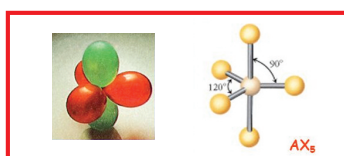
Molecole AX_5 , AX_4E , AX_3E_2 , AX_2E_3

Tutte queste tipologie di molecole possiedono un $NS = 5$. Per il nostro grado di approfondimento consideriamo solo la prima.: AX_5

Cinque coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 120° e 90°

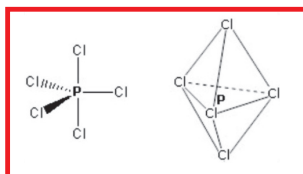
Disposizione Trigonale Bipiramidale



$NS = 5 + 0 = 5$ $\longrightarrow$ - Geometria bipiramidale trigonale

Molecole con cinque legami e nessun doppietto solitario, in base alla teoria VSEPR le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una configurazione **bipiramidali trigonali**, con tre legami che si dispongono su di un piano (legami equatoriali) a 120° l'uno dall'altro e gli altri due legami (**legami assiali**) disposti perpendicolarmente, uno sopra e l'altro sotto al piano equatoriale, a formare due piramidi a base triangolare unite per la base. Sono molecole in cui si verifica l'espansione dell'ottetto.

E' il caso del Pentacloruro di Fosforo, PCl_5



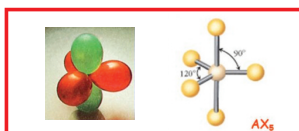
Molecole AX_6 , AX_5E , AX_4E_2 , AX_3E_3 , AX_2E_4

Tutte queste tipologie di molecole possiedono un $NS=6$. Per il nostro grado di approfondimento consideriamo solo la prima. **AX_6** Molecole con sei legami e nessun doppietto solitario, in base alla teoria VSEPR le coppie di legame, respingendosi, si dispongono alla massima distanza assumendo una configurazione con quattro legami equatoriali distanziati di 90° e due legami assiali, anch'essi a 90° , per cui la configurazione risulta **ottaedrica**.

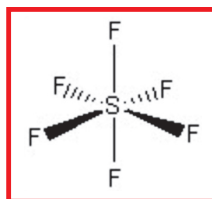
Sei coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 90°

Disposizione Ottaedrica



Presenta questa geometria l'Esafluoruro di Zolfo SF_6 .



Riassumendo:

Geometrie VSEPR					
Coppie solitarie					
	0	1	2	3	4
NS=2	 lineare				
NS=3	 Trigonale planare	 Angolata			
NS=4	 Tetraedrica	 Piramidale trigonale	 Angolata		
NS=5	 Bipiramidale trigonale	 Altalena o cavalletto (seesaw o sawhorse)	 a forma di T	 Lineare	
NS=6	 Ottaedrica	 Piramidale quadrata	 Planare quadrata	 a forma di T	 Lineare

1.7. L'ibridizzazione degli orbitali

L'applicazione delle teorie viste finora non è in grado di spiegare le caratteristiche geometriche di molte molecole tra cui il metano.

Abbiamo visto che la capacità del Carbonio di formare quattro legami invece di due, come farebbe pensare la configurazione atomica fondamentale, è la conseguenza della promozione di un elettrone da un orbitale s in un orbitale p.

Ma questo non spiega la **simmetria** della molecola ed il fatto che i **quattro legami siano tutti identici per lunghezza, orientamento ed energia**. L. Pauling per poter spiegare questa realtà sperimentale, ampliò la teoria del legame di valenza ipotizzando la possibilità che gli atomi per formare molecole più stabili potessero utilizzare, oltre che gli orbitali atomici noti s,p,d, anche una loro ricombinazione, i cosiddetti orbitali ibridi.

L'ibridazione interessa orbitali esterni (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso.

Questo processo, detto **ibridazione**, è un procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie, che comporta la formazione di nuove funzioni d'onda che permettono di individuare nuove zone dello spazio in cui si ha la massima probabilità di trovare gli elettroni, cioè degli orbitali che hanno caratteristiche (**energia, forma, dimensioni, direzioni**) **intermedie** rispetto agli orbitali originari.

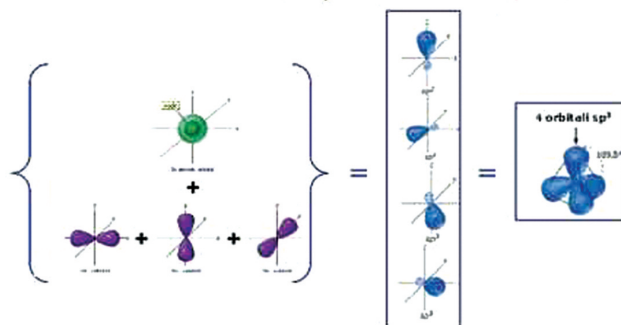
Per ogni combinazione, gli orbitali ibridi che si formano sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra di loro, in questo modo consentono agli atomi di formare legami più forti e più stabili di quanto non possa essere fatto dagli orbitali atomici semplici da cui originano.

Consideriamo quindi le possibili combinazioni numeriche tra questi due tipi di orbitali.

Gli orbitali ibridi più importanti sono quelli che si formano dalla combinazione di un orbitale s con uno o più orbitali p. Il numero degli orbitali ibridi che si formano coincide con quello degli orbitali atomici semplici **utilizzati** per l'ibridazione. Avremo così l'ibridazione **sp**, la **sp²** e la **sp³**.

1.7.1. Ibridazione sp^3

Dalla combinazione di tre orbitali di tipo p ed uno di tipo s si formeranno quattro nuovi orbitali con caratteristiche intermedie rispetto agli orbitali di partenza.

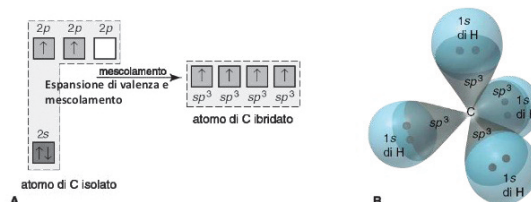


Tali orbitali sono detti orbitali ibridi sp^3 e possiedono $1/4$ di carattere s e $3/4$ di carattere p , (25% s , 75% p) dal momento che sono ottenuti dalla combinazione di un orbitale s e tre orbitali p .

Gli orbitali ibridi sp^3 sono diretti verso i vertici di un tetraedro e possono sovrapporsi con gli orbitali atomici semplici, o anche ibridati, dell'atomo con cui interagisce per formare altrettanti legami.

E' quello che accade nella molecola del **Metano (CH_4)**, in cui si formano quattro legami σ perfettamente identici che sono il risultato della sovrapposizione dei quattro orbitali ibridi sp^3 del carbonio con i quattro orbitali s dei quattro atomi di idrogeno, confermando le osservazioni sperimentali.

Gli orbitali ibridi sp^3 in CH_4



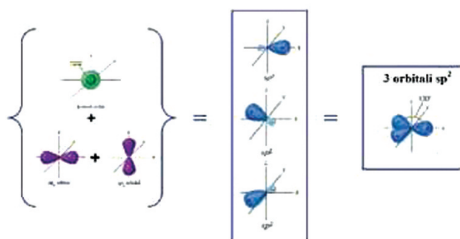
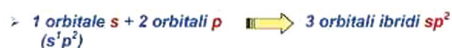
•Nel metano, i quattro orbitali sp^3 di C sono orientati verso i vertici di un tetraedro e si sovrappongono agli orbitali $1s$ di quattro atomi di H.

1.7.2. Ibridazione sp^2

Dalla combinazione di due orbitali di tipo p ed uno di tipo s invece si formeranno tre nuovi orbitali sp^2 .

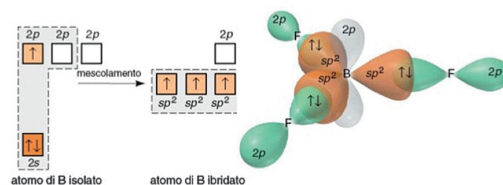
Tali orbitali possiedono $1/3$ di carattere s e $2/3$ di carattere p , dal momento che sono ottenuti dalla combinazione di un orbitale $2s$ e due orbitali $2p$.

Gli orbitali ibridi sp^2 sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero e possono sovrapporsi con gli orbitali degli atomi con cui c'è interazione per formare altrettanti legami σ posti a 120° fra loro.



E' quello che accade nella molecola del Trifluoruro di Boro (BF_3), in cui si formano tre legami σ perfettamente identici che sono il risultato della sovrapposizione dei tre orbitali ibridi sp^2 del Boro con i tre orbitali s dei tre atomi di Fluoro, confermando le osservazioni sperimentali.

Gli orbitali ibridi sp^2 in BF_3

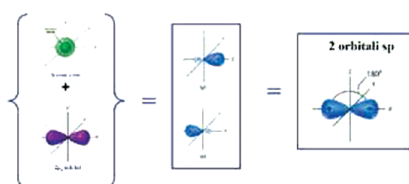


• I tre orbitali ibridi sp^2 di B sono orientati a 120° l'uno rispetto all'altro, e l'orbitale $2p$ non ibridato è perpendicolare al piano di legame trigonale.

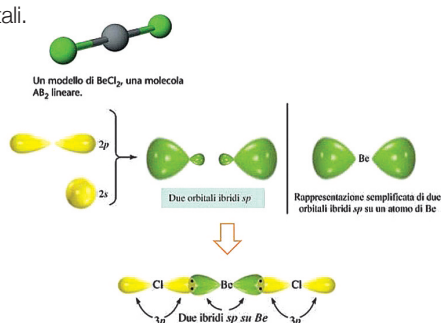
1.7.3. Ibridazione sp

Dalla combinazione di un orbitale p ed uno s si ottiene un orbitale ibrido che risulta essere meno allungato rispetto ai precedenti; tali orbitali sono detti orbitali ibridi sp e possiedono $1/2$ di carattere s e $1/2$ di carattere p , dal momento che sono ottenuti dalla combinazione di 1 orbitale $2s$ e 1 orbitale $2p$.

Gli orbitali ibridi sp hanno la stessa direzione ma verso opposto (angolo di 180° fra loro) e possono sovrapporsi con gli orbitali degli atomi con cui c'è interazione per formare altrettanti legami σ .



E' quello che accade, ad esempio, nella molecola del Cloruro di Berillio (BeCl_2), in cui si formano due legami σ perfettamente identici che sono il risultato della sovrapposizione dei due orbitali ibridi sp del Berillio con gli orbitali p dei due atomi di Cloro, confermando le osservazioni sperimentali.



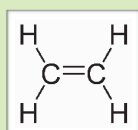
Nel caso della formazione degli orbitali ibridi sp ed sp^2 , non tutti gli elettroni contenuti negli orbitali atomici p sono utilizzati nel processo di ibridizzazione, per cui è possibile che l'elettrone spaiato contenuto nell'orbitale p atomico rimasto tal quale, possa formare altri legami questa volta di tipo π , in seguito alla "sovrapposizione parallela" con orbitali p di altri atomi presenti nella molecola.

Uno stesso atomo può ibridarsi in diversi modi a secondo del tipo di atomo con cui è legato o in base al diverso tipo di rapporto di combinazione esistente nella molecola; ciò influirà sulla geometria molecolare, determinata essenzialmente dalla direzione degli orbitali ibridi e dei conseguenti legami.

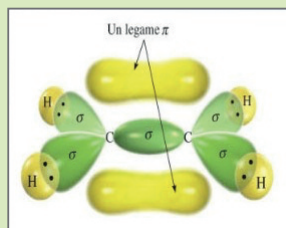
PER SAPERNE DI PIU'

Il carbonio è uno degli atomi che può ibridare in modo diverso a secondo del rapporto di combinazione con gli atomi di idrogeno; nel metano il rapporto è 1:4, nell'etene o etilene 1:2, nell'etino o acetilene 1:1. Abbiamo già visto che nel metano l'ibridazione è sp^3 .

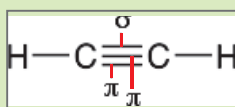
Nell'etilene invece è sp^2 con la formazione di tre orbitali ibridi planari (angolo 120°) che formano tre legami σ (due con gli idrogeni e uno con l'altro atomo di carbonio) ed un legame π , perpendicolare al piano tra gli orbitali p non ibridi del carbonio.



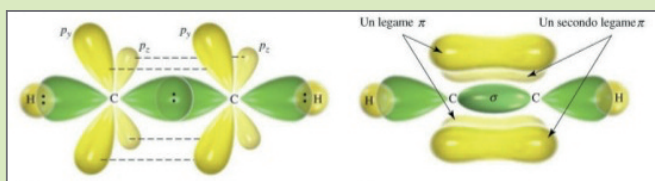
ETILENE



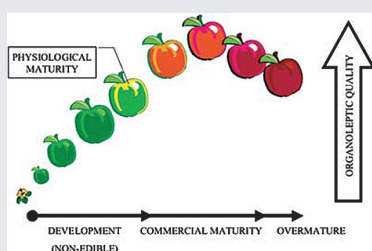
Nell'acetilene l'ibridazione è sp con la formazione di due orbitali ibridi (angolo 180°) che formano due legami σ (uno con l'idrogeno e uno con l'altro atomo di carbonio) e due legami π , perpendicolari al piano e ortogonali tra di loro tra i due orbitali p non ibridi di ciascun carbonio.



ACETILENE



CURIOSITÀ



L'ETILENE Alcuni tipi di frutta come la mela, la banana, il melone e tanti altri, chiamati climaterici, nella fase finale della maturazione, cioè quando aumenta il loro contenuto zuccherino, producono etilene in quantità sempre maggiore proprio per innescare la maturazione.

Questo viene sfruttato dall'industria agro-alimentare per raccogliere il prodotto ancora acerbo in modo da essere trasportato e conservato più agevolmente. Successivamente la frutta verrà portata al giusto grado di maturazione con insufflazioni di etilene gassoso in appositi locali di stoccaggio.



L'ACETILENE L'acetilene è contenuto in bombole con ogiva di colore bruno-rossiccio, allo stato puro è un gas incolore, con densità inferiore a quella dell'aria, con debole odore simile all'aglio.

Quando brucia in presenza di ossigeno produce la temperatura di fiamma più alta tra quelle conosciute ($3000-3100^\circ\text{C}$); è per questa ragione che viene utilizzato per operazioni di taglio e saldatura.

La saldatura ossiacetilenica, non necessitando di corrente elettrica, è stata utilizzata sin dagli inizi del XX secolo. Con questo metodo possono essere saldati materiali come: acciaio, ghisa, alluminio, e leghe di rame.

1.7.4. Ibridazione sp^3d , sp^3d^2 , sp^3d^3

Quando gli atomi coinvolti nei legami contengono un numero elevato di elettroni è possibile che la configurazione elettronica presenti qualche elettrone spaiato negli orbitali di tipo d o che in seguito a delle promozioni energetiche, degli elettroni possano passare da orbitali p ad orbitali d.

Per questo tipo di atomi quindi, sono ipotizzabili ibridazioni più complesse che coinvolgono anche quest'ultima tipologia di orbitali e che permettono di spiegare l'espansione dell'"ottetto" della teoria di Lewis e le geometrie molecolari che abbiamo studiato con la teoria VSEPR.

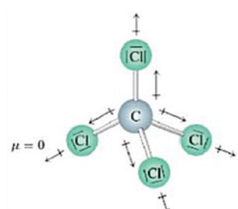
Ibridazione	Geometria	Molecola
sp^3d	Bipiramide trigonale	
sp^3d^2	Ottaedrica	
sp^3d^2	Bipiramide pentagonale	

1.8. I legami secondari

1.8.1 La polarità delle molecole

Abbiamo già definito il momento polare associato ad un legame chimico e abbiamo visto come questo influisca sulle sue caratteristiche di reattività e sulla sua "forza", adesso allarghiamo il concetto di polarità passando dal singolo legame all'intera molecola.

E' chiaro che in questo caso diventa importantissimo lo studio fatto sulla geometria molecolare, perché l'orientazione dei singoli legami ed in generale la struttura della molecola, influirà sul momento dipolare totale che, come tutti i vettori, sarà il risultato della somma vettoriale dei singoli vettori.

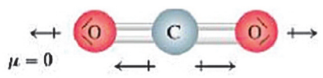


Consideriamo il caso emblematico della molecola di CCl_4 , singolarmente il legame C-Cl possiede un momento dipolare abbastanza alto per la differenza di elettronegatività tra i due atomi e la lunghezza ridotta del legame, ma se consideriamo il contributo di tutti e i quattro legami le cose cambiano.

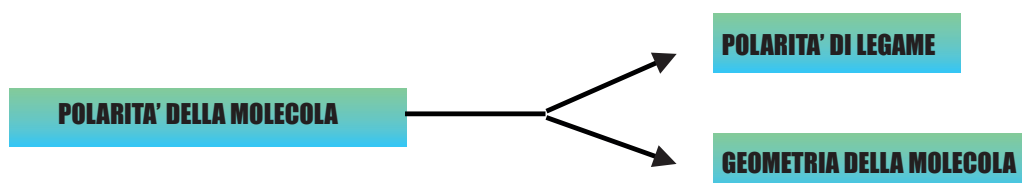
La struttura di questa molecola presenta infatti quattro legami perfettamente identici orientati secondo i vertici di un tetraedro, la perfetta simmetria della struttura determina come conseguenza che la somma vettoriale dei dipoli associati ad i singoli legami si annulla.

Nonostante la forte polarità del legame C-Cl, la molecola nel suo insieme è apolare.

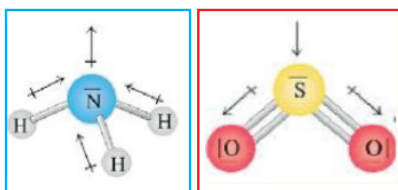
La stessa situazione di simmetria, anche se questa volta lineare, si ritrova nella molecola della CO_2 in cui i doppi legami C-O possiedono due momenti dipolari esattamente uguali in modulo e direzione ma con verso opposto, il risultato è l'annullamento del dipolo totale.



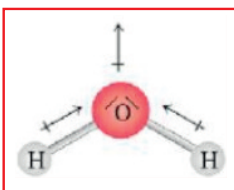
Riassumendo



Naturalmente esistono tantissime molecole in cui la simmetria non annulla la polarità come l'ammoniaca, il cui momento dipolare è $\mu = 4,9 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, o l'anidride solforosa il cui momento dipolare è $\mu = 5,3 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.



In questo caso la molecola possiede un **dipolo permanente**

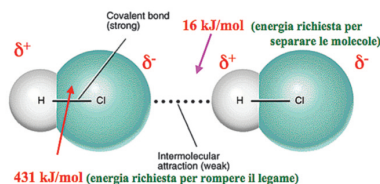


Tra tutte le sostanze assume una particolare importanza la molecola dell'**acqua**, in cui l'elevata polarità del legame e la struttura angolare planare determinano un valore di $\mu = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$. Data l'enorme diffusione di questa molecola sul pianeta e la sua importanza a livello biochimico, questa caratteristica dell'acqua comporta delle enormi e vitali conseguenze.

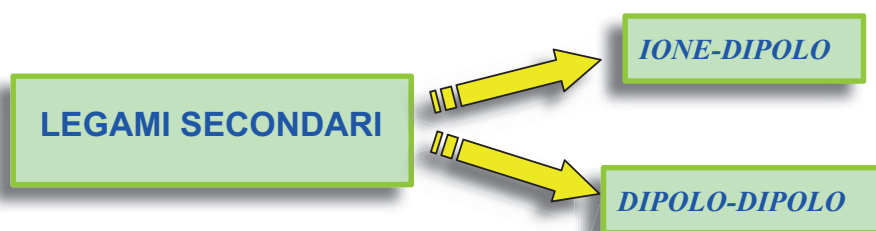
1.8.2. Cosa unisce le molecole tra loro

Fino ad ora abbiamo parlato di legami che si formano tra atomi all'interno delle molecole, ma per completare l'argomento dobbiamo accennare al fatto che in realtà esistono anche delle **forze inter-molecolari**, cioè dei legami che si vengono a formare tra le molecole e per questo motivo sono anche indicate come forze molecolari o di coesione.

Sono essenzialmente **interazioni di tipo elettrostatico** e, anche se molto più deboli di quelle che esistono tra gli ioni di carica opposta, sono responsabili di importanti caratteristiche fisiche che contraddistinguono le sostanze, come l'esistenza degli stati di aggregazione, la capacità di passare in soluzione, la possibilità per le **macromolecole** di formare delle strutture tridimensionali molto complesse come ad esempio il **DNA**.



Alcune di queste interazioni sono il risultato dell'esistenza di dipoli, altre sono dovute solamente alla natura elettrica degli elettroni, tutti questi tipi di legame sono comunque molto più deboli dei quelli interni alla molecola e la loro intensità diminuisce molto velocemente con la distanza.



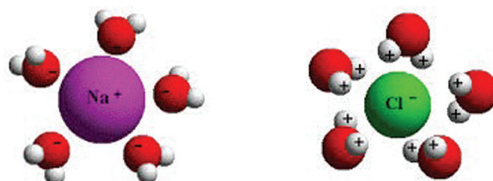
1.8.3. Interazioni ione dipolo

Se le due molecole che interagiscono sono di natura diversa ed una delle due possiede dei legami di natura ionica, allora il polo negativo del legame polare sarà attratto dalla carica positiva dello ione o viceversa.

Questo tipo di **interazione è detta ione-dipolo** e si verifica quando le molecole polari sono in quantità molto superiore a quelle ioniche, come succede quando un soluto ionico, quale un sale, viene disperso da un solvente polare come l'acqua.

In questo modo il reticolo cristallino “collassa” ed il sale passa in soluzione; gli ioni di carica opposta vengono circondati, isolati e quindi dispersi in un processo che si indica in generale con il termine di **solvatazione** o **idratazione** se il solvente è l’acqua.

Lo ione in soluzione acquosa quindi è idratato ed è grazie a questo tipo di interazione che un sale ionico può passare facilmente dallo stato solido a quello di soluzione.

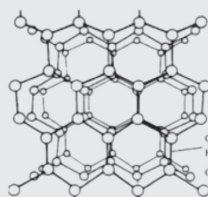


L'immagine rappresenta la “solvatazione” del Cloruro di Sodio (NaCl) che in acqua si dissocia negli ioni Na^+ e Cl^- che vengono circondati dalle molecole d’acqua formando così gli “ioni solvatati”.

CURIOSITÀ

Una delle manifestazioni più interessanti del legame a idrogeno è la struttura del ghiaccio.

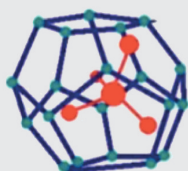
Al di sopra dei 2 kbar di pressione esistono parecchie fasi diverse del ghiaccio, ma a bassa pressione l’acqua cristallizza fornendo celle elementari **esagonali**, in cui ciascun atomo di O è attorniato tetraedricamente da quattro altri, tenuti insieme da legami a idrogeno; la **struttura risultante è aperta** e spiega perché la densità del ghiaccio è minore di quella dell’acqua allo stato liquido ($d_{\text{H}} = 0.92$, il ghiaccio ad alta pressione ha invece densità superiore). Quando il ghiaccio fonde, il reticolo dei legami a idrogeno si dissolve parzialmente (circa 1 su 4 legami).



La forma più comune di precipitazione gelata è il fiocco di neve, una struttura composita formata da molti minuti cristalli esagonali congelati insieme.

La brina è un tipo di ghiaccio che si forma per passaggio diretto dallo stato aeriforme a quello solido del vapore presente nell’aria a contatto con oggetti freddi, contiene un’alta porzione di aria intrappolata, che la fa apparire bianca invece che trasparente e le conferisce una densità che è circa un quarto di quella del ghiaccio puro.

La galaverna si forma invece per il congelamento delle gocce d’acqua contenute nella nebbia sulle superfici, quando la temperatura è inferiore a 0° . Come nel ghiaccio si forma un reticolo a legami idrogeno, così aggregati di molecole d’acqua (H_2O)_n possono formare strutture contenenti **cavità** che possono ospitare altre molecole.



Idrato (o clatrato)
Metano



Metanodotto in zone a
clima freddo



Idrato di Metano
che brucia

Ad esempio, quando una molecola non polare, come un idrocarburo, è posta in acqua, alcuni dei legami idrogeno tra le molecole di acqua debbono rompersi per formare legami con le molecole di soluto.

Nuovi legami idrogeno si formano che possono compensare, parzialmente o totalmente, i legami idrogeno distrutti. Ciascuna molecola di soluto viene intrappolata in una struttura a gabbia, tipo ghiaccio, rigida e ordinata per l'organizzazione delle molecole di acqua.

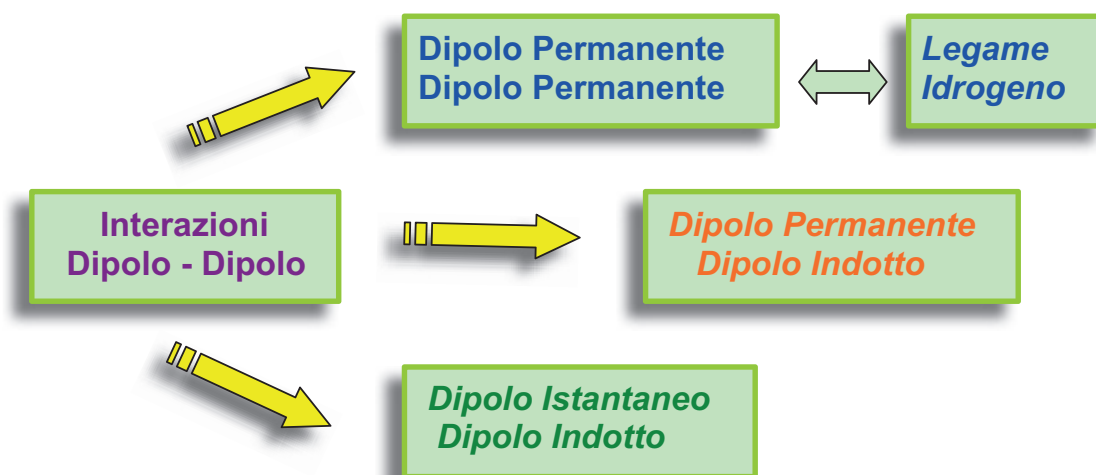
Tale struttura, chiamata "gabbia a clatrato", consiste di un numero ben definito di molecole d'acqua tenute insieme da legami idrogeno.

L'idrato di metano assomiglia ad un cubo di ghiaccio, ma si comporta molto diversamente, è anche noto come "ghiaccio che brucia", perché brucia se si avvicina una fiamma.

Le maggiori quantità di idrati di metano si trovano sui fondali oceanici, dove sono stabili ad una profondità maggiore di 300 metri. I batteri nei sedimenti sul fondo degli oceani consumano materiale organico e generano metano e in condizioni di alta pressione e bassa temperatura, cioè ad elevata profondità, si forma l'idrato (o clatrato) di metano. Si stima che le riserve di idrato di metano sui fondali degli oceani contengano circa diecimila miliardi di tonnellate di carbonio, circa il doppio di quello contenuto in tutti i giacimenti di carbone, petrolio e gas naturale sulla Terra.

Gli idrati di metano, quindi, costituiscono un'eccezionale riserva di gas metano, e potrebbero essere sfruttati come combustibile.

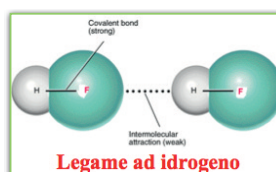
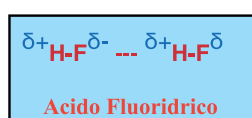
1.8.4. Interazioni dipolo dipolo



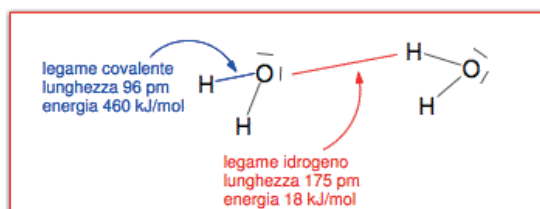
Quando un dipolo permanente incontra un altro dipolo permanente, la sua estremità positiva è attratta dalla estremità negativa dell'altra molecola.

In questo caso si parla di **interazioni dipolo-dipolo** che influenzano l'evaporazione dei liquidi (e la condensazione dei gas). Un tipo particolare di **legame dipolo-dipolo** è il cosiddetto legame idrogeno che si manifesta tra molecole in cui è presente un atomo di **H legato a N, O oppure F**, (ricorda FON) tre atomi piccoli, con doppietti di non legame e tra i più elettronegativi della tavola periodica.

È un'interazione dipolo - dipolo particolarmente forte, che si viene a creare tra l'idrogeno ed un doppietto di non legame del non metallo, conseguente alla grande differenza di elettronegatività tra gli atomi impegnati nel legame covalente, fortemente polare.



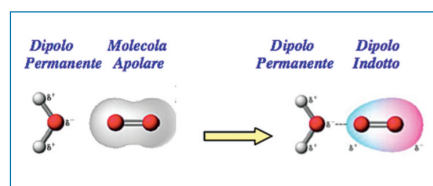
Un esempio molto importante di questo tipo di legame, è quello che si verifica nell'acqua, il cui momento dipolare è alto dato che l'atomo di idrogeno ha quasi ceduto completamente la propria coppia di legame e viene attratto dal doppietto di non legame dell'ossigeno, formando un legame che si distingue da quello covalente, interno alla molecola di acqua, per la sua lunghezza e quindi la sua forza. La presenza di questo tipo di legame intermolecolare così forte, è la causa di molte proprietà fisiche caratteristiche



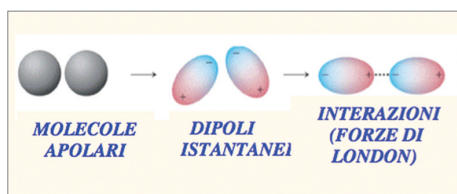
Naturalmente, maggiore è la polarità della molecola, maggiore sarà la forza di attrazione tra le molecole e maggiore è l'energia che deve essere fornita loro per separarle e questo influisce direttamente sulle temperature di ebollizione dell'acqua come ad esempio l'elevato punto di ebollizione e la struttura poco compatta del suo stato solido che, al contrario della maggior parte delle altre sostanze, presenta un volume maggiore rispetto allo stato liquido.

L'interazione dipolo dipolo oltre che tra molecole polari può determinarsi anche **tra molecole polari e molecole apolari**, è quello che succede ad esempio tra l'O₂ e l'acqua ed è dovuto alla formazione di un cosiddetto dipolo indotto.

La molecola polare dell'acqua avvicinandosi all'ossigeno determina infatti una distorsione della distribuzione elettronica del legame, determinando una separazione delle cariche, in questo modo è possibile spiegare la solubilità di gas apolari nell'acqua.



Anche le sostanze apolari come l'idrogeno o il neon al diminuire della temperatura diventano liquide e poi solide sebbene il loro momento dipolare sia nullo. In effetti in queste molecole gli elettroni sono distribuiti mediamente in modo uniforme ma comunque si muovono, e quindi anche il centro delle cariche negative si muove, creando dei dipoli istantanei, che invertono continuamente la loro polarità ma che determinano l'instaurarsi di deboli interazioni elettrostatiche deformando conseguentemente altre "nuvole elettroniche".



Queste interazioni sono dette **forze di London** (o forze di dispersione), ed esistono per tutte le molecole, **ma per molecole apolari sono le uniche interazioni possibili.**

CURIOSITÀ



I gas si possono disciogliere in acqua perché vengono continuamente scambiati tra l'atmosfera e l'acqua e questo passaggio è favorito dalle onde, soprattutto quando si infrangono spumeggiando.

E' questo il motivo per cui, sebbene la solubilità dei gas nell'acqua aumenti con la pressione, il contenuto di ossigeno diminuisce notevolmente con la profondità dato che non c'è più scambio con l'atmosfera.

La solubilità dei gas diminuisce invece con l'aumentare della temperatura, perché l'energia fornita con il calore è sufficiente a rompere le deboli interazioni dipolo-dipolo che uniscono i gas all'acqua. L'ossigeno è uno degli elementi fondamentali della vita, anche di quella acquatica, in acqua però ha una diffusione estremamente lenta ed il suo trasporto in profondità è legato soprattutto alle correnti.

Nelle acque superficiali si trovano disciolti in media 8 mg/l di ossigeno.

L'anidride carbonica, ha un'elevata solubilità in acqua e in mare raggiunge una concentrazione media di 10 mg/l, questo valore aumenta con la respirazione mentre diminuisce con i processi fotosintetici, è importantissima poiché permette la formazione del carbonato di calcio, indispensabile per la formazione di gran parte delle strutture scheletriche degli organismi marini e dei gusci calcarei delle conchiglie (ciclo del carbonio), inoltre mantiene costante il tasso di acidità nell'ecosistema.

In acqua, l'azoto (N_2) che deriva dall'atmosfera, può essere fissato da alcuni organismi come ad esempio le alghe azzurre (Cianofite) che sono in grado di trasformare l'azoto molecolare in ammoniaca (NH_3) attraverso un processo che costituisce il punto di partenza per la sintesi dei composti azotati.

1.8.5. Sommario delle forze di interazione fra gli atomi

I legami studiati forniscono un quadro abbastanza completo della tipologia di interazioni esistenti tra gli atomi e sono di fondamentale importanza perché definiscono di conseguenza il comportamento fisico e chimico delle molecole.

Abbiamo già considerato alcune delle conseguenze della natura dei legami inter-molecolari ma ce ne sono tantissime che determinano aspetti essenziali non solo per la chimica ma anche nel campo della biologia, della geologia, della medicina, della fisica e di tutte le altre scienze e che riguardano il comportamento della materia, sia essa di natura inorganica che organica.

Nel campo più prettamente chimico la possibilità di formazione di legami inter-molecolari definirà ad esempio:

- la distinzione tra sostanze solubili e non solubili in un determinato solvente
- la possibilità a pressione ambiente, di esistenza nella forma solida, liquida o gassosa di alcune sostanze
- la possibilità di comportamento acido o basico
- l'inerzia o la reattività chimica in un determinato solvente

Lo schema successivo, se pur in forma qualitativa, ha lo scopo di illustrare tutte le tipologie di interazioni esistenti e la scala di forza del legame associata, completando quindi il percorso iniziato con questo capitolo.

