

Modulo 1

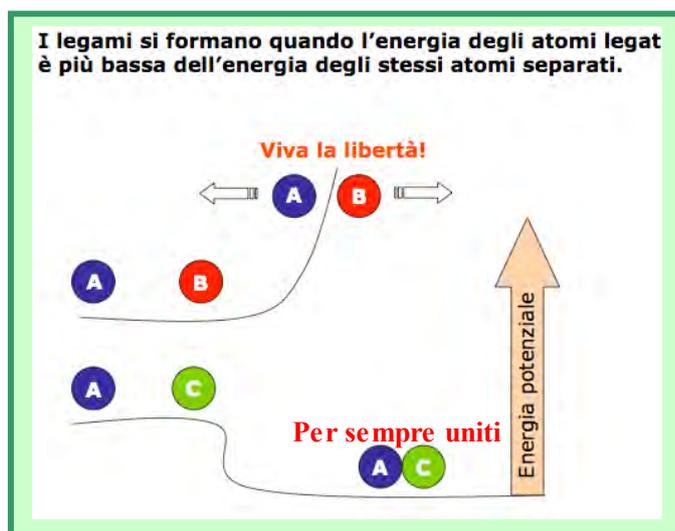
Il legame chimico

- *Caratteristiche di un legame*
- *Il legame covalente*
- *Il legame ionico*
- *Il legame metallico*
- *Strutture di Lewis*
- *Strutture di Lewis nei composti a carattere ionico*
- *La risonanza*
- *La geometria molecolare*
- *I legami secondari*

1. I legami primari

1.1. Quali sono le caratteristiche di un legame?

Uno dei risultati che sicuramente abbiamo raggiunto con il primo libro è stato capire che tutta la reattività chimica delle sostanze esistenti in natura parte in realtà dalla configurazione elettronica degli atomi i quali, attraverso un'evoluzione spontanea, tendono ad assumere configurazioni a bassa energia con la formazione di legami. La tipologia di questi ultimi risulta naturalmente differente e presenta caratteristiche che dipendono essenzialmente dalla tendenza relativa che manifestano gli atomi coinvolti nel legame ad acquistare (**affinità elettronica**) o a perdere elettroni (**energia di ionizzazione**).

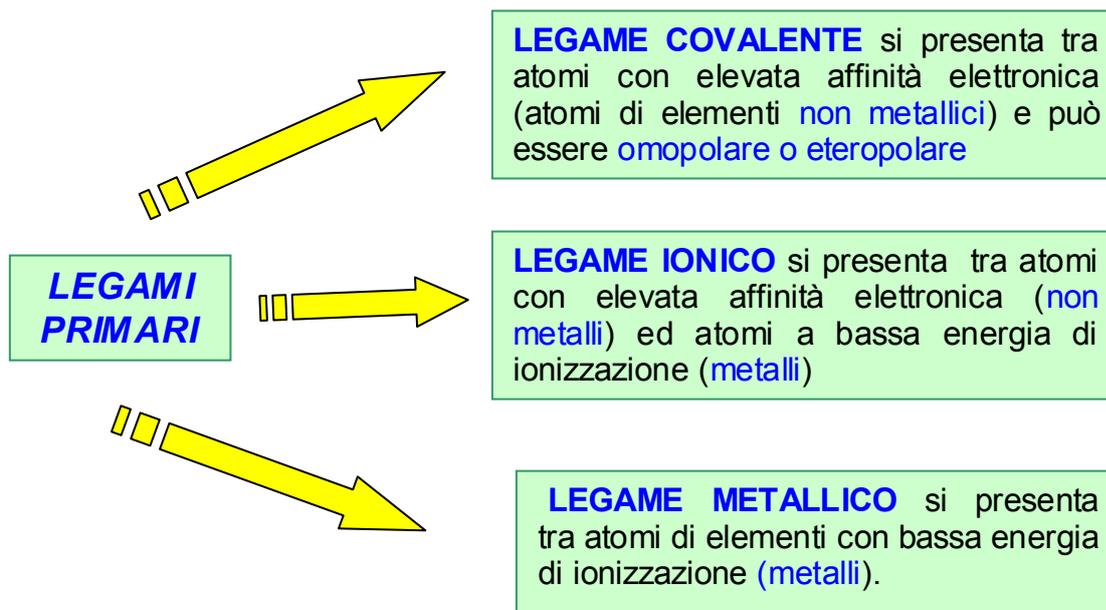


Diciamo che tra due o più atomi esiste un legame chimico se le interazioni (forze) agenti tra di loro danno luogo alla formazione di un aggregato sufficientemente stabile da poter essere studiato (individuato) (L. Pauling).

La tipologia dei legami finora trattati riguarda i cosiddetti **LEGAMI PRIMARI**, legami forti che si trovano all'interno delle sostanze ed il cui studio, come abbiamo visto, può fornire informazioni sulla:

- **Esistenza di una determinata sostanza, associata 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**

Ricordiamo che



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

<i>Sinistra (Metalli...)</i>	<i>Centro (Semimetalli..)</i>	<i>Destra (Non Metalli..)</i>
A	B	C

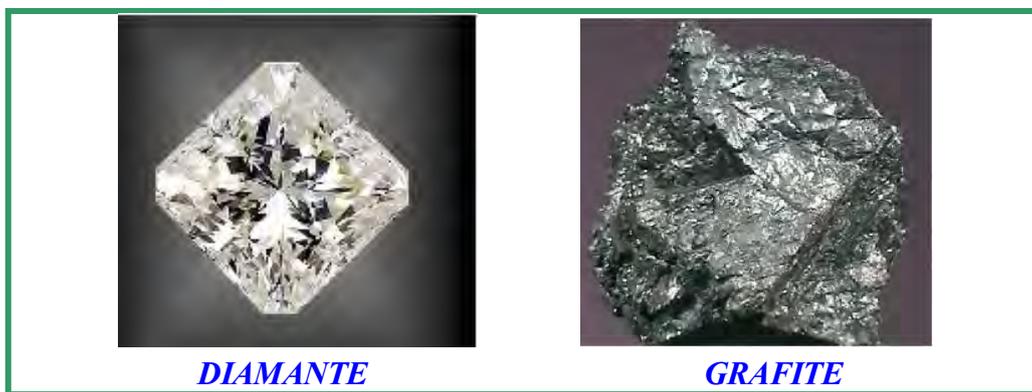
possiamo rappresentare, in modo schematico ed un po' approssimato ma sicuramente utile, la tipologia di legame possibile tra i vari elementi

AA, AA'	→	METALLICO (struttura infinita)
BB, BB'	→	COVALENTE APOLARE (struttura infinita)
CC, CC'	→	COVALENTE APOLARE (struttura molecolare)
AC	→	IONICO (struttura infinita)
AB	→	IONICO o COVALENTE POLARE (struttura infinita)
BC	→	COVALENTE POLARE (struttura molecolare)

RICORDA Come regola generale, valida per gli elementi più rappresentativi, la massima carica positiva che un atomo può assumere in un composto ionico è uguale al numero dei suoi elettroni di valenza mentre la massima carica negativa è uguale al numero di elettroni mancanti al raggiungimento della configurazione del gas nobile successivo.

La carica dello ione quindi corrisponde al suo **numero di ossidazione**, mentre nel caso in cui non ci sia una completa cessione ma solo uno spostamento degli elettroni verso l'atomo più elettronegativo, il numero di ossidazione è rappresentato dalla "**carica formale**" corrispondente al numero di elettroni spostatisi.

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



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.

Come abbiamo già accennato nel primo libro 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*).

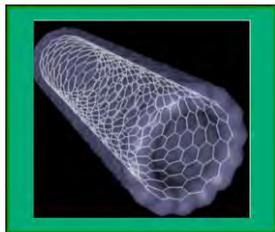
CURIOSITA'

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.

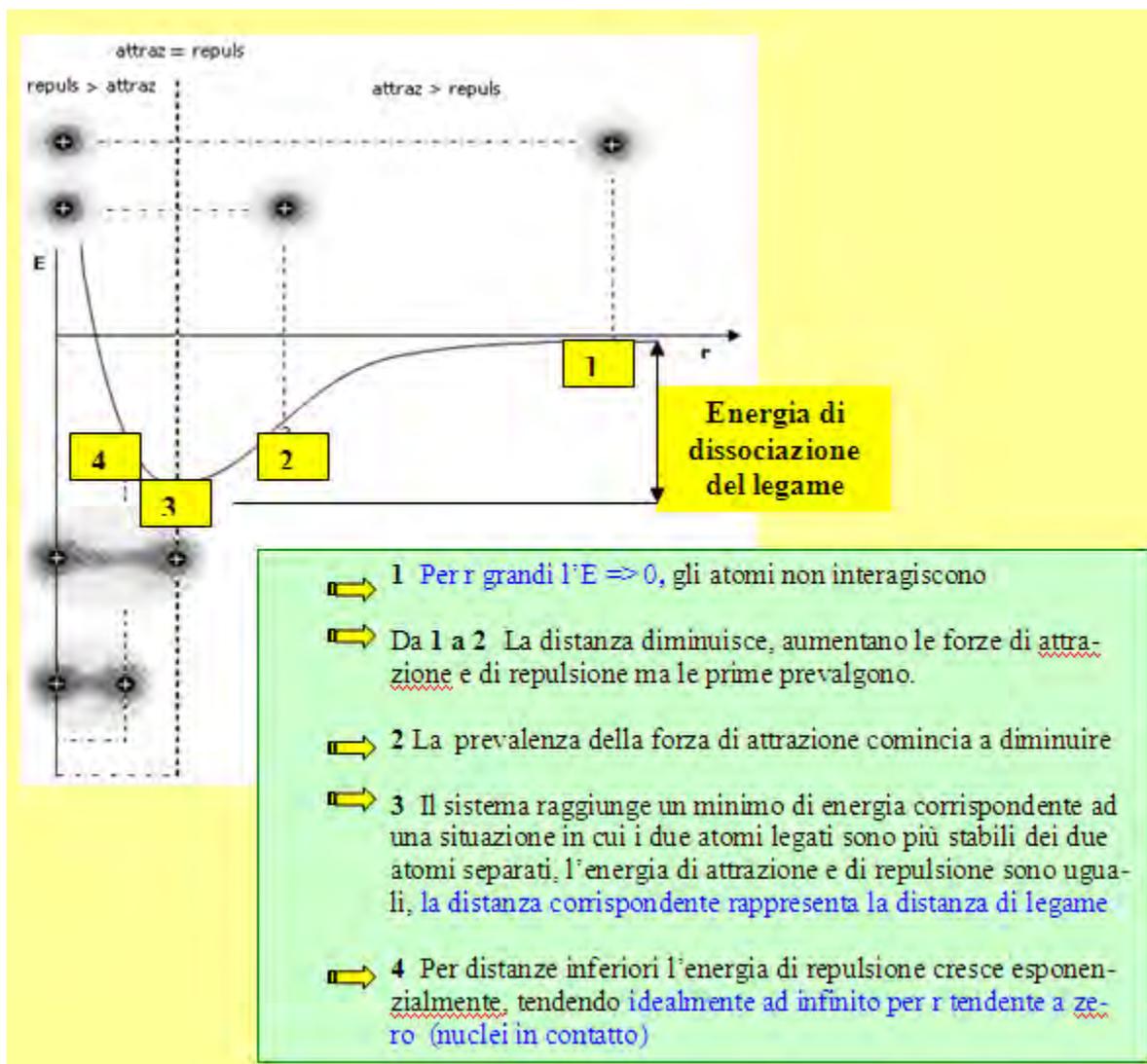
Le **forze attrattive** prevalgono a grandi distanze, consentendo in questo modo ai due atomi di avvicinarsi e legarsi; naturalmente le **forze repulsive** diventano sempre più importanti e significative quanto più piccola è la distanza tra gli atomi.

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 internucleare 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.



La distanza corrispondente alla condizione di equilibrio e quindi di stabilità del legame, è definita **lunghezza del legame**, parametro dell'ordine di grandezza dei Picometri ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$); ogni ulteriore avvicinamento degli atomi causerà un aumento delle forze repulsive in misura maggiore di quelle attrattive, con conseguente tendenza del sistema a ritornare alla distanza di equilibrio.

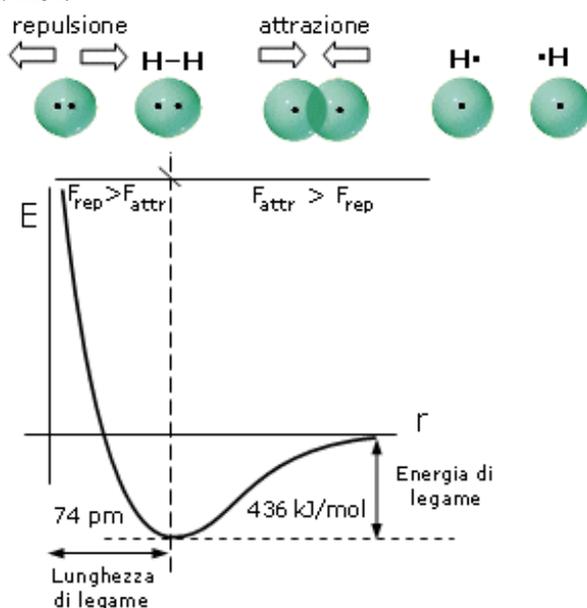
1.2. Il legame covalente

La condivisione degli elettroni conseguente alla formazione di un legame covalente è quindi caratterizzata da un ben determinato valore di energia

L'Energia di legame, misurata in KJ/mol, 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.



E' 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 . Come abbiamo già visto nel primo libro, i due atomi di Idrogeno condividono il loro unico elettrone per raggiungere la configurazione stabile dell'Elcio e leggendo sulla **curva di Morse** il valore di r 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 si determina dal valore della "**buca di potenziale**", cioè dalla 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.



Il legame nella molecola di H_2 è **covalente apolare** e l'analisi effettuata ci permette di affermare che è "**forte**" e **direzionato**, visto che la probabilità che gli elettroni si trovino nello spazio compreso tra i due nuclei è molto elevata sia perché in questa zona risentono dell'attrazione di entrambi i nuclei sia perché in questo modo diminuiscono le forze di repulsione tra i nuclei stessi (**una molecola simmetrica con la massima densità elettronica tra i due atomi di idrogeno**).

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

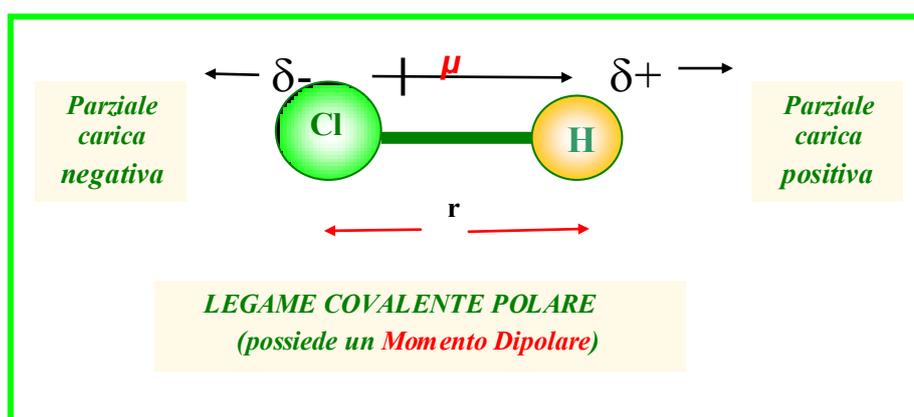
legame	Energia di legame (KJ/mole)	Lunghezza di legame (nm)
C-C	370	0.154
C=C	680	0.13
C≡C	890	0.13
C-H	435	0.11
C-N	305	0.15
C-O	360	0.14
C=O	535	0.12
C-F	450	0.14
C-Cl	340	0.18
O-H	500	0.10
O-O	220	0.15
O-Si	375	0.16
N-O	250	0.12
N-H	430	0.10
F-F	160	0.14
H-H	435	0.074

Esaminiamo il legame **idrogeno - cloro**, dove la tendenza ad acquistare l'elettrone da parte del cloro è complementare alla tendenza dell'idrogeno a cederlo.

Da tabelle possiamo ricavare che la distanza di equilibrio è di 127 pm e che l'energia di legame è di 411 KJ/mol, valore che evidenzia una molecola notevolmente stabile, tipico risultato di un **legame covalente** ma, come sappiamo, in questo caso la coppia elettronica, pur avendo la massima probabilità di trovarsi tra i due nuclei, non è condivisa equamente e staziona preferenzialmente più vicino all'atomo di Cloro.

Approfondendo il concetto di **LEGAME COVALENTE POLARE**, già noto dal primo anno, possiamo affermare che

Il legame è ancora **direzionato e forte** ma il decentramento degli elettroni determina una maggiore densità di carica negativa verso il 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 chi vuole saperne di più

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

Ogni dipolo è caratterizzato numericamente da un **MOMENTO DIPOLARE**, indicato con la lettera greca μ (mi) e definito dall'equazione

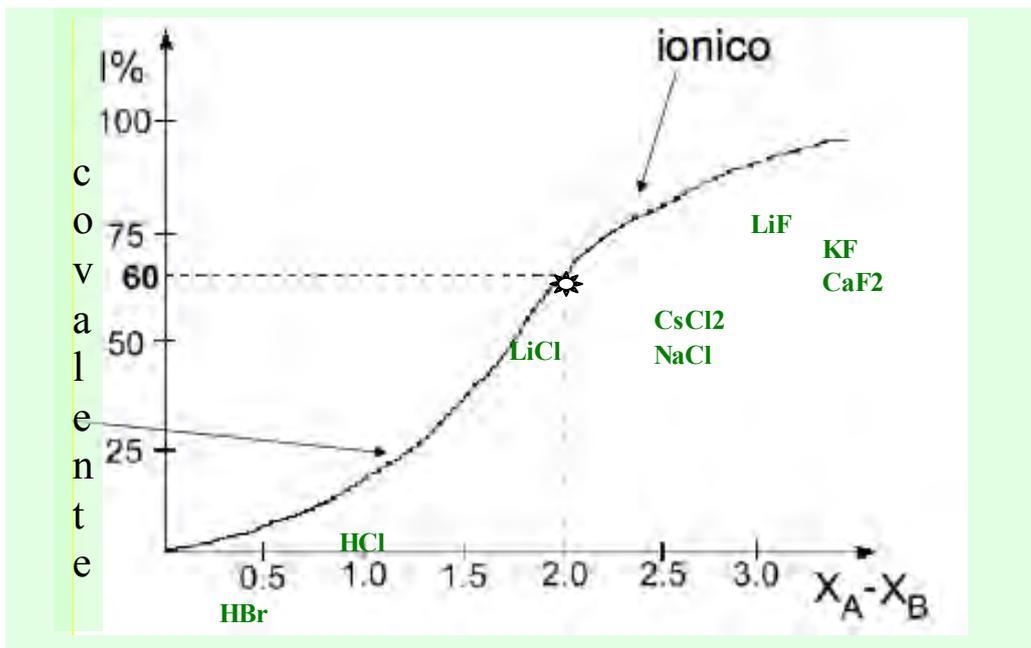
$$\mu = q \cdot r \quad \text{dove} \quad q = (1.16 \cdot 10^{-19} \text{C}) \cdot P$$

- P rappresenta un numero compreso **tra 0 ed 1**, che, moltiplicato per 100 fornisce la **% di ionizzazione del legame (%)**
- $(1.16 \cdot 10^{-19} \text{C})$ rappresenta la **carica unitaria dell'elettrone**
- il loro prodotto permette di ottenere la **densità di carica q** (quantità di carica nell'unità di volume)

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 elettronegatività, $X_A - X_B \geq 2$, il legame è già da considerarsi a **prevalenza ionica**
- Mentre per $0 \leq X_A - X_B \leq 2$ il legame aumenta la sua polarità passando da **covalente puro a covalente polare**,
- Per $X_A - X_B \geq 3$ il legame è da considerarsi totalmente **ionico** ma questo succede realmente solo per pochi composti come è evidenziato nel grafico.



1.3. Il legame ionico

Un **LEGAME IONICO** può essere considerato in definitiva, 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 un potenziale di ionizzazione molto basso e l'altro (il non metallo) da un'affinità elettronica molto elevata.



bassa energia di ionizzazione



elevata affinità elettronica

In questo caso nell'interazione tra i due atomi si ha **un completo trasferimento dell'elettrone** da un

La teoria del legame chimico si fonda sulla **legge di Coulomb** che definisce la forza di interazione tra due cariche

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{d^2}$$

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_0 la costante dielettrica nel vuoto

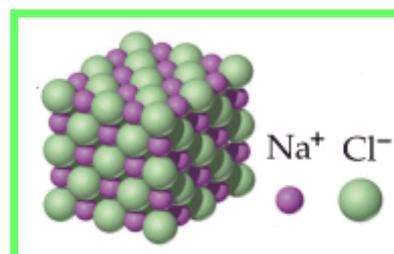
atomo all'altro, con la formazione di due ioni di carica opposta tra i quali si instaura una forza di tipo Coulombiano.

Se consideriamo cosa succede nell'interazione del **fluoro** con il **potassio** verifichiamo immediatamente che entrambi gli atomi si ionizzano, 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 dal simbolo KF (fluoruro di potassio) come nel cloruro di sodio NaCl.

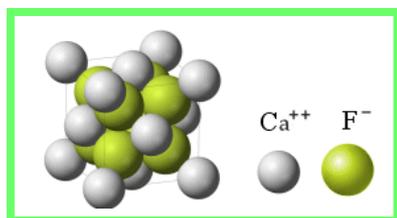
Come abbiamo già accennato nel primo libro, in questo caso il legame è puramente elettrostatico e dato che la forza di natura coulombiana esercitata da una carica si genera uniformemente in tutte le direzioni dello spazio (campo elettrico), **Il legame ionico** a differenza di quello covalente **non 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**.



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)** ed in questo caso è più corretto parlare di **massa (peso) formula** piuttosto che di **massa (peso) molecolare**.



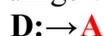
Se la reazione fosse avvenuta tra il **Calcio** ed il **Fluoro**, il Calcio avrebbe ceduto i suoi due elettroni a 2 atomi di Fluoro, ciascuno dei quali ne avrebbe acquistato uno raggiungendo la configurazione dell'Argon e del Neon. In tal caso quindi il reticolo ionico è nel complesso neutro se per ciascun ione Ca^{2+} sono presenti 2 ioni F^- . La formula **CaF_2** (sale binario, **Fluoruro di calcio**) indica dunque che nel reticolo cristallino il **rapporto tra ioni Calcio e ioni Fluoro è 1:2**.

1.4. Il legame dativo

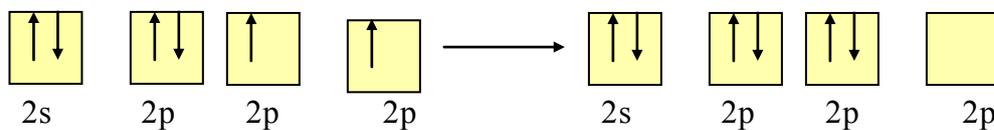
Ritorniamo ora su un tipo particolare di legame covalente che si può formare a partire da un doppietto elettronico non impegnato in alcun legame, messo a disposizione da un **atomo donatore (datore)** e da un orbitale vuoto messo a disposizione da un **atomo accettore**.

Tale legame è detto **legame covalente dativo o di coordinazione** ed 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 (datore)** 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. È 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.

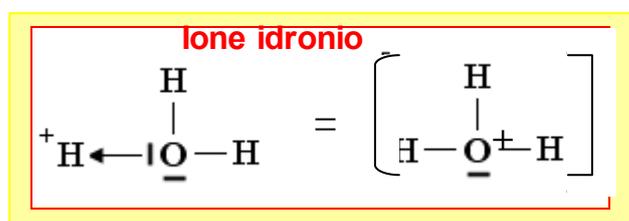
La formazione del legame dativo giustifica la capacità che hanno molti elementi (in particolare gli elementi alla fine di un periodo) di formare un numero variabile di legami con l'ossigeno (valenza variabile) legandosi con esso in diverse proporzioni.

Il Cloro, ad esempio, che possiede una configurazione superficiale $s^2 p^5$, 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 che abbiamo studiato: l'anidride ipoclorosa Cl_2O , l'anidride clorosa Cl_2O_3 , l'anidride clorica Cl_2O_5 e l'anidride perclorica Cl_2O_7 , 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 (idronio) H_3O^+** , composto non ancora isolato che molti preferiscono scrivere come H^+_{acq}



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.



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. È quello che succede ad esempio nell'**emoglobina contenuta nei globuli rossi** dove quattro gruppi chiamati **EME** contengono Fe^{2+} che è in grado di legarsi con un legame di coordinazione con l' O_2 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' O_2 in un ambiente ricco di tale gas (i polmoni), trasportarlo e rilasciarlo nei vari tessuti ed organi dove la pressione di O_2 è bassa. Questa molecola (come altre per altri animali) è necessaria, nonostante l'ossigeno si sciolga nell'acqua, perché la quantità così solubilizzata sarebbe troppo bassa per le esigenze metaboliche di un animale di dimensioni superiori ad 1 mm.

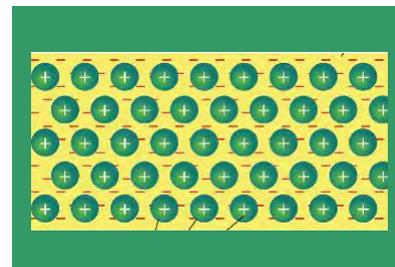


Globuli rossi

1.5. 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 impaccamento), andando così ad occupare posizioni ben determinate all'interno di precise strutture geometriche.



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

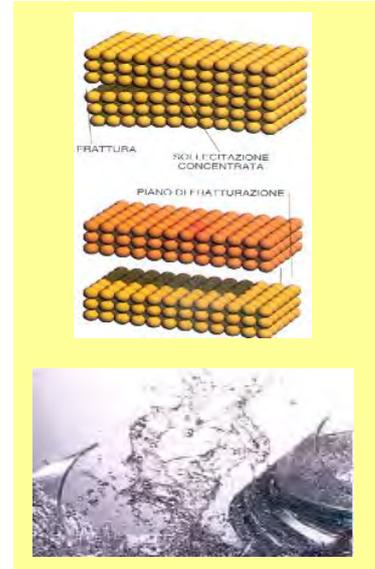
La libertà di movimento degli elettroni all'interno del reticolato cationico fa sì che il legame metallico evidenzia **una natura non direzionale**, non vi sono elettroni localizzati tra i due nuclei che li condividono, come nel legame covalente, che irrigidiscono la struttura. Gli elettroni, carichi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

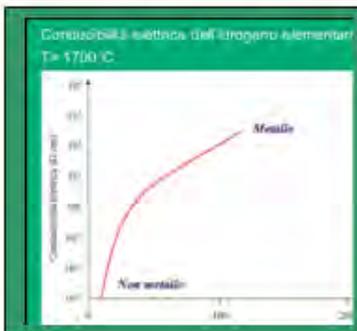


Generalmente le forze di coesione nei metalli aumentano al crescere del numero di elettroni di valenza (da Li a Be; da Na a Al; ecc.) e diminuiscono, a parità di elettroni di valenza, all'aumentare delle dimensioni atomiche (da Li a Cs, ecc.)

metallo	Li	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Rb	Cs
T_{cb} (°C)	1347	2970	882.9	1090	2467	774	1484	688	678.4

CURIOSITA'

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 e la ghisa** sono leghe ferrose in cui cioè 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



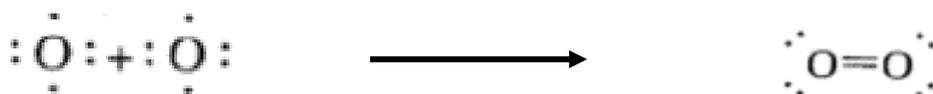
L'idrogeno è l'unico elemento del I gruppo che NON si comporta da metallo ma questo è vero solo sul nostro pianeta. Alla temperatura di 1700°C e per Pressioni dell'ordine di 10^{11} Pa (circa 10^6 atm) l'idrogeno elementare acquista carattere metallico. Sebbene tali condizioni non siano normali sulla Terra esse sono simili alle caratteristiche della parte più interna di un grande pianeta come Giove, costituito per più del 90% da idrogeno metallico.

2. La struttura di qualche molecola

2.1 Strutture di Lewis

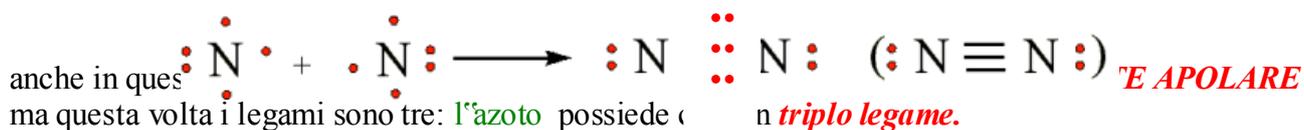
Ora che il concetto di legame è stato sufficientemente approfondito, cerchiamo di riutilizzare il metodo di Lewis, questa volta per evidenziare la struttura di qualche molecola, cominciando da una sostanza molto diffusa ed importante per la vita, l'ossigeno che noi respiriamo.

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, O₂. 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

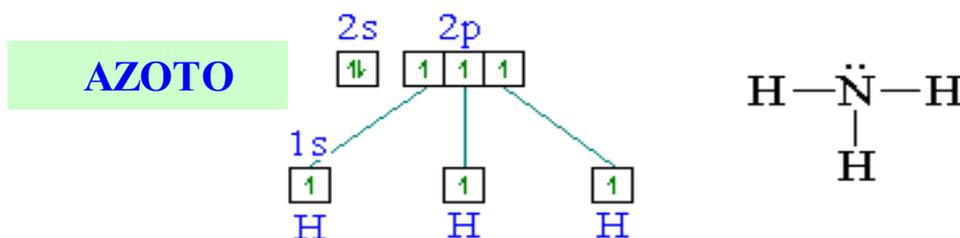
Se ci riferiamo all'atomo di azoto verifichiamo che dall'interazione delle **tre coppie** di elettroni spaiati



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

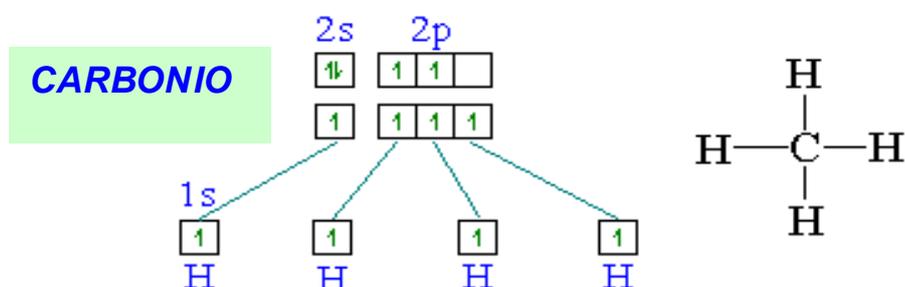
Vediamo ora la struttura di Lewis della molecola che si formerà se facciamo reagire insieme idrogeno ed azoto (idruo covalente) e, per non dimenticare quello che abbiamo studiato precedentemente, ricollegiamo la struttura di Lewis al simbolismo utilizzato per rappresentare la configurazione elettronica.



Conosci già questa molecola, **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 su una molecola molto importante che si ottiene dalla combinazione tra idrogeno e carbonio perchè 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 CH₄ 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 la **chimica del carbonio** è **TETRAVALENTE** cioè che con i suoi quattro elettroni spaiati, tende a formare quattro legami per poter raggiungere la configurazione ottimale e questo comportamento caratterizza quasi tutti i composti del carbonio.

CURIOSITA'

Il **CH₄** 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.

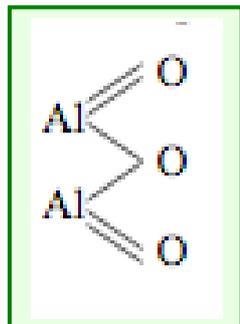
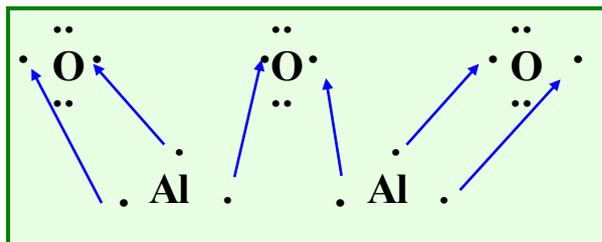
Il **CH₄** si chiama **Metano** ed è considerato un combustibile pulito perché essendo una molecola piccola, con un solo atomo di C, quando brucia nel rapporto stechiometrico previsto con l'ossigeno dell'aria, può formare solo anidride carbonica ed acqua, senza formare altri prodotti intermedi che potrebbero essere nocivi.



In tutti questi casi la previsione sul rapporto di combinazione era abbastanza semplice perché l'idrogeno ha un solo elettrone esterno, 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 raggiungono l'ottetto. A questo punto la molecola che si è formata è stabile e gli atomi non reagiscono più.

CURIOSITA'

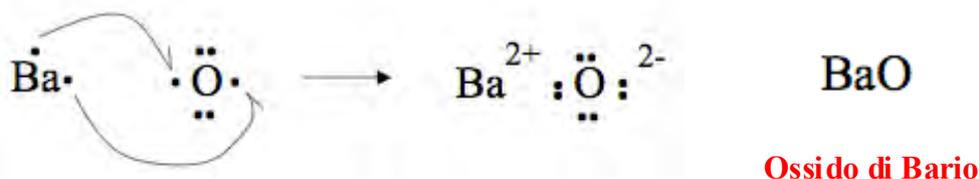
L'ossido di alluminio Al_2O_3 è il costituente del "corindone" un cristallo naturale che può essere rosso (variazione rubino), blu (variazione zaffiro), arancio (variazione padparadshah) la cui lavorazione dà luogo alle gemme preziose corrispondenti.

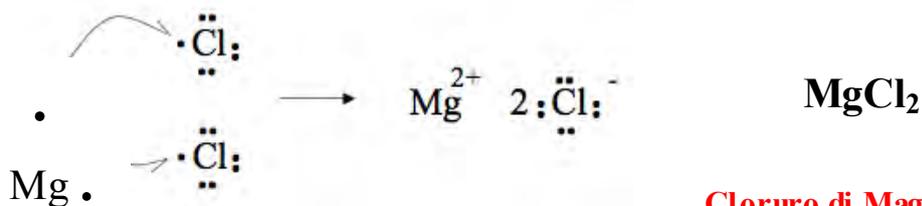
Sembra un gioco ma è ciò che realmente succede in natura e spiega perché il rapporto di combinazione nell'**OSSIDO DI ALLUMINIO** è di due a tre (Al_2O_3).

In questa molecola $\Delta\chi=1,5$ quindi il legame è covalente polare e questo giustifica le caratteristiche di quest'ossido, la cui reattività chimica è caratterizzata da un comportamento intermedio tra un **ossido basico** ed un **ossido acido (OSSIDO ANFOTERO)**.

2.2 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:



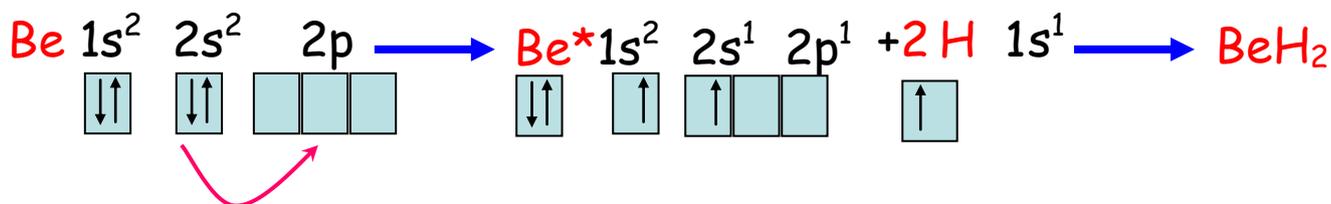


Anche in questo caso **la struttura di Lewis**, evidenziando il **numero** di legami presenti, ci aiuta a capire **il rapporto in cui gli ioni si combinano nel cristallo ionico**. Nell'Ossido di Bario il legame ha un $\Delta\chi=2,6$ mentre nel Cloruro di Magnesio il $\Delta\chi= 2,0$; **in entrambi 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.

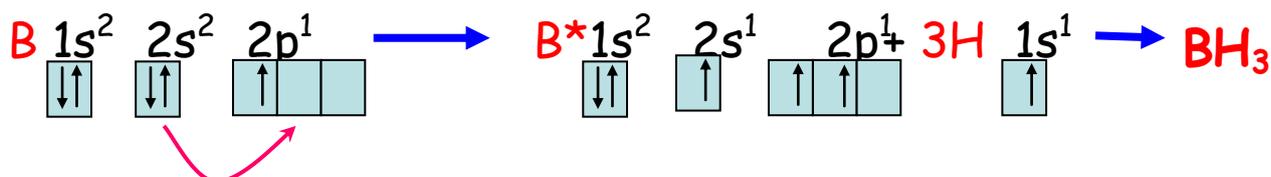
2.3 Le eccezioni alla regola dell'ottetto

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.



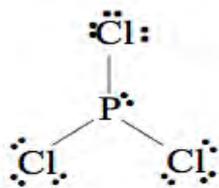
Ma come abbiamo visto l'eccitazione di un elettrone permette la separazione del doppietto di non legame e la possibilità di stabilizzare due atomi di idrogeno con la formazione del composto **BeH₂**, idruro di berillio, che non segue però la regola dell'ottetto (solo **due coppie di legame**, in tutto **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 (**solo tre coppie di legame**, in tutto **6 elettroni**)

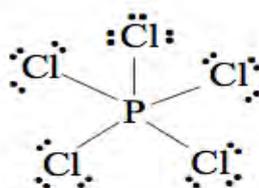


Anche per i non metalli del **3° Periodo (Si,P,Cl)**, **la regola dell'ottetto non è sempre rispettata** perché nello strato di valenza compaiono gli orbitali di **tipo d** e questi elementi possono utilizzarli per disaccoppiare degli elettroni di non legame che poi impegnano per formare un nuovo legame,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

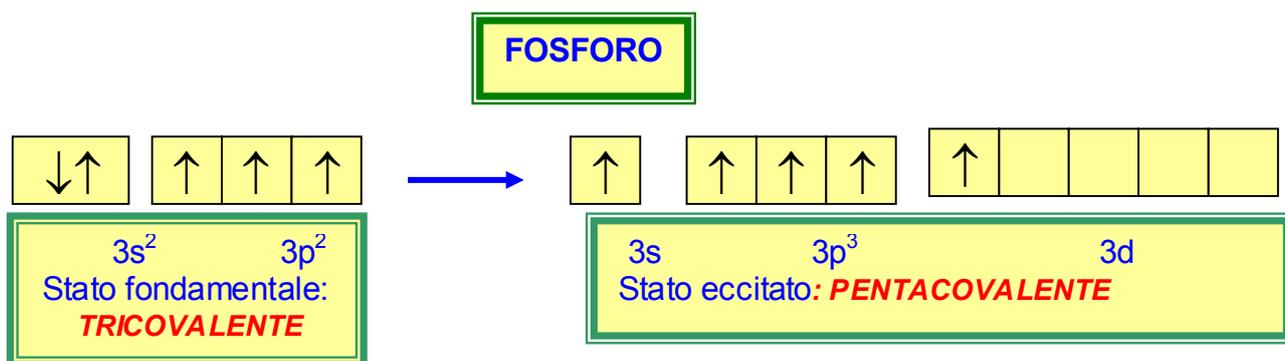
Tricloruro di fosforo



Pentacloruro di fosforo



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.

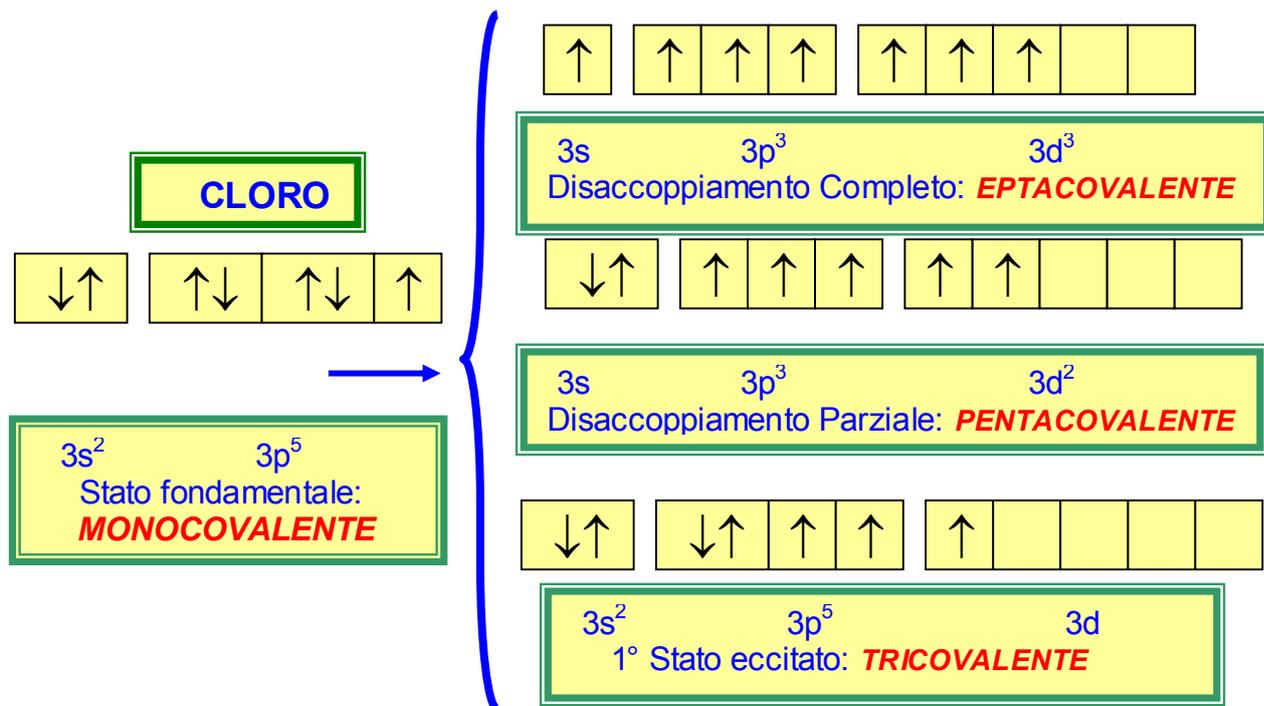


In questo caso parliamo di **ESPANSIONE DELL'OTTETTO** nel senso che **gli elettroni** utilizzati per i legami **sono più di otto** e generalmente questo comportamento si manifesta quando sono impegnati nel legame elementi non metallici che posseggono orbitali di tipo d

Questo comportamento del Fosforo è comune agli altri elementi che lo seguono nel quindicesimo gruppo (**V-A**).

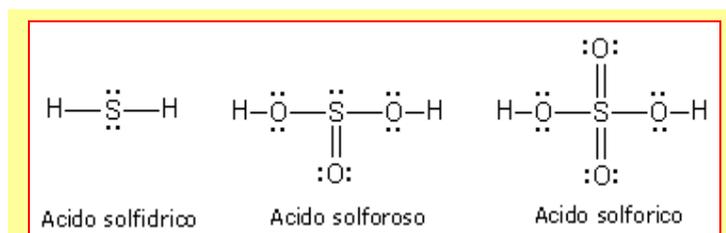
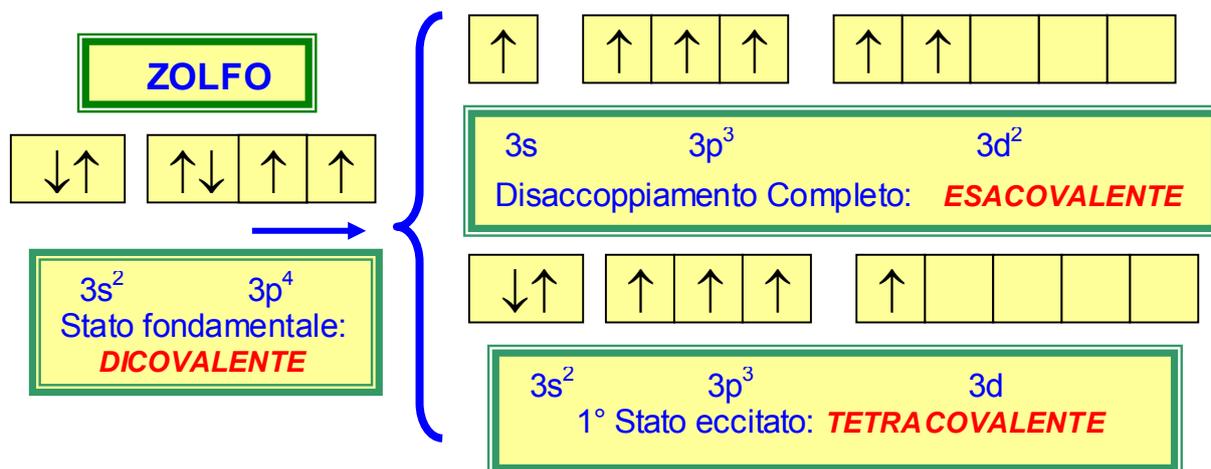
Consideriamo ora **il cloro**, abbiamo già visto dalla configurazione di Lewis che ha un solo elettrone spaiato e che quindi ogni suo atomo forma un legame singolo con l'atomo con cui interagisce, tendendo, per la sua elettronegatività elevata, ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame (HCl, KCl, CaCl₂, 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**.

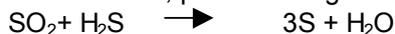
Un altro esempio importante di questo tipo di comportamento si ha nello zolfo, che come gli altri elementi del sedicesimo gruppo (**VI-A**) che lo seguono può arrivare a **12 elettroni superficiali**.



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**).

Curiosita'

Lo zolfo, in natura, si trova sotto forma di **solforati** e di **solfori**, 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 e Ossigeno:46,1% Zolfo: 0,05%

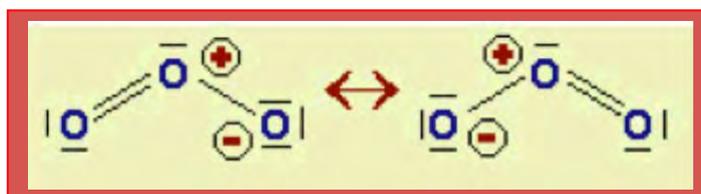
Lo zolfo, a temperatura ambiente, si presenta come un solido giallo trasparente (se ben cristallizzato), costituito da molecole ad anello, non planari (a corona), contenenti otto atomi (S_8), una delle sue forme allotropiche (oltre dieci),

2.4 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**.

In questo modo l'emoglobina è in grado di fissare l' O_2 .

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**

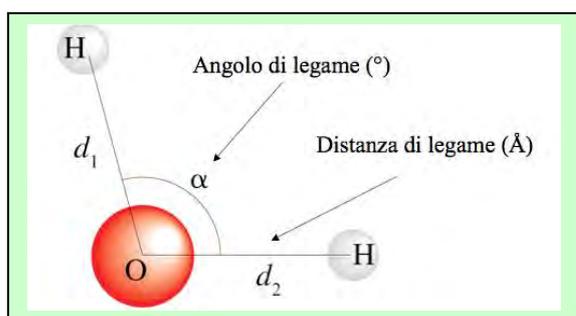
3. La Geometria Molecolare

3.1 Come sono orientati i legami tra di loro?

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**, dall'inglese Valence Shell Electron Pair Repulsion. E' un modello concettualmente molto semplice che permette di trarre conclusioni qualitativamente corrette riguardo la geometria, senza spiegare i legami chimici all'interno della molecola.



Valence
Shell
Electron
Pair
Repulsion

3.2 Il modello VSEPR

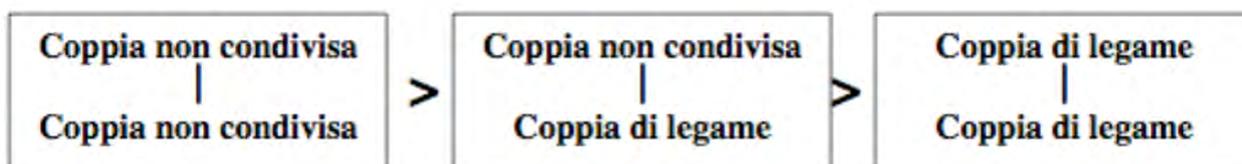
Come abbiamo accennato il modello VSEPR è basato sull'assunzione che le **coppie di valenza di un atomo si dispongano in modo tale da rendere minima la repulsione reciproca**, cioè alla massima distanza possibile. Le coppie elettroniche non condivise si comportano come quelle di legame, ma **occupano 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

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** 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**.

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 di doppietti solitari dell'atomo centrale, si può schematizzare nella formula generale **AX_mE_n** la tipologia di struttura della molecola, dato che abbiamo in questo modo evidenziato in modo simbolico, il numero di coppie leganti e non leganti.

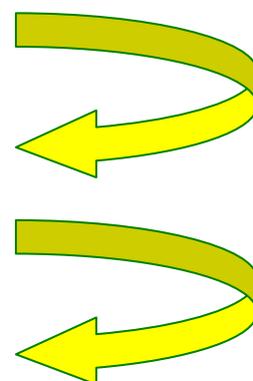
Le strutture molecolari più semplici sono del tipo **AX₂**

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

Due coppie elettroniche di legame

Repulsione minima, disposizione a 180°

Molecola lineare



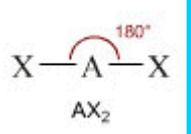
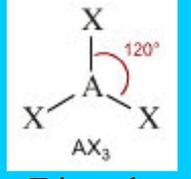
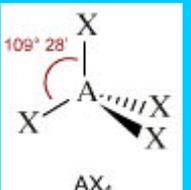
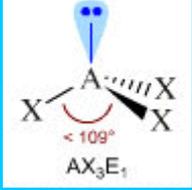
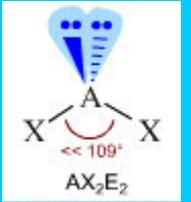
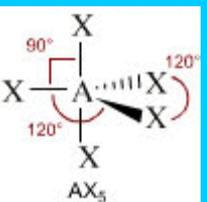
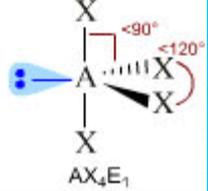
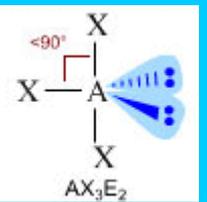
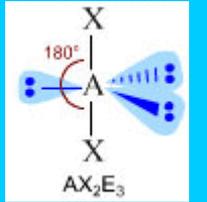
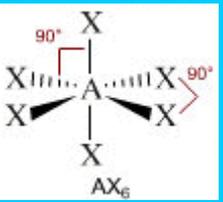
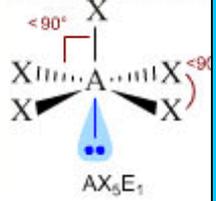
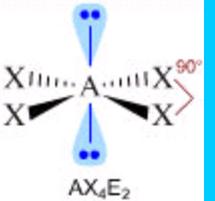
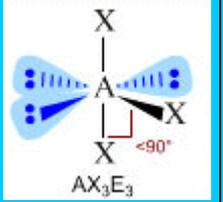
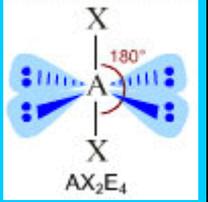
NS = 0 + 2 = 2 → **- Geometria lineare**

Come abbiamo detto, i legami possono essere indifferentemente singoli, doppi o tripli. Presentano, ad esempio, geometria lineare **l'Idruro di Berillio (BeH₂)**, **l'Anidride Carbonica (CO₂)** e **l'Acido Cianidrico (HCN)**



Nella tabella che segue sono elencate le varie strutture molecolari; si rimanda al corso successivo la trattazione completa dell'argomento.

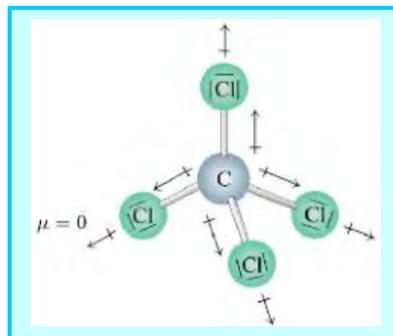
Riassumendo

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

4. I legami secondari

4.1 La polarità delle molecole

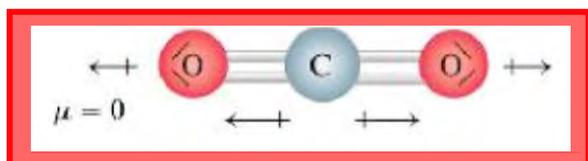
Abbiamo già definito il momento polare associato ad un legame chimico e abbiamo visto come questo influisca sulle sue caratteristiche di reattività e sulla sua "forza", adesso allarghiamo il concetto di polarità passando dal singolo legame all'intera molecola. E' chiaro che in questo caso diventa importantissimo lo studio fatto sulla geometria molecolare, perché l'angolazione 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 CF_4 , singolarmente il legame C-F 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 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 annulli.

Nonostante la forte polarità del legame C-F, la molecola nel suo insieme è APOLARE.



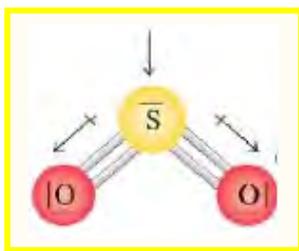
La stessa situazione di simmetria, anche se questa volta lineare, si ritrova nella molecola della CO_2 in cui i doppi legami C-O possiedono due momenti dipolari esattamente uguali in modulo e direzione ma con verso opposto, il risultato è l'annullamento del dipolo totale.

Riassumendo

Polarità Molecola

**POLARITA'
LEGAME**

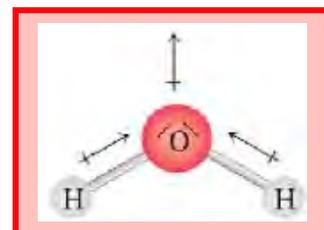
**STRUTTURA
MOLECOLA**



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

questo caso la molecola possiede (o è) un **DIPOLO PERMANENTE**.

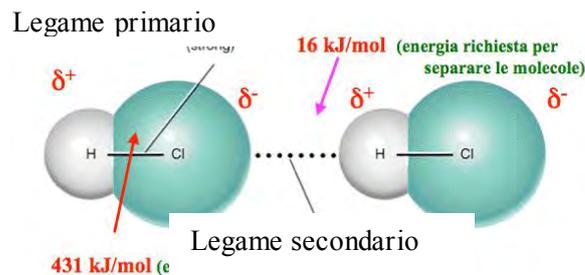
Tra tutte le sostanze assume una particolare importanza la molecola dell'**acqua**, in cui l'elevata polarità del legame e la struttura angolare planare determinano un valore di $\mu = 6,2 \cdot 10^{-30}$ C·m. Data l'enorme diffusione di questa molecola sul pianeta e la sua importanza a livello biochimico,



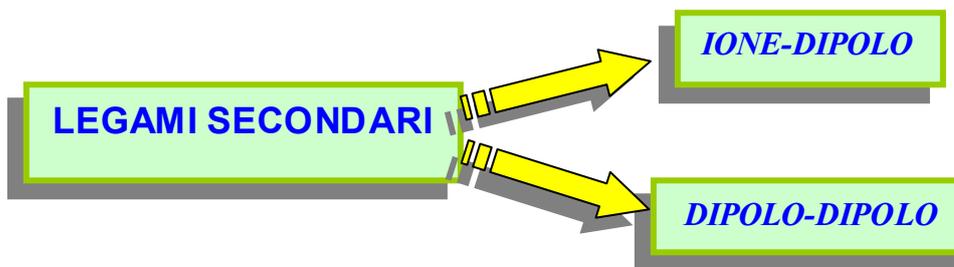
questa caratteristica dell'acqua comporta delle enormi e vitali conseguenze.

4.2 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 intermolecolari**, 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**.

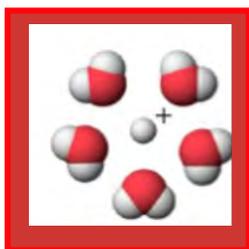
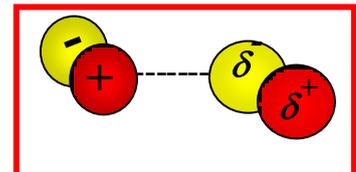


Alcune di queste interazioni sono il risultato dell'esistenza di **DIPOLI**, altre sono dovute solamente alla natura elettrica degli elettroni, tutti questi tipi di legame sono comunque molto più deboli dei quelli interni alla molecola e la loro intensità diminuisce molto velocemente con la distanza

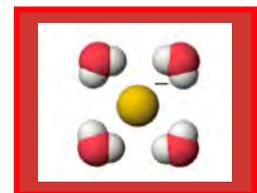


4.3 Interazioni ione dipolo

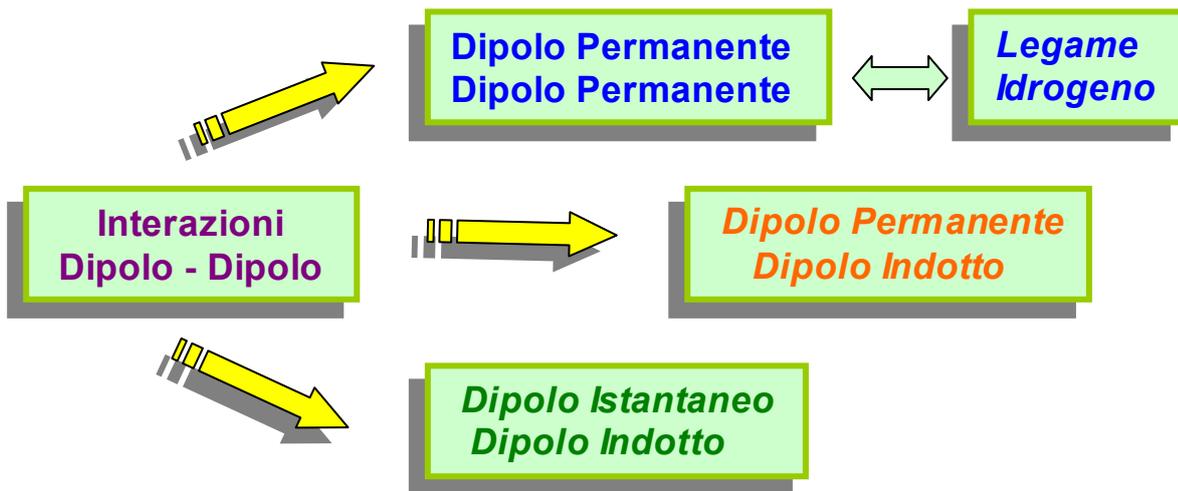
Se le due molecole che interagiscono sono di natura diversa ed una delle due possiede dei legami di natura ionica, allora il polo negativo del legame polare sarà attratto dalla carica positiva dello ione o viceversa. Questo tipo di **interazione è detta ione-dipolo** e si verifica quando le molecole polari sono in quantità molto superiore a quelle ioniche, come succede quando un soluto ionico, quale un sale, viene disperso da un solvente polare



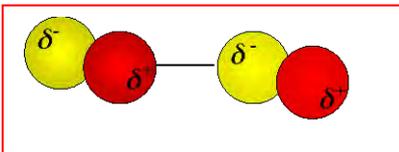
come l'acqua. In questo modo il reticolo cristallino "collassa" ed il sale passa in soluzione; gli ioni di carica opposta vengono circondati, isolati e quindi dispersi in un processo che si indica in generale con il termine di **solvatazione** o **idratazione** se il solvente è l'acqua. Lo ione in soluzione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



4.4 Interazioni dipolo dipolo

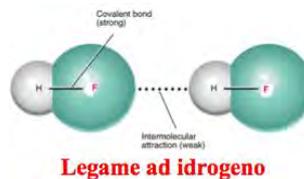


Quando un dipolo permanente incontra un altro dipolo permanente, la sua estremità positiva è attratta dalla estremità negativa dell'altra molecola. In questo caso si parla di **interazioni dipolo-dipolo** che influenzano l'evaporazione dei liquidi (e la condensazione dei gas).

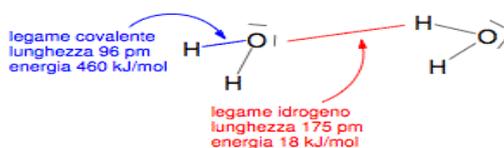


Naturalmente, maggiore è la polarità della molecola, maggiore sarà la forza di attrazione tra le molecole e maggiore è l'energia che deve essere fornita loro per separarle e questo influisce direttamente sulle temperature di ebollizione

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**, 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.

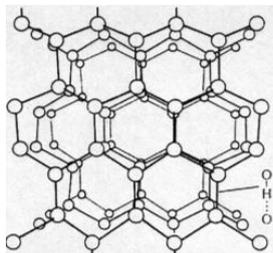


Un esempio molto importante di questo tipo di legame, è quello che si verifica nell'acqua, il cui momento dipolare è alto dato che l'atomo di idrogeno ha quasi ceduto completamente la propria coppia di legame e viene attratto dal doppietto di non legame dell'ossigeno, formando un legame che si distingue 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 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.

Una delle manifestazioni più interessanti del legame a idrogeno è la struttura del ghiaccio. Al di sopra dei 2 kbar 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 perchè la densità del ghiaccio è minore di quella dell'acqua allo stato liquido ($d_{Ih} = 0.92$, 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).

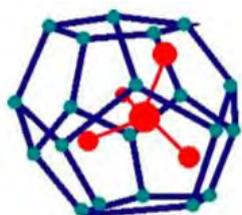


Curiosità



La forma più comune di precipitazione gelata è il fiocco di neve, una struttura composta 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 (**H₂O**)_n possono formare strutture contenenti **cavità** che possono ospitare altre molecole.



L'idrato (o clatrato) di metano.
metano
La molecola di metano è in rosso



Metanodotto in zone
a clima freddo

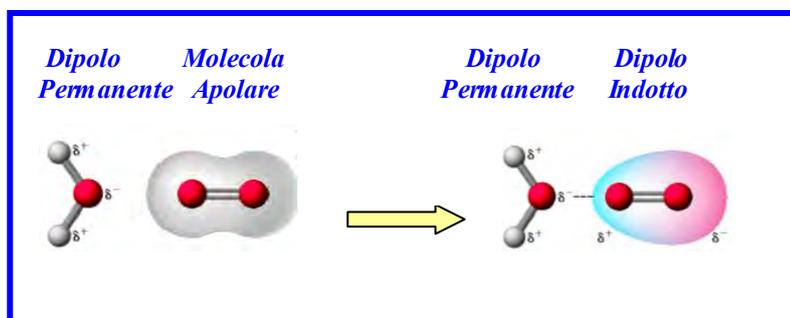


Idrato di
che brucia

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.

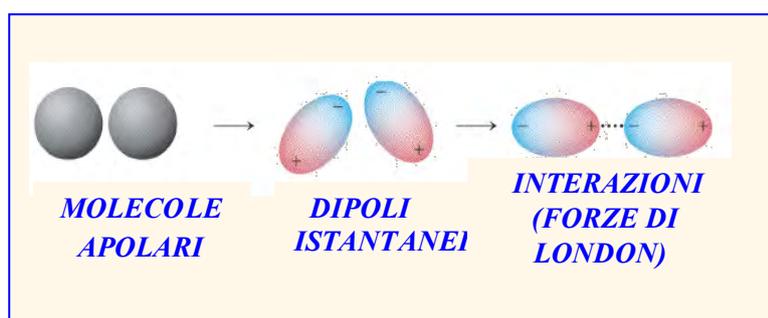
Le maggiori quantità di idrati di metano si trovano sui fondali oceanici, dove sono stabili ad una profondità maggiore di 300 metri. I batteri nei sedimenti sul fondo degli oceani consumano materiale organico e generano metano e in condizioni di alta pressione e bassa temperatura, cioè ad elevata profondità, 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.

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**.



Curiosita'

I gas si possono disciogliere in acqua perchè 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, perchè 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.

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 intermolecolari ma ce ne sono tantissime che determinano conseguenze essenziali non solo per la chimica ma anche nel campo della biologia, della geologia, della medicina, della fisica e di tutte le altre scienze che si basano sul **comportamento della materia**, sia essa di natura inorganica che organica.

Nel campo più prettamente chimico la possibilità di formazione di **LEGAMI INTERMOLECOLARI** definirà ad esempio la distinzione tra sostanze solubili e non solubili in un determinato solvente o la possibilità a pressione ambiente, di esistenza nella forma solida, liquida o gassosa di alcune sostanze come lo iodio.

Dal punto di vista chimico la possibilità di comportamento acido o basico o di inerzia è naturalmente legata al tipo di **LEGAMI INTRAMOLECOLARI** ed alla possibilità di formare legami intermolecolari per cui è possibile che il comportamento chimico oltre che da sostanza a sostanza, per una stessa sostanza cambi a seconda del tipo di solvente utilizzato.

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.

