

11. LEGAME CHIMICO

D. Come abbiamo visto, i gas nobili (ad eccezione dell'elio che ha 2 elettroni sull'orbitale $1s$ e i cui orbitali p sono vuoti) hanno una particolare configurazione elettronica periferica contenente 8 elettroni (*ottetto*) di cui 2 in un orbitale s e 6 in un orbitale p . Per questo motivo, i gas nobili sono costituiti da atomi (e non da molecole come gli altri gas), sono molto stabili e formano composti con altri elementi soltanto in particolari condizioni. Tutti gli altri elementi hanno una configurazione periferica caratterizzata dalla presenza da 1 a 7 elettroni e tendono a formare composti, in cui raggiungono l'ottetto.

Un *legame chimico* è l'unione tra due o più atomi nel formare sistemi più complessi. Può stabilirsi per *compartecipazione* di elettroni tra due o più atomi (*legame covalente*) o per *donazione* di elettroni da un atomo ad un altro (*legame ionico*). Tra il legame covalente il legame ionico esistono legami di tipo intermedio.

R. Se ho ben capito, un legame covalente si potrebbe paragonare alla costituzione di una società tra due persone quando entrambe provvedono a versare una percentuale del capitale necessario? Un legame ionico si potrebbe paragonare ad un atto di donazione tra un donante e un donatario?

D. Beh, sì. Ora impari questa definizione, ancora incompleta, sulla quale torneremo: l'*energia di legame* è l'energia necessaria per rompere un legame; quindi, un legame è tanto più forte quanto più alta è l'energia necessaria per romperlo.

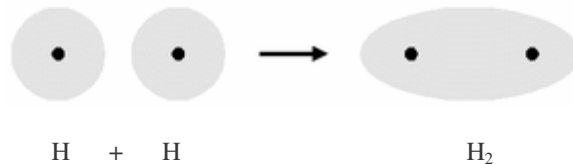
11.1. Legame covalente

D. Il legame covalente è un legame che si stabilisce quando gli orbitali semivuoti di un atomo si sovrappongono agli orbitali semivuoti di un altro e si forma una nube elettronica comune ai due o più nuclei, un *orbitale molecolare legante*. Un elettrone periferico spaiato, o *singoletto*, si rappresenta, secondo Gilbert Lewis (chimico statunitense, 1875-1946) con un punto mentre due punti rappresentano una coppia di elettroni in comune, o *doppio* elettronico, rappresentato anche con un trattino.

Esempio. La configurazione elettronica dell'idrogeno è $1s^1$. L'atomo di idrogeno tende ad assumere una configurazione più stabile, che è quella del gas nobile che lo segue, l'elio ($1s^2$). Ciò spiega perchè, quando si prepara l'idrogeno con qualsiasi sistema, si formano sempre molecole H_2 . I due orbitali atomici $1s^1$ si «fondono» formando un'unica nube elettronica $s-s$ che circonda i due nuclei, ove gli elettroni hanno spin opposto



Nell'orbitale molecolare così formato la forza di repulsione tra i due nuclei (che tende a rompere il legame) è bilanciata dalle forze di attrazione tra il nucleo di ciascun atomo ed il suo elettrone e anche tra il nucleo di un atomo e gli elettroni dell'altro. Ciò si verifica quando i centri dei nuclei si trovano ad una certa distanza; nella molecola di idrogeno tale distanza è 74 pm. Sono quindi gli elettroni ad agire da «collante» tra i due nuclei.



In Internet, cercando con Google alle voci «orbitali», «molecole» e simili, troverà un gran numero di figure - alcune bellissime - rappresentanti orbitali atomici e molecolari.

Ora mi dica, allo stato di vapore, i metalli alcalini e quelli del gruppo 11d saranno costituiti da atomi o da molecole biatomiche?

R. Ho ricercato la loro configurazione trovando che è simile a quella dell'idrogeno, per la presenza di un orbitale s semivuoto sull'orbitale periferico. Per questo motivo, questi elementi saranno costituiti da molecole biatomiche Li_2 , Na_2 , K_2 , Cs_2 , Rb_2 , Cu_2 , Ag_2 , Au_2 .

D. Sì, ma solo quando sono allo stato di vapore; nei metalli solidi si stabilisce un particolare legame di cui parleremo più avanti, detto appunto *legame metallico*.

Un altro esempio. La configurazione elettronica del fluoro è $1s^2 2s^2 2p^5$. Vi sono quindi sette elettroni periferici. L'atomo di fluoro tende ad assumere la configurazione più stabile, che è quella del gas nobile che lo segue nella tavola periodica, il neo ($1s^2 2s^2$

$2p^6$). Uno dei tre orbitali semivuoti p di un atomo di fluoro si «fonde» con un orbitale p semivuoto di un altro atomo di fluoro formando un orbitale molecolare $p-p$. Gli elettroni dei livelli $1s$ e $2s$ non partecipano al legame.



atomo F

molecola F_2

Ora provi lei a rappresentare le molecole biatomiche del potassio (vapore) e dello iodio.

R. Saranno



atomo K

molecola K_2

atomo I

molecola I_2

D. Parliamo ora della *distanza di legame*, distanza tra i centri dei nuclei di due atomi impegnati in un legame covalente, alla quale corrisponde l'energia più bassa e quindi la maggior stabilità. A distanze superiori e inferiori alla distanza di legame, l'energia del sistema aumenta poichè aumentano le forze di repulsione.

Tab.11/1. Alcune distanze di legame (pm).

	Br	C	Cl	F	H	I	N	O	P	S	Si
Br	228	194	214	176	141		214		220	227	216
C	194	154	177	138	108	214	147	143	184	182	185
Cl	214	177	199	163	128	232	197	170	203	199	202
F	176	138	163	142	92	257	136	142	154	158	156
H	141	108	128	92	74	160	101	97	142	134	148
I		214	232	257	160	267			247		243
N	214	147	197	136	101		146	136			174
O		143	170	142	97		136	148	154		163
P	220	184	203	154	142	247		154	221		
S	227	182	199	158	134					205	215
Si	216	185	202	156	148	243	174	163		215	232

Il *raggio covalente* di un atomo è la semidistanza internucleare tra due atomi della stessa specie legati in una molecola. Il *raggio di van der Waals*, o *raggio di collisione*, è la semidistanza internucleare tra due atomi in contatto ma non impegnati in un legame chimico.

Esempio. Per l'idrogeno, il raggio covalente è 37 pm ($\frac{1}{2}$ della distanza di legame) e il raggio di van der Waals 120 pm.

Tab. 11/2. Raggi covalenti e di van der Waals di alcuni elementi (pm).

	r.c.	r.W.		r.c.	r.W.		r.c.	r.W.
He		93	F	64	135	O	66	140
Ne		160	Cl	99	180	S	104	185
Ar		192	Br	114	195	N	70	150
Kr		197	I	133	215	P	110	190
Xe		217						

11.2. Legame covalente omopolare e polarizzato

D. Un legame covalente può essere *omopolare* o *polarizzato*.

Il *legame omopolare* si stabilisce tra due atomi della stessa specie, aventi stessa elettronegatività. Sono omopolari i legami H—H, F—F, K—K, I—I degli esempi precedenti.

La natura del legame tra due atomi di specie diversa è legata alla differenza tra le loro elettronegatività. Quando la differenza Δen è poco marcata (per es. tra due non metalli) si stabilisce un legame *covalente polarizzato*; quando è molto marcata un legame prevalentemente *ionico*. Così ad esempio, la natura del legame che si stabilisce tra il fluoro (l'elemento più elettronegativo, $en = 3,98$) e altri elementi, è riassunta nella tab. 11/3 (dove en sono le elettronegatività del partner del fluoro).

Tab. 11/3. Percentuale di carattere ionico di alcune molecole.

	F ₂	OF ₂	NF ₃	CF ₄	HF	BF ₃	BeF ₂	LiF
en	3,98	3,44	3,04	2,55	2,20	2,04	1,57	0,98
Δen	0	0,54	0,94	1,43	1,78	1,94	2,41	3,0
	legame covalente			covalente polarizzato			ionico	

Nelle molecole tipo H₂, F₂, O₂ e N₂ gli elettroni si distribuiscono uniformemente nell' orbitale molecolare, essendo attratti in uguale misura dai nuclei dei due atomi, aventi la stessa elettronegatività. Nelle molecole in cui si è stabilito un legame covalente tra due atomi diversi, gli elettroni sono invece portati ad addensarsi sull'atomo più elettronegativo: le molecole risultano quindi *polarizzate*, diventano *dipoli elettrici*. Il legame

che li unisce si chiama **legame covalente polarizzato**. Il legame covalente polarizzato è quindi un legame intermedio tra il legame covalente omopolare e il legame ionico.

Esempi. Sono legami covalenti polarizzati quelli che si stabiliscono tra due non metalli:



Una misura della polarità della molecola è il **momento elettrico dipolare** (m_e). Per due cariche elettriche q di segno contrario, il momento elettrico dipolare è il prodotto del valore assoluto di ciascuna carica per la distanza d che le separa, $m_e = q \times d$. L'unità SI è il *coulomb per metro* (C·m). Una unità non SI è il *debye* (1 D = $3,3 \cdot 10^{-30}$ C·m). Il momento elettrico dipolare di una sostanza si ricava misurando la sua costante dielettrica (vedremo in seguito di che cosa si tratta); da esso si desumono la natura e la geometria dei legami polari.

Il momento dipolare del cloruro di idrogeno è $3,5 \cdot 10^{-30}$ C·m. Calcoli la carica elettrica portata dagli atomi di idrogeno e di cloro se la distanza di legame è 128 pm.

R. Risolvo l'equazione precedente rispetto a q ; $q = m_e / d = 3,5 \cdot 10^{-30}$ C·m / $128 \cdot 10^{-12}$ m = $2,7 \cdot 10^{-20}$ C.

Tab. 11/4. Momento elettrico di dipolo di alcune sostanze ($\times 10^{-30}$ C·m).

	m_e		m_e		m_e		m_e
HF	6,4	O ₃	1,7	SO ₂	5,4	CO	0,33
HCl	3,5	H ₂ O	6,1	NH ₃	4,9	CH ₃ COCH ₃	9,6
HBr	2,7	H ₂ O ₂	7,1	NO	0,53	HCN	9,3
HI	1,4	H ₂ S	3,1	NO ₂	1,3	C ₂ H ₅ OH	5,7

D. Per le molecole simmetriche, $m_e = 0$.

Esempi. a) Molecole biatomiche: H₂, F₂, Cl₂, Br₂, O₂, N₂.

b) Molecole pluriatomiche: SO₃, CO₂, CS₂, C₂H₂ (etino); BCl₃, CH₄ e n-alcani, C₂H₄ (etene), SiH₄, CCl₄, SiCl₄, C₆H₆ (benzene), C₃H₁₀ (ciclopropano), CH₃CH=CHCH₃ (trans-2-butene).

11.3. Orbitali ibridi

D. Vogliamo ora parlare di un argomento importante ma che presenta qualche difficoltà, quello degli *orbitali ibridi*, orbitali atomici risultanti dalla «mescolanza» di orbitali di tipo diverso aventi piccole differenze di energia; la loro formazione si chiama *ibridizzazione* o, più semplicemente, *ibridazione*.

Il caso più semplice di ibridazione si verifica tra gli orbitali $2s$ e $2p$, aventi piccola differenza di energia, con formazione di più orbitali ibridi $s-p$ aventi la stessa energia. La valenza di numerosi elementi si spiega soltanto ammettendo la promozione di elettroni da un orbitale s ad un orbitale p , cioè da uno stato fondamentale ad uno stato eccitato. Si possono formare tre tipi di orbitali ibridi $s-p$: *ibridi sp* (1 orbitale s + 1 orbitale p), *ibridi sp^2* (1 orbitale s + 2 orbitali p), *ibridi sp^3* (1 orbitale s + 3 orbitali p).

* Quale esempio di **ibridazione sp** consideriamo il comportamento del berillio ($Z = 4$). L'atomo di berillio isolato ha configurazione $1s^2 2s^2$, non contiene elettroni spaiati e non dovrebbe formare legami covalenti con un altro elemento ma soltanto legami ionici. Eppure, si conoscono molti composti covalenti del berillio in cui l'elemento è *bivalente*. La loro esistenza è dovuta alla «mescolanza» dell'orbitale $2s$ con uno dei tre orbitali $2p$ vuoti. L'atomo di berillio



Come vede, i due elettroni periferici, per la regola di Hund, si dispongono in due orbitali ibridi sp mentre due orbitali p rimangono vuoti. Sui due orbitali periferici ibridi vi sono quindi due elettroni spaiati. Nel berillio cloruro BeCl_2 , per esempio, si stabiliscono due legami covalenti $p-sp^2$ tra gli orbitali di due atomi di cloro $[(\text{Ne}) 3s^2 3p^5; 1 \text{ elettrone spaiato}]$ e i due orbitali ibridi dell'atomo di berillio (2 elettroni spaiati)



berillio cloro berillio cloruro BeCl_2

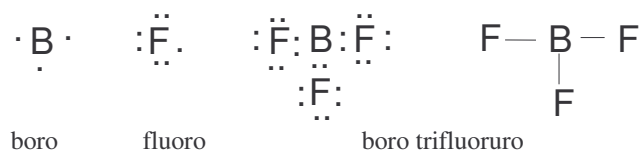
Noti che intorno all'atomo di berillio non vi sono 8 elettroni ma soltanto 4; ciò consente, come vedremo, la formazione di altri legami.

* Quale esempio di **ibridazione sp^2** consideriamo il boro ($Z = 5$). L'atomo di boro isolato ha configurazione $1s^2 2s^2 2p^1$, contiene un elettrone spaiato sull'orbitale periferico ma in molti composti è *trivalente*. L'esistenza di questi composti si deve alla

«mescolanza» dell'orbitale $2s$ con un orbitale p semivuoto ed un altro orbitale p vuoto. L'atomo di boro



I 3 elettroni periferici, per la regola di Hund, si dispongono in tre orbitali ibridi sp mentre il terzo orbitale p rimane vuoto. Sull'orbitale periferico vi sono ora tre elettroni spaiati. Nel trifluoruro di boro BF_3 , ad esempio, si stabiliscono tre legami covalenti $p-sp^2$ tra gli orbitali di tre atomi di fluoro ($1s^2 2s^2 p^5$; 1 elettrone spaiato) e i tre orbitali ibridi dell'atomo di boro (3 elettroni spaiati).

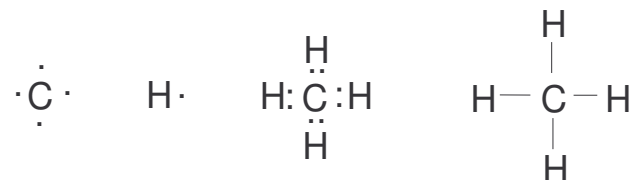


Noti che intorno all'atomo di boro non vi sono 8 elettroni ma soltanto 6; ciò consente, come vedremo, la formazione di altri legami.

* Quale esempio di **ibridazione sp^3** consideriamo il carbonio ($Z = 6$). L'atomo di carbonio isolato ha configurazione $1s^2 2s^2 2p^2$, contiene 2 elettroni spaiati ed in alcuni composti (es: ossido di carbonio, CO ; isonitrili, $\text{R}-\text{NC}$; acido fulminico, $\text{CN}-\text{OH}$) il carbonio è *bivalente*. Tuttavia, nella maggioranza dei suoi composti (i *composti organici*, un numero sterminato) il carbonio è *tetravalente*. L'esistenza dei composti organici si spiega con la «mescolanza» dell'orbitale $2s$ con due orbitali p semivuoti e il terzo orbitale p vuoto. L'atomo di carbonio



I 4 elettroni periferici, per la regola di Hund, di dispongono nei quattro orbitali ibridi sp . Sull'orbitale periferico vi sono ora 4 elettroni spaiati. Nel metano CH_4 , per esempio, si stabiliscono 4 legami covalenti $s-sp^3$ tra gli orbitali di quattro atomi di idrogeno ($1s^1$, 1 elettrone spaiato) e i quattro orbitali ibridi dell'atomo di carbonio (4 elettroni spaiati).



carbonio idrogeno

metano

Noti che, nel metano, l'atomo di carbonio è circondato da 8 elettroni per cui non può formare altri legami.

R. Finora mi sembra di aver capito.

11.4. Legami covalenti multipli

D. Allora si prepari ad affrontare altri tipi di legame chimico. Iniziamo con i *legami multipli*. Tra due atomi si possono infatti stabilire anche un *doppio legame* e un *triplo legame*. Prima di tutto, bisogna dire che vi sono due tipi di legami covalenti:

* Il *legame sigma* (σ) è una nuvola elettronica risultante dalla compenetrazione *frontale* di due orbitali atomici e gli elettroni (quindi il legame) sono addensati lungo l'asse che congiunge i due nuclei. Tutti i legami incontrati negli esempi precedenti sono legami σ .

* Il *legame pi greco* (π) è invece una nuvola elettronica che risulta dalla compenetrazione di due orbitali atomici *lateralmente* al piano dove giace un legame sigma.

Un legame doppio è costituito da un legame sigma e un legame pi greco; un legame triplo da un legame sigma e due legami pi greco.

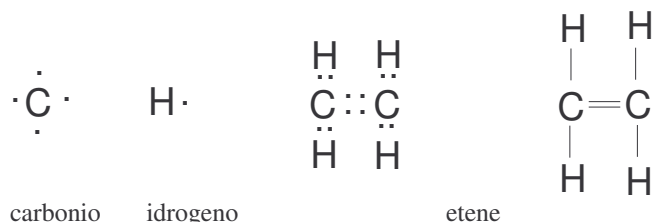
R. Mi può fare qualche esempio?

D. Gli esempi sono indispensabili. Quale esempio di *legame doppio* consideriamo un idrocarburo, l'*etene*, avente formula C_2H_4 . In esso, si stabilisce un *legame doppio* tra i due atomi di carbonio ibridati sp^2 . Gli atomi di carbonio



Nell'etene si stabiliscono un legame sigma sp^2-sp^2 , forte, tra i due atomi di carbonio e quattro legami sigma $s-sp^2$ tra i due atomi di carbonio e i quattro atomi di idrogeno, giacenti su uno stesso piano; i due orbitali p non ibridati, perpendicolari a questo piano, ravvicinati per lo stabilirsi del

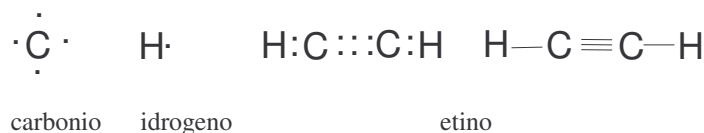
legame sigma, si «ricoprono» parzialmente formando due nuvole sopra e sotto il piano della molecola, un legame pi greco più debole.



Quale esempio di *legame triplo* consideriamo la molecola di un idrocarburo, l'*etino*, avente formula C_2H_2 . In esso, si stabilisce un *legame triplo* tra i due atomi di carbonio ibridati *sp*. Gli atomi di carbonio



Nell'etino si stabiliscono un legame sigma *sp-sp*, forte, tra i due atomi di carbonio e quattro legami sigma *s-sp* tra i due atomi di carbonio e i quattro atomi di idrogeno, giacenti su uno stesso piano; i due orbitali *p* non ibridati, perpendicolari a questo piano, ravvicinati per lo stabilirsi del legame sigma, si «ricoprono» parzialmente formando due nuvole sopra e sotto il piano della molecola, un legame pi greco più debole.



Rappresenti la struttura di una molecola di azoto N_2 .

R. E' questa: $\text{N}:::\text{N}$ ovvero $\text{N}\equiv\text{N}$.

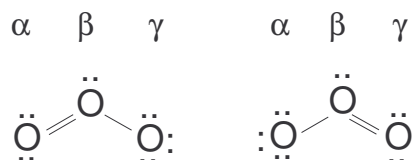
11.5. Mesomeria

D. La mesomeria è un fenomeno che si verifica in molecole contenenti doppi o tripli legami. Gli elettroni di un legame π non sono localizzati tra due atomi ma *delocalizzati*, potendo partecipare a legami vicini. Per ogni coppia di atomi, il legame semplice è più lungo del legame doppio e questo del legame triplo. Tuttavia, quando ad un atomo A sono

uniti un atomo B con un legame semplice e un atomo C con un legame doppio, spesso le *distanze tra A e B e tra A e C risultano uguali*, come se si stabilissero legami di tipo intermedio tra il legame σ e il legame π . La vera formula dei composti di questo genere non è rappresentabile: ad essi i chimici attribuiscono due o più formule dette *mesomere* (dal gr. *mésos*, medio e *méros*, parte) diverse soltanto per la diversa distribuzione degli elettroni, come avrebbe fatto un uomo del Medioevo - secondo J.D. Roberts - a cui avessero mostrato un rinoceronte, animale allora sconosciuto in Europa: probabilmente lo avrebbe descritto come qualcosa di intermedio tra un unicorno e un drago, inesistenti.

R. Non ho ben capito...

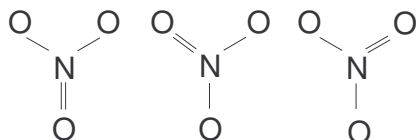
D. Le farò qualche esempio. Un tempo, si credeva che la molecola di ozono (O_3) fosse un triangolo i cui vertici erano occupati da tre atomi di ossigeno, uniti da un legame semplice. Si ritenne poi che due atomi di ossigeno fossero legati ad un terzo formando un angolo di 117° e che tra loro si stabilissero un legame semplice $O-O$ e un legame doppio $O=O$, più corto. In seguito, si dimostrò che le distanze tra il primo e il secondo atomo e tra il secondo e il terzo erano uguali, 128 pm. La molecola dell'ozono (rinoceronte) si può quindi rappresentare *soltanto* con le due *forme* limite (unicorno e drago)



Spesso, le due formule mesomere sono separate da una freccia bidentata (\leftrightarrow); ciò non significa che le due forme mesomere possono trasformarsi l'una nell'altra, ma soltanto che si è costretti a scrivere due o più formule per l'impossibilità di rappresentare quella vera. Nella prima formula dell'ozono, il legame tra l'atomo α e l'atomo β (121 pm) *dovrebbe* essere più corto di quello tra l'atomo β e l'atomo γ (148 pm); nella seconda *dovrebbe* verificarsi il contrario.

Se ora ha capito, provi a scrivere le tre possibili forme mesomere dello ione nitrato NO_3^- .

R. Saranno queste:

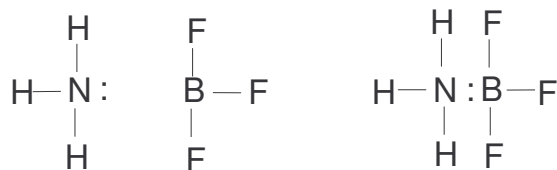


11.6. Legame covalente di coordinazione

D. Parliamo ora di un altro tipo di legame covalente, il *legame di coordinazione*. E' questo un legame che si stabilisce tra un atomo avente uno o più doppietti elettronici non condivisi (*base di Lewis*) e un atomo avente un orbitale vuoto o lacuna elettronica (*acido di Lewis*): gli elettroni di legame sono *messi a disposizione* dalla base di Lewis all'acido di Lewis. Le sostanze che ricercano elettroni per formare un legame, cioè gli acidi di Lewis, sono dette *elettrofile* mentre quelle ricche di elettroni che ricercano lacune elettroniche, cioè le basi di Lewis, sono dette *nucleofile*.

R. Quindi il legame covalente di coordinazione si potrebbe paragonare ad un atto di donazione tra una base di Lewis (atomo avente elettroni «superflui») ed un acido di Lewis deficiente di elettroni?

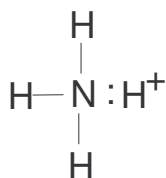
D. No. Ho parlato di elettroni *messi a disposizione*. Non si tratta di una donazione ma (uso l' esempio da lei proposto), il legame di coordinazione si potrebbe paragonare alla costituzione di una società tra due persone quando tutto il capitale è fornito soltanto da una di esse. Ciò chiarito, facciamo qualche esempio. L'ammoniaca (NH_3) è una base di Lewis possedendo l'atomo di azoto un doppietto elettronico non condiviso. Nel trifluoruro di boro sull'atomo di boro vi è una lacuna elettronica per cui BF_3 è un acido di Lewis. I due composti reagiscono tra loro perchè l'ammoniaca mette a disposizione il suo doppietto elettronico al trifluoruro di boro e si forma un composto detto *borino*.



ammoniaca boro trifluoruro borino
 (base di Lewis) (acido di Lewis) (composto di coordinazione)

Il legame di coordinazione si rappresenta anche con una freccia; nella formula del borino i due punti possono essere sostituiti con una freccia rivolta verso B.

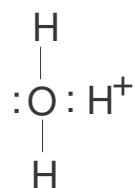
L'ammoniaca può condividere il suo doppietto elettronico disponibile anche con uno ione idrogeno H^+ (acido di Lewis per l'orbitale s vuoto), formando il catione ammonio NH_4^+



catione ammonio NH_4^+

L'acqua è una base di Lewis e può condividere uno dei suoi doppietti elettronici disponibili con uno ione idrogeno H^+ formando il catione idronio H_3O^+ . Rappresenti la sua struttura.

R. Scriverò



catione idronio H_3O^+

D. Altri esempi. a) L'ossigeno [$1s^2 2s^2 2p^4$, struttura (a)] è un acido di Lewis; ciò si spiega attribuendogli la struttura (b):

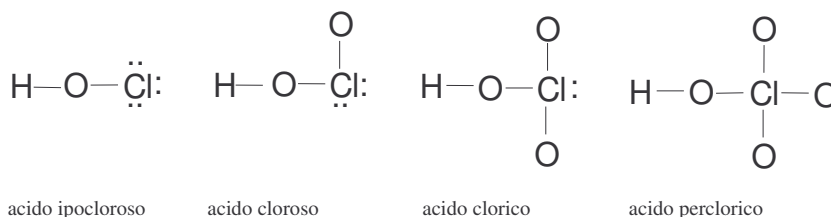


s p p p

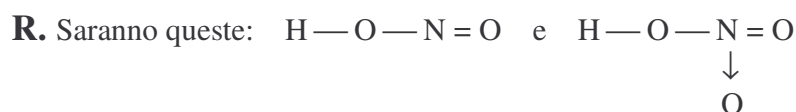
s p p p

Un orbitale *p* rimane vuoto e può accettare un doppietto elettronico da una base di Lewis.

b) Nell'acido ipocloroso (HClO) i tre atomi sono uniti con un legame covalente; sull'atomo di cloro rimangono tre doppietti disponibili quindi l'acido ipocloroso è una base di Lewis e può mettere a disposizione uno, due, tre doppietti ad uno, due, tre atomi di ossigeno (acido di Lewis) formando gli acidi cloroso (HClO₂), clorico (HClO₃) e perclorico (HClO₄).



Ora descriva lei le formule dell'acido nitroso (HNO₂, doppio legame tra N e O) e dell'acido nitrico (HNO₃, legame dativo tra l'azoto e un altro atomo di ossigeno).



11.7. Geometria molecolare

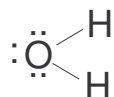
D. A questo punto possiamo accennare rapidamente alla geometria molecolare. Le consuete formule chimiche e anche le formule di Lewis, bidimensionali, non forniscono nessuna informazione sulla struttura tridimensionale delle molecole e degli ioni poliatomici. Si rivelano molto utili dei modelli di plastica, di cui sono in commercio vari tipi. I *modelli di Stuart-Briegleb* rappresentano fedelmente forma e dimensioni di una molecola. I *modelli a sfere e bastoncini* e i *modelli di Dreiding* sono più semplici e rendono più visibile la disposizione spaziale degli atomi e gli angoli di legame. Vediamo quali sono le più comuni strutture geometriche di una molecola.

* *Struttura lineare.* E' tipica di molecole diatomiche e triatomiche in cui gli orbitali di legame (σ) si trovano sullo stesso asse che congiunge i nuclei atomici. Così ad esempio, le molecole del diossido di carbonio

(CO₂) e dell'acido cianidrico (HCN) sono lineari; l'atomo di carbonio ibridizzato *sp* forma legami sigma e legami pi greca con ossigeno e azoto



**Struttura a V*. E' tipica di molecole o ioni in cui gli assi dei legami tra due atomi legati ad un terzo formano un angolo caratteristico (*angolo di legame*). Così ad esempio, la molecola dell'acqua si potrebbe considerare come risultato della compenetrazione tra due orbitali *p* semivuoti dell'atomo di ossigeno ($1s^2 2s^2 2p^4$) con gli orbitali *s* di due atomi di idrogeno



acqua (angolo di legame 104° 30')

Essendo i tre orbitali *p* perpendicolari tra loro, gli orbitali $2p$ «liberi» dovrebbero essere perpendicolari agli orbitali di legame e l'angolo di legame risultare di 90°. La geometria a V della molecola di acqua è spiegabile ammettendo si verifichi ibridazione sp^3 tipica delle molecole tetraedriche. L'atomo di ossigeno

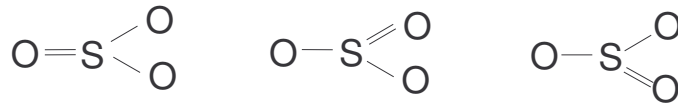


L'angolo di legame non è però quello del tetraedro (109°) ma minore (105°); ciò è dovuto alla repulsione tra le due coppie di elettroni non impegnate nel legame: l'angolo tra gli assi degli orbitali contenenti i doppietti solitari aumenta, per cui l'angolo tra gli assi dei legami O-H diminuisce. Soltanto uno dei due orbitali ibridi sp completi, non coinvolti nel legame, è disponibile per formare legami dativi, come abbiamo visto quando si forma lo ione idronio H₃O⁺.

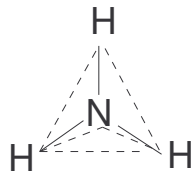
R. Ma nello ione idronio vi è ancora un doppietto elettronico non condiviso: perché l'acqua non acquista due ioni idrogeno formando uno ione H_4O^+ ?

D. Lo ione H_4O^+ esiste ma è instabile. Riprendiamo l'esame delle strutture molecolari.

* *Struttura trigonale piana.* E' tipica di molecole e ioni in cui tre atomi sono uniti ad un atomo centrale formando tre legami a 120° . Così ad esempio, nel triossido di zolfo (SO_3) lo zolfo stabilisce un legame semplice con un atomo di ossigeno e legami doppi con gli altri due atomi. Al composto si possono attribuire tre *strutture mesomere*



**Struttura piramidale.* E' tipica di molecole e ioni in cui quattro atomi si trovano ai vertici di una piramide trigonale.



ammoniaca (angolo di legame 106°)

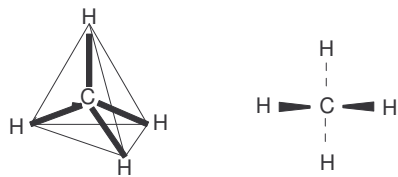
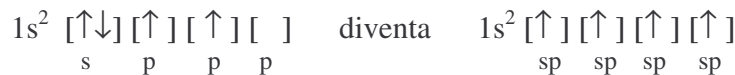
Gli angoli di legame sono caratteristici per ogni sostanza. Così ad esempio, la struttura piramidale dell'ammoniaca (NH_3) si spiega ammettendo la formazione di 4 orbitali ibridi sp^3 . L'azoto



Tre orbitali sp semivuoti si legano con tre atomi di idrogeno e rimane un orbitale ibrido sp completo, disponibile per formare legami dativi, come si è visto nella formazione dello ione ammonio.

* *Struttura quadrata planare.* E' tipica di alcuni complessi, come vedremo più avanti.

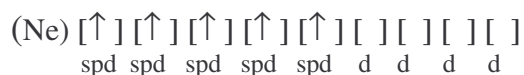
* *Struttura tetraedrica.* E' tipica di molecole e ioni in cui un atomo si trova al centro e altri quattro ai vertici di un tetraedro. Gli angoli di legame sono 109° . Così ad esempio, la struttura tetraedrica del metano è dovuta all'ibridazione sp^3 . Il carbonio



metano (angolo di legame $109^\circ 28'$)

I quattro orbitali sp semivuoti si legano con quattro atomi di idrogeno. La seconda figura è la proiezione di Fischer sul piano della molecola del metano. All'occhio dell'osservatore (come può vedere chiaramente usando un modellino tridimensionale), i due atomi di idrogeno collegati con il legame tratteggiato si trovano sotto il piano su cui giace l'atomo di carbonio e i due legami in neretto sopra.

* *Struttura bpiramidale.* E' tipica di molecole esaatomiche in cui si verifica un tipo di ibridazione che non abbiamo ancora incontrato, l' *ibridazione sp^3d* , formazione di orbitali ibridi tra 1 orbitale s , 3 orbitali p e 1 orbitale d . Così ad esempio, la configurazione elettronica dell'atomo di fosforo isolato è $(Ne)3s^2 3p^3$. Per spiegare la struttura bpidamidale del pentafluoruro di fosforo (PF_5) si ammette la formazione di un ibrido sp^3d . L'atomo di fosforo



* *Struttura ottaedrica*. E' tipica di molecole eptaatomiche in cui si verifica *ibridazione sp^3d^2* , formazione di orbitali ibridi da 1 orbitale *s*, 3 orbitali *p* e 2 orbitali *d*. Così ad esempio, la configurazione dell'atomo di zolfo isolato è $(Ne)3s^2 3p^4$. Per spiegare la struttura ottaedrica dell'esafluoruro di zolfo (SF_6) si ammette la formazione di un ibrido sp^3d^2 . Lo zolfo



Tab. 11/5. Geometria di alcune molecole e ioni (in parentesi l'angolo di legame) (X = F, Cl, Br, I).

lineare	BeH ₂ BeF ₂ BeCl ₂ (g) CH≡CH (etino) CO ₂ CS ₂ HCN HgX ₂ I ₃ ⁻ XeF ₂
a V	ClO ₂ (117°) ClO ₂ ⁻ (111°) NO ₂ (134°) NO ₂ ⁻ (115°) Cl ₂ O (110°) F ₂ O (103°) H ₂ O (105°) O ₃ (117°) SCl ₂ (100°) SO ₂ (120°) H ₂ S (92°)
trigonale piana	AlCl ₃ (g) BX ₃ BO ₃ ⁻ C(grafite) CH ₂ =CH ₂ (etene) C ₆ H ₆ (benzene) CO ₃ ²⁻ GaCl ₃ NO ₃ ⁻ SO ₃
piramidale	As ₄ AsH ₃ AsX ₃ As ₄ O ₆ BrO ₃ ⁻ ClO ₃ ⁻ H ₃ O ⁺ IO ₃ ⁻ NH ₃ P ₄ PH ₃ PX ₃ P ₄ O ₆ SO ₃ ²⁻ SbH ₃ SbX ₃
tetraedrica	AsO ₄ ³⁻ BeCl ₂ (s) C(diamante) CH ₄ CX ₄ ClO ₄ ⁻ CrO ₄ ²⁻ GeH ₄ H ₃ O ⁺ IO ₄ ⁻ MnO ₄ ⁻ NH ₄ ⁺ PH ₄ ⁺ PO ₄ ³⁻ POX ₃ P ₄ H ₁₀ PbH ₄ SF ₄ SO ₄ ²⁻ SeO ₄ ²⁻ SiH ₄ SiO ₂ e silicati SiX ₄ SnH ₄ SnX ₄ TeO ₄ ²⁻ TiCl ₄ VCl ₄ ZrCl ₄
bipiramidale	AsF ₅ MoCl ₅ PX ₅ SbX ₅
ottaedrica	IO ₆ ⁵⁻ MoF ₆ SF ₆ SeF ₆ TeF ₆ UF ₆ WCl ₆ XeF ₆

R. Abbiamo terminato? Tutti quegli *sp* e *spd* mi hanno dato il capogiro.

D. Purtroppo no. Per spiegare alcuni fenomeni che incontreremo è necessario che le dia almeno un cenno sulla teoria MO (*molecular orbital*) e parlare degli **orbitali leganti** e **antileganti**.

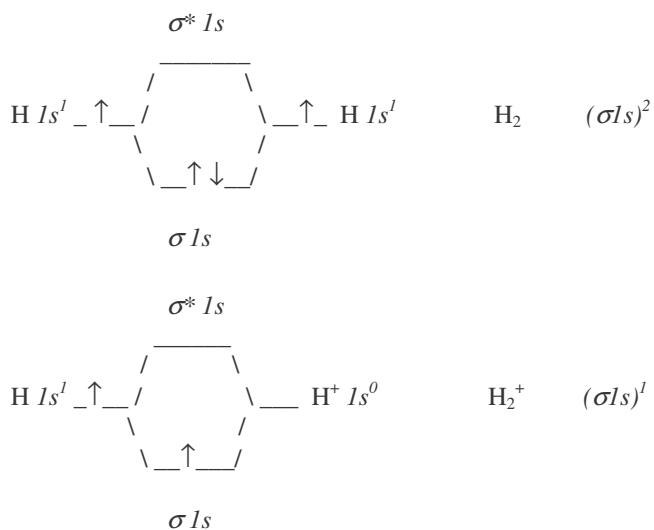
Nella teoria del legame di valenza, seguita sinora, per spiegare la formazione di un legame covalente, si prendono in considerazione soltanto gli elettroni periferici. Secondo la teoria del MO tutti gli elettroni degli orbitali atomici sono coinvolti nella formazione dell'orbitale molecolare e *ad ogni orbitale atomico corrisponde un orbitale molecolare*. Ci limiteremo alle combinazioni tra orbitali *1s* e *2s* e tra orbitali *2s* e *2p*.

* *Combinazioni tra orbitali 1s e 2s.* Poichè nella formazione di una molecola prendono parte almeno due orbitali atomici, nell'unione di un orbitale *s* con un altro orbitale *s* di due atomi identici si formano *due* (e non uno come abbiamo visto sinora) orbitali molecolari, un *orbitale legante* σ_s , più stabile avendo energia minore di quella degli orbitali atomici, ed un *orbitale antilegante* σ^*_s meno stabile, avente energia maggiore.

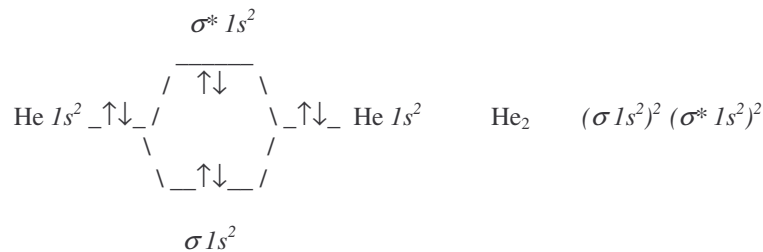
Nelle molecole e negli ioni diatomici di un elemento, quando il numero degli elettroni nel MO legante è uguale a quello degli elettroni nel MO antilegante, i secondi «neutralizzano» l'effetto dei primi e rendono impossibile la formazione del legame.

Esempio. Quando un atomo di idrogeno ($1s^1$) si unisce con un altro atomo di idrogeno ($1s^1$) risultano disponibili un MO legante e un MO antilegante: i due elettroni si dispongono nel primo ed il risultato è la molecola H_2 . Lo stesso avviene quando un atomo di idrogeno ($1s^1$) si unisce con uno ione idrogeno H^+ ($1s^0$) l'unico elettrone si dispone nel MO legante e il risultato è uno ione H_2^+ .

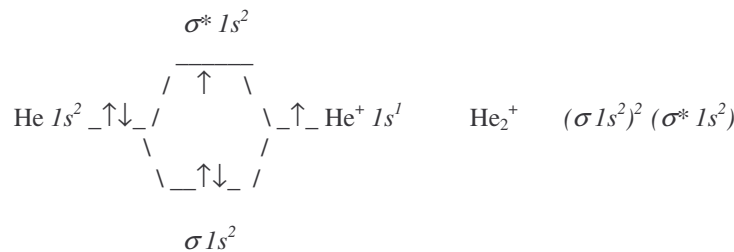
Negli schemi seguenti, nella linea inferiore (energia più bassa) sono indicati gli elettroni che vanno a collocarsi negli orbitali leganti; nella linea superiore (energia più alta) gli elettroni che si collocano negli orbitali antileganti. Ecco allora come si rappresentano la molecola di idrogeno e lo ione H_2^+ :



Altri esempi. Un atomo di elio ($1s^2$) non può unirsi con un altro atomo di elio ($1s^2$) formando una molecola He_2 perchè due dei quattro elettroni occuperebbero un MO $1s^2$ legante e gli altri due un MO $1s^2$ antilegante:



Un atomo di elio ($1s^2$) può però unirsi con uno ione elio He^+ ($1s^1$) formando uno ione He_2^+ perchè dei tre elettroni due occupano un MO $1s^2$ legante e il terzo un MO $1s^1$ antilegante



Ora risponda alla domanda: esiste una molecola Be_2 ?

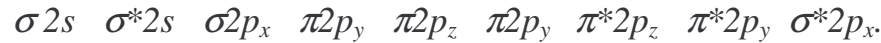
R. No perchè, come per He_2 , avendo il berillio configurazione $1s^2 2s^2$, due elettroni occupano un MO legante e altri due un MO antilegante.

D. Vediamo ora qualche caso i cui sono coinvolti orbitali p .

* *Combinazioni tra orbitali s e orbitali p .* Nell'unione di un orbitale $2s$ e dei tre orbitali $2p$ di due atomi identici si formano quattro orbitali leganti ($\sigma 2s$, $\sigma 2p_x$, $\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$) e quattro orbitali antileganti ($\sigma^* 2s$, $\sigma^* 2p_x$, $\pi^* 2p_y$, $\pi^* 2p_z$). Per i primi atomi del secondo periodo (Li, Be, B, C, N), trascurando gli orbitali $1s$ completi, il riempimento degli orbitali di legame e di antilegame avviene secondo la sequenza:



Per gli elementi più pesanti (O, F, Ne) la sequenza di riempimento è:

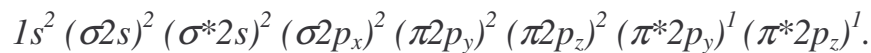


Così ad esempio, la molecola di boro (B_2) esiste allo stato gassoso ed ha la configurazione: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi p_y)^1 (\pi p_z)^1$. Per la presenza dei due elettroni spaiati in $2p_y$ e in $2p_z$ la molecola è *paramagnetica*; viene cioè debolmente attratta da un magnete, come vedremo più avanti.

Provi a descrivere la configurazione della molecola di carbonio (C_2).

R. Sarà questa: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2$.

D. Sì. Ecco la configurazione della molecola di ossigeno (O_2):



Per la presenza di due elettroni spaiati in $2p_x$ e in $2p_z$ l'ossigeno è *paramagnetico*.

Ora descriva lei la configurazione elettronica del fluoro (F_2).

R. Sarà questa: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\pi^* 2p_y)^2 (\pi^* 2p_z)^2$.

D. E mi dica, è una molecola paramagnetica?

R. No, non vi sono elettroni spaiati come nelle molecole del boro e dell'ossigeno.

D. Per terminare, può spiegare perchè non si è mai riusciti a produrre la molecola di neo (Ne_2)?

R. La configurazione dell'ipotetica molecola Ne_2 sarebbe: $1s^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 \sigma 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi 2p_z)^2 (\pi^* 2p_y)^2 (\pi^* 2p_z)^2 (\sigma^* 2p_x)^2$.