

## 7 I legami chimici

Gli atomi tendono a raggiungere delle configurazioni energeticamente più favorevoli e stabili legandosi in raggruppamenti (molecole, reticolati ionici, reticolati metallici). In altre parole gli atomi si legano perché il composto che ne deriva è più stabile degli atomi separati.

La teoria del legame chimico si fonda, nella sua formulazione più semplice, sulla legge di Coulomb.

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

dove  $q$  sono le cariche elettriche,  $r$  la distanza che le separa ed  $F$  la forza (attrattiva per cariche opposte, repulsiva per cariche concordi) che si esercita su di esse.

Quando due atomi vengono avvicinati le nuvole elettroniche ed i nuclei interagiscono tra loro. Il legame è il risultato di un bilanciamento tra forze coulombiane *attrattive* (elettroni-nuclei) e *repulsive* (elettroni-elettroni e nuclei-nuclei).



Tuttavia tali forze risultano essere di intensità diversa per i diversi atomi e ciò porta alla formazione di legami con modalità differenti. Esistono tre modelli di legame (*covalente*, *ionico*, *metallico*) le cui caratteristiche dipendono essenzialmente dalla tendenza relativa che manifestano gli atomi coinvolti nel legame ad acquistare (affinità elettronica) o perdere elettroni (energia di ionizzazione).

Il **legame covalente** si presenta tipicamente tra atomi con elevata affinità elettronica (atomi di elementi non metallici)

Il **legame ionico** si presenta tipicamente tra atomi con elevata affinità elettronica (non metalli) ed atomi a bassa energia di ionizzazione (metalli)

Il **legame metallico** si presenta tipicamente tra atomi di elementi con bassa energia di ionizzazione (metalli)

Poiché, come abbiamo già detto, gli elettroni coinvolti nei legami chimici sono quelli che occupano il livello energetico più superficiale (**elettroni di valenza**), introduciamo un metodo semplice per rappresentarli, noto come **configurazione di Lewis** degli elementi.

### 7.1 Il legame covalente: Teoria di Lewis

Il legame covalente si forma tra atomi che presentano alta affinità elettronica e quindi tipicamente tra atomi non metallici.

Se il legame unisce atomi di un medesimo elemento, il legame si definisce **covalente puro** o **covalente omeopolare**.

Se il legame unisce atomi di elementi diversi, il legame si definisce **covalente polare** o **covalente eteropolare**.

La natura del legame covalente venne suggerita per la prima volta da G. Lewis, dell'università della California nel 1916.

Lewis attribuì l'inerzia chimica dei gas nobili al fatto di possedere 8 elettroni superficiali e avanzò quindi l'ipotesi che gli elementi che non presentavano la stessa configurazione elettronica esterna, tendessero a raggiungerla mediante la **condivisione** dei loro elettroni superficiali spaiati, al fine di raggiungere in tal modo una configurazione più stabile (**regola dell'ottetto**).

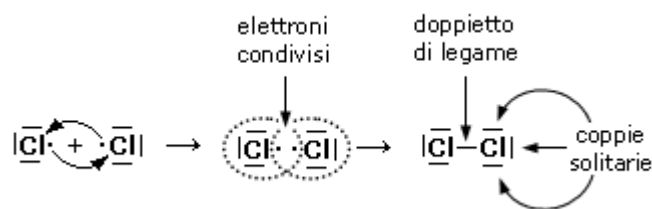
Prendiamo ad esempio due atomi di cloro, rappresentandoli mediante le loro strutture di Lewis. Essi hanno entrambi una configurazione  $3s^2 3p^5$ , con un elettrone spaiato sull'ultimo orbitale p ed una forte tendenza ad acquistare un ulteriore elettrone (elevata affinità elettronica) per raggiungere la configurazione stabile del gas nobile successivo (l'argon).

Possiamo pensare che entrambi i nuclei attirino fortemente l'elettrone spaiato dell'altro atomo senza peraltro riuscire a strapparli.

Il risultato di questa intensa attrazione incrociata è che i due elettroni spaiati vengono alla fine condivisi da entrambi gli atomi ed il doppietto elettronico funge da legame, finendo per appartenere ad entrambi gli atomi.

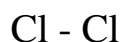
I due atomi di Cloro "condividono" una coppia di elettroni e tale "condivisione" costituisce il legame covalente. In questo modo ora i due elettroni non appartengono più all'uno o all'altro atomo, ma ruotano entrambi intorno all'intera struttura molecolare biatomica.

Si dice che i due elettroni sono stati messi in comune o in **compartecipazione**.



Ciascun nucleo "vede" ora intorno a sé i 6 elettroni non condivisi più i 2 elettroni condivisi per un totale di 8 elettroni. La condivisione di una coppia di elettroni permette a ciascun atomo di Cloro di raggiungere la configurazione stabile dell'ottetto.

Il legame che si forma per condivisione di una coppia di elettroni è detto **legame covalente semplice o singolo** e può essere rappresentato mediante una barretta che unisce i due simboli chimici. Gli atomi che formano la molecola di  $Cl_2$  sono quindi tenuti insieme da un legame covalente semplice



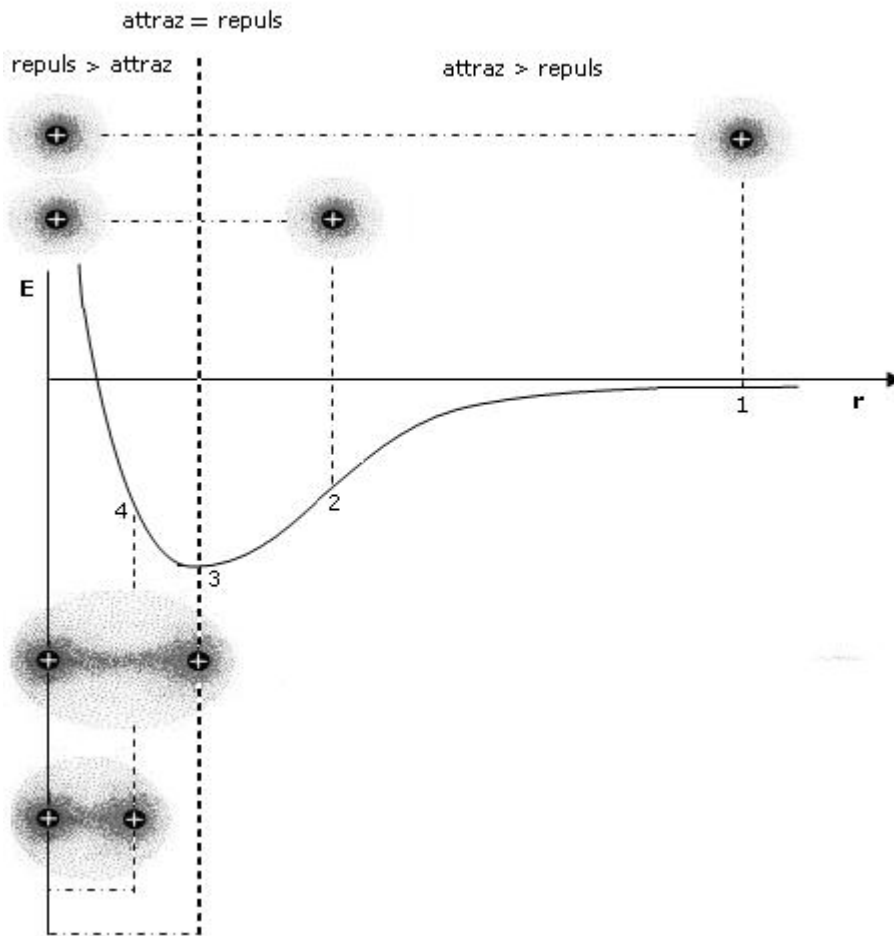
Le coppie di elettroni superficiali che non vengono condivise sono dette **coppie (o doppietti) di non-legame** o **coppie solitarie** (*Lone Pairs*).

Come abbiamo già detto, durante il processo di formazione del legame si esercitano tra i due atomi sia forze attrattive (elettroni-nuclei) che forze repulsive (tra i nuclei, ma soprattutto tra i gusci elettronici). Le forze attrattive prevalgono a distanze maggiori, consentendo in questo modo ai due atomi di avvicinarsi e legarsi, mentre le forze repulsive diventano importanti e significative a corto raggio. L'energia potenziale del sistema (convenzionalmente posta uguale a zero quando i due atomi si trovano idealmente a distanza infinita) diminuisce man mano che le forze attrattive costringono i due atomi ad avvicinarsi.

Via via che i due atomi si avvicinano sia le forze attrattive che quelle repulsive diventano progressivamente più intense. Tuttavia, poiché le forze repulsive aumentano più rapidamente di quelle attrattive, si arriverà ad una distanza critica (distanza di legame) in corrispondenza della quale le due forze risulteranno perfettamente uguali, l'energia potenziale raggiungerà il suo valore minimo ed il sistema sarà in equilibrio. Ogni ulteriore avvicinamento degli atomi causerà un aumento delle forze

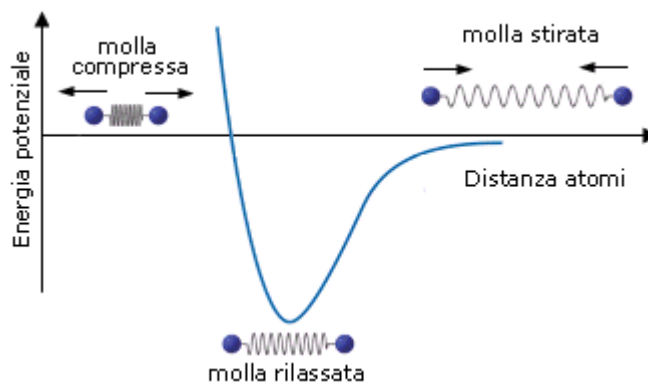
repulsive maggiore di quelle attrattive con conseguente tendenza del sistema a ritornare alla distanza di equilibrio.

Si tenga presente che la pendenza della curva dell'energia potenziale, rappresenta la forza netta (attrattiva + repulsiva) che agisce sugli atomi.



A grandi distanze (punto 1 del grafico) la curva dell'energia potenziale presenta piccole pendenze positive che corrispondono a deboli forze nette attrattive. Via via che gli atomi si avvicinano la pendenza della curva aumenta fino a raggiungere un valore massimo (punto 2 del grafico) in corrispondenza del quale le forze repulsive iniziano a crescere più rapidamente di quelle attrattive e la forza netta di attrazione inizia a diminuire. Alla distanza di legame (punto 3 del grafico) l'energia potenziale raggiunge il suo valore minimo e la forza netta è pari a zero (pendenza nulla e forze attrattive pari a quelle repulsive). A distanze inferiori (punto 4 del grafico) la curva dell'energia potenziale presenta pendenze negative crescenti che corrispondono ad intense forze repulsive nette.

Si può dunque dimostrare che, quando due atomi si avvicinano in risposta all'attrazione che ciascun nucleo esercita sull'elettrone spaiato dell'altro atomo, esiste una distanza critica in corrispondenza della quale la forza di attrazione viene esattamente bilanciata dalla repulsione che si produce tra i gusci elettronici negativi. Per distanze inferiori prevale la repulsione, per distanze maggiori prevale l'attrazione. Un modello semplice ed intuitivo, che descrive il fenomeno, rappresenta il legame come una molla che unisce i due atomi. Se si cerca di separarli la molla li richiama, se si cerca di avvicinarli troppo la molla li respinge, alla distanza di legame la molla non è in tensione.



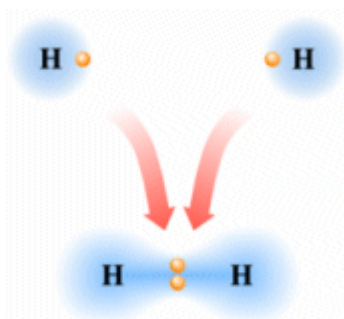
In corrispondenza della distanza di equilibrio viene quindi resa minima l'energia potenziale del sistema. Tale distanza corrisponde alla **lunghezza di legame**, parametro solitamente misurato in Ångström ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$ ) o in picometri ( $1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$ ).

L'**energia di legame**, misurata in Kcal/mol (o 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.

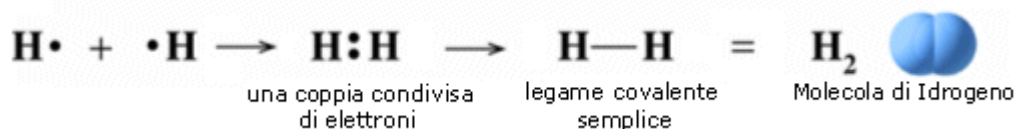


L'energia di legame è una misura della “forza” di un legame chimico (maggiore è l'energia di legame, più “forte” è un legame) e per questo motivo viene a volte impropriamente detta **forza di legame**.

Si consideri ad esempio la formazione del legame covalente in una molecola di  $H_2$ .



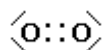
Due atomi di idrogeno condividono il loro unico elettrone per raggiungere la configurazione stabile dell'Elio.



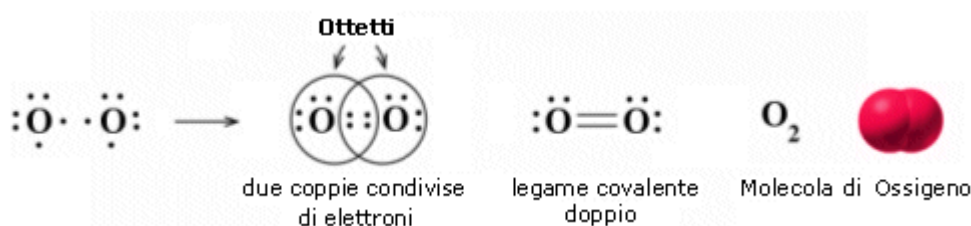
Nello schema successivo è rappresentato l'andamento dell'energia potenziale durante la formazione del legame.



condivide dunque 2 elettroni. Ciascun atomo di ossigeno ora "vede" intorno a sè 8 elettroni nel suo livello energetico più superficiale.



La molecola di  $\text{O}_2$  è quindi tenuta insieme da un **legame covalente doppio**, che può essere rappresentato con due trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi ( $\text{O} = \text{O}$ )

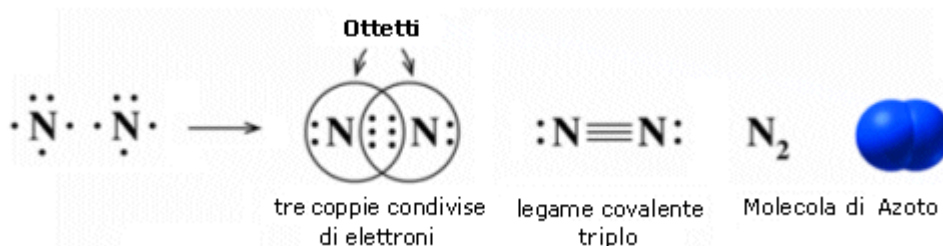


Un legame doppio è più corto e più forte di un legame semplice.

Nel caso dell'azoto la configurazione elettronica superficiale è del tipo  $2s^2 2p^3$ , con tre elettroni spaiati su due orbitali p. Per completare l'ottetto ciascun atomo di Azoto deve dunque condividere 3 elettroni

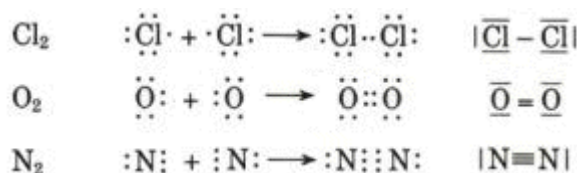


Il legame che si forma e che tiene uniti gli atomi di Azoto in  $\text{N}_2$  è un **legame covalente triplo** che può essere rappresentato con tre trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi ( $\text{N} \equiv \text{N}$ ).



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

Riassumendo



Il numero di doppietti elettronici condivisi che tiene uniti due atomi è detto **ordine di legame**. Un legame singolo presenta ordine = 1, un legame doppio ordine = 2, un legame triplo ordine = 3.

La lunghezza del legame decresce all'aumentare dell'ordine di legame (un legame doppio è più corto di uno semplice ed uno triplo è più corto di uno doppio).

L'energia di legame aumenta all'aumentare dell'ordine di legame (un legame doppio è più forte di un legame semplice ed un legame triplo è più forte di un legame doppio).

Mentre i legami semplici permettono la **libera rotazione** degli atomi intorno all'asse di legame, i legami doppi e tripli non permettono rotazioni.

### 7.1.1 Raggio covalente

La lunghezza dei legami covalenti è correlabile al raggio covalente degli elementi.

Si definisce **raggio covalente** di un elemento la metà della lunghezza del legame covalente singolo che tiene uniti due atomi del medesimo elemento in una molecola neutra. In realtà tale definizione non si può applicare a tutti gli elementi.

L'ossigeno, ad esempio, forma una molecola  $O_2$  in cui i due atomi sono uniti da un legame di ordine = 2 (covalente doppio e non singolo). In questo caso si stima il raggio covalente analizzando molecole che contengano il gruppo -O-O-.

In altri casi si misura la lunghezza del legame A-X che un elemento X presenta con l'elemento A di cui è noto il raggio covalente e si stima il suo raggio covalente per differenza con il raggio covalente noto di A. Spesso si usa il Carbonio che si lega facilmente con molti elementi chimici e di cui è noto il raggio covalente.

Nel caso di elementi metallici, i cui atomi sono tenuti insieme da un legame metallico, si parla più propriamente di **raggio metallico**. Più in generale si parla di **raggio atomico**, covalente o metallico, in relazione al tipo di legame che tiene uniti gli atomi.

H 37																	He 32
Li 134	Be 90											B 82	C 77	N 75	O 73	F 71	Ne 69
Na 154	Mg 130											Al 118	Si 111	P 106	S 102	Cl 99	Ar 97
K 196	Ca 174	Sc 144	Ti 136	V 125	Cr 127	Mn 139	Fe 125	Co 126	Ni 121	Cu 138	Zn 131	Ga 126	Ge 122	As 119	Se 116	Br 114	Kr 110
Rb 211	Sr 192	Y 162	Zr 148	Nb 137	Mo 145	Tc 156	Ru 126	Rh 135	Pd 131	Ag 153	Cd 148	In 144	Sn 141	Sb 138	Te 135	I 133	Xe 130
Cs 225	Ba 198	La 169	Hf 150	Ta 138	W 146	Re 159	Os 128	Ir 137	Pt 128	Au 144	Hg 149	Tl 148	Pb 147	Bi 146	Po	At	Rn 145
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

### 7.1.2 Legame dativo e promozione elettronica

Da quanto abbiamo fin qui visto ci si potrebbe attendere che il numero di legami covalenti che un atomo può formare non possa mai essere superiore al numero di elettroni spaiati che deve condividere al fine di completare l'ottetto. In realtà ciò è vero nella maggior parte dei casi, ma non in tutti.

In alcuni casi gli atomi riescono infatti a formare più legami di quanti apparentemente sembra loro consentito sulla base della loro configurazione elettronica superficiale. E' necessario tener presente che ogni legame in più che si forma produce un ulteriore aumento di stabilità della molecola e dunque gli atomi tendono a massimizzare il numero di legami formati.

La formazione di legami di tipo "dativo" ed i processi di "promozione elettronica" sono stati introdotti per giustificare la formazione di ulteriori legami rispetto al numero di elettroni spaiati di un atomo.

#### Legame dativo

Un legame covalente si può formare a partire da un doppietto elettronico messo a disposizione da un **atomo donatore** (o **datore**) e da un orbitale vuoto messo a disposizione da un **atomo accettore**.

Tale legame è detto **legame covalente dativo** ed una volta formatosi è indistinguibile da un normale legame covalente.

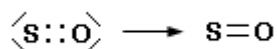
Il legame dativo può essere rappresentato come una freccia che va dal doppietto solitario dell'atomo datore D all'atomo accettore A.



Si consideri ad esempio lo Zolfo e l'Ossigeno, entrambi appartenenti al VI gruppo A, aventi configurazione superficiale  $s^2p^4$ , con due doppietti, due elettroni spaiati e due elettroni mancanti per raggiungere la configurazione dell'ottetto.



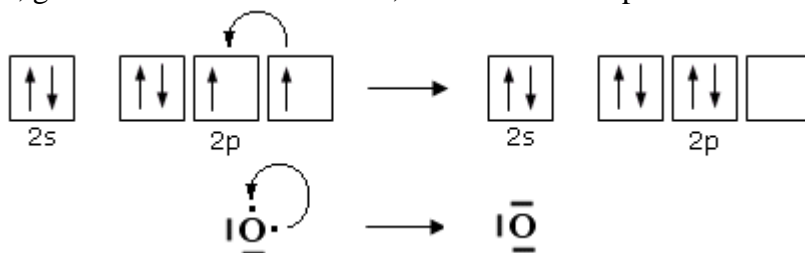
Sulla base delle configurazioni superficiali dei due elementi ci potremmo attendere la formazione di un composto del tipo  $S=O$ , con formazione di un legame covalente doppio a seguito della condivisione di entrambi gli elettroni spaiati di ciascun elemento. In questo modo ciascun atomo completa infatti l'ottetto.



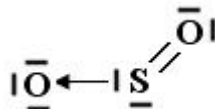
In realtà quando lo Zolfo reagisce con l'Ossigeno genera  $SO_2$  (anidride solforosa) ed  $SO_3$  (anidride solforica), riuscendo in tal modo a legare fino ad altri due atomi di ossigeno in più rispetto a quanto previsto.

Per giustificare la formazione di questi legami si ammette dunque che lo zolfo possa utilizzare per legarsi non solo gli elettroni spaiati, ma anche i doppietti solitari. Tuttavia l'Ossigeno non ha orbitali superficiali vuoti da poter utilizzare.

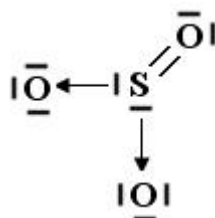
Si ammette quindi che l'Ossigeno possa subire una transizione dalla configurazione più stabile, prevista dalla regola di Hund ad una configurazione, meno stabile nella quale un elettrone viene spostato da un orbitale p semisaturo, generando un orbitale vuoto, all'altro orbitale p semisaturo.



In questo modo l'ossigeno possiede ora un orbitale p vuoto che può utilizzare come accettore di un doppietto elettronico per formare un ulteriore legame chimico con lo zolfo di tipo dativo, per dare l'anidride solforosa  $SO_2$ . Il passaggio dell'ossigeno ad una configurazione meno stabile richiede ovviamente energia, ma questa viene più che compensata dall'aumento di stabilità che si ottiene con la formazione di un ulteriore legame.



Nel caso lo Zolfo utilizzi entrambi i suoi doppietti solitari per formare due legami dativi con altrettanti atomi di ossigeno si forma l'anidride solforica  $SO_3$ .

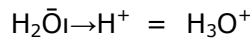


Il legame dativo ci permette di giustificare la capacità che hanno molti elementi ( in particolare gli elementi alla fine di un periodo) di formare un numero variabile di legami con l'ossigeno (valenza variabile) legandosi con esso in diverse proporzioni (legge delle proporzioni multiple di Dalton).

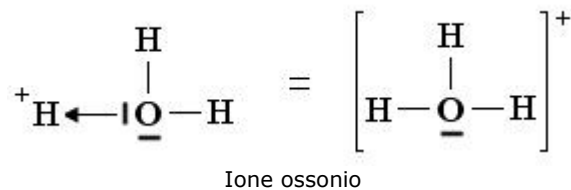
Il cloro, ad esempio, che possiede una configurazione superficiale  $s^2 p^5$ , presenta un elettrone spaiato e ben tre doppietti non condivisi disponibili per legami dativi. Si giustificano in tal modo l'esistenza di ben quattro composti ossigenati del cloro: l'anidride ipoclorosa  $Cl_2O$ , l'anidride clorosa  $Cl_2O_3$ , l'anidride clorica  $Cl_2O_5$  e l'anidride perclorica  $Cl_2O_7$ .

Non è necessario che un atomo liberi un orbitale per poter effettuare un legame dativo. In molti casi esistono già orbitali naturalmente liberi.

Un esempio si ha nella reazione di dissociazione ionica dell'acqua in ioni  $H^+$  e ioni  $OH^-$ . In realtà in soluzione non esistono ioni  $H^+$  liberi poiché essi usano il loro orbitale  $1s$  vuoto per legarsi, tramite legame dativo, ad uno dei due doppietti solitari dell'ossigeno di una molecola d'acqua, con formazione di ioni ossonio (o idronio)  $H_3O^+$ .



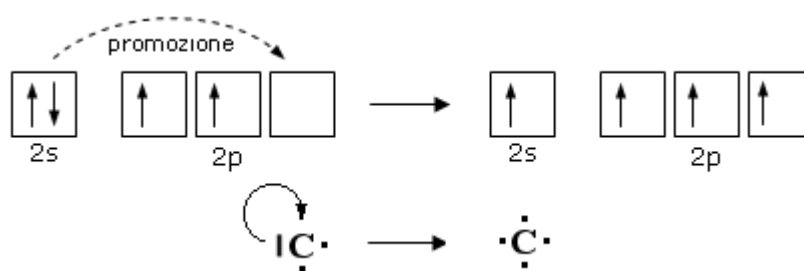
Una volta che lo ione ossonio si è formato, i 3 atomi di idrogeno sono perfettamente equivalenti ed i tre legami covalenti che li legano all'ossigeno risultano indistinguibili.



### Promozione Elettronica

Come abbiamo appena visto, la formazione di legami stabilizza la molecola al punto che, in alcuni casi, un atomo può assumere configurazioni elettroniche meno stabili che tuttavia gli consentono di formare un maggior numero di legami. La **promozione elettronica**, ad esempio, è un processo di questo tipo, che consente ad un atomo di trasferire un elettrone da un orbitale superficiale saturo ad un orbitale superficiale vuoto. In questo modo un doppietto viene trasformato in due elettroni spaiati che, condivisi con altri atomi, possono essere utilizzati per formare due ulteriori legami chimici.

E' il caso del Carbonio che, in quasi tutti i suoi composti promuove un elettrone dall'orbitale saturo  $2s$  ad un orbitale  $2p$  vuoto



Pur passando da una configurazione elettronica superficiale più stabile ad una meno stabile, il Carbonio dispone ora di 4 elettroni spaiati (contro i due precedenti) che può condividere formando 4 legami chimici.

La promozione elettronica avviene quando la differenza di energia tra l'orbitale di partenza e quello di arrivo è piccola.

### 7.1.3 La geometria delle molecole: teoria VSEPR

I legami covalenti sono **direzionali**, nel senso che essi formano tra loro angoli caratteristici che determinano la **geometria della molecola**. La geometria di una molecola e di conseguenza gli angoli di

legame possono essere previsti in modo semplice applicando la **teoria VSEPR** (*Valence-Shell Electron-Pairs Repulsion* = repulsione tra doppietti elettronici dello strato di valenza).

Secondo tale teoria i doppietti elettronici più esterni (strato di valenza), essendo carichi negativamente, si respingono, tendendo a disporsi il più lontano possibile gli uni dagli altri, in modo da rendere minima la forza repulsiva e più stabile l'intera molecola.

La teoria prevede inoltre che i doppietti solitari (non impegnati in legami) tendano ad occupare un volume maggiore rispetto ai doppietti elettronici condivisi (impegnati in legami) ed esercitino pertanto una forza repulsiva più intensa. In prima approssimazione possiamo stilare la seguente graduatoria relativa dell'intensità della repulsione esercitata tra coppie di elettroni

repulsione tra coppie solitarie > repulsione tra coppie solitarie e coppie di legame > repulsione tra coppie di legame

Inoltre 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 (indifferentemente semplici, doppi o tripli) e di coppie solitarie che presenta l'atomo centrale (**numero sterico**)

$$\text{numero sterico} = \text{numero legami} + \text{numero coppie solitarie}$$

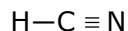
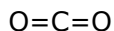
La geometria di una molecola è determinata dal suo numero sterico (NS)

### A) NS=2 - Geometria lineare (AX<sub>2</sub>)

Molecole con due soli legami e nessun doppietto solitario (AX<sub>2</sub>) risultano lineari, con le coppie di legame che, respingendosi, si dispongono equidistanti, formando angoli di legame di 180°

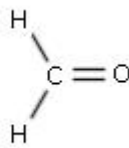
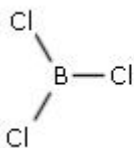


Come abbiamo detto, i legami possono essere indifferentemente singoli, doppi o tripli. Presentano, ad esempio, geometria lineare l'idruro di Berillio (BH<sub>2</sub>), l'anidride carbonica (CO<sub>2</sub>) e l'acido Cianidrico (HCN)

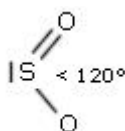


### B) NS=3 - Geometria trigonale planare (AX<sub>3</sub>, AX<sub>2</sub>E)

- Molecole con tre legami e nessun doppietto solitario (AX<sub>3</sub>) risultano trigonali planari, con le coppie di legame disposte equidistanti su di un piano, con angoli di legame di 120°. Presentano, ad esempio, geometria trigonale planare il cloruro di Boro (BCl<sub>3</sub>) e la formaldeide (H<sub>2</sub>CO).

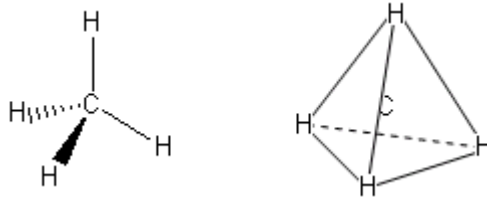


- Molecole con due legami ed un doppietto solitario (AX<sub>2</sub>E) risultano angolate, con un angolo di legame leggermente inferiore a 120° a causa della maggior repulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame. Presenta una geometria angolata (derivata da una trigonale planare) l'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>)

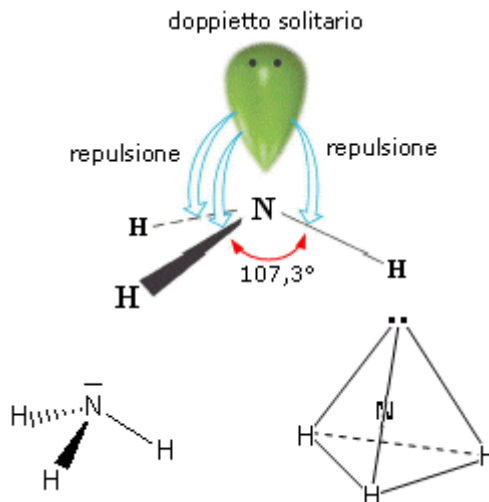


### C) $NS=4$ – Geometria tetraedrica ( $AX_4$ , $AX_3E$ , $AX_2E_2$ )

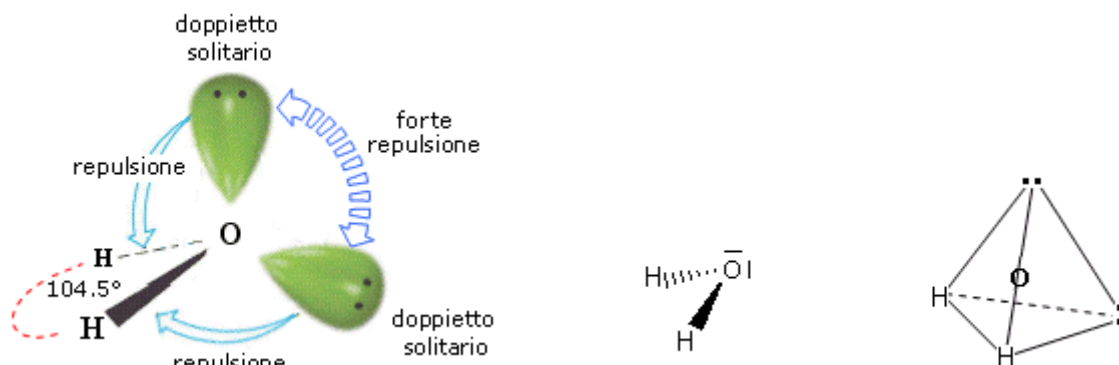
- Molecole con quattro legami e nessun doppietto solitario ( $AX_4$ ) risultano tetraedriche, con le coppie di legame disposte equidistanti ed angoli di legame di  $109,5^\circ$ . E' il caso del metano ( $CH_4$ ). la cui molecola, come tutte le molecole tridimensionali, può essere rappresentata con **legami a cuneo**. Si utilizzano *cunei pieni* per rappresentare i legami che escono dal piano avvicinandosi all'osservatore e *cunei tratteggiati* per rappresentare i legami che si allontanano.



- Molecole con tre legami ed un doppietto solitario ( $AX_3E$ ) presentano una geometria piramidale di derivazione tetraedrica, con la coppia solitaria ad un vertice del tetraedro che comprime gli angoli di legame, portandoli ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica. E' il caso dell'ammoniaca ( $NH_3$ ). la cui molecola piramidale presenta angoli di legame di circa  $107^\circ$ .

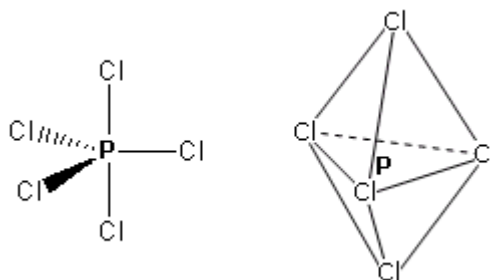


- Molecole con due legami e due doppietti solitari ( $AX_2E_2$ ) presentano una geometria angolata di derivazione tetraedrica, con le due coppie solitarie ai due vertici del tetraedro che esercitano una forte repulsione e comprimono l'angolo di legame, portandolo ad un valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica. E' il caso dell'acqua ( $H_2O$ ). la cui molecola angolata presenta un angolo di legame di  $104,5^\circ$ .



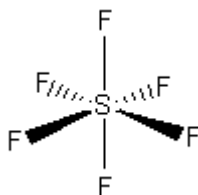
#### D) $NS=5$ – Geometria bpiramidale trigonale ( $AX_5$ , $AX_4E$ , $AX_3E_2$ , $AX_2E_3$ )

- Molecole con cinque legami e nessun doppietto solitario ( $AX_5$ ) risultano bpiramidali trigonali, con tre legami che si dispongono su di un piano (**legami equatoriali**) a  $120^\circ$  l'uno dall'altro e gli altri due legami (**legami assiali**) disposti perpendicolarmente, uno sopra e l'altro sotto al piano equatoriale, a formare due piramidi a base triangolare unite per la base. E' il caso del Pentacloruro di Fosforo ( $PCl_5$ ).



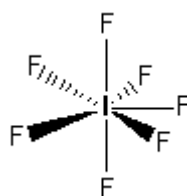
#### E) $NS=6$ – Geometria ottaedrica ( $AX_6$ , $AX_5E$ , $AX_4E_2$ , $AX_3E_3$ , $AX_2E_4$ )

- Molecole con sei legami e nessun doppietto solitario ( $AX_6$ ) risultano ottaedriche con quattro legami equatoriali distanziati di  $90^\circ$  e due legami assiali. Presenta questa geometria l'Esafluoruro di Zolfo ( $SF_6$ ).



#### F) $NS=7$ – Geometria bpiramidale pentagonale ( $AX_7$ , $AX_6E$ , $AX_5E_2$ , $AX_4E_3$ , $AX_3E_4$ , $AX_2E_5$ )

- Molecole con sette legami e nessun doppietto solitario ( $AX_7$ ) risultano bpiramidali con cinque legami equatoriali distanziati di  $72^\circ$  e due legami assiali. Presenta questa geometria l'Eptafluoruro di Iodio ( $IF_7$ ).



Naturalmente in tutte le strutture, l'eventuale presenza di doppietti solitari modifica la geometria originaria, comprimendo gli angoli dei legami residui.

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

#### 7.1.4 Legame covalente polare: elettronegatività e momento di dipolo

Quando gli elettroni vengono condivisi da atomi del medesimo elemento, ciascun atomo li attrae con la medesima intensità. In questo caso gli elettroni condivisi (**elettroni di legame**) possono essere immaginati come una nuvola negativa che si dispone in maniera uniforme e simmetrica intorno ai due nuclei senza produrre alcun tipo di polarità sulla molecola. Si parla in questo caso di **legame covalente puro**.

Nella maggior parte dei casi però gli atomi che formano il legame covalente appartengono ad elementi diversi che presentano una diversa forza di attrazione sugli elettroni di legame.

Si definisce **elettronegatività  $\chi$**  (la lettera greca "chi") la forza con cui un atomo attira a sé gli elettroni condivisi.

L'elettronegatività è una grandezza di difficile valutazione poiché, a differenza dell'affinità elettronica e dell'energia di ionizzazione che si riferiscono ad atomi isolati, l'elettronegatività si riferisce ad atomi legati ad altri atomi.

In generale il valore dell'elettronegatività può dunque variare, per uno stesso elemento, in relazione al tipo e al numero di atomi di altri elementi impegnati nel legame.

Nonostante ciò, al fine di avere a disposizione un parametro che permetta di valutare, anche se in modo approssimato, la polarità di un legame, sono stati proposti diversi metodi di calcolo per assegnare un valore di elettronegatività ai diversi elementi.

Tra i metodi più importanti vi sono quelli proposti da *Mulliken* e da *Pauling*.

L'elettronegatività secondo Mulliken è pari alla media aritmetica dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

$$\chi = \frac{|E_{ion.}| + |E_{AE.}|}{2}$$

L'elettronegatività secondo Pauling di un elemento A viene calcolata conoscendo l'elettronegatività di un elemento B attraverso la seguente relazione

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta}$$

Pauling ammette cioè che la differenza di elettronegatività tra due elementi sia uguale alla radice quadrata di una quantità  $\Delta$ , detta **energia di risonanza ionico-covalente** espressa in eV, il cui valore è dato da

$$\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$

dove

$D_{AB}$  = energia di legame del composto A-B

$D_{AA}$  = energia di legame del composto A-A

$D_{BB}$  = energia di legame del composto B-B

$\sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$  = media geometrica delle energie dei legami covalenti puri A-A e B-B, assunta come stima dell'energia di legame di un ipotetico legame covalente puro A-B

In altre parole, l'energia di risonanza ionico-covalente  $\Delta$  misura la differenza di energia tra il legame covalente reale AB ed un ipotetico legame covalente puro AB.

Nel caso l'energia di legame sia espressa in kJ/mol o in kcal/mol è necessario applicare un coefficiente k di conversione (per trasformare in eV/particella), che vale rispettivamente 0,0103643 e 0,0433641.

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{k \cdot \Delta}$$

Per poter utilizzare la relazione di Pauling è evidentemente necessario fissare arbitrariamente l'elettronegatività di un elemento che faccia da riferimento. Pauling assunse per l'idrogeno  $\chi = 2,1$ .

#### **Esempio**

Calcoliamo l'elettronegatività del Cloro secondo Pauling, sapendo che l'energia del legame  $H_2$  è 436 kJ/mol, del legame  $Cl_2$  è 242 kJ/mol e del legame HCl è 431 kJ/mol.

L'energia del legame HCl considerato come covalente puro è pari a  $\sqrt{D_{Cl_2} D_{H_2}} = \sqrt{242 \cdot 436} = 324,826$  kJ / mol

L'energia di risonanza ionico-covalente è pari  $\Delta = D_{HCl} - \sqrt{D_{Cl_2} \cdot D_{H_2}} = 431 - 324,826 = 106,174$  kJ / mol

La differenza di elettronegatività calcolata è pertanto  $|\chi_{Cl} - \chi_H| = \sqrt{k \cdot \Delta} = \sqrt{0,0103643 \cdot 106,174} = 1,05$

Sapendo che l'elettronegatività dell'idrogeno è convenzionalmente 2,1 si ottiene per il Cloro

$$\chi_{Cl} = \chi_H + 1,05 = 2,1 + 1,05 = 3,15$$

\* \* \* \* \*

La scala di Mulliken è più rigorosa della scala di Pauling essendo costruita su grandezze misurabili. Nella pratica si usa però prevalentemente la scala di Pauling in quanto per molti elementi il valore dell'affinità elettronica è di difficile determinazione.

D'altra parte le due scale forniscono valori in gran parte coincidenti, risultando legate, anche se in modo approssimato, dalla seguente relazione

$$\chi_{Mulliken} = 2,78 \cdot \chi_{Pauling}$$

### Esempio

Calcoliamo l'elettronegatività del cloro secondo Mulliken sapendo che la sua energia di ionizzazione è pari a 1260 kJ/mol (13,1 eV/particella) e la sua affinità elettronica è pari a -349 kJ/mol (-3,6 eV/particella) e convertiamo il valore ottenuto nella scala di Pauling

$$\chi_{Mulliken} = \frac{1}{2} (|E.I. + |A.E.||) = \frac{1}{2} (13,1 + 3,6) = 8,35$$

trasformiamo ora il valore nella scala di Pauling

$$\chi_{Pauling} = \frac{\chi_{Mulliken}}{2,78} = \frac{8,35}{2,78} = 3,00$$

I valori di elettronegatività secondo Pauling si trovano tabulati nella tabella periodica e presentano il valore minimo in basso a sinistra (Francio = 0.7) e crescono diagonalmente fino ad assumere il valore massimo in alto a destra (Fluoro = 4).

Elettronegatività (Pauling)																	
H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.0	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 2.9
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.80	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.6
Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

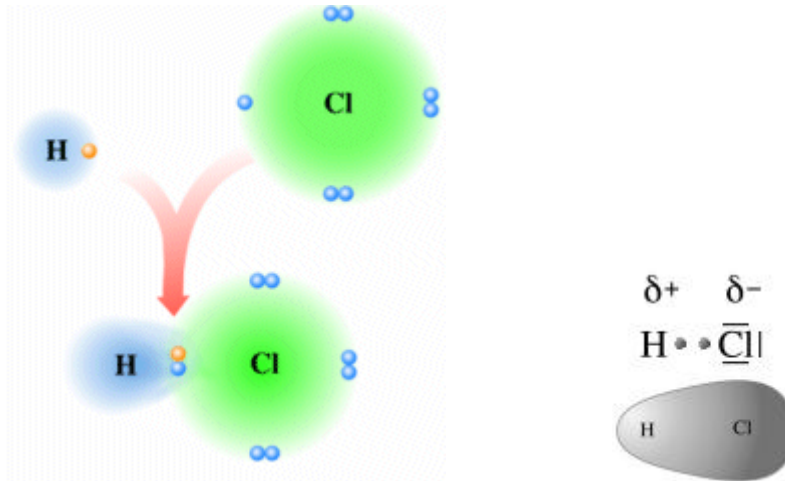
Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.14	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.29	Tb 1.2	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27
Th 1.1	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr

E' evidente che tanto maggiore sarà la differenza di elettronegatività tra due elementi impegnati in un legame, tanto maggiore sarà la polarità del legame.

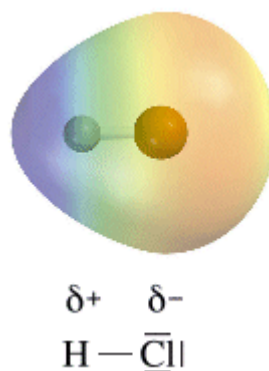
Dunque, quando si forma un legame covalente tra due atomi che presentano diversa elettronegatività la nube elettronica che costituisce il legame covalente risulta spostata verso l'atomo più elettronegativo. Quest'ultimo acquista pertanto una carica parzialmente negativa (indicata con  $\delta^-$ ), mentre l'altro una

carica parzialmente positiva ( $\delta+$ ). La distribuzione asimmetrica della nuvola elettronica produce dunque due poli aventi carica opposta (**dipolo**) ed il legame viene perciò definito **covalente polare**.

E' ciò che accade, ad esempio nella molecola dell'acido Cloridrico (HCl) in cui l'Idrogeno condivide un elettrone con il Cloro. Il Cloro più elettronegativo presenta una parziale carica negativa e la molecola di HCl risulta polare



La distribuzione di carica elettrica di un dipolo può essere rappresentata tramite una **mappa (o superficie) di potenziale elettrostatico** (o densità elettronica) dove le tonalità del rosso indicano la carica negativa, quelle del blu la carica positiva, mentre il verde la neutralità.



Maggiore è la differenza di elettronegatività ( $\Delta\chi$ ) tra i due elementi e maggiore sarà la polarità del legame (le cariche parziali saranno più vicine ad una intera carica).

Quando la differenza di elettronegatività tra i due elementi supera il valore critico di 1.9, si assume che l'elemento più elettronegativo sia in grado di strappare l'elettrone all'altro elemento ed il legame viene descritto come ionico. Possiamo dunque descrivere il **legame ionico** come un caso limite del legame covalente polare per  $\Delta\chi > 1.9$

L'intensità di un dipolo si esprime attraverso la determinazione del suo **momento dipolare**. Si definisce **momento dipolare  $\mu$**  il prodotto della carica  $q$  associata ad uno dei baricentri di carica (la carica dell'altro baricentro ha valore uguale e di segno opposto) per la distanza  $r$  tra i baricentri.

$$\mu = Q \cdot r$$

L'unità di misura del momento dipolare è il **debye (D)**.

Un momento dipolare presenta l'intensità di 1 debye quando 2 cariche elettriche di segno opposto, aventi intensità di  $10^{-10}$  u.e.s. (unità elettrostatiche o franklin) si trovano alla distanza di 1 Å.

$$1 D = 10^{-10} \text{ ues } \text{Å} = 3,335641 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

Per caratterizzare la polarità di un legame covalente è possibile assegnargli una certa percentuale di carattere ionico, calcolabile in funzione del suo momento dipolare.

La **percentuale di carattere ionico** si calcola come rapporto percentuale tra il momento dipolare effettivo (misurato) ed il momento dipolare di un teorico legame ionico

$$\%C.I. = \frac{\mu_{\text{effettivo}}}{\mu_{\text{ionico}}} \cdot 100$$

Il momento dipolare di un ipotetico legame completamente ionico si calcola con

$$\mu_{\text{ionico}} = Q_e \cdot r = 4,8 \cdot r$$

dove  $Q_e$  è la carica dell'elettrone ( $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$  u.e.s.) ed  $r$  il valore della lunghezza del legame in Å.

Ad esempio, sapendo che il momento dipolare dell'acido cloridrico è  $\mu_{\text{HCl}} = 1,1 D$  e la lunghezza del legame H-Cl è di 1,27 Å, si calcola

$$\%C.I. = \frac{\mu_{\text{effettivo}}}{\mu_{\text{ionico}}} \cdot 100 = \frac{1,1}{4,8 \cdot 1,27} \cdot 100 = 18\%$$

Sopra l'atomo di Cloro è presente una parziale carica negativa ( $\delta^-$ ) pari al 18% dell'intera carica dell'elettrone, mentre sopra l'atomo di Idrogeno sarà presente una parziale carica positiva ( $\delta^+$ ) della medesima intensità.

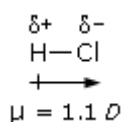
La polarità di un legame può anche essere stimata utilizzando la relazione di Pauling che correla la percentuale di carattere ionico alla differenza di elettronegatività ( $\Delta\chi$ ).

$$\%C.I. = \left( 1 - e^{-\left(\frac{\Delta\chi}{2}\right)^2} \right) \cdot 100$$

Ad esempio, sapendo che la differenza di elettronegatività tra Idrogeno e Fluoro è pari a  $\Delta\chi = \chi_F - \chi_H = 4 - 2,2 = 1,8$ , possiamo stimare la percentuale di carattere ionico dell'acido fluoridrico

$$\%C.I._{\text{HF}} = \left( 1 - e^{-\left(\frac{1,8}{2}\right)^2} \right) \cdot 100 = 55,5\%$$

Il momento dipolare è una grandezza vettoriale, che viene rappresentata con una freccia orientata dal polo positivo al quello negativo.



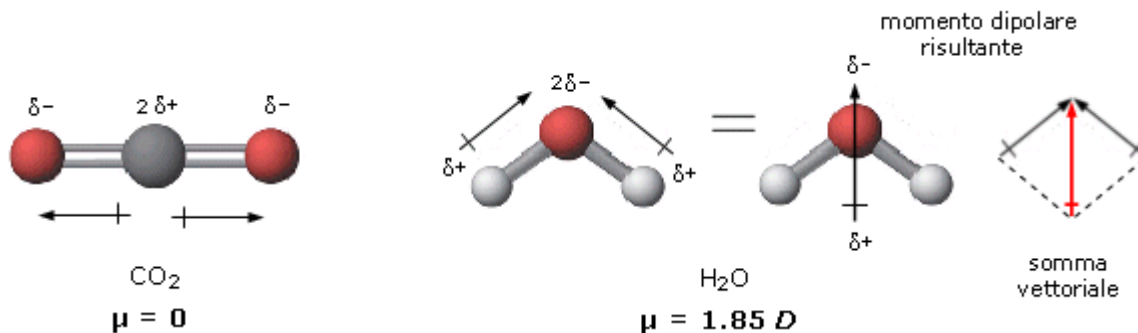
Nelle molecole in cui sono presenti più legami il momento di dipolo dell'intera molecola risulta essere la somma vettoriale dei momenti di dipolo dei singoli legami. Se il momento di dipolo risultante è

diverso da zero allora la molecola è polare. Se il momento di dipolo risultante è uguale a zero, la molecola risulta apolare (anche se i suoi legami sono polari).

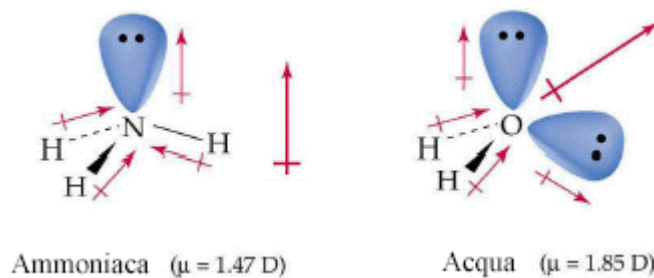
La polarità di una molecola dipende quindi non solo dalla polarità dei suoi legami, ma anche dalla sua geometria.

Così, ad esempio, se confrontiamo la polarità dell'anidride carbonica e dell'acqua, troveremo che mentre l'anidride carbonica è apolare, l'acqua è polare. L'anidride carbonica è infatti una molecola lineare ed il momento di dipolo dei suoi due legami risulta essere uguale e contrario, per cui il momento risultante è nullo.

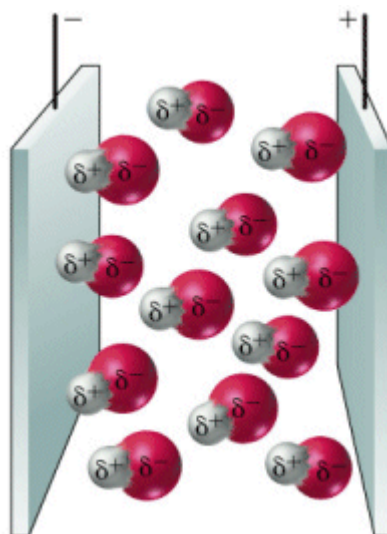
L'acqua è invece una molecola angolata e la polarità dei suoi due legami si compone vettorialmente per dare un momento di dipolo diverso da zero. L'acqua è un dipolo.



In effetti il momento dipolare totale di una molecola è dato dalla *somma vettoriale non solo* dei momenti dipolari relativi ai legami covalenti, ma anche ai dipoli associati alle coppie solitarie presenti nella molecola.



Una molecola polare è un minuscolo dipolo il quale è in grado di ruotare orientandosi opportunamente se posto in un campo elettrico.

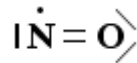


Dipoli orientati in un campo elettrico

### 7.1.5 Molecole con elettroni spaiati e paramagnetismo

Non sempre gli atomi utilizzano tutti i loro elettroni spaiati per effettuare legami chimici. In qualche caso può accadere che in una molecola sopravvivano degli orbitali insaturi.

Un tipico esempio di tale comportamento è rappresentato dal monossido di azoto.



Tutte le sostanze che si trovano a possedere un elettrone spaiato risultano essere *paramagnetiche*, vengono cioè debolmente attratte dai poli di un magnete. Tale comportamento è dovuto proprio al debole campo magnetico associato all'elettrone, non compensato in questo caso da un elettrone con spin opposto.

### 7.1.6 Strutture di Lewis molecolari e carica formale

La convenzione introdotta da Lewis per rappresentare gli elettroni di valenza degli elementi viene utilizzata anche per rappresentare intere molecole. Per scrivere la struttura di Lewis di una molecola è necessario conoscere la sua formula molecolare e la connettività.

La formula molecolare e la connettività sono determinate sperimentalmente e devono essere note. La **connettività** o **costituzione** è l'ordine con cui gli atomi di una molecola sono connessi.

Ad esempio il nitrito di metile ha formula molecolare  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  e la sua connettività è C-O-N-O con tutti gli idrogeni legati al carbonio.

Vediamo di seguito i 6 passaggi necessari per scrivere correttamente una struttura di Lewis molecolare. Useremo il nitrito di metile  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

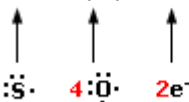
#### 1. Determinare il **numero degli elettroni di valenza** della molecola.

Per una molecola neutra, il numero di elettroni di valenza è uguale alla somma degli elettroni di valenza degli atomi coinvolti (elettroni superficiali che compaiono nella struttura di Lewis dell'elemento). Si ricordi che il numero di elettroni superficiali coincide in genere con il numero d'ordine del gruppo chimico al quale l'elemento appartiene. Così l'Ossigeno (VI gruppo A) possiede 6 elettroni di valenza, l'Azoto (V gruppo A) ne possiede 5, il Carbonio 4 (IV gruppo A) e l'Idrogeno 1 elettrone di valenza (I gruppo A).

Per una molecola elettricamente carica il numero di elettroni di valenza è uguale al numero di elettroni di valenza degli atomi, al quale va sommato il numero delle cariche negative o sottratto il numero delle cariche positive. Ad esempio l'anione solfato  $\text{SO}_4^{2-}$  possiede 32 elettroni di valenza (6 per l'atomo di Zolfo, 6 per ogni atomo di ossigeno e 2 per le due cariche negative dell'anione).

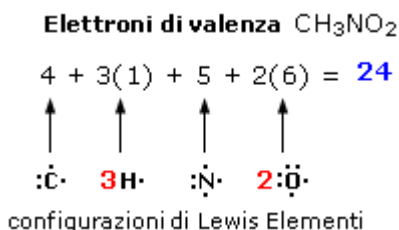
**Elettroni di valenza  $\text{SO}_4^{2-}$**

$$6 + 4(6) + 2 = 32$$

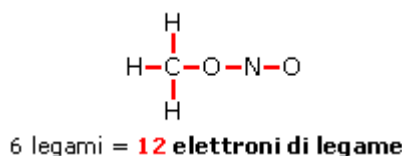


configurazioni di Lewis Elementi

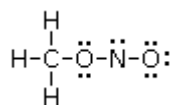
Il nitrito di metile ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) presenta 24 elettroni di valenza. Ogni idrogeno contribuisce infatti con 1 elettrone di valenza, il carbonio con 4, l'azoto con 5 ed ogni atomo di ossigeno con 6 per un totale di 24 elettroni.



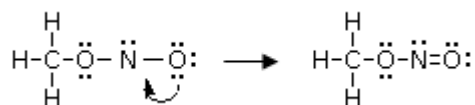
2. **Costruire un primo schema di legame**, rispettando la connettività e collegando gli atomi con un legame covalente semplice.



3. **Determinare gli elettroni residui da posizionare.** Sottrarre gli elettroni di legame dagli elettroni di valenza, ottenendo in tal modo il numero di elettroni che devono ancora essere posizionati. Nel nitrito di metile  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , gli elettroni di legame sono 12, mentre quelli di valenza sono 24 e devono pertanto essere ancora posizionati  $24 - 12 = 12$  elettroni.
4. **Aggiungere gli elettroni residui come coppie di elettroni di non-legame** (elettroni non condivisi o *lone pairs*) in modo che il maggior numero di atomi presenti 8 elettroni (ovviamente non l'idrogeno), iniziando con gli atomi più elettronegativi.



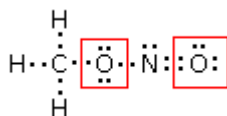
5. **Spostare coppie solitarie per completare l'ottetto.** Se un atomo non ha l'ottetto completo, usare una coppia di elettroni solitari dell'atomo adiacente che possiede il maggior numero di doppietti non condivisi, per formare un doppio o un triplo legame. Nella struttura precedente si osserva, ad esempio, che l'azoto ha solo 6 elettroni (4 condivisi con i due atomi di Ossigeno e 2 non condivisi). Trasferiamo dunque un doppietto solitario dall'Ossigeno terminale (che ha 3 doppietti non condivisi, contro i 2 doppietti dell'ossigeno centrale), per formare un doppio legame  $\text{N}=\text{O}$ .



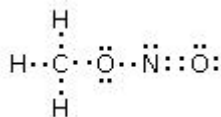
La regola per la quale ogni **atomo legato** deve avere non più di 8 elettroni superficiali (**regola dell'ottetto**) vale rigorosamente solo per gli elementi non metallici del secondo periodo chimico (**C N O F**) i quali, non possedendo orbitali d, non sono in grado di trasferirvi elettroni (promozione elettronica) per aumentare il numero dei loro legami. I primi elementi del secondo periodo possono avere meno di otto elettroni nel loro stato legato (4 per il Berillio e 6 per il Boro = **ottetto incompleto**). Gli elementi non metallici dei periodi superiori al secondo possono invece avere più di 8 elettroni superficiali (**ottetto espanso**) nel loro stato legato. In particolare quelli del gruppo V-A, come il **Fosforo**, possono avere 10 elettroni superficiali, mentre quelli del gruppo VI-A come lo **Zolfo** possono arrivare a 12 e quelli del gruppo VII-A, come il **Cloro** ne possono avere 14.



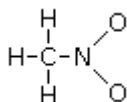
Intorno a ciascun atomo di ossigeno vi sono 6 elettroni. Poiché l'atomo di ossigeno isolato possiede 6 elettroni superficiali, i due atomi di ossigeno presentano carica formale nulla ( $6-6=0$ )



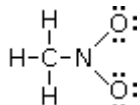
Intorno all'atomo di carbonio vi sono 4 elettroni, mentre intorno all'atomo di azoto vi sono 5 elettroni. Poiché gli atomi di carbonio e di azoto isolati possiedono rispettivamente 4 e 5 elettroni superficiali, la loro carica formale è nulla.



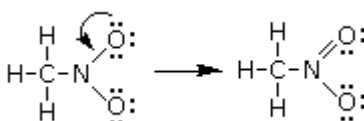
Esaminiamo ora il nitrometano, un composto che presenta la medesima formula molecolare del nitrito di metile CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, ma diversa connettività o costituzione (nitrometano e nitrito di metile sono due isomeri costituzionali). Nel nitrometano il carbonio si lega direttamente all'azoto il quale si lega ai due atomi di ossigeno. Il primo schema di legame è dunque il seguente



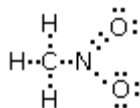
Abbiamo posizionato 6 legami per un totale di 12 elettroni. Gli elettroni di valenza sono sempre 24, come per il nitrito di metile (gli atomi sono gli stessi) e ci rimangono dunque altri 12 elettroni da posizionare. Assegnamo 3 doppietti solitari a ciascun atomo di ossigeno (più elettronegativo dell'azoto) in modo da raggiungere una configurazione ad 8 elettroni



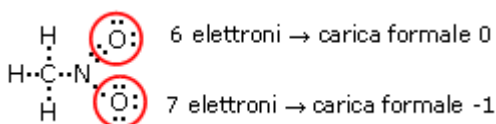
In questo modo l'azoto non presenta tuttavia l'ottetto completo (ha solo 3 legami per un totale di 6 elettroni) e quindi trasferiamo un doppietto solitario di uno dei due atomi di Ossigeno per formare un doppio legame N=O



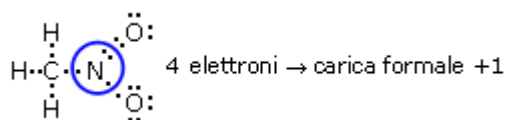
Calcoliamo ora la carica formale di ciascun atomo. Sostituiamo i trattini che rappresentano i legami con coppie di puntini (i due elettroni condivisi) e successivamente contiamo gli elettroni intorno ai singoli atomi (elettroni di valenza degli atomi legati)



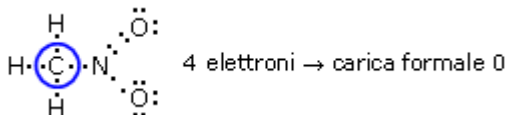
L'atomo di ossigeno con il doppio legame presenta 6 elettroni, di cui 2 elettroni per i due legami e 4 per i due doppietti solitari). Avendo l'ossigeno isolato 6 elettroni di valenza la sua carica formale è nulla. L'atomo di ossigeno con il legame semplice presenta invece 7 elettroni, di cui 1 elettrone per il legame e 6 per i tre doppietti solitari. Avendo dunque un elettrone in più rispetto ai 6 elettroni di valenza di un atomo di ossigeno isolato, la sua carica formale è -1.



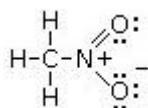
L'atomo di Azoto presenta 4 elettroni (metà degli 8 elettroni che formano i suoi 4 legami) Avendo dunque un elettrone in meno rispetto ai 5 elettroni di valenza di un atomo di Azoto isolato, la sua carica formale è +1.



L'atomo di Carbonio presenta 4 elettroni (metà degli 8 elettroni che formano i suoi 4 legami) Avendo dunque il medesimo numero di elettroni di un atomo di carbonio isolato, la sua carica formale è nulla.



La formula di Lewis del nitrometano sarà pertanto



Si rammenti che una formula di Lewis non è completa se non presenta le corrette cariche formali.

## 7.2 Il Legame covalente: Teoria del legame di valenza (VB)

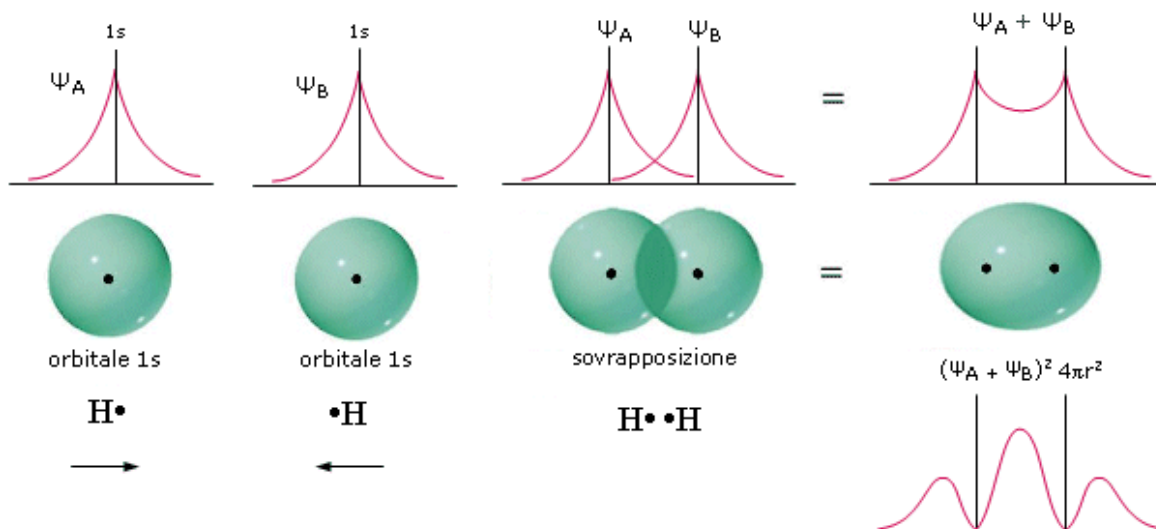
La teoria del legame di valenza (**Valence Bond Theory**) fu proposta nel 1927 da W.Heitler e F.London e successivamente ampliata e sviluppata da L.Pauling con l'introduzione dei concetti di **risonanza** (1928) e di **ibridazione orbitalica** (1930). La teoria interpreta la formazione del legame covalente mediante il concetto quantomeccanico di orbitale.

Il legame covalente, che nella teoria di Lewis viene visto come una condivisione da parte di due atomi di una coppia di elettroni, viene descritto come una sovrapposizione degli orbitali atomici che ospitano i due elettroni spaiati da condividere.

Le funzioni d'onda dei due orbitali si sommano (in modo analogo ai fenomeni di interferenza per le onde meccaniche) per dare una nuova funzione d'onda che descrive un nuovo orbitale.

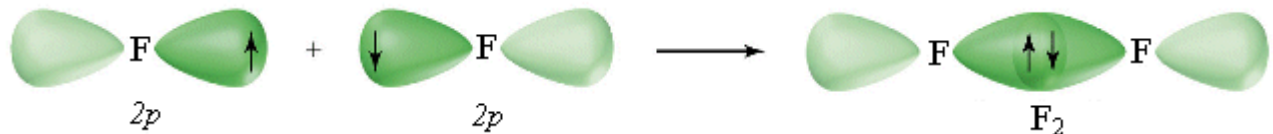
Il nuovo orbitale appartiene ad entrambi gli atomi legati ed ospita i due elettroni con spin antiparallelo.

Nel caso del legame covalente semplice che tiene uniti due atomi di Idrogeno nella molecola  $H_2$ , ad esempio, abbiamo una sovrapposizione di due orbitali 1s. Se indichiamo i due atomi di Idrogeno con  $H_A$  e  $H_B$ , le due funzioni d'onda che si sommano sono  $\Psi_{A(1s)}$  e  $\Psi_{B(1s)}$



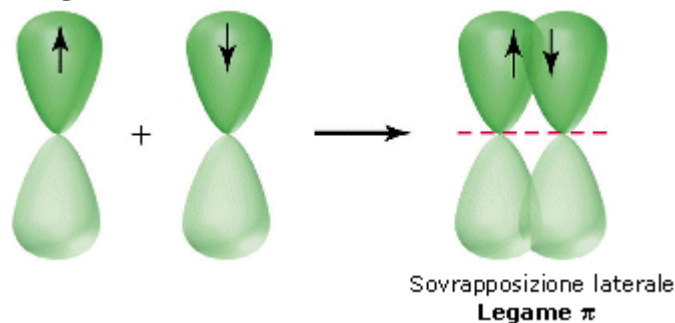
La funzione di distribuzione radiale della densità elettronica (probabilità) del nuovo orbitale che si è formato mostra un massimo tra i due nuclei. Si suppone che, quando gli atomi di H si avvicinano, ciascun elettrone condiviso possa passare da un nucleo all'altro, cioè che a distanze ravvicinate i nuclei non 'distinguano' gli elettroni di legame.

Nel formare i legami gli orbitali, se possibile, tendono a massimizzare la regione di sovrapposizione. Gli orbitali di tipo p, ad esempio, tendono a sovrapporsi lungo il loro asse maggiore. Nella molecola biatomica del Fluoro  $F_2$ , ad esempio, due orbitali 2p si sovrappongono lungo l'asse maggiore, utilizzando i lobi aventi il medesimo segno, in modo che la funzione d'onda tra i due nuclei si rinforzi, aumentando la densità elettronica.

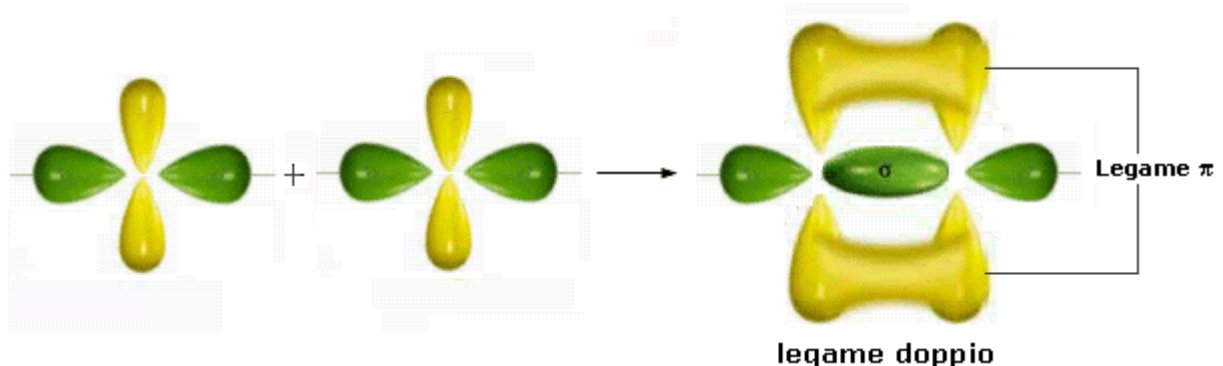


Questo tipo di sovrapposizione genera un legame covalente particolarmente intenso, detto **legame  $\sigma$** .

Nel caso di legami covalenti doppi e tripli, solo una coppia di orbitali p può generare un legame  $\sigma$ . Gli altri orbitali p, essendo disposti uno perpendicolarmente all'altro, sono costretti a sovrapporsi lateralmente (lungo l'asse minore). Questo tipo di legame covalente è più debole (a causa della minor sovrapposizione) ed è detto **legame  $\pi$** .

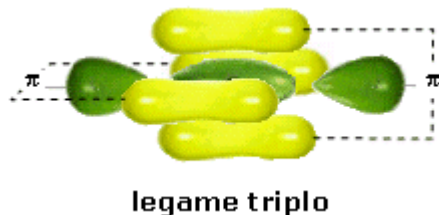


Quando in una molecola si forma **un legame covalente doppio** si genera un legame  $\sigma$  lungo la congiungente i due nuclei ed un legame  $\pi$  costituito da due nuvole elettroniche disposte simmetricamente (sopra e sotto) rispetto al legame  $\sigma$ . Un doppio legame è una struttura rigida e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame.

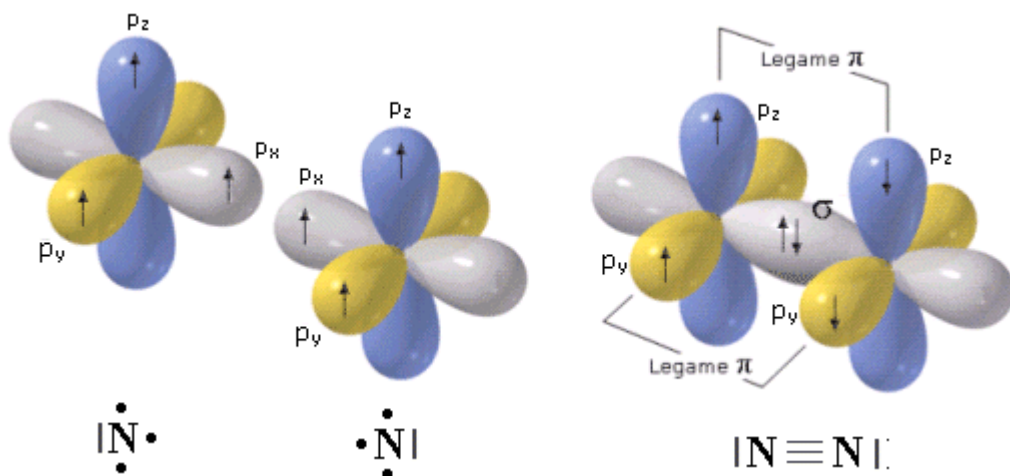


Il legame doppio è quindi più forte di un legame semplice, ma presenta tuttavia una forza inferiore a quella di due legami semplici essendo costituito da un legame  $\sigma$  (più forte) ed un legame  $\pi$  (più debole).

Quando in una molecola si forma un **legame covalente triplo** si genera un legame  $\sigma$  lungo la congiungente i due nuclei e due legami  $\pi$  costituiti da quattro nuvole elettroniche disposte simmetricamente ai quattro lati del legame  $\sigma$  (un legame sopra-sotto ed un legame davanti-dietro). Anche un triplo legame è una struttura rigida e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame.



In una molecola biatomica come l'azoto ( $N_2$ ), ad esempio, in cui due atomi di Azoto sovrappongono tre coppie di orbitali p formando un legame covalente triplo, gli orbitali  $p_x$  si compenetrano lungo la congiungente i due nuclei formando un legame di tipo  $\sigma$ , mentre gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente dando origine a due legami  $\pi$  che presentano un massimo di densità elettronica sopra e sotto l'asse internucleare.

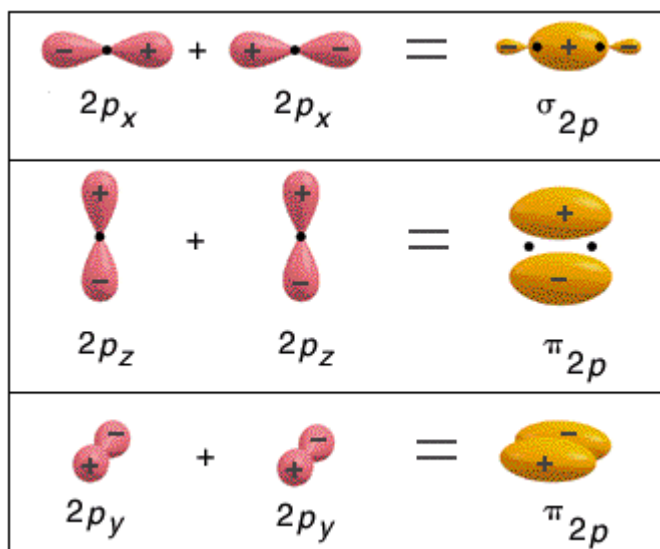


Il legame triplo è quindi più forte di un legame semplice, ma presenta tuttavia una forza inferiore a quella di tre legami semplici essendo costituito da un legame  $\sigma$  (più forte) e da due legami  $\pi$  (più deboli).

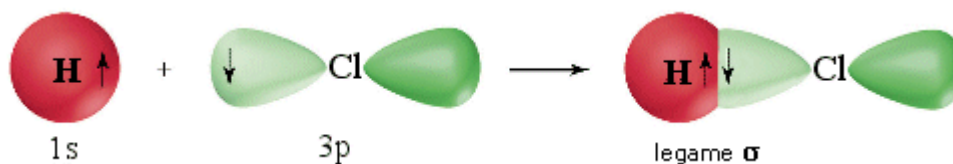
In definitiva, nel caso in cui la densità elettronica si concentri sull'asse internucleare, si parla di *legame  $\sigma$* , nel caso si concentri sopra e sotto l'asse internucleare si parla di *legame  $\pi$* .

I legami  $\sigma$  presentano una simmetria cilindrica e sono quindi invarianti per rotazione attorno all'asse di legame.

I legami  $\pi$  non sono cilindricamente simmetrici rispetto all'asse di legame, poiché la funzione d'onda cambia di segno per rotazione attorno all'asse.



Presentano simmetria  $\sigma$  anche i legami che si formano per sovrapposizione di due orbitali s, come nella molecola  $H_2$ , o per sovrapposizione di un orbitale s con un orbitale p, come nella molecola HCl.

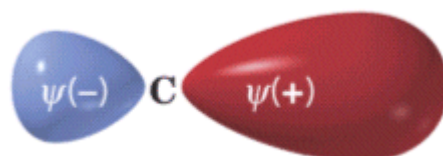


### 7.2.1 Ibridazione orbitalica

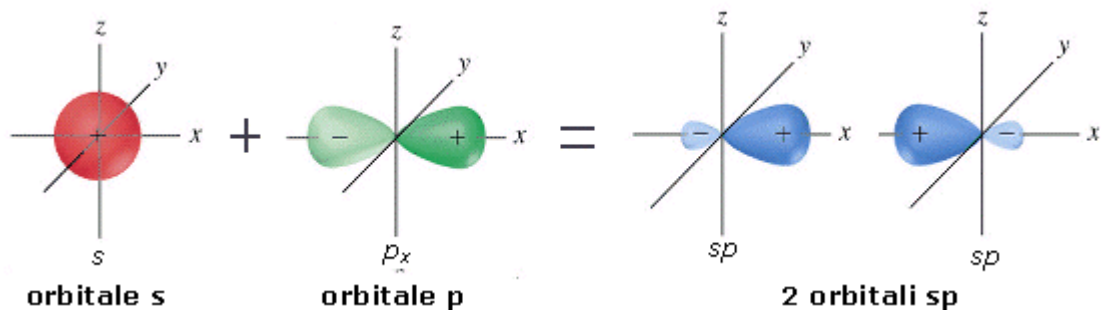
Per formare legami, gli atomi possono **ricombinare** gli orbitali atomici (s,p,d) per dar luogo ad un ugual numero di orbitali atomici detti **orbitali ibridi**. Questo processo, detto **ibridazione**, è un procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie.

L'ibridazione interessa orbitali superficiali (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso. Gli orbitali ibridi così formati sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra di loro, massimizzando la reciproca distanza.

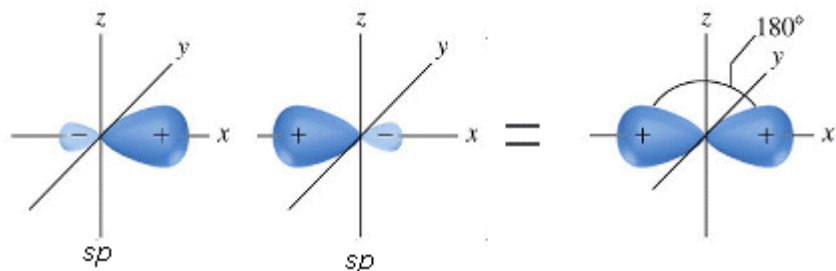
Gli orbitali ibridi più importanti sono quelli che si formano dalla combinazione di un orbitale s con uno o più orbitali p. La superficie di contorno di tali orbitali ibridi è costituita da due lobi contrapposti di diversa dimensione in cui la funzione d'onda  $\Psi$  assume segno opposto. Il lobo di dimensione maggiore è quello che viene utilizzato nei legami.



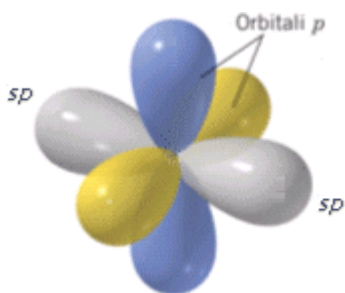
La combinazione di un orbitale di tipo s e uno di tipo p dà origine a due orbitali ibridi detti **orbitali sp**



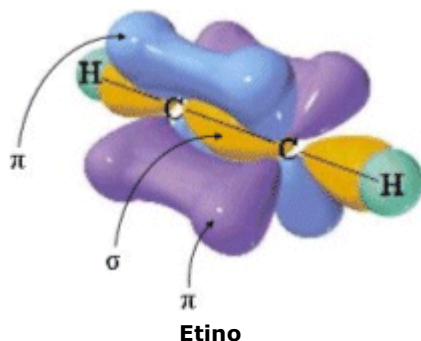
Gli orbitali sp si dispongono a 180° l'uno rispetto all'altro. Nella visione d'insieme spesso si omette di rappresentare il lobo minore di ciascun orbitale ibrido.



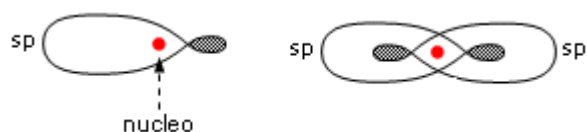
Gli orbitali p non ibridati si orientano perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra loro.



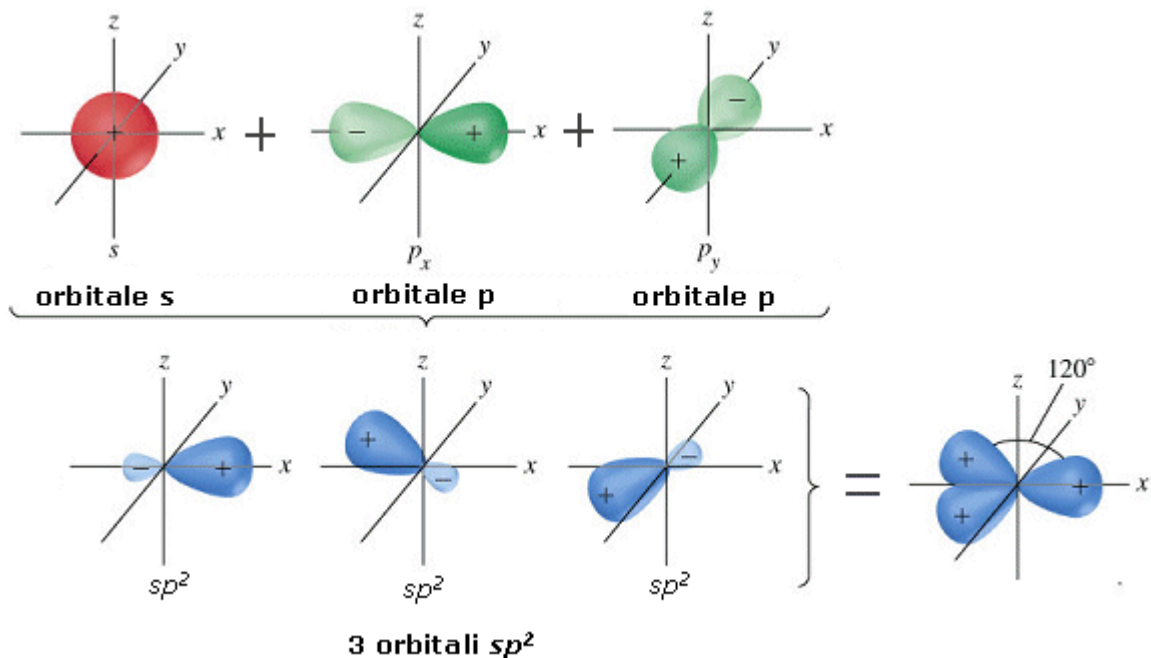
L'ibridazione sp è tipica di molecole con una geometria lineare. Presentano un'ibridazione sp l'atomo di Berillio nell'idruro di Berillio ( $\text{BH}_2$ ), l'atomo di carbonio nell'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente triplo ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) come ad esempio nella molecola dell'etino  $\text{HC}\equiv\text{CH}$



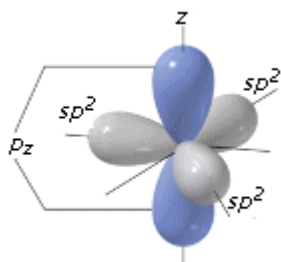
Va detto che, per semplicità, si disegnano normalmente gli ibridi con il piano nodale passante per il nucleo, mentre il nucleo si trova in una zona a densità elettronica non nulla.



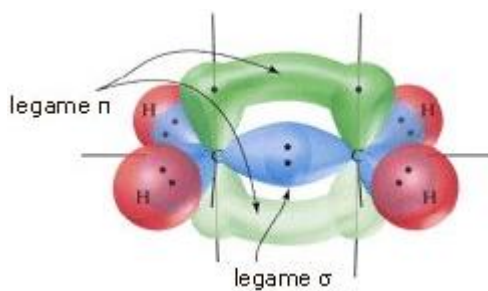
La combinazione di un orbitale di tipo s e di due orbitali di tipo p dà origine a tre orbitali ibridi detti **orbitali  $sp^2$**  che si dispongono su di un piano a  $120^\circ$  l'uno dall'altro.



L'orbitale p non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione.

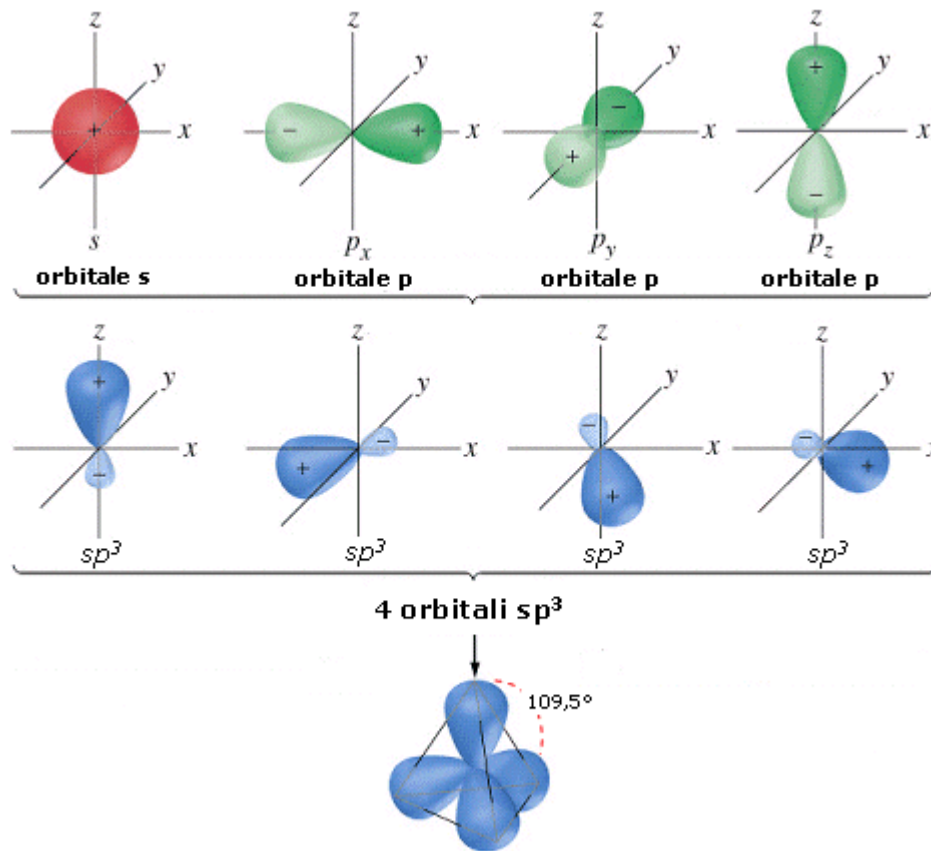


L'ibridazione  $sp^2$  è tipica di molecole con una geometria trigonale planare. Presentano un'ibridazione  $sp^2$  l'atomo di Boro nel cloruro di Boro ( $\text{BCl}_3$ ) e gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente doppio ( $>\text{C}=\text{C}<$ ), come ad esempio nella molecola dell'etene (o etilene)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

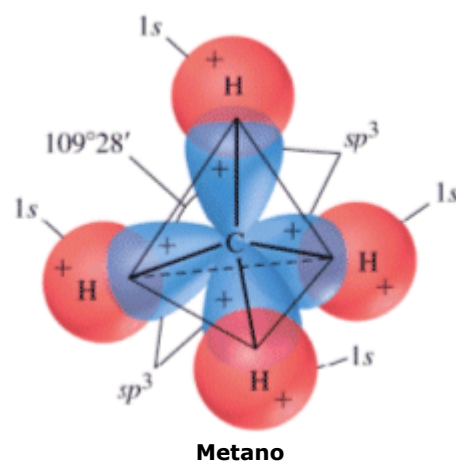


**Etene**







La combinazione di un orbitale di tipo s e di tre orbitali di tipo p dà origine a quattro orbitali ibridi detti **orbitali  $sp^3$**  che puntano verso i vertici di un tetraedro, disponendosi a  $109,5^\circ$  l'uno dall'altro.



L'ibridazione  $sp^3$  è tipica di molecole con una geometria tetraedrica. Presenta un'ibridazione  $sp^3$  l'atomo di Carbonio nel metano ( $CH_4$ ) ed in tutti i casi in cui forma quattro legami covalenti semplici.



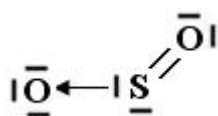
Sono possibili ibridazioni più complesse che coinvolgono anche gli orbitali d e che corrispondono alle geometrie già studiate con la teoria VSEPR.

Ibridazione	Geometria	Molecola
$sp$	lineare	
$sp^2$	Trigonale planare	
$sp^3$	Tetraedrica	
$sp^3d$	Bipiramidale trigonale	
$sp^3d^2$	Ottaedrica	
$sp^3d^3$	Bipiramidale pentagonale	

## 7.2.2 Risonanza o mesomeria

La risonanza è un concetto quantomeccanico introdotto da Pauling per descrivere lo stato di legame di una molecola, altrimenti non descrivibile attraverso una normale formula di struttura. Per descrivere la molecola si utilizzano pertanto più formule di struttura, dette **formule-limite** (o **strutture contribuenti** o **formule-canoniche** o **strutture di risonanza**), aventi la medesima connettività, ma diversa disposizione degli elettroni superficiali. Le diverse strutture-limite si differenziano solo per la posizione dei legami multipli (elettroni  $\pi$ ) e dei doppietti solitari. La molecola reale è detta **ibrido di risonanza** ed avrà una configurazione elettronica intermedia tra quelle delle formule-limite.

Consideriamo, ad esempio, la molecola dell'anidride solforosa  $SO_2$ , alla quale avevamo già assegnato una formula di struttura del tipo



dove lo zolfo si lega ad un atomo di ossigeno con legame singolo (dativo) e ad un altro con legame doppio. Ci dobbiamo dunque attendere una molecola asimmetrica, con un legame leggermente più lungo (legame semplice) ed uno più corto (legame doppio).

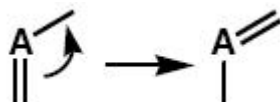
In realtà le osservazioni sperimentali indicano che la molecola dell'anidride solforosa è perfettamente simmetrica ed i due legami hanno esattamente la stessa lunghezza, la quale risulta essere intermedia tra quella di un legame semplice e quella di un legame doppio. Poiché non è tuttavia possibile rappresentare la reale struttura dell'anidride solforosa con una unica formula si utilizzano più formule di struttura. Nel caso specifico dell'anidride solforosa ne sono sufficienti due.

Le strutture-limite vanno separate da una freccia a due punte e nessuna di esse da sola è in grado di descrivere correttamente la molecola reale. Il movimento degli elettroni per passare da una struttura all'altra viene rappresentato utilizzando frecce curve. Gli unici movimenti elettronici consentiti sono i seguenti

- 1) Da doppietto solitario a legame adiacente per formare un legame multiplo (doppio o triplo) o viceversa

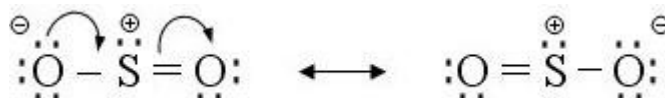


- 2) Da legame multiplo a legame adiacente per spostare elettroni  $\pi$



Come in tutte le strutture di Lewis, anche nel caso delle strutture risonanti le cariche formali vanno indicate.

Per l'anidride solforosa avremo dunque



La struttura reale dell'anidride solforosa è intermedia tra le due strutture limite o, come si suol dire, è un ibrido di risonanza.

La risonanza si produce poiché l'ibrido risulta energeticamente favorito ed è quindi più stabile di ognuna delle strutture limite che ad esso contribuiscono.

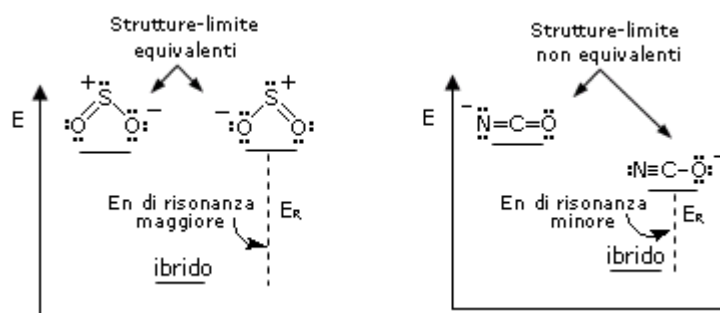
Le strutture-limite possono contribuire in misura diversa all'ibrido in relazione al loro contenuto energetico.

Le strutture-limite più stabili contribuiscono maggiormente all'ibrido. Questo significa che l'ibrido assomiglierà maggiormente, sia come struttura che come contenuto energetico alla struttura-limite più stabile. In altre parole l'ibrido è una **media ponderata** delle sue strutture-limite ed il fattore di ponderazione è la stabilità di ciascuna struttura.

Viene definita **energia di risonanza** la differenza tra l'energia della molecola reale (misurata) e quella della sua struttura di risonanza più stabile (calcolata).

Un ibrido di risonanza è tanto più stabile (elevata energia di risonanza) quanto più numerose e tra loro equivalenti dal punto di vista energetico sono le sue strutture-limite.

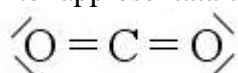
E' allora evidente che se una delle strutture-limite risulta molto più stabile di tutte le altre, l'ibrido assomiglierà a tal punto a quest'ultima da rendere la risonanza poco evidente e si potrà pertanto accettare la struttura più stabile come una buona approssimazione della reale struttura molecolare.



Nel caso dell'anidride solforosa, ad esempio, le due strutture limite sono perfettamente simmetriche ed energeticamente equivalenti, per cui il fenomeno della risonanza sarà particolarmente accentuato.

Nel caso dell'anidride carbonica troviamo invece un esempio di una struttura limite leggermente più stabile delle altre.

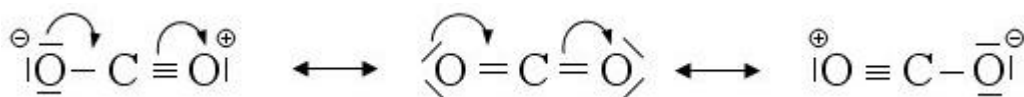
L'anidride carbonica viene normalmente rappresentata con la seguente formula di struttura



Si rileva però sperimentalmente che i due legami Carbonio-Ossigeno presentano una lunghezza intermedia tra quella di un legame doppio e quella di un legame triplo. Inoltre, sapendo che quando si forma un doppio legame C=O si liberano 175 Kcal/mol, ci si attende che la formazione di una mole di CO<sub>2</sub> a partire da C e O<sub>2</sub>, liberi circa 350 Kcal. Il calore di formazione misurato sperimentalmente per l'anidride carbonica è invece di 383 Kcal/mol.

Evidentemente l'anidride carbonica risulta essere più stabile di quanto non ci si attendesse sulla base di una struttura ipotizzata del tipo O=C=O. Tale aumento di stabilità deve essere attribuito al fatto che l'anidride carbonica è in realtà un ibrido di risonanza. La differenza energetica di 33 Kcal/mol rappresenta l'energia di risonanza.

Si attribuiscono all'anidride carbonica le seguenti strutture limite



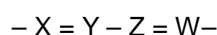
Le strutture non sono egualmente stabili. La struttura centrale, senza cariche formali, risulta essere più stabile e contribuisce in maggior misura all'ibrido. La struttura reale assomiglia di più ad essa di quanto non assomigli alle altre due strutture.

### 7.2.3 Delocalizzazione elettronica

Da un punto di vista fisico la risonanza è essenzialmente un modo per descrivere un fenomeno di **delocalizzazione** che interessa i sistemi coniugati.

Un **sistema coniugato** è costituito da un orbitale p su di un atomo adiacente ad un legame π (legame doppio o triplo). Vi sono 4 possibili configurazioni per un sistema coniugato:

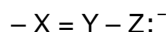
**1)** l'orbitale p è coinvolto anch'esso in un legame π (doppi legami coniugati)



**2)** L'orbitale p è vuoto (tipicamente, ma non necessariamente, l'atomo che lo porta è carico positivamente)



**3)** L'orbitale p è saturo (tipicamente, ma non necessariamente, l'atomo che lo porta è carico negativamente)

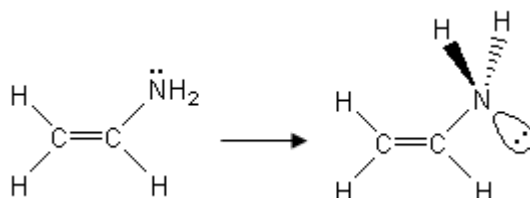


**4)** L'orbitale p è semisaturo (radicale coniugato)

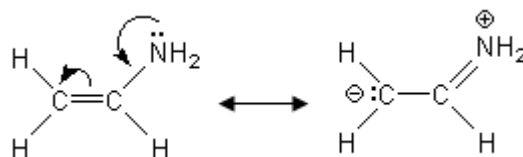


Quando si presenta una di queste configurazioni, vi sono le condizioni affinché si produca un fenomeno di delocalizzazione elettronica (rappresentabile attraverso strutture di risonanza) tra gli atomi del sistema coniugato. I due orbitali p del doppio legame e l'orbitale p dell'atomo adiacente risultano infatti sovrapposti portando ad una delocalizzazione degli elettroni su 3 atomi (4, nel caso di doppi legami coniugati). Tutti gli atomi coinvolti nella delocalizzazione risultano ibridati  $sp^2$  (o  $sp$ ) e quindi planari, con gli orbitali p disposti perpendicolarmente al piano d'ibridazione e parallelamente l'uno rispetto all'altro. La complanarità degli atomi coinvolti, con gli orbitali p disposti parallelamente, è essenziale affinché gli orbitali p possano sovrapporsi e dar luogo alla delocalizzazione e quindi alla risonanza.

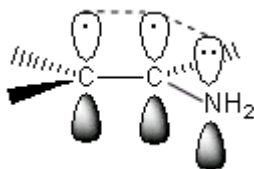
Se ad esempio analizziamo la struttura di Lewis dell'etenammina senza considerare la risonanza saremmo indotti a ritenere che l'atomo di Azoto sia ibridato  $sp^3$  (presenta 3 legami ed un doppietto solitario)



In realtà l'etenammina è una molecola perfettamente planare, come ci suggerisce la sua seconda struttura di risonanza in cui è presente un legame doppio C=N



Anche l'Azoto è dunque ibridato  $sp^2$  in modo che il suo orbitale p, contenente il doppietto solitario, sia parallelo agli orbitali p dei due atomi di carbonio e si possa sovrapporre ad essi.



La presenza di gruppi chimici ingombranti che impediscano il parallelismo tra gli orbitali p, inibisce il fenomeno della risonanza (*inibizione sterica della risonanza*).

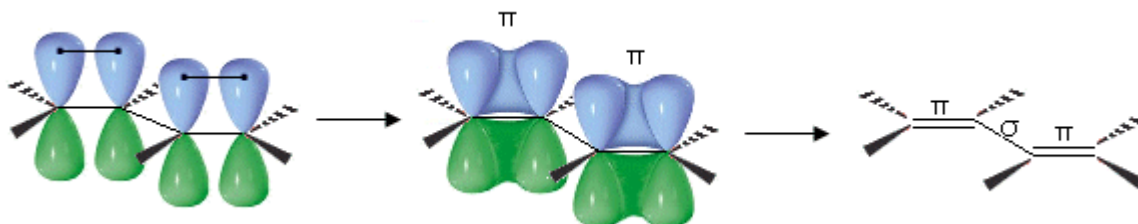
In alcuni casi tale condizione può essere graficamente rappresentata senza ricorrere alle formule limite. Ad esempio l'anidride solforosa può essere rappresentata anche così



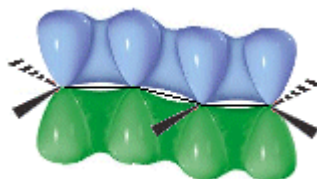
con gli elettroni  $\pi$  delocalizzati su tutta la molecola indicati dalla linea tratteggiata.

### A) Sistema coniugato $\pi$ - $\pi$

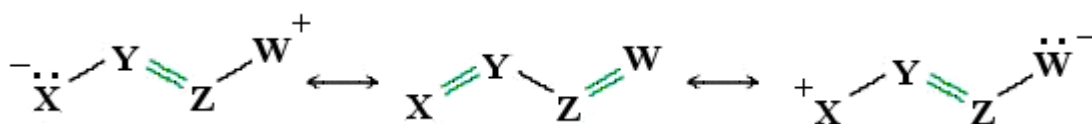
Nel rappresentazione tradizionale (non delocalizzata) di doppi legami coniugati ( $-X=Y-Z=W-$ ) 2 doppi legami  $\pi$  si trovano separati da un legame semplice  $\sigma$ . Gli orbitali p si sovrappongono 2 a 2 ed è sufficiente un'unica formula di struttura per descrivere la molecola



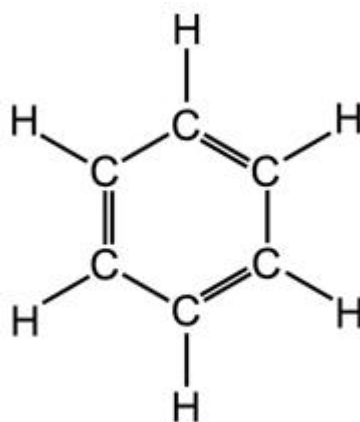
In realtà il sistema coniugato presenta i 4 orbitali p tra loro completamente sovrapposti e gli elettroni  $\pi$  risultano pertanto delocalizzati su 4 atomi.



Per rappresentare la delocalizzazione si utilizzano più formule di struttura, in cui il doppio legame si trova anche in posizione centrale. Il sistema coniugato  $\pi$ - $\pi$  viene rappresentato con le seguenti tre strutture di risonanza

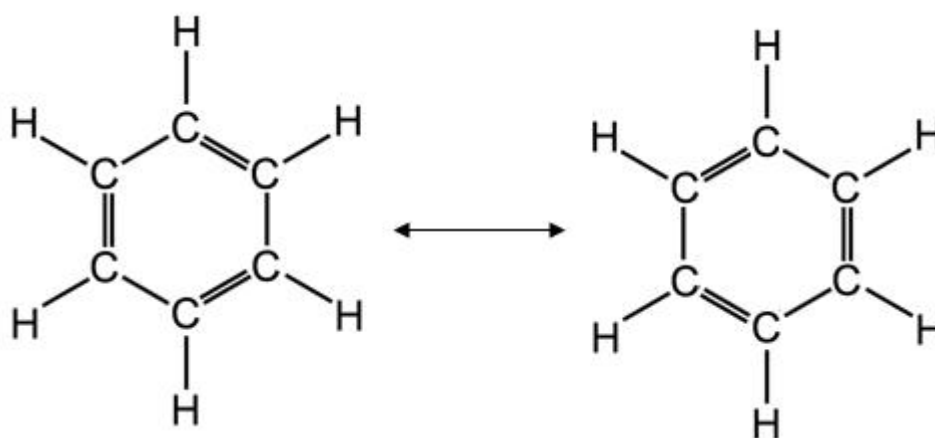


Un importante esempio di delocalizzazione elettronica in un sistema coniugato  $\pi$ - $\pi$  si ha nel benzene  $C_6H_6$ . un composto organico in cui i 6 atomi di carbonio si chiudono a formare un esagono. Ciascun atomo di carbonio è ibridato  $sp^2$  ed impegna i tre orbitali  $sp^2$  per legarsi ad un idrogeno e ad altri due atomi di carbonio. L'orbitale  $p_z$  non ibridato viene utilizzato per formare un legame  $\pi$  con un carbonio adiacente. Si dovrebbe pertanto ritenere che i 6 atomi di carbonio siano uniti all'interno dell'anello da una serie di legami semplici alternati a legami doppi.

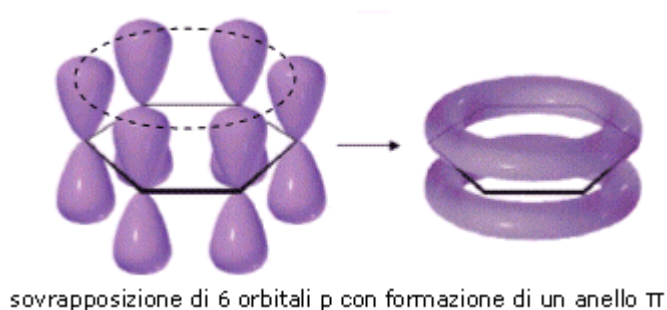
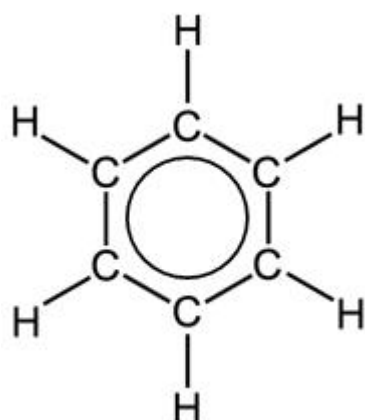


In realtà i sei legami C - C risultano essere perfettamente identici e a metà strada tra un legame semplice ed un legame doppio.

Descriviamo dunque il benzene come un ibrido di risonanza delle due seguenti strutture limite

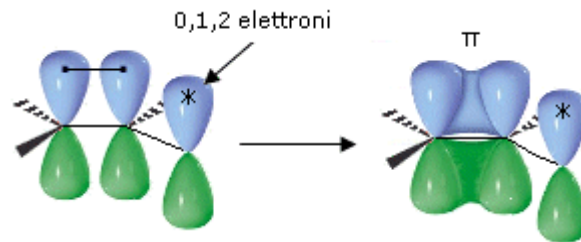


oppure, in modo del tutto equivalente, rappresentiamo le tre coppie di elettroni  $\pi$  delocalizzati su tutta la molecola con un anello interno all'esagono

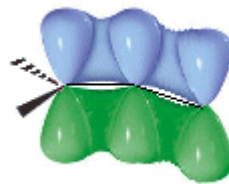


## B) Sistema coniugato $\pi$ -p

In un sistema coniugato  $\pi$ -p ( $-X=Y-Z^*$ ) l'orbitale p adiacente al doppio legame non è impegnato in alcun legame e può contenere da 0 a 2 elettroni (\* = 0, 1, 2 elettroni)



Anche in questo caso il sistema coniugato presenta in realtà i 3 orbitali p tra loro completamente sovrapposti e gli elettroni risultano pertanto delocalizzati su 3 atomi.

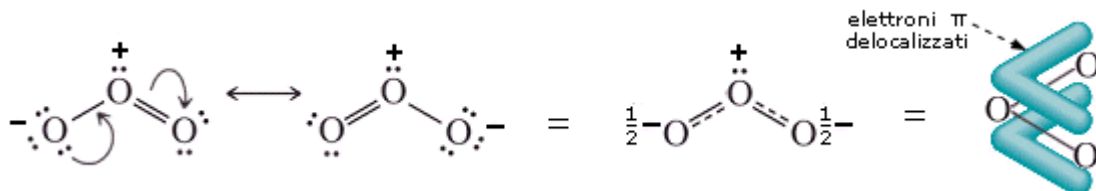


Il sistema coniugato  $\pi$ -p viene rappresentato con due strutture di risonanza



A conferma di ciò i due legami non presentano la lunghezza tipica di un legame semplice ed uno doppio, ma hanno una lunghezza intermedia.

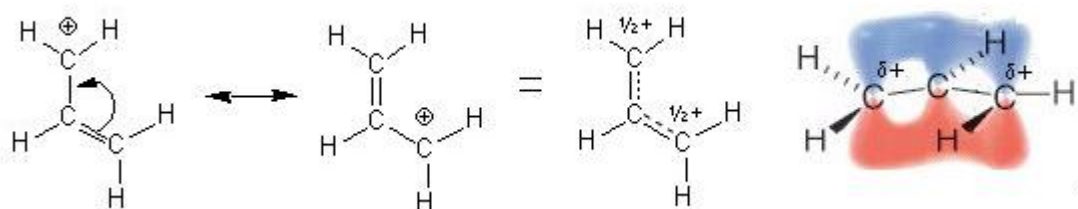
Si veda ad esempio la molecola dell'Ozono  $O_3$



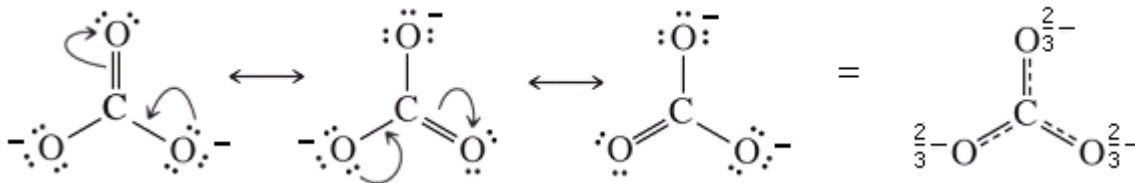
I due legami O-O hanno una lunghezza di 128 nm, intermedia tra quella di un legame semplice O-O (149 nm) e quella di un legame doppio O=O (121 nm).

Nel caso l'orbitale p coniugato al doppio legame contenga una carica positiva o negativa, anche quest'ultima risulta delocalizzata.

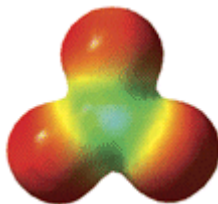
Nel carbocatione allilico, ad esempio, la carica positiva è delocalizzata essendo portata per metà in C1 e per metà in C3



Nell'anione carbonato  $CO_3^{2-}$  le due cariche negative sono distribuite su tutti e tre gli atomi di ossigeno



La mappa di potenziale elettrostatico dell'anione carbonato ci conferma la distribuzione di carica.



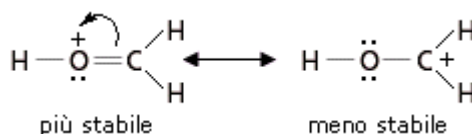
## 7.2.4 Regole di risonanza

1. La posizione relativa degli atomi (connettività) in ciascuna struttura di Lewis deve rimanere la stessa. Può variare solo la posizione degli elettroni  $\pi$  e degli elettroni non condivisi (doppietti solitari ed elettroni spaiati o singoletti).
2. Le strutture-limite devono essere valide strutture di Lewis. L'idrogeno non può condividere più di 2 elettroni. Gli elementi del secondo periodo non possono presentare più di 8 elettroni, sommando quelli condivisi (elettroni di legame) e quelli non condivisi (doppietti solitari). Gli elementi dei periodi superiori al secondo possono superare l'ottetto (ottetto espanso). Tra questi i più comuni sono il Fosforo (10 elettroni), lo Zolfo (12 elettroni) ed il Cloro (14 elettroni)..
3. Ciascuna formula limite deve presentare il medesimo numero di elettroni totali, lo stesso numero di elettroni spaiati (se presenti) e la medesima carica netta.
4. La risonanza si può verificare solo quando gli atomi coinvolti giacciono sullo stesso piano (o quasi); ogni variazione nella struttura che sia di ostacolo alla complanarità dei nuclei, impedisce o limita la risonanza (inibizione sterica della risonanza). Ciò è dovuto al fatto che la risonanza è un fenomeno di delocalizzazione elettronica.

## 7.2.5 Criteri di stabilità delle strutture risonanti

Abbiamo visto che le strutture-limite più stabili contribuiscono maggiormente all'ibrido. In altre parole l'ibrido assomiglia di più alle sue strutture-limite più stabili. Per valutare la stabilità relativa delle diverse strutture di risonanza si applicano, in ordine di importanza, i seguenti 4 criteri

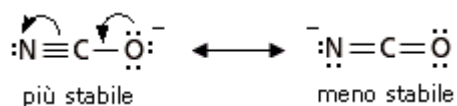
1. Sono più stabili le strutture limite che presentano il maggior numero di legami e quindi con il maggior numero di atomi che completano l'ottetto.



2. A parità di legami sono più stabili le strutture-limite con il minor numero di cariche formali.

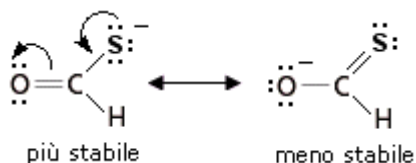


3. A parità di cariche formali è più stabile la struttura-limite che presenta le cariche formali sugli elementi che meglio le “sopportano”. In questo caso si valutano principalmente l’elettronegatività, le dimensioni e l’ibridazione degli atomi che portano le cariche formali. Se gli atomi non presentano forti differenze nelle loro dimensioni (elementi appartenenti al medesimo periodo) si valutano le differenze di elettronegatività. Le strutture più stabili sono quelle in cui la carica negativa si trova sull’atomo più elettronegativo (o la carica positiva sull’atomo meno elettronegativo). La struttura più stabile per l’anione cianato è quella di sinistra poiché la carica negativa è portata dall’ossigeno (più elettronegativo dell’azoto).

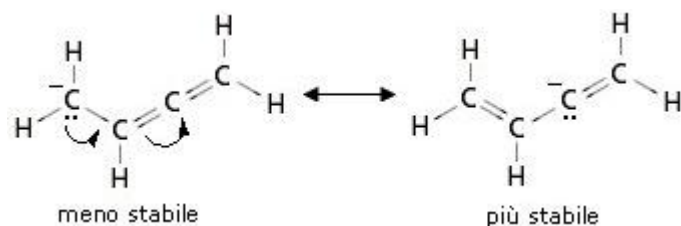


La dimensione degli atomi va generalmente valutata per atomi che appartengano al medesimo gruppo chimico, aventi quindi la medesima configurazione elettronica superficiale, ma diversa dimensione (il raggio atomico aumenta scendendo lungo un gruppo). Le cariche negative sono meglio “sopportate” da atomi più grandi, che riescono in tal modo a disperderle su di un maggior volume atomico diminuendo la densità di carica. Le cariche positive sono meglio “sopportate” da atomi più piccoli, in cui gli elettroni di valenza, trovandosi più vicini al loro nucleo, risultano più saldamente legati.

La struttura più stabile per l’anione S-metantioato è quella di sinistra poiché la carica negativa è portata dallo Zolfo che, pur essendo meno elettronegativo dell’Ossigeno, presenta dimensioni atomiche maggiori.

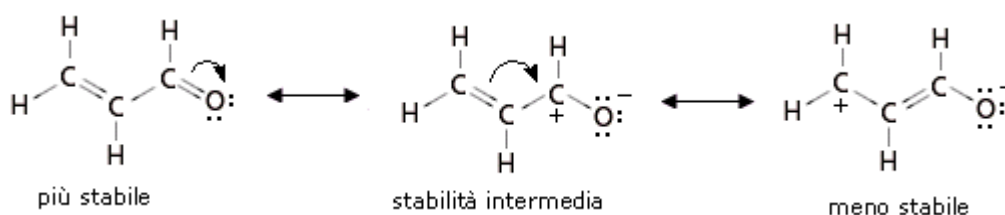


Infine le cariche negative sono meglio sopportate da atomi in cui l’ibridazione ha un maggior carattere s. Un’orbitale sp, avendo un 50 % di carattere s, tiene gli elettroni più vicini al nucleo di un orbitale sp<sup>2</sup> (33% di carattere s) o di un orbitale sp<sup>3</sup> (25% di carattere s). Nell’esempio seguente la struttura più stabile è quella di destra



4. Nel caso in cui due strutture presentino separazione di carica e le cariche siano localizzate sugli stessi tipi di atomi. la struttura più stabile è quella che presenta le cariche più vicine (minor separazione di carica). Nell’esempio seguente la struttura più stabile è quella di sinistra (senza

cariche formali), ma tra le rimanenti due strutture la meno stabile è quella di destra che presenta la maggior separazione di carica.



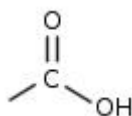
5. **Da evitare.** Alcune configurazioni, anche se possibili, risultano talmente instabili che il loro contributo all'ibrido di risonanza risulterebbe del tutto trascurabile. Per questo motivo è opportuno evitare di prenderle in considerazione. In particolare si evitino strutture con:

- cariche dello stesso segno su atomi adiacenti
- più di due cariche formali in più rispetto alla carica del composto
- più di una carica formale su di un medesimo atomo
- N e O con 6 elettroni (N ed O devono sempre completare l'ottetto, a differenza del C per il quale si accettano configurazioni con 6 elettroni)
- più di due legami in meno rispetto alla struttura più stabile

### 7.2.6 Due esempi di risonanza: il gruppo carbossilico ed il gruppo peptidico

#### Il gruppo carbossilico

Gli alcoli sono composti caratterizzati dal gruppo funzionale **ossidrile** (-OH), mentre gli acidi carbossilici sono composti caratterizzati dal gruppo funzionale **carbossile** (-COOH)



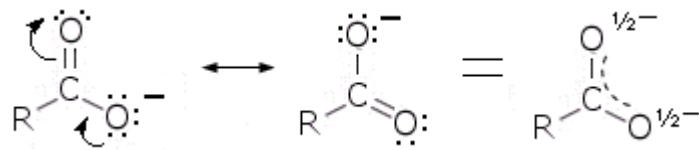
Gli acidi carbossilici sono più acidi degli alcoli. In soluzione acquosa un acido carbossilico si dissocia in un **anione carbossilato** ( $\text{RCOO}^-$ ) ed un idrogenione ( $\text{H}^+$ ).



La maggior acidità di un acido carbossilico rispetto ad un alcol è legata al fatto che l'anione carbossilato, che si forma dalla dissociazione ionica dell'acido, è più stabile dell'anione alcossido ( $\text{RO}^-$ ), che si forma dalla dissociazione ionica di un alcol.

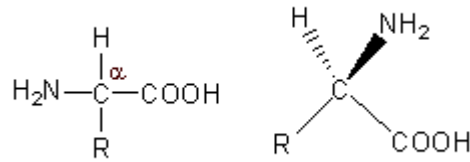
L'anione carbossilato viene stabilizzato principalmente per effetto di risonanza.

L'**effetto risonante** è dovuto alla sovrapposizione dell'orbitale p dell'Ossigeno che porta la carica negativa con il legame  $\pi$  del gruppo carbonilico (sistema coniugato  $\pi$ -p). Come conseguenza della risonanza la carica negativa è dispersa e portata equamente dai due atomi di ossigeno. Il gruppo carbossilico risulta quindi planare, con il carbonio ed i due atomi di ossigeno ibridati  $\text{sp}^2$ .



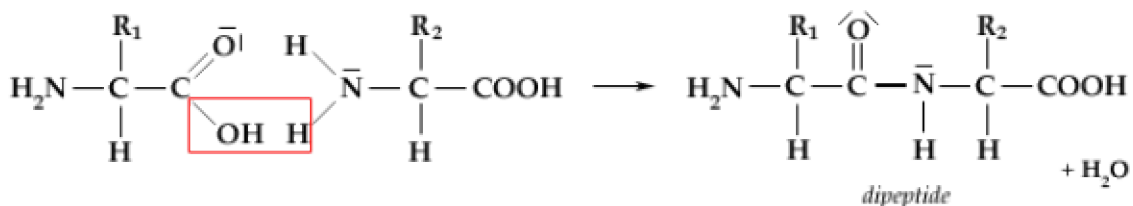
### il gruppo peptidico

Gli aminoacidi che costituiscono le proteine presentano la seguente struttura generale

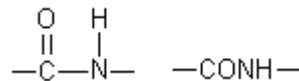


Un carbonio centrale tetraedrico (detto **carbonio alfa**) al quale è legato un gruppo amminico (-NH<sub>2</sub>) di natura basica, un gruppo carbossilico (-COOH) di natura acida, un atomo di idrogeno ed un gruppo chimico (-R), detto **residuo aminoacidico** o **gruppo R**, diverso da aminoacido ad aminoacido.

Gli aminoacidi si legano tra loro a formare le proteine tramite un legame di condensazione, facendo reagire il gruppo amminico di un aminoacido con il gruppo carbossilico di un altro, con perdita di una molecola di acqua.

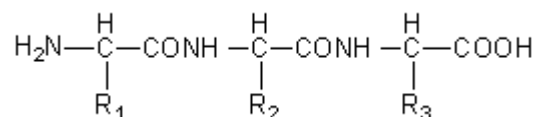


Il legame che si produce è detto **legame peptidico** ed il gruppo chimico CONH è detto **gruppo peptidico**.



**gruppo peptidico**

In questo modo tutte le proteine si presentano costituite da un lungo filamento chimico comune, formato dalla successione di gruppi CH e CONH, dal quale sporgono i residui aminoacidici (-R), la cui successione è diversa da proteina a proteina.

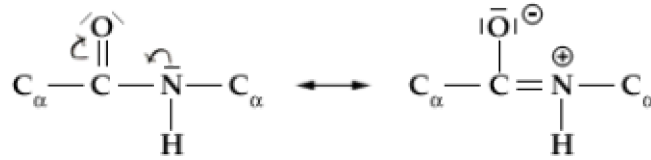


I filamenti proteici non rimangono mai lineari. Rispondendo alle sollecitazioni prodotte dalle loro polarità interne si ripiegano su se stessi formando strutture a diverso grado di complessità che risultano fondamentali nel determinare la funzione proteica.

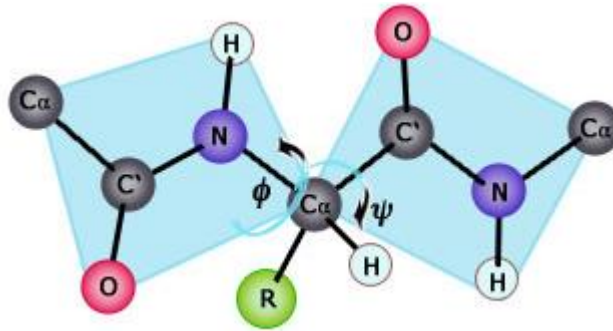
Il primo livello di ripiegamento proteico (struttura secondaria) si produce grazie alla possibilità di rotazione dei gruppi CH rispetto ai gruppi peptidici (CONH) lungo tutto il filamento.

La rotazione è invece impedita lungo il legame peptidico C-N che presenta un parziale carattere di doppio legame a causa di un fenomeno di risonanza. L'**effetto risonante** è dovuto alla sovrapposizione

dell'orbitale p dell'Azoto che porta un doppietto solitario con il legame  $\pi$  del gruppo carbonilico (sistema coniugato  $\pi$ -p).



Come conseguenza della risonanza gli atomi del gruppo peptidico (CONH) giacciono tutti su di un medesimo piano. Questi piani rigidi possono ruotare rispetto al carbonio-alfa. In questo modo, ogni piano delle unità peptidiche ha due rotazioni possibili: una intorno al legame tra il carbonio-alfa e l'atomo di azoto del gruppo peptidico  $C\alpha$ -N (angolo di rotazione  $\Phi$ , fi), l'altra intorno al legame tra l'atomo di carbonio-alfa e l'atomo di carbonio del gruppo peptidico  $C\alpha$ -C' (angolo di rotazione  $\psi$ , psi).



Tali rotazioni permettono al filamento proteico di avvolgersi su se stesso secondo schemi diversi, raggiungendo una struttura finale stabile.

### 7.3 Il legame covalente: Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO)

Come abbiamo visto la teoria del Legame di Valenza descrive il legame chimico attraverso le seguenti ipotesi:

- si considerano solo gli orbitali più esterni (orbitali di valenza)
- ogni legame si forma dalla sovrapposizione di due orbitali di valenza da parte dei due atomi i quali condividono così una coppia di elettroni (gli elettroni possono anche provenire entrambi dallo stesso atomo, nel caso del legame covalente dativo)
- a seconda del tipo di sovrapposizione si formano legami di tipo  $\sigma$  e legami di tipo  $\pi$
- le coppie di elettroni di legame sono localizzate tra i due atomi interessati dal legame e, nei casi in cui sia necessario prevedere una delocalizzazione degli elettroni su più di due atomi, si ricorre alla risonanza
- la geometria delle molecole si può prevedere con il modello VSEPR e mediante l'introduzione degli orbitali atomici ibridi

La teoria VB si trova tuttavia in difficoltà nello spiegare le proprietà magnetiche di molte molecole semplici ( $O_2$ ) e nel descrivere gli stati eccitati delle molecole e quindi nell'interpretare le proprietà spettroscopiche.

La teoria dell'orbitale molecolare è una teoria quantomeccanica del legame covalente che permette di descrivere lo stato di legame di molecole che la teoria VB non è in grado di giustificare. Ad esempio, la molecola dell'Ossigeno  $O_2$  risulta essere paramagnetica e ciò è compatibile solo con la presenza al suo interno di elettroni spaiati che, né la teoria di Lewis, né la teoria VB è in grado di giustificare.

La teoria degli orbitali molecolari considera la molecola come un insieme di nuclei e di elettroni e, valutando le loro reciproche interazioni, determina le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni nella molecola in modo analogo a quello usato per individuare le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni negli atomi isolati.

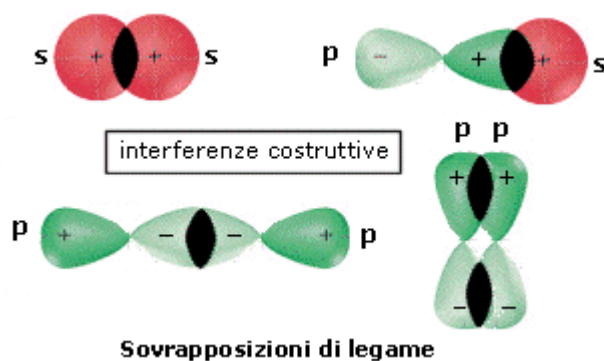
Gli elettroni di una molecola vengono descritti da funzioni d'onda dette orbitali molecolari le cui superfici limite si estendono su tutta la molecola. Le superfici limite degli orbitali molecolari sono **policentriche**, abbracciando tutti i nuclei della molecola, a differenza di quelle degli orbitali atomici (OA) che sono *monocentriche*, ovvero riferite ad un solo nucleo. In altre parole tutti gli elettroni della molecola risentono dell'attrazione di tutti i nuclei e ciascun elettrone contribuisce a tenere insieme tutta la molecola.

La teoria MO prevede che, quando due atomi si legano, tutti i loro orbitali atomici (AO) di valenza si combinino per dare altrettanti orbitali molecolari (MO). La molecola più semplice è quella di  $H_2^+$ , costituita da un elettrone sottoposto all'azione di due protoni posti ad una certa distanza l'uno dall'altro. In questo caso si può risolvere l'equazione di Schrödinger in modo rigoroso e trovare le funzioni orbitali e i valori delle energie. In tutti gli altri casi (sistemi a più elettroni) non è possibile risolvere l'equazione d'onda ed è pertanto necessario ricorrere a metodi approssimati che tengano conto in qualche modo delle interazioni interelettroniche.

Il metodo di approssimazione più semplice e normalmente utilizzato è noto come **L.C.A.O.** (Linear Combination of Atomic Orbitals), in cui le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono come combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici.

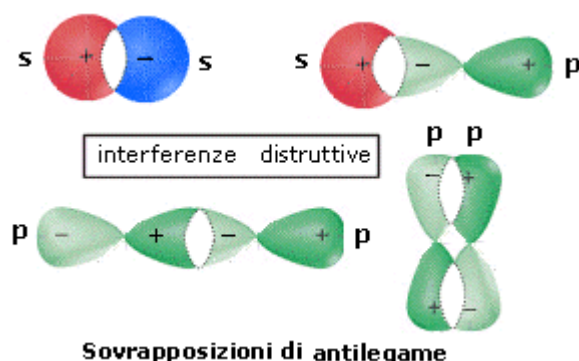
Attraverso il metodo L.C.A.O. le funzioni d'onda di due orbitali atomici si combinano per somma (interferenza costruttiva) e per sottrazione (interferenza distruttiva) generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari.

- L'orbitale molecolare che si genera dalla somma ha un'energia inferiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un aumento della densità elettronica internucleare. E' definito **orbitale molecolare di legame  $\Psi_B$** . Per dare un orbitale molecolare di legame gli orbitali atomici si sovrappongono in fase (medesimo segno della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza costruttiva.

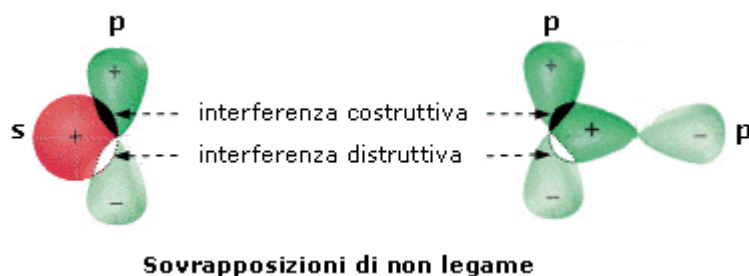


- L'orbitale molecolare che si genera dalla sottrazione ha un'energia superiore dei due orbitali atomici di partenza e manifesta un annullamento della densità elettronica internucleare (nodo). E' definito **orbitale molecolare di antilegame  $\Psi^*$**  in quanto, se contiene elettroni, è in grado di annullare gli effetti leganti di un orbitale di legame (contenente elettroni). La sua funzione d'onda è contrassegnata con un asterisco (\*). Per dare un orbitale molecolare di antilegame gli

orbitali atomici si sovrappongono con fase opposta (segno opposto della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza distruttiva.



- In alcuni casi si possono generare orbitali molecolari che presentano la medesima energia degli orbitali atomici degli atomi slegati. Non avendo alcun effetto sullo stato di legame della molecola, vengono definiti **orbitali molecolari di non legame  $\Psi_{NB}$**  (NB = Not Bonding). La presenza di elettroni in orbitali molecolari di non legame non altera l'ordine di legame. Per dare un orbitale molecolare di non-legame gli orbitali atomici si sovrappongono con simmetria diversa rispetto all'asse di legame in modo che l'aumento di densità elettronica dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno eguale viene esattamente annullata dall'interferenza distruttiva dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno opposto.



Come avviene negli orbitali atomici, anche negli orbitali molecolari la probabilità di trovare gli elettroni è data dal quadrato della funzione d'onda  $\Psi^2$ . Se, ad esempio, combiniamo due orbitali atomici con funzioni d'onda  $\psi_A$  e  $\psi_B$ , otterremo

**orbitale molecolare di legame**

$$\Psi = \psi_A + \psi_B$$

$$\Psi^2 = (\psi_A + \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B$$

**orbitale molecolare di antilegame**

$$\Psi^* = \psi_A - \psi_B$$

$$(\Psi^*)^2 = (\psi_A - \psi_B)^2 = \psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B$$

Come si può osservare, la probabilità di trovare l'elettrone in un orbitale molecolare differisce dalla semplice somma delle probabilità di trovare l'elettrone nei due orbitali atomici ( $\psi_A^2 + \psi_B^2$ ) per il termine  $2\psi_A\psi_B$ . Tale termine, detto **integrale di sovrapposizione**, è positivo per gli orbitali molecolari di legame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore rispetto agli orbitali atomici separati). È negativo per gli orbitali molecolari di antilegame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è minore rispetto agli orbitali atomici separati) ed è nullo per gli orbitali molecolari di non legame (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è uguale a quella degli orbitali atomici separati).

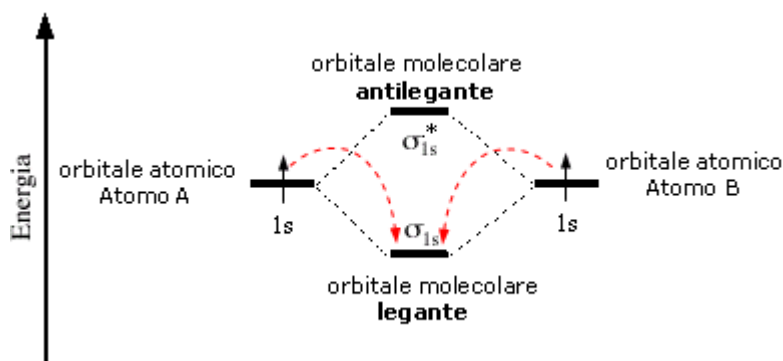
In generale se si combinano  $n$  orbitali atomici si ottengono  $n$  orbitali molecolari, metà di legame e metà di antilegame. Quando, dalla combinazione degli orbitali atomici, si genera un numero dispari ( $2n+1$ ) di orbitali molecolari, allora  $n$  sono orbitali di legame,  $n$  sono orbitali di antilegame e 1 è un orbitale di non legame.

L'energia degli orbitali molecolari è correlata al numero di **nodi** presenti. L'orbitale di legame a più bassa energia non presenta nodi. Maggiore è il numero dei nodi, maggiore è l'energia dell'orbitale molecolare.

Affinché due o più orbitali atomici si possano combinare linearmente fra loro per formare orbitali molecolari devono essere soddisfatti i seguenti criteri:

1. Si possono combinare solo orbitali che possiedono energie non troppo diverse tra loro.
2. Le superfici di involuppo degli orbitali atomici devono sovrapporsi il più possibile. Se due orbitali atomici hanno un'estensione limitata ed alla distanza di legame danno una sovrapposizione trascurabile (orbitali più interni) non possono formare orbitali molecolari. In altre parole, anche per la teoria MO vale la regola generale che ai legami contribuiscono essenzialmente gli orbitali più esterni (elettroni di valenza)
3. Si possono combinare solo gli orbitali che presentano la stessa simmetria rispetto all'asse internucleare. Tipicamente una sovrapposizione asimmetrica degli orbitali genera orbitali di non legame

Una volta costruiti tutti gli orbitali molecolari, questi vengono diagrammati insieme agli orbitali atomici genitori per visualizzare l'ordine crescente dell'energia che compete loro ed infine riempiti con tutti gli elettroni degli orbitali atomici che li hanno generati, seguendo le normali **regole di aufbau**.



Il legame di una molecola è tanto più forte quanto maggiore è il numero di elettroni negli orbitali di legame rispetto al numero di elettroni negli orbitali di antilegame.

In generale si formerà un legame, e quindi una molecola, quando il numero di elettroni negli OM di legame ( $n_e$ ) supera il numero di elettroni negli OM di antilegame ( $n_e^*$ ).

Si definisce **ordine di legame** la metà della differenza tra il numero degli elettroni negli orbitali di legame e il numero degli elettroni negli orbitali di antilegame (gli elettroni negli eventuali orbitali molecolari di non legame non contribuiscono).

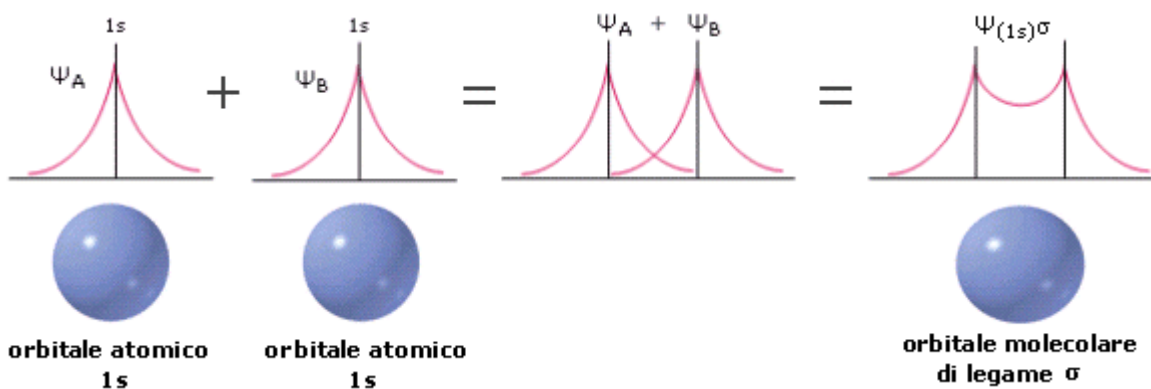
$$OL = (n_e - n_e^*)/2$$

Quanto più elevato è l'ordine di legame, tanto minore è la distanza internucleare e tanto maggiore è l'energia di legame.

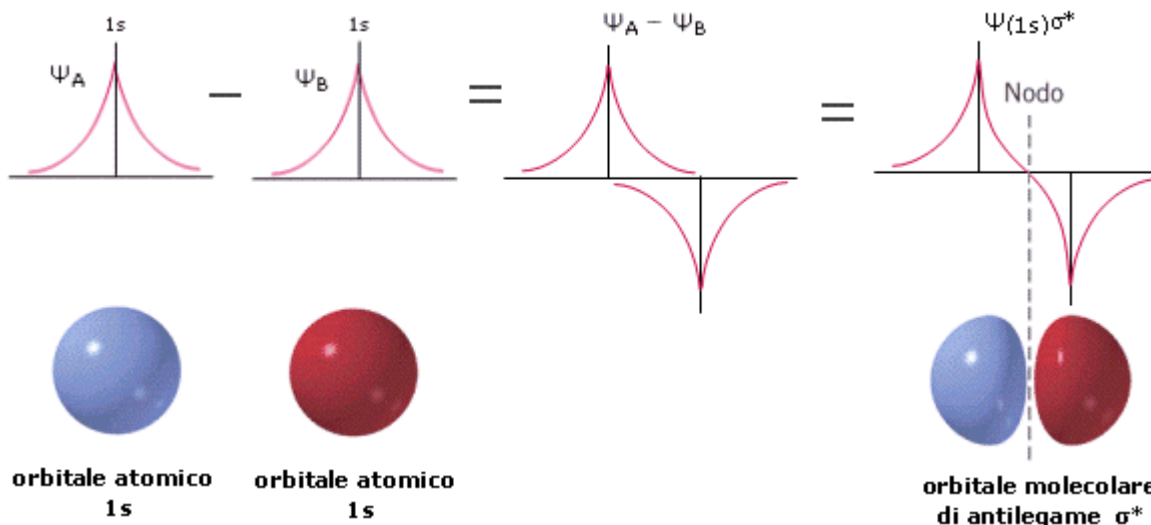
Vediamo ad esempio il metodo MO applicato alla molecola biatomica dell'Idrogeno  $H_2$ .

Se indichiamo i due atomi di Idrogeno che si legano con  $H_A$  e  $H_B$ , le due funzioni d'onda che si sommano e si sottraggono per dare i due orbitali molecolari sono  $\Psi_{A(1s)}$  e  $\Psi_{B(1s)}$ .

Prima sommiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici  $1s$ , ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di legame  $\Psi_{\sigma_{1s}}$ . In questo caso il valore di  $\Psi$  (e quindi anche di  $\Psi^2$ ) aumenta nella regione tra i due nuclei. L'aumentata densità elettronica internucleare (maggiore probabilità di trovare l'elettrone) scherma le cariche positive nucleari e genera una forza attrattiva sui due nuclei che li tiene legati (OM di legame).

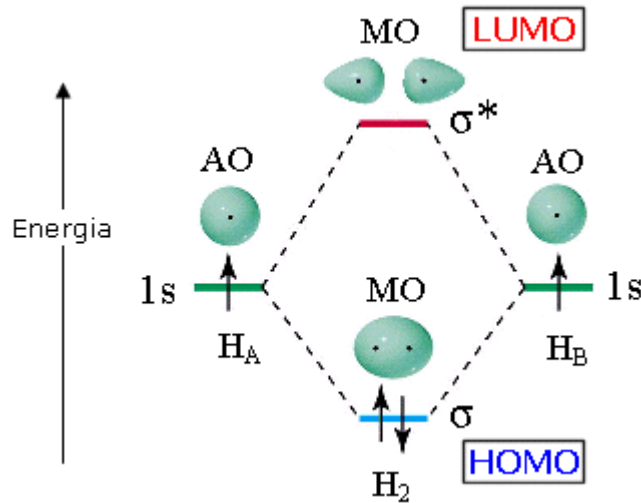


Poi sottraiamo le due funzioni d'onda degli orbitali atomici  $1s$ , ottenendo la funzione d'onda dell'orbitale molecolare di antilegame  $\Psi_{\sigma^*_{1s}}$ , la quale presenta un piano nodale passante tra i due nuclei atomici. In questo caso il valore di  $\Psi$  (e quindi anche di  $\Psi^2$ ) diminuisce fino ad annullarsi nella regione tra i due nuclei. La diminuita densità elettronica internucleare (minor probabilità di trovare l'elettrone) non è in grado di schermare le cariche positive nucleari e di generare una forza attrattiva sui due nuclei (OM di antilegame).



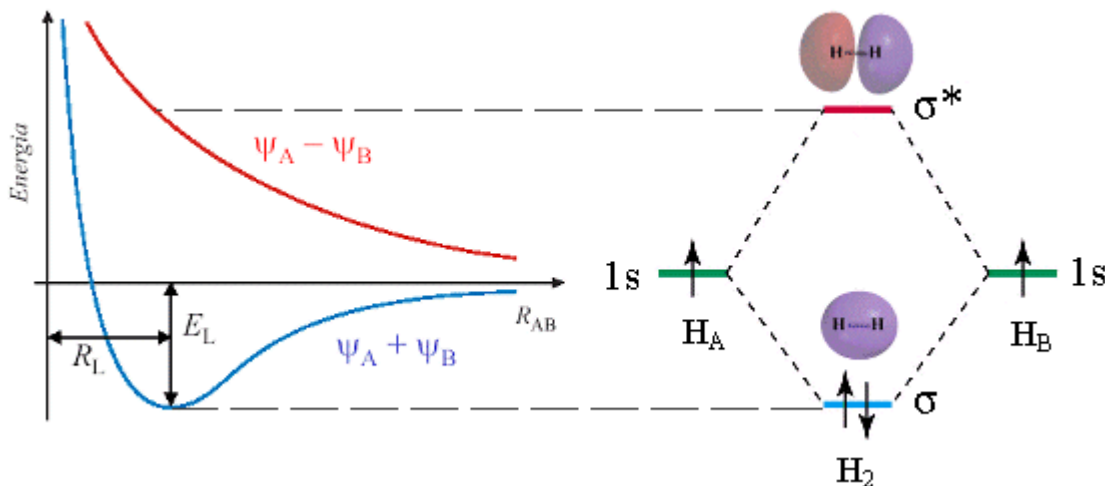
Gli orbitali atomici di partenza ed i due orbitali molecolari ottenuti vengono riportati in un diagramma in funzione del loro contenuto energetico. Come abbiamo già detto l'orbitale molecolare di legame è più stabile degli orbitali atomici di partenza, mentre quello di antilegame è meno stabile. i due elettroni inizialmente presenti negli orbitali atomici di partenza si sistemano dunque nell'orbitale molecolare a

più bassa energia (Principio di minima energia) con spin antiparallelo (principio di Pauli) che risulta essere l'orbitale di legame. Il diagramma suggerisce che l'energia della molecola è minore rispetto a quella associata ai due atomi isolati risultando pertanto un sistema più stabile.



L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO** (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital). Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO** (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital). HOMO e LUMO sono definiti **orbitali molecolari di frontiera**.

L'andamento dell'energia potenziale per i due orbitali molecolari della molecola dell'Idrogeno in funzione della distanza interatomica è la seguente



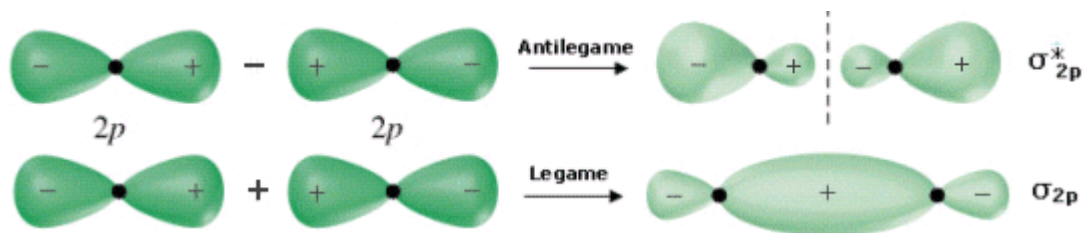
Elettroni in orbitali di legame  $n_e = 2$

Elettroni in orbitali di antilegame  $n_{e^*} = 0$

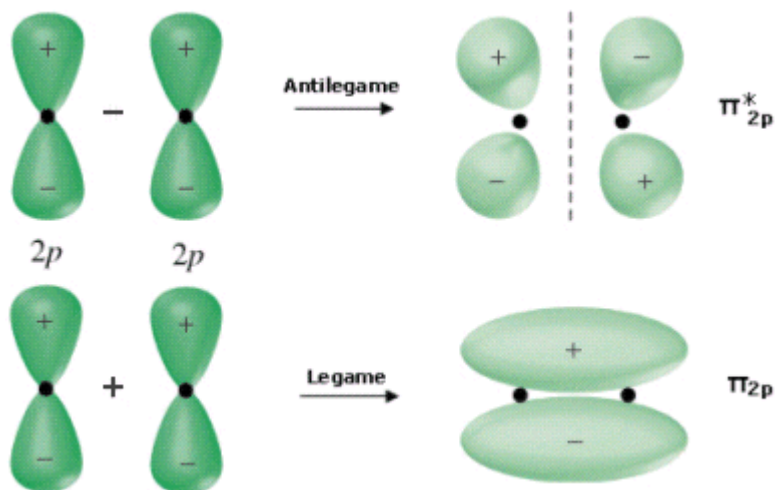
Ordine di legame =  $(n_e - n_{e^*})/2 = (2 - 0) / 2 = 1$ .

La molecola biatomica dell'idrogeno è tenuta insieme da un legame covalente semplice.

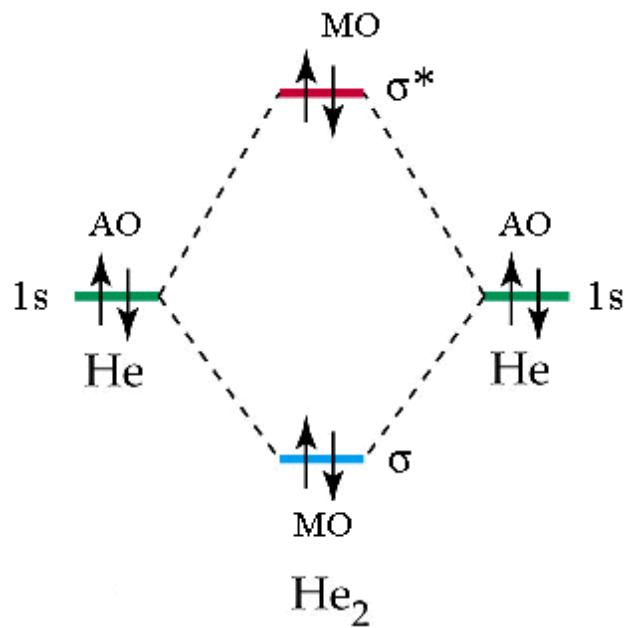
Gli orbitali p si possono combinare tra loro in due modi: frontalmente, generando orbitali molecolari  $\sigma$  e  $\sigma^*$



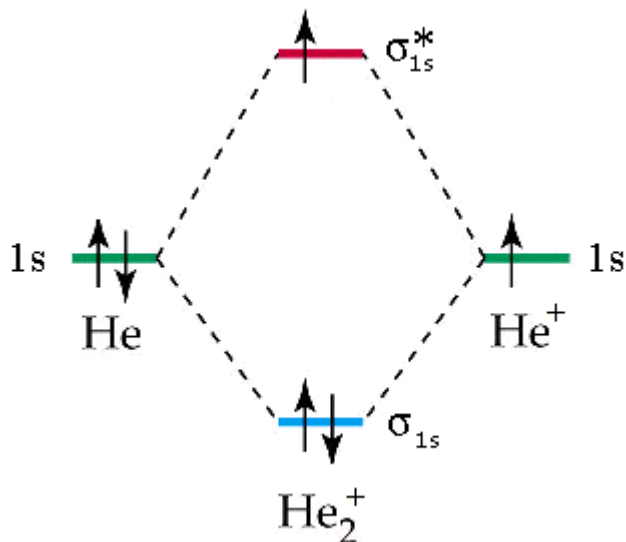
oppure lateralmente, generando orbitali  $\pi$  e  $\pi^*$ .



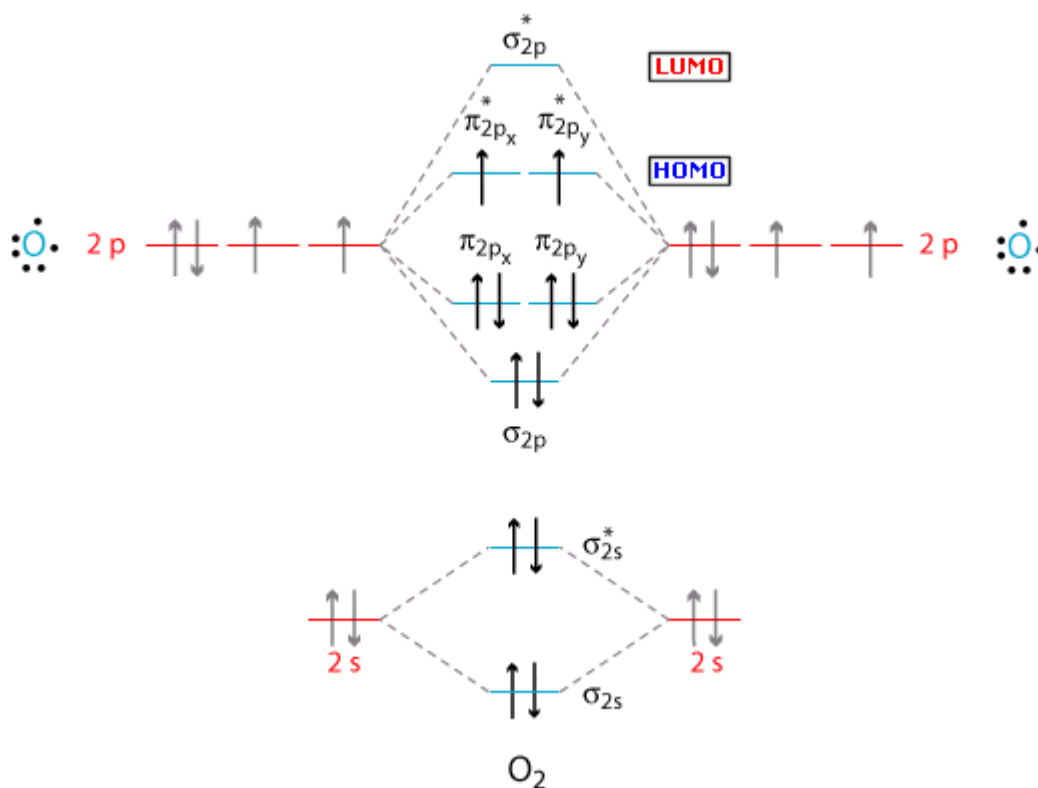
La teoria MO può spiegare perché certi composti non si formano. Se andiamo, ad esempio a diagrammare i livelli energetici della ipotetica molecola di  $\text{He}_2$ , troviamo che i due elettroni nell'orbitale antilegante annullano l'effetto dei due elettroni nell'orbitale legante. L'ordine di legame è  $(2 - 2)/2 = 0$  (nessun legame).



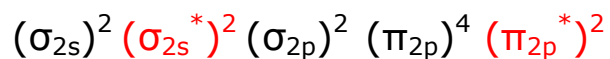
Mentre esiste lo ione  $\text{He}_2^+$  con un ordine di legame pari a  $(2 - 1)/2 = 0,5$



La teoria MO può spiegare le proprietà paramagnetiche della molecola dell'Ossigeno. Se andiamo a diagrammare i livelli energetici della molecola di  $\text{O}_2$ , troviamo che negli orbitali antileganti a più alta energia vi sono due elettroni spaiati (regola di Hund) che giustificano il fenomeno del *paramagnetismo* osservato sperimentalmente e non interpretabile con la teoria VB. Le molecole paramagnetiche manifestano un momento magnetico intrinseco, ma a causa dell'agitazione termica il momento magnetico medio è nullo, tuttavia sotto l'azione di un campo magnetico esterno si verifica un fenomeno di parziale orientazione delle molecole con la comparsa di un momento magnetico risultante concorde al campo esterno (paramagnetismo).



La configurazione della molecola dell'ossigeno è



ed il suo ordine di legame è  $OL = \frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 2) = 2 = \text{Legame doppio}$

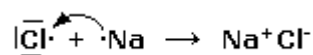
	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2px}^*$	—	—	—	—	—	$\sigma_{2px}^*$ —	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2py,z}^*$	—	—	—	—	—	$\pi_{2py,z}^*$ $\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2px}$	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\pi_{2py,z}$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\pi_{2py,z}$	—	—	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\sigma_{2px}$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}^*$	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_{2s}^*$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_{2s}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma_{2s}$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
<b>Elettroni:</b>								
legame	2	2	4	6	8	8	8	8
antilegame	0	2	2	2	2	4	6	8
differenza	2	0	2	4	6	4	2	0
<b>Legame:</b>	Singolo	Nessuno	Singolo	Doppio	Triplo	Doppio	Singolo	Nessuno
Distanza (Å)	2.67		1.59	1.24	1.10	1.21	1.42	

## 7.4 Legame ionico

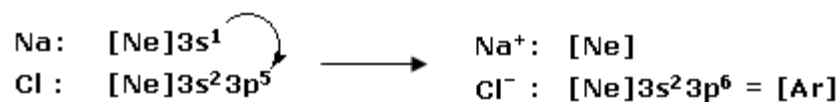
Il *legame ionico* è il legame che si realizza quando un atomo a bassa energia di ionizzazione si combina con un atomo ad elevata affinità elettronica. È il tipo più semplice di legame chimico ed è interpretabile in base alle leggi classiche dell'elettrostatica. Si assume un completo trasferimento di elettroni dall'atomo a bassa energia di ionizzazione all'atomo ad alta affinità elettronica. Il legame si produce come conseguenza dell'attrazione elettrostatica che si manifesta tra i due ioni di carica opposta che si formano.

Un esempio classico di legame ionico si ha nella formazione del Cloruro di Sodio a partire dal Sodio e dal Cloro elementari.

Nella reazione tra Sodio e Cloro, il Sodio metallico (configurazione superficiale  $3s^1$ ) cede al Cloro (configurazione superficiale  $3s^23p^5$ ) il suo elettrone con formazione del Cloruro di Sodio, un composto ionico in cui gli ioni  $\text{Na}^+$  e gli ioni  $\text{Cl}^-$  risultano uniti tramite legame ionico.



Il Sodio raggiunge in questo modo la configurazione stabile del gas nobile che lo precede (Elio), mentre il Cloro quella del gas nobile che lo segue (Argon).



Ricordiamo tuttavia che non esiste una singola molecola di Cloruro di Sodio, come abitualmente e convenzionalmente si scrive. L'attrazione tra cariche di segno opposto, come sono cationi ed anioni, non si sviluppa infatti solo in un'unica direzione, ma agisce uniformemente in tutte le direzioni con simmetria sferica producendo aggregati ionici macroscopici strutturati in cui anioni e cationi si alternano in un **reticolo** ordinato. Per questo motivo il legame ionico, a differenza del legame covalente, **non è direzionale**.

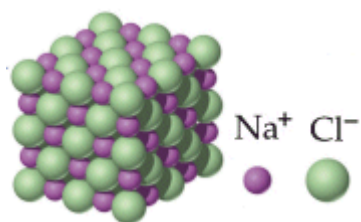
Il numero di anioni che circonda un catione all'interno del reticolo cristallino è detto **numero di coordinazione del catione**.

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

Nel Cloruro di Sodio, ad esempio, ogni ione  $\text{Na}^+$  risulta circondato da 6 ioni  $\text{Cl}^-$  e viceversa., formando uno sconfinato reticolato cubico, in cui ioni di carica opposta si alternano ordinatamente nelle tre direzioni dello spazio. Tale disposizione ordinata è detta **cristallina**, poichè genera macroscopicamente un cristallo che conserva la geometria della sottostante struttura atomica.

Nei composti ionici dunque, come abbiamo già avuto modo di dire, la formula chimica non descrive una struttura molecolare autonoma, ma indica il rapporto numerico esistente nel cristallo tra ioni positivi e negativi (**formula minima**). Allo stesso modo è più corretto, riferendosi ai composti ionici, parlare di **peso formula** piuttosto che di peso molecolare.

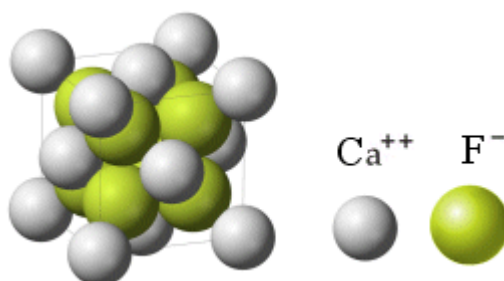
Nel caso del Cloruro di Sodio, ad esempio, la formula  $\text{NaCl}$  ci informa che il rapporto numerico tra ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  all'interno del reticolo è di 1:1.



Se la reazione fosse avvenuta tra il Calcio ed il Fluoro, il Calcio avrebbe ceduto due elettroni a 2 atomi di Fluoro, ciascuno dei quali avrebbe acquistato un elettrone.

In tal caso, affinché il reticolato ionico sia nel complesso neutro è necessario che per ciascun ione  $\text{Ca}^{2+}$  siano presenti 2 ioni  $\text{F}^-$ .

La formula  $\text{CaF}_2$  indica dunque che nel reticolo cristallino del Fluoruro di Calcio (Fluorite) il rapporto tra ioni Calcio e ioni Fluoro è 2:1.



In un solido ionico si assume che la distanza tra gli ioni di carica opposta (distanza internucleare) sia uguale alla somma dei **raggi ionici** del catione e dell'anione. Le distanze internucleari possono essere misurate molto accuratamente con i metodi cristallografici, ma il problema è ovviamente stabilire quanto contribuisca il raggio di ciascun ione alla distanza totale misurata. In altre parole il problema è di assegnare a ciascun ione la sua frazione di distanza internucleare (il suo raggio ionico).

La determinazione dei raggi ionici si effettua in genere assumendo come noto il raggio ionico di uno ione e calcolando tutti gli altri per differenza.

Le prime misure di raggi ionici si devono a Pauling (1928), che assunse per lo ione ossido  $\text{O}^{2-}$  un raggio ionico di 140 pm. L'anione  $\text{O}^{2-}$  presenta il vantaggio di trovarsi combinato con moltissimi elementi e di essere accettabilmente non polarizzabile, per cui la sua dimensione non varia molto cambiando l'intorno.

Raggio Ionico (pm) – Pauling								
$\text{Li}^+$ 60	$\text{Be}^{2+}$ 31			$\text{B}^{3+}$	C	$\text{N}^{3-}$ 171	$\text{O}^{2-}$ 140	$\text{F}^-$ 136
$\text{Na}^+$ 95	$\text{Mg}^{2+}$ 65			$\text{Al}^{3+}$ 50	Si	$\text{P}^{3-}$ 212	$\text{S}^{2-}$ 184	$\text{Cl}^-$ 181
$\text{K}^+$ 133	$\text{Ca}^{2+}$ 99	$\text{Sc}^{3+}$ 81	$\text{Zn}^{2+}$ 74	$\text{Ga}^{3+}$ 62	Ge	$\text{As}^{3-}$ 222	$\text{Se}^{2-}$ 198	$\text{Br}^-$ 195
$\text{Rb}^+$ 148	$\text{Sr}^{2+}$ 113	$\text{Y}^{3+}$ 93	$\text{Cd}^{2+}$ 97	$\text{In}^{3+}$ 81	Sn	$\text{Sb}^{3-}$ 245	$\text{Te}^{2-}$ 221	$\text{I}^-$ 216
$\text{Cs}^+$ 169	$\text{Ba}^{2+}$ 135	$\text{La}^{3+}$ 115	$\text{Hg}^{2+}$ 110	$\text{Tl}^{3+}$ 95	Pb	Bi	Po	At

Successivamente Shannon e Prewitt (1969,1970) proposero valori oggi ritenuti più attendibili in cui i cationi sono significativamente più grandi e gli anioni più piccoli rispetto ai valori assegnati in precedenza.

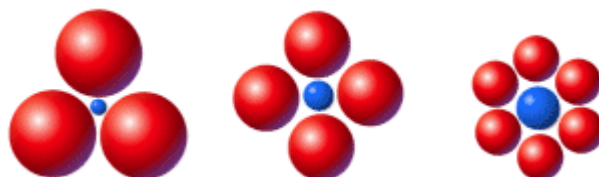
I raggi ionici sono utili per prevedere la struttura geometrica del reticolato ionico, ma vanno usati con attenzione poiché, mescolando valori provenienti da fonti diverse, si può incorrere in grossolani errori.

Inoltre i raggi ionici non sono costanti per un certo ione, ma aumentano in genere all'aumentare del numero di ioni di carica opposta che lo circondano (numero di coordinazione). Il confronto dei raggi ionici richiede dunque l'uso di valori basati su un unico numero di coordinazione (in genere tipicamente 6).

Di seguito riportiamo i raggi ionici proposti da Shannon per il numero di coordinazione 6 (tra parentesi sono riportati eventuali numeri di coordinazione diversi)

Raggio Ionico (pm) – Shannon																		
1	H <sup>+</sup> 1,2																He	
2	Li <sup>+</sup> 76	Be <sup>2+</sup> 45										B <sup>3+</sup> 27	C <sup>4+</sup> 16	N <sup>3-</sup> 146 <sub>(4)</sub>	O <sup>2-</sup> 140	F <sup>-</sup> 133	Ne	
3	Na <sup>+</sup> 102	Mg <sup>2+</sup> 72										Al <sup>3+</sup> 53.5	Si <sup>4+</sup> 40	P <sup>5+</sup> 38	S <sup>2-</sup> 184	Cl <sup>-</sup> 181	Ar	
4	K <sup>+</sup> 138	Ca <sup>2+</sup> 100	Sc <sup>3+</sup> 74.5	Ti <sup>4+</sup> 60.5	V <sup>5+</sup> 54	Cr <sup>6+</sup> 44	Mn <sup>7+</sup> 46	Fe <sup>3+</sup> 64.5	Co <sup>3+</sup> 61	Ni <sup>3+</sup> 60	Cu <sup>2+</sup> 73	Zn <sup>2+</sup> 74	Ga <sup>3+</sup> 62	Ge <sup>4+</sup> 53	As <sup>5+</sup> 46	Se <sup>2-</sup> 198	Br <sup>-</sup> 196	Kr
5	Rb <sup>+</sup> 152	Sr <sup>2+</sup> 118	Y <sup>3+</sup> 90	Zr <sup>4+</sup> 72	Nb <sup>5+</sup> 64	Mo <sup>6+</sup> 59	Tc <sup>7+</sup> 56	Ru <sup>3+</sup> 68	Rh <sup>3+</sup> 66.5	Pd <sup>2+</sup> 86	Ag <sup>+</sup> 115	Cd <sup>2+</sup> 95	In <sup>3+</sup> 80	Sn <sup>4+</sup> 69	Sb <sup>3+</sup> 76	Te <sup>2-</sup> 221	I <sup>-</sup> 220	Xe
6	Cs <sup>+</sup> 167	Ba <sup>2+</sup> 135	La <sup>3+</sup> 103	Hf <sup>4+</sup> 71	Ta <sup>5+</sup> 64	W <sup>6+</sup> 60	Re <sup>7+</sup> 53	Os <sup>4+</sup> 63	Ir <sup>4+</sup> 62.5	Pt <sup>4+</sup> 62.5	Au <sup>3+</sup> 85	Hg <sup>2+</sup> 102	Tl <sup>3+</sup> 88.5	Pb <sup>4+</sup> 77.5	Bi <sup>3+</sup> 103	Po <sup>4+</sup> 94	At	Rn
7	Fr <sup>+</sup> 180	Ra <sup>2+</sup> 148 <sub>(8)</sub>	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

Il numero di ioni di carica opposta che circondano un dato ione dipende da fattori geometrici secondo il **principio del massimo impaccamento**. In altre parole la geometria di un composto ionico è quella che rende minima l'energia del sistema, per cui ogni ione deve essere circondato dal massimo numero di ioni di segno opposto e la distanza tra ione positivo e ione negativo deve essere la minima possibile. L'impaccamento si produce come se gli ioni fossero sfere rigide che si sistemano in modo da rendere minimi gli spazi vuoti tra una sfera e l'altra (in effetti gli ioni non si comportano come sfere rigide, ma si deformano (polarizzazione) in funzione delle forze elettrostatiche di attrazione e repulsione).

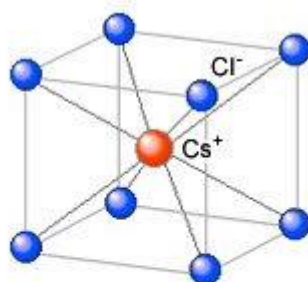


Tipi di coordinazione planare tra ioni con rapporti di raggi ionici diversi.

Il numero massimo di anioni che è possibile porre a contatto con un catione (numero di coordinazione del catione) e quindi il tipo di impaccamento e di reticolato geometrico dipende sostanzialmente dalle dimensioni relative degli ioni positivi e negativi. Più esattamente, dipende dal rapporto fra il raggio dello ione più piccolo (in genere il catione) ed il raggio dello ione più grande (in genere l'anione) o **rapporto radiale** ( $R_r = r^+/r^-$ ).

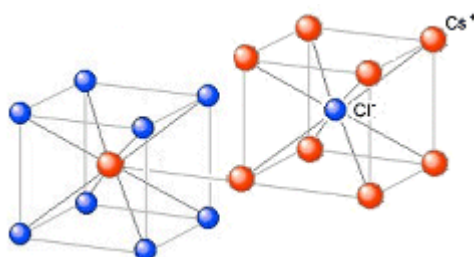
Numero di Coordinazione (NC)	Rapporto radiale ( $R_r = r^+ / r^-$ )	Geometria di coordinazione
2	$R_r < 0,155$	Lineare
3	$0,155 \leq R_r < 0,224$	Trigonale
4	$0,225 \leq R_r < 0,414$	Tetraedrica
6	$0,414 \leq R_r < 0,732$	Ottaedrica
8	$0,733 \leq R_r < 1$	Cubica
12	$R_r = 1$	Cubo-ottaedrica

Ad esempio, nel Cloruro di Cesio il rapporto radiale tra il raggio ionico di  $\text{Cs}^+$  e quello di  $\text{Cl}^-$  vale  $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 167/181 = 0,923$ . Il cesio presenterà dunque un numero di coordinazione  $\text{NC} = 8$  ed una geometria cubica

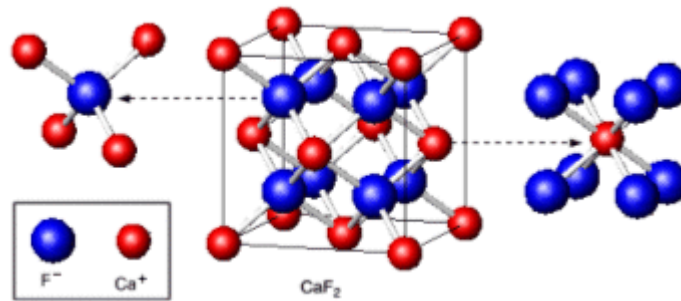


**Cubica**  
**NC = 8**  
 **$0,733 \leq R_r < 1$**

Ogni ione  $\text{Cs}^+$  è circondato da 8 ioni  $\text{Cl}^-$  e, poiché il rapporto ionico è 1:1, anche ogni ione  $\text{Cl}^-$  sarà circondato da 8 ioni  $\text{Cs}^+$

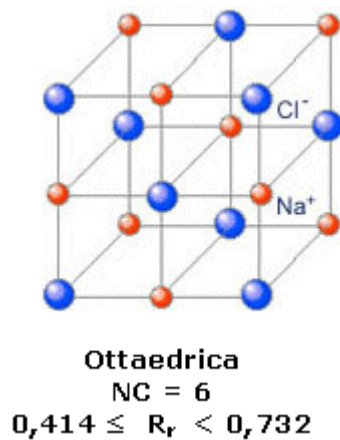


Nel Fluoruro di Calcio ( $\text{CaF}_2$  Fluorite) il rapporto radiale tra il raggio ionico di  $\text{Ca}^{2+}$  e quello di  $\text{F}^-$  vale  $r_{\text{Ca}^{2+}}/r_{\text{F}^-} = 100/133 = 0,75$ . Il  $\text{Ca}^{2+}$  presenterà dunque un numero di coordinazione  $\text{NC} = 8$  ed una geometria cubica a facce centrate.

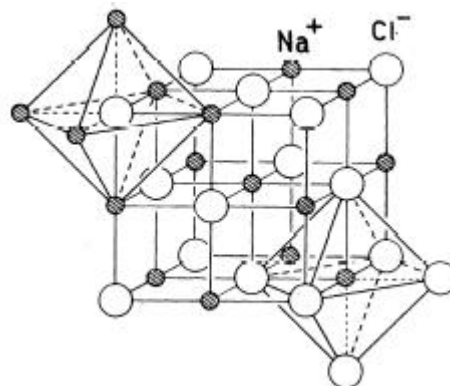


Ogni ione  $\text{Ca}^{2+}$  è circondato da 8 ioni  $\text{F}^-$  disposti al vertice di un ottaedro. Ma, poiché il rapporto ionico è 1:2, ogni ione  $\text{F}^-$  sarà circondato da 4 ioni  $\text{Ca}^{2+}$  disposti ai vertici di un tetraedro

Nel Cloruro di Sodio ( $\text{NaCl}$ ) il rapporto radiale tra il raggio ionico di  $\text{Na}^+$  e quello di  $\text{Cl}^-$  vale  $r_{\text{Ca}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 102/181 = 0,56$ . Il  $\text{Na}^+$  presenterà dunque un numero di coordinazione  $\text{NC} = 6$  ed una geometria ottaedrica.

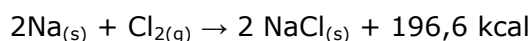


Ogni ione  $\text{Na}^+$  è circondato da 6 ioni  $\text{Cl}^-$  disposti al vertice di un ottaedro e, poiché il rapporto ionico è 1:1, anche ogni ione  $\text{Cl}^-$  sarà circondato da 6 ioni  $\text{Na}^+$  disposti al vertice di un ottaedro



Per sapere perché le sostanze ioniche formino cristalli e non si limitino a costituire coppie ioniche isolate, occorre fare alcune considerazioni energetiche sui legami ionici.

Consideriamo allora il legame ionico dal punto di vista energetico, analizzando ancora una volta la reazione di sintesi del Cloruro di Sodio.



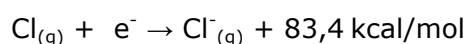
L'energia che si libera durante la formazione del legame è pari a 96,3 kcal per mole di NaCl (Entalpia di formazione  $\Delta H_f = -96,3 \text{ kcal/mol}$ ). Evidentemente trasformandosi in ioni entrambi gli atomi hanno raggiunto una configurazione più stabile ed hanno diminuito il loro contenuto energetico.

Tuttavia se confrontiamo semplicemente le variazioni di energia associate alla formazione degli ioni, il processo non sembra energeticamente favorito.

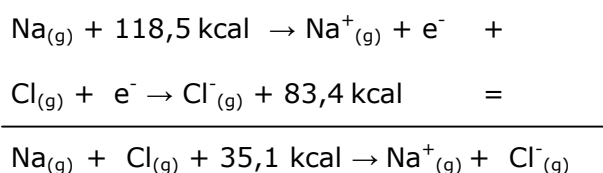
Il Sodio presenta una energia di ionizzazione molto bassa



mentre il Cloro ha una Affinità elettronica molto elevata



In effetti, sommando l'Energia di ionizzazione del Sodio e l'energia di Affinità elettronica del Cloro, il processo di formazione del legame ionico non sembrerebbe favorito, richiedendo 35,1 kcal



Il fatto è che la reazione precedente non descrive la formazione del cloruro di sodio, ma quella dei suoi ioni allo stato gassoso, idealmente posti a distanza infinita l'uno dall'altro. Il processo di avvicinamento degli ioni, sotto l'azione delle reciproche forze di attrazione, fino a formare il composto ionico fa notevolmente diminuire l'energia del sistema.

Si definisce **energia reticolare** l'energia liberata nella formazione del **reticolo cristallino** dagli ioni componenti allo stato gassoso portati da distanza infinita a distanza di legame.

L'energia reticolare dipende da diversi fattori, ma in particolare dalla densità di carica ( $q/r =$  rapporto carica/raggio). Più elevata è la densità di carica maggiore è l'energia reticolare.

		<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Rb<sup>+</sup></b>	<b>Cs<sup>+</sup></b>	<b>Be<sup>2+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>Ba<sup>2+</sup></b>
	q/r	<b>1,32</b>	<b>0,98</b>	<b>0,72</b>	<b>0,60</b>	<b>0,56</b>	<b>4,44</b>	<b>2,78</b>	<b>2,00</b>	<b>1,69</b>	<b>1,48</b>
<b>F<sup>-</sup></b>	<b>0,75</b>	1036 (1030)	923 (910)	821 (808)	785 (774)	740 (744)	3505 (3150)	2957 (2913)	2630 (2609)	2492 (2476)	2352 (2341)
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>0,55</b>	853 (834)	786 (769)	715 (701)	689 (680)	659 (657)	3020 (3004)	2526 (2326)	2258 (2223)	2156 (2127)	2056 (2033)
<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>0,51</b>	807 (788)	747 (732)	682 (671)	660 (651)	631 (632)	2914 (2950)	2440 (2097)	2176 (2132)	2075 (2008)	1985 (1950)
<b>I<sup>-</sup></b>	<b>0,45</b>	757 (730)	704 (682)	649 (699)	630 (617)	604 (600)	2800 (2653)	2327 (1944)	2074 (1905)	1963 (1937)	1877 (1831)

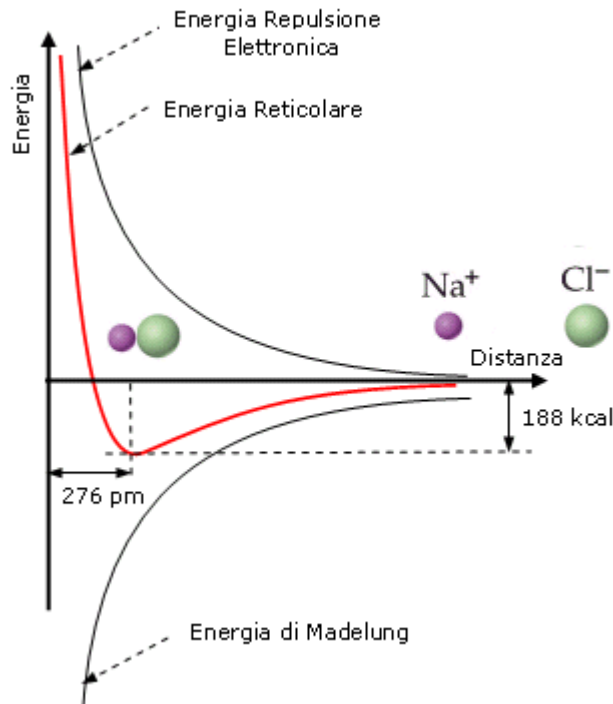
Densità di carica (q/r) ed energia reticolare ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) misurata e calcolata (tra parentesi) per gli alogenuri dei metalli alcalini ed alcalino-terrosi

Tuttavia va tenuto presente che se il catione è troppo piccolo (densità di carica eccessivamente elevata) esso non riesce ad inserirsi efficacemente nel reticolo cristallino poiché gli anioni verrebbero a contatto, e tenderà pertanto a stabilizzarsi tramite legami covalenti. Così ad esempio gli elementi del II gruppo

formano tutti composti ionici ad eccezione del  $\text{Be}^{2+}$  (troppo piccolo). Così non sono noti composti ionici del  $\text{B}^{3+}$  e del  $\text{C}^{4+}$ .

L'energia reticolare risulta essenzialmente data dalla combinazione di due termini opposti la repulsione tra i gusci elettronici (**energia di repulsione elettronica**) e l'attrazione tra ioni di carica opposta (**energia di Madelung**).

Quando idealmente gli ioni di carica opposta si avvicinano, l'energia reticolare diminuisce fino ad arrivare ad un valore minimo per una distanza tra gli ioni pari alla somma dei loro raggi ionici.



Nel caso del Cloruro di Sodio, ad esempio, l'energia reticolare è pari a 188 kcal/mol in corrispondenza ad una distanza interionica di 276 pm (picometri) = 181 pm (raggio ionico  $\text{Cl}^-$ ) + 95 pm (raggio ionico  $\text{Na}^+$ ).

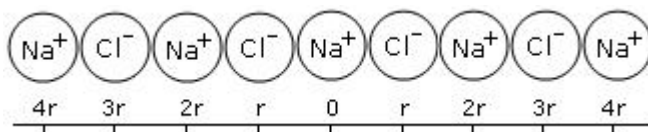
Per valutare l'entità dell'energia reticolare di un cristallo di Cloruro di Sodio, iniziamo a calcolare l'energia potenziale coulombiana di una coppia ionica gassosa di NaCl. Studiando la molecola di cloruro di sodio biatomica gassosa, si è trovato che la sua distanza internucleare è 2,38 Å, per cui l'energia potenziale coulombiana è

$$E = -k \frac{e^2}{r} = -8,98755 \cdot 10^9 \cdot \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{2,38 \cdot 10^{-10}} = -9,69 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

per ottenere l'energia di una mole di coppie ioniche è necessario moltiplicare il risultato precedente per il numero di Avogadro

$$-9,69 \cdot 10^{-19} \times 6,022 \cdot 10^{23} = -583,6 \text{ kJ mol}^{-1} = -139,6 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Ora, per trovare l'energia di formazione sviluppata quando un cristallo di cloruro di sodio si forma dagli ioni gassosi, si deve calcolare l'energia potenziale coulombiana di uno ione quando esso è sotto l'azione di tutti gli altri ioni del cristallo. A tal fine consideriamo il modello semplificato monodimensionale seguente e calcoliamo l'energia coulombiana degli ioni rispetto allo ione sodio centrale



I primi due ioni di cloro vicini, disposti ad una distanza  $r$ , contribuiranno all'energia potenziale con un valore pari a  $-2ke^2/r$ , mentre i successivi due ioni sodio contribuiranno con  $+2ke^2/2r$  (il segno positivo deriva dalla repulsione tra le cariche eguali sugli ioni di sodio).

Continuando il ragionamento si ha:

$$E = -k \frac{2e^2}{r} + k \frac{2e^2}{2r} - k \frac{2e^2}{3r} + k \frac{2e^2}{4r} \dots = -k \frac{2e^2}{r} \left[ \left(1 - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{4}\right) + \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{6}\right) + \dots \right] = -k \frac{Me^2}{r}$$

Come si può osservare, l'espressione dell'energia totale è data da uno sviluppo in serie in cui il valore di ogni addendo dipende dalla carica degli ioni che interagiscono e dalla posizione che questi occupano nel reticolo, mentre è indipendente dalla natura chimica degli ioni che effettivamente occupano le posizioni.

Lo sviluppo in serie è costituito da una sequenza di addendi alternativamente negativi e positivi ma di entità sempre più piccola, che converge verso un valore numerico **M** maggiore di 1, detto **Costante di Madelung**, indipendente dal valore di  $r$ .

La **costante di Madelung** dipende dunque solo dal **tipo di reticolo** e dalla mutua posizione geometrica dei singoli ioni.

Esempio	Numero di coordinazione dei cationi	Numero di coordinazione degli anioni	Costante di Madelung
<b>NaCl</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>1,7475</b>
<b>CsCl</b>	<b>8</b>	<b>8</b>	<b>1,7627</b>
<b>ZnS (wurtzite)</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>1,6413</b>
<b>ZnS (blenda)</b>	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>1,6381</b>
<b>CaF<sub>2</sub> (fluorite)</b>	<b>8</b>	<b>4</b>	<b>2,5194</b>
<b>TiO<sub>2</sub> (rutilo)</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>2,4080</b>

Poiché la costante di Madelung è sempre maggiore di uno, l'energia di attrazione elettrostatica globale è di conseguenza sempre maggiore (in valore assoluto) nel reticolo rispetto al caso di una singola coppia ionica.

Questa energia, che si ottiene moltiplicando l'energia di interazione della coppia per la costante di Madelung relativa, con le debite correzioni, si chiama **Energia di Madelung**, principale responsabile della stabilità dei cristalli delle sostanze ioniche. Se essa non ci fosse, esisterebbero solo coppie ioniche isolate.

Per il reticolo cristallino del cloruro di sodio è  $M = 1,75$ , per cui, a parità di tutte le altre condizioni, il solido ionico ha un'energia che è il 75% più bassa di quella della molecola biatomica gassosa. Questo ulteriore abbassamento di energia si verifica perché uno ione sodio nel solido è legato mediante forze coulombiane a tutti gli ioni nel cristallo.

Essendo la distanza tra gli ioni nel cristallo del cloruro di sodio pari a  $2,76 \text{ \AA}$  (maggiore che nella molecola biatomica) si ha

$$E_{Mad} = -M \cdot k \frac{e^2}{r} = -1,7475 \cdot 8,98755 \cdot 10^9 \cdot \frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2}{2,76 \cdot 10^{-10}} = -1,46 \cdot 10^{-18} J$$

per ottenere l'energia di Madelung di una mole è necessario moltiplicare il risultato precedente per il numero di Avogadro

$$-1,46 \cdot 10^{-18} \times 6,022 \cdot 10^{23} = -879,5 \text{ kJ mol}^{-1} = -210,4 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Per calcolare l'energia reticolare è ora necessario stimare anche l'energia repulsiva che si genera tra le nuvole elettroniche degli ioni quando questi si trovano a piccole distanze.

$$E_{ret} = E_{Mad} + E_{rep}$$

Tale repulsione è della stessa natura delle repulsioni di van der Waals fra gli atomi neutri di cui ci occuperemo nel prossimo capitolo ed ha una dipendenza dalla distanza interatomica  $r$  del tipo

$$E_{rep} = \frac{B}{r^n}$$

con

$n > 6$  (con valori caratteristici 9, 12 o 14 in relazione al tipo di ioni. Spesso  $n$  può essere calcolato studiando la compressibilità del cristallo)

$B$  = coefficiente caratteristico del solido ionico

L'espressione dell'energia reticolare diventa dunque

$$E_{ret} = E_{Mad} + E_{rep} = -k \frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

Tuttavia  $B$  può essere eliminato dall'espressione dell'energia reticolare considerando che al valore di  $r$  in cui il cristallo è più stabile ( $r$  di legame) l'energia reticolare assume il suo valore minimo (pendenza nulla e derivata della funzione uguale a zero  $dE/dr=0$ ).

$$\frac{dE_{ret}}{dr} = -k \frac{M \cdot e^2}{r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} = 0$$

da cui

$$B = -k \frac{M \cdot e^2}{r^2} \cdot \frac{r^{n+1}}{n} = k \frac{M \cdot e^2}{n} \cdot r^{n-1}$$

che, sostituita nella relazione dell'Energia reticolare, fornisce

$$E_{ret} = -k \frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{B}{r^n} = -k \frac{M \cdot e^2}{r} + \frac{\left( k \frac{M \cdot e^2}{n} \cdot r^{n-1} \right)}{r^n} = -k \frac{M \cdot e^2}{r} + k \frac{M \cdot e^2}{r} \cdot \frac{1}{n}$$

Dunque, poiché  $n \approx 10$ , l'energia di repulsione risulta circa 1/10 dell'energia di Madelung e quindi, per il cloruro di sodio

$$E_{ret} = E_{Mad} + E_{rep} = -210,4 + 21,04 = 189 \text{ kcal mol}^{-1}$$

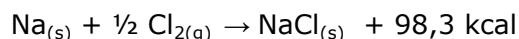
Il valore sperimentale dell'energia reticolare per NaCl è di  $188 \text{ kcal mol}^{-1}$

L'energia reticolare può essere sperimentalmente determinata tramite un **ciclo di Born-Haber**, in cui il processo di formazione del legame ionico viene spezzato in una serie di fasi che trasformano i reagenti negli ioni gassosi e successivamente gli ioni gassosi nel solido ionico.

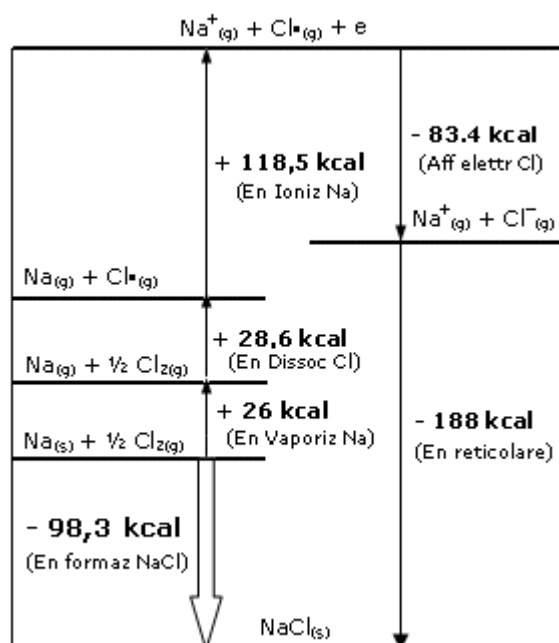
- 1) Vaporizzazione del Sodio (Energia di vaporizzazione)
 
$$\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} + 26 \text{ kcal} \rightarrow \text{Na}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)}$$
- 2) Dissociazione del Cloro ( $\frac{1}{2}$  dell'energia di legame Cl-Cl)
 
$$\text{Na}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl-Cl}_{(g)} + 28,6 \text{ kcal} \rightarrow \text{Na}_{(g)} + \text{Cl}_{(g)}$$

- 3) Ionizzazione del Sodio (Energia di Ionizzazione)  
 $\text{Na}_{(g)} + \text{Cl}\cdot_{(g)} + 118,5 \text{ kcal} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}\cdot_{(g)} + e$
- 4) Ionizzazione del Cloro (Energia di Affinità elettronica)  
 $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}\cdot_{(g)} + e \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} + 83,4 \text{ kcal}$
- 5) Formazione legame a partire dagli elementi gassosi (Energia reticolare)  
 $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)} + 188 \text{ kcal}$

Sommando membro a membro le 5 reazioni precedenti si ottiene la reazione di formazione del Cloruro di Sodio a partire dai suoi elementi e la relativa Energia di formazione



I diversi stadi vengono spesso schematicamente rappresentati attraverso il cosiddetto ciclo di Born-Haber, dove, secondo la convenzione, le energie assorbite hanno segno positivo, quelle cedute segno negativo



Come si può osservare, nella formazione di sostanze ioniche è particolarmente importante il confronto tra l'energia di ionizzazione e l'energia reticolare, trattandosi dei due termini energetici più rilevanti. In prima approssimazione un composto ionico si formerà se l'energia spesa per la ionizzazione verrà compensata dall'energia reticolare. Ad esempio, il composto ionico  $\text{MgCl}$  con  $\text{Mg}^+$  non si osserva, nonostante lo ione  $\text{Mg}^+$  richieda meno energia per formarsi rispetto allo ione  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{Mg} = \text{Mg}^+ + e + 738 \text{ kJ mol}^{-1}$  contro  $\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + e + 1450 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Ciò è dovuto al fatto che l'energia reticolare di  $\text{MgCl}$  è troppo piccola.

## 7.5 Legame metallico

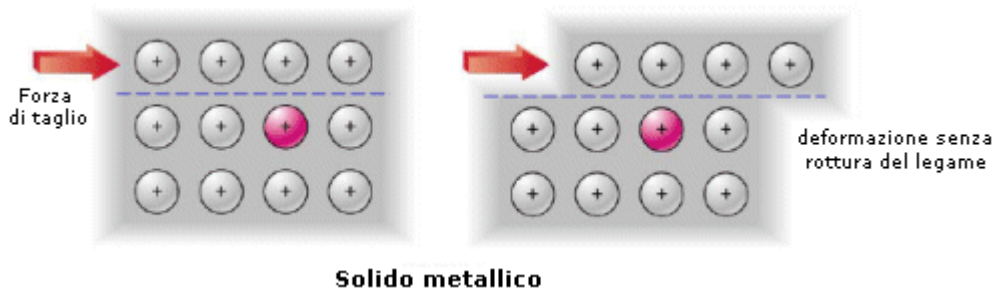
Il legame che tiene uniti gli atomi metallici all'interno del solido è detto legame metallico. Tra i modelli più semplici ed intuitivi che descrivono il legame metallico vi è quello di P. Drude (1863-1906), secondo il quale gli atomi metallici perdono facilmente gli elettroni superficiali trasformandosi in ioni positivi. Gli ioni si accatastano 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.

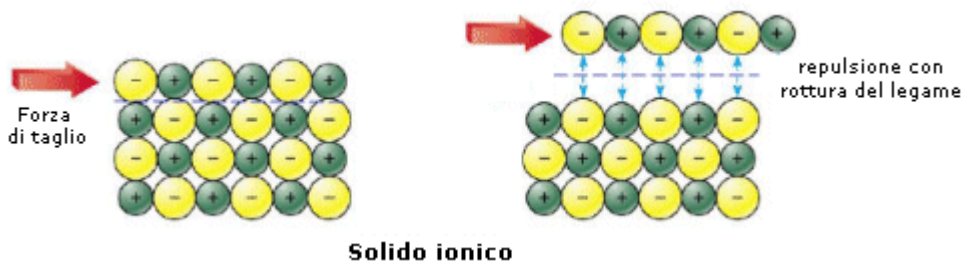
La libertà di movimento degli elettroni all'interno del reticolato cationico fa sì che il legame metallico manifesti una natura non direzionale. Non vi sono elettroni localizzati, come nel legame covalente, che irrigidiscono la struttura. Gli stessi cationi possono, se sollecitati meccanicamente, muoversi 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 è adirezionale. Ciò spiega le caratteristiche di duttilità e malleabilità dei metalli i quali, se sottoposti a sollecitazioni meccaniche, si deformano in modo permanente senza spezzarsi.

Se ad esempio sottoponiamo un solido metallico ed un solido ionico ad una forza di taglio che faccia slittare reciprocamente un piano di atomi rispetto ad un altro, possiamo notare che:

- il legame metallico si conserva. La posizione che assumono i cationi nel mare di elettroni è infatti indifferente rispetto all'efficacia del legame



- il legame ionico viene spezzato. Anioni e cationi vengono infatti a trovarsi di fronte a cariche dello stesso segno e si respingono.



Questo modello di legame giustifica una struttura costituita da un denso reticolato di ioni positivi molto vicini tra loro secondo il principio del **massimo impaccamento**. Il numero di atomi adiacenti a ciascun atomo è detto **numero di coordinazione (N.C.)** e per i metalli è molto elevato, tipicamente 8 o 12. Per questo motivo la densità dei metalli è generalmente superiore a quella degli altri materiali.

La disposizione degli atomi metallici all'interno del reticolo cristallino può essere di tipo compatto o di tipo non-compatto.

Le disposizioni di tipo **compatto** sono le più frequenti (90%) e si basano su stratificazioni di atomi con distribuzione esagonale.

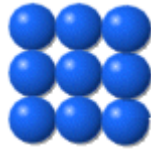


Vanno a formare reticoli cristallini con elevato numero di coordinazione (12):

- reticolo cubico a facce centrate (CFC)

- reticolo esagonale compatto (EC).

Le disposizioni di tipo **non-compatto** si basano su stratificazioni di atomi con distribuzione quadrata.



distribuzione quadrata

Vanno a formare reticoli cristallini con numero di coordinazione inferiore:

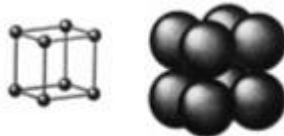
- reticolo cubico semplice (CS) o cubico primitivo (CP) con numero di coordinazione 6
- reticolo cubico a corpo centrato (CCC) con numero di coordinazione 8

I diversi reticoli cristallini vengono descritti mediante l'individuazione di un elemento geometrico di base, detto **cella elementare** o **cella unitaria**, che si ripete al loro interno.

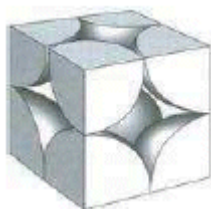
In un modello a sfere rigide lo spazio occupato dagli atomi all'interno di un reticolato cristallino viene misurato dal **fattore di compattazione atomica** o **coefficiente di impaccamento** definito dal rapporto tra il volume degli atomi contenuti in una cella unitaria del reticolo ed il volume della cella.

### **Reticolo Cubico Semplice o Cubico Primitivo – CS** (*sc – simple cubic packing*)

La cella unitaria è costituita da otto atomi ai vertici di un cubo.



Ciascuno degli 8 atomi che si trovano ai vertici della cella è però condiviso da altre sette celle e appartiene quindi a ciascuna di esse per  $1/8$ . In totale ogni cella contiene quindi un numero di **atomi equivalenti** pari a  $8 \cdot 1/8 = 1$ .



La distribuzione avviene per strati di sfere con disposizione quadrata. Le sfere del secondo strato giacciono esattamente sopra le sfere del primo strato. In questo modo ciascuna sfera è in contatto con altre sei sfere ed il numero di coordinazione è 6.



Si tratta di un reticolo estremamente raro nei metalli che compare solo nel Polonio.

Lo spigolo della cella elementare è detto **costante reticolare a** (o **parametro di cella**).

La distanza tra due atomi in contatto corrisponde a  $2r$  (due volte il raggio atomico) ed è uguale in questo caso al parametro di cella  $a$ . Poiché infatti vi sono 2 atomi a contatto lungo un lato della cella cubica, la costante reticolare è pari a 2 volte il raggio atomico

$$a = 2r$$

Il volume della cella elementare in funzione del raggio atomico  $r$  è quindi

$$V = a^3 = (2r)^3 = 8r^3$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 1) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{1 \cdot \left( \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \right)}{8r^3} = \frac{\pi}{6} = 0,524$$

<b>Reticolo cubico semplice</b>	
Esempi	Po
Numero di atomi per cella elementare	1
Numero di coordinazione	6
Distanza tra atomi più vicini	$a$
Coefficiente di impaccamento	$\pi / 6 = 0,524 = 52,4\%$
Dimensione della cella (costante reticolare $a$ )	$2r$

### **Reticolo Cubico a Corpo Centrato – CCC** (*bcc - body centered cubic*)

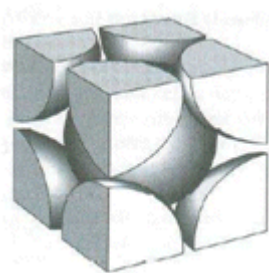
La cella unitaria è costituita da un atomo al centro di essa e da otto atomi ai vertici.



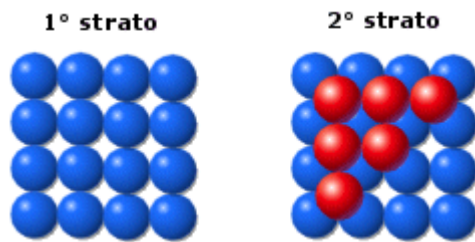
In questo modo gli atomi ai vertici non sono in contatto tra loro. Viceversa sono in contatto gli atomi sulla diagonale del corpo della cella nella sequenza “vertice-centro cella-vertice”.

L'atomo centrale è dunque in contatto con 8 sfere ed il numero di coordinazione è 8

Ciascuno degli 8 atomi che si trovano ai vertici della cella è però condiviso da altre sette celle e appartiene quindi a ciascuna di esse per  $1/8$ . In totale ogni cella contiene quindi un numero di **atomi equivalenti** pari a  $1 + 8 \cdot 1/8 = 2$ .



La distribuzione avviene per strati di sfere con disposizione quadrata. Le sfere del secondo strato giacciono nelle depressioni create dal primo strato, mentre le sfere del terzo strato giacciono nelle depressioni create dal secondo strato in modo da trovarsi esattamente sopra le sfere del primo strato



Lo spigolo della cella elementare è detto **costante reticolare a**.

Poiché vi sono 3 atomi a contatto lungo la diagonale D della cella cubica, la diagonale è pari a 4 volte il raggio atomico

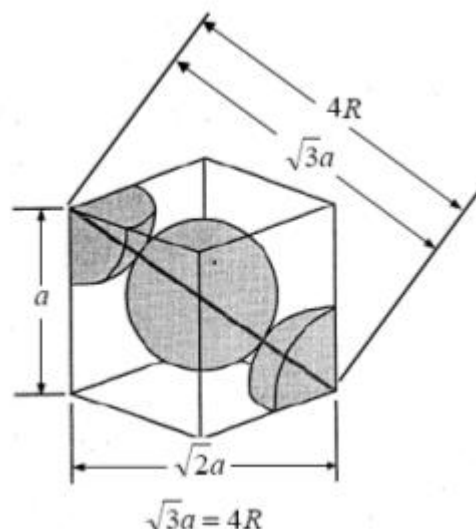
$$D = 4r$$

Ricordando che in un cubo la diagonale è pari

$$D = a \sqrt{3}$$

con  $a$  = spigolo del cubo, la relazione tra il raggio atomico  $r$  e la costante reticolare  $a$  diventa

$$a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$$



La minima distanza tra due atomi ( $2r$ ) vale quindi  $(a \cdot \sqrt{3}) / 2 = 0,866 a$

Il volume della cella elementare in funzione del raggio atomico  $r$  è

$$V = a^3 = \left( \frac{4r}{\sqrt{3}} \right)^3 = \frac{64}{3} \cdot \frac{r^3}{\sqrt{3}}$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 2) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{2 \cdot \left( \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \right)}{\left( \frac{4r}{\sqrt{3}} \right)^3} = \frac{\pi \sqrt{3}}{8} = 0,68$$

<b>Reticolo cubico a corpo centrato</b>	
Esempi	Fe- $\alpha$ ( $a = 2,861\text{\AA}$ ), Cr ( $a = 2,878\text{\AA}$ ), Na ( $a = 4,240\text{\AA}$ )
Numero di atomi per cella elementare	2
Numero di coordinazione	8
Distanza tra atomi piú vicini	$a \cdot \sqrt{3} / 2 = 0,866 \cdot a$
Coefficiente di impaccamento	$\sqrt{3} \cdot \pi / 8 = 0,68 = 68\%$
Dimensione della cella (costante reticolare <b>a</b> )	$(4/\sqrt{3})r$

### Esempio

Il tungsteno (W) presenta una struttura cubica a corpo centrato. Calcoliamo la sua densità sapendo che il suo raggio atomico è 137 pm ed il suo peso molare è 183,84 g/mol

La densità del tungsteno può essere calcolata come rapporto tra la massa degli atomi contenuti in una cella ed il volume della cella. In una cella cubica a corpo centrato sono contenuti 2 atomi la cui massa è pari a

$$M_{2W} = 2 \frac{P_M}{N_A} = 2 \frac{183,84}{6,022 \cdot 10^{23}} = 6,106 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Per una cella cubica a corpo centrato la relazione tra le dimensioni dello spigolo  $a$  della cella ed il raggio  $r$  dell'elemento è

$$a = r (4/\sqrt{3}) = 1,37 \cdot 10^{-8} \times ((4/\sqrt{3})) = 3,164 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

ed il volume della cella sarà

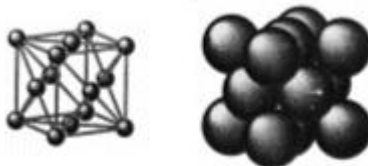
$$V_{\text{cella}} = a^3 = (3,164 \cdot 10^{-8})^3 = 3,167 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

La densità del Tungsteno sarà dunque

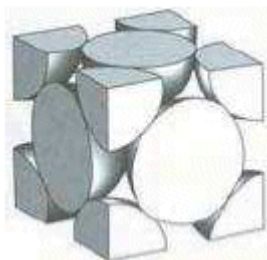
$$d = \frac{M_{2W}}{V_{\text{cella}}} = \frac{6,106 \cdot 10^{-22} \text{ g}}{3,167 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 19,28 \text{ g/cm}^3$$

### Reticolo Cubico a Facce Centrate – CFC (*fcc - face centered cubic*)

Detto anche cubico compatto (CC). Nessun atomo giace interamente all'interno della cella unitaria ma vi sono 8 atomi ai vertici e 6 atomi al centro di ognuna delle facce.



Così che ciascun atomo delle 6 facce è condiviso anche da un'altra cella e conta per 1/2 (contenuto in atomi =  $6 \times 1/2 = 3$ ), mentre gli otto atomi ai vertici, come nella cella CCC, contano per 1/8 ( $8 \times 1/8 = 1$ ) Quindi in totale vi sono 4 atomi equivalenti per cella.

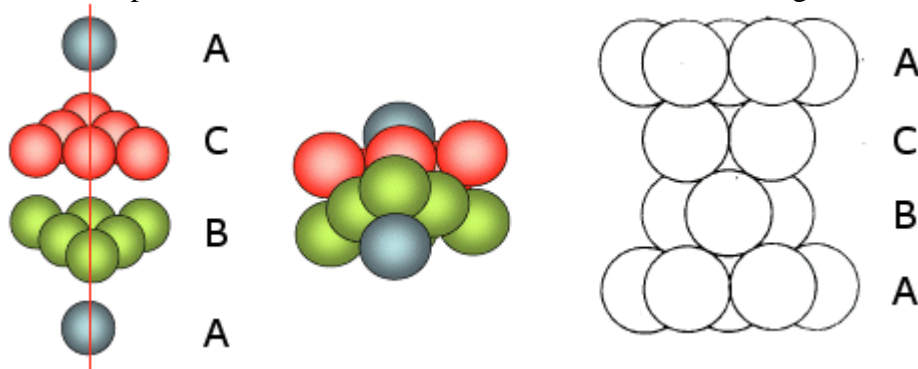


In questa cella gli atomi lungo la diagonale del cubo non sono in contatto tra loro. Viceversa sono in contatto gli atomi lungo la diagonale delle facce nella sequenza "vertice-centro faccia-vertice".

La distribuzione avviene per strati sovrapposti di sfere con disposizione esagonale. Le sfere del secondo strato giacciono nelle depressioni create dal primo strato, mentre le sfere del terzo strato giacciono nelle depressioni create dal secondo strato, non sopra le sfere del primo strato, ma in corrispondenza delle depressioni del primo strato non occupate dalle sfere del secondo strato.



Solo le sfere del quarto strato si posizionano nelle depressioni del terzo in modo da sovrapporsi esattamente alle sfere del primo strato. Ne deriva una successione di strati esagonali di tipo ABCA..



In questa cella sono in contatto 3 atomi lungo la diagonale  $D_F$  della faccia del cubo,

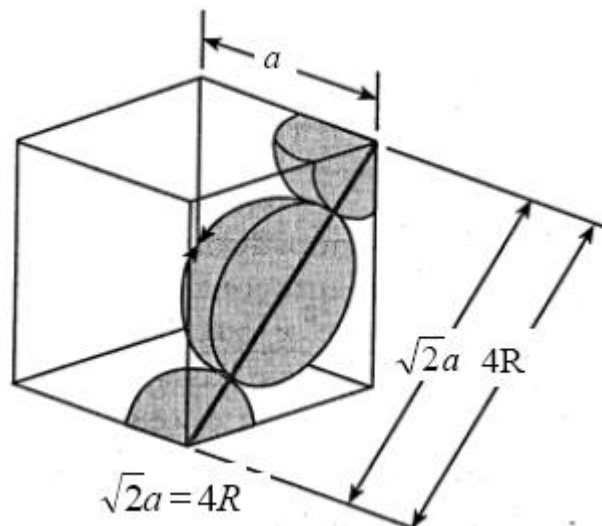
$$D_F = 4r$$

Ricordando che in un cubo la diagonale di una faccia è pari

$$D_F = a\sqrt{2}$$

con  $a$  = spigolo del cubo, la relazione tra il raggio atomico  $r$  e la costante reticolare  $a$  diventa

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$



La minima distanza tra due atomi ( $2r$ ) vale quindi  $(a \cdot \sqrt{2}) / 2 = 0,707 a$

Il volume della cella elementare in funzione del raggio atomico  $r$  è

$$V = a^3 = \left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3 = \frac{32 \cdot r^3}{\sqrt{2}}$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 4) ed il volume della cella elementare.

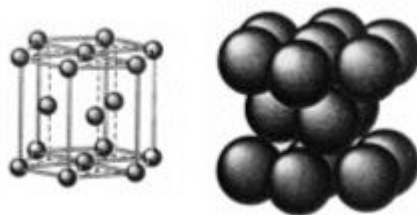
$$c.i. = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \cdot r^3\right)}{\left(\frac{4r}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74$$

Il numero di coordinazione è il massimo raggiungibile con atomi dello stesso raggio e vale 12. La percentuale di spazio occupata è la più grande possibile in una struttura cristallina ad arriva al 74%, eguagliata soltanto da quella ottenibile nell'impaccamento esagonale compatto, come quello del titanio metallico.

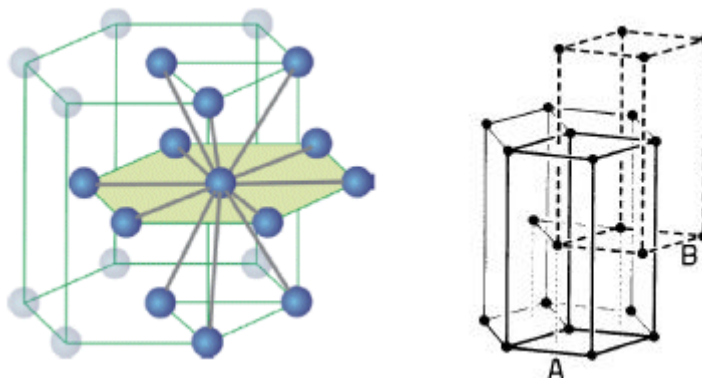
<b>Reticolo cubico a facce centrate</b>	
Esempi	Fe- $\gamma$ ( $a = 3,601$ ), Ag ( $a = 4,078 \text{ \AA}$ ), Al ( $a = 4,041 \text{ \AA}$ ), Cu ( $a = 3,608 \text{ \AA}$ )
Numero di atomi per cella elementare	4
Numero di coordinazione	12
Distanza tra atomi più vicini	$a \cdot \sqrt{2} / 2 = 0,707 \cdot a$
Coefficiente di impaccamento	$\sqrt{2} \cdot \pi / 6 = 0,74 = 74\%$
Dimensione della cella (costante reticolare <b>a</b> )	$(4/\sqrt{2})r$

### **Reticolo Esagonale Compatto – EC** (*hcp - Hexagonal closest packing*)

12 atomi sono disposti ai vertici di un prisma a base esagonale, 2 atomi al centro di ciascuna base e 3 atomi all'interno della cella, a metà altezza, a formare i vertici di un triangolo equilatero



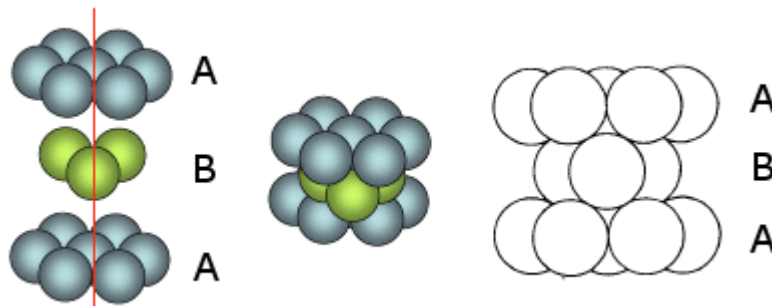
Ciascun atomo è circondato da altri 12 atomi



Le sfere del secondo strato giacciono nelle depressioni create dal primo strato, mentre le sfere del terzo strato giacciono nelle depressioni create dal secondo strato in modo da trovarsi esattamente sopra le sfere del primo strato



Ne deriva una successione di strati esagonali di tipo ABA

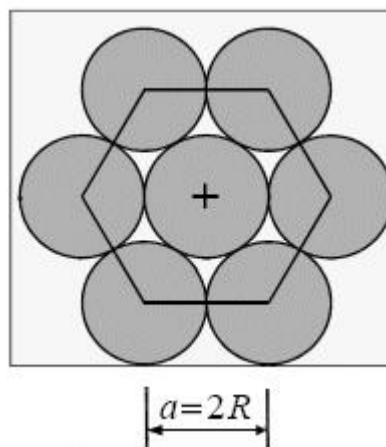


Il reticolo esagonale compatto è caratterizzato da un cella elementare prismatica esagonale che contiene 12 atomi posizionati ai vertici, 2 atomi posizionati al centro delle basi e 3 atomi ai vertici di un triangolo equilatero posizionati a metà altezza all'interno della cella elementare.

I 3 atomi interni appartengono completamente alla cella elementare. Ciascuno dei 12 atomi ai vertici è condiviso con altre 5 celle e quindi conta per  $1/6$  (contenuto in atomi =  $12 \times 1/6 = 2$ ), mentre ciascuno dei due atomi posizionati al centro delle basi è condiviso con un'altra cella e conta per  $1/2$  ( $2 \times 1/2 = 1$ ). Quindi in totale vi sono 6 atomi equivalenti per cella.

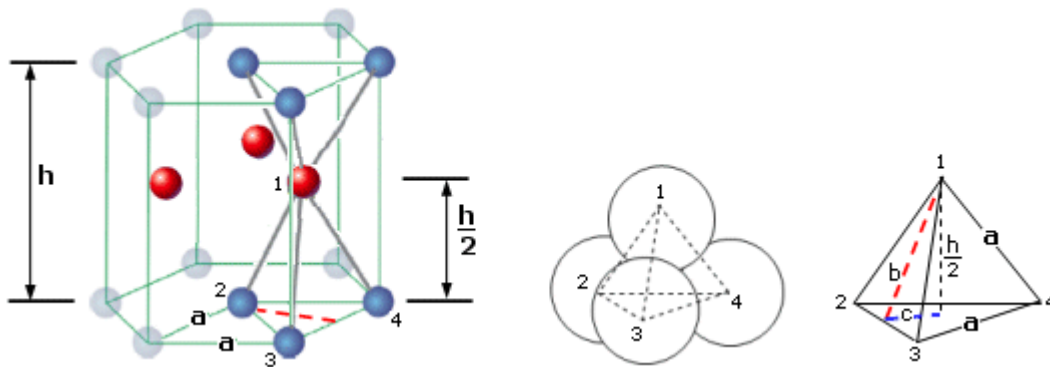
Il lato dell'esagono di base costituisce la costante reticolare  $a$  ed essendo costituito da due sfere a contatto vale

$$a = 2r$$



Calcoliamo ora il volume del prisma esagonale in funzione del raggio atomico  $r$ .

Consideriamo il **sito tetraedrico** costituito da 2 sfere poste su due vertici della base, dalla sfera posta al centro della base e da una sfera posta all'interno del tetraedro.



Il tetraedro ha un'altezza  $h/2$  pari alla metà dell'altezza  $h$  del prisma ed è formato da 4 facce equilatera di lato  $a$ . L'altezza  $b$  di una faccia (triangolo equilatero) del tetraedro coincide con l'apotema dell'esagono di base del prisma e vale

$$b = (a \cdot \sqrt{3}) / 2$$

L'altezza del tetraedro è

$$h/2 = (a \cdot \sqrt{6}) / 3$$

e quindi l'altezza del prisma vale

$$h = (2a \cdot \sqrt{6}) / 3$$

L'area di base  $A$  del prisma è

$$A = \frac{6a \cdot b}{2} = \frac{6a \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2}}{2} = \frac{3a^2 \sqrt{3}}{2}$$

Il volume  $V$  del prisma

$$V = A \cdot h = \frac{3a^2 \sqrt{3}}{2} \cdot \frac{2a\sqrt{6}}{3} = 3a^3 \sqrt{2}$$

e, poiché  $a = 2r$ , il volume  $V$ , espresso in funzione del raggio atomico  $r$ , diventa

$$V = 3a^3 \sqrt{2} = 24 \cdot r^3 \sqrt{2}$$

Il coefficiente di impaccamento (fattore di compattazione atomica) si ottiene come rapporto tra il volume degli atomi equivalenti (sfere contenute nella cella elementare, in questo caso 6) ed il volume della cella elementare.

$$c.i. = \frac{6 \cdot \left( \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \right)}{24 \cdot r^3 \sqrt{2}} = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} = 0,74$$

<b>Reticolo esagonale compatto</b>	
Esempi	Ti, Zn, Mg, Be
Numero di atomi per cella elementare	6 (cella a base esagonale)
Numero di coordinazione	12
Distanza tra atomi più vicini	$a$
Coefficiente di impaccamento	$\sqrt{2} \cdot \pi / 6 = 0,74 = 74\%$

#### **Esempio**

Sapendo che il Titanio ( $d = 4,507 \text{ g/cm}^3$  -  $P_M = 47,867 \text{ g/mol}$ ) presenta una struttura esagonale compatta, calcoliamo il suo raggio atomico

Il volume della cella elementare può essere calcolato facendo il rapporto tra la massa di 6 atomi di Titanio (presenti nella sua cella elementare) e la densità del Titanio.

Calcoliamo la massa di 6 atomi di Titanio

$$M_{6Ti} = \frac{6 \cdot P_M}{N_A} = \frac{6 \cdot 47,867}{6,022 \cdot 10^{23}} = 4,769 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Calcoliamo il Volume della cella elementare

$$V_{cella} = \frac{M_{6Ti}}{d} = \frac{4,769 \cdot 10^{-22}}{4,507} = 1,058 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

Ricordando che il volume di una cella esagonale compatta in funzione del raggio atomico vale

$$V_{cella} = 24\sqrt{2} \cdot r^3$$

possiamo ora calcolare il raggio atomico

$$r = \sqrt[3]{\frac{V_{cella}}{24\sqrt{2}}} = \sqrt[3]{\frac{1,058 \cdot 10^{-22}}{24\sqrt{2}}} = 1,46 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 146 \text{ pm}$$

### Raggio metallico

Il raggio metallico viene spesso definito come la metà della distanza che separa i nuclei di atomi adiacenti nel solido a temperatura e a pressione ambiente.

Tuttavia tale distanza dipende dal *numero di coordinazione* e generalmente, cresce con esso, come si osserva studiando i polimorfi dei metalli (metalli che cristallizzano con diverse celle elementari) e i composti intermetallici (**Goldschmidt**)

Per confrontare i vari elementi si corregge la distanza internucleare empirica riportandola al valore prevedibile per l'elemento in un ipotetico impacchettamento compatto (numero di coordinazione. = 12) dividendo il raggio osservato per i seguenti fattori di correzione

Numero Coordinazione	Fattore di correzione
12	1
8	0,97
6	0,96
4	0,88

Ad esempio il raggio metallico del Sodio con N.C = 8 è 1,85 Å. Dividendo tale valore per 0,97 si ottiene 1,91 Å, il raggio che il Sodio avrebbe se fosse compatto.

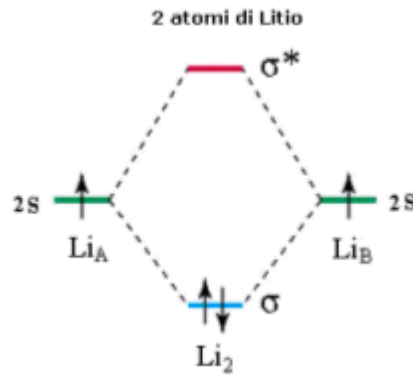
I valori «corretti» di Goldschmidt sono quelli normalmente tabulati.

### Modello a bande

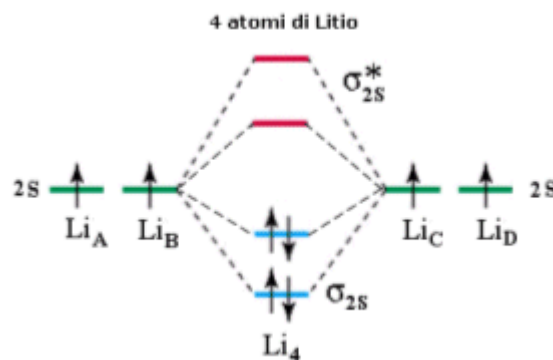
Il modello di Drude è oggi sostituito da un modello quantistico del legame metallico che si deve a F.Bloch, ed è conosciuto come *modello a bande*.

Il modello a bande è un'applicazione della Teoria dell'Orbitale Molecolare (MO) ai metalli.

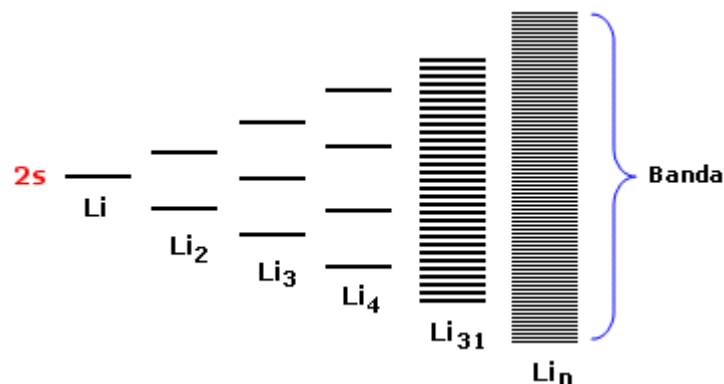
Si consideri ad esempio la molecola Li<sub>2</sub>. Ciascun atomo di Litio presenta un orbitale atomico 2s semisaturo. La molecola forma pertanto due orbitali molecolari sigma: un orbitale legante ( $\sigma_{2s}$ ) saturo ed un orbitale antilegante ( $\sigma_{2s}^*$ ) vuoto.



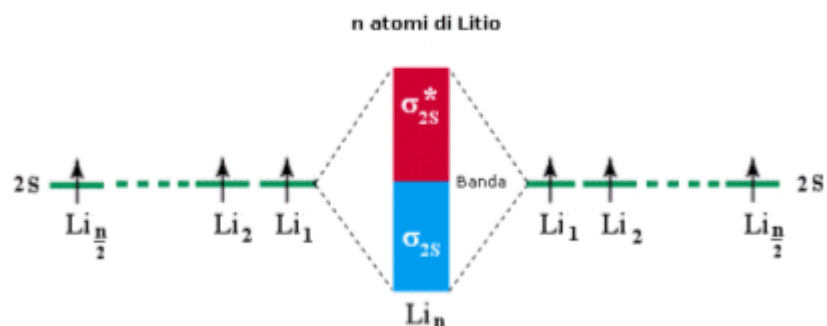
Si considerino ora 4 atomi di Litio legati. In questo caso si formeranno 2 orbitali di legame ( $\sigma_{2s}$ ) saturi e due orbitali di antilegame ( $\sigma_{2s}^*$ ) vuoti. Questo sistema a 4 atomi è più stabile del precedente essendo caratterizzato da un maggior numero di orbitali di legame saturi.



Se estendiamo il ragionamento ad  $n$  atomi otterremo un sistema costituito da  $n/2$  orbitali di legame ( $\sigma_{2s}$ ) saturi ed  $n/2$  orbitali di antilegame ( $\sigma_{2s}^*$ ) vuoti. Gli orbitali di legame saturi e quelli di antilegame vuoti si dispongono su livelli energetici talmente vicini da formare una banda continua di energia.



In altre parole all'interno di ciascuna banda le differenze energetiche tra gli orbitali molecolari sono così piccole che possiamo considerare la distribuzione energetica come non quantizzata.



Come per il legame covalente, anche nel caso del legame metallico la **forza del legame** dipende dalla differenza tra il numero di elettroni negli orbitali leganti ed il numero di elettroni negli orbitali antileganti. Quanti più elettroni vi sono negli orbitali di legame rispetto agli orbitali di antilegame e tanto più il legame sarà intenso ed il metallo presenterà maggiore durezza e più elevato punto di fusione.

Questo significa che queste proprietà saranno massime al centro di un periodo di transizione. Per metalli con configurazione del tipo  $nd^5$  o adiacenti. In questo caso infatti, poiché ogni atomo ha i propri orbitali esterni semisaturi, gli orbitali molecolari leganti saranno completi, mentre quelli antileganti saranno vuoti. È una situazione analoga a quella del Litio, con la differenza che il numero di orbitali interessato al legame è notevolmente superiore.

Durezza e punto di fusione dei metalli hanno quindi un andamento periodico. Crescono dall'inizio fino al centro di una serie di transizione per poi decrescere proseguendo verso destra.

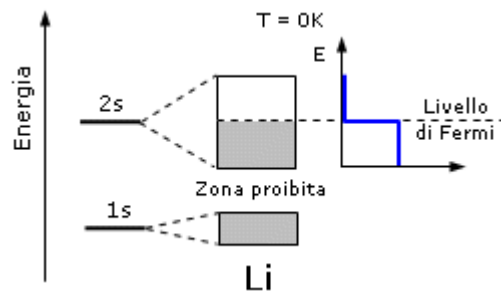
**Temperatura di fusione**

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

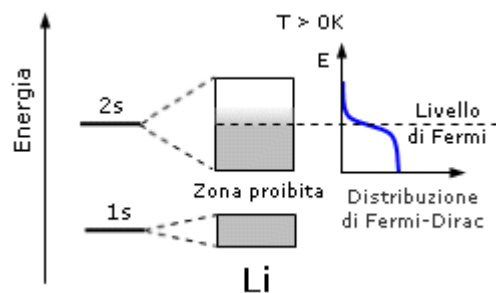
In un metallo la banda più esterna che contiene elettroni è detta **banda di valenza**. Le bande possono essere separate da brevi intervalli energetici, dette **zone proibite (band gap)**, in cui gli elettroni non possono essere presenti.

Il livello energetico più elevato occupato da elettroni (HOMO = Highest occupied molecular orbital) all'interno della banda di valenza alla temperatura dello zero assoluto è detto **livello di Fermi (o energia di Fermi)**. Ad esempio per il Litio metallico il livello di Fermi si situa esattamente a metà della banda di valenza 2s.

Dunque a zero gradi kelvin gli elettroni del Litio, si trovano tutti ad energie minori dell'energia di Fermi, che si colloca a metà della banda 2s.



Ma a temperature superiori a zero kelvin gli elettroni, in quanto fermioni, obbediscono alla distribuzione statistica di Fermi-Dirac. Anche per piccoli aumenti di temperatura, si rendono disponibili (nel senso statistico del termine) stati conduttivi, ossia elettroni che prima erano “congelati” nella metà inferiore della banda 2s, possono essere promossi ad energie più elevate e dunque risultano liberi di muoversi nel metallo e di condurre energia.

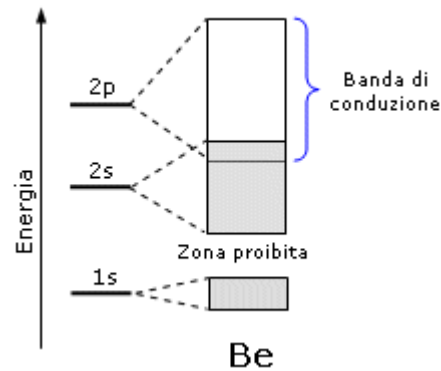


In un tale conduttore esistono stati liberi al di sopra del livello di Fermi e se si applica un campo elettrico gli elettroni si muovono nella direzione opposta al campo contribuendo a creare corrente. Al processo di conduzione non partecipano le bande di energia inferiore che sono totalmente occupate. Le bande ad energia inferiore, costituite dagli orbitali più interni e completamente sature, sono in genere poco estese e ben distanziate energeticamente (intervalli proibiti estesi). All’aumentare dell’energia le bande diventano più larghe e più ravvicinate fino, in alcuni casi, a sovrapporsi.

Nei metalli che, come il Litio, presentano la banda di valenza non completamente piena, banda di valenza e **banda di conduzione** coincidono.

In altre parole si tratta di considerare che, se un metallo presenta la banda di valenza non completamente piena di elettroni, essa è disponibile ad essere popolata da elettroni con energia sufficiente e diventare così una banda di conduzione. Questo meccanismo avviene tipicamente ad opera di schemi di eccitazione termica. Se una banda non è completamente piena, gli elettroni ad energia più alta possono facilmente essere promossi a stati di energia leggermente superiore, e contribuiscono significativamente alla conducibilità.

Questo accade per il Litio e per tutti i metalli che presentano una banda di valenza semisatura, ma è possibile anche per un metallo come il Berillio che, pur avendo la banda 2s completamente satura (sia quella di legame che quella di antilegame), presenta la banda 2s parzialmente sovrapposta alla banda 2p vuota che diventa dunque la **banda di conduzione**



Presentano dunque un comportamento metallico gli elementi con:

- la banda di valenza occupata solo parzialmente che funge da banda di conduzione
- la banda di valenza satura parzialmente sovrapposta alla banda di conduzione vuota

La conducibilità dei metalli diminuisce all'aumentare della temperatura poiché l'aumento dei moti vibrazionali dagli atomi va ad interferire con il moto degli elettroni.

La facilità con cui gli elettroni di conduzione possono muoversi attraverso il reticolo metallico spiega anche la buona conducibilità termica dei metalli. Quando un metallo viene avvicinato ad una fonte di calore gli elettroni di conduzione aumentano la loro energia cinetica media che, data la loro mobilità può essere facilmente trasferita alle particelle adiacenti.

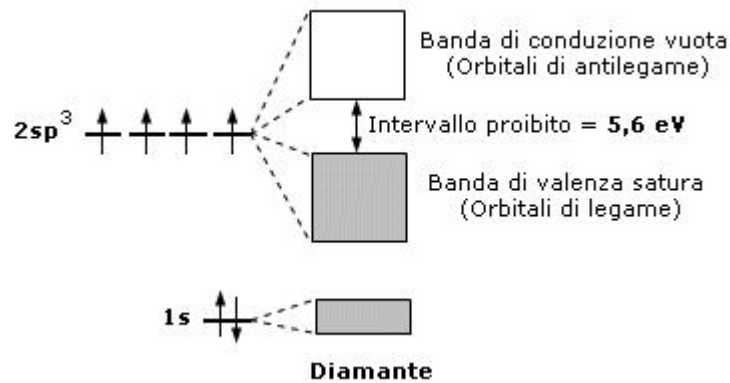
La lucentezza dei metalli si spiega infine con la vicinanza degli orbitali molecolari all'interno della banda di conduzione. In pratica gli elettroni, avendo a disposizione moltissimi livelli energetici adiacenti, possono facilmente esservi promossi assorbendo luce su tutte le lunghezze d'onda per poi riemetterla per tornare allo stato fondamentale.

La teoria delle bande, oltre a giustificare le caratteristiche metalliche è in grado di fornire una spiegazione semplice ed immediata dell'esistenza dei semiconduttori e degli isolanti.

### Isolanti

Gli isolanti sono caratterizzati da un sistema di bande nel quale quella più alta occupata è completamente piena (*banda di valenza*) e quella successiva, completamente vuota (*banda di conduzione*), si trova separata da un intervallo proibito talmente esteso da non poter essere superato se non sottoponendo il materiale a differenze di potenziale estremamente elevate.

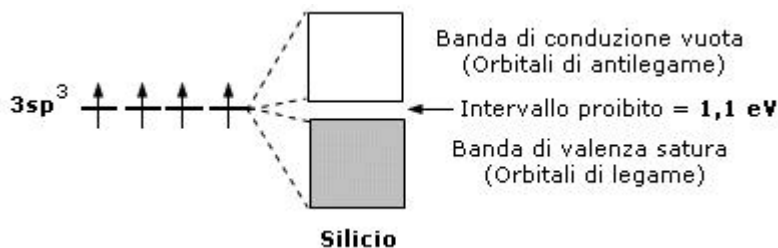
La caratteristica di un isolante è quindi quella di possedere una banda di valenza completamente satura separata dalla banda di conduzione vuota da un intervallo di energia proibito molto maggiore della tipica energia termica. In tali condizioni la temperatura non è in grado di promuovere un elettrone nella banda superiore che è vuota e dunque, in presenza di un campo elettrico, non si ha passaggio di corrente. Un tipico isolante è il diamante in cui l'intervallo di energia proibito è circa duecento volte l'energia termica a temperatura ambiente. Alcuni fisici separano gli isolanti dai semiconduttori ponendo arbitrariamente pari a 4 eV le dimensioni energetiche della zona proibita.



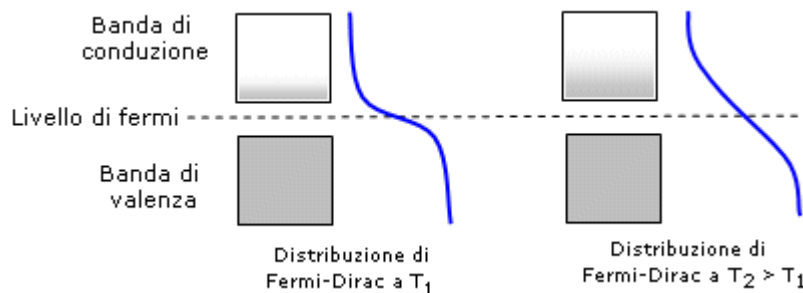
### semiconduttori

Sono semiconduttori elementi come il silicio ed il germanio che presentano una banda piena ed un intervallo di banda (zona proibita) con un valore non eccessivamente alto, tale comunque da poter essere superato fornendo adeguate quantità di energia al cristallo.

E' questo il motivo per cui nei semiconduttori la resistenza al passaggio di corrente elettrica diminuisce all'aumentare della temperatura. Le proprietà di semiconduttori o di isolanti dipendono quindi dall'intervallo (*gap*) tra la banda di valenza e quella di conduzione.



I semiconduttori hanno bassa conducibilità elettrica a temperatura ambiente, ma questa aumenta fortemente all'aumentare della temperatura. Il livello di Fermi si posiziona tipicamente tra la banda di valenza e quella di conduzione. All'aumentare della temperatura la distribuzione di Fermi-Dirac si modifica aumentando la probabilità che gli elettroni possiedano energia sufficiente a popolare la banda di conduzione.



Semiconduttori con particolari caratteristiche si possono costruire attraverso il processo di **drogatura**, aggiungendo ad un semiconduttore piccole percentuali di impurezze. Ad esempio mescolando al silicio piccole, ma ben definite quantità di arsenico o di gallio.

La drogatura con arsenico è detta di **tipo n** (negativa) in quanto viene aggiunto un elemento chimico che presenta la stessa configurazione superficiale del silicio più un elettrone. Gli elettroni in più vanno a disporsi nella banda superiore e sono disponibili per la conduzione.

La drogatura con gallio viene detta di **tipo p** (positiva) in quanto viene aggiunto un elemento chimico che presenta la stessa configurazione superficiale del silicio meno un elettrone. Gli elettroni in meno

creano delle **lacune** elettroniche nella banda più superficiale del silicio creando le premesse per la conduzione.

## 7.6 Legami intermolecolari e forze di van der Waals

L'esistenza di aggregati di materia allo stato solido e liquido ci induce a ritenere che esistano delle forze anche tra molecole neutre in grado di legarle. Tali forze si producono sia tra molecole polari che tra molecole apolari e sono conosciute come *forze di van der Waals*. Le forze o interazioni di van der Waals, note anche come **interazioni di non legame** o **legami deboli** (definizione ambigua poichè in fisica le interazioni deboli sono una delle quattro forze fondamentali di natura), hanno un'intensità (0.1 - 10 kJ mol<sup>-1</sup>) che è mediamente di circa due ordini di grandezza inferiore all'intensità di un legame covalente o ionico (100 - 1000 kJ mol<sup>-1</sup>). Inoltre tali forze hanno un raggio d'azione estremamente breve, indebolendosi rapidamente all'aumentare della distanza.

L'energia di tali legami è infatti inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza che separa le particelle interagenti ( $E \propto 1/r^6$ ), mentre le forze di van der Waals decrescono secondo la settima potenza della distanza ( $F_{vdW} \propto 1/r^7$ ).

Esistono tre tipi di forze di van der Waals:

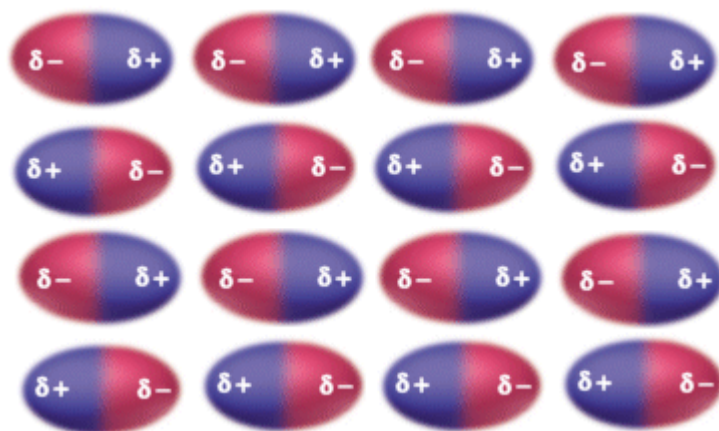
- 1) Forze di Keesom tra molecole polari
- 2) Forze di Debye tra molecole polari e molecole apolari
- 3) Forze di London tra molecole apolari

### 7.6.1 Forze di Keesom o interazioni dipolo-dipolo (effetto di orientazione)

Le molecole polari, o **dipoli permanenti** (molecole dotate di un momento di dipolo  $\mu$ ), esercitano naturalmente una reciproca attrazione elettrostatica. Quando le molecole dipolari si avvicinano tendono infatti a disporsi con i poli di carica opposta l'uno di fronte all'altro, al fine di rendere minima l'energia potenziale del sistema (configurazione di maggior stabilità). In tal modo si verifica un'attrazione elettrostatica tra i poli opposti, detta **interazione dipolo-dipolo**.

Le forze di Keesom agiscono dunque tramite un **effetto di orientazione**.

Le interazioni dipolo-dipolo non sono molto efficienti finché le molecole si trovano allo stato aeriforme poiché le distanze intermolecolari sono troppo elevate. Finché la temperatura è sufficientemente elevata e/o la pressione bassa, l'energia cinetica media dei dipoli è in grado di vincere tali interazioni, mantenendo la sostanza allo stato aeriforme. Ma all'abbassarsi della temperatura e/o all'aumentare della pressione, le distanze intermolecolari diminuiscono e l'energia cinetica media delle molecole finisce per diventare minore delle interazioni dipolari. In queste condizioni tali forze sono in grado di mantenere adese le molecole favorendo il passaggio ad una fase condensata (liquida o solida). Inizialmente si ha il passaggio allo stato liquido e, se la temperatura scende ulteriormente (o la pressione aumenta), le forze di Keesom sono in grado di bloccare le molecole in posizioni di equilibrio all'interno di un reticolato solido.



Interazioni dipolo-dipolo tra molecole polari allo stato solido

Le interazioni dipolo-dipolo sono ovviamente tanto più intense quanto maggiore è il momento di dipolo  $\mu$  ed iniziano a diventare importanti per valori di  $\mu$  superiori ad 1 D. La loro intensità decresce all'aumentare della temperatura, poiché una maggior agitazione termica interferisce con l'allineamento dei dipoli.

Per due dipoli liberi di ruotare (liquido o aeriforme) di momento  $\mu_1$  ed  $\mu_2$  a distanza  $r$  l'energia di Keesom è

$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3kT} \left( \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \frac{1}{r^6}$$

con

$k$  = costante di Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$\epsilon_o$  = costante dielettrica del vuoto =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$

$T$  = temperatura assoluta

Ad esempio, a  $25^\circ\text{C}$  l'energia di interazione per una coppia di molecole con  $\mu = 1 \text{ D}$  ( $= 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ) alla distanza di  $0,3 \text{ nm}$  ( $= 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) è di

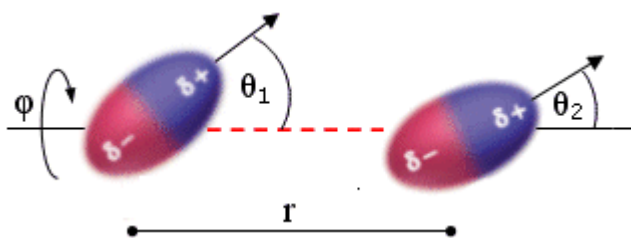
$$E_{Keesom} = -\frac{2}{3kT} \left( \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \frac{1}{r^6} = -\frac{2}{3(1,38 \cdot 10^{-23})298} \cdot \frac{(3,336 \cdot 10^{-30})^4}{(4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12})^2} \cdot \frac{1}{(3 \cdot 10^{-10})^6} = -2,22 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

L'energia di Keesom per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$-2,22 \cdot 10^{-22} \times 6,022 \cdot 10^{23} = -1340 \text{ J mol}^{-1} = -1,34 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Per due dipoli stazionari (all'interno di un solido) l'energia di Keesom risulta inversamente proporzionale alla terza potenza della distanza  $r$  e dipende dall'orientazione reciproca (angoli  $\theta$  e  $\varphi$ ).

$$E_{Keesom} = -\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{4\pi\epsilon_o} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot (\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi)$$

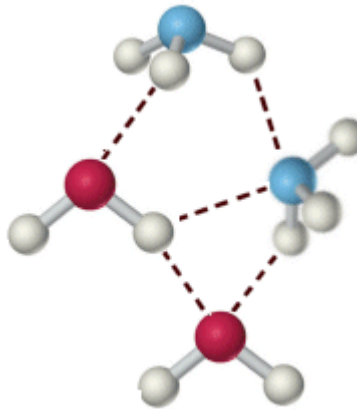


Quando il dipolo è costituito da un atomo di idrogeno legato con legame covalente fortemente polare ad un elemento molto elettronegativo (F, O, N), il legame dipolo-dipolo è particolarmente intenso e viene

chiamato **legame a idrogeno** (o **ponte idrogeno**). I legami a idrogeno presentano energie tipiche superiori ( $20 - 50 \text{ kJmol}^{-1}$ ) rispetto ai normali legami dipolo-dipolo.

Il legame a idrogeno viene rappresentato con una breve linea tratteggiata che unisce l'idrogeno di una molecola con l'elemento elettronegativo di un'altra.

Tipici composti in grado di dare intensi legami a idrogeno sono l'acido fluoridrico HF, l'acqua  $\text{H}_2\text{O}$  e l'ammoniaca  $\text{NH}_3$ .



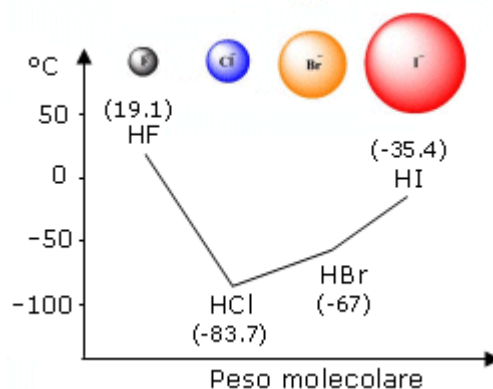
Legami a idrogeno tra molecole d'acqua e ammoniaca

L'esistenza di tale legame aumenta notevolmente la coesione interna tra le molecole, al punto da riflettersi in modo evidente su alcune proprietà fisiche delle sostanze interessate.

Ad esempio tutti i composti le cui molecole sono interessate dai legami a idrogeno presentano temperature di ebollizione e capacità termiche particolarmente elevate.

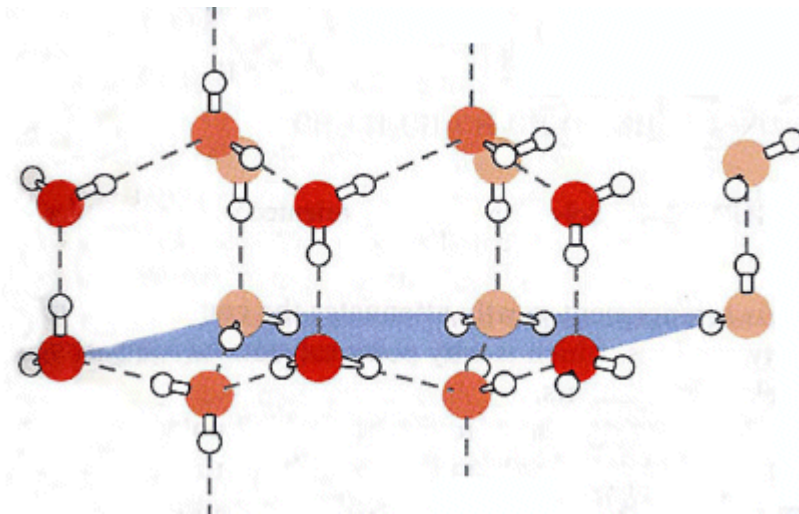
Se infatti forniamo calore ad una sostanza produciamo un aumento della sua energia cinetica media ( $\frac{1}{2}mv^2$ ). E' allora evidente che a parità di calore fornito l'aumento di velocità sarà minore per le molecole più massicce. Poiché inoltre una sostanza è in grado di passare allo stato di vapore quando le sue molecole sono sufficientemente veloci, dobbiamo attenderci che la temperatura di ebollizione di un composto sia tanto maggiore quanto maggiore è il suo peso molecolare.

Tale previsione è verificabile osservando ad esempio i composti dell'idrogeno con gli elementi del VII gruppo A, dove il punto di ebollizione diminuisce costantemente al diminuire del peso molecolare, con la notevole eccezione dell'acido fluoridrico.



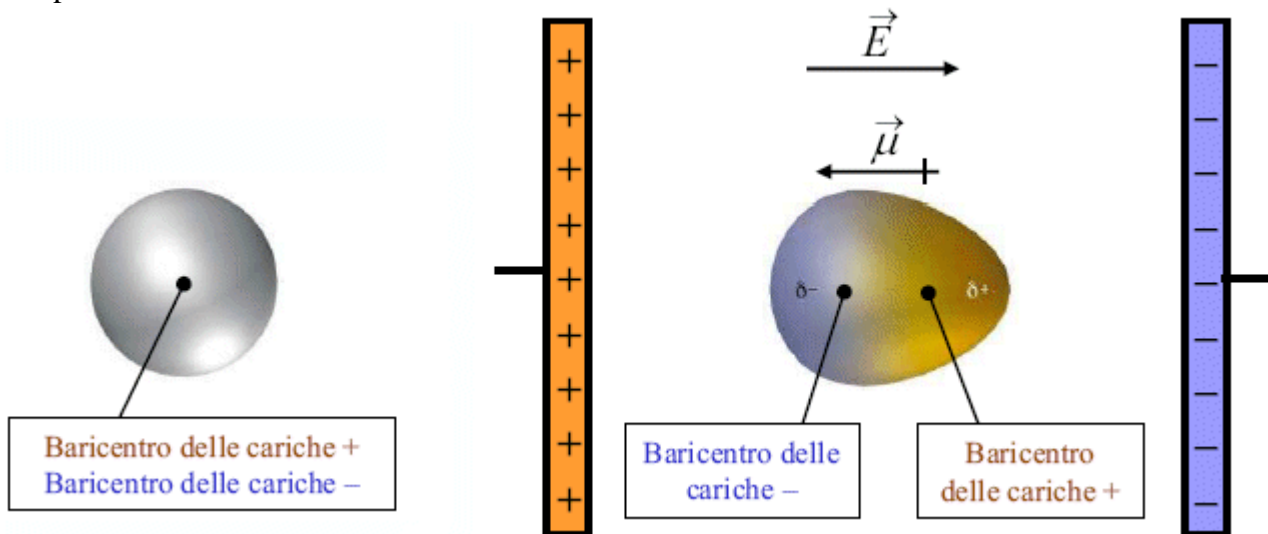
In questo caso infatti, nonostante il basso peso molecolare, la temperatura di ebollizione risulta particolarmente elevata in quanto per poter passare allo stato di vapore le molecole devono possedere un'energia cinetica molto elevata per rompere i legami a idrogeno che le tengono adese.

La presenza del legame a idrogeno spiega anche perché il ghiaccio sia meno denso dell'acqua. Infatti quando l'acqua si solidifica i legami a idrogeno tendono a bloccare le molecole in una struttura esagonale ordinata che risulta meno densa della struttura disordinata caratteristica dell'acqua liquida.



### 7.6.2 Forze di Debye o interazioni dipolo permanente-dipolo indotto (effetto di induzione)

Le forze di Debye si originano tra molecole polari e molecole apolari. Per comprendere tali interazioni è necessario esaminare ciò che accade ad una molecola (o un atomo) apolare quando viene posta in un campo elettrico  $E$ .



a) molecola non polarizzata

b) Polarizzazione in un campo elettrico  $E$

La nuvola elettronica della molecola viene deformata ed attratta dal polo positivo. Il campo elettrico induce dunque una separazione di carica con formazione di un **dipolo indotto**. L'intensità del momento di dipolo indotto  $\mu$  è direttamente proporzionale all'intensità  $E$  del campo elettrico applicato.

$$\mu = \alpha E$$

La costante di proporzionalità  $\alpha$  è detta **polarizzabilità**. Il valore della polarizzabilità è caratteristico per ciascun atomo o molecola ed è una misura della facilità con cui la nuvola elettronica può essere deformata (polarizzata) da un campo elettrico.

L'unità di misura della polarizzabilità nel Sistema Internazionale è  $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$ .

Spesso invece della polarizzabilità si usa il **volume di polarizzabilità**  $\alpha'$ , definito da:

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

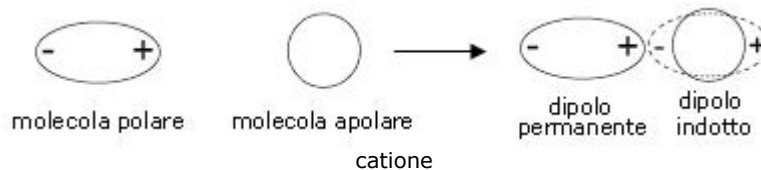
dove  $\epsilon_0$  è la costante dielettrica del vuoto.

$\alpha'$  ha le dimensioni di un volume. L'unità di misura utilizzata nella pratica comune per esprimere il suo valore è il  $\text{cm}^3$  o  $\text{\AA}^3$ .

La polarizzabilità dipende dalla forza con cui gli elettroni esterni sono vincolati al nucleo (minore è l'energia di ionizzazione, maggiore è la polarizzabilità). In altre parole, la nuvola elettronica è tanto più facilmente polarizzabile quanto minore è la forza di attrazione che il nucleo esercita su di essa. La polarizzabilità aumenta all'aumentare della massa e delle dimensioni della molecola.

- All'aumentare della massa aumenta infatti il numero di elettroni. La carica nucleare risulta pertanto maggiormente schermata dai gusci elettronici più interni. Questo effetto di schermatura permette agli elettroni superficiali di "sentire" in misura minore la carica del loro nucleo e di risultare quindi meno legati.
- All'aumentare del volume aumenta la distanza degli elettroni più esterni dal nucleo e diminuisce di conseguenza la forza attrattiva su di essi esercitata dal nucleo.

Quando una molecola polare si avvicina ad una non polare induce in quest'ultima un dipolo elettrico di minore intensità (**effetto di induzione**) che perdura fintanto che le due molecole restano vicine. Si genera così un'attrazione **dipolo permanente-dipolo indotto**. L'intensità è proporzionale al momento del dipolo permanente  $\mu$  che induce la polarizzazione e alla polarizzabilità  $\alpha$  della seconda molecola.



Per un dipolo di momento  $\mu$  ed una molecola apolare di polarizzazione  $\alpha$  a distanza  $r$  l'energia di Debye è

$$E_{Debye} = - \frac{\mu^2 \cdot \alpha'}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^6}$$

con  $\epsilon_0$  = costante dielettrica del vuoto =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$

Ad esempio, a  $25^\circ\text{C}$  l'energia di interazione per un dipolo (ad esempio HCl) con  $\mu = 1 \text{ D}$  ( $= 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ) ed una molecola apolare (ad esempio il benzene) con polarizzazione  $\alpha' = 10^{-23} \text{ cm}^3$  ( $= 10^{-29} \text{ m}^3$ ) alla distanza di  $0.3 \text{ nm}$  ( $= 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) è di

$$E_{Debye} = - \frac{\mu^2 \cdot \alpha'}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^6} = - \frac{(3,336 \cdot 10^{-30})^2 \cdot (10^{-29})}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} \cdot \frac{1}{(3 \cdot 10^{-10})^6} = 1,37 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

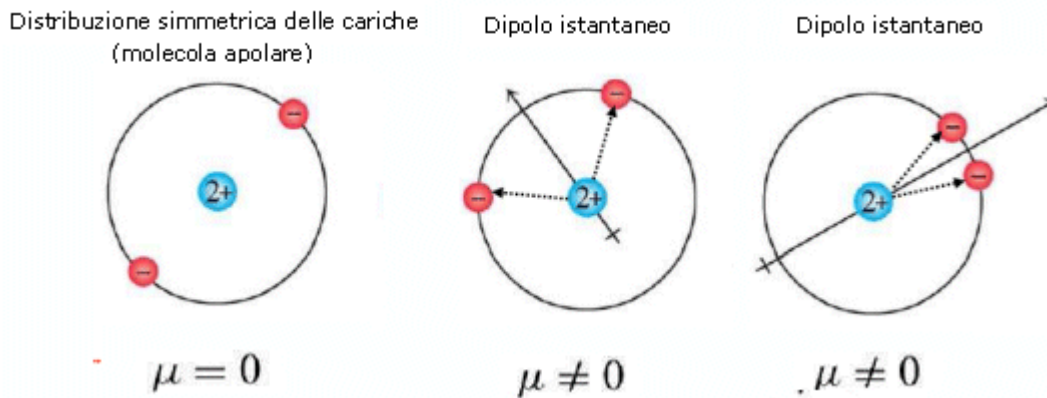
L'energia di Debye per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$- 1,37 \cdot 10^{-21} \times 6,022 \cdot 10^{23} = - 820 \text{ J mol}^{-1} = - 0,82 \text{ kJ mol}^{-1}$$

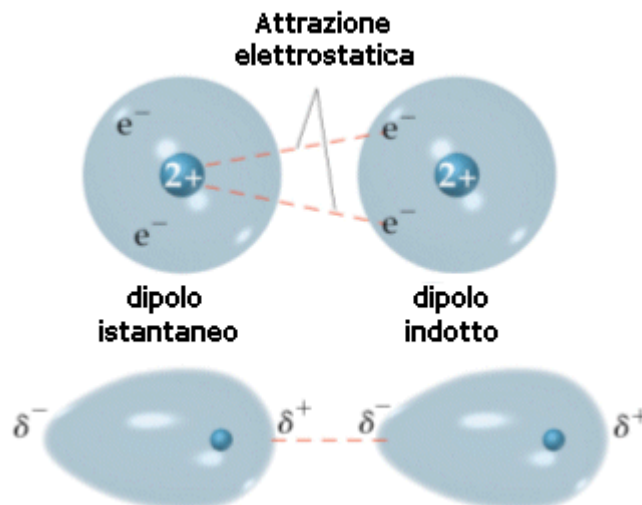
### 7.6.3 Forze di London o interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto (effetto di dispersione)

Se anche le molecole perfettamente apolari come  $O_2$  e  $Cl_2$  sono in grado di liquefare e solidificare a temperature superiori allo zero assoluto, evidentemente devono esistere anche per tali sostanze delle forze intermolecolari, seppur molto deboli, in grado di vincere l'agitazione termica.

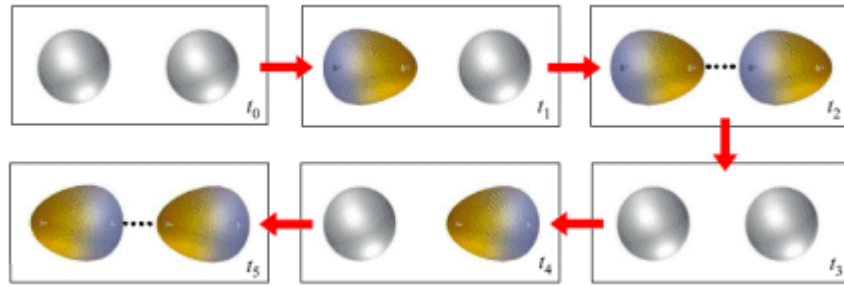
Si ritiene che tali forze, dette forze di London o **forze di dispersione**, siano dovute a fluttuazioni temporanee e casuali nella distribuzione di densità degli orbitali. In una molecola apolare la nuvola elettronica è “in media” distribuita in modo omogeneo, ma in un determinato istante questo può non essere vero e gli elettroni possono casualmente e temporaneamente essere addensati a formare un **dipolo istantaneo** (o **dipolo momentaneo** o **dipolo temporaneo**).



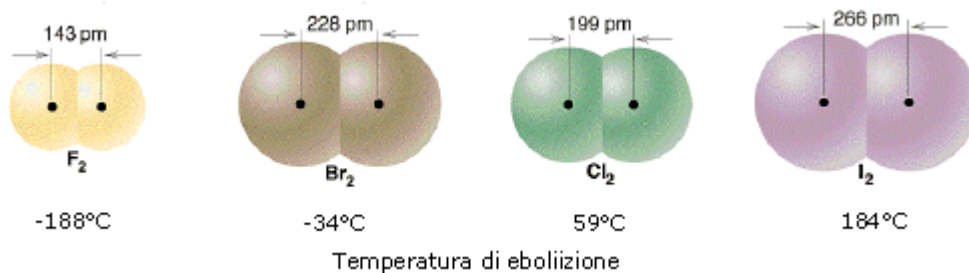
Piccole fluttuazioni nella distribuzione delle nuvole elettroniche dovrebbero essere dunque in grado di produrre momentanee polarità anche nelle molecole apolari capaci di indurre nelle molecole adiacenti polarità di segno contrario (**dipolo indotto**), creando in definitiva le condizioni per un'attrazione reciproca.



Se si considera la *media nel tempo*, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma *in un dato istante* può addensarsi maggiormente da un lato ed *in un istante immediatamente successivo* può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un momento di dipolo elettrico istantaneo variabile nel tempo e mediamente nullo. Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei “dipoli indotti” variabili continuamente. Tra il dipolo “induttore” e il dipolo “indotto” nascono così forze di attrazione.



L'intensità delle forze di London dipende ovviamente solo dalla polarizzabilità  $\alpha$  delle molecole. Molecole più grandi e massicce (con elettroni superficiali meno legati) risentono in misura maggiore delle forze di London. Ad esempio, a temperatura ambiente, mentre  $F_2$  e  $Cl_2$  sono gassosi,  $Br_2$  è liquido e  $I_2$  è solido.



Per due molecole apolari aventi polarizzazione  $\alpha_1$  ed  $\alpha_2$  a distanza  $r$  l'energia di London è

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi\epsilon_o)^2} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

dove

$I = h\nu$  è l'energia di ionizzazione

con

$h =$  costante di Planck =  $6.626 \cdot 10^{-34}$  J s

$\nu =$  frequenza principale di assorbimento della molecola

Per due molecole identiche la relazione diventa

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \left( \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_o} \right)^2 \cdot \frac{I^2}{2I} \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{3}{4} \cdot (\alpha')^2 \cdot I \cdot \frac{1}{r^6}$$

Nel caso di due molecole di metano, ad esempio, con  $\alpha' = 2.6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  e  $I = 7 \text{ eV} (= 1,12 \cdot 10^{-18} \text{ J})$  l'energia di dispersione alla distanza di  $0.3 \text{ nm} (= 3 \cdot 10^{-10} \text{ m})$  è di

$$E_{London} = -\frac{3}{4} \cdot (\alpha')^2 \cdot I \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{3}{4} \cdot (2,6 \cdot 10^{-30})^2 \cdot (1,12 \cdot 10^{-18}) \cdot \frac{1}{(3 \cdot 10^{-10})^6} = -7.79 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

L'energia di London per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro  $N = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$-7.79 \cdot 10^{-21} \times 6.022 \cdot 10^{23} = -4690 \text{ J mol}^{-1} = -4,69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Le forze di London sono universali, essendo presenti anche in tutti i tipi di atomi e molecole e, nella maggior parte dei casi, costituiscono la componente prevalente delle forze di van der Waals anche in molecole polari. Affinché le interazioni dipolo-dipolo (forze di Keesom) inizino ad essere significative prevalenti rispetto alle forze di London è infatti necessario che le molecole siano di piccole dimensioni (poco polarizzabili) ed abbiano un momento di dipolo superiore ad 1 D (esempi tipici sono l'acqua e l'ammoniaca). Le forze di induzione (forze di Debye) risultano invece per lo più trascurabili.

	$\mu$ ( $10^{-30}$ C m)	$\alpha'$ ( $10^{-30}$ m <sup>3</sup> )	En Ionizz. (eV)	Keesom (orientazione) kJ mol <sup>-1</sup> (%)	Debye (induzione) kJ mol <sup>-1</sup> (%)	London (dispersione) kJ mol <sup>-1</sup> (%)
<b>Ar</b>	0	1.63	15.4	0 (0%)	0 (0%)	4 (100%)
<b>CO</b>	0.40	1.99	14.3	$2,4 \cdot 10^{-3}$ (~0%)	$2,4 \cdot 10^{-3}$ (~0%)	5,62 (99,9%)
<b>HCl</b>	3.50	2.63	13.7	1,5 (13%)	0,23 (2%)	9,41 (85%)
<b>HBr</b>	2.67	3.61	13.3	0,49 (3%)	0,18 (1%)	17,2 (96%)
<b>HI</b>	1.40	5.44	12	$2,8 \cdot 10^{-2}$ (0,1%)	$6,5 \cdot 10^{-2}$ (0,2%)	35,2 (99,7%)
<b>NH<sub>3</sub></b>	4.87	2.26	16	6,6 (44%)	0,4 (2%)	8,11 (54%)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	6.17	1.59	18	15,7 (76%)	0,42 (2%)	4,52 (22%)
Valori calcolati a 25°C per una distanza intermolecolare di 0,3 nm (3 Å)						

#### 7.6.4 Repulsione di van der Waals a corto raggio e potenziale di Lennard-Jones

In generale, l'interazione attrattiva totale fra molecole *neutre*, polari o apolari, denominata attrazione di van der Waals, dipende dal contributo delle interazioni descritte precedentemente, dipolare (di orientazione), di induzione e di dispersione. Dato che nella fase fluida tutte tre dipendono dall'inverso della sesta potenza della distanza si può esprimere unitariamente l'energia di attrazione come

$$E_{attr} = -\frac{A}{r^6}$$

dove la costante di proporzionalità  $A$  dipende dalla natura delle molecole interagenti.

Le forze di attrazione di van der Waals prevalgono alle distanze intermolecolari maggiori. Esse hanno un range compreso fra qualche Å ed un centinaio di Å.

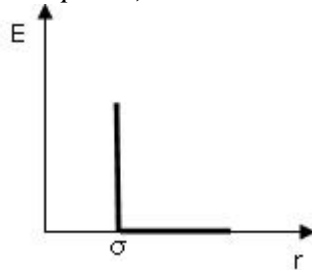
A distanze inferiori di qualche Å entrano tuttavia in gioco forze repulsive. L'effetto repulsivo a corto raggio, chiamata **repulsione sterica** o **repulsione di van der Waals**, si genera tra i nuclei che, a distanze piccole, non sono più ben schermati dagli elettroni, e fra gli elettroni stessi, soggetti a una forza repulsiva che si genera quando due o più di essi tendono ad occupare gli stessi numeri quantici, in opposizione al principio di Pauli.

Tali forze repulsive, caratterizzate da un raggio d'azione molto breve, crescono rapidamente all'avvicinarsi delle molecole. Il calcolo delle interazioni tra coppie di molecole a brevi distanze presenta notevoli difficoltà. Per esse non esiste infatti un'equazione ricavata teoricamente che le descriva e ci si affida quindi ad alcune funzioni potenziali empiriche. E' richiesto solo che esse tendano a zero per  $r$  che tende all'infinito più velocemente del termine  $r^6$ .

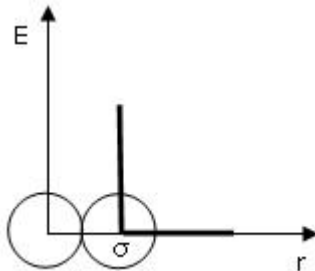
Una drastica approssimazione, che in qualche caso si adotta per semplificare la trattazione, consiste nell'assumere per le repulsioni a corto raggio la forma

$$\begin{aligned} E &= 0 & \text{per } r > \sigma \\ E &= \infty & \text{per } r \leq \sigma \end{aligned}$$

note come **repulsioni a sfera rigida** (*hard-sphere*).



dove  $\sigma$ , detto **diametro di collisione**, è il diametro della sfera che approssima l'atomo o la molecola. È la distanza di massimo avvicinamento di due molecole e dunque la distanza che separa i due nuclei quando le molecole urtano ed al di sotto della quale la repulsione diventa infinita (impenetrabilità).



Per determinare  $\sigma$  si utilizza spesso la somma dei raggi di van der Waals delle molecole interagenti.

Una approssimazione migliore e molto utilizzata rispetto al modello a sfera rigida è quella di Lennard-Jones in cui la parte repulsiva ha una dipendenza da  $r^{12}$

$$E_{rep} = \frac{B}{r^{12}}$$

dove la costante di proporzionalità  $B$  dipende, ancora una volta, dalla natura delle molecole. La repulsione cresce inversamente alla distanza  $r$  fra gli atomi elevata alla dodicesima potenza, cioè molto bruscamente. Non esistono argomenti teorici in favore dell'esponente 12, che è stato scelto solo per convenienza di calcolo (essendo il quadrato del termine  $r^6$ ).

Per ottenere l'energia netta dell'interazione intermolecolare si sommano le energie di repulsione e di attrazione viste precedentemente

$$E = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

Questa relazione si scrive solitamente nella forma del potenziale di Lennard-Jones

$$E_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

in cui compaiono i parametri  $\sigma$  e  $\varepsilon$ , il cui valore dipende dal tipo di atomi.

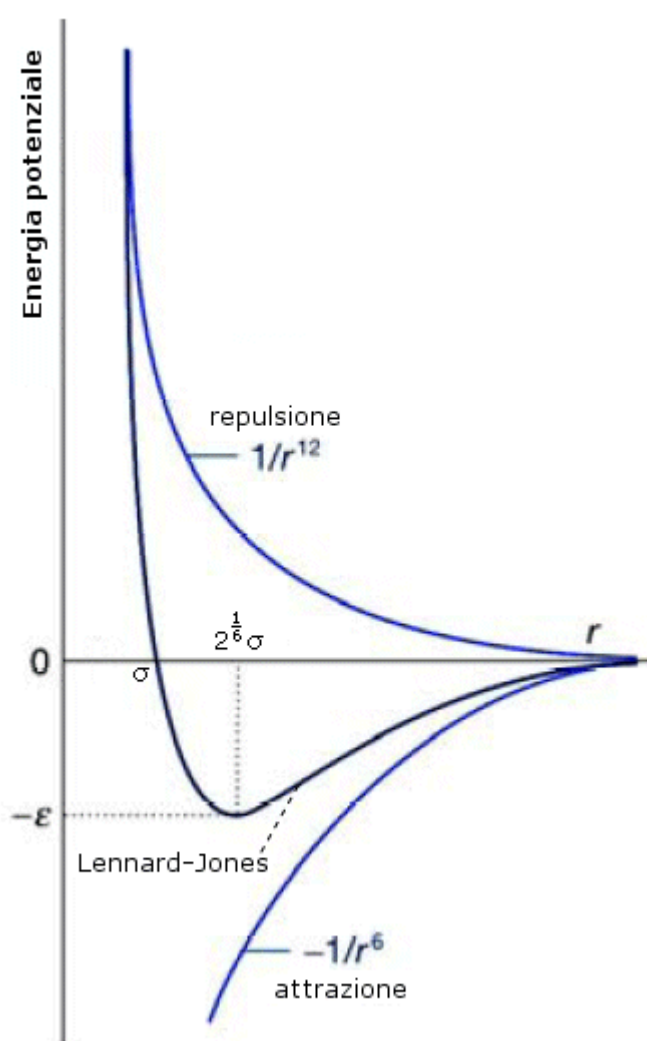
Il primo ( $\sigma$ ) ha le dimensioni di una lunghezza ed è la distanza alla quale il potenziale si annulla.

Il secondo ( $\varepsilon$ ) ha le dimensioni di un'energia e rappresenta la profondità della buca di potenziale e dunque l'**energia di interazione** intermolecolare.

I due parametri possono essere messi in relazione rispettivamente con il diametro atomico e con la massima energia di attrazione tra una coppia di molecole. Se A e B sono molecole diverse, si definisce

$$\sigma = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad \varepsilon = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}$$

Il potenziale di Lennard-Jones è particolarmente adatto per simulazioni di gas nobili

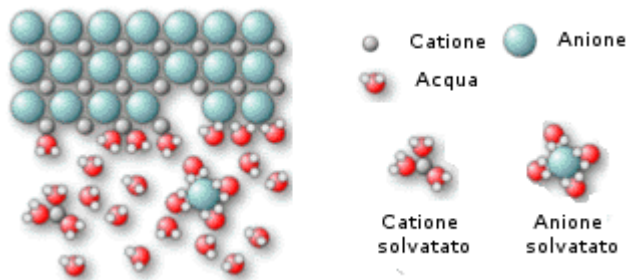


### 7.6.5 Interazioni tra ioni e molecole neutre

Un particolare tipo di interazioni intermolecolari possono essere considerate quelle che si manifestano tra ioni e molecole neutre, sia polari che apolari. L'intensità di tali interazioni è superiore a quella delle forze di van der Waals ( $0.1 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), ma inferiore alle forze di legame (covalente, ionico e metallico) ed è dell'ordine di  $10^1 - 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- *Interazione Ione-Dipolo permanente*

Questa interazione è all'origine della solubilità delle sostanze ioniche in acqua. Durante il processo di *idratazione* (solvatazione) il catione attrae l'estremità negativa dei dipoli dell'acqua, l'anione l'estremità positiva. Il numero di molecole di acqua legate, denominato numero di idratazione dello ione, è direttamente proporzionale alla carica dello ione e inversamente proporzionale alla sua dimensione. Ioni piccoli come  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  sono capaci di legare molecole di acqua nella prima sfera di idratazione e producono ordine anche oltre questa sfera, per questo si chiamano ioni strutturanti. Uno solido si scioglie se la sua energia reticolare è inferiore dell'energia di idratazione. I valori caratteristici di intensità di queste interazioni cadono nell'intervallo 40-600  $\text{kJ mol}^{-1}$ .



L'energia di interazione fra uno ione avente carica  $q$  e un dipolo permanente  $\mu$ , libero di ruotare (e quindi in fase fluida), ad una distanza  $r$  è

$$E = -\frac{1}{6kT} \left( \frac{Q \cdot \mu}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^4}$$

dove, al solito, il segno negativo indica che l'interazione è attrattiva, con

$k$  = costante di Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$\epsilon_0$  = costante dielettrica del vuoto =  $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-2} \text{ N}^{-1}$

$T$  = temperatura assoluta

Ad esempio, a  $25^\circ\text{C}$  l'energia di interazione per uno ione monovalente ( $Q = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) ed una molecola d'acqua con  $\mu = 1,85 \text{ D}$  ( $= 6,17 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$ ) alla distanza di  $0,3 \text{ nm}$  ( $= 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) è di

$$E = -\frac{1}{6kT} \left( \frac{Q \cdot \mu}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^4} =$$

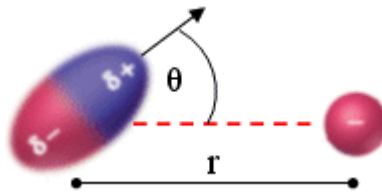
$$= -\frac{1}{6(1,38 \cdot 10^{-23})298} \cdot \left( \frac{1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,17 \cdot 10^{-30}}{4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12}} \right)^2 \cdot \frac{1}{(3 \cdot 10^{-10})^4} = -3,95 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

L'energia di interazione per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$- 3,95 \cdot 10^{-19} \times 6,022 \cdot 10^{23} = - 238000 \text{ J mol}^{-1} = - 238 \text{ kJ mol}^{-1}$$

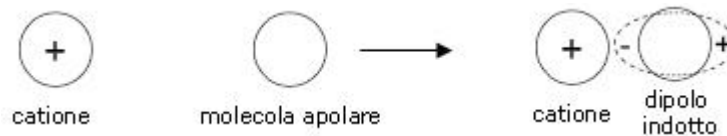
Per un dipolo stazionario l'energia di interazione con uno ione risulta inversamente proporzionale alla seconda potenza della distanza  $r$  e dipende dall'orientazione (angolo  $\theta$ ).

$$E = -\frac{(Q \cdot \mu) \cdot \cos\theta}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2}$$



- *Interazione Ione-Dipolo indotto*

Il campo elettrostatico di uno ione è in grado di polarizzare un atomo o una molecola neutra ed apolare presente nelle vicinanze deformando la sua nuvola elettronica superficiale e generando un dipolo indotto, che subisce di conseguenza un'attrazione da parte della specie ionica.



L'intensità di questa interazione dipende dalla carica ( $Q$ ) dello ione, dalla polarizzabilità ( $\alpha$ ) della molecola (o dell'atomo) apolare e decresce con la quarta potenza della distanza ( $r$ ).

$$E = -\frac{Q^2 \cdot \alpha'}{2(4\pi\epsilon_o)} \cdot \frac{1}{r^4}$$

Ad esempio, a 25°C l'energia di interazione per uno ione monovalente ( $Q = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C) ed una molecola di tetraclorometano  $\text{CCl}_4$  con volume di polarizzabilità  $\alpha' = 10,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ , alla distanza di 0.3 nm ( $= 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) è di

$$E = -\frac{Q^2 \cdot \alpha'}{2(4\pi\epsilon_o)} \cdot \frac{1}{r^4} = -\frac{(1,602 \cdot 10^{-19})^2 \cdot 10,5 \cdot 10^{-30}}{2(4 \cdot 3,14 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12})} \cdot \frac{1}{(3 \cdot 10^{-10})^4} = -1,50 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

L'energia di interazione per una mole si ottiene moltiplicando il risultato precedente per il numero di Avogadro  $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

$$-1,50 \cdot 10^{-19} \times 6,022 \cdot 10^{23} = -90100 \text{ J mol}^{-1} = -90,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Si tenga presente che: un dipolo indotto si origina sempre nell'interazione tra uno ione ed una molecola (sia essa polare o no). Se la molecola è polare, la forza di attrazione dovuta all'interazione ione-dipolo indotto si somma a quella dovuta all'interazione ione-dipolo permanente.

In conclusione si riportano i diversi tipi di legami intermolecolari e si confrontano con i legami interatomici covalente e ionico:

Tipo di interazione		$F(r)$	Energia tipica (kJ mol <sup>-1</sup> )	Esempio
Ione-specie neutra	Ione-Dipolo permanente	$r^{-4}$	50-500	Na <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>
	Ione-Dipolo indotto		10-100	Na <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
tra specie neutre (van der Waals)	Dipolo perm-Dipolo perm	$r^{-6}$	0.5-15	SO <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>
	Dipolo permanente-Dipolo indotto		0.4-4	HCl C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Dipolo istantaneo-Dipolo indotto		4-40	CH <sub>4</sub> CH <sub>4</sub>
	Legame a idrogeno	-	4-40	H <sub>2</sub> O...HOCH <sub>3</sub>
Ione-Ione	Legame ionico	$r^{-1}$	40-400	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>
Atomo-Atomo	Legame covalente	-	200-800	H-H