

ZANICHELLI

Simonetta Klein

Il racconto della chimica

ZANICHELLI

Capitolo 11

Legami, formule e geometrie molecolari

Sommario

1. Le molecole: il punto di vista quantistico
2. I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)
3. Tipi di legame covalente
4. La forma e le formule delle molecole
5. I legami fra le molecole
6. Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici
7. I metalli, il legame metallico e i solidi metallici

Le molecole: il punto di vista quantistico

La materia è costituita da atomi legati ad altri atomi mediante forze elettriche.

Si instaurano **forze attrattive** tra gli elettroni di un atomo e i protoni di un altro e **forze repulsive** fra le cariche positive dei vari nuclei e le diverse nubi elettroniche.

Le molecole: il punto di vista quantistico

Gli atomi si pongono a una distanza tale da rendere massima l'attrazione fra le cariche opposte e minima la repulsione fra cariche uguali formando il **legame chimico**.

Un legame è tanto più forte quanto più alta è l'energia necessaria per scinderlo e tanto minore è la distanza tra i nuclei degli atomi di legame.

Le molecole: il punto di vista quantistico

Legami forti (o primari)

Legami covalenti: i più forti, responsabili dell'esistenza delle molecole e della loro struttura.

Legami ionici: determinano la struttura cristallina dei solidi ionici.

Legami metallici: sono responsabili delle caratteristiche fisiche e chimiche dei solidi metallici.

I legami ionici e covalenti sono responsabili della composizione chimica delle sostanze.

Le molecole: il punto di vista quantistico

Legami deboli (o secondari)

Legami intermolecolari: si instaurano fra molecole, uguali o diverse, o in certe molecole particolarmente grandi fra parti diverse di una stessa molecola (legami intramolecolari)

Legami molecola-ione: si instaurano tra molecole e ioni. Sono responsabili delle forze di coesione in solidi e liquidi, della capacità delle sostanze di formare soluzioni e della struttura di macromolecole come il DNA.

Le molecole: il punto di vista quantistico

Nel **legame covalente** vi è una sola nube elettronica che avvolge entrambi i nuclei e gli elettroni di legame sono condivisi.

Si instaura tra atomi non metallici e fra metalli e non metalli la cui differenza di elettronegatività non superi il valore di 1,8.

Un aggregato di atomi tenuti assieme da tale legame è detto **molecola**.

Le molecole: il punto di vista quantistico

In condizioni ordinarie di pressione, temperatura e con tensioni elettriche nulle, le molecole sono presenti nei:

- **solidi molecolari**, costituiti da molecole unite da legami intermolecolari
- **solidi covalenti**, costituiti da molecole giganti
- **liquidi puri**
- **gas puri** e tutte le miscele di gas.

I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

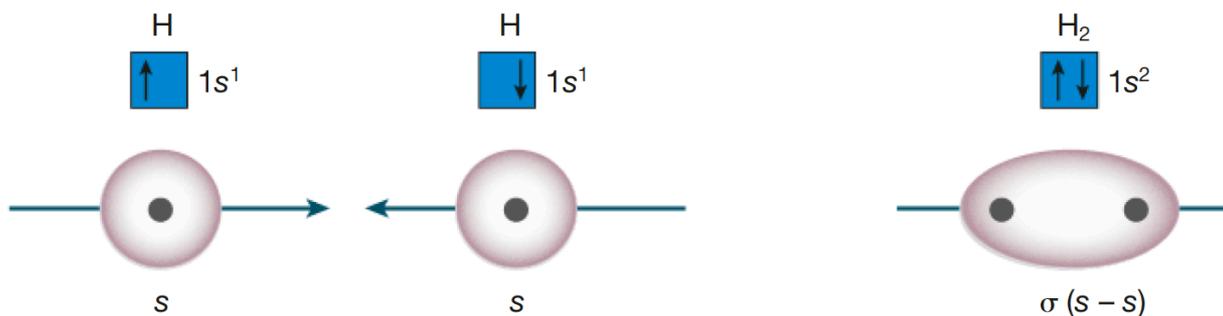
Dalla configurazione elettronica esterna degli atomi si possono determinare quali e quanti legami covalenti li tengono uniti.

I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

Legame σ

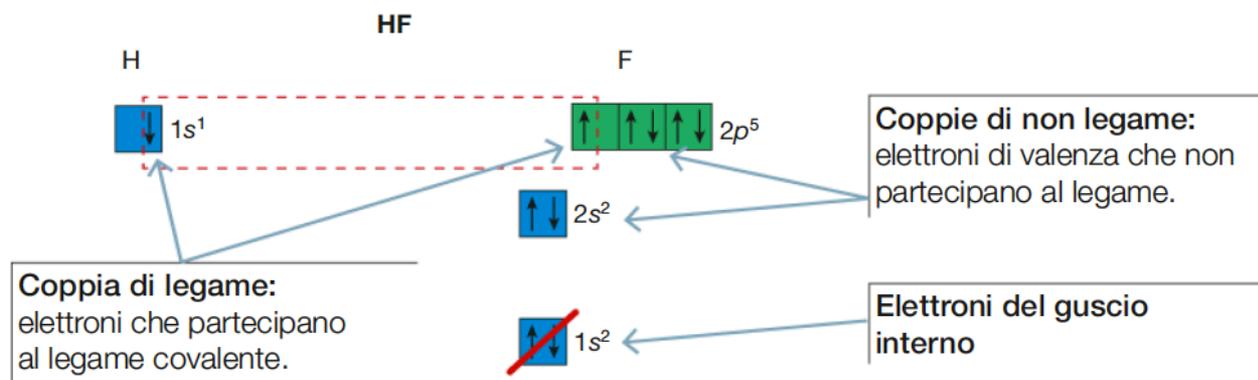
La nube elettronica ha la forma di uno o più lobi allungati sull'asse che unisce i due nuclei, determinando una simmetria di tipo cilindrico.

Formazione della molecola di idrogeno (H_2)

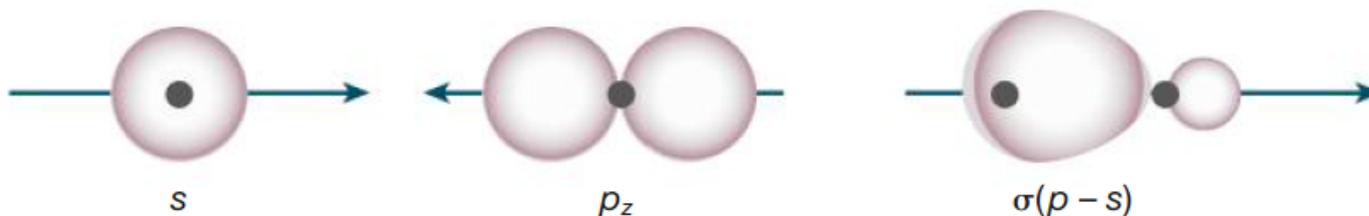


I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

Formazione della molecola di acido fluoridrico (HF)



In questo caso la nube elettronica ha una forma lobata con due lobi di volume diverso:

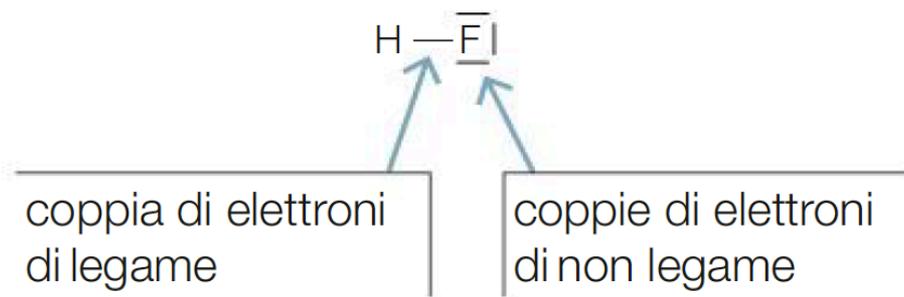


I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

La **formula di struttura** permette di visualizzare la forma della molecola. Ogni singolo trattino può rappresentare:

- un legame covalente fra gli atomi della molecola
- una coppia di elettroni di valenza che non partecipano al legame, detti elettroni di non legame.

Per esempio:

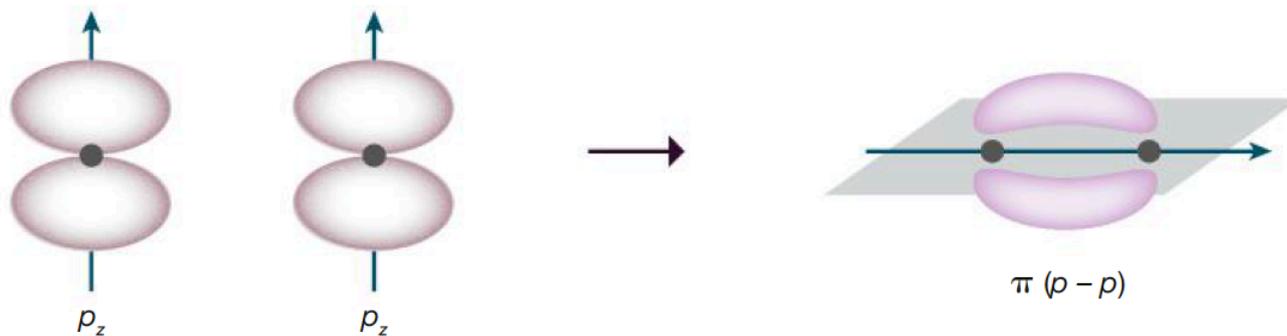


I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

Legame π

Si origina dalla combinazione laterale di due orbitali p con assi paralleli tra loro.

Nel **legame doppio** uno dei due legami è di tipo σ , poiché deriva dalla combinazione di due orbitali p lungo l'asse che unisce i nuclei, mentre il secondo è di tipo π .

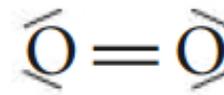
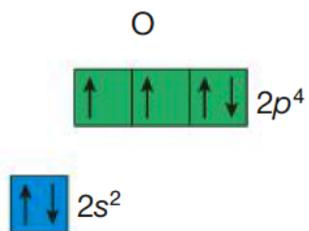
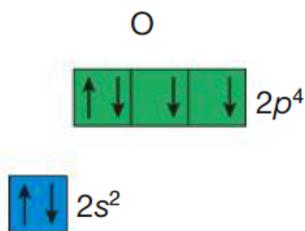


I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

Singolarmente il legame π è più debole del σ , perciò è il primo a scindersi quando la molecola riceve energia.

Complessivamente un legame doppio è più forte di un legame semplice, poiché è maggiore l'energia per scinderli entrambi.

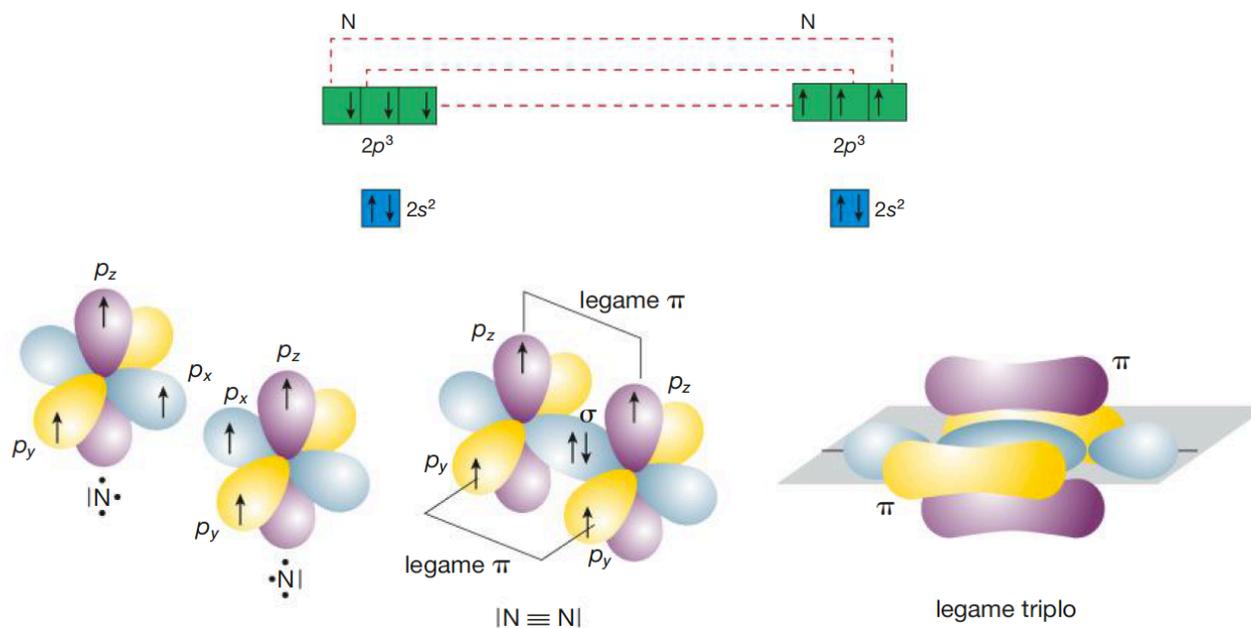
Formazione della molecola di ossigeno (O_2)



I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

Il **legame triplo** è costituito da un legame di tipo σ e due legami di tipo π .

Formazione della molecola di azoto (N_2)



I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

La **regola dell'ottetto** prevede la presenza di otto elettroni nelle configurazioni elettroniche degli atomi legati e riguarda soltanto gli atomi di C, N, O e F.

Quando uno di questi atomi si combina con altri, tende a conseguire una configurazione elettronica esterna a otto elettroni, simile a quella del gas nobile più vicino nel sistema periodico, in modo da raggiungere il massimo della stabilità.

I legami sigma (σ) e i legami pi greco (π)

Tale configurazione è stabile poiché la nube elettronica è simmetrica, uniforme e ben distribuita intorno al nucleo.

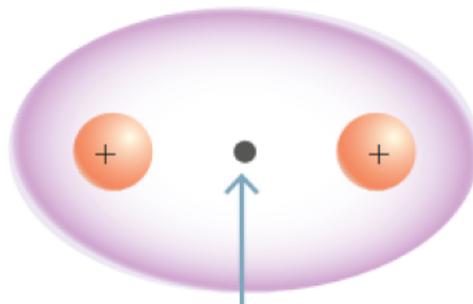
Non è rispettata da:

- elementi del terzo periodo in alcuni casi
- elementi appartenenti a periodi superiori al terzo
- elementi poveri di elettroni
- elementi in composti aventi un numero dispari di elettroni (radicali).

Tipi di legame covalente

Il **legame covalente puro o apolare o omopolare** è il legame tra due atomi dello stesso elemento.

La nube elettronica è distribuita in modo simmetrico, poiché i nuclei identici esercitano una uguale forza elettrostatica sugli elettroni di legame.



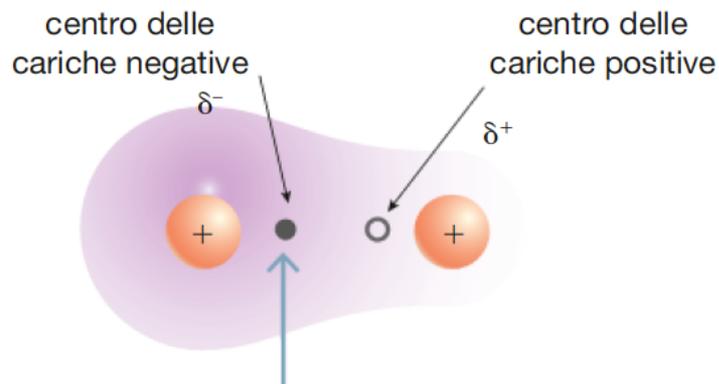
Il centro delle cariche positive e negative coincide.

Tipi di legame covalente

Il **legame covalente polare o eteropolare** è il legame tra due atomi di elementi diversi.

La nube elettronica è asimmetrica: l'atomo più elettronegativo trattiene di più gli elettroni di legame.

Il grado di polarità è tanto maggiore più è elevata la differenza di elettronegatività degli atomi legati.

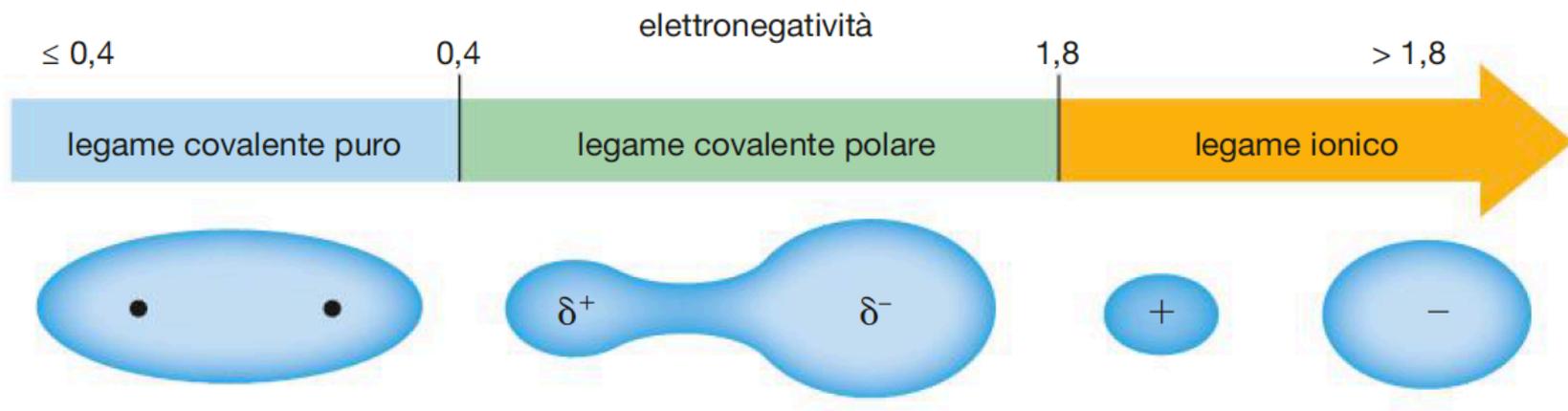


si ha separazione di carica

Tipi di legame covalente

In base alla differenza di elettronegatività si ha:

- **0-0,4** legame covalente puro
- **fino a 1,8** legame covalente polare
- **superiore a 1,8** legame ionico.



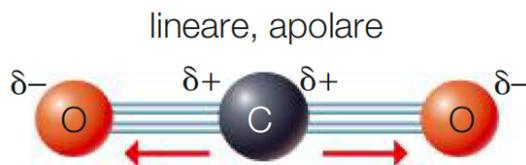
Tipi di legame covalente

La **polarità** dei singoli legami si riflette sull'intera molecola.

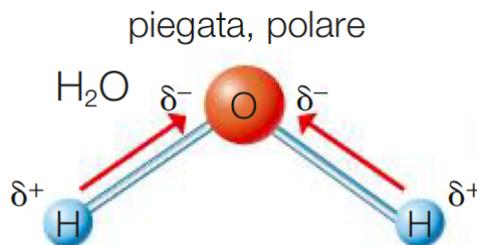
Legami tra atomi dello stesso tipo hanno una distribuzione uniforme delle cariche negative la molecola è apolare.

Tipi di legame covalente

La molecola di CO_2 è apolare, poiché i due legami C-O sono simmetrici e le cariche si bilanciano a vicenda.



In H_2O i due legami O-H covalenti polari non si trovano esattamente da parti opposte perciò la molecola è polare.



La forma e le formule delle molecole

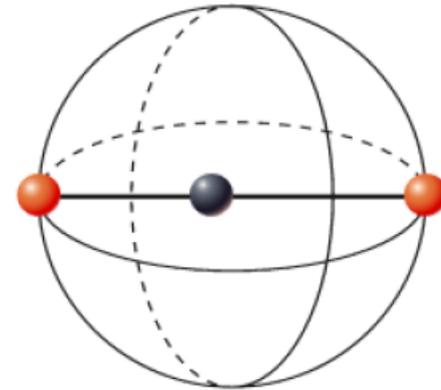
La **teoria VSEPR (repulsione delle coppie elettroniche di valenza)** si usa per determinare la geometria di una molecola dalla sua formula grezza.

Le coppie di elettroni di legame e di non legame esercitano reciprocamente forze repulsive che le portano a distanziarsi il più possibile tra loro, definendo la forma della molecola.

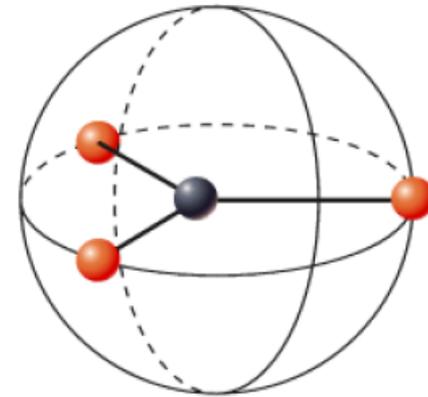
In base al numero di coppie che si respingono si possono individuare diversi scenari.

La forma e le formule delle molecole

Due coppie si dispongono da parti opposte rispetto al centro formando tra loro due **angoli di 180°** .

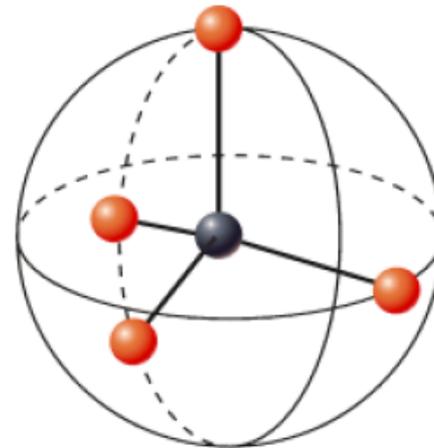


Tre coppie si dispongono lungo gli assi di un triangolo equilatero separate da tre **angoli di 120°** .



La forma e le formule delle molecole

Quattro coppie i allineano lungo gli assi di un tetraedro formando tra loro quattro angoli di $109,5^\circ$.



La forma e le formule delle molecole

Come costruire la formula di struttura

1. Si conta il numero di elettroni esterni di ogni atomo. Dividendo per due si ottiene il numero totale di coppie elettroniche dell'intera molecola.

In una molecola, gli elettroni esterni di ogni atomo apparterranno a legami σ , legami π e coppie di non legame.

La forma e le formule delle molecole

Per esempio, per la molecola di SO_3 :

Silicio
14° gruppo:
4 elettroni esterni

Ossigeno
16° gruppo:
6 elettroni esterni

			13 III	14 VI	15 V	16 VI	17 VII	18 VIII
			5 B boro	6 C carbonio	7 N azoto	8 O ossigeno	9 F fluoro	10 Ne neon
			13 Al alluminio	14 Si silicio	15 P fosforo	16 S zolfo	17 Cl cloro	18 Ar argon
29 Cu rame	30 Zn zinco	31 Ga gallio	32 Ge germanio	33 As arsenico	34 Se selenio	35 Br bromo	36 Kr cripton	

S: 6 elettroni di valenza

O: 6 elettroni di valenza

Totale: $6 + 6 \times 3 = 24$ elettroni = 12 coppie

La forma e le formule delle molecole

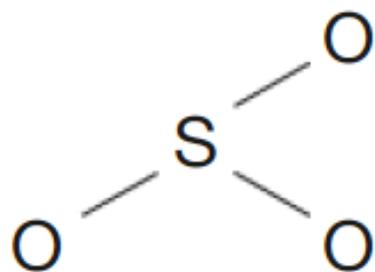
2. Si ricava lo scheletro σ della molecola. Si disegna un abbozzo della struttura molecolare unendo tutti gli atomi con legami semplici considerando che:

- la struttura della molecola è quasi sempre la più simmetrica possibile
- negli ossiacidi H è legato O
- nei composti organici gli atomi di C sono quasi sempre legati fra loro
- gli atomi di H formano sempre e soltanto un legame covalente semplice.

La forma e le formule delle molecole

Per esempio, per la molecola di SO_3 :

Totale: $6 + 6 \times 3 = 24$ elettroni = 12 coppie



anidride solforica

scheletro σ , un primo abbozzo

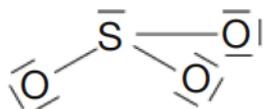
La forma e le formule delle molecole

3. Si aggiungono i doppietti di non legame a tutti gli atomi in modo da rispettare la regola dell'ottetto.
4. Si contano tutte le coppie di elettroni presenti.
 - Se il numero corrisponde a quanto ricavato al punto 1, la molecola forma solo legami σ . Si può già ricavare la geometria molecolare definitiva.
 - Se il numero di coppie è più alto si procede con i punti che seguono.

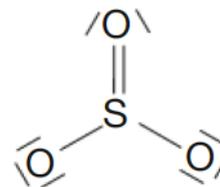
La forma e le formule delle molecole

5. Si eliminano due doppietti di non legame in due atomi adiacenti e si uniscono con un legame doppio.

✘ No!



✔ Sì!



6. Si contano di nuovo tutte le coppie di elettroni.

- Se il valore corrisponde a quello ottenuto al punto 1 si passa al punto 7.
- Se il valore corrisponde a quello ottenuto al punto 1 si torna al punto 5.

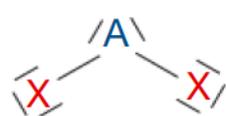
La forma e le formule delle molecole

7. Tutti i legami σ , π e le coppie di non legame sono stati assegnati.

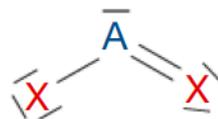
La forma finale della molecola sarà determinata dalla repulsione fra le coppie di elettroni σ e le coppie di non legame in base allo schema riportato di seguito.

La forma e le formule delle molecole

Formule grezze



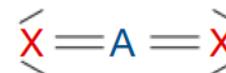
Molecola angolata
derivante
dal tetraedro



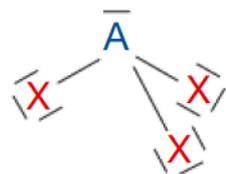
Molecola angolata
derivante dal
triangolo equilatero



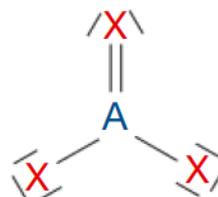
Molecola
lineare



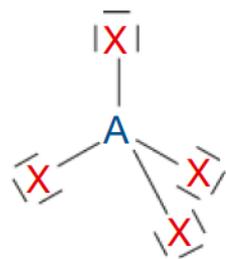
Molecola
lineare



Molecola piramidale
derivante
dal tetraedro



Molecola
planare
trigonale



Molecola tetraedrica

La forma e le formule delle molecole

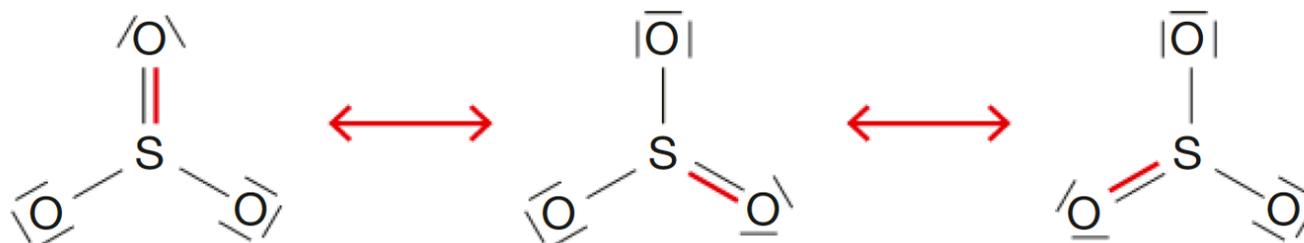
Nella molecola di SO_3 la posizione scelta per il legame π è arbitraria. Si potrebbe legare con la stessa probabilità S a uno qualsiasi degli atomi di O.

I dati sperimentali sulle distanze tra gli atomi non mostrano un legame π più corto, ma tre legami di pari lunghezza intermedia fra un legame semplice e uno doppio.

La forma e le formule delle molecole

Si è interpretata con una struttura in cui oltre ai tre legami σ c'è un **legame π delocalizzato**: gli orbitali p degli atomi di O e S si combinano generando una nube elettronica di tipo π che unisce i quattro atomi.

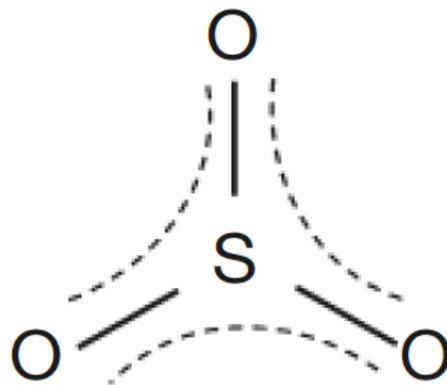
I legami π delocalizzati si rappresentano con le **formule limite**, che indicano i possibili casi estremi in cui la nube π potrebbe posizionarsi.



La forma e le formule delle molecole

Nella realtà la molecola ha una struttura intermedia fra diverse formule limite, detta **ibrido di risonanza**.

Nell'ibrido di risonanza gli elettroni di non legame non sono indicati e il legame π delocalizzato è rappresentato con una linea tratteggiata.



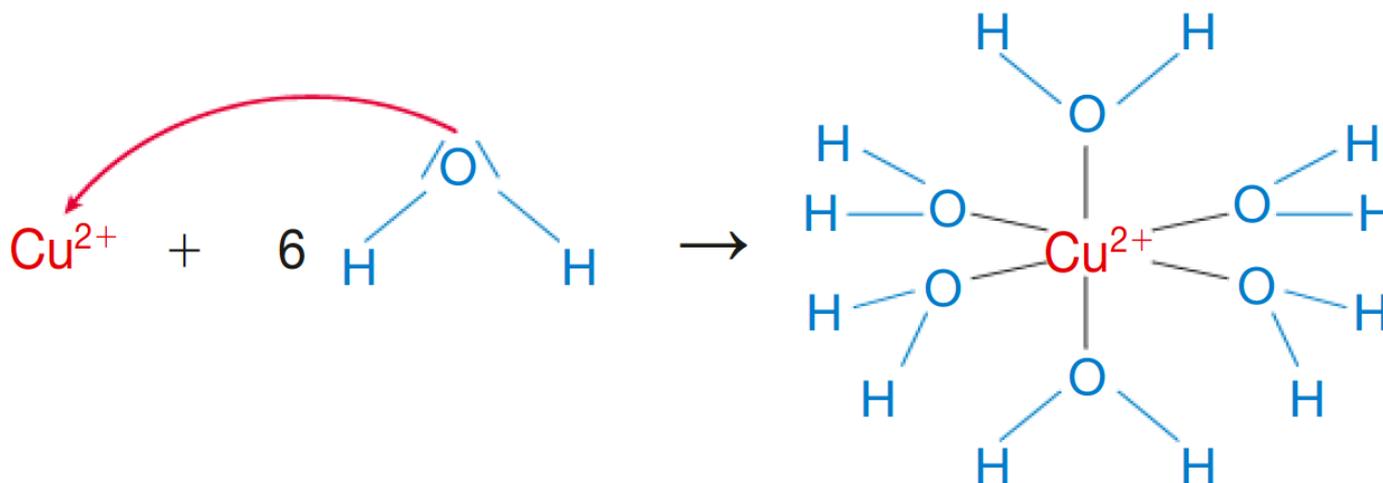
La forma e le formule delle molecole

Il legame covalente è **di coordinazione o dativo** quando uno dei due atomi mette a disposizione del legame entrambi gli elettroni della coppia condivisa, mentre l'altro non utilizza nessuno dei propri elettroni.

Si forma quando una base reagisce con un acido, secondo la definizione di Lewis.

La forma e le formule delle molecole

Gli ioni metallici formano legami di coordinazione con piccole molecole come H_2O o NH_3 formando ioni molecolari detti **ioni complessi**.



I legami fra le molecole

I **legami chimici deboli** o **legami secondari** si instaurano fra molecole neutre, fra ioni e molecole e fra parti diverse di una stessa molecola. Sono:

- le **forze di van der Waals**, tra molecole neutre, polari o apolari
- i **legami a idrogeno**, tra molecole polari. Sono particolarmente forti e influenzano la geometria degli aggregati di molecole
- i **legami ione-molecola** si instaurano quando un sale si scioglie in un solvente polare.

I legami fra le molecole

Tra le **forze di van der Waals**, sulla base della polarità delle molecole che vi partecipano si distinguono tre casi:

- legami tra molecole apolari
- legami fra molecole polari e molecole apolari
- legami fra molecole polari

I legami fra le molecole

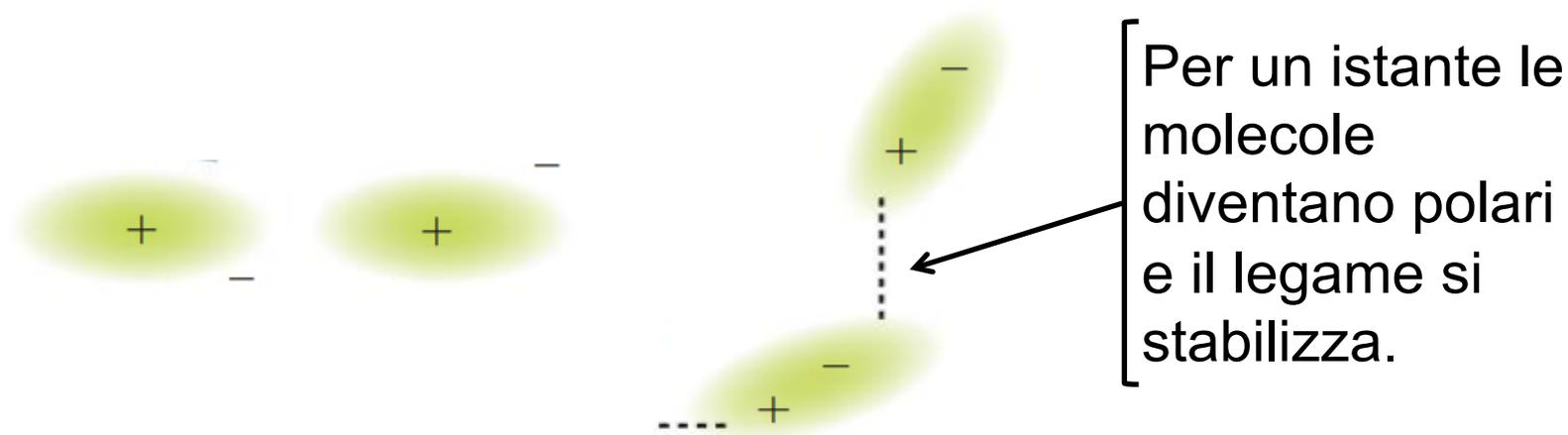
Legami tra molecole apolari

A causa dei rispettivi moti elettronici, le molecole apolari si polarizzano per un istante divenendo dipoli istantanei.

Si orientano in modo da esercitare una reciproca forza attrattiva, minimizzando le forze repulsive fra gli elettroni.

I legami fra le molecole

Le forze fra dipoli istantanei sono dette forze di **dispersione di London**. Sono le più deboli delle forze di van der Waals.

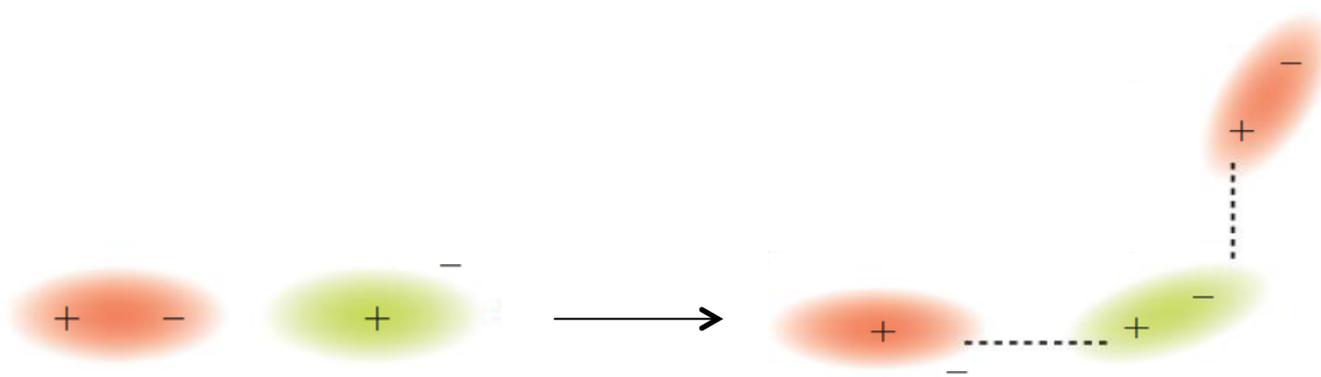


I legami fra le molecole

Legami fra molecole polari e molecole apolari

L'estremità positiva della molecola polare, detta **dipolo permanente**, attrae gli elettroni dell'altra generando un **dipolo indotto**.

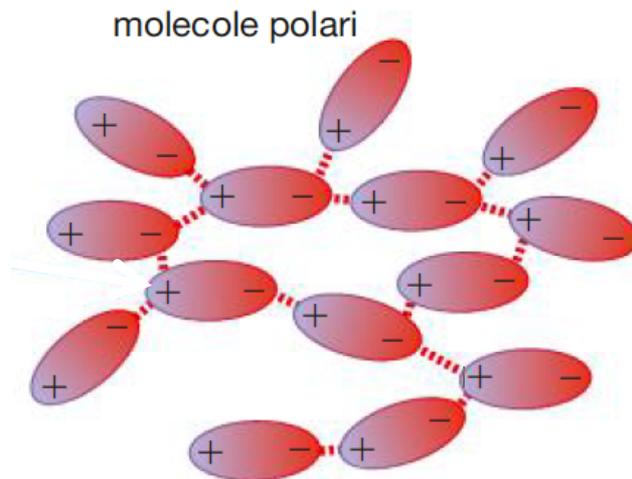
Il legame che si stabilisce in questo caso è più forte rispetto al legame tra molecole apolari.



I legami fra le molecole

Legami tra molecole polari

Due molecole polari vicine si orientano con l'estremità positiva dell'una vicina al polo negativo dell'altra: si genera una forza attrattiva maggiore delle precedenti detta **forza dipolo-dipolo**.



I legami fra le molecole

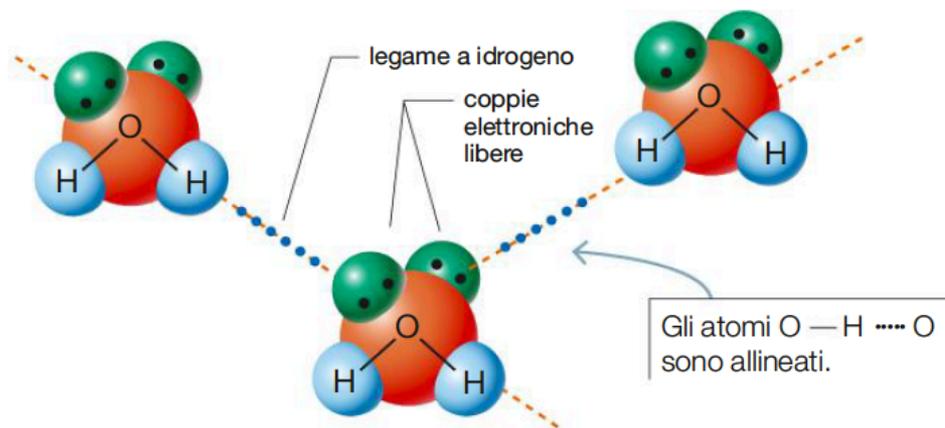
Il **legame a idrogeno** si instaura fra molecole in cui un atomo di H è unito con un legame covalente a un atomo elettronegativo (O, N o F). Riguarda, cioè, le molecole con gruppi -OH, -NH, -FH.

L'idrogeno legato a un atomo molto elettronegativo forma un dipolo con la carica positiva concentrata in uno spazio piccolissimo, che attrae fortemente le estremità negative di altre molecole.

I legami fra le molecole

Tale legame è **direzionale**: le molecole devono disporsi con una precisa geometria, in modo che H si trovi tra i due atomi ai quali è unito per massimizzare la forza di legame.

L'acqua può formare legami a idrogeno e da questo dipendono molte sue proprietà.



I legami fra le molecole

Proprietà dell'acqua

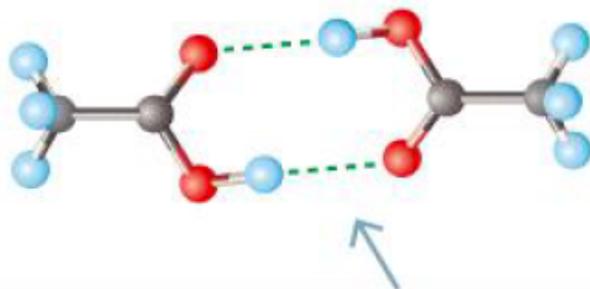
A temperatura ambiente è liquida poiché i legami a idrogeno aggregano le molecole: questo ostacola evaporazione ed ebollizione.

È un ottimo solvente sia per sostanze molecolari, con cui forma legami a idrogeno, sia per sostanze ioniche, con cui stabilisce legami ione-molecola.

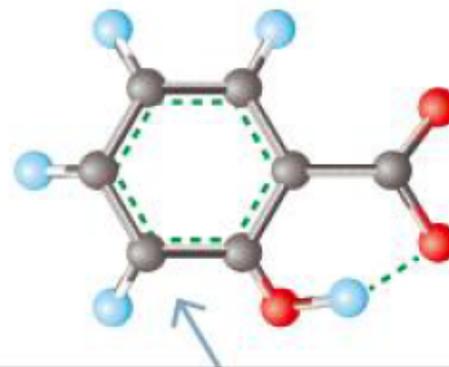
Il ghiaccio ha densità minore dell'acqua liquida: i legami idrogeno costringono le molecole allo stato solido a una distribuzione più distanziata rispetto a quello liquido.

I legami fra le molecole

I legami a idrogeno possono essere **intermolecolari** o **intramolecolari**.



L'acido acetico in fase gassosa forma legami a idrogeno intermolecolari.



L'orto-idrossibenzoato forma legami a idrogeno intramolecolari.

Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

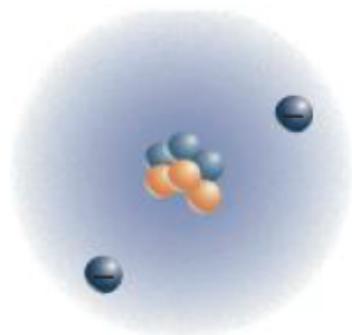
Uno **ione** è un atomo o una molecola con una carica elettrica (la somma di tutti gli elettroni non coincide con quella dei protoni).

Il valore numerico della carica è pari alla differenza fra il numero dei protoni e quello degli elettroni. Il segno, positivo o negativo, è quello delle particelle in maggior numero.

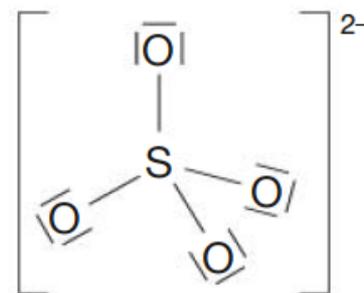
Si chiamano **cationi** gli ioni positivi e **anioni** quelli negativi.

Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

Si distinguono **ioni monoatomici**, costituiti da singoli atomi, e **ioni molecolari o poliatomici** nei quali più atomi uniti da legami covalenti, complessivamente, hanno elettroni in un numero diverso dai protoni.



ione litio Li^+ :
3 protoni e 2 elettroni



ione solfato:
50 elettroni
e 48 protoni, carica -2

Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

Le sostanze costituite da atomi diversi, la cui differenza di elettronegatività è maggiore di 1,8 sono **solidi cristallini ionici**.

Il **legame ionico** fa parte dei legami chimici forti o primari. È l'attrazione elettrostatica che si instaura fra ioni di carica opposta in un solido ionico.

I solidi ionici, detti **sali**, hanno una struttura cristallina nella quale gli ioni di segno opposto si alternano ordinatamente nello spazio con una geometria caratteristica per ogni sostanza.

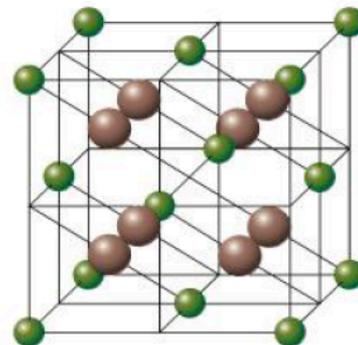
Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

Nei cristalli ionici, complessivamente la proporzione fra anioni e cationi è costante ed è espressa tramite la formula molecolare.

Per esempio, la fluorite è costituita da un reticolo di ioni Ca^{2+} con tutte le cavità dei tetraedri occupate da ioni F^- .



CaF_2



Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

L'**energia reticolare** è l'energia che occorre fornire a una mole di sostanza salina per separare gli ioni e portarli allo stato gassoso, cioè per scindere il legame ionico di un sale.

È tanto maggiore quanto più è stabile il legame ionico.

La forza del legame varia in base al raggio dello ione: ioni più grandi mantengono le distanze tra nuclei e elettroni più elevate facilitando la scissione del legame.

Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

I sali possono sciogliersi in solventi polari, formando soluzioni saline. Esse fanno aumentare la conducibilità elettrica del solvente, per questo sono dette **soluzioni elettrolitiche**.

Quando il cristallo di un sale ionico è immerso in acqua, le molecole polari del solvente si orientano avvicinando le estremità positive di H agli ioni negativi del sale e le molecole negative di O agli ioni positivi.

Anioni e cationi, attratti dalle molecole d'acqua, si distaccano dal reticolo entrando in soluzione.

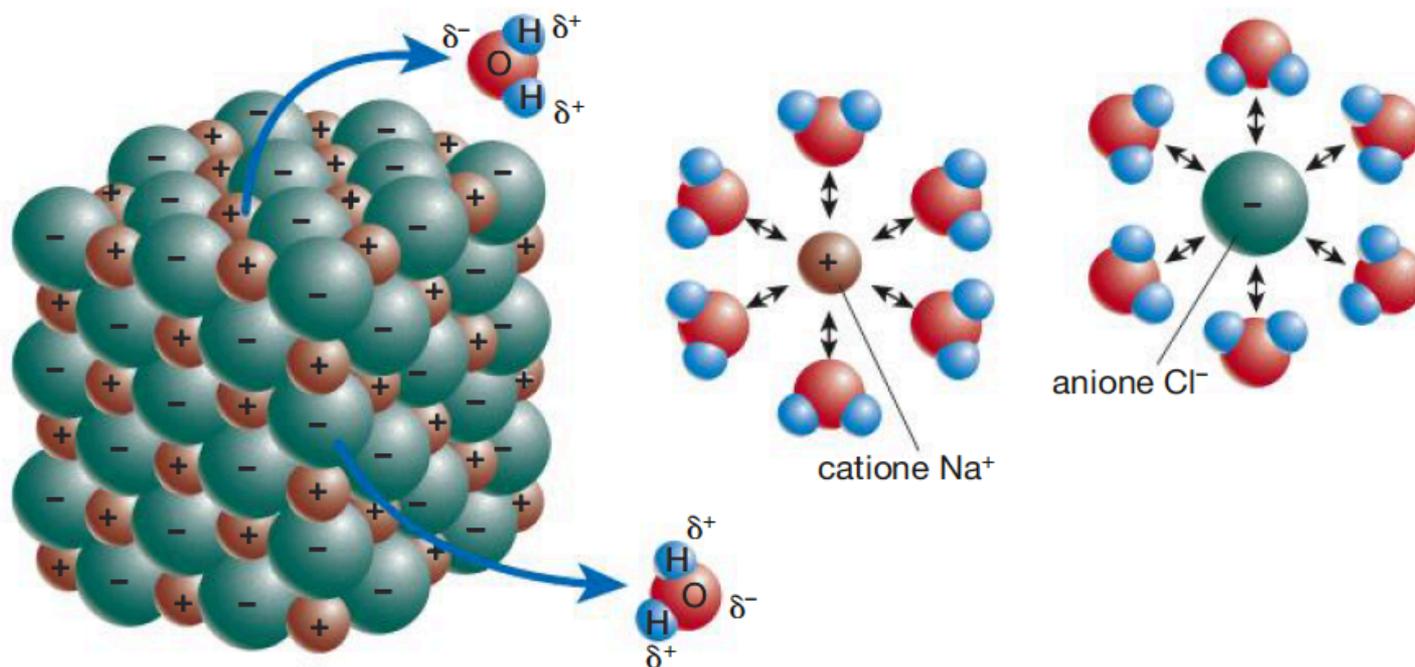
Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici

L'interazione fra ciascuno ione e l'estremità di segno opposto delle molecole d'acqua si chiama **legame ione-molecola o ione-dipolo**.

Le particelle costituite da uno ione e dalle molecole di solvente intorno a esso sono dette **ioni solvatati**.

Il fenomeno nel complesso è detto **solvatazione**.

Gli ioni, il legame ionico e i solidi ionici



I metalli, il legame metallico e i solidi metallici

I **metalli** sono gli elementi più abbondanti della tavola periodica e hanno caratteristiche comuni:

- sono solidi cristallini con elevata densità e durezza
- sono **duttili** e **malleabili**, cioè possono formare rispettivamente fili e lamine
- sono buoni conduttori di elettricità e calore
- hanno una caratteristica lucentezza metallica.

I metalli, il legame metallico e i solidi metallici

Il **legame metallico** è il responsabile delle caratteristiche dei metalli.

È un legame chimico forte o primario dovuto all'attrazione fra ioni metallici positivi e gli elettroni mobili che li circondano.

Un **solido cristallino metallico** è costituito da ioni positivi ordinati nello spazio in un reticolo compatto, mentre gli elettroni di valenza di tutti gli ioni sono liberi di muoversi in un'unica nube elettronica estesa a tutto il cristallo.

I metalli, il legame metallico e i solidi metallici

Il reticolo può essere deformato senza rompere il legame in quanto la nube elettronica si mantiene anche quando gli atomi scorrono gli uni sugli altri.

Gli elettroni possono fluire liberamente conferendo alta conducibilità di calore e elettricità.

