



*Centro Studi
Colombo*

I legami chimici

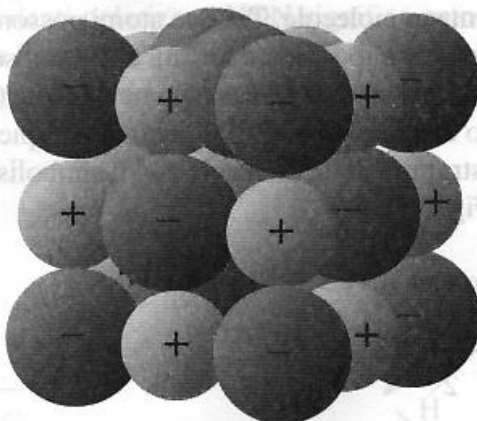
IL LEGAME CHIMICO E LA RAPPRESENTAZIONE DELLE MOLECOLE

5.1 IL LEGAME CHIMICO

Si dà il nome di **legame chimico** alle forze di attrazione che legano gli atomi nelle molecole e gli ioni nei reticoli cristallini. I legami si formano perché gli atomi legandosi diventano più ordinati e raggiungono uno stato di maggiore stabilità (raggiungono in molti casi la configurazione elettronica esterna a otto elettroni di un gas nobile). I legami possono essere di tre tipi: *ionico*, *covalente* e *metallico*, ma i chimici ne hanno inventato un quarto che è un vero e proprio "falso della chimica": il *legame dativo*. Li vedremo tutti.

5.1.1 IL LEGAME IONICO

Il legame ionico è l'attrazione, di natura elettrostatica (simile a quella con cui si attraggono due sfere metalliche cariche di carica positiva e negativa), che si esercita tra ioni di carica opposta nei reticoli cristallini dei composti ionici (Fig. 5.1).



□ **Figura 5.1**

Non individua molecole, in quanto ogni ione positivo nel reticolo tridimensionale è legato a tutti gli ioni negativi presenti nel cristallo, più fortemente a quelli vicini, meno fortemente a quelli lontani, e non è quindi direzionale. Si forma tra elementi caratterizzati dall'aver una forte differenza di elettronegatività (si accetta debba essere superiore a 1,9). La formula di un composto ionico rappresenta solo il rapporto molare tra gli ioni presenti nel cristallo, espresso dai numeri interi più semplici. In genere uno degli elementi che formano il legame, precede, nella tavola periodica, il gruppo dei gas nobili, di una o due caselle, l'altro lo segue. Così, gli atomi coinvolti nel legame, formando ioni

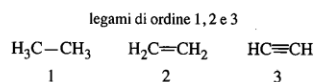
positivi e negativi, raggiungono la configurazione a otto elettroni dei gas nobili (es. Na^+ e Cl^-). Tuttavia, il semplice raggiungimento della struttura otteale (regola dell'ottetto) non giustifica, da un punto di vista energetico, la formazione del legame ionico. Infatti l'energia globale dei due ioni (Na^+ e Cl^-), presi a distanza, è maggiore di quella degli atomi corrispondenti. Solo quando i due ioni si avvicinano ad una distanza (**distanza di legame**) tale da formare una coppia ionica che si attrae, viene emessa energia totale sufficiente per giustificare la formazione del legame con raggiungimento di una coppia ionica "regolare", ovvero di carica opposta. In realtà non si ha mai una semplice attrazione tra due ioni, ma si ha la formazione di un reticolo cristallino, una struttura ordinata tridimensionale (Fig. 5.1) in cui più ioni di segno opposto si circondano reciprocamente attraendosi. In tal modo, l'energia emessa nell'instaurarsi del legame ionico è ancora maggiore e in pratica si identifica con l'energia reticolare del composto ionico che pertanto è cristallino. L'energia reticolare è quindi l'energia emessa dagli ioni quando formano il reticolo, riferita alla formazione di una mole di formule del composto ionico. Conseguentemente, l'energia reticolare rappresenta anche l'energia necessaria per separare gli ioni di una mole di formule di un composto ionico portandoli dal cristallo in fase gassosa.

La più piccola parte del reticolo che ne conserva tutte le caratteristiche geometriche è detta cella elementare. La ripetizione della cella elementare nelle tre direzioni dello spazio permette di descrivere l'intero reticolo.

I composti ionici sono solidi a temperatura ambiente, hanno elevato punto di fusione, sono fragili, conducono la corrente allo stato fuso e in soluzione acquosa in quanto gli ioni non sono vincolati a posizioni fisse (nodi del reticolo ionico) come allo stato solido ma possono muoversi: quelli positivi (cationi) verso il polo negativo, quelli negativi (anioni) verso il polo positivo, si ha così movimento globale di carica elettrica e, cioè, passaggio di corrente elettrica¹.

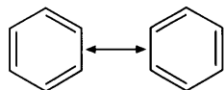
5.1.2 IL LEGAME COVALENTE

Il legame covalente è il legame che si realizza quando due atomi mettono in comune una o più coppie di elettroni di valenza² e formano molecole. Tra due atomi possono essere condivise al massimo tre coppie di elettroni e quindi si possono formare legami covalenti semplici, doppi e tripli. Le coppie di elettroni che formano il legame sono rappresentate nel legame (secondo una rappresentazione detta di Lewis) con un trattino o con due puntini. Il numero di coppie di elettroni condivisi, evidente dalla rappresentazione della struttura della molecola con il simbolismo di Lewis, definisce l'**ordine di legame** fra i due atomi (Fig. 5.2):



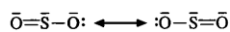
□ Figura 5.2

Non sempre però la rappresentazione delle molecole secondo Lewis rende conto di tutte le loro proprietà. Spesso una sola struttura di Lewis non spiega tutte le proprietà di una molecola. Nei casi in cui ciò accade, si rimedia (secondo la teoria VB) ricorrendo all'artificio della risonanza per cui si usano più strutture di Lewis che differiscono solo per la disposizione degli elettroni (forme limite di risonanza) in modo che tutte assieme, a guisa di un complesso identikit fornito da più persone, danno informazioni sulla struttura reale della molecola. La struttura reale della molecola è una sola, viene detta ibrido di risonanza, non coincide con nessuna delle forme limite usate per rappresentarla (nessuna delle quali esiste) e ha un contenuto energetico minore (è quindi più stabile) di quello calcolabile teoricamente per ciascuna delle sue forme limite. Un caso importante di risonanza si ritrova in chimica organica e riguarda il benzene, l'idrocarburo aromatico più semplice:



forme limite di risonanza del benzene

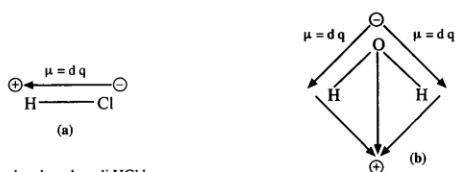
Esistono però anche ibridi di risonanza di composti o ioni inorganici, come ad esempio la molecola del diossido di zolfo o anidride solforosa:



Un legame covalente può essere apolare o polare a seconda dell'elettronegatività degli elementi legati. Un legame covalente tra atomi uguali o aventi elettronegatività molto vicina è detto legame covalente puro o legame omopolare; invece un legame covalente tra atomi aventi una differente elettronegatività (con differenze comprese tra 0,5 e 1,9) è detto legame covalente polare.

Al legame covalente polare (detto anche eteropolare o polarizzato) è associata una separazione di cariche rappresentata da un vettore (momento dipolare) che va dal polo negativo (atomo più elettronegativo) a quello positivo (atomo meno elettronegativo) (Fig. 5.3a).

La presenza di legami covalenti polarizzati NON significa automaticamente che la molecola è polare, in quanto una molecola è polare se presenta un momento dipolare, se cioè la somma dei vettori momento dipolare dei singoli legami è diversa da zero: l'acqua contiene legami covalenti polarizzati ed è polare (Fig. 5.3b).

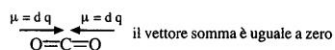


La molecola polare di HCl ha un dipolo $\mu = d q$ dove d è la distanza tra il baricentro delle cariche positive e quello delle cariche negative, q è il valore della carica

Si trova il vettore somma dei momenti dipolari con la regola del parallelogramma e si vede se è diverso da zero

□ Figura 5.3

Al contrario, l'anidride carbonica, o diossido di carbonio, contiene legami covalenti polarizzati ma è apolare in quanto i vettori dei momenti dipolari dei singoli legami si annullano reciprocamente (Fig. 5.3c).



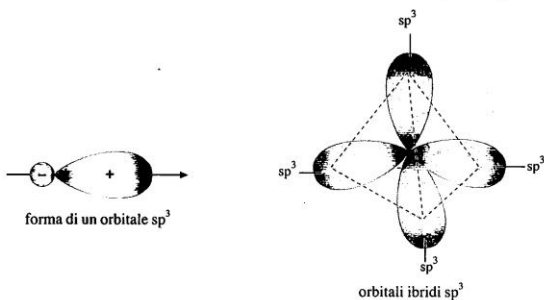
□ Figura 5.3c

Se una molecola presenta un momento dipolare, essa è polare, costituisce cioè un dipolo, struttura globalmente neutra, nella quale però il baricentro della carica positiva non corrisponde al baricentro della carica negativa.

Dalla sovrapposizione degli orbitali contenenti gli elettroni condivisi nel legame covalente, nascono orbitali molecolari detti σ e π . Per essi vale il principio di esclusione di Pauli, ovvero in un orbitale molecolare possono configurarsi non più di due elettroni, che inoltre devono avere spin opposto.

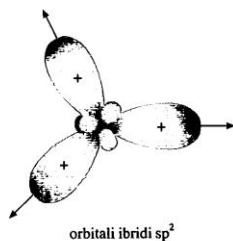
Ci sono motivi, che qui si devono accettare, che impongono di ammettere che gli atomi della stragrande maggioranza degli elementi, all'atto di formare i legami covalenti, hanno interesse³ a rimescolare i loro orbitali puri dello stato fondamentale, formando quelli che si chiamano **orbitali ibridi**. Gli ibridi utili per lo scopo di questo testo ausilio didattico sono solo gli orbitali ibridi: sp^3 , sp^2 ed sp .

- Gli ibridi sp^3 (Fig. 5.4a) si formano per mescolamento di 1 orbitale s e 3 orbitali p, sono quindi 4 e sono diretti secondo i vertici di un tetraedro (come i chiodi a quattro punte usati in guerra per bucare le gomme delle autoblindo);



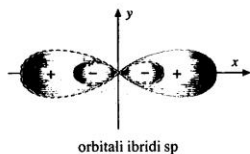
□ Figura 5.4a

- gli orbitali ibridi sp^2 (Fig. 5.4b) si formano per rimescolamento di 1 orbitale s e 2 orbitali p, sono quindi 3 e sono diretti a 120° l'uno dall'altro sullo stesso piano, dal centro ai vertici di un triangolo;



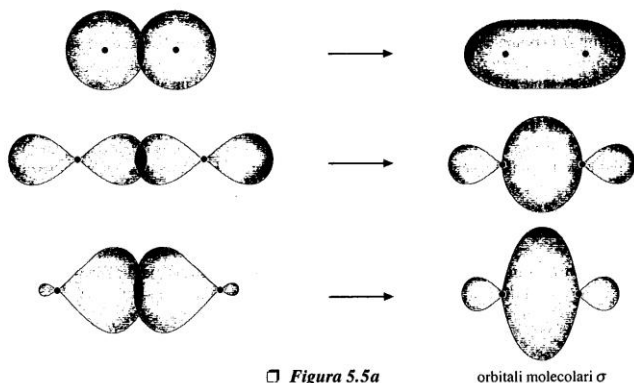
□ Figura 5.4b

- gli orbitali ibridi sp (Fig. 5.4c) si formano per rimescolamento di 1 orbitale s e 1 orbitale p, sono quindi 2 e sono diretti linearmente a 180° .

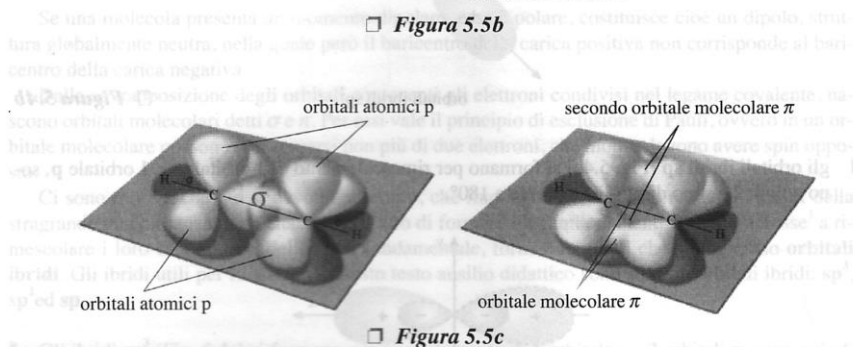
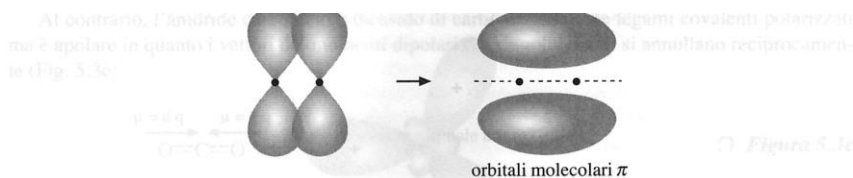


□ Figura 5.4c

Gli orbitali ibridi possono sovrapporsi (o compenetrarsi) assialmente (con sovrapposizione o compenetrazione frontale) con altri ibridi o con orbitali puri s o p per formare orbitali e legami σ (Fig. 5.5a).



□ Figura 5.5a



Due orbitali atomici p (e solo questi)⁴ possono sovrapporsi o compenetrarsi lateralmente (Fig. 5.5b) per formare un orbitale molecolare π.

La prima coppia di elettroni condivisa fra due atomi è sempre disposta in un orbitale di tipo σ (legame più forte), tutte le altre (nel caso di legami doppi e tripli) si trovano in orbitali π.

Perciò, se fra due atomi vi è una sola coppia condivisa (legame singolo), questa si trova in un orbitale σ (legame σ) (Fig. 5.5a); se vi sono due coppie condivise (legame doppio), la prima è sempre in un orbitale σ (legame σ), la seconda in un orbitale π (Fig. 5.5b); se vi sono tre coppie condivise (legame triplo), la prima è sempre in un orbitale σ (legame σ), la seconda e la terza sono in orbitali π (Fig. 5.5c).

Tenendo presente ciò risulta facile capire il tipo di ibridazione di un atomo:

- ha ibridazione sp³ (tetraedrica), se nella formula di struttura di Lewis l'atomo non partecipa a legami π;
- ha ibridazione sp² (trigonale), se nella formula di struttura di Lewis l'atomo partecipa a un legame π;
- ha ibridazione sp (digonale), se nella formula di struttura di Lewis l'atomo partecipa a due legami π.

Dall'orientamento nello spazio degli orbitali ibridi dipende la forma delle molecole.

Nella pratica scolastica il procedimento per risalire all'ibridazione degli atomi segue un processo inverso che prevede tre fasi:

- si scrive la formula di Lewis di una molecola;
- si risale empiricamente alla forma della molecola;
- dalla forma della molecola si risale all'ibridazione dell'atomo centrale (§ 5.6).

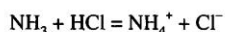
Un legame covalente è caratterizzato dalla sua energia di legame e dalla sua lunghezza.

L'**energia di legame** è l'energia richiesta per rompere un particolare legame. Si misura in kJ mol⁻¹ di legami e aumenta con l'aumentare dell'ordine dei legami. Quindi è minore per il legame di ordine uno, aumenta con il legame di ordine due e diviene massima per il legame di ordine tre (il triplo legame è ancora più corto).

La **lunghezza di legame** è la distanza tra i centri di due atomi legati in una molecola e diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame. È massima per il legame semplice, diminuisce per il legame doppio ed è minima per il legame triplo.

A un legame covalente i chimici hanno sentito il bisogno di dare il nome di **legame dativo** o legame di coordinazione. Oggi tutti ritengono che il legame dativo sia un falso della chimica. Si tratta infatti di un legame covalente che può assumere tutte le sfumature fino al limite del legame ionico.

Per eventuali quesiti obsoleti, che però possono ancora capitare, riportiamo che una volta si diceva che nel caso di legame dativo entrambi gli elettroni di legame sono messi in compartecipazione da un solo atomo, l'altro li accetta avendo un orbitale vuoto con cui partecipare alla formazione dell'orbitale molecolare (σ o π) del legame. In verità, una volta formato, il legame dativo è indistinguibile da un legame covalente vero e proprio. Così, ad esempio, nello ione ammonio, ammesso di averlo ottenuto per reazione dell'ammoniaca con il cloruro di idrogeno:



non si riesce a distinguere i tre legami iniziali dell'ammoniaca dal quarto ottenuto formalmente per reazione della coppia di non legame dell'ammoniaca con l'orbitale vuoto dell'H⁺. Infatti, i 4 legami dello ione ammonio sono uguali per energia, forza e lunghezza.

5.1.3 APPROFONDIMENTO SULL'ELETTRONEGATIVITÀ – UNA VISIONE GLOBALE DEI LEGAMI: IONICO, COVALENTE POLARE E COVALENTE OMOEOPOLARE



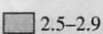


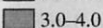
Linus Pauling ha proposto una scala arbitraria delle elettronegatività dei vari elementi (Tabella 5.1) espresse da unità adimensionali, da prendere quindi in valore assoluto.

Osservando la tabella, si può notare che l'elemento più elettronegativo è il fluoro, posto nell'angolo in alto a destra della tavola periodica, l'elemento con l'elettronegatività minore è il francio (Fr), posto nell'angolo in basso a sinistra della tavola periodica. Inoltre si vede che, in generale, l'elettronegatività cresce da sinistra a destra nell'ambito di un periodo della tavola periodica, con una stasi negli elementi di transizione [blocco $(n - 1) d$], e decresce dall'alto verso il basso all'interno di un gruppo.

A nostro avviso, la scala delle elettronegatività di Pauling è utile per stabilire se un legame tra due atomi legati X-Y è covalente polare, se è più polare di un altro, quale atomo di quelli coinvolti nel legame assume la carica parziale negativa e quale la carica parziale positiva. Si può così osservare che, tra il legame covalente puro, detto apolare o omeopolare, in cui si legano atomi uguali [es. Cl_2 ($3,0 - 3,0 = 0$), O_2 , N_2 , H_2 etc.] e quello ionico, in cui, per l'elevata differenza di elettronegati-

Tabella 5.1

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A		
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Na 0.9	Mg 1.3	3B	4B	5B	6B	7B	8B					1B	2B	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.4	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0		
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.6	Mo 2.2	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.8	Sn 2.0	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.7		
Cs 0.8	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.3	Au 2.5	Hg 2.0	Tl 1.6	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2		

 <1.0	 1.5-1.9	 2.5-2.9
 1.0-1.4	 2.0-2.4	 3.0-4.0

vità degli atomi legati, un atomo strappa l'elettrone all'altro [es. CsF ($4,0 - 0,8 = 3,2$); NaCl [$3,16 - 0,93 = 2,23$ etc.], esistono legami covalenti più o meno polarizzati come quello covalente polarizzato di HCl ($3,0 - 2,1 = 0,9$) e quello covalente fortemente polarizzato di HF ($4,0 - 2,1 = 1,9$).

Così, guardando i composti X-Y, alla luce della loro elettronegatività, si osserva che il carattere ionico di un legame aumenta all'aumentare della differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti nel legame. E, in genere si accetta che, al di sopra di una differenza di elettronegatività di 1,8-1,9, si individua un legame ionico.

Diversi testi scolastici (mai testi internazionali di dati fisico-chimici), propongono anche tabelle riportanti il calcolo della percentuale approssimata e indicativa della ionicità di un legame tra due atomi, calcolata sulla base delle differenze delle loro elettronegatività. Qui se ne riporta una (Tabella 5.2) al solo scopo di supportare la visione che tra il legame ionico e quello covalente puro o omopolare (tra atomi uguali), c'è tutta una gamma di legami più o meno polarizzati.

Non bisogna però dimenticare che il valore di elettronegatività di un elemento varia da composto a composto, sulla base dei legami globali dell'atomo.

Tabella 5.2 Percentuale indicativa* di ionicità di legame da calcoli di differenza di elettronegatività degli atomi interessati

Differenza di elettronegatività	% indicativa di ionicità del legame
0,5	20
1,0	40
1,5	60
2,0	80

* La percentuale di ionicità di un legame si ottiene immaginando che nella molecola (X - Y) sia uguale a zero la distanza tra baricentro delle cariche positive e negative, mentre sia cento nella coppia ionica X^+Y^- .

Per prevedere il tipo di legame, possono essere più utili alcune regole empiriche da memorizzare con il supporto della tavola periodica:

- ✓ elementi metallici (gruppi 1-12 e in parte 13 della tavola periodica) formano legami metallici con un altro elemento metallico;
- ✓ elementi metallici (gruppi 1-12 e in parte 13 della tavola periodica) formano legami altamente ionici con elementi non metallici (gruppi 16 e 17 della tavola periodica);
- ✓ elementi semimetallici (gruppi 13 e in parte 14 della tavola periodica) e non metallici (gruppi 15, 16 e 17 della tavola periodica) formano un legame covalente con un altro elemento semimetallico o non metallico.

Le variazioni di elettronegatività delle varie specie atomiche sono correlate ancora un volta alle variazioni del raggio atomico e quindi dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica e permettono tra l'altro di trarre una conclusione semplice da riassumere:

Nel sistema periodico, le proprietà metalliche si accentuano andando da sinistra verso destra in un periodo, infatti, man mano che si va completando il riempimento degli orbitali esterni, si passa da elementi con spiccato carattere metallico, ad elementi con carattere semimetallico ad elementi con carattere di non metalli. Si veda, ad esempio, il terzo periodo dove si passa da Na e Mg, che danno idrossidi fortemente basici, ad Al e Si, che danno idrossidi anfoteri, ed a P, S e Cl che hanno carattere di non metalli.

5.1.4 IL LEGAME METALLICO

Il legame metallico è il legame che spiega la struttura e le proprietà dei metalli. Nel formare il legame, gli atomi metallici mettono in comune gli elettroni dello strato esterno e formano ioni metallici positivi e una nube di elettroni mobili (cioè non più vincolati a muoversi attorno a un solo nucleo) che avvolge tutti gli ioni del metallo e li tiene fissi in un reticolo tridimensionale. Questo tipo di legame spiega alcune proprietà comuni dei metalli:

- quasi tutti (ma non tutti, es. il mercurio e altri meno comuni sono liquidi) sono solidi a temperatura ambiente;
- sono malleabili (cioè mediante pressione possono essere ridotti in lamine molto sottili formate da pochi strati atomici);
- sono duttili, cioè possono essere ridotti in fili;
- conducono il calore e la corrente elettrica (grazie alla nuvola di elettroni delocalizzati che sotto l'influenza di un campo elettrico si spostano verso il polo positivo);
- sono lucenti.

5.2 LE INTERAZIONI TRA MOLECOLE E TRA IONI E MOLECOLE

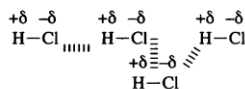
Le interazioni tra molecole e le interazioni tra ioni e molecole sono attrazioni *più deboli dei legami veri* e propri. Si esercitano tra molecole e tra ioni e molecole, quindi tra specie già possedenti legami e capaci di esistere in forma stabile. Per quanto più deboli dei veri e propri legami (legami forti) e al massimo definite legami deboli o interazioni deboli, sono interazioni molto importanti nel determinare le proprietà fisiche delle sostanze. Infatti è proprio l'intensità delle forze che si esercitano tra le molecole che compongono una sostanza a determinare il suo stato di aggregazione e gli intervalli di temperatura in cui la sostanza può esistere (quando capace) nei tre stati fisici solido, liquido e gassoso. In altre parole, le interazioni tra molecole permettono di prevedere le temperature di fusione e di ebollizione delle sostanze.

Sono ritenute di natura elettrostatica⁵ e si suddividono in:

- attrazioni tra molecole o forze di van der Waals (fra molecole polari, fra molecole apolari e fra molecole polari e molecole apolari);
- il legame di idrogeno, o legame a ponte di idrogeno, o legame a idrogeno⁶ (la più forte delle interazioni tra molecole);
- le interazioni tra ioni e molecole polari (ione-dipolo).

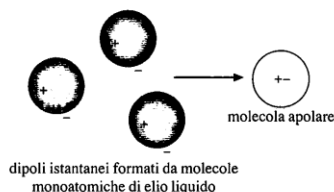
5.2.1 ATTRAZIONI TRA MOLECOLE O FORZE DI VAN DER WAALS

Le attrazioni tra molecole o forze di van der Waals sono attrazioni elettrostatiche che si esercitano tra molecole non polari o polari (ad esempio, tra le molecole di HCl). Quando si esercitano tra molecole polari, l'estremità positiva di una molecola polare attrae l'estremità negativa di un'altra molecola polare:



attrazioni elettrostatiche tra molecole polari sono più deboli dei legami a ponte di idrogeno

Quando si esercitano tra molecole non polari (ad es. tra quelle dei gas nobili allo stato liquido o tra quelle apolari di iodio, i cui cristalli sono formati da molecole), bisogna pensare che le molecole siano solo mediamente apolari: in istanti definiti, a causa del continuo movimento degli elettroni rispetto ai nuclei, esse divengono polari, ovvero formano dipoli istantanei che cambiano continuamente e inducono polarizzazione nelle molecole vicine:



L'intensità delle attrazioni di van der Waals aumenta con l'aumentare delle dimensioni della molecola (o con il volume, la superficie, la massa molecolare, il peso molecolare, tutte grandezze che ovviamente aumentano all'aumentare delle dimensioni della molecola). Le attrazioni di van der Waals sono responsabili della deviazione del comportamento dei gas reali rispetto alle leggi che de-

finiscono il comportamento del gas ideale. Inoltre spiegano l'esistenza allo stato liquido e solido dei gas nobili e giustificano l'aumento del punto di ebollizione nelle serie omologhe di composti. Proprio per la presenza di forze di van der Waals che crescono con il crescere della superficie delle molecole, gli idrocarburi saturi (e molti altri composti omologhi) mostrano punti di ebollizione crescenti con il crescere del numero di atomi della molecola e quindi con il crescere della massa o del peso molecolare.

Quando si esercitano tra molecole polari e molecole apolari, ad es. le attrazioni tra molecole polari (es. H_2O) e molecole apolari es. un gas come O_2 , bisogna pensare che le molecole polari di acqua inducano un dipolo indotto nelle molecole apolari di ossigeno.

Queste interazioni spiegano molti casi di solubilità (anche se scarsa) di molecole apolari in acqua: ad esempio del benzene, dell'ossigeno, dell'azoto, dello xeno in acqua etc.

5.2.2 IL LEGAME D'IDROGENO

Il **legame d'idrogeno**⁷ è l'attrazione che si esercita tra un atomo di idrogeno, legato covalentemente ad un atomo di N, O, F di una molecola, e un atomo di N, O, F di un'altra molecola (ma anche della stessa molecola, purché posto a distanza opportuna). *Il legame di idrogeno è un caso particolare di attrazione tra molecole in quanto è più forte delle altre interazioni tra molecole.* Sono esempi importanti i legami a idrogeno tra molecole di acqua allo stato solido e liquido, tra molecole di ammoniaca allo stato liquido, tra molecole di alcoli e infine i legami a idrogeno intramolecolari delle proteine dei polisaccaridi o degli acidi nucleici.

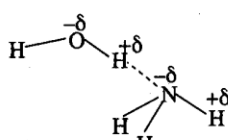
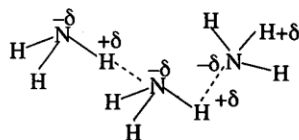
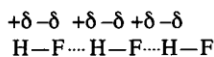
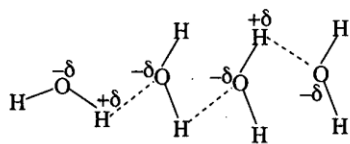
A causa della presenza del legame di idrogeno l'acqua ha un punto di ebollizione maggiore rispetto a composti aventi peso molecolare uguale o anche di poco maggiore, ad esempio di H_2S .

5.2.3 LE INTERAZIONI TRA IONI E MOLECOLE POLARI

Le interazioni tra ioni e molecole polari sono forze di natura elettrostatica che si esercitano fra uno ione e più molecole polari. Un esempio di interazione ione-dipolo si osserva nella idratazione degli ioni del sale da cucina $NaCl$ sciolto in acqua. Nella soluzione gli ioni sono circondati da molecole d'acqua che rivolgono la loro estremità polarizzata di segno opposto rispetto alla carica dello ione. Le attrazioni del primo involucro sono dette ione-dipolo. Si hanno poi altri gusci di molecole legate con legame a ponte di idrogeno. Perciò si dice che in acqua gli ioni non sono nudi, ma circondati da un guscio (vestiti) di molecole d'acqua legate con interazioni ione-molecola polare.

Volendo stabilire una graduatoria della forza relativa delle interazioni deboli, si può concludere che il legame a ponte di idrogeno è quello relativamente più forte. Seguono le interazioni tra molecole polari, quelle tra molecole apolari (che però crescono con l'aumentare della massa, del volume, della superficie e del peso delle molecole). Di conseguenza, i punti di ebollizione e di fusione sono tanto più elevati quanto più intense sono le interazioni fra le molecole di una sostanza.

Se si devono confrontare i punti di ebollizione di varie sostanze con una massa molecolare simile, bisogna individuare il tipo di legame intermolecolare, quindi si può prevedere che bollerà a temperatura maggiore quella che può dare legami a ponte d'idrogeno, poi quella con molecole polari (interazione fra molecole polari) e infine quella con molecole apolari (interazioni più deboli).



Legami a idrogeno

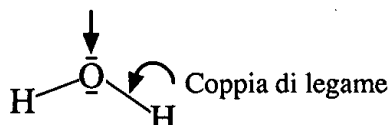
Sono attrazioni elettrostatiche tra molecole polari più forti delle forze di van der Waals

Se si devono confrontare i punti di ebollizione di varie sostanze con interazioni intermolecolari dello stesso tipo (es. tutte con legami a idrogeno come CH_3OH , C_2H_5OH , C_4H_9OH e $C_6H_{17}OH$), si può prevedere che il punto di ebollizione cresce al crescere del peso molecolare.

5.3 LA RAPPRESENTAZIONE DI LEWIS DI MOLECOLE E IONI E FORMA DELLE MOLECOLE ⁸

Le molecole possono essere rappresentate secondo una simbologia, suggerita da Lewis, e perciò detta **rappresentazione di Lewis** delle molecole, che indica, con due puntini o un trattino, sia le coppie elettroniche di legame (coppie condivise fra due atomi nel legame covalente), sia le coppie elettroniche di non legame (coppie possedute da un atomo e non condivise). Nel primo caso il trattino unisce i simboli dei due atomi legati, nel secondo il trattino è intorno al simbolo dell'atomo. Vedi ad esempio la molecola dell'acqua.

Coppia di non legame



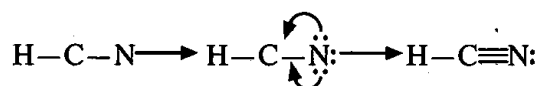
Coppie di legame + coppie di non legame = coppie di valenza

La rappresentazione delle molecole secondo Lewis si effettua con le seguenti regole:

- 1) Data la formula grezza, si determina l'atomo centrale della molecola o dello ione poliatomico, ovvero l'atomo legato al maggior numero di altri atomi. Per fare questo spesso basta individuare l'atomo meno elettronegativo. Se c'è il carbonio è sempre lui.
- 2) Si calcolano le coppie di elettroni di valenza posseduti da tutti gli atomi della molecola⁹.
- 3) Si scrive l'atomo centrale e si legano ad esso gli atomi periferici con legami semplici. Se nella molecola o ione ci sono H e O, l'idrogeno non si lega all'atomo centrale ma all'ossigeno che a sua volta si lega all'atomo centrale.
- 4) Si calcolano le coppie di elettroni rimasti e quindi si completano gli ottetti degli atomi periferici (esclusi gli atomi di idrogeno e di mercurio a cui ne bastano due e gli atomi del gruppo IIIA cui ne bastano sei).
- 5) Si attribuiscono all'atomo centrale gli elettroni eventualmente rimasti.
- 6) Se a questo punto l'atomo centrale non ha un ottetto (ed è diverso da quelli al punto 4), si formano doppi e tripli legami utilizzando coppie di non legame degli atomi periferici.
- 7) Se tra gli atomi periferici è presente l'ossigeno, l'atomo centrale deve obbligatoriamente raggiungere l'ottetto.
- 8) Se l'atomo centrale appartiene ad un periodo superiore al secondo, in presenza di atomi periferici di ossigeno, può espandere l'ottetto formando fino ad un massimo di due legami doppi (dodici elettroni in tutto).

Esempio

Formula di HCN. 1) atomo centrale C. 2) N° coppie elettroni di valenza = 5 (H, 1 + N, 5 + C, 4 = 10 e = 5 coppie). 3), 4), 5), si scrivono le formule fino alla finale:



Esempio

H₂O Atomo centrale è l'ossigeno, gli elettroni di valenza sono 8 = 4 coppie

Perciò si ha $\text{H}-\text{O}-\text{H} \longrightarrow \text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$

5.3.1 LA FORMA DELLE MOLECOLE

Scritta la formula di Lewis, si può risalire alla forma delle molecole (secondo la teoria VSEPR) che permette di prevedere gli angoli formati dai legami attorno all'atomo centrale.

La teoria VSEPR si basa sul principio secondo cui le coppie di elettroni di legame e di non legame si dispongono attorno all'atomo centrale il più lontano possibile le une dalle altre. Perciò si immagina l'atomo centrale al centro di una sfera e gli atomi periferici sulla superficie della sfera. Le coppie di legame si dispongono in modo da interferire il meno possibile le une con le altre.

L'operazione è semplicissima e permette di prevedere gli esatti valori degli angoli di legame se nella molecola esistono solo coppie di legame (vedi tabella sotto). Infatti, se sono 2, si dispongono a 180° e la molecola è lineare; se sono 3, si dispongono su un piano a 120° e la molecola è triangolare; se sono 4, queste si dispongono sulla sfera secondo i vertici di un tetraedro, con l'atomo centrale al centro e la molecola è tetraedrica.

Nel caso di coppie di legame e di non legame, si tiene conto che queste appartengono solo all'atomo centrale e quindi restringono gli angoli di legame.

Tabella

Esempio	Coppie di legame	Coppie di non legame	Angolo tra i legami	Forma della molecola
CO ₂	2	0	180°	lineare
BF ₃	3	0	120°	triangolare
CH ₄	4	0	$109,5^\circ$	tetraedrica
NH ₃	4	1	$<109^\circ$ (107°)	piramidale
SO ₂	3	1	$<120^\circ$	piegata a V
H ₂ O	4	2	$<109,5^\circ$ (105°)	piegata a V

Osservando la forma delle molecole, così empiricamente ricavata, si può risalire all'ibridazione dell'atomo centrale. Ad esempio, nel caso del metano: CH₄, l'atomo centrale C, ha 4 coppie di legame che si dispongono secondo i vertici di un tetraedro, il C sarà quindi ibridizzato sp^3 , poiché questo tipo di ibridazione dispone i legami secondo i vertici di un tetraedro. Così pure l'ossigeno dell'acqua ha 4 coppie attorno a sé, due di legame e due di non legame, ed è quindi ibridato sp^3 , anche se il tetraedro è distorto. Nel BF₃ il boro ha tre coppie di legame e le dispone a 120° , quindi la molecola è triangolare e il boro ha ibridazione sp^2 . Nel BeCl₂, il berillio ha due coppie di legame che dispone a 180° , quindi la molecola ha forma lineare e il berillio ha ibridazione sp .

i legami chimici verifica

- 1) Le forze di attrazione di van der Waals tra due molecole aumentano:
- con la temperatura
 - con il potenziale di ionizzazione
 - con il tempo
 - con il volume delle molecole
 - la distanza tra le molecole
- 2) Lo ione ammonio NH_4^+ ha forma:
- triangolare
 - piramidale
 - tetraedrica
 - quadrata
 - bipiramidale
- 3) Indicare il tipo di legame che si forma tra due atomi aventi la configurazione elettronica esterna $2s^2 2p^5$:
- ionico
 - covalente polare
 - metallico
 - covalente apolare
 - dativo
- 4) Rispetto all'angolo presente nello ione idrossonio (H_3O^+), l'angolo di legame presente nell'acqua:
- liquida è minore
 - liquida è maggiore
 - come ghiaccio è minore
 - vapore è maggiore
 - liquida è uguale
- 5) Indicare la coppia di elementi che può dare luogo a un legame ionico:
- Na e C
 - Ca e Mg
 - Li e Br
 - P e O
 - Cl e Br
- 6) Nel formare un legame covalente gli atomi:
- mettono in comune una o più coppie di elettroni
 - mettono in comune un elettrone ciascuno e non di più
 - si scambiano uno o più elettroni
 - danno luogo ad una molecola con maggiore energia rispetto agli atomi isolati
 - aumentano il loro disordine
- 7) Gli orbitali molecolari noti si chiamano:
- σ e π
 - s, p, d, f, g
 - g, h, i
 - sp, sp^2 , sp^3
 - s, p, d, f
- 8) Indicare la molecola nella quale il legame covalente è maggiormente polarizzato.
- HCl
 - HF
 - CO
 - H_2S
 - HBr
- 9) Il legame presente nella molecola HF è:
- covalente polarizzato
 - covalente omopolare
 - ionico
 - a ponte di idrogeno
 - dativo
- 10) Il legame chimico tra due ioni forma:
- molecole gassose
 - un reticolo cristallino di ioni che può estendersi nelle tre direzioni dello spazio
 - coppie di ioni nei liquidi e un reticolo cristallino nei solidi
 - composti solidi liquidi o gassosi a seconda dei casi
 - una mole di ioni
- 11) Indicare la molecola contenente legami covalenti polari:
- F_2
 - grafite
 - CaF_2
 - HBr
 - CH_4
- 12) Indicare, tra i seguenti composti, quello che non forma legami a ponte di idrogeno con l'acqua:
- NH_3
 - HF
 - CH_3OH
 - CH_3COOH
 - CH_4
- 13) Il legame presente nel composto FeCl_3 è:
- metallico
 - ionico
 - covalente
 - dativo
 - ione dipolo
- 14) I composti ionici:
- conducono la corrente allo stato fuso e in soluzione acquosa
 - non conducono la corrente allo stato solido e allo stato fuso
 - conducono la corrente in soluzione acquosa ma non allo stato fuso
 - non conducono mai la corrente
 - si idrolizzano in soluzione acquosa
- 15) I composti covalenti omopolari:
- conducono la corrente allo stato fuso e in soluzione acquosa
 - non conducono la corrente allo stato solido e allo stato fuso, ma come gas
 - conducono la corrente in soluzione acquosa ma non allo stato fuso
 - non conducono mai la corrente
 - si orientano in un campo elettrico
- 16) La stragrande maggioranza dei metalli, a temperatura ambiente:
- sono solidi
 - conducono la corrente elettrica
 - sono caratterizzati da alta affinità elettronica
 - sono caratterizzati da alto potenziale di ionizzazione
 - sono malleabili e duttili
- 17) Il legame presente nelle molecole dell'idrogeno (H_2):
- è covalente polare
 - è covalente apolare
 - è a ponte di idrogeno
 - è covalente dativo
 - è un'interazione debole
- 18) I composti ionici:
- sono più facilmente solubili in solventi polari
 - sono più facilmente solubili in solventi apolari
 - sono solubili in solventi incapaci di formare legami a idrogeno
 - sono sempre solubili in benzina
 - non sono mai solubili in acqua
- 19) Indicare le specie ordinate in senso crescente di punto di ebollizione:
- CH_4 , Cl_2 , HCl, HF, NaCl
 - CH_4 , Cl_2 , HF, HCl, NaCl
 - HF, CH_4 , Cl_2 , HCl, NaCl
 - Cl_2 , CH_4 , HCl, HF, NaCl
 - Cl_2 , HCl, CH_4 , HF, NaCl
- 20) I legami presenti nella molecola di acqua (H_2O) sono:
- covalenti polari
 - a ponte di idrogeno
 - covalenti apolari
 - uno ionico e l'altro covalente
 - uno ionico e l'altro dativo