

LEGAMI INTRAMOLECOLARI

Introduzione

La maggior parte degli elementi in natura non esistono allo stato atomico. Per legarsi tra loro a formare delle molecole, gli atomi modificano la distribuzione degli elettroni attorno al proprio nucleo. Gli elettroni coinvolti nella formazione del legame sono quelli degli strati più esterni: gusci di valenza. I tipi di legami intermolecolari sono 3:

1. Ionico che dà origine a composti ionici
2. Covalente che dà origine a composti molecolari
3. Metallico

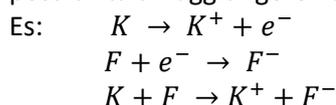
Se due atomi possono reagire spontaneamente per formare molecole o composti se la formazione del legame porta ad uno sviluppo di energia: un sistema punta sempre ad avere il minor contenuto energetico possibile. Ogni elemento cercherà dunque di raggiungere la sua forma più stabile completando il proprio guscio di valenza secondo quella che viene definita regola dell'ottetto: quando due o più atomi si legano tra loro, ridistribuiscono gli elettroni del guscio di valenza in modo che ogni atomo abbia nel suo guscio di valenza 8 elettroni (ad eccezione dell'idrogeno).

Gli atomi impegnati in un legame raggiungono l'ottetto in due diversi modi:

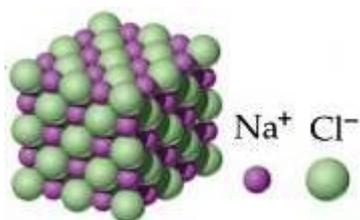
- Trasferimento di elettroni da un atomo all'altro (legame ionico)
- Compartecipazione di una o più coppie di elettroni (legame covalente)

Legame ionico

Il legame ionico si realizza quando la differenza di elettronegatività fra i due elementi che intendono legarsi è superiore a 1,9. In realtà non è proprio un legame ma solo un'attrazione elettrostatica. Si verifica il trasferimento di uno o più elettroni dall'atomo meno elettronegativo (che perdendo elettroni diventa uno ione positivo = catione) all'atomo più elettronegativo (che acquistando elettroni diventa uno ione negativo = anione). Il legame ionico è la conseguenza dell'attrazione elettrostatica che si manifesta tra i due ioni di carica opposta. Il legame ionico avviene tendenzialmente tra atomi dei primi due gruppi e atomi degli ultimi gruppi poiché entrambi, cedendo o acquisendo elettroni hanno la possibilità di raggiungere l'ottetto nel guscio di valenza.

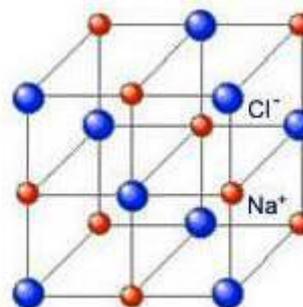


Dal punto di vista energetico l'energia di ionizzazione del potassio è positiva (processo endotermico); l'affinità elettronica del fluoro è negativa (processo esotermico) quindi la formazione del sale dovrebbe avvenire tramite un processo endotermico, ma ciò non avviene poiché i sali che si ottengono combinando in rapporto 1:1 un metallo alcalino e un alogeno sono stabili e dunque la loro formazione avviene tramite processo esotermico.



Come già accennato il legame ionico porta alla formazione di composti ionici come ad esempio NaCl. Dal momento in cui il volume di un atomo è dato dallo spazio occupato dai suoi orbitali; e sapendo che un catione è sempre più piccolo dell'atomo neutro mentre un anione sarà sempre più grande dello stesso

atomo neutro si avrà che la disposizione degli atomi di un solido ionico sarà la seguente: gli anioni saranno circondati da cationi e viceversa. Con il termine energia reticolare si intende la quantità di energia necessaria per separare una mole di cristallo nei suoi ioni allo stato gassoso. L'energia reticolare equivale all'energia di stabilizzazione elettrostatica.



Legame covalente

Il legame covalente si forma tra atomi che hanno un alto valore di elettronegatività e quindi tra atomi "non metallici". In questo tipo di legame si ha la compartecipazione di coppie di elettroni: per predire la formazione di legami tra due elementi secondo Lewis era necessario andare ad osservare la configurazione esterna dell'atomo. Si definisce distanza di legame la distanza tra i centri dei 2 atomi legati. Al contrario di parlare di lunghezza di legame la distanza media tra gli atomi coinvolti nel legame

stesso. Tale lunghezza del legame H-X decresce lungo il periodo, mentre la lunghezza di legame X-X cresce lungo il gruppo all'aumentare del numero quantico principale. Si definisce invece energia di legame l'energia che occorre fornire per rompere il legame portando i due atomi a distanza infinita; tale energia decresce all'aumentare del numero quantico principale. A seconda che nel legame siano coinvolte una, due o tre coppie di elettroni si parla di ordine di legame 1, ordine di legame 2 e ordine di legame 3; ad un maggior ordine di legame corrisponde una minor distanza di legame e una maggior energia di legame.

Se la formazione di legami covalenti avviene tramite sovrapposizione di orbitali s con s (H-H) o p con p (F-F) la condivisione sarà paritetica; se invece la sovrapposizione avviene fra orbitali p e s come per HF la condivisione non sarà paritetica poiché i singoli elementi hanno diversa energia di ionizzazione e diversa affinità elettronica tra loro quindi sarà necessario quantificare questa disparità. Per farlo è necessario valutare prima l'energia di dissociazione del primo elemento (H-H) poi bisognerà valutare quella del secondo elemento (F-F) e infine valutare l'energia di dissociazione del legame H-F nella molecola HF. Nell'ipotesi di perfetta condivisione tra gli elettroni si avrebbe che $\Delta E_{AB} = \sqrt{\Delta E_A * \Delta E_B}$, in realtà ciò non avviene poiché l'energia di dissociazione fra i due atomi appartenenti a elementi diversi non corrisponde a questa media.

Quando la densità elettronica è concentrata in modo simmetrico rispetto alla linea che congiunge i nuclei si parla di legami σ , altrimenti, se non c'è la possibilità di trovare l'elettrone lungo l'asse internucleare si parla di legami π .

Nello specifico esistono tre tipi di legame covalente:

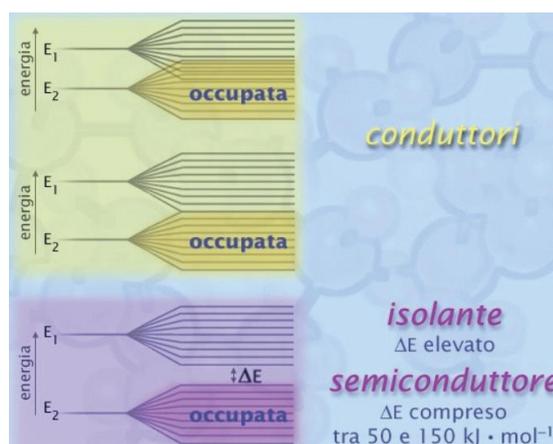
1. Legame covalente puro si realizza tra atomi dello stesso elemento.
2. Legame covalente polare si realizza tra atomi di elementi diversi (ma i due atomi devono avere una differenza di elettronegatività inferiore a 1,9). In questo tipo di legame vi è la presenza di un dipolo elettrico: la compartecipazione delle densità elettroniche porta a un parziale trasferimento della carica dall'elemento meno elettronegativo a quello più elettronegativo. Per indicare questo momento dipolare si usa una freccia che va dal δ^+ al δ^- , dall'atomo meno elettronegativo a quello più elettronegativo.
3. Legame covalente dativo = un atomo fornisce tutti e due gli atomi da condividere ($0 < \Delta E < 0,4$)

Legame metallico

La maggior parte dei metalli è malleabile, può dunque essere ridotta in lamini sottili inoltre è duttile cioè può essere ridotta in forma di fili. Un modello che permette di schematizzare bene il legame metallico e i composti metallici è il modello del mare di elettroni: in questo modello il metallo è descritto disponendo i cationi metallici in un mare di elettroni di valenza. Gli elettroni sono legati al metallo dall'attrazione elettrostatica con i cationi e sono uniformemente distribuiti sull'intera struttura. Nonostante ciò gli elettroni sono mobili. Gli orbitali metallici sono estremamente numerosi e la differenza di energia fra due orbitali è estremamente piccola. A partire dall'energia di ionizzazione si può diagnosticare il carattere metallico di un elemento.

Una teoria del legame metallico, e in genere del legame nei solidi, più quantitativa e più estesa, è quella detta teoria delle bande dei solidi (v. stato solido, fisica dello). Secondo la teoria delle bande, tutti gli elettroni di un solido occupano livelli energetici permessi che sono così strettamente vicini da essere praticamente continui. Questi gruppi di livelli ravvicinati, o bande di energia, sono separati da intervalli energetici (gap) di varia lunghezza, che gli elettroni non possono occupare. Le bande che sono completamente riempite dagli elettroni non possono condurre la corrente elettrica, cosicché gli isolanti, cioè i non conduttori, hanno sempre bande completamente riempite separate da quelle vuote da ampi gap di energia. Nei metalli avviene o che una banda permessa è riempita solo parzialmente, o che una banda riempita si sovrappone a una banda vuota (gap di energia uguale a zero); in entrambi i casi si ha la possibilità di condurre la corrente elettrica.

La teoria delle bande spiega in modo elegante il meccanismo di riflessione pressoché totale della luce visibile da parte di superfici metalliche ben pulite. Il fotone della luce visibile incidente eccita un elettrone dal livello più alto della sua banda energetica parzialmente riempita a un livello del continuo



tra quelli permessi e non occupati di energia più alta, nella stessa banda. Successivamente l'elettrone eccitato ricade nel più alto livello occupato della banda, provocando l'emissione di un fotone visibile, esattamente della stessa frequenza di quello incidente, e quindi dando luogo alla "riflessione" della luce.

Le leghe

Metalli diversi possono essere spesso fusi insieme per dar luogo a nuovi sistemi di tipo metallico, detti leghe. Le leghe possono essere classificate come:

- Soluzioni solide = miscele omogenee in cui i componenti sono dispersi in modo casuale ed uniforme. I composti intermetallici sono leghe omogenee che hanno determinate proprietà e composizioni.
- Leghe sostituzionali = si formano quando due componenti metallici hanno raggi atomici e caratteristiche di legame chimico simili
- Leghe interstiziali = il componenti presente nelle posizioni interstiziali tra atomi solventi deve avere un raggio atomico legante più piccolo di quello dell'atomo solvente.
- Leghe eterogenee = i componenti non sono dispersi in modo uniforme

Disegnare le formule di struttura

Per poter disegnare la struttura molecolare di un composto è necessario eseguire questi passi:

1. Si determina il numero di valenza di ogni elemento. Se si è in presenza di un catione si sottrae un elettrone, al contrario se vi è un anione si aggiunge un elettrone
2. Scrivere ora tramite la notazione di Lewis gli elettroni di valenza e disegnare i legami. Ricordarsi di disporre al centro l'elemento meno elettronegativo
3. Controllare che i legami formati completino l'ottetto nei gusci di valenza (una singola coppia di elettroni se siamo in presenza dell'idrogeno)
4. Se vi sono elettroni che avanzano disporli generalmente attorno all'atomo centrale poiché molti composti non seguono la regola dell'ottetto
5. Se non ci sono elettroni sufficiente per fornire all'atomo centrale un ottetto introdurre legami multipli

Si definisce carica formale la carica assegnata a un atomo presente in una molecola o in uno ione poliatomico assumendo che gli elettroni di legame siano equamente condivisi a prescindere dall'elettronegatività di ciascun atomo e si calcolano: Carica formale = $n^\circ e^-$ di valenza - $[n^\circ$ coppie e^- solitarie + $\frac{1}{2}n^\circ e^-$ legame

Generalmente si sceglie la struttura di Lewis nella quale egli atomi portano cariche formali più vicine a 0.

N.B.: la carica di un elemento non è determinata dalla sua natura ma dalla partnership con l'altro elemento

Per determinare la geometria molecolare di un composto è necessario utilizzare la teoria VSEPR secondo cui la geometria del sistema è controllata dalla repulsione che si realizza fra gli elettroni del guscio di valenza dell'atomo centrale: essi si disporranno nello spazio in modo da essere il più lontano possibili gli uni dagli altri. Per stabilire tale geometria è fondamentale il numero sterico:

$$\text{numero sterico} = (n^\circ \text{atomi legati a quello centrale}) + (\text{numero di coppie solitarie sull'atomo centrale})$$

Geometria in base al numero sterico:

SN = 2	sp	lineare	180°
SN = 3	sp ²	trigonale planare	120°
SN = 4	sp ³	tetraedrica	109.5°
SN = 5	sp ³ d	bipiramidale trigonale	90° e 120°
SN = 6	sp ³ d ²	ottaedrica	90°

Eccezioni regola ottetto

1. Ottetti incompleti (es: Be, B)
2. Ottetti espansi (es: F)
3. Radicali = specie con elettroni spaiati. Tali molecole tendono a dimerarsi

Orbitali ibridi

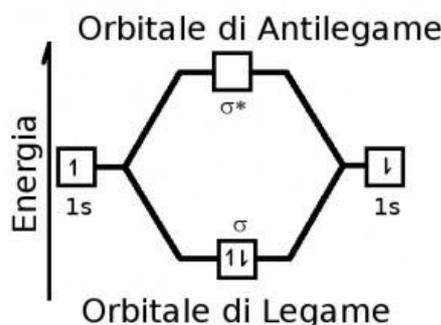
- Ibridazione sp^3 (singolo legame) = "mescolamento" dell'orbitale $2s$ con i tre orbitali $2p$; tale mescolamento è matematico, delle funzioni d'onda dell'orbitale e quindi non è un reale fenomeno fisico. Come risultato si ottengono 4 nuovi orbitali identici tra loro, di forma, energia e disposizione nello spazio del tutto diverse da quelle originarie. Questa operazione matematica prende il nome di ibridazione. I nuovi 4 orbitali ibridi, chiamati sp^3 , hanno per $1/4$ le caratteristiche dell'orbitale s di partenza e per $3/4$ le caratteristiche degli orbitali $2p$. Il 3 esponente di p indica il numero di orbitali p che partecipano alla formazione dell'ibrido.
- Ibridazione sp^2 (doppio legame) = dal mescolamento di un orbitale s con due orbitali di tipo p si ottengono 3 orbitali ibridi detti orbitali sp^2 che si dispongono su di un piano formando angoli di 120° l'uno dall'altro (geometria trigonale planare). L'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione si dispone perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali ibridi sp^2 .

Teoria degli orbitali molecolari

Il punto di partenza di questa teoria è di considerare che al legame tra atomi non concorrono solo gli elettroni di valenza, ma in generale tutti gli elettroni degli atomi costituenti la molecola. Nella molecola così concepita non esistono più gli elettroni che appartengono ai singoli atomi, ma essi sono tutti ridistribuiti nella molecola su nuovi livelli energetici, denominati orbitali molecolari. Gli orbitali molecolari sono centrati attorno a tutti i nuclei di una molecola.

Lo studio dei loro livelli energetici e del modo in cui si dispongono in essi gli elettroni permette di conoscere la stabilità della molecola considerata. Traducendo in termini matematici questa affermazione, e cioè applicando l'equazione di Schrödinger ad una molecola, vale a dire ad un sistema formato da un insieme di elettroni appartenenti indifferentemente a due o più nuclei di atomi uguali o diversi, è possibile descrivere, tramite le soluzioni di questa equazione, sia l'energia sia la forma geometrica della molecola. Mentre gli orbitali atomici sono funzioni matematiche che descrivono il comportamento di un elettrone in un atomo, gli orbitali molecolari sono funzioni matematiche che descrivono il comportamento di un elettrone in una molecola.

Un orbitale è una soluzione dell'equazione di Schrödinger che permette di individuare le zone di spazio in cui è possibile trovare l'elettrone con il massimo di probabilità. La probabilità di trovare un elettrone in un generico punto dello spazio (x,y,z) è direttamente legata al quadrato del valore che la funzione d'onda assume nel punto (x,y,z) . Tramite il metodo L.C.A.O. (Linear combination of atomic orbitals) si possono combinare linearmente le autofunzioni d'onda associate ai legami presenti nella molecola per ottenere un orbitale molecolare. I calcoli dimostrano che la combinazione lineare di due funzioni fornisce due combinazioni relative a due orbitali molecolari: un orbitale di legame, derivante dalla sovrapposizione "in fase" delle funzioni d'onda ($\Psi_1 + \Psi_2 + \dots + \Psi_n$) caratterizzato da una certa stabilità (notare che la sovrapposizione in fase rafforza la probabilità di trovare l'elettrone nel dominio delle funzioni d'onda) e da un orbitale di antilegame meno stabile del precedente, dovuto alla sovrapposizione fuori fase delle due funzioni d'onda. Esiste anche la possibilità di ottenere un orbitale non legante, caratterizzato dal fatto di non influenzare sostanzialmente la stabilità di una molecola, ed avente, nel caso di una generica molecola A-B un carattere che può essere puramente di A o puramente di B.



Total Domains	Generic Formula	Picture	Bonded Atoms	Lone Pairs	Molecular Shape	Electron Geometry	Example	Hybridization	Bond Angles
1	AX		1	0	Linear	Linear	H ₂	s	180
2	AX ₂		2	0	Linear	Linear	CO ₂	sp	180
	AXE		1	1	Linear	Linear	CN ⁻		
3	AX ₃		3	0	Trigonal planar	Trigonal planar	AlBr ₃	sp ²	120
	AX ₂ E		2	1	Bent	Trigonal planar	SnCl ₂		
	AXE ₂		1	2	Linear	Trigonal planar	O ₂		
4	AX ₄		4	0	Tetrahedral	Tetrahedral	SiCl ₄	sp ³	109.5
	AX ₃ E		3	1	Trigonal pyramid	Tetrahedral	PH ₃		
	AX ₂ E ₂		2	2	Bent	Tetrahedral	SeBr ₂		
	AXE ₃		1	3	Linear	Tetrahedral	Cl ₂		

Total Domains	Generic Formula	Picture	Bonded Atoms	Lone Pairs	Molecular Shape	Electron Geometry	Example	Hybridization	Bond Angles
5	AX_5		5	0	Trigonal bipyramid	Trigonal bipyramid	AsF_5	sp^3d	90 and 120
	AX_4E		4	1	See Saw	Trigonal bipyramid	SeH_4		
	AX_3E_2		3	2	T shape	Trigonal bipyramid	ICl_3		
	AX_2E_3		2	3	Linear	Trigonal bipyramid	BrF_2^-		
6	AX_6		6	0	Octahedral	Octahedral	$SeCl_6$	sp^3d^2	90
	AX_5E		5	1	Square pyramid	Octahedral	IF_5		
	AX_4E_2		4	2	Square planar	Octahedral	XeF_4		