

## Legami chimici – parte prima

Le teorie del legame chimico hanno un ruolo centrale nella chimica perché permettono di spiegare come gli atomi si legano per formare molecole, predirne la forma e le proprietà

**"Il legame chimico è un fenomeno altamente complesso che elude ogni tentativo di semplice descrizione"  
W. Kutzelnigg – 1984**

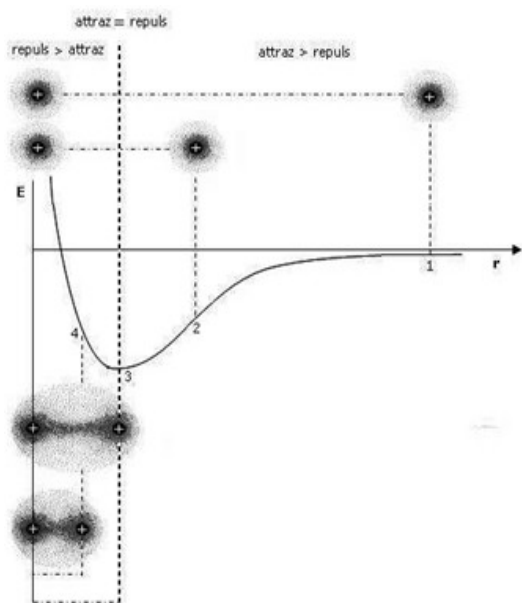
Gli elementi chimici solo raramente esistono come atomi isolati (tra questi i gas nobili e i metalli allo stato aeriforme e ad alta temperatura), in genere si uniscono fra loro per dare composti poliatomici in cui il numero di atomi può variare da un minimo di due (ad esempio l'idrogeno  $H_2$  e l'ossigeno molecolare  $O_2$ ) a un numero estremamente grande (ad es. il carbonio nel cristallo del diamante). La forza attrattiva che si stabilisce tra due e più atomi, permettendo loro di formare molecole o aggregati cristallini è definita come *legame chimico*.

Nella formazione di una molecola, gli atomi legandosi raggiungono uno stato energetico più stabile, cioè uno stato associato ad un minore contenuto di energia potenziale

Per comprendere come gli atomi si legano è necessario ricordare che essi sono costituiti da un nucleo centrale positivo (*protoni* e *neutroni*), attorno al quale si muovono cariche negative (*elettroni*). La presenza di queste cariche tra due atomi determina delle attrazioni nucleo-elettroni e delle repulsioni nucleo-nucleo ed elettroni-elettroni, la cui intensità dipende dalla distanza dei nuclei in accordo alla legge di Coulomb<sup>1</sup> (fig1).



*fig.1 Un legame è il risultato netto di forze attrattive e repulsive*



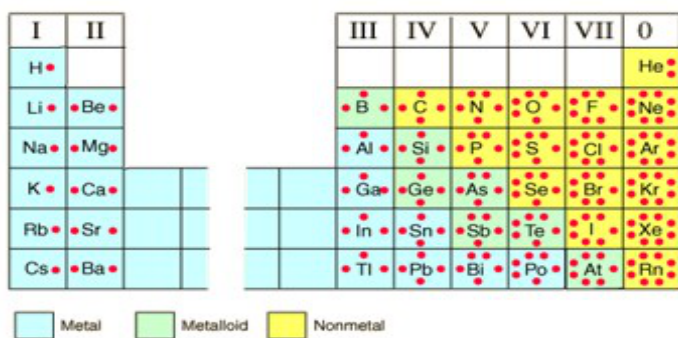
Il risultato è un complesso insieme di interazioni tra un numero di cariche potenzialmente grande. Se queste interazioni portano ad una diminuzione di energia tra le particelle cariche si forma un legame chimico. Due atomi lontani non interagiscono, ma via via che essi si avvicinano le forze attrattive del nucleo di un atomo e gli elettroni dell'altro aumentano diventando sempre più forti. L'energia diminuisce finché la distanza non diventa così piccola che prevalgono le forze repulsive sulle attrattive con conseguente aumento dell'energia potenziale (fig.2).

*fig.2 Curva dell'energia potenziale di una molecola biatomica in funzione della distanza r tra i nuclei degli atomi che la costituiscono*

<sup>1</sup> La legge di Coulomb dice che due cariche elettriche puntiformi ferme in un sistema inerziale, si respingono o si attraggono, a seconda del loro segno, con una forza che è direttamente proporzionale al prodotto delle due quantità di carica e inversamente proporzionale al quadrato della distanza tra le due cariche.

La distanza associata al minimo di energia è detta *distanza di legame*. Essa varia in funzione delle dimensioni degli atomi e delle configurazioni elettroniche che essi presentano. L'energia che viene liberata nella formazione del legame chimico è detta *energia di legame*, ed è equivalente all'energia necessaria per rompere il legame stesso. Pertanto, secondo la definizione del premio Nobel per la chimica 1956 L. Pauling, "fra due atomi esiste un legame chimico se le forze agenti fra essi danno luogo ad un aggregato sufficientemente stabile da consentire di svelarne l'esistenza". La causa della formazione di un legame chimico tra due atomi è, dunque, dovuta alla tendenza dei sistemi a raggiungere uno stato di minima energia che corrisponde alla massima stabilità. Le interazioni attrattive responsabili del legame hanno origine diversa a seconda della natura degli atomi interessati al legame. Le teorie del legame chimico permettono di analizzare in quale modo i legami si realizzano, ovvero quali cambiamenti intervengono negli atomi stessi durante la formazione dei legami. Esse aiutano a prevedere le circostanze in cui i legami chimici si formano e le proprietà delle molecole risultanti.

La prima interpretazione moderna del legame chimico si deve al chimico G. N. Lewis che identificò negli elettroni più esterni dell'atomo (detti di *valenza*), i responsabili del legame tra gli atomi. La teoria di Lewis si basa sul fatto che l'inerzia chimica dei gas nobili è legata alla loro configurazione elettronica: otto elettroni nel livello più esterno (configurazione  $s^2p^6$ ), tranne l'elio, che ha una configurazione a due elettroni ( $s^2$ ). Lewis concluse che la presenza all'esterno di otto elettroni, doveva essere considerata una condizione particolarmente stabile, alla quale tendono gli atomi di tutti gli elementi. In base a queste considerazioni, egli stabilì la *regola dell'ottetto*, secondo la quale ogni atomo, in base al numero di elettroni esterni di valenza, tende a cedere, acquistare o mettere in comune gli elettroni necessari al completamento del guscio elettronico esterno, per raggiungere in questo modo la configurazione elettronica del gas nobile più vicino.



Lewis adottò una rappresentazione simbolica per gli elementi chimici che evidenziava con dei puntini disposti intorno al simbolo dell'elemento, soltanto gli elettroni esterni, cioè quelli coinvolti nella formazione dei legami (fig.3).

fig.3 Rappresentazione degli elettroni di valenza secondo Lewis

Questa interpretazione dei legami consente di spiegare il comportamento periodico degli elementi della tavola periodica<sup>2</sup>, in quanto le loro proprietà dipendono dall'andamento periodico delle configurazioni elettroniche esterne.

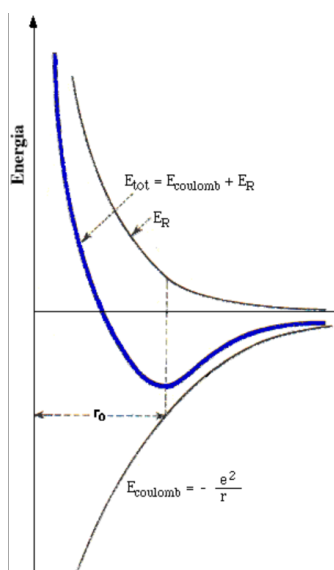


fig.4 Rappresentazione del legame tra due atomi di idrogeno secondo Lewis

In fig.4 è rappresentata la formazione della molecola di idrogeno con un legame covalente semplice. La teoria di Lewis non prova a calcolare l'energia associate con le attrazioni e repulsioni tra gli elettroni e i nuclei degli atomi interagenti. Le variazioni di

energia che si hanno a causa di queste interazioni sono un punto centrale del legame chimico, ma la teoria di Lewis le ignora perché il calcolo di queste variazioni è estremamente complesso. Comunque, nonostante usi soltanto la regola dell'ottetto, questo semplice approccio pratico permette di predire la formazione del legame di un gran numero di composti e ciò spiega il successo e la longevità della teoria. Possiamo classificare i legami chimici secondo tre modelli che dipendono dal tipo di atomi coinvolti nel legame:

Tipi di Atomi	Tipo di legame	Caratteristica del legame
Metallo e nonmetallo	Ionico	Trasferimento elettronico
Nonmetallo e nonmetallo	Covalente	Elettroni condivisi
Metallo e metallo	Metallico	Elettroni delocalizzati



I metalli tendono ad avere bassa *energia di ionizzazione* (l'energia necessaria per allontanare un elettrone dall'atomo) mentre i nonmetalli possiedono alta *affinità elettronica* (energia liberata dall'atomo quando acquista un elettrone). Quando un metallo si lega ad un nonmetallo, esso trasferisce uno o più elettroni al nonmetallo. L'atomo metallico si trasforma in catione e il nonmetallo in anione. Questi ioni con carica opposta tendono ad attrarsi l'un l'altro, abbassando l'energia potenziale complessiva. Legame risultante è detto *ionico* (fig.5).

*fig.5* Andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza internucleare  $r$  per l'interazione tra ioni gassosi  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$

Ricordando l'andamento dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica, ci si aspetta che i più semplici composti ionici binari siano costituiti quasi esclusivamente dagli elementi dei primi tre gruppi e dei metalli di transizione e da elementi del 6 e 7 gruppo. Ad esempio il sale da cucina  $\text{NaCl}$  è costituito da cationi  $\text{Na}^+$  e anioni  $\text{Cl}^-$ . Il profilo energetico per una singola coppia di ioni è dettato dall'espressione derivata dalla legge di Coulomb ed è rappresentato da un ramo di iperbole decrescente man mano che la distanza tra i nuclei ( $r$ ) diminuisce (curva  $E_{\text{Coulomb}}$ ). Secondo questo andamento i due ioni dovrebbero entrare in contatto e quindi scaricarsi. In realtà, quando i gusci elettronici esterni dei due ioni sono sufficientemente vicini, essi interagiscono producendo un effetto repulsivo (curva  $E_R$ ). Il risultato complessivo è una curva di potenziale con un minimo intorno alla distanza media di legame:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{Coulomb}} + E_R$$

Il potenziale coulombiano (a lungo raggio) può essere calcolato usando la teoria elettrostatica classica mentre il potenziale dovuto alle forze repulsive (a corto raggio) è generalmente trattato empiricamente mediante la definizione di potenziali che riproducono le misure sperimentali.

Il sistema ione positivo e ione negativo non raggiunge la massima stabilità con la formazione di una singola coppia di ioni, ma nella formazione di un solido cristallino in cui ogni ione attrae il maggior numero possibile di ioni di segno opposto in modo da

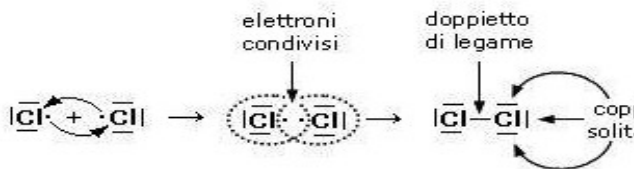
minimizzare la repulsione elettrostatica. Le strutture dei cristalli ionici sono determinate principalmente dal modo in cui ioni di carica opposta di dimensione e carica differente possono impacchettarsi insieme per minimizzare l'energia elettrostatica totale (fig.6).



**fig.6** Il composto ionico NaCl si forma quando gli elettroni dagli atomi di sodio sono trasferiti agli atomi di cloro. Gli ioni risultanti  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  formano una struttura tridimensionale che è mantenuta insieme da interazioni elettrostatiche attrattive

Avendo i nonmetalli alta energia di ionizzazione, tra loro non sono in grado di trasferire elettroni l'uno a l'altro. Invece, essi sono in grado di condividere alcuni elettroni di valenza in modo da ottenere l'ottetto (o un doppietto per l'idrogeno). Questi elettroni condivisi interagiscono con i nuclei di entrambi gli atomi di legame, abbassando l'energia potenziale. Il risultato è un legame chiamato *covalente*. Ad esempio, nella molecola di cloro,  $\text{Cl}_2$ , ciascuno degli atomi mette a disposizione un elettrone di valenza, formando una coppia di legame che fa parte contemporaneamente di entrambi gli atomi e consente loro di raggiungere l'ottetto. La

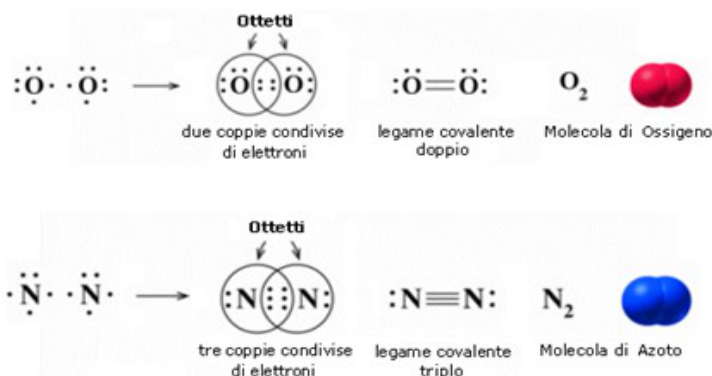
coppia di elettroni, essendo attratta ugualmente dai nuclei dei due atomi, si localizza tra essi (fig.7).



**fig.7** Formazione della molecola di  $\text{Cl}_2$

Secondo la teoria di Lewis non tutti gli elettroni di valenza debbono essere necessariamente impiegati nella formazione del legame. Le coppie di elettroni impegnate vengono dette *coppie di legame*, mentre quelle eventualmente non impegnate sono dette *coppie di non legame* o *coppie solitarie*.

Nella teoria di Lewis, due atomi possono condividere più di una coppia di elettroni per raggiungere l'ottetto. Per esempio, se prendiamo in considerazione due atomi di ossigeno, questi si legano tra loro condividendo due coppie di elettroni e formando quindi un doppio legame. Nel caso dell'azoto si ha la formazione di un triplo legame con la condivisione di tre coppie di elettroni (fig.8). Si definisce *ordine di legame* il numero di coppie condivise tra due atomi legati.



Si definisce *ordine di legame* il numero di coppie condivise tra due atomi legati.

**fig.8** Rappresentazione del legame doppio e triplo secondo Lewis

L'energia di legame è correlata alla lunghezza di un legame e dipende prima di tutto dalle dimensioni atomiche. Tuttavia, a parità di dimensioni atomiche, la lunghezza di un legame è funzione dell'ordine di legame.

Per esempio, la distanza tra i nuclei di ossigeno in un legame doppio è 121 pm, mentre in un legame singolo è 148 pm. In generale, i doppi legami sono più corti e più forti di legami singoli e tripli legami lo sono per quelli doppi. Mentre i legami semplici permettono la libera rotazione degli atomi intorno all'asse di legame, i legami doppi e tripli non permettono rotazioni.

Una limitazione della teoria di Lewis nel rappresentare un legame covalente come due punti condivisi tra due atomi, è che gli elettroni in comune appaiono sempre ugualmente condivisi. Consideriamo il caso della struttura di Lewis dell'HF. I due elettroni posti tra l'atomo di H e quello di F appaiono essere equamente condivisi tra

essi. Misure di laboratorio mostrano invece che ciò non è vero. Quando HF è posto in campo elettrico, le molecole si orientano come mostrato in fig.9.

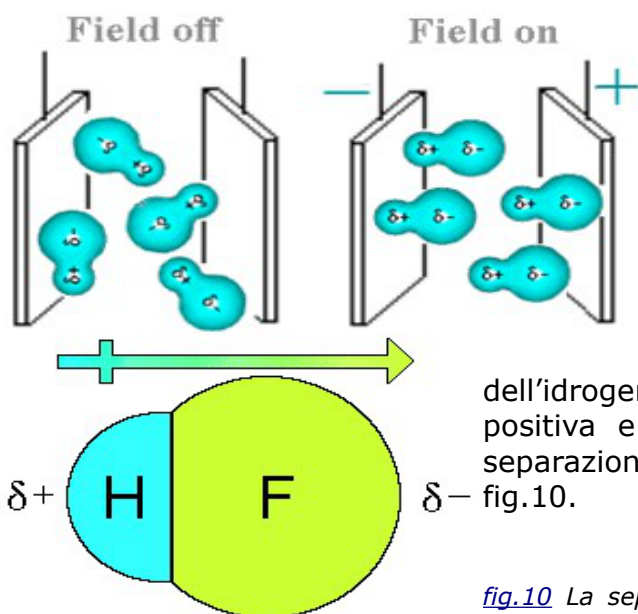


fig.9 Se una molecola è polare come HF è soggetta ad un campo elettrico, essa tende ad allinearsi in direzione del campo

Queste osservazioni indicano che il lato dell'idrogeno deve possedere una piccola carica positiva e il lato del fluoro una negativa. Questa separazione di carica viene rappresentata come in fig.10.

fig.10 La separazione di carica produce un piccolo dipolo che rende la molecola polare

La freccia con un segno positivo sulla coda, indica che il lato sinistro ( $\delta^+$ ) della molecola possiede una parziale carica positiva e che il lato destro della molecola ha una parziale carica negativa ( $\delta^-$ ). Nonostante la struttura di Lewis dell'HF mostri che gli elettroni di legame risiedono tra i due atomi, in realtà la densità elettronica è più grande sul fluoro che sull'atomo di idrogeno. La distribuzione asimmetrica della nuvola elettronica produce dunque due poli aventi carica opposta (*dipolo*) ed il legame viene perciò definito *covalente polare*. La sua natura è intermedia tra un legame covalente puro e un legame ionico.

L'intensità di un dipolo si esprime attraverso la determinazione del suo *momento dipolare* ( $\mu$ ) che si definisce come 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. L'unità di misura del momento dipolare è il *debye* ( $D$ )<sup>3</sup>.

Il grado di polarità di un legame è correlato all'*elettronegatività*, definita come la tendenza di un atomo ad attrarre a sé gli elettroni di legame.

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, essa si riferisce ad atomi legati ad altri atomi.

Il chimico Linus Pauling propose nel 1932 una scala arbitraria, basata su calcoli di energia di legame, nella quale il fluoro è l'elemento più elettronegativo, seguito dall'ossigeno. I metalli alcalini sono gli elementi meno elettronegativi.

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) si trovano alla distanza di 10nm. Nel Sistema Internazionale  $1 D = 3,336 \cdot 10^{-30}$  Cm

Pauling comparò, ad esempio, l'energia di legame della molecola di HF con le energie di legame delle molecole omonucleari di H<sub>2</sub> e F<sub>2</sub> che sono rispettivamente 436 kJ/mol e 155 kJ/mol e calcolò che se il legame HF fosse stato puramente covalente l'energia di legame avrebbe dovuto essere una media di quella dell'H<sub>2</sub> e del F<sub>2</sub> che corrisponde al valore di 296 kJ/mol. Dato che l'energia di legame di HF misurata sperimentalmente è di 565 kJ/mol, Pauling suggerì che l'energia di legame addizionale doveva essere dovuta al carattere ionico del legame. I valori delle elettronegatività elaborati da Pauling (fig.11) mostrano un andamento periodico nella tavola degli elementi. Essa aumenta lungo il periodo e decresce lungo un gruppo. In generale ha un andamento inverso a quello del volume atomico, più è grande un atomo, meno è in grado di attrarre gli elettroni in un legame chimico<sup>4</sup>.

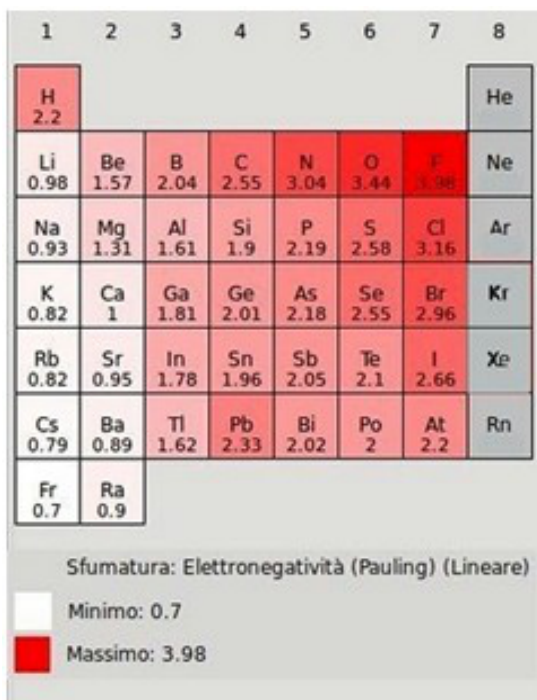


fig.11 Valori dell'elettronegatività di alcuni elementi della Tavola Periodica

Sono state proposte anche scale di tipo diverso, basate su altre proprietà atomiche, ma, in ogni caso, l'ordine relativo degli elementi rimane lo stesso. La differenza in elettronegatività fra due elementi determina quindi il carattere ionico o covalente del legame che si può instaurare fra di loro<sup>5</sup>.

Più grande è la differenza di elettronegatività più questo è polare, pertanto tra atomi uguali si forma un legame covalente non polare in cui gli atomi condividono egualmente gli elettroni.

Se esiste una grande differenza di elettronegatività tra i due elementi del legame (es. metallo - non metallo), l'elettrone del metallo è quasi completamente trasferito al nonmetallo e si forma un legame ionico.

Nel caso intermedio, come normalmente avviene tra due differenti nonmetalli, si ha un legame covalente polare:

Differenza elettronegatività	Tipo di legame	Esempio
Piccola (0-0.4)	Covalente	Cl <sub>2</sub>
Intermedia (0.4-2.0)	Covalente polare	HCl
Larga (> 2.0)	Ionico	NaCl

Per caratterizzare la polarità di un legame covalente A-B è possibile assegnargli una

4

[http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze\\_naturali/proprietà\\_periodiche.html](http://www.treccani.it/scuola/lezioni/scienze_naturali/proprietà_periodiche.html)

5

Tra le varie scale per la misura dell'elettronegatività le più importanti sono quelle di Mulliken e quella di Allred-Rochow. La prima è basata sulla media delle energie di ionizzazione e di affinità elettronica di un atomo, mentre la seconda è basata sulla forza esercitata sugli elettroni di valenza dalla carica nucleare tenuto conto dell'effetto di schermo dovuto agli elettroni interni all'atomo ( $Z_{eff}$ ).

certa percentuale di carattere ionico, che può essere stimata utilizzando la relazione di Pauling che correla la percentuale di carattere ionico alla differenza di elettronegatività.

Nonostante la teoria di Lewis fornisca un semplice modello per razionalizzare i legami covalenti in molti composti, essa presenta numerose eccezioni alla regola dell'ottetto:

- a) *molecole con un numero dispari* di elettroni di valenza. Molecole di questo tipo, con un elettrone spaiato, sono note come *radicali* e sono particolarmente reattive. Ad esempio l' NO ha 11 elettroni e l'atomo di azoto non soddisfa la regola dell'ottetto.
- b) *Ottetti incompleti*, molecole o ioni con meno di otto elettroni intorno all'atomo. Per esempio nel  $\text{BF}_3$  ogni atomo di fluoro ha un ottetto completo mentre il boro ha solo sei elettroni. Il fluoro possiede un'alta affinità elettronica e quindi non condivide i suoi elettroni di non legame con il boro. Molecole come  $\text{BF}_3$  o  $\text{BeCl}_2$  reagiscono con specie contenenti coppie solitarie, raggiungendo l'ottetto mediante la formazione di legami covalenti detti di coordinazione.
- c) *Ottetti espansi*, molecole o ioni con più di otto elettroni intorno all'atomo. Questo comportamento è possibile solo per atomi che abbiano a disposizione orbitali *d* per formare legami. Ad esempio nel pentacloruro di fosforo ( $\text{PCl}_5$ ) l'atomo di fosforo è circondato da 10 elettroni. La configurazione elettronica del P è del tipo  $3s^2 3p^3$ . Il fosforo ha quindi a disposizione tre elettroni spaiati che potrebbe condividere per formare 3 legami. Tuttavia, a differenza degli elementi del secondo periodo il P ha a disposizione orbitali *d* a energie relativamente accessibili. Può quindi promuovere un elettrone dall'orbitale  $3s$  a un orbitale  $3d$  assumendo la configurazione  $3s^1 3p^3 3d^1$  venendo quindi ad avere 5 elettroni spaiati che può utilizzare per formare 5 legami.

È possibile che per una certa molecola presenti più di una struttura di Lewis valida. Ad esempio la struttura di Lewis dello ione nitrato  $\text{NO}_3^-$  possiede 24 elettroni di valenza. Essa può essere rappresentata in tre forme equivalenti. In questa molecola, sulla base della regola dell'ottetto, dovrebbero essere presenti due legami N—O singoli (più lunghi) e uno doppio (più corto). I dati sperimentali, invece mostrano che esiste un solo tipo di legame N—O con una lunghezza e una forza intermedia a quelle aspettate per un singolo e un doppio legame. Quindi, benché le strutture mostrate sono strutture di Lewis valide, esse non rappresentano i legami presenti nell' $\text{NO}_3^-$ . La corretta descrizione di  $\text{NO}_3^-$  non è data da una singola struttura di Lewis ma dalla sovrapposizione di tutte e tre. Quando possibile rappresentare una molecola in più strutture di Lewis si parla di *risonanza*. Questa situazione si può rappresentare come in fig. 12.

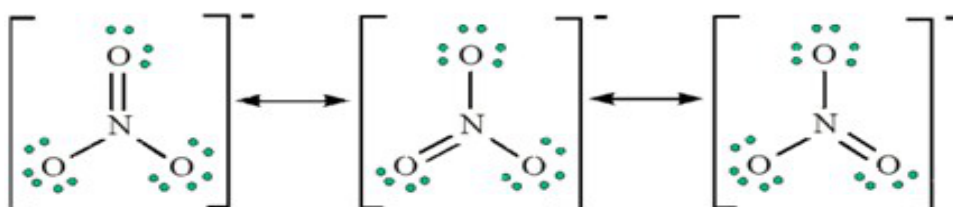


fig.12 Strutture di risonanza per lo ione  $\text{NO}_3^-$

Le frecce non stanno a significare che la molecola passa da una struttura di risonanza all'altra, ma semplicemente che la reale struttura della molecola è una media delle tre strutture di risonanza. Le tre strutture limite prese insieme sono una rappresentazione dell'ibrido, prese una per una non corrispondono a nessuna realtà fisica.

Il concetto di risonanza è un adattamento della teoria di Lewis che aiuta a tener conto della complessità delle molecole reali. Nella teoria di Lewis gli elettroni sono "localizzati" sia sull'atomo (coppie di non legame) o tra atomi (coppie leganti). Spesso

gli elettroni sono invece "delocalizzati" su diversi atomi. La delocalizzazione abbassa l'energia della molecola, nel senso che l'energia della molecola è più bassa di quella stimata per due o più equivalenti strutture di risonanza. Questa stabilizzazione è chiamata *energia di risonanza*.

Nel caso dello ione nitrato le tre strutture di risonanza sono equivalenti e pertanto contribuiscono in egual misura all'ibrido di risonanza. In altri casi le strutture di Lewis che si possono scrivere per una molecola non sono equivalenti, nel senso che una struttura di risonanza può essere più stabile di un'altra. In questo caso la struttura reale è ancora una media tra le strutture di risonanza ma quella più stabile contribuirà di più.

Ad esempio se consideriamo lo ione cianato ( $\text{OCN}^-$ ) le tre strutture di Lewis che possono essere scritte sono riportate in fig.13.

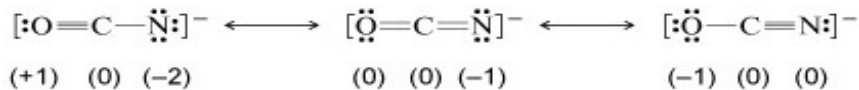


fig.13 Strutture di risonanza per lo ione  $\text{OCN}^-$

In questo caso la struttura C è quella preferibile e quindi quella che dà un più grande contributo alle forme di risonanza dello ione<sup>6</sup>.

I metalli presentano strutture che non possono essere spiegate con alcuno dei modelli descritti finora. Il numero dei legami, non trova infatti corrispondenza nel numero di elettroni disponibili per formarli e posseggono proprietà non compatibili con quelle dei legami covalenti o ionici. Nel 1900 il fisico P. Drude, ipotizzò che ogni metallo fosse costituito da un reticolo di ioni metallici positivi circondati da una nuvola di elettroni che si muovono in un campo elettrostatico uniforme.

Quindi in questo modello per il *legame metallico*, gli elettroni più esterni (di valenza) degli atomi del metallo non sono localizzati su un singolo atomo, ma delocalizzati sull'intero cristallo (fig.14).

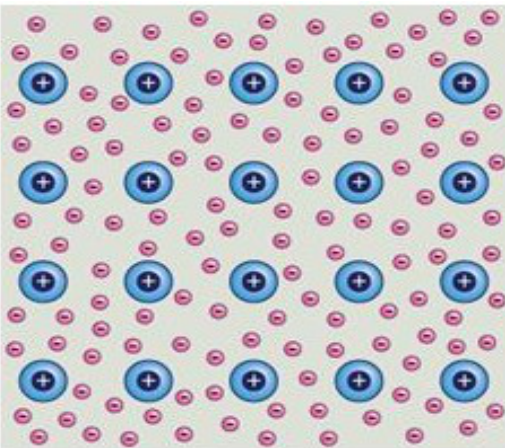


fig.14 Nel legame metallico ogni atomo contribuisce con i suoi elettroni esterni alla formazione di una "nuvola" di elettroni delocalizzati sull'intero cristallo

Gli elettroni, carichi negativamente, attraggono gli ioni positivi e tengono insieme i nuclei, garantendo la stabilità della struttura. Il modello si accorda perfettamente con molte proprietà tipiche dei metalli, come conducibilità elettrica e termica, la malleabilità e la duttilità, spiegate con la grande libertà di movimento degli elettroni esterni.

Un modo per determinare quale struttura contribuisce di più nelle strutture di risonanza è quello di calcolare la *carica formale* (CF) di ogni atomo presente nella struttura. Esso è definito come la carica che un atomo avrebbe se tutti gli elettroni fossero considerati equivalenti tra gli atomi legati, cioè avessero la stessa elettronegatività. La CF si calcola:  $CF = V - N - B/2$ , dove V è la valenza, N è il numero di elettroni di valenza dell'atomo isolato nello stato fondamentale; N è il numero degli elettroni di valenza di non legame dell'atomo nella molecola; B è il numero totale degli elettroni condivisi in legami covalenti con altri atomi della molecola. La struttura più stabile è quella che presenta su ogni atomo la carica formale (senza segno) minima. Nel caso dello ione  $\text{OCN}^-$ , l'elettronegatività dell'ossigeno è più grande di quella dell'azoto e pertanto la struttura C sarà quella, tra le formule di Lewis, che con più probabilità porta la carica negativa formale.