

Parte I Chimica

Capitolo 1 – Gli atomi: struttura e proprietà

1. La materia

La **Chimica** studia la struttura, le proprietà e le trasformazioni della *materia*, laddove per *materia* si intende tutto ciò che ha una *massa* e occupa un *volume*. Nel IV sec. a.C., in base a speculazioni puramente filosofiche, *Democrito* aveva postulato che la materia fosse costituita da particelle indivisibili, da lui denominate **atomi** (dal greco *átomos*, «indivisibile»). Agli inizi del 1800, *J. Dalton* (1766-1844), in seguito alla scoperta di leggi che regolano le reazioni chimiche della materia, riprese il concetto di atomo e formulò la prima ipotesi scientifica sulla struttura della materia.

L'*ipotesi atomica* di Dalton era basata su quattro punti fondamentali:

- 1) la materia è costituita da *atomi indivisibili e indistruttibili*, pertanto non si crea, né si distrugge;
- 2) un *elemento chimico* è formato da *atomi tutti uguali* fra loro;
- 3) *elementi diversi* sono costituiti da *atomi diversi* per volume, massa e proprietà, per cui un elemento non può essere trasformato in un altro elemento;
- 4) atomi uguali o diversi possono unirsi mediante un *legame chimico* per formare molecole.

L'ipotesi di Dalton, a distanza di due secoli è fundamentalmente valida, tranne in alcuni punti: oggi sappiamo che l'atomo può essere suddiviso in particelle subatomiche, e che mediante reazioni nucleari è possibile la trasformazione di un elemento in un altro.

1.1 Elementi, composti, miscugli

Una **sostanza** è un tipo particolare di materia con *proprietà specifiche e caratteristiche*, diverse da quelle di qualsiasi altra sostanza.

Le sostanze si dividono in **elementi** e **composti**:

- un **elemento** non può essere scisso in sostanze più semplici (es. H, O, Cl ecc.);
- un **composto** è formato dalla combinazione chimica di due o più elementi diversi (es. HCl, H₂O, H₂SO₄, ecc.).

Gli elementi e i composti possono essere mescolati fra loro e dare:

- **miscugli omogenei**, se presentano in ogni punto le stesse proprietà chimiche e fisiche e i componenti non sono distinguibili (es. aria, acqua marina ecc.);
- **miscugli eterogenei**, se non presentano in ogni punto le stesse proprietà chimiche e fisiche e i componenti sono distinguibili (es. sabbia, fango, olio più acqua ecc.).

Gli elementi in natura sono 92, altri 13 sono stati ottenuti artificialmente; poiché un elemento altro non è che un atomo, possiamo affermare che fino a oggi si conoscono **105 atomi**, ognuno rappresentato mediante un simbolo: es. ossigeno = O, zolfo = S, sodio = Na ecc.

Per rappresentare un composto si ricorre invece a una **formula chimica**, che indica il tipo di atomi e le proporzioni nelle quali si trovano nella molecola: es. H₂O (acqua) = due atomi di idrogeno e uno di ossigeno.

2. L'atomo: pesi e misure

Ogni atomo è costituito da una parte *centrale positiva* contenente **protoni** (a carica positiva) e **neutroni** (a carica neutra), e da una *periferica negativa* dove ruotano, ad altissima velocità, **gli elettroni** (a carica negativa). Allo stato normale ogni atomo è *neutro*, perché possiede un egual numero di protoni ed elettroni; se acquista o perde uno o più elettroni si trasforma rispettivamente in **ione negativo** e **ione positivo** (es. Cl^- anione cloro, Ca^{++} catione calcio).

Il numero atomico (Z) indica il numero di protoni presenti nel nucleo di un atomo.

Il numero di massa (A) indica la somma di neutroni e protoni presenti nel nucleo di un atomo.

Es. ${}^{12}_6\text{C} \rightarrow$ l'atomo di carbonio ha $Z = 6$ e $A = 12$: ciò significa che possiede 6 neutroni e 6 protoni nel nucleo e 6 elettroni esternamente.

Atomi appartenenti allo stesso elemento, con uguale numero di protoni (Z), e quindi di elettroni, ma diverso numero di neutroni sono detti **isotopi**. Hanno quindi differente numero di massa (A) e sono fisicamente diversi tra loro.

Es. ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{41}_{20}\text{Ca}$, ${}^{43}_{20}\text{Ca}$ \rightarrow pur avendo lo stesso $Z = 20$, i tre isotopi del calcio presentano numeri di massa diversi, infatti: $A' = 40$, $A'' = 41$, $A''' = 43$;
da ciò si deduce che il numero di neutroni è rispettivamente:
 $A' - Z = 20$, $A'' - Z = 21$, $A''' - Z = 23$.

Poiché le masse dei singoli atomi sono molto piccole, si è stabilita per convenzione un'unità di misura speciale, attraverso la quale le masse degli atomi possono essere espresse senza usare potenze negative di dieci. Tale unità è l'**u.m.a. (unità di massa atomica)**, e corrisponde alla dodicesima parte della massa di ${}^{12}\text{C}$, isotopo del carbonio facilmente ottenibile allo stato puro. Poiché un ${}^{12}\text{C}$ contiene 12 *nucleoni* (1 *nucleone* = 1 *neutrone* + 1 *protone*) si evince che una u.m.a. corrisponde proprio al peso di un nucleone = $1,66 \cdot 10^{-24}$ g.

L'u.m.a. è il dalton (u): corrisponde alla dodicesima parte della massa di un atomo dell'isotopo ${}^{12}\text{C}$ del carbonio ed equivale a $1,66 \cdot 10^{-24}$ g.

È possibile affermare, con un'approssimazione pari a uno scarto dello 0,7%, che un nucleone pesa circa 1 dalton.

Es. L'idrogeno possiede un solo nucleone e pesa circa 1 u.m.a.; un atomo di ${}^{12}\text{C}$ pesa esattamente 12 u.m.a. Esprimendo tali valori in dalton, diremo che un H pesa 1 dalton, un ${}^{12}\text{C}$ 12 dalton.

In natura ogni elemento è presente sotto forma di una miscela di diversi isotopi: il peso di un elemento, corrisponde al peso medio ottenuto sommando il peso dei suoi diversi isotopi e calcolandone poi la media aritmetica.

*Si chiama **peso atomico (P.A.)** di un elemento il peso medio di un suo atomo. Esso dipende dal numero di massa dei vari isotopi e dalle loro percentuali.*

*Il **peso molecolare (P.M.)** di un composto indica quanti dalton pesa in media una molecola del composto. Esso corrisponde alla somma di pesi atomici che costituiscono le molecole.*

Es. Una molecola di H_2SO_4 (acido solforico) ha un P.M. di circa 98,02 dalton, infatti:

$$P.A._{\text{H}} = (1 \cdot 2) + P.A._{\text{S}} = (32,06 \cdot 1) + P.A._{\text{O}} = (15,99 \cdot 4)$$

$$P.M._{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98,02 \text{ dalton.}$$

Poiché nelle reazioni chimiche vengono coinvolte migliaia di molecole, si è stabilita per convenzione una misura che definisce un insieme fisso di unità chimiche fondamentali. Tale unità è la **mole (n)** e corrisponde alla quantità di materia contenente $6,023 \cdot 10^{23}$ atomi, ossia un **numero di Avogadro di atomi (N)**. Il numero di Avogadro è stato definito sperimentalmente, ed è possibile affermare che una mole (cioè un N di atomi) di un qualsiasi atomo o molecola, ha un peso in grammi corrispondente rispettivamente al peso atomico e molecolare dell'atomo o molecola considerati. Per cui, una mole di atomi di ossigeno (P.A. = 16) peserà 16g, una mole di acqua (P.M. = 18) peserà 18g. Capovolgendo il discorso, è possibile affermare che 16g di ossigeno contengono un N di atomi e 18g di acqua un N di molecole.

|| *Una mole di una qualsiasi sostanza chimica contiene un N di particelle e pesa un numero di grammi pari al peso atomico o molecolare.* ||

Lavorare con le moli è piuttosto agevole, in quanto prelevare una mole di atomi o molecole, significa considerarne una quantità in grammi pari al peso atomico o molecolare.

3. Modelli della struttura atomica e numeri quantici

3.1 Modello di Rutherford

Il primo modello di struttura atomica fu stabilito nel 1911 dal fisico inglese **Rutherford**, premio Nobel nel 1909. Tale modello era abbastanza vicino alla realtà e le modificazioni a esso apportate, si devono alle successive scoperte in materia di meccanica quantistica e ondulatoria.

Il modello atomico di Rutherford è di *tipo planetario*, costituito da un nucleo centrale positivo e da una certa quantità di elettroni negativi che gli ruotano intorno. In questo modello risultava però difficile spiegare come mai un elettrone attirato dalla positività del nucleo potesse girargli intorno senza cadervi dentro. Rutherford cercò di rispondere a tali perplessità postulando che l'elettrone, girando attorno al nucleo a velocità altissima, acquistasse una forza centrifuga tale da bilanciare in ogni istante, la forza di attrazione elettrostatica, esistente fra nucleo ed elettroni. Tale ipotesi risultò però, non esatta, in quanto l'elettrone soggetto ad accelerazione centripeta dovrebbe, per le leggi fisiche, perdere a poco a poco la sua energia avvicinandosi così sempre di più al nucleo, ciò che in realtà non accade.

3.2 Modello di Bohr

Nel 1913 il fisico danese **Bohr**, premio Nobel nel 1922, riprendendo la *teoria quantistica di Planck*, postulò un nuovo modello atomico, in base al quale ogni elettrone possiede un valore di energia corrispondente al livello energetico dell'orbita nella quale esso risiede e gira. L'energia posseduta dall'elettrone, definita energia quantizzata, rimane costante fin quando esso gira nella sua orbita; allorché «salta» dalla propria a un'orbita più vicina al nucleo, esso *emette energia*, al contrario, *assorbe energia* quando «salta» verso un'orbita più lontana. Se l'elettro-

ne salta da un livello W_1 a uno W_2 a minore energia, quindi più vicino al nucleo, l'energia che esso irradia è espressa dalla seguente formula:

$$\nu = \frac{W_1 - W_2}{h}$$

dove $h = \text{costante di Planck}$. La quantità di energia $h\nu$ è definita **quanto energetico**; nel caso in cui ν sia la frequenza di una radiazione visibile, $h\nu$ corrisponde a un **fotone**. I livelli energetici per ogni elettrone sono **infiniti**, e ognuno corrisponde a un *numero quantico* n che può assumere valori da 1 a infinito.

Sul *primo livello* ($n = 1$) trovano posto $2 \cdot n^2$ elettroni = 2, sul *secondo livello* ($n = 2$) trovano posto $2 \cdot n^2$ elettroni = 8, e così di seguito. La formula generica è quindi $2 \cdot n^2$.

Da quanto abbiamo detto, risulta chiaro che il raggio di un'orbita è una funzione del numero quantico n , il quale determina oltretutto l'energia dell'elettrone nell'orbita.

3.3 Principio di indeterminazione di Heisenberg

Secondo la *teoria ondulatoria*, a ogni particella in movimento è associata un'onda e quanto più la particella è piccola, tanto più grande è la lunghezza d'onda della radiazione associata all'onda. Per la teoria ondulatoria, quindi, essendo l'elettrone una particella in continuo movimento, è contemporaneamente un'onda.

Pertanto, in seguito alle teorie postulate da Bohr, nonché all'accertata natura dualistica dell'elettrone, visto contemporaneamente come onda e particella corpuscolare, nel 1927 il fisico tedesco **Heisenberg**, premio Nobel 1932, formulò il **principio di indeterminazione**. Esso afferma che, proprio per la sua natura dualistica, è *impossibile definire con precisione e contemporaneamente, la posizione e l'energia di un elettrone*. Pur conoscendo il suo livello energetico, non è possibile, istante per istante, conoscerne la posizione intorno al nucleo. Al concetto di orbita fu quindi sostituito quello di **orbitale**: la *regione di spazio intorno al nucleo ove è possibile, anzi probabile, trovare l'elettrone*.

3.4 I numeri quantici

Tutti gli atomi, a esclusione dell'idrogeno e dell'elio, hanno più di un orbitale. Ogni orbitale è caratterizzato da *dimensione, forma ed energia*, tre parametri che vengono definiti mediante tre **numeri quantici**:

- il **numero quantico** n è definito **principale**: esprime il contenuto di energia quantizzata, è in relazione alla misura del *raggio* e indica quindi le *dimensioni* dell'orbitale. Può assumere valori da 1 a 7 e viene definito con una lettera maiuscola (K, L, M, N, O, P, Q);
- il **numero quantico** l è definito **angolare**: indica la *forma* dell'orbitale ed è definito da $n-1$. Ogni livello ha i suoi sottolivelli indicati con le lettere s, p, d e f ; dove s è sferico, p a forma di doppio lobo, d e f sono molto complessi;

Es. Per: $n = 1 \Rightarrow l = 0$ con sottolivello s ;
 $n = 2 \Rightarrow l = 1$ con sottolivelli $2s$ e $2p$;
 e così di seguito.

— il **numero quantico m** è definito **magnetico**: è un indice dell'*orientamento* di un orbitale nello spazio; esso dipende da l e può assumere tutti i *valori interi compresi fra $-l$ e $+l$, anche lo zero*;

Es. Per: $l = 0 \Rightarrow$ (tipo di orbitale s) e $m = 0$;
 $l = 1 \Rightarrow$ (tipo di orbitale p) e $m = -1, 0, +1$;
 $l = 2 \Rightarrow$ (tipo di orbitale d) e $m = -2, -1, 0, +1, +2$;
 e così di seguito.

Il **numero quantico m_s** è definito **di spin**: è riferito non più all'orbitale, bensì all'elettrone, e indica il senso di rotazione con cui quest'ultimo gira intorno al proprio asse, assumendo esclusivamente due valori: $-1/2$ e $+1/2$.

Riassumendo, ogni elettrone che ruota intorno a un nucleo è caratterizzato da *quattro* numeri quantici, di cui *tre* descrivono il tipo di orbita, ossia *raggio, eccentricità e orientazione* e il *quarto* il *senso di rotazione* dell'elettrone intorno a se stesso.

3.5 Principio di esclusione di Pauli

Poiché ogni elettrone, girando in senso orario o antiorario, si comporta come un magnete, secondo il **principio di esclusione di Pauli**, *in un orbitale possono esistere al massimo due elettroni, aventi spin opposti*. L'applicazione di tale principio permette di stabilire che due elettroni in un qualunque atomo, seppure presentano tre numeri quantici uguali, posseggono sempre il numero di spin opposto.

4. Configurazione elettronica degli elementi

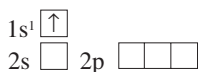
Ogni atomo è caratterizzato da una **configurazione elettronica stabile**, determinata dal modo in cui i vari elettroni si dispongono nei diversi *livelli, sottolivelli e orbitali*.

La disposizione elettronica è determinata da precise regole:

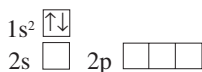
- *ogni elettrone va a occupare un orbitale partendo sempre da quello a minor energia*: ciò significa che gli orbitali vengono riempiti seguendo un ordine crescente di energia;
- secondo il principio di Pauli, *in un orbitale non possono coesistere più di due elettroni con spin opposti*;
- in base alla regola di Hund o della massima molteplicità, *se più elettroni si dispongono su orbitali isoenergetici, essi li occupano dapprima singolarmente*, distribuendosi con spin paralleli sul numero massimo di orbitali disponibili, e quindi *solo in un secondo momento si accoppiano con spin opposti* partendo sempre dal primo orbitale che ancora presenta un singolo elettrone.

Es. Partendo dall'atomo di H ($1s^1$) e aggiungendo di volta in volta un elettrone, secondo le regole su enunciate, costruiamo i vari atomi fino al Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$), un gas nobile con ottetto completo (v. § 5).

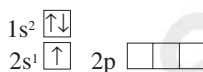
I numeri 1 e 2 rappresentano il numero quantico principale (n), s e p sono i simboli del numero quantico secondario (l), gli esponenti rappresentano il numero di elettroni presenti nell'orbitale/ i .



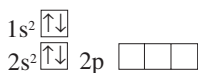
I elettrone (H)



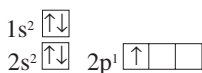
II elettrone (He)



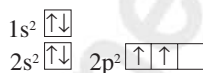
III elettrone (Li)



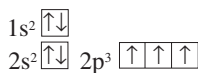
IV elettrone (Be)



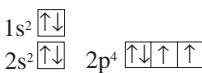
V elettrone (B)



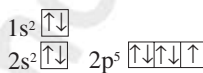
VI elettrone (C)



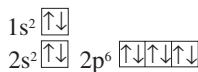
VII elettrone (N)



VIII elettrone (O)



IX elettrone (F)



X elettrone (Ne)

5. La tavola periodica

Nel 1871 il chimico russo **Mendeleev** notò che i 60 elementi chimici allora conosciuti potevano essere ordinati secondo uno schema costituito da **periodi** o *file orizzontali* e **gruppi** o *colonne verticali*, in modo che gli elementi che si venissero a trovare nella stessa colonna avessero proprietà molto simili fra loro.

La **tabola periodica** costruita da Mendeleev presentava degli spazi vuoti, nei quali, secondo i suoi calcoli, avrebbero dovuto essere inseriti elementi allora sconosciuti. Tale ipotesi si è dimostrata pienamente valida: in seguito alla scoperta di nuovi elementi, gli spazi sono stati man mano riempiti. *Il sistema periodico rispecchia la struttura atomica*: gli elementi sono inseriti in esso in *ordine crescente di numero atomico*. Ogni volta che si riempie un livello si passa al periodo successivo.

Il sistema periodico comprende:

- **otto gruppi**, gli elementi appartenenti allo stesso gruppo presentano la stessa configurazione elettronica esterna e quindi le stesse proprietà chimiche;
- **sette periodi**, ogni periodo termina con il riempimento degli orbitali di uno strato;
- **gli elementi di transizione**, che si collocano fra i gruppi IIA e IIIA del quarto periodo, e hanno proprietà particolari, dovute ai sottolivelli s e d «parzialmente» semicompleti;
- **i lantanidi** e **gli attinidi**, posti fuori tabella e inseriti dopo il *lantanio* e l'*attinio*.

Tutti gli elementi esistenti in natura possono, inoltre, essere classificati in quattro gruppi:

- **metalli alcalini** (gruppo IA) e **metalli alcalino-terrosi** (gruppo IIA), caratterizzati dall'aver rispettivamente *1 elettrone di tipo s* e *2 elettroni di tipo s* nell'ultimo livello; sono generalmente solidi a temperatura ambiente e hanno punti di fusione elevati;
- **non metalli**, sono tutti gli elementi che vanno dal gruppo IIIA al gruppo VIIA; essi aggiungono di seguito uno, due... cinque elettroni nei sottolivelli *p*. In particolare, quelli del gruppo VIIA con configurazione esterna s^2p^5 , hanno sette elettroni nel livello più esterno e sono detti **alogeni**;
- **gas nobili**, sono tutti gli elementi dell'ultimo gruppo, con configurazione elettronica esterna s^2p^6 , che risulta particolarmente stabile. Poiché tutti i gas nobili posseggono 8 elettroni esterni, si dice che hanno l'**ottetto completo**. Fa eccezione solo l'He con configurazione $1s^2$, comunque altrettanto stabile.

ELEMENTI DI TRANSIZIONE																			
IA		ELEMENTI DI TRANSIZIONE										VIII A							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
1,008	4,00	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18		
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
6,94	9,01	6,94	9,01	10,8	12,01	14,01	16,00	19,0	20,2	23,0	24,3	27,0	28,1	31,0	32,1	35,5	39,9		
11	12	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Na	Mg	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
23,0	24,3	39,1	40,1	45,0	47,9	50,9	52,0	54,9	55,8	58,9	58,7	63,5	65,4	69,7	72,6	74,9	79,0	79,9	83,8
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	88	87
85,5	87,6	88,9	91,2	92,9	95,9	(97)	101,1	102,9	106,4	107,9	112,4	114,8	118,7	121,8	127,6	126,9	131,3	(223)	(226)
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	107	108	109
(223)	(226)	(227)	232,0	(231)	(238,0)	(237)	(242)	(243)	(247)	(245)	(251)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)	(261)	(262)	(263)
132,9	137,3	138,9	178,5	180,9	183,9	186,2	190,2	192,2	195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	209,0	210,0	(210)	(222)	(222)	(222)
57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th
138,9	178,5	180,9	183,9	186,2	190,2	192,2	195,1	197,0	200,6	204,4	207,2	209,0	210,0	(210)	(222)	(223)	(226)	(227)	232,0
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	101	102	103	104	105	106
140,1	140,9	144,2	(147)	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	175,0	(256)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw	107	108	109	110	111	112
232,0	(231)	(238,0)	(237)	(242)	(243)	(247)	(245)	(251)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)	(261)	(262)	(263)	(264)	(265)	(266)

Tavola periodica degli elementi

(*) Elementi recentemente scoperti con nomi ancora provvisori.

6. Le proprietà degli elementi

Come accennato nel precedente paragrafo, le proprietà degli elementi variano con continuità e periodicità in relazione alla diversa configurazione elettronica esterna che caratterizza i vari elementi. Esaminiamo quattro fondamentali proprietà degli atomi: il **volume atomico**, il **potenziale di ionizzazione**, l'**affinità elettronica** e l'**elettronegatività**, che nella tavola degli elementi assumono andamento periodico.

Il **volume atomico** dei vari atomi *diminuisce spostandosi da sinistra verso destra* nel periodo: infatti, aumentando il numero di cariche positive presenti nel nucleo gli elettroni sono attirati verso il centro con maggior forza. Inoltre, *aumenta scendendo lungo un gruppo* poiché l'aumento del numero quantico n indica un aumento del raggio atomico.

Il **potenziale di ionizzazione** è l'*energia necessaria per strappare un elettrone a un atomo*. Poiché gli elementi a sinistra della tavola periodica (i metalli) posseggono pochi elettroni esterni, è più semplice strappare a essi un elettrone che a un non-metallo, il quale tende invece ad acquistarli per completare il suo otetto. Da ciò deriva che l'energia di ionizzazione *aumenta spostandosi da sinistra verso destra in ogni periodo*. Inoltre, tutti gli elettroni sono attratti verso il nucleo da una forza elettrostatica inversamente proporzionale alla lunghezza del raggio atomico; quindi, poiché il volume atomico diminuisce spostandosi lungo i periodi e cresce scendendo lungo i gruppi, il potenziale di ionizzazione *aumenta lungo i periodi e decresce lungo i gruppi*.

L'**affinità elettronica** è l'*energia liberata da un atomo quando acquista un elettrone*. Ovviamente, l'affinità elettronica è tanto più elevata, quanto maggiore è la tendenza di un elemento ad acquistare elettroni, quindi, al pari dell'energia di ionizzazione, *cresce spostandosi da sinistra a destra nei periodi e decresce lungo i gruppi*.

L'**elettronegatività** è la *tendenza di un atomo ad attrarre verso sé elettroni di legame*. I valori di elettronegatività variano, secondo una scala arbitraria da zero a quattro, *aumentando lungo i periodi da sinistra verso destra e diminuendo, scendendo lungo i gruppi*.

Il **volume atomico** diminuisce lungo i periodi spostandosi da sinistra verso destra e aumenta lungo i gruppi scendendo dall'alto verso il basso; il **potenziale di ionizzazione**, l'**affinità elettronica** e l'**elettronegatività** seguono invece un andamento contrario.

Capitolo 2 – I legami chimici

1. Classificazione dei legami chimici

L'interazione fra due o più atomi, con la conseguente formazione di una molecola o di un qualsiasi composto chimico, può aver luogo quando fra questi si stabilisce un **legame chimico**. Tutti gli atomi tendono a raggiungere una configurazione elettronica stabile, cioè a minor contenuto energetico, completando il livello elettronico più esterno fino a formare l'*ottetto di elettroni*. Per raggiungere tale configurazione stabile, tra i diversi atomi si creano dei legami, in base ai quali vi è uno scambio di elettroni che, di volta in volta, vengono acquistati o ceduti. L'**energia di legame** liberata durante la formazione di un legame corrisponde all'energia che bisogna poi somministrare al composto, quando il legame costituito si deve essere spezzato. I legami chimici possono essere classificati in:

— **legami atomici**

con cessione o acquisto parziale di elettroni

covalente omopolare
covalente eteropolare
dativo
con delocalizzazione elettronica

— **legami elettrostatici**

con cessione o acquisto completo di elettroni

ionico
dipolare
idrogeno

— **legame metallico**

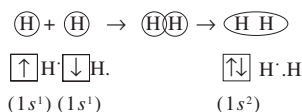
2. I legami atomici

In un qualsiasi *legame atomico*, gli elettroni in gioco possono essere parzialmente acquistati, ceduti o messi in comune.

|| *Il legame covalente omopolare si instaura fra gli elettroni di due atomi uguali.* ||

Due atomi identici avendo la stessa elettronegatività attirano gli elettroni di legame con la stessa forza, perciò la nube elettronica costituita dagli elettroni di legame forma un **orbitale molecolare simmetrico** rispetto ai due nuclei. Inoltre, non essendo presente alcuna differenza di carica elettrica, la molecola formatasi risulta priva di polarità.

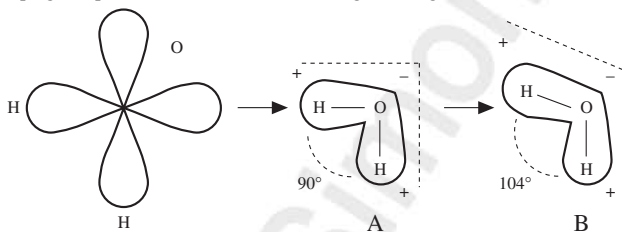
Es. Il più semplice legame omopolare è la molecola dell'idrogeno (H_2). I due atomi di H hanno un solo elettrone, $1s^1$, e la loro nube elettronica è rappresentata dall'orbitale s sferico. Sovrapponendosi due atomi di H, i rispettivi orbitali sferici formano un'unica nube in cui non si può più parlare di elettrone dell'uno o dell'altro.



Il legame covalente eteropolare si instaura fra due atomi che hanno tra loro una piccola differenza di elettronegatività.

Tale legame differisce dall'omopolare perché, avendo i due atomi coinvolti nel legame una differente elettronegatività, si forma un **orbitale molecolare asimmetrico**, con una nuvola elettronica spostata verso l'atomo più elettronegativo. Si crea quindi un **dipolo**, con un atomo che assume *parziale carica positiva* e un altro *parziale carica negativa*.

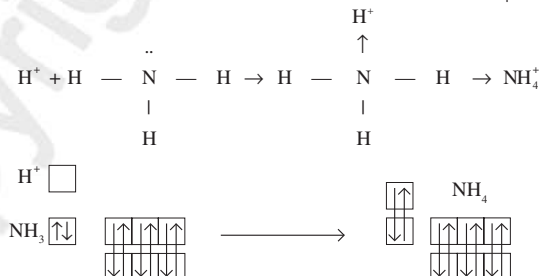
Es. Nella molecola dell'acqua H_2O sono coinvolti due atomi H e uno O; la configurazione elettronica dell'H è $1s^1$, dell'O è $1s^2 2s^2 2p^4$, per cui nella formazione del legame sono coinvolti due orbitali p dell'ossigeno. Poiché gli orbitali p sono perpendicolari fra loro, i due legami che l'ossigeno forma con l'idrogeno dovrebbero formare un angolo retto (A); ma a causa della maggiore elettronegatività dell'atomo di ossigeno, si crea un angolo di circa 104° (B), perché gli idrogeni divenendo entrambi parzialmente positivi, tendono a respingersi, provocando un aumento dell'angolo di legame.



Il legame dativo si forma fra un atomo che ha un orbitale completamente vuoto e un atomo che ha un doppietto di elettroni non impegnato in legami; per cui, il primo atomo usufruisce del doppietto del secondo per raggiungere l'ottetto.

Poiché, come sappiamo, un orbitale molecolare deve sempre essere costituito da almeno due elettroni, allora per formarsi un legame dativo, l'atomo **donatore** deve possedere un orbitale completo di un **doppietto elettronico** libero, di contro l'atomo **accettore** deve possedere un orbitale completamente privo di elettroni. Fondendo questi due orbitali atomici si ottiene un orbitale molecolare che contiene per l'appunto due elettroni.

Es. Lo ione H^+ avendo un unico orbitale $1s$ completamente vuoto può fungere, in un legame dativo, da *accettore*, d'altro canto l'ammoniaca NH_3 che presenta un doppietto elettronico sull'orbitale $2s$ può fungere da *donatore*. A seguito di tale interazione si forma lo ione ammonio NH_4^+ .



Il legame dativo si evidenzia con una *freccina* che va dal donatore all'accettore.

|| *Il legame con elettroni delocalizzati si determina quando alcuni elettroni possono essere considerati comuni a più atomi della molecola.* ||

Finora sono stati considerati legami in cui gli elettroni di legame erano localizzati tra un atomo e l'altro, utilizzando la regola dell'ottetto. Per cui in ogni composto era possibile assegnare a ogni elettrone un posto ben preciso e definito. Vi sono, invece, dei composti in cui gli elettroni partecipano a più legami. Questa **delocalizzazione** degli **elettroni** permette la formazione di legami più forti e più stabili. Tipici esempi di delocalizzazione si hanno a es. nel benzene, nell'anidride solforosa, nello ione carbonato ecc.

3. I legami elettrostatici

In ogni *legame di tipo elettrostatico*, un elettrone viene completamente ceduto da un atomo a un altro, con la formazione di ioni.

|| *Il legame ionico si forma fra due atomi tra i quali vi è una notevole differenza di elettronegatività. Non si formano orbitali molecolari e la forza di legame è di tipo puramente elettrostatico.* ||

A determinare un legame ionico è la notevole differenza di elettronegatività esistente fra due atomi. Per questa differenza, uno tende a cedere i suoi elettroni di legame, l'altro ad acquistarli. Si formano così, ioni positivi (*cationi*) e ioni negativi (*anioni*), e avendo cariche opposte, si attraggono con una forza detta *attrazione elettrostatica* che determina un *legame* definito *ionico* (perché avviene fra ioni) o *salino* (perché è tipico dei sali).

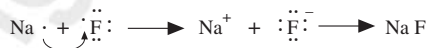
La differenza fondamentale con i legami molecolari consiste nella completa assenza di orbitali molecolari. Ogni ione infatti è un'unità a sé stante, attratto da forze elettrostatiche che lo legano ad altri ioni. Non si formano quindi vere molecole, bensì un **reticolo cristallino**, la cui energia di legame è comunque inferiore rispetto alle energie dei legami di tipo molecolare.

Es. Formazione del fluoruro di sodio NaF.

Na appartiene al I gruppo: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

F appartiene al VII gruppo: $1s^2 2s^2 2p^5$

quindi il Na tende a perdere quell'unico elettrone dell'orbitale $3s^1$ per donarlo al F che lo accetta e completa l'ottetto. Si formano quindi un Na^+ e un F^- , due ioni che avendo cariche opposte si attraggono.



|| *Il legame dipolare è un legame elettrostatico che si genera tra uno ione e un composto polare o apolare.* ||

Il legame **ione-dipolo** avviene fra uno ione e una molecola dipolare, ad es. l'acqua. Essendo la molecola dell'acqua parzialmente positiva a livello degli idrogeni e parzialmente negativa a livello dell'ossigeno, può legarsi sia con anioni, sia con cationi.

Il **legame ione-dipolo indotto** avviene fra uno ione e una molecola elettricamente neutra. La presenza dello ione induce una separazione di cariche nella molecola, che da neutra

si trasforma in un dipolo. Una volta avvenuta la separazione delle cariche il dipolo si stabilizza.

Finora abbiamo visto legami tra atomi o tra atomi e molecole carichi, quindi con differenza di elettronegatività, ma anche fra atomi elettricamente neutri si possono formare deboli «legami» di natura elettrostatica detti *interazioni di Van der Waals*. Questi sono il legame *dipolo-dipolo*, il legame *dipolo-dipolo indotto* ed il legame *dipolo indotto-dipolo indotto*.

Il **legame dipolo-dipolo** avviene tra due molecole polari. La parte positiva di una attira la parte negativa dell'altra e viceversa.

Il **legame dipolo-dipolo indotto** avviene tra un dipolo come ad es. l'acqua e una molecola neutra nella quale è indotta la separazione di cariche elettriche.

Il **legame dipolo indotto-dipolo indotto** avviene fra due molecole in cui non vi è separazione di cariche. Tale separazione può, però, crearsi in una delle due molecole anche per un solo istante. Ciò induce una separazione delle cariche anche nell'altra molecola, portando così alla formazione di due dipoli entrambi indotti.

|| *Il legame idrogeno è un legame elettrostatico che si forma fra un atomo di idrogeno, già legato con legame covalente a un atomo elettronegativo, e un altro atomo elettro-*
|| *negativo.*

Il legame idrogeno, seppure di per sé piuttosto debole, influenza il comportamento di molte sostanze: si spiegano così gli alti punti di fusione ed ebollizione, ad esempio, di H_2O , NH_3 e degli alcoli; la solubilità in acqua di ammine, acidi carbossilici e zucchero; le lunghe molecole di cellulosa tenute insieme da legami idrogeno fra i numerosi gruppi $-\text{OH}$; la struttura di acidi nucleici, proteine ecc.

4. Il legame metallico

In un qualsiasi metallo gli elettroni sono liberi di muoversi e vengono condivisi praticamente da tutti gli ioni: non si crea quindi una singola molecola, bensì si forma un grosso aggregato chiamato **crystallo metallico** nel quale gli ioni si dispongono in modo ordinato e compatto.

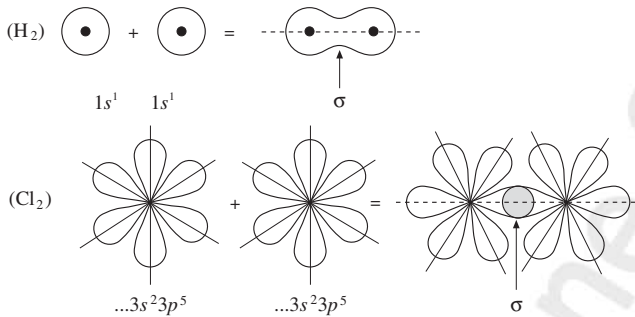
Il **legame metallico** lega gli atomi dei metalli ed è costituito da un reticolo di cationi immersi in una nube elettronica. Gli elettroni degli orbitali più esterni degli atomi dei metalli possono spostarsi liberamente da un punto all'altro del corpo metallico. È questa facilità di movimento che spiega l'alta conducibilità elettrica e termica dei metalli.

5. I legami σ e π

Per sovrapposizione di due orbitali atomici si possono formare legami covalenti del tipo **sigma (σ)** e **pi-greco (π)**.

Un **legame sigma** si ottiene allorché due orbitali ($s+s$; $s+p$; $p+p$) si sovrappongono frontalmente, più esattamente: *si forma un legame σ quando un orbitale molecolare è simmetrico rispetto alla retta immaginaria passante per i nuclei dei due atomi.*

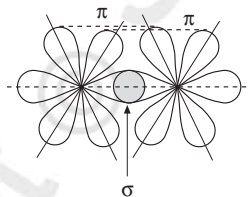
Es. Nel caso della molecola di H a sovrapporsi con legame σ sono due orbitali s , nel caso della molecola di Cl due orbitali p .



Un **legame pi-greco** si ottiene allorché *due orbitali si sovrappongono lateralmente*; in questo legame *le due nubi elettroniche che si formano si trovano sopra e sotto l'asse che congiunge i due nuclei*.

È importante sottolineare che si può avere un *legame π* solo quando in una molecola vi è già un *legame σ* .

Es. Nella molecola di azoto N₂ è presente un triplo legame formato da un legame σ e due legami π . Essendo la configurazione elettronica dell'azoto: $1s^2 2s^2 2p^3$, sono infatti possibili tre legami.



Il legame π è più debole del legame σ e quindi si spezza più facilmente.

6. Ibridazione e risonanza

Un atomo per formare un legame covalente utilizza un elettrone contenuto nell'ultimo orbitale; se l'orbitale contiene due elettroni può essere utilizzato per un legame dativo. Vi sono alcuni atomi, però, che, pur mancando di orbitali con elettroni dispari, formano legami covalenti grazie al fenomeno dell'**ibridazione** degli orbitali.

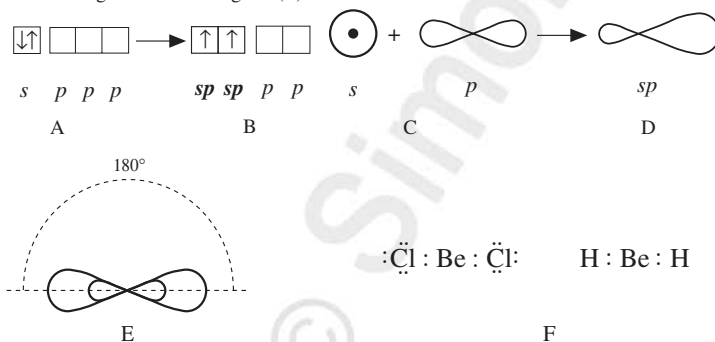
L'ibridazione consiste nel mescolamento di due orbitali di tipo diverso, che mediante redistribuzione danno origine a due nuovi orbitali isoenergetici, definiti ibridi, di tipo diverso da quelli di partenza.

Il mescolamento è preceduto dal salto degli elettroni da un orbitale dello stato fondamentale in uno vuoto, dando luogo così a uno *stato eccitato*.

Esaminiamo i tre diversi tipi di ibridazione sp sp^2 sp^3 :

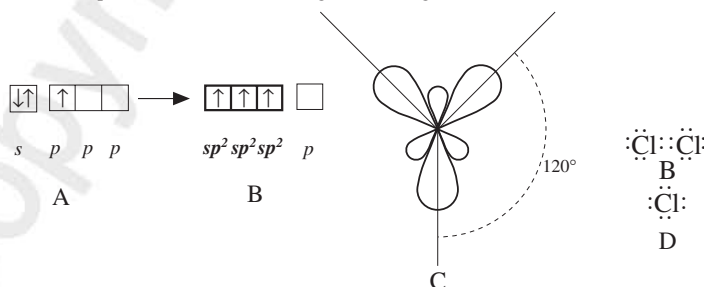
— l'**ibridazione sp** deriva dall'ibridazione di due orbitali, uno s e uno p . Si ottengono due orbitali sp isoenergetici contenenti entrambi un solo elettrone. Tali orbitali formano un angolo di 180° , essendo disposti lungo la stessa retta con verso opposto;

Es. Il berillio Be ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2$, per cui non avendo elettroni spaiati non potrebbe formare legami covalenti. In realtà ibridizzandosi forma composti come il cloruro di berillio $BeCl_2$ o l'idruro di berillio BeH_2 (F), in cui un atomo di Be è legato con due legami covalenti ai due atomi di Cl e H. In realtà, un atomo di Be (A) acquistando energia sposta il suo orbitale s allo stesso livello energetico degli orbitali p rendendoli in tal modo isoenergetici. A questo punto, un elettrone passa da s a p (B) formando due orbitali ibridi (D), costituiti dalla fusione di due orbitali s e p (C). I due orbitali ibridi, sovrapponendosi, formano con i loro assi un angolo di 180° , e avendo due singoletti liberi possono formare due legami covalenti uguali (E).



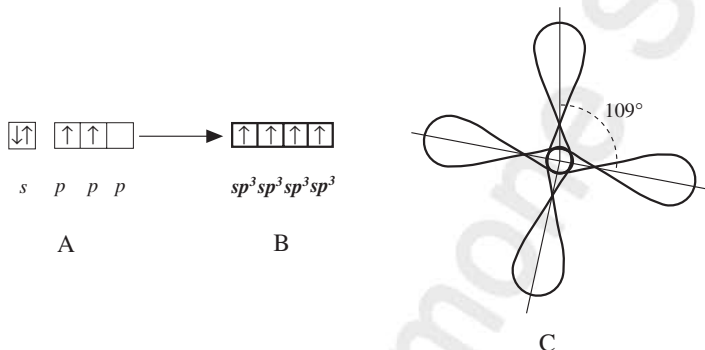
— l'**ibridazione sp^2** coinvolge due orbitali di tipo p e uno di tipo s . Tali orbitali si dispongono su uno stesso piano formando fra loro un angolo di 120° : questa è la configurazione che consente la minore interferenza tra le cariche elettriche degli orbitali;

Es. Il boro B ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^1$ (A), per cui potrebbe legare un solo elettrone. È invece capace di legarne tre, formando il tricloruro di boro BCl_3 (D). In realtà, l'atomo di boro si ibridizza in quanto l'orbitale s assorbe energia e si sposta al livello energetico dell'orbitale p , dando luogo a tre orbitali ibridi sp^2 , che derivano quindi da un orbitale s e due p . Tali orbitali, essendo isoenergetici hanno la possibilità di formare tre legami isoenergetici.

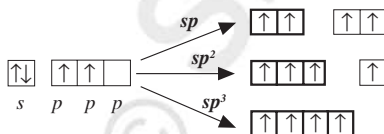


— l'ibridazione sp^3 coinvolge tre orbitali di tipo p e uno di tipo s , e la struttura che si viene a formare è tetraedrica con angoli di legame di 109° .

Es. Il carbonio C ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$ (A), per cui può ibridizzare sia sp , sia sp^2 , sia sp^3 . In quest'ultimo caso l'orbitale s assorbe energia e si porta a livello dei tre orbitali p (B), avendo così la possibilità di formare 4 legami isoenergetici.



Il C forma migliaia di composti diversi e, tranne nel caso della formazione dell'ossido di carbonio CO, è sempre ibridato, con ibridazione sp , sp^2 e sp^3 .



Un atomo di carbonio ibridato utilizza i suoi orbitali ibridi per formare *legami σ* e gli orbitali non ibridi per formare *legami π* . Se un atomo di carbonio è legato a soli due altri atomi, l'ibridazione è sp (es. CO_2), se è legato a tre atomi è sp^2 (es. HCHO), se è legato a quattro atomi è sp^3 (es. CH_4). Per determinare il tipo di ibridazione, quindi, si contano gli atomi a esso legati: è sp , sp^2 o sp^3 rispettivamente per 2, 3, 4 atomi legati. Se è legato un solo elettrone non si è avuta ibridazione.

Nel §2 abbiamo visto come il *legame con elettroni delocalizzati* permetta la formazione di una molecola che può essere rappresentata da due o più strutture, che si differenziano fra loro per la distribuzione degli elettroni, pur avendo la stessa disposizione degli atomi. La molecola viene definita **ibrido di risonanza** e il fenomeno **risonanza**.

L'*ibrido di risonanza* è più stabile di ognuna delle *forme limite* che contribuiscono a esso; l'aumento di stabilità si chiama **energia di risonanza**, ed è tanto maggiore quanto più le diverse strutture contribuenti hanno stabilità simili.