

# Il Legame chimico 3

Simbologia di Lewis

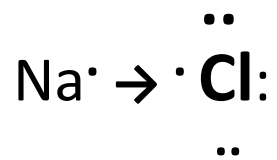
Ibridizzazione e geometria molecolare

# Simbologia di Lewis

- Vediamo ora una simbologia molto utile per rappresentare la formazione dei legami fra gli atomi: la simbologia di Lewis
- Lewis dice: se gli elementi reagiscono per raggiungere l'ottetto di elettroni nell'ultimo livello energetico occupato, noi possiamo disegnare intorno al simbolo dell'elemento dei puntini che rappresentano gli elettroni «di valenza» (cioè gli elettroni dell'ultimo livello energetico occupato).
- Si utilizzano i 4 lati del simbolo (sopra, sotto, destra e sinistra) cominciando con il disegnare un elettrone alla volta; dopo 4 elettroni (uno per ciascun lato) «spaiati» bisognerà aggiungerne un altro per ogni lato (elettroni «appaiati») fino a disegnare tutti gli elettroni di valenza di quell'elemento.

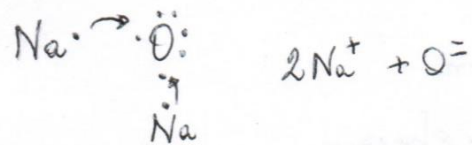
- Vediamo degli esempi:
- Il sodio, Na ha un solo elettrone di valenza (il 3s), quindi la simbologia di Lewis applicata al sodio ci dà:  $\text{Na}\cdot$
- L'alluminio, Al ha 3 elettroni di valenza ( $3s^23p$ ), quindi la simbologia di Lewis applicata all'alluminio ci dà:  $\cdot\text{Al}\cdot$
- L'ossigeno, O ha 6 elettroni di valenza, quindi la simbologia di Lewis applicata all'ossigeno ci dà:  $\cdot\cdot$   
 $:\text{O}:$
- E così via.

- Questa simbologia ci consente di vedere subito il rapporto di combinazione fra gli elementi, seguendo la regola che ogni elemento deve completare il suo ottetto.
- Se siamo in presenza di un legame ionico disegniamo i simboli dei due elementi vicini e con una freccia indicheremo la direzione della cessione degli elettroni.
- Es. la formazione di NaCl:

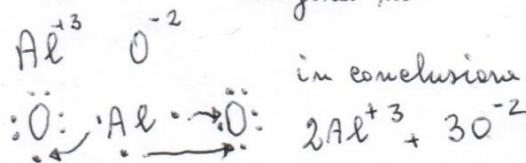
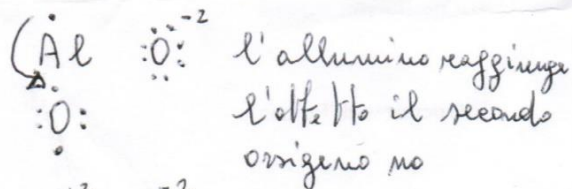
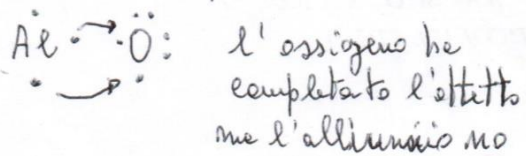


l'elettrone del sodio viene ceduto al cloro, così il sodio, diventato ione positivo assume la configurazione elettronica  $1s^22s^22p^6$ , mentre il cloro, diventato ione negativo ha raggiunto l'ottetto ( $3s^23p^6$ ), questi ioni si attraggono formando il composto NaCl

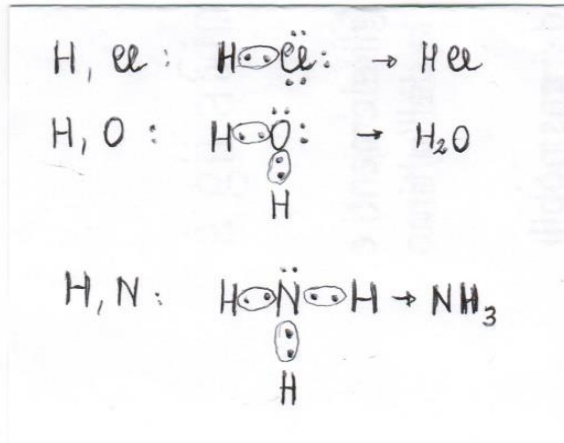
- Se il sodio lo faccio reagire con l'ossigeno, dopo la cessione dell'elettrone del primo atomo di sodio, l'ossigeno non ha ancora raggiunto l'ottetto, per cui ci vuole un altro atomo di sodio che ceda il suo elettrone allo stesso atomo di ossigeno che così completa l'ottetto. Si sono formati 2 ioni  $\text{Na}^+$  e 1 ione  $\text{O}^{2-}$  che si attraggono con la formazione del composto ionico  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- Vediamo altri esempi



Altro esempio: Al + O



- Nel caso del legame covalente useremo la stessa simbologia per indicare gli elettroni di valenza, avvicineremo i simboli degli elementi che vanno a legarsi e racchiuderemo con un cerchietto gli elettroni che vengono messi in comune, seguendo sempre la regola dell'ottetto.

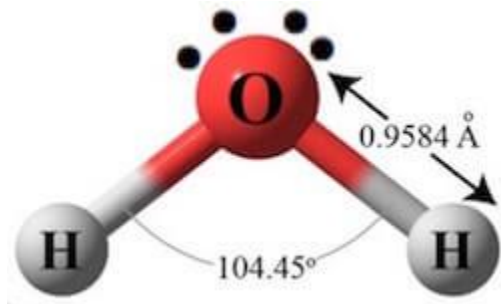


# Ibridizzazione degli orbitali e geometria molecolare

- Per il legame ionico abbiamo detto che il composto che si forma ha una disposizione regolare, la cui geometria precisa dipende dagli ioni che lo formano (grandezza, carica): dalla cubica regolare (gli ioni ai vertici di un cubo) alla cubica a facce centrate (gli ioni ai vertici di un cubo e al centro della sue facce), ecc.
- E per il legame covalente?
- Per le molecole biatomiche la risposta è semplice: i due atomi legati si trovano su una stessa linea (geometria lineare), ma quando gli atomi sono più di due?



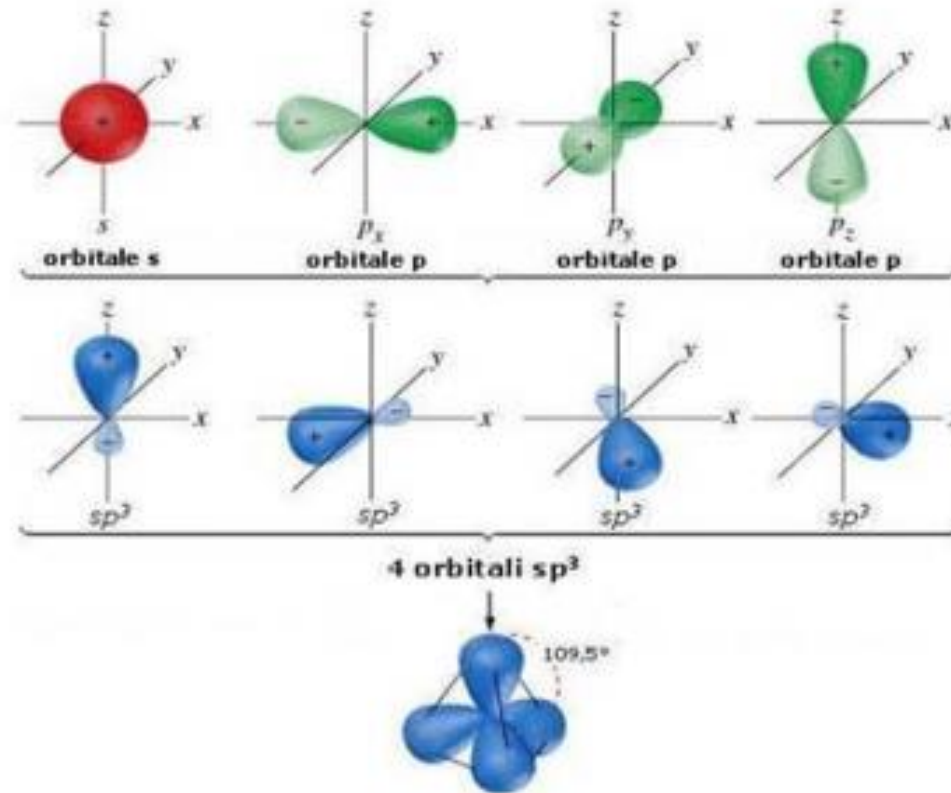
- Nel caso delle molecole formate da più di due atomi, la geometria dipende dalla disposizione degli orbitali atomici coinvolti nella formazione del legame.
- Su questa base noi ci aspetteremmo, per fare un esempio, che la molecola d'acqua, formata con il coinvolgimento di due orbitali p dell'ossigeno perpendicolari tra di loro, abbia una geometria triangolare con un angolo retto HOH (un idrogeno forma un legame sigma con un orbitale p dell'ossigeno, l'altro un legame sigma con un altro orbitale p perpendicolare al primo):
 
$$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
- Invece le evidenze sperimentali dicono che non è così e che l'angolo HOH è di 104,5 gradi



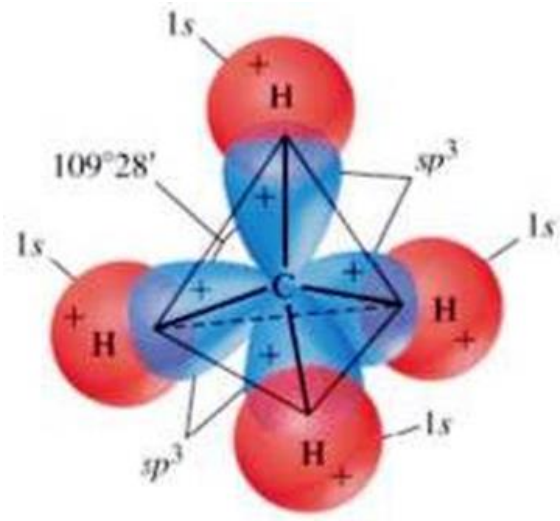
- Bisogna spiegarlo. Ma prima vediamo altre situazioni.
- Il carbonio ha la configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^2$  e per completare l'ottetto ha bisogno o di acquistare 4 elettroni (cosa che avviene solo nei carburi, composti con alcuni metalli ma molto instabili) o dovrebbe mettere i suoi 4 elettroni di valenza in comune con 4 elettroni di altri atomi. Ma dei 4 elettroni di valenza solo 2 sono spaiati e quindi immediatamente liberi per la formazione di due legami covalenti, mentre gli altri 2 no. Possiamo immaginare che il carbonio (con un minimo valore di energia) possa spaiare uno degli elettroni in 2s ed «eccitarlo» in 2p. Ma se questo consentirebbe di formare 3 legami abbastanza stabili (con il coinvolgimento dei 3 elettroni nei 3 orbitali p) ma non il quarto, perché qui dovrebbe usare l'elettrone che è rimasto in 2s che però è stericamente «chiuso» dai legami formati dai 3 orbitali p. Quindi il quarto legame o non si formerebbe o sarebbe molto debole.
- Ed infatti succede un'altra cosa

- Dopo l'eccitazione dell'elettrone 2s in 2 p, con la formazione di 4 elettroni spaiati, il carbonio riorganizza i suoi orbitali, «mescola» l'orbitale s con i 3 orbitali p e forma nuovi orbitali, detti «orbitali ibridi» a cui si dà il nome di orbitali ibridi  $sp^3$  ognuno dei quali contiene 1 elettrone. Questi orbitali vanno dal centro di un tetraedro verso i suoi vertici (con un angolo fra ogni coppia di orbitali di 109,5 gradi), così da essere 1) equivalenti, 2) molto distanti l'uno dall'altro e quindi senza il problema della interferenza nella formazione dei legami.

# Orbitali ibridi $sp^3$



- E' quello che troviamo , per esempio nella molecola di metano,  $\text{CH}_4$ , dove al carbonio ibridizzato  $sp^3$  si avvicinano 4 idrogeni (verso i vertici del tetraedro) con la formazione di 4 legami sigma (che come detto sono i più forti).



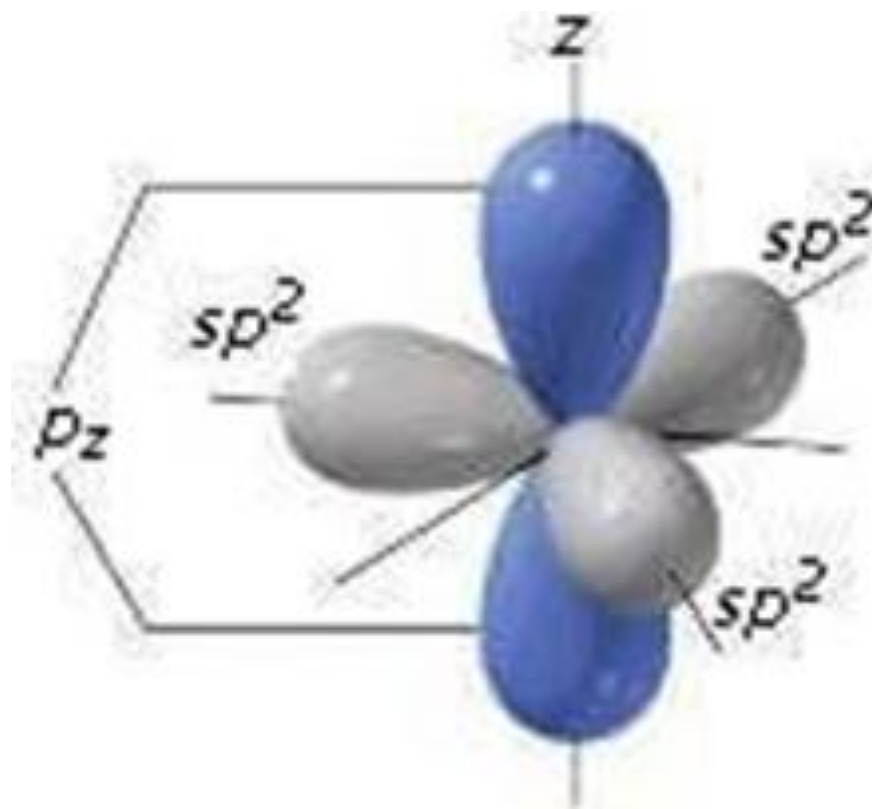
- La stessa cosa avviene nel diamante: questa sostanza è fatta di carbonio puro in cui ogni atomo di carbonio è legato ad altri 4 con legami covalenti di tipo sigma provenienti dalla sovrapposizione degli orbitali ibridi  $sp^3$  (rispetto alla struttura del metano immaginare un atomo di carbonio al posto di ogni atomo di idrogeno del metano, che poi ha ancora 3 legami da completare), ne viene fuori una struttura regolare che si propaga nello spazio: questo spiega l'inalterabilità di questo materiale: romperlo significa rompere questi legami che sono forti e sono uguali in tutte le direzioni. Dopo vedremo come si spiegano le proprietà dell'altra forma del carbonio puro, la grafite.

- Tra gli idrocarburi (grande famiglia di composti, anche se formati solo da carbonio e idrogeno), ci sono i cosiddetti alcheni, di cui il più semplice è l'etene (o etilene) che ha formula  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  una formula che non si può spiegare con l'ibridizzazione del carbonio  $\text{sp}^3$ ; in questa molecola è presente un doppio legame carbonio-carbonio. Questo doppio legame non è compatibile con l'ibridizzazione degli atomi di carboni  $\text{sp}^3$
- Infatti è possibile un altro tipo di ibridizzazione degli orbitali del carbonio.

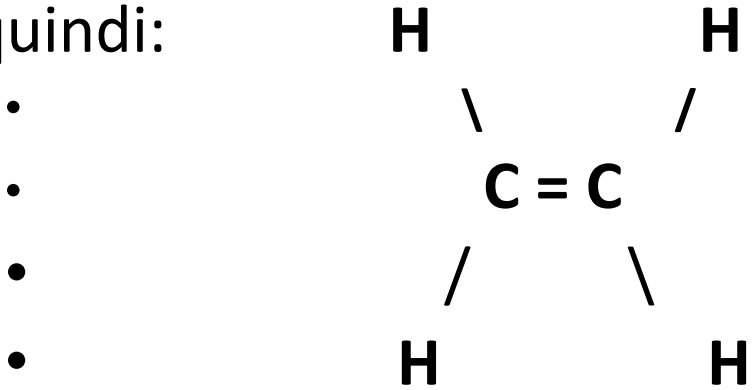


- Dopo l'eccitazione dell'elettrone in 2s nell'orbitale 2p, si può avere il mescolamento dell'orbitale s con soli due orbitali p, con la formazione di 3 orbitali equivalenti  $sp^2$ , con un elettrone ciascuno, mentre il quarto elettrone resta nell'orbitale ibrido non coinvolto nell'ibridizzazione.
- Questi orbitali  $sp^2$  hanno la forma di lobi che vanno dal centro di un triangolo equilatero verso i suoi vertici. Quindi sono complanari, si parla di ibridi trigonali. L'orbitale p restato tale è quello perpendicolare al piano di questo triangolo.

# Ibridizzazione $sp^2$

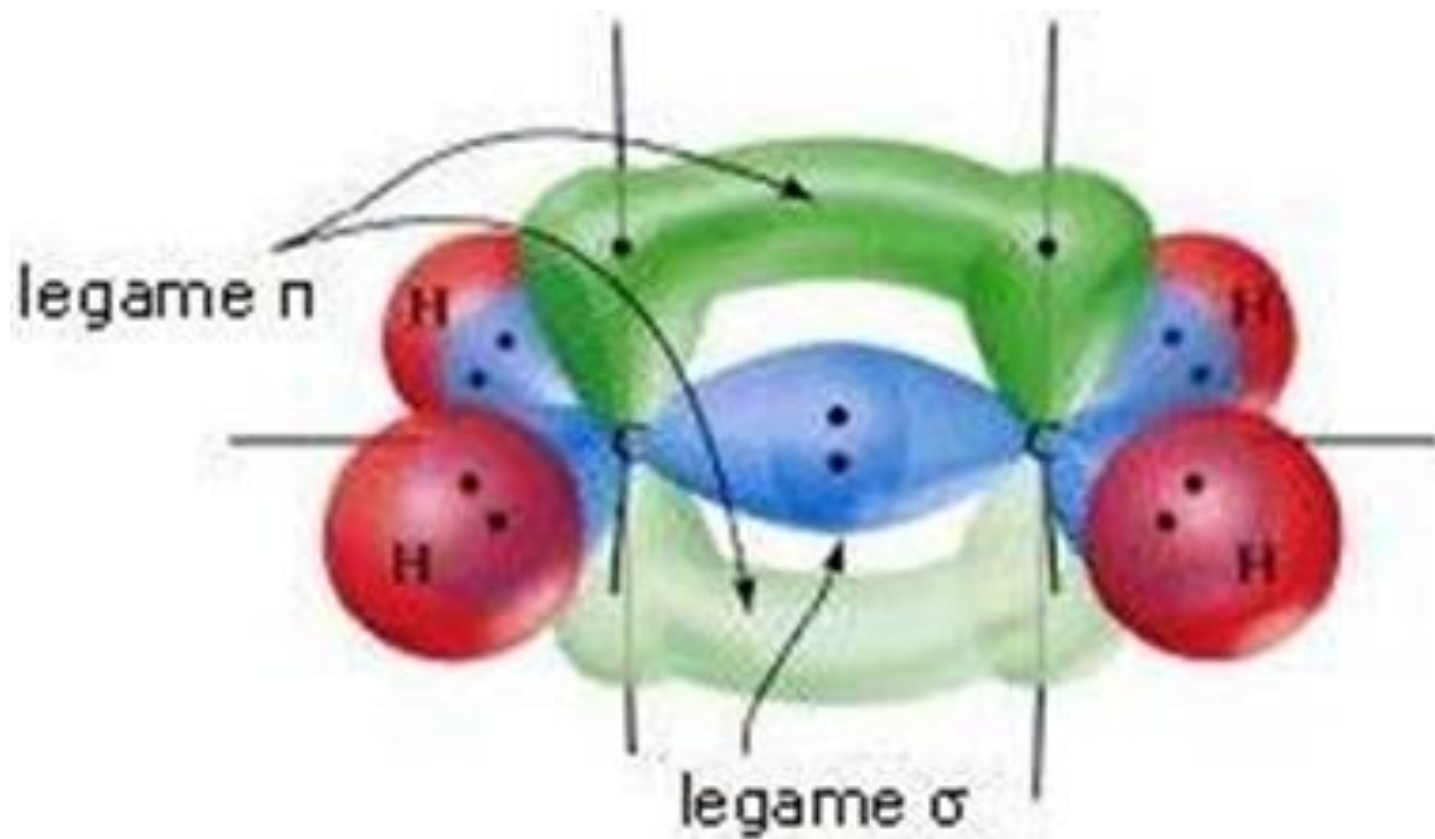


- La struttura dell'etene è quindi:



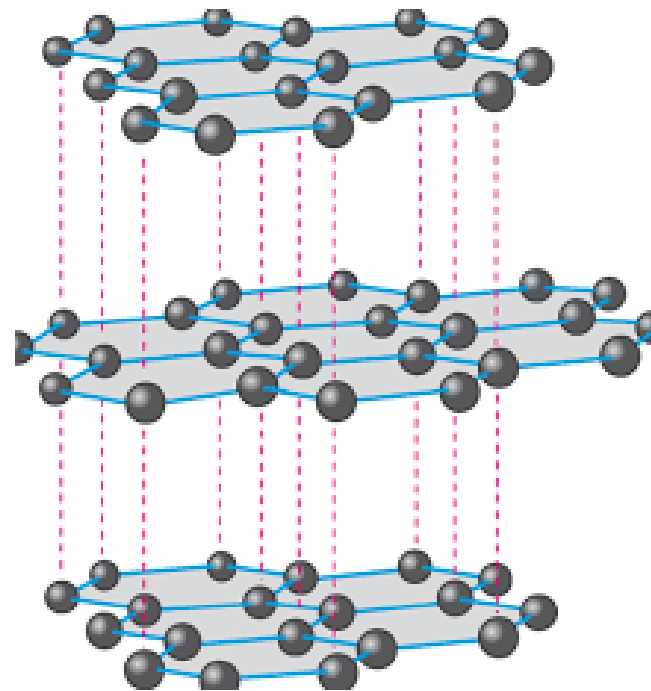
Tra i due carboni c'è un legame sigma (ottenuto per sovrapposizione di due orbitali  $sp^2$ ) e un legame pi greco ottenuto per sovrapposizione dei due restanti orbitali p. I quattro idrogeni formano ognuno un legame sigma per sovrapposizione dei loro orbitali s e i restanti orbitali  $sp^2$  dei 2 carboni

# Orbitali molecolari nell'etene $C_2H_4$

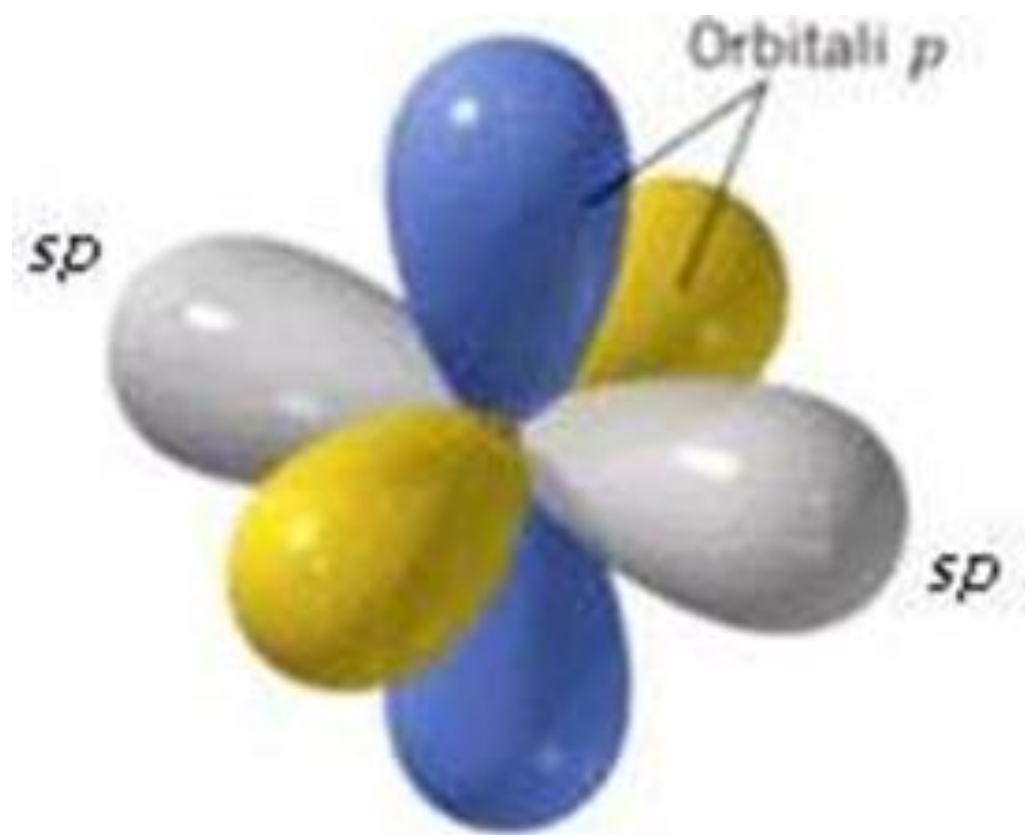


- Lo stesso tipo di ibridizzazione lo troviamo nella grafite, in cui gli atomi di carbonio hanno 3 orbitali  $sp^2$  con cui formano 3 legami sigma con altri 3 atomi di carboni, ognuno dei quali lega altri 2 carboni formando un piano di esagoni contigui. Ogni carbonio ha ancora un elettrone spaiato nell'orbitale p che è perpendicolare al piano di esagoni. Questi elettroni formano legami molto deboli tra i vari piani. Questo spiega le proprietà della grafite: sfaldabilità (tra i piani di esagoni), conducibilità elettrica (a causa degli elettroni degli orbitali p tra i vari piani di esagoni).

# Struttura della grafite



- C'è poi un altro gruppo di idrocarburi in cui compare un triplo legame, quello degli alchini, per esempio l'etino (o acetilene):  $C_2H_2$ .
- La formazione di un legame triplo non è compatibile né con l'ibridizzazione  $sp^3$ , né con quella  $sp^2$ . Infatti qui entra in gioco un'altra ibridizzazione, quella  $sp$ , che si forma (sempre dopo l'eccitazione dell'elettrone da  $2s$  in  $2p$ ) per mescolamento dell'orbitale  $s$  con un solo orbitale  $p$ , ognuno ospitante un elettrone, mentre gli altri due elettroni di valenza restano negli orbitali  $p$ . Questi orbitali  $sp$  sono costituiti da due lobi che vanno da un lato e dall'altro del nucleo (ibridizzazione lineare), con i due orbitali  $p$  restanti perpendicolari a questi e tra di loro.





- I due orbitali sp di ogni carbonio vanno a formare due legami sigma (posti sulla stessa linea), uno con un idrogeno, l'altro con l'altro atomo di carbonio. Tra i due carboni poi si forma un secondo legame di tipo pi greco (situato sopra e sotto la linea H-C $\equiv$ C-H) e un terzo legame, sempre di tipo pi greco che si svilupperà davanti e dietro il piano contenente gli altri orbitali.

- A questo punto possiamo tornare alla geometria della molecola d'acqua, in cui, come abbiamo detto, l'angolo di legame H O H è di 104,5 gradi. Questo avviene perché l'ossigeno che ha la configurazione  $1s^2 2s^2 2p^4$  non va a formare i legami con l'idrogeno con questi orbitali, ma prima li ibridizza  $sp^3$ ; ma, a differenza del carbonio, questi 4 orbitali  $sp^3$  non sono equivalenti, ma due contengono elettroni spaiati, gli altri due una coppia di elettroni ciascuno. La conseguenza è che l'angolo del tetraedro (109,5) si deforma per allontanare i due orbitali col doppietto elettronico e, di conseguenza si avvicinano quelli con gli elettroni spaiati; sono questi che vanno a formare due legami sigma con i due atomi di idrogeno che quindi formano con l'ossigeno un angolo inferiore a 109,5 gradi, e precisamente 104,5.

- Un altro esempio che possiamo fare è quello della molecola di ammoniaca:  $\text{NH}_3$ . Se l'azoto mantenesse i suoi 3 elettroni spaiati nei 3 orbitali 2p del suo stato fondamentale, si avrebbero 3 legami sigma con i 3 idrogeni con ogni angolo di legame H N H di 90 gradi. Invece questi angoli sono inferiori. Perché? Perché anche l'azoto ibridizza i suoi orbitali 2s e 2p formando 4 ibridi  $sp^3$  di cui 3 con un elettrone spaiato ciascuno e il quarto con 2 elettroni. I tre orbitali  $sp^3$  con gli elettroni spaiati formano 3 legami sigma con i 3 idrogeni; contemporaneamente questi orbitali si avvicinano per allontanarsi di più dall'orbitale con il doppietto. Ne viene fuori una struttura piramidale con i 3 idrogeni alla base, l'azoto al centro e il doppietto elettronico verso l'alto. Questo doppietto «disponibile» è responsabile delle proprietà basiche dell'ammoniaca.