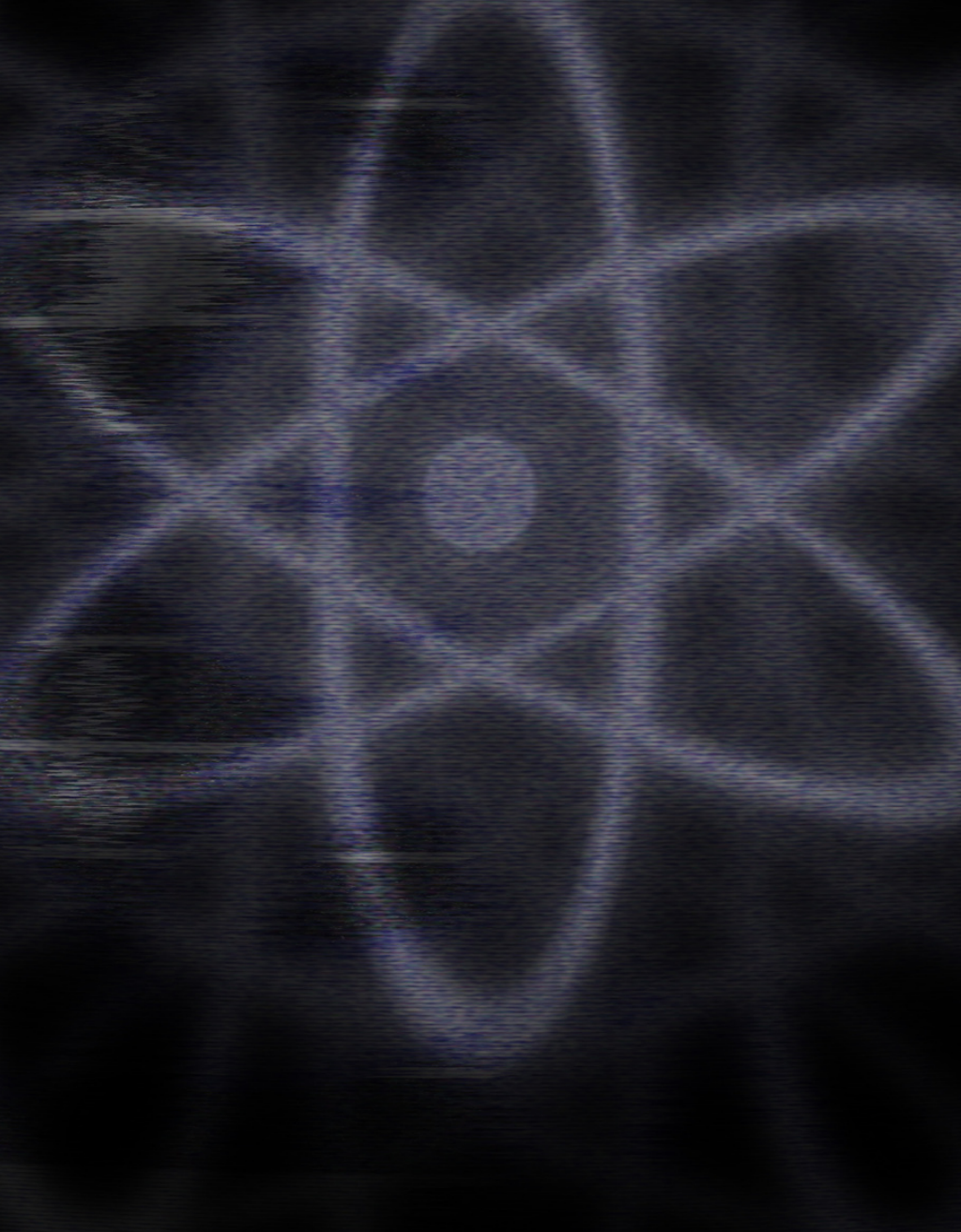


# L'ATOMO E I SUOI LEGAMI



# ELEMENTI E CONNESSIONI CHIMICHE

Ogni materiale chimico è una combinazione di **92 varianti** di atomi in diverse rapporti quantitativi.

Il nome "**atomo**" deriva dalla parola greca che significa "indivisibile," un termine coniato dal filosofo greco Democrito per suggerire l'idea di unità fondamentali di materia che non possono essere ulteriormente suddivise.

Tuttavia, questi 92 tipi di atomi non sono "indivisibili" nel senso etimologico della parola, poiché possono essere scomposti in particelle più minute. Ogni uno di questi 92 tipi rappresenta un elemento chimico fondamentale, che non può essere ridotto a composti più semplici. Ogni elemento è identificato da un simbolo chimico composto da una o due lettere, la prima delle quali è maiuscola.

## STRUTTURA DELL'ATOMO

Ogni atomo è composto da tre differenti tipi di particelle subatomiche:

- Il **protone**, che detiene la più piccola carica positiva nota ( $1,6 \times 10^{-19}$  coulomb) e una massa di circa  $1,67 \times 10^{-24}$  grammi.
- Il **neutrone**, che è privo di carica elettrica e ha una massa simile a quella del protone.
- L'**elettrone**, che ha la più piccola carica negativa conosciuta, opposta ma uguale in valore a quella del protone. La sua massa è circa 2000 volte più

piccola rispetto a quella del protone ( $1/1836$ ).

È bene ricordare che cariche dello stesso tipo si respingono, mentre cariche opposte si attraggono. Gli atomi sono formati da un nucleo denso e positivo, composto da protoni e neutroni, le cui dimensioni sono dell'ordine di  $10^{-15}$  metri. Intorno a questo nucleo, una nuvola di elettroni orbita a distanze significative, con velocità approssimative di  $10^{11}$  m/s e dimensioni nell'ordine di  $10^{-10}$  metri.

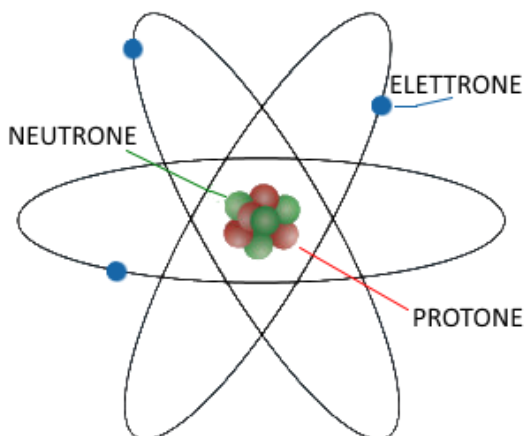
Un atomo viene considerato elettricamente neutro quando il numero di elettroni è pari al numero di protoni. Questo equilibrio tra cariche positive e negative è responsabile della sua neutralità elettrica. Tuttavia, un atomo neutro ha la capacità di alterare questa neutralità acquisendo o cedendo elettroni. Nel primo caso, diventa un anione, ovvero un'entità con carica negativa, mentre nel secondo caso diventa un catione, avente carica positiva.

Gli atomi si legano tra loro per formare una varietà di composti chimici attraverso le interazioni dei loro strati esterni di elettroni. Questi strati esterni, noti anche come gusci elettronici, limitano la vicinanza tra gli atomi poiché le cariche simili si respingono a livello elettrostatico. Quando atomi diversi si legano, il risultato è la creazione di una molecola. Se questa molecola è composta da atomi dello stesso elemento, viene classificata come una sostanza pura o elementare.

Alcuni esempi di queste sostanze pure includono:

- Ferro (Fe)
- Ossigeno (O<sub>2</sub>)

- Idrogeno (H<sub>2</sub>)
- Oro (Au)
- Azoto (N<sub>2</sub>)
- Zolfo (S<sub>8</sub>)



Gli atomi di un elemento vengono rappresentati con simboli chimici, e il numero degli atomi legati per formare una molecola è indicato da un indice posto in basso a destra. Quando non viene specificato, l'indice sottinteso è **1**. Una sostanza formata da atomi di elementi diversi è chiamata composto.

Alcuni esempi di composti e i relativi simboli:

- Acqua: **H<sub>2</sub>O**
- Anidride carbonica: **CO<sub>2</sub>**
- Ammoniaca: **NH<sub>3</sub>**
- Metano: **CH<sub>4</sub>**
- Acido fosforico: **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

I **cationi**, che sono ioni con carica positiva, vengono rappresentati con un numero di carica positiva (elettroni persi) in forma di esponente. Gli **anioni**, che sono ioni con carica negativa, vengono rappresentati con un numero di carica negativa (elettroni guadagnati) in forma di esponente.

Esempi di ioni:

- **Cationi:**  $K^+$  (ione potassio),  $Ca^{2+}$  (ione calcio),  $Fe^{3+}$  (ione ferro trivalente)
- **Anioni:**  $F^-$  (ione fluoro),  $S^{2-}$  (ione solfuro),  $PO_4^{3-}$  (ione fosfato)

Quando si scrive una reazione chimica, i reagenti (sostanze che reagiscono) sono separati dai prodotti di reazione (sostanze che si formano) da una freccia ( $\rightarrow$ ). Una doppia freccia ( $\rightleftharpoons$ ) indica un equilibrio chimico in cui i reagenti si trasformano nei prodotti e viceversa con la stessa velocità.

I **coefficienti stechiometrici** indicano il numero di molecole che partecipano a una reazione. Il coefficiente 1 è sottinteso. Ad esempio, nella reazione  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , due molecole di idrogeno reagiscono con una molecola di ossigeno per formare due molecole di acqua.

Una **reazione bilanciata** è una reazione in cui i coefficienti stechiometrici sono scelti in modo tale che il numero di atomi di ciascun elemento sia uguale sia nei reagenti che nei prodotti. Questo rispetta il principio di conservazione della massa.

Ogni atomo è caratterizzato da un **numero atomico (Z)** che rappresenta il numero di protoni nel suo nucleo. Gli atomi di uno stesso elemento con diverso numero di neutroni sono chiamati **isotopi**. Gli isotopi vengono rappresentati con il numero di massa ( $A = Z + N$ ) in alto a sinistra e il numero atomico in basso a sinistra. Ad esempio, il simbolo  $^{14}_6C$  rappresenta l'isotopo del carbonio con 6 protoni e 8 neutroni. Il numero atomico può essere sottinteso, quindi è possibile scrivere  $^{12}_6C$  o  $C-12$  per indicare l'isotopo C-12 del carbonio.

26	numero atomico
Fe	simbolo
ferro	nome
55,845	peso atomico

Gli **isotopi instabili** subiscono **decadimento radioattivo**, generando energia e trasmutandosi in isotopi diversi. Molti elementi naturali consistono in miscele di isotopi, quindi il numero di massa  $A$  non riflette la loro effettiva massa. L'unità di massa atomica (uma) è basata su  $1/12$  della massa di C-12 ( $1,66 \times 10^{-24}$  g) e rappresenta la massa degli atomi e composti. La massa relativa è il rapporto tra la massa di un atomo o molecola e  $1/12$  della massa di C-12. La massa atomica relativa è la media ponderata delle masse isotopiche, ad es. per il cloro:  $(35 \times 0,75) + (37 \times 0,25) = 35,5$  uma.

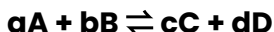
I pesi atomici relativi sono nella tavola periodica. Il peso molecolare relativo è la somma dei pesi atomici relativi degli atomi in una molecola, es. acqua ( $H_2O$ ) = 18 uma ( $2 \times 1 + 16$ ), anidride carbonica ( $CO_2$ ) = 44 uma ( $12 + 16 + 16$ ).

La mole, 1 mole = peso relativo in grammi, contiene il numero di Avogadro ( $6,022 \times 10^{23}$ ) di particelle ed è chiave nelle reazioni chimiche. Nella sintesi dell'acqua,  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ , 2 moli  $H_2$  (4 g) reagiscono con 1 mole  $O_2$  (32 g) per produrre 2 moli  $H_2O$  (36 g).

La molarità (M) di una soluzione, moli di soluto su litri di soluzione ( $M = n/V$ ), misura la concentrazione. Esempio:  $[NaCl] = 0,3$  M o 0,3 mol/L per soluzione 0,3 M di cloruro di sodio.

In reazioni in equilibrio, reagenti e prodotti mantengono concentrazioni costanti.

Nella reazione



i coefficienti stechiometrici  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  rappresentano le specie chimiche coinvolte (A, B, C e D). La legge di Guldberg-Waage descrive le concentrazioni di equilibrio correlate come rapporto  $cC * dD / (aA * bB)$ , espresso come costante di equilibrio ( $K_{eq}$ ). Questo parametro caratterizza ogni reazione chimica e cambia solo con la temperatura.

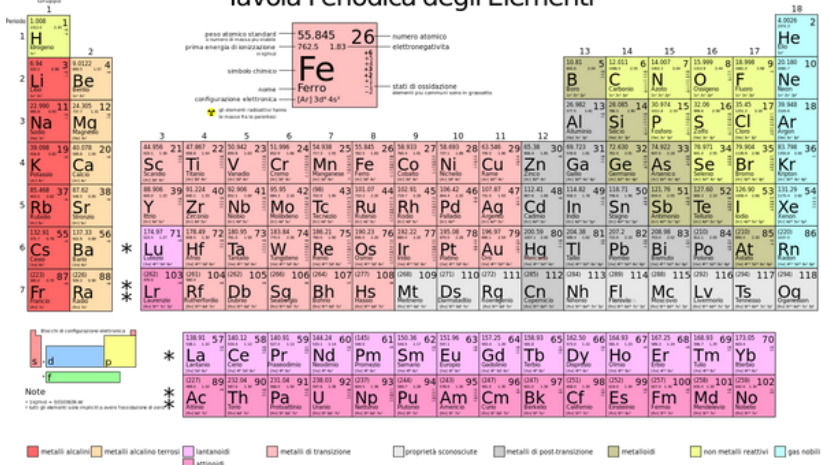
Un valore alto di  **$K_{eq}$**  (di solito molto  $> 1$ ) indica concentrazioni di prodotti significativamente superiori ai reagenti, spostando l'equilibrio a destra e aumentando la formazione di prodotti. Al contrario, un valore basso di  $K_{eq}$  (spesso molto  $< 1$ ) indica concentrazioni di reagenti molto più alte rispetto ai prodotti, spostando l'equilibrio a sinistra e diminuendo la formazione di prodotti.

La tavola periodica degli elementi elenca i 92 elementi in ordine crescente di numero atomico, con l'idrogeno iniziale e l'Uranio finale. Lo schema periodico fu formulato da Mendeleev nel 1869, basato sulla ripetizione periodica delle proprietà chimiche tra elementi con pesi atomici simili. Gli elementi con proprietà simili sono allineati in colonne, e muovendosi orizzontalmente lungo un periodo, le proprietà chimiche cambiano gradualmente. Al contrario, spostandosi verticalmente lungo un gruppo, il numero atomico aumenta in intervalli, ma le proprietà chimiche rimangono simili. Questo schema è simile a organizzare carte di uno stesso seme in sequenza da basso a alto.

La similitudine chimica tra elementi che appartengono allo stesso gruppo è il risultato della disposizione degli elettroni intorno al nucleo. La struttura degli elettroni

nell'atomo è stata compresa solo nella prima metà del XX secolo.

### Tavola Periodica degli Elementi



Gli elettroni occupano specifiche distanze dal nucleo, formando 7 strati elettronici o livelli energetici, ciascuno associato a un determinato livello di energia, chiamato livello energetico quantizzato. Ogni livello energetico è suddiviso in sottolivelli chiamati orbitali, ciascuno con un'energia specifica (quantizzata). Ogni orbitale può contenere al massimo 2 elettroni.

Ci sono 4 tipi di orbitali, indicati dalle lettere s, p, d, f, che sono distribuiti nei 7 livelli energetici in modo caratteristico. Ogni orbitale è associato a un numero (da 1 a 7) che rappresenta il livello energetico a cui appartiene.

I livelli successivi seguono la stessa struttura orbitale del quarto livello. Gli elementi più pesanti, come l'Uranio, hanno abbastanza elettroni per occupare fino a 7 livelli energetici, ma non possono riempirli completamente.

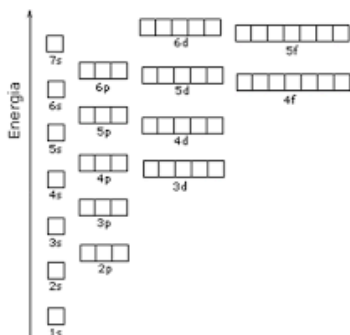
Anche se in teoria i livelli energetici esterni potrebbero contenere tutti i tipi di orbitali, nella pratica un atomo

non ha abbastanza elettroni per occupare tutti gli orbitali esterni possibili.

I **tre orbitali p** di uno stesso livello energetico hanno la stessa energia e sono quindi detti orbitali **isoenergetici** o **degeneri**. Questo vale anche per i **cinque orbitali d** di un livello energetico e per i **sette orbitali f** di un livello energetico.

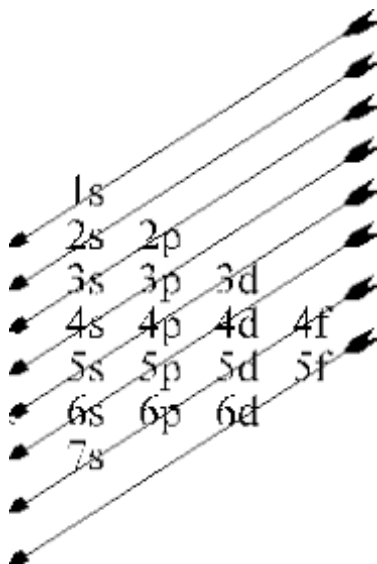
La distribuzione degli elettroni negli orbitali segue le tre regole di Aufbau (o regole di costruzione).

- **Principio di minima energia:** Gli elettroni occupano sempre gli orbitali con energia più bassa disponibili. L'energia degli orbitali è rappresentata nel seguente schema, in cui ogni orbitale è rappresentato come un quadrato:



1) Come conseguenza di tale struttura energetica l'ordine di riempimento degli orbitali in funzione del loro contenuto energetico risulta essere quello che si ottiene 1) seguendo le diagonali dello schema seguente. E dunque:

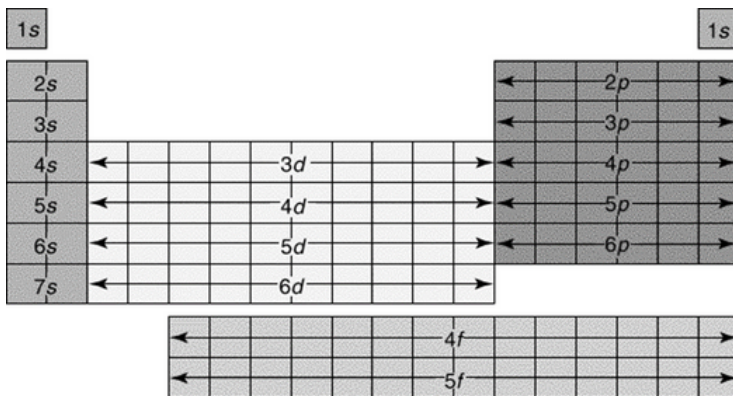
$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d$



2) **Principio di esclusione di Pauli:** Ogni orbitale può ospitare al massimo due elettroni, con spin opposto (antiparalleli). Lo spin è una proprietà intrinseca degli elettroni che può essere visualizzata come una sorta di momento angolare di rotazione attorno al proprio asse. Gli elettroni possono avere solo due valori di spin, anch'esso quantizzato. Nella rappresentazione grafica degli orbitali, gli elettroni vengono spesso indicati con frecce verticali (rappresentanti il vettore dello spin).

3) **Principio di massima molteplicità di Hund:** Gli elettroni si distribuiscono negli orbitali degeneri, assegnando un elettrone a ciascun orbitale con spin parallelo prima di appaiarli, fino a raggiungere una semisaturazione. Successivamente, i singoli orbitali vengono completamente saturati seguendo il principio di esclusione di Pauli.

Le regole di Aufbau indicano che seguendo un ordine specifico, si può dividere la tavola periodica in quattro blocchi, ciascuno associato al riempimento di un tipo di orbitale.



Gli atomi interagiscono e formano legami principalmente attraverso gli elettroni del loro livello energetico più esterno, noti come **elettroni di valenza**. La reattività chimica di un atomo è quindi determinata dal numero e dall'organizzazione di questi elettroni di valenza. Per comprendere quanto un atomo sia reattivo, è generalmente sufficiente conoscere la sua configurazione elettronica esterna o la struttura del suo livello di valenza.

Quando si esaminano le configurazioni elettroniche di valenza degli elementi nei primi tre periodi della tavola periodica, si nota che elementi appartenenti allo stesso gruppo chimico hanno configurazioni elettroniche superficiali simili. Questa configurazione di valenza tende a ripetersi in maniera periodica attraverso livelli energetici sempre più alti.

Elementi differenti con la stessa configurazione elettronica esterna (cioè con lo stesso numero di elettroni nel loro livello energetico più esterno) tendono ad avere proprietà chimiche simili. Ad esempio, lo zolfo, che è situato sotto l'ossigeno nella tavola periodica, ha la stessa configurazione elettronica di valenza ( $ns^2 np^4$ ) ma in un livello energetico diverso ( $n = 3$  invece di  $n = 2$ ). Pertanto, lo zolfo e l'ossigeno manifestano comportamenti chimici simili.

In sostanza, la similitudine nelle proprietà chimiche degli elementi all'interno di uno stesso gruppo è principalmente dovuta al numero di elettroni di valenza nel loro livello energetico più esterno. Questa correlazione vale indipendentemente da quale sia il livello energetico in questione, che sia il primo, il secondo o qualsiasi altro.

Per esempio, tutti gli elementi nel gruppo 1A possiedono un singolo elettrone di valenza, mentre gli elementi nel gruppo 2A hanno due elettroni di valenza.

Gli elementi nel gruppo 3A della tavola periodica possiedono tre elettroni di valenza, mentre gli elementi nel gruppo 8A, o gas nobili, hanno otto elettroni di valenza. Quest'ultima configurazione, nota come configurazione otteziale, rende gli elementi particolarmente stabili e poco reattivi con altre sostanze chimiche.

Molti altri elementi cercano di raggiungere questa stabilità otteziale perdendo o guadagnando elettroni. Questa tendenza spiega molte reazioni chimiche e è conosciuta come "**regola dell'ottetto.**"

Spesso, la configurazione elettronica di un elemento è espressa in una forma abbreviata, facendo riferimento al gas nobile più vicino nella tavola periodica e aggiungendo solo gli elettroni di valenza. Ad esempio, la configurazione elettronica dell'ossigeno può essere scritta come  $[\text{He}]2s^2 2p^4$  e quella dello zolfo come  $[\text{Ne}]3s^2 3p^4$ .

Nelle reazioni chimiche, gli elettroni di valenza coinvolti sono solitamente gli otto elettroni contenuti negli orbitali s e p del livello energetico più esterno. Questi elettroni sono spesso rappresentati usando il **metodo di Lewis**, che utilizza punti o coppie di punti disposti attorno al simbolo chimico dell'elemento per indicare gli elettroni di valenza. Ogni angolo del simbolo è asso-

-ciato a un orbitale specifico.

Per esemplificare, consideriamo la struttura di Lewis degli elementi nel secondo periodo della tavola periodica. In questa rappresentazione, gli elettroni di valenza vengono mostrati come punti disposti intorno al simbolo chimico, fornendo un quadro intuitivo della reattività chimica dell'elemento.

Elemento	Configurazione elettronica	Simboli di Lewis
Litio	$\uparrow\downarrow \uparrow \square \square \square$ $1s^2 2s^1$	Li•
Berillio	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \square \square \square$ $1s^2 2s^2$	•Be•
Boro	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \square \square$ $1s^2 2s^2 2p^1$	•B•
Carbonio	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \square$ $1s^2 2s^2 2p^2$	•C•
Azoto	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^3$	:N•
Ossigeno	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^4$	:O•
Fluoro	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^5$	:F:
Neon	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$ $1s^2 2s^2 2p^6$	:Ne:

## ORBITALI ATOMICI

Gli **orbitali atomici** sono una descrizione matematica dello **stato degli elettroni all'interno di un atomo**, concetto introdotto da Erwin Schrödinger.

Nel 1900, Max Planck propose che la materia potesse scambiare energia solo in quantità discrete, chiamate quanti di radiazione o fotoni. L'energia di ciascun fotone è direttamente proporzionale alla frequenza ( $\nu$ ) della radiazione:

$$E = h \nu$$

dove **h** è la costante di Planck. Questa teoria suggeriva che la radiazione elettromagnetica avesse una natura duale, comportandosi sia come un'onda che come una particella (fotone) nell'interazione con la materia.

Nel 1924, Louis de Broglie avanzò l'ipotesi che la materia, compresi i particelle come gli elettroni, avesse anch'essa una natura duale. Egli ipotizzò che particelle in movimento, come gli elettroni, potessero manifestare comportamenti ondulatori. La lunghezza d'onda di una particella di materia, nota come lunghezza d'onda di De Broglie ( $\lambda_{DB}$ ), è inversamente proporzionale alla sua quantità di moto **p = mv**:

$$\lambda_{DB} = h/p$$

Nel 1926, Werner Heisenberg confermò il carattere ondulatorio dell'elettrone dimostrando che la sua posizione non poteva essere localizzata con precisione. Le particelle materiali sono soggette al principio di indeterminazione di Heisenberg, che stabilisce che misurando simultaneamente la posizione ( $x$ ) e la quantità di moto ( $p = mv$ ) di una particella, ci sarà un'incertezza nelle misurazioni tali che il prodotto delle incertezze sia maggiore o uguale alla costante di Planck divisa per  $4\pi$ :

$$\Delta x \times \Delta p \geq h / 4\pi$$

Di conseguenza, non è possibile definire con precisione la traiettoria esatta che un elettrone segue attorno al nucleo. Questo ci costringe a considerare una regione di spazio intorno al nucleo in cui l'elettrone ha una maggiore probabilità di essere presente, che è chiamata **orbitale**.

Nel 1926, Erwin Schrödinger propose un'equazione, chiamata **equazione d'onda** o equazione di Schrödinger-

-ger, che descrive il comportamento ondulatorio dell'elettrone. Questa equazione si basa sull'idea che l'elettrone, se considerato come un'onda, deve soddisfare un'equazione di propagazione.

L'equazione d'onda di Schrödinger per l'elettrone presenta caratteristiche simili a quelle delle onde stazionarie nella meccanica classica. In entrambi i casi, l'onda cambia alternativamente da valori positivi a negativi, creando punti in cui l'onda si annulla completamente, chiamati nodi. Questa equazione descrive in modo matematico il comportamento dell'elettrone in termini di onde elettromagnetiche.

Quando due onde si sovrappongono, possono rafforzarsi l'una con l'altra attraverso un processo chiamato **interferenza costruttiva**, o invece indebolirsi, arrivando addirittura ad annullarsi, in un fenomeno noto come **interferenza distruttiva**. Questo dipende dal fatto che le ampiezze delle onde siano in fase (stesso segno) o sfasate (segno opposto).

Nel contesto della meccanica classica, le onde stazionarie si generano spesso da un oscillatore vincolato. Prendiamo, ad esempio, una corda di chitarra di lunghezza  $L$  che è fissata ai suoi estremi, come il ponte e il capotasto. Poiché questi punti di ancoraggio non possono vibrare, devono necessariamente essere i nodi della vibrazione. In un sistema vincolato come questo, non tutte le vibrazioni sono possibili; le posizioni dei nodi aggiuntivi devono essere distribuite in modo equidistante lungo la corda, dividendo la corda in segmenti uguali.

Di conseguenza, solo certe lunghezze d'onda specifiche sono permesse. In altre parole, la corda può supportare solo vibrazioni che si conformano a un numero intero di

mezze lunghezze d'onda, seguendo una relazione matematica specifica.

Quando la corda vibra in modo tale da ospitare solo mezza lunghezza d'onda, la frequenza associata è chiamata **frequenza fondamentale**. Le frequenze più elevate sono conosciute come **armoniche**. Questo concetto trova un parallelo interessante nella natura ondulatoria degli elettroni, che sono anch'essi "vincolati" dall'attrazione nucleare, rendendo l'atomo analogo, in qualche modo, a uno strumento musicale.

Tuttavia, la fisica che governa le proprietà ondulatorie di particelle subatomiche come l'elettrone differisce notevolmente dalla meccanica classica e rientra nel campo della meccanica quantistica. Invece di fornire informazioni precise sulla posizione e la velocità di una particella, la meccanica quantistica ci offre una descrizione probabilistica, determinata risolvendo l'equazione d'onda di Schrödinger.

Per l'atomo di idrogeno, che ha un solo elettrone, l'equazione di Schrödinger può essere risolta esattamente. In questo caso, l'energia potenziale nel sistema è quella esercitata dalla carica positiva localizzata nel nucleo. Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger, note come funzioni d'onda  $\Psi$  o semplicemente orbitali, descrivono le diverse possibilità per la posizione dell'elettrone attorno al nucleo.

Questi orbitali possono essere di vari tipi, come s, p, d, f, ciascuno descritto da una specifica funzione d'onda. Lo stato quantico di un elettrone è quindi caratterizzato dalla sua specifica funzione d'onda  $\Psi$ .

La funzione d'onda  $\Psi$ , nonostante manchi di un diretto significato fisico, trova valore nell'uso della sua quadra  $\Psi^2$ , definita densità di probabilità. Questa quadra offre la probabilità di individuare un elettrone in un dato vo-

-lume spaziale a una specifica distanza dal nucleo, risultando proporzionale alla densità di carica. Mentre  $\Psi$  può avere valore negativo,  $\Psi^2$  è sempre positiva, riflettendo la natura probabilistica della posizione dell'elettrone.

Le funzioni d'onda che descrivono gli orbitali s sono tra le più semplici. Queste funzioni, come  $\Psi(s)$ , mostrano una simmetria sferica, con la probabilità di individuare l'elettrone uniforme in tutte le direzioni ma variante con la distanza dal nucleo.

Gli orbitali possono essere rappresentati in varie forme. Un esempio è l'orbitale 1s, che rappresenta il primo livello energetico dell'atomo di idrogeno e presenta una forma semplice e caratteristica.

L'orbitale può essere rappresentato attraverso la **funzione d'onda  $\Psi$  in funzione del raggio**. Per l'orbitale 1s, la funzione  $\Psi$  mostra un valore finito al nucleo e tende a zero allontanandosi da esso. Gli orbitali sono infinitamente estesi.

Tuttavia, preferiamo rappresentare l'orbitale attraverso la funzione **densità di probabilità  $\Psi^2$**  poiché è più significativa dal punto di vista fisico.  $\Psi^2$  rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un'unità di volume in una specifica posizione nello spazio. Questo viene spesso visualizzato come una nuvola elettronica tridimensionale, che riflette l'andamento di  $\Psi^2$ . La probabilità di trovare l'elettrone è massima al nucleo e diminuisce allontanandosi da esso, ma il massimo di densità di probabilità non implica il massimo di probabilità.

Per descrivere l'orbitale in modo più intuitivo, possiamo considerare la **funzione di distribuzione radiale della probabilità**. Questa rappresenta la probabilità di trova-

-re l'elettrone in un guscio sferico di spessore  $dr$  a una distanza  $r$  dal nucleo. L'area sottesa da questa curva rappresenta la probabilità totale di trovare l'elettrone entro una certa distanza  $r$ . La superficie di contorno, rappresentativa dell'orbitale, può essere individuata per una probabilità desiderata (ad es. 95% o 98%).

Gli **orbitali s**, come l'orbitale  $1s$ , sono sfericamente simmetrici. Tuttavia, l'orbitale  $2s$  presenta una superficie nodale che separa regioni con segni opposti di  $\Psi$ , creando massimi separati da questa superficie.

Gli orbitali  $3s$ ,  $2p$ ,  $3p$ ,  $4p$  e gli orbitali superiori mantengono **simmetria sferica**, con diversi massimi di densità e superfici nodali. Gli **orbitali p** sono orientati lungo assi cartesiani ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ) e mostrano due lobi con densità opposta e un piano nodale al nucleo. Orbitali superiori come gli  $np$  mantengono questa simmetria cilindrica con l'aumentare dei massimi di densità e delle superfici nodali.

Gli **orbitali d** sono 5 per livello (tranne i primi due livelli), 4 di questi sono tetralobati con lobi di densità alternante. Il quinto orbitale è bilobato, con una regione anulare di alta densità attorno al nucleo. Gli orbitali d tetralobati presentano due piani nodali, come l'orbitale  $d_{xy}$ .

Gli **orbitali f** sono 7 per livello energetico (tranne i primi tre livelli energetici). Questi diversi tipi di orbitali mostrano strutture di densità e nodi distinti, contribuendo alla comprensione delle distribuzioni elettroniche negli atomi.

## LEGAMI CHIMICI

Il **legame chimico** tra atomi si forma perché la molecola risultante è in uno stato energetico più basso e quindi più stabile rispetto agli atomi isolati. La com-

comprensione fondamentale del legame chimico si basa, nella sua versione più elementare, sulla **legge di Coulomb**.

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Nel caso delle cariche elettriche, la forza che agisce tra di loro è determinata dalla legge di Coulomb, dove  $q$  rappresenta le cariche,  $r$  è la distanza che le separa e  $F$  è la forza che opera tra loro, che può essere attrattiva per cariche opposte o repulsiva per cariche dello stesso segno.

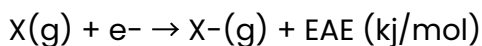
Quando due atomi si avvicinano, le loro nuvole elettroniche e nuclei iniziano ad interagire. La formazione di un legame chimico è quindi il risultato dell'equilibrio tra forze coulombiane attrattive, tra elettroni e nuclei, e forze coulombiane repulsive, tra elettroni dello stesso atomo e tra nuclei.

Tuttavia, l'intensità di queste forze varia tra diversi atomi, portando alla formazione di vari tipi di legami: **ionico**, **covalente** e **metallico**. Le proprietà di questi legami dipendono principalmente dalla propensione relativa degli atomi coinvolti a guadagnare o perdere elettroni.

L'**energia di ionizzazione** ( $E_{\text{ion}}$ ) serve come indicatore della tendenza di un elemento a perdere elettroni. Essa rappresenta l'energia necessaria per rimuovere un elettrone da una mole di atomi in stato gassoso, trasformandola in una mole di cationi monovalenti.

La propensione di un elemento a guadagnare elettroni è quantificata dalla sua **affinità elettronica**. L'energia liberata durante la trasformazione di una mole di atomi neutri in stato gassoso in una mole di anioni monova-

-lenti è definita come affinità elettronica (AE) o **Energia di Affinità Elettronica** (EAE). Questa energia è tipicamente espressa in Kcal/mol o KJ/mol.



Questa definizione va contro la consuetudine che vede l'energia liberata durante una reazione chimica come un valore negativo. In termini di affinità elettronica, quindi, abbiamo  $EAE = -\Delta H$ , un dettaglio che può generare confusione.

Per evitare ambiguità, alcuni preferiscono definire l'affinità elettronica come l'**energia di ionizzazione per gli ioni negativi**. In altre parole, è l'energia necessaria, e quindi espressa con un segno positivo, per rimuovere un elettrone da un anione.



In sintesi, gli elementi posizionati sulla destra della tavola periodica, tipicamente non-metalli, tendono a guadagnare elettroni facilmente (processo di riduzione) e a diventare anioni. Al contrario, gli elementi situati sulla sinistra della tavola, in genere metalli, sono propensi a cedere elettroni (processo di ossidazione) diventando cationi.

Il numero di elettroni che un elemento guadagna o perde è correlato al gruppo chimico a cui appartiene, poiché gli elementi aspirano a raggiungere una **configurazione elettronica stabile**, simile a quella dei gas nobili più vicini a loro nella tavola periodica. Ad esempio, gli elementi nei primi tre gruppi (1A, 2A, 3A) di solito perdono 1, 2 o 3 elettroni superficiali per avvicinarsi alla configurazione del gas nobile prece-

-dente. D'altro canto, gli elementi negli ultimi tre gruppi (5A, 6A, 7A) generalmente guadagnano 3, 2 o 1 elettrone per ottenere la configurazione del gas nobile successivo nella tavola periodica.

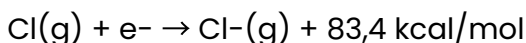
## LEGAME IONICO

Il legame ionico si forma quando **un atomo con bassa energia di ionizzazione si unisce a un atomo con alta affinità elettronica**. Questo è il tipo di legame più elementare e si può comprendere attraverso i principi fondamentali dell'elettrostatica. In questo tipo di legame, avviene un trasferimento totale di elettroni dall'atomo con minore energia di ionizzazione a quello con maggiore affinità elettronica. Il legame si stabilisce grazie all'attrazione elettrostatica tra gli ioni di carica opposta generati da questo trasferimento.

Un esempio classico è la formazione di cloruro di sodio, che avviene quando il sodio, che ha una bassa energia di ionizzazione, si combina con il cloro, che ha un'elevata affinità elettronica.



mentre il Cloro ha una Affinità elettronica molto elevata

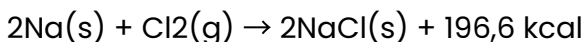


Nella reazione tra Sodio e Cloro, il Sodio metallico (configurazione superficiale  $3s^1$ ) cede al Cloro (configurazione superficiale  $3s^2 3p^5$ ) il suo elettrone con formazione del Cloruro di Sodio, un composto ionico in cui gli ioni  $\text{Na}^+$  e gli ioni  $\text{Cl}^-$  risultano uniti tramite legame ionico.

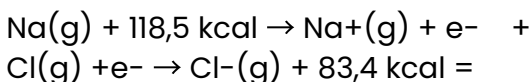
Il Sodio raggiunge in questo modo la configurazione

stabile del gas nobile che lo precede (Elio), mentre il Cloro quella del gas nobile che lo segue (Argon).

Affermare che gli atomi raggiungono una configurazione più stabile durante la formazione di un legame implica che essi riducono il loro livello energetico complessivo. Nell'esempio della formazione del cloruro di sodio, l'energia liberata durante questo processo è di 96,3 kcal per mole di NaCl, come indicato dal valore negativo dell'entalpia di formazione ( $\Delta H_f = -96,3 \text{ kcal/mol}$ ).



Sommando l'Energia di ionizzazione del Sodio e l'energia di Affinità elettronica del Cloro, il processo di formazione del legame ionico non sembrerebbe favorito, richiedendo 35,1 kcal



La reazione precedentemente descritta non illustra effettivamente la formazione del cloruro di sodio solido, ma piuttosto la generazione dei suoi ioni in stato gassoso, teoricamente separati da una distanza infinita. Quando questi ioni si avvicinano a causa delle forze di attrazione reciproche, formando il composto ionico, l'energia totale del sistema diminuisce notevolmente. L'energia liberata durante la formazione della struttura cristallina a partire da ioni separati da una distanza infinita è conosciuta come energia reticolare.

In realtà, non esiste una "molecola" isolata di cloruro di sodio, come si potrebbe pensare comunemente. L'interazione elettrostatica tra ioni di carica opposta, come  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , è sfericamente simmetrica e agisce in tutte le direzioni. In pratica, ogni ione  $\text{Na}^+$  è circondato da sei ioni  $\text{Cl}^-$ , e viceversa. Questo porta alla formazione di una struttura cubica estesa, in cui ioni di carica opposta si alternano regolarmente lungo le tre dimensioni spaziali. Questa struttura ordinata è definita come "cristallina" perché dà origine a un cristallo che mantiene la geometria della disposizione atomica sottostante.

Nel contesto dei composti ionici, la formula chimica non rappresenta una struttura molecolare specifica, ma piuttosto il rapporto numerico tra gli ioni positivi e negativi nel cristallo, detto anche formula minima. Pertanto, è più appropriato parlare di "peso formula" invece che di "peso molecolare" quando ci si riferisce a composti ionici.

Nell'esempio del cloruro di sodio, la formula  $\text{NaCl}$  ci indica che il rapporto numerico tra gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  nel reticolo cristallino è 1:1.

Se la reazione coinvolgesse il calcio e il cloro, il calcio donerebbe due elettroni, uno per ciascuno dei due atomi di cloro. In questa situazione, per mantenere la neutralità elettrica del reticolo ionico, è necessario che ogni ione  $\text{Ca}^{2+}$  sia associato a due ioni  $\text{Cl}^-$ . La formula  $\text{CaCl}_2$  rappresenta quindi un rapporto di 1:2 tra gli ioni di calcio e quelli di cloro nel reticolo cristallino.

L'energia reticolare è principalmente una combinazione di due fattori contrapposti: la repulsione tra le nuvole elettroniche (energia di repulsione elettronica) e l'attrazione tra ioni di carica opposta (energia di Madelung). Quando gli ioni con cariche opposte si av-

-vicinano teoricamente, l'energia reticolare diminuisce, raggiungendo un valore minimo a una distanza pari alla somma dei loro raggi ionici.

Ad esempio, nel caso del cloruro di sodio, l'energia reticolare è di 188 kcal/mol, corrispondente a una distanza interionica di 276 picometri (pm). Questa distanza è la somma del raggio ionico del cloro, che è 181 pm, e del raggio ionico del sodio, che è 95 pm.

Attraverso una serie di fasi, la relazione nel legame ionico tra Energia di Ionizzazione, Affinità Elettronica ed Energia Reticolare può essere chiarita. Questo processo è suddiviso in tappe che conducono dalla formazione degli ioni gassosi al solido ionico, scomponendo l'intero processo di formazione del legame.

1. **Vaporizzazione del Sodio:** Viene vaporizzato il sodio solido, richiedendo energia. L'equazione rappresenta il passaggio da  $\text{Na(s)}$  a  $\text{Na(g)}$ .

2. **Dissociazione del Cloro:** Il cloro molecolare si dissocia in atomi di cloro, richiedendo energia. Questo porta da  $\text{Na(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g})$  a  $\text{Na(g)} + \text{Cl}\cdot(\text{g})$ .

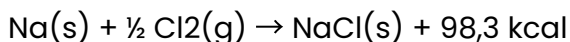
3. **Ionizzazione del Sodio:** Il sodio gassoso perde un elettrone per formare un catione sodio, con conseguente rilascio di energia. Questo passo va da  $\text{Na(g)} + \text{Cl}\cdot(\text{g})$  a  $\text{Na}^+ + \text{Cl}\cdot(\text{g}) + e$ .

4. **Ionizzazione del Cloro:** Il cloro atomico guadagna un elettrone per formare un anione cloruro, richiedendo energia. Ciò porta da  $\text{Na}^+ + \text{Cl}\cdot(\text{g}) + e$  a  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-(\text{g})$ .

5. **Formazione del legame ionico:** Gli ioni di sodio e cloro reagiscono per formare il solido ionico del cloruro di sodio, rilasciando energia. Questo passo rappresenta il passaggio da  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-(\text{g})$  a  $\text{NaCl(s)}$ .

Sommando tutte queste reazioni si ottiene la reazione

complessiva di formazione del cloruro di sodio a partire dai suoi elementi, insieme all'Energia di Formazione:



Questi vari stadi possono essere visualizzati attraverso un ciclo noto come **ciclo di Born-Haber**, dove le energie assorbite sono indicate con un segno positivo e quelle rilasciate con un segno negativo. Questo ciclo rappresenta in modo schematico la complessa sequenza di eventi che porta alla formazione del legame ionico e alla determinazione dell'energia coinvolta.

Nel contesto di un solido ionico, si presume che la distanza tra ioni con cariche opposte, nota come distanza internucleare, sia equivalente alla somma dei raggi ionici del catione e dell'anione. Sebbene le tecniche cristallografiche possano misurare con grande precisione queste distanze internucleari, la sfida è determinare quanto ciascun raggio ionico contribuisca alla distanza totale. In altre parole, la questione è come attribuire a ciascun ione la sua "quota" di distanza internucleare, o il suo raggio ionico specifico.

Solitamente, il calcolo dei raggi ionici viene effettuato assumendo come noto il raggio di un particolare ione e determinando gli altri per differenza. Uno dei primi a misurare i raggi ionici fu Linus Pauling nel 1928, che prese come riferimento il raggio ionico dell'anione ossido  $\text{O}^{2-}$ , fissandolo a 140 picometri (pm). L'anione ossido ha il vantaggio di formare composti con una vasta gamma di elementi e di essere relativamente non polarizzabile, il che significa che le sue dimensioni rimangono sostanzialmente costanti indipendentemente dal contesto chimico in cui si trova.

In seguito, nel 1969 e 1970, Shannon e Prewitt hanno introdotto una serie di valori ora considerati più precisi, in cui i cationi tendono ad essere più grandi e gli anioni più piccoli rispetto alle stime precedenti.

I **raggi ionici** sono strumenti utili per prevedere la geometria di un reticolo ionico. Tuttavia, è fondamentale usare cautela quando si utilizzano questi dati: combinare valori provenienti da fonti diverse può portare a errori significativi.

È anche importante notare che i raggi ionici non sono valori costanti per un determinato ione. Generalmente, aumentano con l'aumento del numero di ioni di carica opposta circostanti, noto come numero di coordinazione. Pertanto, qualsiasi confronto dei raggi ionici dovrebbe basarsi su valori riferiti a un numero di coordinazione uniforme, tipicamente 6.

Di seguito, vengono presentati i raggi ionici come proposti da Shannon, specificamente per un numero di coordinazione di 6. Qualsiasi variazione del numero di coordinazione è indicata tra parentesi.

Il legame ionico è non direzionale e la struttura di un composto ionico è determinata dalla necessità di massimizzare l'**energia reticolare**. Questo si traduce nella formazione di una struttura in cui ogni ione è circondato dal maggior numero possibile di ioni di carica opposta, a una distanza minima tra loro. In altre parole, gli ioni si dispongono secondo un principio di massimo impaccamento, quasi come se fossero sfere rigide che cercano di minimizzare lo spazio vuoto tra di loro. Tuttavia, è importante notare che gli ioni non sono effettivamente sfere rigide; la loro forma può deformarsi a causa delle forze elettrostatiche.

Il numero massimo di anioni che possono essere a contatto con un catione, noto come numero di coordinazione del catione, dipende principalmente dal-

-le dimensioni relative degli ioni positivi e negativi. In altre parole, la geometria del reticolo ionico è fortemente influenzata dal rapporto tra le dimensioni dei cationi e degli anioni.

## LEGAME COVALENTE

Il legame covalente si stabilisce **tra atomi con elevata affinità elettronica** e rappresenta una condivisione di elettroni tra gli atomi coinvolti. Il concetto del legame covalente fu introdotto per la prima volta da Gilbert N. Lewis dell'Università della California nel 1916.

## TEORIA DI LEWIS

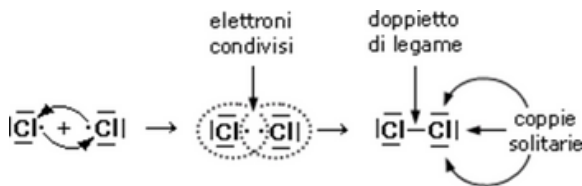
Lewis suggerì che l'inerzia chimica dei gas nobili era dovuta alla loro configurazione elettronica esterna completa, caratterizzata da otto elettroni. Sulla base di questa osservazione, ipotizzò che gli elementi che non possedevano tale configurazione stabile cercassero di raggiungerla condividendo gli elettroni esterni con altri atomi.

Per esemplificare, prendiamo il caso di due atomi di cloro, ognuno dei quali ha una configurazione elettronica  $3s^2 3p^5$ . Entrambi possiedono un elettrone spaiato nel loro orbitale p più esterno e mostrano una forte affinità elettronica, ovvero il desiderio di acquisire un elettrone supplementare per raggiungere la configurazione stabile dell'argon, un gas nobile. Immaginiamo che i due nuclei siano in grado di esercitare una forte attrazione sull'elettrone spaiato dell'altro atomo, ma senza essere capaci di sottrarlo completamente.

La conseguenza di questa potente attrazione reciproca è che i due elettroni spaiati finiscono per essere condivisi tra i due atomi, formando un doppietto elet-

-tronico che agisce come legame covalente. In questo modo, i due elettroni vengono ad essere "in comune" tra i due atomi, orbitando attorno a entrambi e contribuendo alla stabilità dell'intera molecola biatomica.

4 In altre parole, si può dire che i due elettroni sono messi in compartecipazione, contribuendo così alla formazione di un legame covalente.



Ogni nucleo di cloro ora "percepisce" un totale di 8 elettroni intorno a sé: i 6 elettroni non condivisi più i 2 elettroni che sono stati messi in compartecipazione. Questa condivisione consente a entrambi gli atomi di cloro di ottenere la configurazione stabile dell'ottetto, che è tipica dei gas nobili.

Il tipo di legame che si forma quando una coppia di elettroni è condivisa tra due atomi dello stesso elemento è noto come **legame covalente semplice o singolo**. Questo può essere graficamente rappresentato con una linea tra i simboli chimici dei due atomi. Nel caso della molecola di Cl<sub>2</sub>, i due atomi sono uniti da un legame covalente singolo, che può essere indicato come Cl-Cl.

Le coppie di elettroni esterni che non partecipano alla formazione del legame covalente sono chiamate coppie non leganti o coppie solitarie (Lone Pairs). Questi elettroni rimangono vicino al nucleo del singolo atomo e non contribuiscono alla formazione di legami tra gli atomi.

### **Energia e lunghezza di legame**

Quando due atomi si avvicinano l'uno all'altro, guidati dall'attrazione reciproca dei loro nuclei sugli elettroni spaiati, si raggiunge una distanza critica in cui la forza di attrazione è perfettamente equilibrata dalla forza di repulsione esercitata dai gusci elettronici negativi degli atomi. Se gli atomi si avvicinano più di questa distanza critica, la repulsione diventa dominante; se si allontanano troppo, è l'attrazione ad avere il sopravvento.

Un modo intuitivo per visualizzare questo comportamento è pensare al legame tra i due atomi come se fosse una molla. Se si prova a separare gli atomi, la "molla" li tira indietro insieme; se si cerca di spingerli troppo vicini, la "molla" li respinge. Alla distanza di legame ottimale, la "molla" non è né in tensione né compressa, indicando un equilibrio tra le forze di attrazione e repulsione.

Alla distanza di equilibrio, l'energia potenziale del sistema raggiunge un minimo, come illustrato nel grafico sottostante. Questa distanza ottimale è conosciuta come la **lunghezza del legame**, che è comunemente espressa in angstrom ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ) o in picometri ( $1\text{ pm} = 10^{-12}\text{ m}$ ).

L'**energia di legame**, tipicamente misurata in Kcal/mol o in kJ/mol, rappresenta l'energia liberata quando due atomi nello stato gassoso si avvicinano da una distanza infinitamente grande alla distanza di legame. Allo stesso modo, questa energia di legame è l'energia che dovrebbe essere fornita al sistema per rompere il legame, separando i due atomi e portandoli a una distanza infinitamente grande.



L'energia di legame serve come indicatore della "forza" del legame chimico: quanto più alta è l'energia di lega-

-me, tanto più "forte" è il legame stesso. Per questa ragione, l'energia di legame è talvolta impropriamente chiamata "forza di legame".

Nello schema, vediamo come l'energia potenziale del sistema varia durante la formazione di un legame covalente tra due atomi di idrogeno. Mediante la condivisione di una coppia di elettroni (simbolizzata da  $H\cdot H$ ), gli atomi di idrogeno riescono a ottenere la configurazione elettronica stabile dell'elio.

Quando i due atomi di idrogeno si avvicinano, l'energia potenziale inizia a diminuire, indicando un aumento dell'attrazione elettrostatica tra gli elettroni spaiati e i nuclei degli atomi. Man mano che la distanza tra gli atomi diminuisce, viene raggiunto un punto in cui l'energia potenziale è minimizzata. Questa è la posizione di equilibrio e rappresenta la lunghezza ottimale del legame covalente.

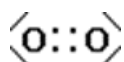
A questa distanza, la forza di attrazione tra gli elettroni e i nuclei è bilanciata dalla repulsione elettronica tra i gusci esterni degli atomi. Qui, l'energia di legame raggiunge il suo valore massimo, e gli atomi di idrogeno hanno raggiunto una configurazione stabile simile a quella dell'elio.

### ***Legami doppi e tripli***

Nella creazione di legami covalenti, è possibile che vengano condivise più coppie di elettroni tra gli atomi. Questo è particolarmente evidente nelle molecole di ossigeno e azoto.

Nel caso dell'ossigeno, ciascun atomo ha sei elettroni nel suo guscio esterno, con una configurazione elettronica di  $2s^2 2p^4$ . Questa configurazione include due elettroni spaiati disposti in due orbitali p distinti. Per raggiungere la stabilità dell'ottetto, ogni atomo di ossi-

-geno necessita di condividere due ulteriori elettroni. Una volta formato il legame, ciascun atomo di ossigeno ha un totale di otto elettroni nel suo guscio esterno, raggiungendo così una configurazione più stabile.



La molecola di O<sub>2</sub> è quindi tenuta insieme da un legame covalente doppio, che può essere rappresentato con due trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi.



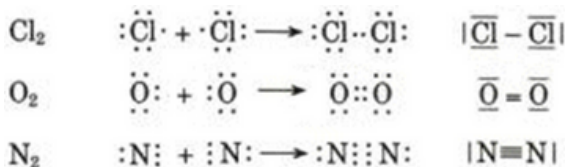
Nel caso dell'azoto la configurazione elettronica superficiale è del tipo 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>, con tre elettroni spaiati su due orbitali p. Per completare l'ottetto ciascun atomo di Azoto deve dunque condividere 3 elettroni



Il legame che si forma e che tiene uniti gli atomi di Azoto in N<sub>2</sub> è un legame covalente triplo che può essere rappresentato con tre trattini posti tra i simboli chimici dei due atomi:



Riassumendo:



L'ordine del legame indica il numero di coppie di elettroni condivisi che collegano due atomi. Un legame singolo ha un ordine di **legame di 1**, un **legame doppio** ha un ordine di 2, e un **legame triplo** ha un ordine di 3. Generalmente, la lunghezza del legame diminuisce con l'aumento dell'ordine del legame: un legame triplo è più corto di un legame doppio, che a sua volta è più corto di un legame singolo. Analogamente, l'energia di legame cresce con l'incremento dell'ordine del legame, rendendo i legami tripli più forti dei legami doppi, e questi ultimi più forti dei legami singoli.

Mentre i legami singoli consentono la rotazione libera degli atomi attorno all'asse del legame, i legami doppi e tripli inibiscono tale rotazione. Questa capacità o incapacità di effettuare rotazioni interne ha implicazioni significative, soprattutto per le molecole organiche complesse. Ad esempio, le proteine, che sono macromolecole composte da migliaia di atomi, possono adottare strutture e funzioni specifiche grazie alla flessibilità conferita dalle rotazioni attorno agli assi dei legami singoli.

### ***Velocità delle reazioni e spontaneità***

Le **energie di legame** sono utili per calcolare l'energia implicata in una reazione chimica. Durante tale reazione, i legami nei reagenti si rompono e si formano nuovi legami nei prodotti risultanti. Generalmente, le modifiche energetiche associate a una reazione chimica sono termiche, notate come calore di reazione. In un contesto di laboratorio, è comune assumere che le reazioni avvengano a una pressione atmosferica quasi costante. In queste condizioni, il calore di reazione è equivalente all'entalpia di reazione.

$$\Delta H = H_{(prodotti)} - H_{(reagenti)} = Q$$

Nella notazione chimica,  $\Delta H$  rappresenta la variazione di entalpia tra l'inizio e la fine di una reazione, mentre  $Q$  indica la quantità di calore scambiato. Per convenzione, in una reazione esotermica, dove il calore è rilasciato nell'ambiente,  $\Delta H$  assume un valore negativo ( $\Delta H < 0$ ). Al contrario, in una reazione endotermica, in cui il calore è assorbito dal sistema,  $\Delta H$  è positivo ( $\Delta H > 0$ ).

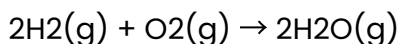
In una reazione esotermica, che comporta la liberazione di energia termica, i legami che si rompono hanno un'energia di legame inferiore rispetto a quelli che si formano. In questo contesto, si può dire che i reagenti, essendo meno stabili, possiedono un'energia totale superiore rispetto ai prodotti della reazione.

In una reazione endotermica che avviene con assorbimento di energia termica i legami che si spezzano sono più forti (maggior energia di legame) dei legami che si formano. In tal caso possiamo affermare che i reagenti, essendo più stabili, sono meno energetici dei prodotti di reazione.



Le energie associate alla rottura e alla formazione di legami chimici sono tipicamente espresse in unità di kcal/mol o kJ/mol. Una **caloria** è definita come la quantità di calore richiesta per aumentare la temperatura di 1 grammo di acqua da 14,5°C a 15,5°C, e equivale a 4,186 joule.

Per stimare l'energia di una reazione chimica, si possono utilizzare i valori delle energie di legame. Prendiamo come esempio la reazione di formazione dell'acqua gassosa dagli elementi gassosi idrogeno e ossigeno:



Secondo la legge di Hess, l'effetto termico di una reazione a pressione costante è indipendente dai passaggi intermedi e dipende unicamente dagli stati iniziali e finali del sistema. Questo implica che la variazione totale dell'entalpia di una reazione, che può essere idealmente scomposta in più fasi, è la somma algebrica delle variazioni di entalpia di ciascuna fase. Pertanto, è possibile segmentare idealmente la reazione in una serie di passaggi:

- La **rottura dei legami nei reagenti** ( $2\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$ );
- La **formazione dei legami nei prodotti** ( $2\text{H}_2\text{O}$ ).

Calcolando l'energia necessaria per rompere i legami dei reagenti e sottraendola dall'energia liberata nella formazione dei legami dei prodotti, si ottiene la **variazione totale di entalpia della reazione**.

Le fluttuazioni energetiche in una reazione chimica non solo determinano la quantità di energia scambiata, ma influenzano anche la **spontaneità** e la **velocità** con cui avviene la reazione.

Per valutare se una reazione è spontanea, si utilizza un parametro termodinamico chiamato **energia libera di Gibbs**, denotato come  $G$ . In condizioni di temperatura e pressione costanti, la variazione dell'energia libera di Gibbs ( $\Delta G$ ) è un indicatore affidabile della spontaneità della reazione.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dove  $\Delta H$  è la variazione dell'entalpia,  $T$  è la temperatura in Kelvin e  $\Delta S$  è la variazione dell'entropia. Se  $\Delta G$  è negativo, la reazione è spontanea; se  $\Delta G$  è positivo, la reazione non è spontanea; e se  $\Delta G$  è zero, il sistema è in equilibrio.

È importante notare che mentre  $\Delta G$  può indicare se

una reazione è spontanea o meno, non fornisce informazioni sulla velocità con cui la reazione avviene. Per quel tipo di informazione, si ricorre alla cinetica chimica.

$$\Delta G = G_{(\text{prodotti})} - G_{(\text{reagenti})} = \Delta H - T\Delta S$$

Nell'equazione  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $T$  rappresenta la temperatura assoluta e  $\Delta S$  indica la variazione di entropia della reazione, che è la differenza tra l'entropia dei prodotti e quella dei reagenti.

- Quando  $\Delta G < 0$ , la reazione è classificata come esoergonica e avanza spontaneamente nella direzione indicata dall'equazione, cioè dai reagenti ai prodotti.
- Al contrario, se  $\Delta G > 0$ , la reazione è considerata endoergonica e si svolge spontaneamente nella direzione opposta, vale a dire dai prodotti ai reagenti.

Queste considerazioni sono fondamentali per capire non solo se una reazione avverrà, ma anche in quale direzione tenderà a evolvere.

Lo **stato di transizione** è una configurazione molecolare temporanea che si verifica tra i reagenti e i prodotti durante una reazione chimica. In questo stato, alcuni legami stanno iniziando a rompersi mentre altri si stanno formando. Essendo instabile e ad alta energia, lo stato di transizione è cruciale per determinare l'energia di attivazione della reazione. Più elevata è l'energia dello stato di transizione, maggiore sarà l'energia di attivazione necessaria, rendendo la reazione corrispondentemente più lenta.

In generale, la velocità di una reazione è proporzionale alla concentrazione dei reagenti

$$v = k [\text{Reagenti}]$$

dove  $k$  è la costante di velocità specifica, legata all'energia di attivazione dalla relazione di Arrhenius.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{att}}{RT}}$$

Qualsiasi fattore che aumenta la stabilità dello stato di transizione riduce l'energia di attivazione, accelerando così la reazione. Secondo il **principio di Hammond**, lo stato di transizione tende a somigliare alla specie più vicina in termini di energia. In una reazione esoergonica, lo stato di transizione è simile ai reagenti; quindi, stabilizzare i reagenti aiuterà anche a stabilizzare lo stato di transizione. Al contrario, in una reazione endoergonica, lo stato di transizione è più simile ai prodotti; quindi, qualsiasi fattore che stabilizza i prodotti contribuirà anche a stabilizzare lo stato di transizione.

### **Raggio covalente**

La definizione tradizionale del raggio covalente di un elemento è la metà della lunghezza di un legame covalente singolo tra due atomi dello stesso elemento in una molecola neutra. Tuttavia, questa definizione non è applicabile universalmente.

Prendiamo, per esempio, la molecola di ossigeno ( $O_2$ ), che è formata da un legame covalente doppio piuttosto che singolo. In casi come questo, il raggio covalente dell'ossigeno è spesso stimato esaminando molecole che contengono gruppi  $-O-O-$ .

In altri casi, il raggio covalente di un elemento può essere stimato indirettamente attraverso la misurazione della lunghezza del legame tra l'elemento in questione e un altro elemento con un raggio cova-

-lente noto. Ad esempio, il carbonio è spesso utilizzato come punto di riferimento per queste misurazioni, dato che forma legami covalenti con una vasta gamma di altri elementi e il suo raggio covalente è noto.

Nel caso di elementi metallici, i cui atomi sono tenuti insieme da un legame metallico, si parla più propriamente di raggio metallico. Più in generale si parla di raggio atomico, covalente o metallico, in relazione al tipo di legame che tiene uniti gli atomi.

### ***Legame dativo***

In un **legame covalente dativo o di coordinazione**, uno degli atomi (l'atomo donatore) fornisce una coppia di elettroni, mentre l'altro atomo (l'atomo accettore) utilizza un orbitale vuoto per accoglierli. Questo tipo di legame è spesso rappresentato con una freccia che va dall'atomo donatore all'atomo accettore ( $D:\rightarrow A$ ).

Un esempio classico di legame dativo si verifica nella dissociazione ionica dell'acqua, dove gli ioni  $H^+$  non esistono come tali in soluzione. Invece, utilizzano un orbitale  $1s$  vuoto per formare un legame di coordinazione con uno dei doppietti solitari presenti sull'ossigeno di una molecola d'acqua, dando origine all'ione idronio ( $H_3O^+$ ).

In alcuni casi, la formazione di legami può stabilizzare talmente una molecola da consentire ad un atomo di assumere configurazioni elettroniche meno stabili pur di formare più legami. Questo fenomeno è noto come promozione elettronica. Per esempio, il carbonio, in molti dei suoi composti, promuove un elettrone da un orbitale  $2s$  pieno a un orbitale  $2p$  vuoto, permettendo così la formazione di quattro legami covalenti invece di due o tre.

## **La teoria VSEPR**

I legami covalenti hanno una direzionalità specifica che crea angoli distintivi, i quali a loro volta definiscono la forma tridimensionale di una molecola. Per predire questa geometria e gli angoli di legame associati, è possibile utilizzare la **teoria VSEPR** (Repulsione tra le Coppie di Elettroni dello Strato di Valenza).

Secondo la teoria VSEPR, le coppie di elettroni nel guscio di valenza, avendo cariche negative, tendono a respingersi l'un l'altro. Di conseguenza, si posizionano il più lontano possibile tra di loro, minimizzando la repulsione e massimizzando la stabilità della molecola. Inoltre, la teoria suggerisce che le coppie solitarie di elettroni (quelle non coinvolte nella formazione di legami) occupano più spazio rispetto alle coppie di elettroni che formano legami, esercitando così una forza repulsiva più forte. La scala di repulsione va come segue: coppie solitarie > coppie miste (solitarie e di legame) > coppie di legame.

Nella teoria VSEPR, legami doppi o tripli sono considerati equivalenti a legami singoli per quanto riguarda la determinazione della geometria molecolare. La forma di una molecola è quindi definita dal suo "numero sterico", che è la somma delle coppie di legame e delle coppie solitarie sull'atomo centrale.

In sintesi, la geometria di una molecola è intrinsecamente legata al suo numero sterico, che a sua volta è determinato dal numero e dalla tipologia delle coppie di elettroni nel guscio di valenza dell'atomo centrale.

- **NS=2 - Geometria lineare (AX<sub>2</sub>)**

Sono molecole con due soli legami e nessun doppietto solitario (AX<sub>2</sub>). Risultano lineari, con le coppie di legame

che, respingendosi, si dispongono equidistanti, formando angoli di legame di  $180^\circ$ .

- **NS=3 - Geometria trigonale plantare (AX3, Ax2E)**

Le molecole **AX3** presentano tre legami e nessun doppietto solitario. Risultano trigonali planari, con le coppie di legame disposte equidistanti su di un piano, con angoli di legame di  $120^\circ$ . Presentano, ad esempio, geometria trigonale planare il cloruro di Boro ( $\text{BCl}_3$ ) e l'acetone ( $\text{H}_2\text{CO}$ ).

Le molecole **AX2E** presentano due legami ed un doppietto solitario risultano angolate, con un angolo di legame leggermente inferiore a  $120^\circ$  a causa della maggiorrepulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame. Presenta una geometria angolata (derivata da una trigonale planare) l'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ).

- **NS=4 - Geometria tetraedrica (AX4, AX3E, Ax2E2)**

Queste molecole presentano quattro legami e nessun doppietto solitario (denotate con **AX4**) e sono dotate di una struttura tetraedrica. In questa disposizione, le coppie di legame sono poste equidistanti e gli angoli di legame misurano  $109,5^\circ$ . Un esempio di tale geometria è il metano ( $\text{CH}_4$ ).

Le molecole con tre legami e un doppietto solitario (denotate con **AX3E**) assumono una geometria piramidale derivata dalla struttura tetraedrica. In questa configurazione, la coppia solitaria si trova su uno dei vertici della piramide e restringe gli angoli di legame, portandoli a un valore inferiore rispetto a quello tipico della geometria tetraedrica. Un esempio di questa geometria è rappresentato dall'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), le cui molecole piramidali hanno angoli di legame di circa  $107^\circ$ .

Le molecole con due legami e due doppietti solitari (denotate con **AX2E2**) presentano una geometria angolata, anche questa derivata dalla struttura tetraedrica. In questa disposizione, le due coppie solitarie si trovano su due vertici opposti della "piramide" virtuale e causano una repulsione significativa che riduce l'angolo di legame rispetto a quello tipico della geometria tetraedrica. L'acqua (H<sub>2</sub>O) è un esempio di molecola con questa geometria angolata, con un angolo di legame di 104,5°.

- **NS=5 – Geometriabipiramidale trigonale (AX5, AX4E, AX3E2, AX2E3)**

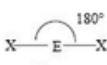
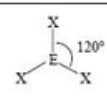
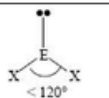
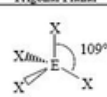
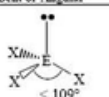
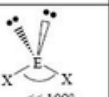
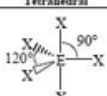
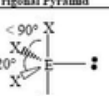
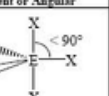
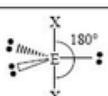

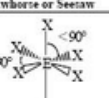
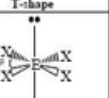
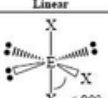
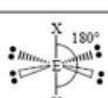
Le molecole con cinque legami e nessun doppietto solitario (indicate come **AX5**) mostrano una struttura bpiramidale trigonale. In questa configurazione, tre legami sono disposti su un piano (legami equatoriali) a una distanza di 120° l'uno dall'altro, mentre gli altri due legami (legami assiali) si trovano perpendicolarmente rispetto al piano equatoriale, uno sopra e l'altro sotto. Questa disposizione forma due piramidi a base triangolare unite alla base. Un esempio di tale geometria è rappresentato dal Pentacloruro di Fosforo (PCl<sub>5</sub>).

- **NS=6 – Geometria ottaedrica (AX6, AX5E, AX4E2, AX3E3, AX2E4)**

Le molecole con sei legami e nessun doppietto solitario (**AX6**) risultano ottaedriche con quattro legami equatoriali distanziati di 90° e due legami equatoriali. Presenta questa geometria l'Esaffluoruro di Zolfo (SF<sub>6</sub>).

- **NS=7 – Geometria bpiramidale pentagonale (AX7, AX6E, AX5E2, AX4E3, AX3E4, AX2E5)**

Le molecole con sette legami e nessun doppietto solitario (**AX7**) risultano bipiramidali con cinque legami equatoriali distanziati di  $72^\circ$  e due legami equatoriali. Presenta questa geometria - l'Eptafluoruro di Iodio (IF7). Naturalmente in tutte le strutture, l'eventuale presenza di doppiettisolitari modifica la geometria originaria, comprimendo gli angolidei legami residui.

VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramid	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramid	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramid	 Square Planar	 T-shape	 Linear

## Legame covalente polare

Quando due atomi dello stesso elemento condividono elettroni, entrambi gli atomi esercitano un'attrazione uguale sugli elettroni condivisi. In queste circostanze, la distribuzione degli elettroni di legame forma una "nuvola" negativa simmetrica intorno ai nuclei atomici, risultando in un legame non polare o covalente puro.

Tuttavia, nella maggior parte dei casi, gli atomi coinvolti in un legame covalente provengono da elementi differenti, con varie capacità di attrarre gli e-

-elettroni condivisi. Questa capacità di un atomo di attrarre elettroni in un legame covalente è chiamata elettronegatività, simbolizzata con la lettera greca  $\chi$  (chi). I valori di elettronegatività, secondo la scala di Pauling, sono elencati nella tavola periodica degli elementi. Generalmente, l'elettronegatività aumenta da basso a sinistra a alto a destra nella tavola periodica, variando dal valore più basso per il francio (0,7) al valore più alto per il fluoro (4).

Quando un legame covalente si forma tra due atomi con diversi livelli di elettronegatività, la "nuvola" elettronica del legame tende a spostarsi verso l'atomo più elettronegativo. Di conseguenza, l'atomo più elettronegativo acquisisce una carica parziale negativa, simboleggiata come  $\delta^-$ , mentre l'atomo meno elettronegativo ottiene una carica parziale positiva, o  $\delta^+$ . Questa distribuzione asimmetrica di carica crea un dipolo, rendendo il legame covalente polare.

Un esempio classico di questo fenomeno è la molecola di acido cloridrico (HCl). In questa molecola, l'idrogeno e il cloro condividono un elettrone, ma il cloro, essendo più elettronegativo, attrae maggiormente la nube elettronica verso di sé. Questo porta alla formazione di una carica parziale negativa sul cloro e di una carica parziale positiva sull'idrogeno, rendendo la molecola di HCl polare.

Più grande è la differenza di **elettronegatività** ( $\Delta\chi$ ) tra due elementi, maggiore sarà la polarità del legame covalente, con cariche parziali che si avvicinano a cariche intere. Se questa differenza supera un valore critico di 1,9, il legame è generalmente classificato come ionico, essendo l'elemento più elettronegativo in grado di sottrarre completamente un elettrone all'elemento meno elettronegativo.

Possiamo quindi vedere il legame ionico come un caso estremo di legame covalente polare, con  $\Delta\chi > 1.9$ .

L'intensità di un dipolo viene quantificata attraverso il suo **momento dipolare** ( $\mu$ ), calcolato come il prodotto della carica ( $Q$ ) con la distanza ( $r$ ) tra le cariche. L'unità di misura standard è il **debye** (D).

La percentuale di carattere ionico di un legame covalente può essere determinata in rapporto al suo momento dipolare effettivo rispetto a un teorico momento dipolare ionico.

La formula generale per calcolare il momento dipolare di un legame idealmente ionico è  $\mu_{\text{ionico}} = Q_e \cdot r$ , dove  $Q_e$  è la carica dell'elettrone ( $4,8 \times 10^{-10}$  u.e.s.) e  $r$  è la lunghezza del legame in Ångström.

Per esemplificare, il momento dipolare dell'acido cloridrico è di 1,1 D, e la lunghezza del legame H-Cl è di 1,27 Å. Utilizzando queste informazioni, la percentuale di carattere ionico viene calcolata come circa il 18%.

Sull'atomo di cloro si ha quindi una carica parziale negativa ( $\delta^-$ ) pari al 18% di una carica elettronica completa, e analogamente, l'atomo di idrogeno avrà una carica parziale positiva ( $\delta^+$ ) della stessa intensità.

Infine, la polarità di un legame può anche essere stimata utilizzando la **formula di Pauling**, che collega la percentuale di carattere ionico alla differenza di elettronegatività ( $\Delta\chi$ ).

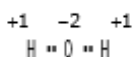
In molecole con più di un legame, il momento dipolare totale è la **somma vettoriale dei momenti dipolari di ciascun legame**. Se questa somma è diversa da zero, la molecola è considerata polare; se è zero, la molecola è apolare, anche se contiene legami polari individuali. Di conseguenza, la polarità di una molecola è influenzata sia dalla polarità dei suoi legami che dalla sua struttura geometrica.

Prendendo come esempio anidride carbonica e acqua, vediamo che l'anidride carbonica è apolare mentre l'acqua è polare. L'anidride carbonica ha una struttura lineare, e i suoi momenti dipolari opposti si annullano a vicenda, risultando in un momento dipolare totale di zero. Al contrario, l'acqua ha una struttura angolare, e i suoi momenti dipolari si sommano vettorialmente, producendo un momento dipolare non nullo. Pertanto, l'acqua è una molecola dipolare.

### **Numero di ossidazione**

Il **numero di ossidazione**, noto anche come **stato di ossidazione**, rappresenta la carica ipotetica che un atomo avrebbe se tutti gli elettroni in un legame covalente fossero attribuiti all'atomo più elettronegativo del legame. Nei composti ionici, questa carica è reale e corrisponde direttamente alla carica dell'ione. Ad esempio, nel cloruro di sodio (NaCl), che è composto da uno ione sodio (Na<sup>+</sup>) e uno ione cloro (Cl<sup>-</sup>), il sodio ha un numero di ossidazione di +1 e il cloro ha un numero di ossidazione di -1.

D'altro canto, nei composti covalenti come l'acqua (H<sub>2</sub>O), la carica è una notazione formale. In questa molecola, gli elettroni di legame sono idealmente attribuiti all'ossigeno, che è l'elemento più elettronegativo. Di conseguenza, l'ossigeno ottiene un numero di ossidazione di -2, rappresentando l'assunzione "formale" dei due elettroni condivisi con gli atomi di idrogeno. Gli idrogeni, da parte loro, vengono considerati come se avessero ceduto i loro elettroni all'ossigeno e pertanto ricevono un numero di ossidazione di +1 ciascuno.



Per gli elementi che possono avere più di un numero di ossidazione positivo, è comune utilizzare la **notazione di Stock**, standardizzata dalla IUPAC. In questa notazione, il numero di ossidazione viene indicato tramite numeri romani e può essere posizionato come esponente accanto al simbolo chimico o all'interno di parentesi tonde subito dopo il simbolo.

$\text{Pb}^{\text{IV}}$  o  $\text{Pb(IV)}$  (Piombo quattro)

$\text{Pb}^{\text{II}}$  o  $\text{Pb(II)}$  (Piombo due)

- Il numero di ossidazione delle sostanze elementari come  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Cu}$  è sempre **zero**. Questo accade perché sono composti da atomi dello stesso elemento, i quali hanno quindi la stessa elettronegatività. In generale, quando due atomi dello stesso elemento formano un legame covalente in una molecola, gli elettroni di legame sono condivisi in modo equo e non vengono attribuiti a nessuno dei due atomi.
- Il **nox** di uno ione è pari alla sua carica:



- **L'idrogeno** presenta sempre nox +1 tranne quando si lega direttamente con metalli più elettropositivi (**idruri**), ed in cui ha dunque nox -1.
- **L'ossigeno** presenta sempre uno stato di ossidazione pari a -2, ad eccezione dei casi in cui forma un legame covalente puro con un altro ossigeno per formare perossidi ( $-\text{O}-\text{O}-$ ), in cui assume uno stato di ossidazione di -1. Questo principio deriva dalla regola numero 1, secondo la quale gli elettroni condivisi in un legame tra atomi identici non vengono assegnati. Nel caso dei perossidi, l'ossigeno riceve l'elettrone proveniente dall'altro atomo di ossigeno con cui forma il legame,

ma gli elettroni centrali condivisi tra i due atomi di ossigeno non vengono attribuiti.

Un esempio concreto è l'acqua ossigenata (perossido di idrogeno), in cui l'ossigeno legato all'idrogeno riceve l'elettrone dell'idrogeno, mentre gli elettroni condivisi nell'anello perossido non vengono assegnati.

- Il **Fluoro**, ovvero l'elemento più elettronegativo della tavola periodica, ha bisogno di un solo elettrone per raggiungere l'ottetto. Quindi, il nox è -1.
- Anche gli altri **elementi del VII gruppo A** hanno nox -1, tranne quando si legano con elementi più elettronegativi (in questo caso presentano nox positivi).
- In generale il nox più elevato di un elemento corrisponde al numero d'ordine del gruppo cui appartiene. Così gli elementi del primo gruppo presentano nox +1, quelli del secondo +2, quelli del terzo +3 e così via fino agli elementi del settimo gruppo che presentano come nox più elevato +7.
- Quando un elemento presenta più di un nox, il valore di quest'ultimo diminuisce di 2 unità alla volta.
- In una specie chimica neutra la somma dei nox di tutti gli atomi che la compongono deve sempre essere nulla.
- In uno ione poliatomico la somma dei nox dei diversi atomi deve sempre essere pari alla carica totale dello ione.

Le ultime due regole ci permettono, partendo da una formula chimica, di calcolare il numero di ossidazione incognito della maggior parte degli elementi.

Ad esempio per calcolare il numero di ossidazione dello zolfo nell'anidride solforosa  $\text{SO}_2$ , procediamo così:

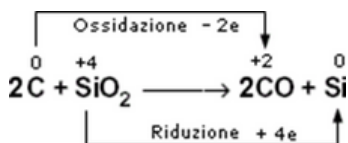
ciascun atomo di ossigeno presenta nox -2; complessivamente i due atomi presentano nox -4; affinché la somma dei nox sia zero lo zolfo deve presentare nox + 4.

$$\overset{x-2}{\text{S O}_2} \rightarrow x + 2(-2) = 0 \rightarrow x = +4 \rightarrow \overset{+4-2}{\text{S O}_2}$$

## Reazioni Redox

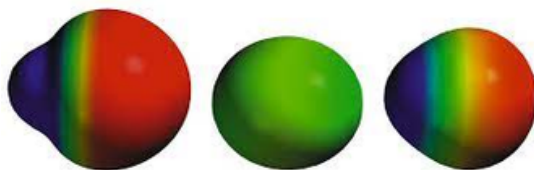
Le **reazioni di ossidoriduzione**, comunemente chiamate **reazioni redox**, sono processi chimici in cui alcuni atomi coinvolti nella reazione modificano il loro stato di ossidazione a seguito del trasferimento di elettroni da una sostanza all'altra.

Durante queste reazioni, la specie chimica che cede elettroni subisce un processo di **ossidazione**, aumentando il suo numero di ossidazione di un valore pari al numero di elettroni ceduti. In parallelo, la specie chimica che acquisisce elettroni subisce un processo di **riduzione**, diminuendo il suo numero di ossidazione di una quantità equivalente al numero di elettroni ricevuti. Un esempio illustrativo di questo principio coinvolge l'atomo di carbonio. Ogni atomo di carbonio subisce un'ossidazione passando dal carbonio elementare (C) all'ossido di carbonio (CO), comportando la perdita di due elettroni (con un aumento di 2 unità del suo stato di ossidazione). In totale, i due atomi di carbonio perdono quindi 4 elettroni, che vengono trasferiti all'atomo di silicio. Quest'ultimo si riduce, passando dal biossido di silicio (SiO<sub>2</sub>) al silicio elementare (Si), e guadagna 4 elettroni (con una diminuzione di 4 unità del suo stato di ossidazione).



## **Mappe di potenziale elettrostatico e legami intermolecolari**

Si chiama **mappa di potenziale elettrostatico** la rappresentazione della distribuzione di carica elettrica di un dipolo. Le tonalità rosse indicano la carica negativa, mentre quelle blu la carica positiva, mentre il verde la neutralità.



Le molecole polari manifestano ulteriori **legami deboli intermolecolari**, noti come **interazioni dipolo-dipolo**, in cui si verifica una reciproca attrazione elettrostatica tra i poli opposti delle stesse molecole.

Un caso specifico di interazione dipolo-dipolo è rappresentato dai *legami Idrogeno*, noti anche come **ponti a idrogeno**. Questi si verificano quando un atomo di idrogeno è legato in modo covalente ad uno degli elementi più elettronegativi della tavola periodica: Fluoro, Ossigeno o Azoto (indicati con l'acronimo FON). La notevole differenza di elettronegatività in questi legami covalenti induce una polarità tale da generare interazioni dipolo-dipolo particolarmente intense. I legami idrogeno vengono rappresentati attraverso linee tratteggiate che collegano il polo positivo di un dipolo con il polo negativo di un altro. In un legame a idrogeno, gli atomi di idrogeno agiscono da ponte tra due atomi appartenenti al gruppo FON, formando un legame covalente polare con uno di essi e un legame elettrostatico con l'altro. Un esempio concreto si riscontra in una soluzione di acqua (H<sub>2</sub>O) e ammonia-

-ca (NH<sub>3</sub>), dove si formano ponti a idrogeno tra l'ossigeno e l'azoto, tra due atomi di ossigeno e tra due atomi di azoto. I legami idrogeno svolgono un ruolo fondamentale nelle strutture biologiche. In particolare, influenzano le proprietà dell'acqua come liquido organico e contribuiscono alla stabilità e al comportamento biologico di importanti molecole organiche di grandi dimensioni, come proteine e acidi nucleici.

### **Strutture di Lewis molecolari e carica formale**

La convenzione introdotta da Lewis per rappresentare gli elettroni di valenza degli elementi è estesa anche alla rappresentazione delle strutture di Lewis delle molecole. La creazione di una struttura di Lewis molecolare richiede la conoscenza della formula molecolare e della connettività della molecola stessa.

La formula molecolare e la connettività sono parametri determinati attraverso esperimenti e devono essere noti. La connettività, nota anche come costituzione, rappresenta l'ordine in cui gli atomi sono collegati all'interno della molecola. Ad esempio, consideriamo il nitrito di metile con la formula molecolare CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, la sua connettività sarà C-O-N-O, con tutti gli atomi di idrogeno legati al carbonio.

Di seguito, esaminiamo i sei passaggi necessari per costruire correttamente una struttura di Lewis per una molecola. Utilizzeremo l'esempio del nitrito di metile CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>.

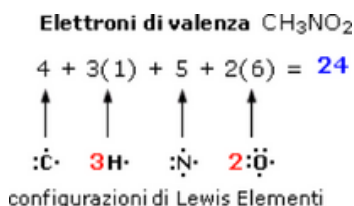
**Elettroni di valenza** SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

$$6 + 4(6) + 2 = 32$$

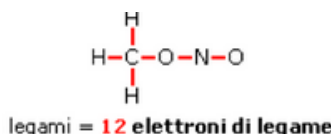


configurazioni di Lewis Elementi

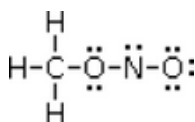
Il nitrito di metile ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) presenta 24 elettroni di valenza. Ogni idrogeno contribuisce infatti con 1 elettrone di valenza, il carbonio con 4, l'azoto con 5 ed ogni atomo di ossigeno con 6 per un totale di 24 elettroni.



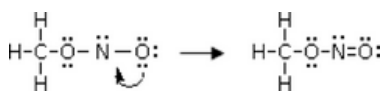
- **Costruire un primo schema di legame**, rispettando la connettività e collegando gli atomi con un legame covalente semplice.



- Per stabilire quanti elettroni rimanenti devono essere collocati, occorre **sottrarre il numero di elettroni di legame dai elettroni di valenza**. Ad esempio, nel caso del nitrito di metile ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), dove gli elettroni di legame sono 12 e gli elettroni di valenza ammontano a 24, ciò implica che ancora 12 elettroni devono essere distribuiti.
- **Aggiungere gli elettroni residui come coppie di elettroni di non-legame** (elettroni non condivisi o lone pairs) in modo che il maggior numero di atomi presenti 8 elettroni (ovviamente non l'idrogeno), iniziando con gli atomi più elettronegativi.



- Per completare la disposizione elettronica dell'ottetto, è possibile **spostare coppie solitarie di elettroni**. Nel caso in cui un atomo non abbia ancora raggiunto l'ottetto, si può utilizzare una coppia di elettroni solitari provenienti dall'atomo adiacente con il maggior numero di coppie solitarie non condivise. Questo può portare alla formazione di legami doppi o tripli. Ad esempio, considerando la struttura precedente, si nota che l'azoto possiede solo 6 elettroni (di cui 4 condivisi con gli atomi di ossigeno e 2 non condivisi). Per correggere ciò, si può spostare una coppia solitaria di elettroni dall'ossigeno terminale (che ha 3 coppie solitarie non condivise, rispetto alle 2 dell'ossigeno centrale), al fine di formare un doppio legame N=O.



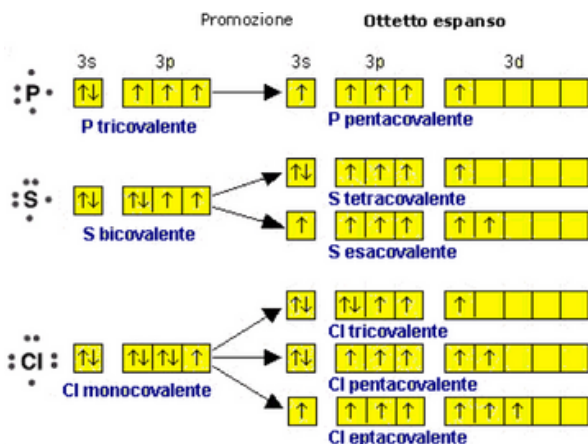
La **regola dell'ottetto**, che stabilisce che ogni atomo legato dovrebbe possedere 8 elettroni nella sua struttura di valenza, è applicabile in modo rigoroso solo agli elementi non metallici del secondo periodo chimico (C, N, O, F). Questi elementi, poiché non dispongono di orbitali d, non possono effettuare la promozione elettronica (trasferimento di elettroni agli orbitali d) per aumentare il numero dei legami covalenti. Tuttavia, esistono alcune eccezioni.

Gli elementi dei primi gruppi del secondo periodo possono avere meno di 8 elettroni nella loro struttura di legame. Ad esempio, il berillio può avere solo 4 elettroni di valenza, e il boro può averne 6, rappresentando entrambi un ottetto incompleto.

Nei periodi superiori al secondo, gli elementi non metallici possono possedere più di 8 elettroni nella loro struttura di legame, configurando un ottetto espanso.

In particolare, gli elementi del gruppo V-A, come il fosforo, possono avere 10 elettroni superficiali, mentre quelli del gruppo VI-A, come lo zolfo, possono arrivare a 12, e quelli del gruppo VII-A, come il cloro, possono possederne 14.

In sintesi, la regola dell'ottetto è una guida utile per comprendere le strutture di legame degli elementi, ma ci sono eccezioni basate su considerazioni legate agli orbitali disponibili e alle proprietà elettroniche degli atomi coinvolti.



Il **calcolo delle cariche formali** di ciascun atomo in una molecola comporta i seguenti passaggi:

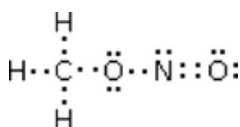
- **Calcolare gli elettroni di valenza** dell'atomo isolato.
- **Determinare gli elettroni di legame e le coppie solitarie** dell'atomo legato nella molecola.
- **Utilizzare la formula per calcolare la carica formale**: Carica Formale = Elettroni di Valenza dell'Atomo Isolato - [ $\frac{1}{2}$  Elettroni di Legame + Elettroni Solitari].

La somma delle cariche formali di tutti gli atomi in una molecola deve essere uguale alla carica elettrica com-

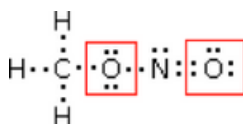
-plessiva della molecola stessa.

Per effettuare il calcolo, i legami possono essere rappresentati da coppie di puntini (indicando i due elettroni condivisi) e quindi gli elettroni intorno agli atomi possono essere contati rispetto agli elettroni di valenza degli atomi isolati.

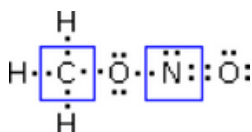
In sintesi, il processo di calcolo delle cariche formali coinvolge l'analisi dei elettroni di valenza, degli elettroni di legame e delle coppie solitarie in modo da valutare la differenza tra gli elettroni di valenza dell'atomo isolato e quelli dell'atomo legato. Tale calcolo contribuisce a fornire una rappresentazione delle cariche parziali presenti in una molecola, aiutando a comprendere la distribuzione degli elettroni e le caratteristiche della struttura molecolare.



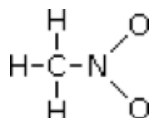
Intorno a ciascun atomo di ossigeno vi sono 6 elettroni. Poiché l'atomo di ossigeno isolato possiede 6 elettroni superficiali, i due atomi di ossigeno presentano carica formale nulla ( $6 - 6 = 0$ )



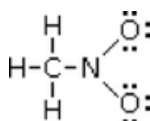
Intorno all'atomo di carbonio vi sono 4 elettroni, mentre intorno all'atomo di azoto vi sono 5 elettroni. Poiché gli atomi di carbonio e di azoto isolati possiedono rispettivamente 4 e 5 elettroni superficiali, la loro carica formale è nulla.



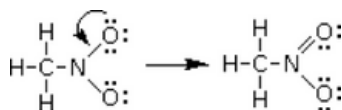
Esaminiamo ora il nitrometano, un composto che presenta la medesima formula molecolare del nitrito di metile  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , ma diversa connettività o costituzione (nitrometano e nitrito di metile sono due isomeri costituzionali). Nel nitrometano il carbonio si lega direttamente all'azoto il quale si lega ai due atomi di ossigeno. Il primo schema di legame è dunque il seguente:



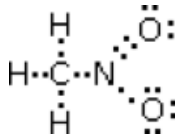
Abbiamo posizionato 6 legami per un totale di 12 elettroni. Gli elettroni di valenza sono sempre 24, come per il nitrito di metile (gli atomi sono gli stessi) e ci rimangono dunque altri 12 elettroni da posizionare. Assegnamo 3 doppietti solitari a ciascun atomo di ossigeno (più elettronegativo dell'azoto) in modo da raggiungere una configurazione ad 8 elettroni.



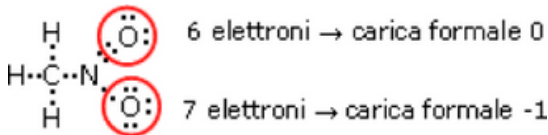
In questo modo l'azoto non presenta tuttavia l'ottetto completo (ha solo 3 legami per un totale di 6 elettroni) e quindi trasferiamo un doppietto solitario di uno dei due atomi di Ossigeno per formare un doppio legame  $\text{N}=\text{O}$ .



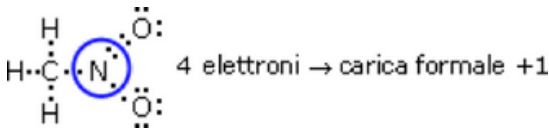
Calcoliamo ora la carica formale di ciascun atomo. Sostituiamo i trattini che rappresentano i legami con coppie di puntini (i due elettroni condivisi) e successivamente contiamo gli elettroni intorno ai singoli atomi (elettroni di valenza degli atomi legati).



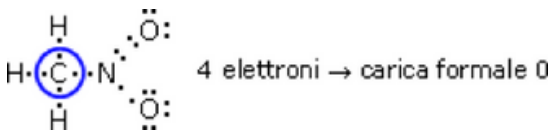
L'atomo di ossigeno con il doppio legame presenta 6 elettroni, di cui 2 elettroni per i due legami e 4 per i due doppietti solitari). Avendo l'ossigeno isolato 6 elettroni di valenza la sua carica formale è nulla. L'atomo di ossigeno con il legame semplice presenta invece 7 elettroni, di cui 1 elettrone per il legame e 6 per i tre doppietti solitari. Avendo dunque un elettrone in più rispetto ai 6 elettroni di valenza di un atomo di ossigeno isolato, la sua carica formale è -1.



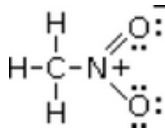
L'atomo di Azoto presenta 4 elettroni (metà degli 8 elettroni che formano i suoi 4 legami) Avendo dunque un elettrone in meno rispetto ai 5 elettroni di valenza di un atomo di Azoto isolato, la sua carica formale è +1.



L'atomo di Carbonio presenta 4 elettroni (metà degli 8 elettroni che formano i suoi 4 legami) Avendo dunque il medesimo numero di elettroni di un atomo di carbonio isolato, la sua carica formale è nulla.



La formula di Lewis del nitrometano sarà pertanto:



Si rammenti che una formula di Lewis non è completa se non presenta le corrette cariche formali.

## TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

La **teoria del legame di valenza** (Valence Bond Theory) fu formulata nel 1927 da W. Heitler e F. London, e successivamente fu ulteriormente sviluppata da L. Pauling che introdusse i concetti di risonanza nel 1928 e di ibridazione orbitale nel 1930. Questa teoria fornisce una spiegazione della formazione dei legami covalenti attraverso l'uso dei **concetti quantomeccanici degli orbitali**.

Nella teoria di legame di valenza, il legame covalente, che in precedenza era descritto nella teoria di Lewis come la condivisione di una coppia di elettroni tra due atomi, viene ora interpretato come **una sovrapposizione degli orbitali atomici che contengono gli elettroni da condividere**.

La sovrapposizione degli orbitali avviene quando le funzioni d'onda dei due orbitali si combinano insieme, analogamente a come avviene con i fenomeni di interferenza delle onde meccaniche. Questa sovrapposizione genera una nuova funzione d'onda, che rappresenta un nuovo orbitale molecolare. Questo nuovo orbitale appartiene ad entrambi gli atomi legati e ospita i due elettroni con spin antiparallelo.

Nel processo di formazione dei legami, gli orbitali tendono a massimizzare la regione di sovrapposizione, se ciò è possibile. Ad esempio, gli orbitali di tipo p tendono a sovrapporsi lungo il loro asse principale.

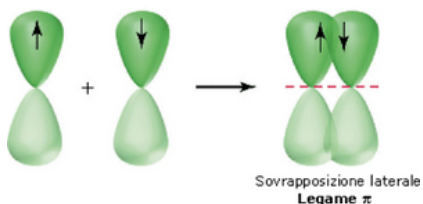
Nella molecola biatomica di fluoro ( $F_2$ ), ad esempio, due orbitali  $2p$  si sovrappongono lungo l'asse maggiore, in modo che i lobi con lo stesso segno si sovrappongano. Questo comporta un rafforzamento della funzione d'onda tra i due nuclei, aumentando la densità elettronica in questa regione.

In sostanza, durante la formazione dei legami, gli orbitali cercano di massimizzare la sovrapposizione, consentendo agli elettroni di condividere spazi tra gli atomi legati. Questo fenomeno contribuisce alla stabilità delle molecole e al consolidamento dei legami chimici.

Questa tipologia di sovrapposizione orbitale dà origine a un tipo di **legame covalente altamente intenso**, noto come **legame  $\sigma$**  (sigma).

Nel contesto dei legami doppi e tripli, soltanto una coppia di orbitali  $p$  è in grado di creare un legame  $\sigma$ . Gli altri orbitali  $p$ , dato che sono orientati ortogonalmente l'uno rispetto all'altro, si sovrappongono lateralmente lungo l'asse minore. Questa particolare disposizione genera un legame covalente di natura più debole a causa della minore sovrapposizione degli orbitali. Questo tipo di legame è chiamato legame  $\pi$  ( $\pi$ ).

In sostanza, la sovrapposizione orbitale che genera un legame  $\sigma$  è caratterizzata da una maggiore intensità e contribuisce all'assegnazione di legami covalenti più forti, mentre la sovrapposizione orbitale che dà origine a un legame  $\pi$  è meno intensa a causa dell'orientamento degli orbitali  $p$ , che porta a una minore sovrapposizione.



Quando si forma un legame covalente doppio all'interno di una molecola, si creano due tipi di legami: un **legame  $\sigma$**  che si estende lungo la linea che congiunge i due nuclei, e un **legame  $\pi$**  che è composto da due regioni di densità elettronica posizionate simmetricamente sopra e sotto il piano del legame  $\sigma$ .

La formazione di un legame doppio dà luogo a una struttura rigida nella molecola, impedendo la libera rotazione degli atomi legati attorno all'asse del legame. Questo accade perché la presenza del legame  $\pi$ , con le sue nuvole elettroniche disposte sopra e sotto il piano del legame  $\sigma$ , impedisce ai due atomi legati di ruotare liberamente intorno a quell'asse. In altre parole, il legame doppio conferisce una certa stabilità geometrica alla molecola, limitando le possibilità di movimento attorno al legame.

In sintesi, un legame covalente doppio è caratterizzato dalla presenza di un legame  $\sigma$  e di un legame  $\pi$ , e la formazione di tale legame porta ad una maggiore rigidità nella struttura molecolare, poiché limita la rotazione attorno all'asse di legame.

Quando si forma un legame covalente triplo in una molecola, si creano tre tipi di legami: un **legame  $\sigma$**  lungo la linea di congiunzione dei due nuclei e **due legami  $\pi$**  costituiti da quattro regioni di densità elettronica posizionate simmetricamente rispetto al piano del legame  $\sigma$ . Le quattro regioni di densità sono disposte ai quattro lati del legame  $\sigma$ : due legami sono posizionati sopra e sotto il piano del legame  $\sigma$ , mentre gli altri due sono disposti davanti e dietro.

Analogamente a quanto accade con il legame doppio, la formazione di un legame triplo contribuisce a rendere la struttura molecolare rigida. Questa rigidità impedisce la libera rotazione dei due atomi legati intor-

-no all'asse del legame. La presenza dei legami  $\pi$ , con le relative regioni di densità elettronica posizionate in varie direzioni, limita la possibilità di movimento attorno all'asse di legame.



Nelle molecole biatomiche come il diazoto ( $N_2$ ), ad esempio, in cui due atomi di azoto formano un legame covalente triplo, la sovrapposizione degli orbitali p è determinante. Gli orbitali  $p_x$  si sovrappongono lungo la linea che unisce i due nuclei, generando un legame di tipo  $\sigma$ , mentre gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente, dando luogo a due legami  $\pi$ .

Gli orbitali  $p_x$  si compenetrano lungo l'asse di congiunzione dei nuclei, costituendo un legame di tipo  $\sigma$ . Invece, gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente, creando due regioni di densità elettronica massime, posizionate rispettivamente sopra e sotto l'asse internucleare. Questi legami  $\pi$ , caratterizzati da una densità elettronica maggiore sopra e sotto il piano del legame  $\sigma$ , contribuiscono alla stabilità della molecola.

In breve, nella molecola biatomica di azoto ( $N_2$ ) con un legame triplo, la sovrapposizione degli orbitali p  $p_x$  genera un legame  $\sigma$ , mentre gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente creando due legami  $\pi$  con regioni di densità elettronica sopra e sotto l'asse internucleare.

### ***Ibridazione orbitalica***

Per generare legami, gli atomi hanno la capacità di

combinare gli orbitali atomici (s, p, d) per creare un numero equivalente di nuovi orbitali chiamati orbitali ibridi. Questo processo, noto come ibridazione, implica una combinazione matematica delle funzioni d'onda originali.

L'**ibridazione** coinvolge gli orbitali superficiali (quelli di valenza) che hanno livelli energetici simili. Gli orbitali ibridi generati in questo modo hanno la stessa forma e energia e sono orientati in modo tale da minimizzare l'interferenza reciproca.

Tra gli orbitali ibridi, quelli di maggiore rilevanza si originano dalla combinazione di un orbitale s con uno o più orbitali p. La superficie di tali orbitali ibridi presenta due lobi opposti di dimensioni differenti, dove la funzione d'onda  $\Psi$  cambia segno. Il lobo più grande di questi orbitali ibridi è utilizzato per la formazione dei legami.

## **Risonanza**

Spesso una singola formula di Lewis non è sufficiente per rappresentare accuratamente la reale struttura e la reattività di una molecola. Questo è particolarmente evidente quando nella molecola sono presenti elettroni  $\pi$  (legami doppi o tripli) e/o elettroni non condivisi. In tali situazioni, gli elettroni non si localizzano come suggerito da una singola formula di Lewis, ma **si distribuiscono tra più atomi all'interno della molecola**. Una singola struttura di Lewis non può quindi catturare appieno questa delocalizzazione.

Per affrontare questo fenomeno di delocalizzazione, vengono create più strutture di Lewis per la stessa molecola, differendo solo nella posizione degli elettroni. Queste diverse strutture sono chiamate strutture limite, strutture contribuenti, formule canoniche o strutture di

risonanza. Ogni struttura di per sé, con gli elettroni localizzati, non rappresenta correttamente la vera struttura molecolare. Invece, la molecola può essere considerata come una media ponderata delle diverse strutture di Lewis con cui è rappresentata, una sorta di "ibrido" delle sue varie strutture contribuenti.

La **delocalizzazione** degli elettroni rende la molecola reale (l'ibrido) più stabile rispetto a ciascuna delle sue strutture limite. Questa maggiore stabilità dell'ibrido è quantificata dall'energia di risonanza. L'energia di risonanza è la differenza tra l'energia della molecola reale (misurata sperimentalmente) e quella della sua struttura di risonanza più stabile (calcolata).

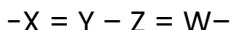
La configurazione elettronica del composto è un'intermedia tra le diverse strutture di Lewis che lo rappresentano. Ogni struttura limite contribuisce all'ibrido con un peso diverso, basato sulla stabilità della struttura limite stessa. Le strutture limite più stabili hanno un contributo maggiore all'ibrido. Di conseguenza, l'ibrido somiglierà maggiormente, sia nella struttura che nell'energia, alla struttura limite più stabile.

### ***Risonanza, delocalizzazione e sistemi coniugati***

La **risonanza** è fondamentalmente un meccanismo che rappresenta la delocalizzazione elettronica in sistemi coniugati.

Un **sistema coniugato** si forma quando un orbitale p su un atomo è adiacente a un legame  $\pi$ , che può essere un legame doppio o triplo. Esistono quattro configurazioni possibili per un sistema coniugato:

- L'orbitale p è anch'esso parte di un legame  $\pi$ , creando così una serie di legami  $\pi$  coniugati.



- L'orbitale p è vuoto (tipicamente, ma non necessariamente, l'atomo che lo porta è carico positivamente)



- L'orbitale p è saturo (tipicamente, ma non necessariamente, l'atomo che lo porta è carico negativamente)



- L'orbitale p è semisaturo (radicale coniugato)

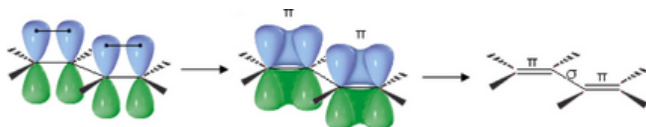


Quando si verifica una delle suddette configurazioni, sono presenti le condizioni per la **delocalizzazione elettronica**, che può essere rappresentata mediante strutture di risonanza, tra gli atomi del sistema coniugato. Gli orbitali p coinvolti nel doppio legame e l'orbitale p dell'atomo adiacente tendono a sovrapporsi, dando luogo alla delocalizzazione degli elettroni su tre atomi, o quattro nel caso di legami doppi coniugati. Gli atomi partecipanti alla delocalizzazione sono ibridati in configurazione sp<sup>2</sup> (o sp) e pertanto sono planari. Gli orbitali p sono orientati perpendicolarmente al piano di ibridazione e in parallelo tra loro. La complanarità e l'orientamento parallelo degli orbitali p sono requisiti essenziali per la loro sovrapposizione e, di conseguenza, per la delocalizzazione e la risonanza.

### 1) **Sistema coniugato**

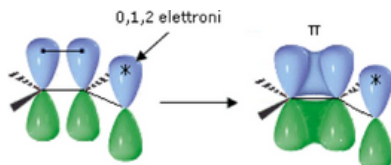
Nella descrizione classica (senza considerare la delocalizzazione) dei doppi legami coniugati, rappresentati come  $-X=Y-Z=W-$ , due legami  $\pi$  sono intervallati da un legame  $\sigma$  singolo. In questa rappre-

-sentazione, gli orbitali p si sovrappongono a coppie, e una sola formula strutturale è sufficiente per rappresentare accuratamente la molecola.



## 2) **Sistema coniugato $\pi$ -p**

In un sistema coniugato  $\pi$ -p, rappresentato come  $X=Y-Z^*$ , l'orbitale p adiacente al doppio legame non è coinvolto in alcun altro legame e può ospitare da 0 a 2 elettroni (\* indica 0, 1 o 2 elettroni).



Come nel caso precedente, anche qui tutti e tre gli orbitali p sono completamente sovrapposti, il che porta a una delocalizzazione degli elettroni su tre atomi.

Il sistema coniugato  $\pi$ -p è tipicamente descritto attraverso due strutture di risonanza.



Confermando questa descrizione, entrambi i legami hanno una lunghezza che non corrisponde né a quella di un legame singolo né a quella di un legame doppio, ma si colloca in un intervallo intermedio.☒

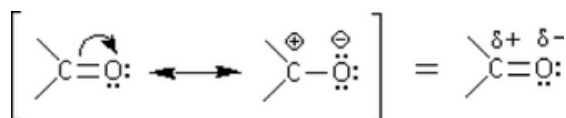
## **Rappresentazioni simboliche alternative di elettroni e cariche delocalizzate**

In alcuni casi, le diverse strutture di risonanza possono

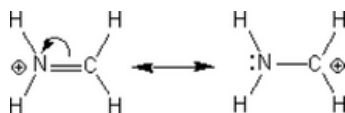
essere riassunte in una singola formula strutturale. In questa rappresentazione, gli elettroni delocalizzati sono indicati da un legame tratteggiato, mentre le cariche delocalizzate sono mostrate come cariche parziali sui diversi atomi. La linea tratteggiata non solo collega gli atomi tra cui gli elettroni sono delocalizzati, ma rappresenta anche un ordine di legame frazionario.

### **Strutture di risonanza in sistemi non coniugati: iperconiugazione**

L'utilizzo delle strutture di risonanza è valido per mettere in evidenza la polarità di un doppio legame  $X=Y$ , dove gli elettroni  $\pi$  si spostano verso l'atomo più elettronegativo. Ad esempio, per illustrare la polarità del gruppo carbonile, si possono adottare diverse strutture di risonanza.



Le strutture di risonanza sono anche utilizzate per evidenziare la delocalizzazione di una carica positiva tra due atomi collegati da un doppio legame. Per il catione metanimminio, ad esempio, si possono utilizzare varie strutture di risonanza.



Per il carbocatione metossimetilico, potremo scrivere

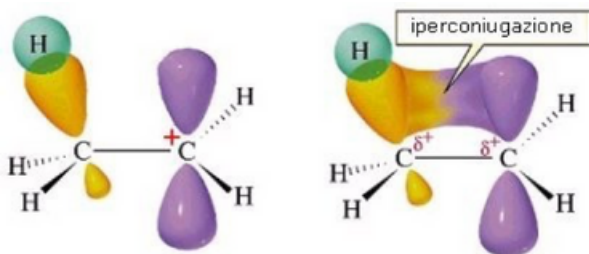


L'iperconiugazione è un altro fenomeno che può essere descritto attraverso strutture di risonanza. Questo feno-

-meno coinvolge la sovrapposizione di un orbitale  $sp^3$  impegnato in un legame  $\sigma$  con un orbitale  $p$  (vuoto o semisaturo) o  $\pi$  su un atomo vicino.

### 1) **iperconiugazione $\sigma-p$**

Prendiamo, ad esempio, il carbocatione etilico  $CH_3-CH_2^+$ . A causa dell'iperconiugazione, un orbitale  $sp^3$  del gruppo metilico si sovrappone parzialmente con l'orbitale  $p$  non ibridato che contiene la carica positiva del carbocatione, disperdendo così la carica su entrambi gli atomi di carbonio. Questa delocalizzazione stabilizza il carbocatione. Diverse strutture di risonanza possono essere usate per rappresentare questa molecola.



Possiamo rappresentare questa molecola tramite due strutture di risonanza:



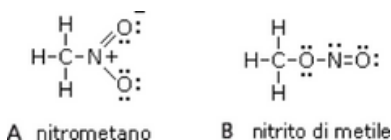
### 2) **iperconiugazione $\sigma-\pi$**

Nel toluene, un orbitale  $sp^3$  del carbonio metilico si sovrappone con gli orbitali  $p$  dell'anello aromatico.

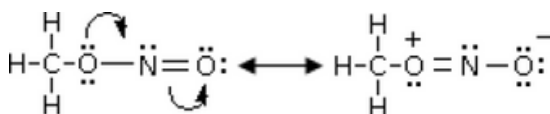


## Regole di risonanza

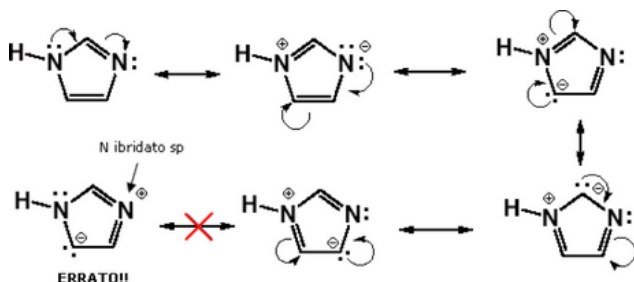
- Nelle strutture di Lewis, **la connettività e l'ibridazione degli atomi devono rimanere costanti**. Solo la posizione degli elettroni  $\pi$  e degli elettroni non condivisi (come doppietti solitari o singoletti) può cambiare. Ogni coppia di atomi deve mantenere almeno un legame semplice. Le formule A e B rappresentano due composti diversi, ovvero isomeri costituzionali, non strutture di risonanza, in quanto la connettività degli atomi è differente.



- Si utilizzano **frecche curve per indicare il movimento degli elettroni**. Ad esempio, il nitrito di metile può essere descritto con una seconda struttura di Lewis che mostra il passaggio degli elettroni  $\pi$  del doppio legame  $N=O$  all'ossigeno. Questo produce una carica formale negativa sull'ossigeno e richiede il trasferimento di un doppietto solitario da un altro ossigeno all'azoto per completare l'ottetto, risultando in una carica formale positiva su quest'ultimo ossigeno.

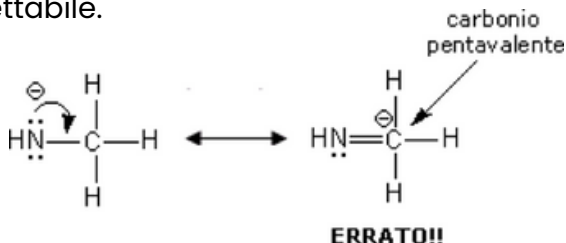


- L'ibridazione e gli angoli di legame devono rimanere consistenti in tutte le strutture di Lewis**. Prendendo l'imidazolo come esempio, una delle strutture di risonanza potenziali è errata perché cambia l'ibridazione dell'azoto imminico da  $sp^2$  a  $sp$ , alterando gli angoli di legame da  $120^\circ$  a  $180^\circ$ .

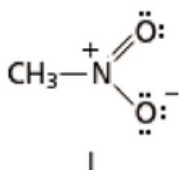


- **Le strutture-limite devono essere costruite seguendo le regole delle valide strutture di Lewis.**

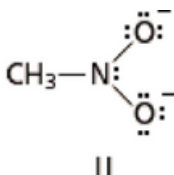
Ad esempio, l'idrogeno può avere al massimo 2 elettroni condivisi, mentre gli elementi del secondo periodo della tavola periodica non possono avere più di 8 elettroni totali, inclusi sia quelli condivisi che quelli non condivisi (doppietti solitari). Questi elementi devono quindi rispettare la regola dell'ottetto. La presenza di un carbonio con 5 legami, e quindi con 10 elettroni, è categoricamente inaccettabile.



- Ogni struttura-limite deve mantenere **lo stesso numero totale di elettroni**, **lo stesso numero di elettroni spaiati** (se presenti), e la **stessa carica netta complessiva**. Per esempio, le strutture di Lewis I e II non possono essere considerate valide strutture di risonanza dello stesso composto. Mentre la struttura I è una valida struttura di risonanza per il nitrometano, con 24 elettroni e una carica netta di zero, la struttura II è errata perché presenta 26 elettroni e una carica netta di -2.☒



I  
24 elettroni carica 0



II  
26 elettroni carica -2

- La **risonanza** è possibile **solo quando gli atomi coinvolti si trovano sullo stesso piano o quasi**. Qualsiasi variazione strutturale che impedisce questa complanarità limita o blocca il fenomeno della risonanza. Questo è dovuto al fatto che la risonanza è essenzialmente una delocalizzazione elettronica.

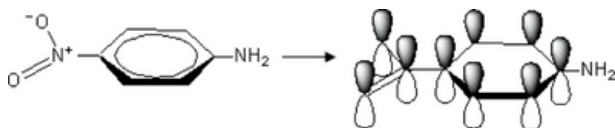
### ***Ostacoli sterici della risonanza***

Come menzionato, per la risonanza è fondamentale che gli orbitali p siano disposti parallelamente tra loro e che gli atomi a cui appartengono siano situati sullo stesso piano. In alcune situazioni, tuttavia, fattori sterici possono impedire questa complanarità.

### ***Esempio:*** 3,5-dibromo-4-nitroanilina

L'anilina (Ph-NH<sub>2</sub>) è una base debole con un pK<sub>b</sub> di 9.4, capace di accettare ioni H<sup>+</sup> per formare lo ione anilinio (Ph-NH<sup>+</sup>). Gruppi elettrondonatori sull'anello benzenico possono aumentare la basicità della molecola stabilizzando il catione anilinio. D'altra parte, la presenza di gruppi elettronattrattori può ridurre la basicità, accentuando la carica positiva sul gruppo amminico. Ad esempio, il nitrogruppo è un gruppo elettronattrattore a causa del suo effetto mesomero. Questo rende la 4-nitroanilina meno basica (pK<sub>b</sub> = 13) rispetto all'anilina, poiché il nitrogruppo è in grado di

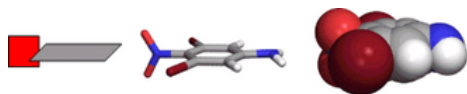
delocalizzare i suoi elettroni attraverso la sovrapposizione dei suoi orbitali p con quelli dell'anello aromatico.



Gli alogeni come Fluoro, Cloro, Bromo e Iodio possono anch'essi ridurre la basicità dell'anilina a causa del loro effetto elettroneattrattore per induzione dovuto alla loro elevata elettronegatività. Ad esempio, la 4-Cloroanilina ha un  $pK_b$  di 10, che è più basso rispetto al  $pK_b$  dell'anilina.

Si potrebbe quindi ragionevolmente supporre che la co-presenza di un nitrogruppo e di un alogeno sull'anello benzenico dovrebbe notevolmente diminuire la basicità dell'anilina.

Tuttavia, la 3,5-dibromo-4-nitroanilina è sorprendentemente più basica dell'anilina. Questo fenomeno si spiega con il considerevole ingombro sterico generato dai due grandi atomi di bromo posizionati vicino al nitrogruppo. Questo ingombro costringe il nitrogruppo a orientarsi in un piano perpendicolare a quello dell'anello benzenico.



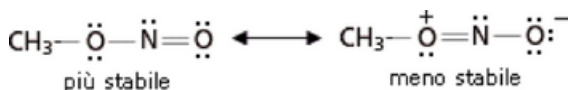
In questa configurazione, gli orbitali p del nitrogruppo sono allineati perpendicolarmente agli orbitali p dell'anello benzenico, impedendo quindi la loro sovrapposizione e, di conseguenza, la delocalizzazione elettronica. Questa è una manifestazione di inibizione sterica della risonanza, indotta dai due atomi di bromo, che annulla l'effetto mesomero del nitrogruppo. Al contrario, la struttura della 4-nitroanilina è planare.



## **Criteri per Valutare la Stabilità delle Strutture di Risonanza**

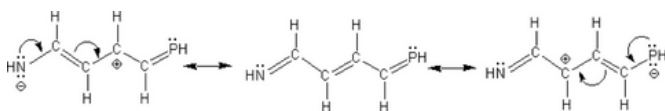
Le strutture di risonanza più stabili hanno un impatto maggiore sull'ibrido risultante, rendendolo più simile a esse. Un ibrido di risonanza è più stabile quando ha un **numero maggiore di strutture-limite energeticamente equivalenti**. Per determinare la stabilità relativa delle varie strutture di risonanza, si applicano i seguenti quattro criteri in ordine di priorità:

- Gli atomi dovrebbero completare il loro guscio di valenza, noto anche come la regola dell'ottetto, formando il maggior numero di legami possibile. Ci sono eccezioni a questa regola per elementi in periodi superiori al secondo.
- Se due o più strutture aderiscono alla regola dell'ottetto, la struttura più stabile è quella con il minor numero di cariche formali. Meno cariche formali ci sono, maggiore è la stabilità della struttura.



In caso più strutture presentino cariche formali separate, la più stabile sarà quella in cui la carica è meglio "gestita" dall'atomo in questione. Fattori come l'elettronegatività, le dimensioni e l'ibridazione degli atomi sono determinanti in questo contesto. Ad esempio, la struttura più stabile dell'anione cianato è quella in cui la carica negativa è sull'ossigeno, che è più elettronegativo rispetto all'azoto.

La dimensione atomica è un altro fattore da considerare, specialmente per atomi dello stesso gruppo chimico ma di dimensioni diverse. Atomi più grandi gestiscono meglio le cariche negative, disperdendole su un volume maggiore e riducendo la densità di carica. Ad esempio, tra due strutture con cariche negative, quella con la carica sul fosforo (un atomo più grande rispetto all'azoto) sarà più stabile, nonostante il fosforo sia meno elettronegativo dell'azoto.

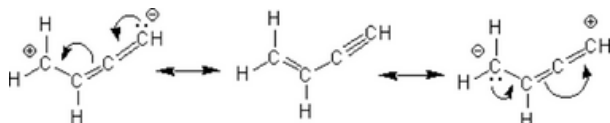


Le cariche positive sono più facilmente tollerate da atomi di dimensioni più ridotte, in quanto gli elettroni di valenza, essendo più prossimi al nucleo, sono trattenuti in modo più forte. Questo è il risultato del fatto che gli atomi più piccoli hanno un nucleo più carico rispetto a loro guscio esterno di elettroni.

Per fare un confronto, consideriamo gli elementi ossigeno e zolfo, entrambi appartenenti al gruppo VI A della tavola periodica. Tra i due, una carica positiva viene meglio accolta dall'ossigeno piuttosto che dallo zolfo, a causa delle dimensioni atomiche più piccole dell'ossigeno. Un esempio illustra questa idea: tra le tre strutture esterne mostrate (la struttura centrale è la più stabile), quella più stabile è quella a destra, in cui la carica positiva è posta sullo zolfo.

Infine le cariche negative sono meglio sopportate da atomi in cui l'ibridazione ha un maggior carattere s. Un orbitale  $sp$ , avendo un 50 % di carattere s, tiene gli elettroni più vicini al nucleo di un orbitale  $sp^2$  (33% di carattere s) o di un orbitale  $sp^3$  (25% di carattere s). Nell'esempio che segue, tra le due strutture esterne a minor stabilità (la più stabile è quella centrale), la più

stabile è quella di sinistra, che porta la carica positiva su un carbonio ibridato sp<sup>2</sup> e quella negativa su di un carbonio ibridato sp.



Nel caso in cui due strutture presentino separazione di carica e le cariche siano localizzate sugli stessi tipi di atomi. La struttura più stabile è quella che presenta le cariche più vicine (minor separazione di carica). Nell'esempio seguente la struttura più stabile è quella di destra.

**Da Evitare:** Alcune strutture, sebbene teoricamente possibili, sono così instabili che il loro contributo all'ibrido di risonanza è praticamente insignificante. Di conseguenza, è meglio non considerarle. In particolare, evitare strutture che presentano:

Cariche dello stesso segno su atomi vicini.

Più di due cariche formali in eccesso rispetto alla carica totale del composto.

Più di una carica formale sullo stesso atomo.

Azoto e ossigeno con solo 6 elettroni (N ed O dovrebbero sempre rispettare la regola dell'ottetto, a differenza del carbonio, per cui sono accettabili configurazioni con 6 elettroni).

Più di due legami in meno rispetto alla struttura più stabile.

Per esemplificare, potremmo valutare la stabilità relativa delle seguenti strutture di risonanza (l'esempio non è fornito, ma si intende che seguirebbe una discussione sulle strutture ipotetiche).

# TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

La **Teoria degli Orbitali Molecolari** offre una visione quantomeccanica del legame covalente che supera alcune delle limitazioni della Teoria del Legame di Valenza (VB). Per esempio, il paramagnetismo della molecola di ossigeno ( $O_2$ ) è spiegato efficacemente da questa teoria, mentre né la Teoria di Lewis né la Teoria VB riescono a giustificarlo.

In questa teoria, **una molecola è considerata come un sistema composto da nuclei ed elettroni**. Le interazioni tra questi elementi sono esaminate per determinare le funzioni d'onda che descrivono gli elettroni all'interno della molecola, analogamente a come si fa per gli atomi singoli.

A differenza degli Orbitali Atomici (OA), che sono centrate su un singolo nucleo, le superfici degli Orbitali Molecolari (MO) sono estese su tutta la molecola e sono policentriche, implicando che ogni elettrone è influenzato dall'attrazione di tutti i nuclei e contribuisce alla coesione della molecola.

Quando due atomi formano un legame, la teoria MO suggerisce che tutti i loro OA di valenza si combinino per formare altrettanti MO. Per esempio, nella molecola di idrogeno ionizzato ( $H^+$ ), che è il sistema più semplice, è possibile risolvere l'equazione di Schrödinger in modo esatto. Per sistemi più complicati con più elettroni, dobbiamo utilizzare metodi approssimativi che tengano conto delle interazioni tra elettroni.

Il metodo di approssimazione più comune è conosciuto come **LCAO** (Combinazione Lineare degli Orbitali Atomici). In questo metodo, le funzioni d'onda degli MO sono ottenute come combinazioni lineari delle funzioni d'onda degli OA.

Usando il metodo LCAO, le funzioni d'onda di due OA possono combinarsi sia in modo **costruttivo** (somma) che **distruttivo** (sottrazione), portando alla formazione di nuovi MO.

L'**Orbitale Molecolare di Legame ( $\Psi_B$ )** si forma dalla combinazione costruttiva dei due OA e ha un'energia inferiore rispetto ai due OA di partenza. Questo è associato a un aumento della densità elettronica tra i nuclei. Per formare un Orbitale Molecolare di Legame, gli OA devono essere in fase (stesso segno della funzione d'onda) e avere simmetria rispetto all'asse di legame, permettendo così l'interferenza costruttiva.

L'**Orbitale Molecolare di Antilegame ( $\Psi^*$ )** si forma dalla combinazione distruttiva dei due Orbitali Atomici (OA) e ha un'energia superiore rispetto ai due OA iniziali. Questo tipo di orbitale presenta una zona di densità elettronica nulla tra i nuclei (un nodo). Se occupato da elettroni, l'orbitale di antilegame può neutralizzare gli effetti di un orbitale di legame. Per la sua formazione, gli OA devono sovrapporsi in fase opposta e avere la stessa simmetria rispetto all'asse di legame, dando luogo a interferenza distruttiva.

In alcuni casi, si formano **Orbitali Molecolari di Non Legame ( $\Psi_{NB}$ )**, i quali hanno energie simili agli OA originali e non influenzano il legame tra gli atomi. In tali orbitali, l'interazione costruttiva e distruttiva tra gli OA si annullano a vicenda, mantenendo invariata la densità elettronica.

Come negli OA, la probabilità di localizzare un elettrone in un Orbitale Molecolare è determinata dal quadrato della funzione d'onda ( $\Psi^2$ ). In generale, combinando  $n$  OA si ottengono  $n$  Orbitali Molecolari: metà di legame e metà di antilegame. Se si generano un numero dispari ( $2n+1$ ) di orbitali molecolari, allora avremo  $n$  orbitali di legame,  $n$  di antilegame e uno di non-legame.

L'energia di un Orbitale Molecolare è legata al numero di nodi presenti: meno nodi corrispondono a meno energia.

Per la formazione di Orbitali Molecolari attraverso la combinazione lineare di OA, alcuni criteri devono essere soddisfatti:

- Solo gli OA con energie simili possono combinarsi.
- Gli OA devono avere una sovrapposizione significativa, il che significa che tipicamente solo gli elettroni di valenza contribuiscono ai legami.
- Gli OA devono avere simmetria compatibile rispetto all'asse internucleare.

Infine, una volta generati tutti gli Orbitali Molecolari, essi vengono posizionati in un diagramma energetico, e gli elettroni vengono distribuiti secondo le regole di Aufbau, partendo dagli orbitali di più bassa energia.

La forza del legame molecolare è direttamente correlata alla **differenza tra il numero di elettroni presenti negli Orbitali Molecolari di Legame (OML) e quelli negli Orbitali Molecolari di Antilegame (OMA)**.

Un legame molecolare tende a formarsi quando gli OML contengono più elettroni rispetto agli OMA.

L'"**ordine di legame**" è calcolato come metà della differenza tra il numero di elettroni negli OML e il numero di elettroni negli OMA; gli elettroni in eventuali Orbitali Molecolari di Non Legame (OMNL) non influenzano questo calcolo. La formula è:

$$OL = (n_e - n_{e^*})/2$$

Un ordine di legame più alto implica una distanza internucleare più corta e una maggiore energia di legame, rendendo la molecola più stabile.

Prendiamo ad esempio la molecola di idrogeno biatomico (H<sub>2</sub>) utilizzando il Metodo degli Orbitali Mole-

-colari (MO). Se gli atomi di idrogeno coinvolti nel legame sono denotati come HA e HB, le funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s che contribuiscono sono  $\Psi_A(1s)$  e  $\Psi_B(1s)$ .

Combinando positivamente queste funzioni d'onda, otteniamo l'orbitale molecolare di legame  $\Psi\sigma_{1s}$ . In questo scenario, la densità elettronica nella regione tra i nuclei aumenta, creando un "scudo" che maschera le cariche nucleari positive. Questo accresce la forza attrattiva tra i due nuclei, conferendo stabilità al legame molecolare.

Dopo aver sottratto le funzioni d'onda degli orbitali atomici 1s, otteniamo la funzione d'onda per l'orbitale molecolare di antilegame, indicato come  $\Psi\sigma^*_{1s}$ . Questo orbitale presenta un piano nodale tra i due nuclei atomici, dove la densità elettronica, e quindi anche  $\Psi$  e  $\Psi^2$ , si annulla. A causa della ridotta densità elettronica nella regione tra i nuclei, non c'è un effetto schermante sufficiente per neutralizzare le cariche positive dei nuclei. Di conseguenza, non si forma una forza attrattiva significativa tra i nuclei, caratterizzando così un orbitale di antilegame.)

I due orbitali molecolari generati e gli orbitali atomici originali sono rappresentati in un diagramma in base ai loro livelli energetici. Come precedentemente notato, l'orbitale molecolare di legame ha un'energia inferiore rispetto agli orbitali atomici da cui deriva, rendendolo più stabile. Al contrario, l'orbitale molecolare di antilegame è meno stabile e ha un'energia superiore. I due elettroni originariamente presenti negli orbitali atomici si posizionano nell'orbitale molecolare di più bassa energia, in conformità con il Principio di minima energia e con spin opposti, secondo il Principio di Pauli. Questo scenario conferma che l'energia totale della

molecola è inferiore rispetto alla somma delle energie dei due atomi separati, indicando che il sistema molecolare è più stabile.

L'orbitale molecolare con il più alto livello energetico che contiene elettroni è chiamato **HOMO**, acronimo per "Highest Occupied Molecular Orbital." Al contrario, l'orbitale molecolare vuoto con il livello energetico più basso è conosciuto come **LUMO**, che sta per "Lowest Unoccupied Molecular Orbital." Entrambi HOMO e LUMO sono noti come orbitali molecolari di frontiera.

L'energia degli orbitali molecolari è influenzata dall'**energia degli orbitali atomici da cui hanno origine**. Il grado di stabilizzazione degli orbitali molecolari di legame e di destabilizzazione degli orbitali molecolari di antilegame è determinato dall'estensione della sovrapposizione tra gli orbitali atomici coinvolti.

Nel caso delle molecole biatomiche omonucleari, la gerarchia energetica degli orbitali molecolari è fondamentalmente legata alla differenza energetica tra gli orbitali atomici 2s e 2p.

- Quando la differenza energetica tra 2s e 2p è significativa ( $E_{2s}$  molto minore di  $E_{2p}$ ), come accade per gli elementi più elettronegativi come ossigeno, fluoro e neon, le combinazioni efficaci sono prevalentemente tra orbitali 2s-2s e 2p-2p.
- Quando la differenza energetica tra gli orbitali atomici 2s e 2p è ridotta, come nel caso degli elementi iniziali del periodo come litio, berillio, boro, carbonio e azoto, gli orbitali 2s e 2p<sub>x</sub> possono effettivamente combinarsi. In queste condizioni, gli orbitali molecolari  $\sigma$  sono influenzati sia dagli orbitali atomici 2s che dai 2p<sub>x</sub>. Questo rende l'orbitale molecolare  $\sigma_{2p_x}$  meno stabile rispetto agli orbitali molecolari  $\pi_{2p}$ .

La **teoria degli orbitali molecolari** è in grado di fornire una spiegazione per le proprietà paramagnetiche dell'ossigeno molecolare. Se esaminiamo il diagramma energetico dell'ossigeno, notiamo che negli orbitali antileganti a energia più alta si trovano due elettroni non accoppiati (conformemente alla regola di Hund). Questo aspetto giustifica la natura paramagnetica dell'ossigeno, un fenomeno che non può essere spiegato dalla teoria del legame di valenza. Le molecole paramagnetiche possiedono un momento magnetico intrinseco che, a causa dell'agitazione termica, ha un valore medio nullo. Tuttavia, quando esposte a un campo magnetico esterno, si verifica un orientamento parziale delle molecole, portando alla formazione di un momento magnetico netto allineato con il campo esterno (fenomeno del paramagnetismo).

Nel caso di molecole biatomiche eteronucleari, i diagrammi energetici mostrano un disallineamento nei livelli energetici degli orbitali atomici corrispondenti, dovuto alla differenza di elettronegatività tra i due atomi coinvolti nel legame. In queste circostanze, ciascun orbitale atomico contribuisce in maniera diversa alla formazione dell'orbitale molecolare, e questa differenza sarà tanto più marcata quanto più la molecola è polare, ovvero quanto maggiore è la discrepanza di elettronegatività tra i due elementi. Specificamente, gli orbitali atomici dell'elemento più elettronegativo tendono a contribuire in modo predominante alla formazione degli orbitali molecolari leganti, mentre gli orbitali atomici dell'elemento meno elettronegativo influenzano maggiormente la formazione degli orbitali molecolari antileganti. Per esemplificare, consideriamo gli orbitali atomici 2s in

un composto di tipo AB, dove B è più elettronegativo di A. L'orbitale atomico 2s di B avrà una differenza energetica minore rispetto all'orbitale molecolare legante se confrontato con l'orbitale atomico 2s di A. Di conseguenza, l'orbitale molecolare legante avrà una densità di carica maggiore attorno all'atomo B. Il contrario si verifica per l'orbitale molecolare antilegante.

Gli orbitali molecolari offrono un modo per esaminare la natura  $\pi$  di ciascun legame C-C nell'1,3-butadiene e quindi determinare il rispettivo ordine di legame. I due legami terminali (C1-C2 e C3-C4) mostrano  $1/3$  di carattere  $\pi$  dall'orbitale molecolare legante  $\pi_1$  e un ulteriore  $1/2$  di carattere  $\pi$  dall'orbitale molecolare legante  $\pi_2$ . Questo porta a un totale di  $(1/3 + 1/2) = 5/6$  di carattere  $\pi$ , risultando in un ordine di legame di  $1+5/6$ .

Il legame centrale (C2-C3) ha solo  $1/3$  di carattere  $\pi$  proveniente dall'orbitale molecolare legante  $\pi_1$  e nessun contributo dall'orbitale molecolare legante  $\pi_2$ , che rende il suo ordine di legame  $1+1/3$ .

Questo risultato è in sintonia con le conclusioni tratte dalla teoria VB attraverso il concetto di risonanza, che suggerisce che i legami esterni hanno un maggiore carattere di doppio legame rispetto al legame centrale, poiché la struttura limite centrale è più stabile e contribuisce di più all'ibrido di risonanza.

Nell'etene, i due orbitali atomici 2p, ciascuno contenente un elettrone, si fondono per creare due orbitali molecolari  $\pi$ : uno legante e uno antilegante. La coppia di elettroni si colloca nell'orbitale legante  $\pi_1$ , mentre l'orbitale antilegante  $\pi^*$  rimane vuoto.

Nella chimica organica, il modello del legame a valen-

-za (VB) è spesso preferito al modello degli orbitali molecolari (MO) a causa della sua semplicità e flessibilità nella rappresentazione dei meccanismi di reazione. Tuttavia, per capire la reattività di certe molecole, è utile esaminare la struttura degli orbitali molecolari di frontiera, noti come HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

In particolare, il HOMO è l'orbitale con gli elettroni più energetici e tende ad essere coinvolto nelle reazioni con agenti elettrofili, che sono in cerca di elettroni. Al contrario, il LUMO è l'orbitale vuoto a più bassa energia e partecipa in reazioni con agenti nucleofili, che hanno elettroni da donare o condividere. Quando una molecola perde elettroni, essi provengono generalmente dal suo HOMO, mentre quando guadagna elettroni, essi si posizionano nel suo LUMO.

Prendiamo, ad esempio, la reazione di addizione tra 1,3-butadiene e etene per formare cicloesene, nota come cicloaddizione di Diels-Alder. I dati sperimentali mostrano che gli elettroni fluiscono dal 1,3-butadiene (nucleofilo) verso l'etene (elettrofilo). Questo suggerisce che gli orbitali molecolari coinvolti nella reazione siano l'HOMO del 1,3-butadiene e il LUMO dell'etene.

Si osserva che questi orbitali hanno una simmetria appropriata per formare due legami  $\sigma$  quando si sovrappongono in fase. Questa conformità simmetrica è una delle ragioni per cui la cicloaddizione di Diels-Alder è una reazione permessa dal punto di vista della simmetria.

Il motivo per cui certe reazioni sono classificate come "a simmetria proibita" diventa chiaro quando si esaminano gli orbitali HOMO e LUMO coinvolti. Prendendo come esempio l'etene, si nota che due ato-

-mi di carbonio, che dovrebbero formare un nuovo legame  $\sigma$ , hanno gli orbitali in fase e quindi possono effettivamente formare un orbitale di legame. Tuttavia, gli altri due atomi di carbonio presentano orbitali in fase opposta, dando luogo a un orbitale di antilegame. A causa di questa incompatibilità di fase tra gli orbitali, la reazione viene considerata "**a simmetria proibita**". Di conseguenza, le reazioni di questo genere tendono ad essere più lente e spesso non si verificano in una singola tappa, a differenza delle reazioni "a simmetria permessa", che procedono più rapidamente e in modo più diretto.

