

CARLO GARAVELLI

NUOVO METODO PER IL CALCOLO DEGLI ANGOLI DI LEGAME

FORMA DELLA RELAZIONE FRA ANGOLI E IONICITÀ DI LEGAME NEI GRUPPI MOLECOLARI SEMPLICI

Il presente lavoro ha per oggetto l'esposizione di un nuovo metodo per una più accurata previsione degli angoli di legame nel caso di gruppi molecolari semplici.

Come è noto, è sufficiente la conoscenza dei soli angoli di legame per identificare la forma di una molecola costituita da due sole specie atomiche, e quella degli angoli e delle distanze nei casi maggiormente complessi. Così ad es. la molecola SiF_6 , con angoli di legame prossimi a 90° sarà a simmetria ottaedrica; CF_4 , con gli angoli di $109^\circ 28'$ sarà tetraedrica; BF_3 , con gli angoli di 120° avrà configurazione planare. La forma delle molecole CH-Cl_3 , $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ e $\text{CH}_3\text{-Cl}$ dipenderà invece ovviamente anche dalla distanza dei legami C-H e C-Cl.

Come nell'originaria concezione di van t'Hoff e Le Bel, la stereochimica attuale si occupa dello studio di questi angoli e di queste distanze; ed i recenti progressi in questo campo sono dovuti a due tipi di innovazioni: nuovi metodi sperimentali per rivelare la geometria tridimensionale dei raggruppamenti molecolari, e sviluppo di teorie sul perchè i legami presentino una certa orientazione spaziale.

Dal punto di vista teorico, la nuova (e per il momento unica) spiegazione della valenza orientata è implicita nella trattazione dei sistemi atomici e molecolari secondo la meccanica quantistica, ed in particolare consegue direttamente dal cosiddetto « principio di sovrapposizione degli stati ». Ove si ammetta infatti, come è lecito fare, l'esistenza di una funzione d'onda adeguata a rappresentare ogni possibile stato (non necessariamente stazionario) di un sistema, essa potrà esser sempre espressa come combinazione lineare delle autofunzioni dell'equazione operatoriale del problema; e si

dimostra che queste ultime formano un sistema completo di funzioni ortogonali, la cui proprietà intrinseca è quella di fornire sviluppi in serie (nei quali le funzioni sviluppate compaiono linearmente) che si prestano alla rappresentazione di una classe di funzioni piuttosto ampia. E' noto dalla teoria delle funzioni che ciò accade sotto condizioni non troppo restrittive, tra cui essenziale è la sommabilità del quadrato, il che, per le funzioni d'onda, è sempre assicurato dalla condizione di normalizzazione. E' appunto in questa struttura analitica generale delle funzioni d'onda che risiede la possibilità, per un sistema meccanico o chimico, di comportarsi come se si trovasse, per dirla con una contaminazione intuitiva, in varie e distinte configurazioni contemporaneamente. E' dunque di somma importanza, ai fini di una corretta interpretazione della teoria, non perdere di vista il carattere essenzialmente formale di questo principio.

La possibilità di scrivere la funzione d'onda per uno stato « misto » come una combinazione lineare di autofunzioni degli stati « puri » offre un elegante metodo per la soluzione di molti problemi che interessano direttamente la strutturistica chimica: evidentemente il problema essenziale risiede nella scelta dei coefficienti della combinazione lineare prescelta, il che viene di regola fatto in base ai noti principi variazionali della minima energia e della massima leganza, cioè del massimo inviluppo per gli orbitali destinati a formare legami.

Sono ben noti i risultati, ottenuti principalmente da Pauling, che conseguono da questi criteri variazionali: essi sono di grande importanza dal punto di vista della stereochemica e della strutturistica, in quanto permettono di prevedere a priori le proprietà di simmetria presentate dai raggruppamenti molecolari retti da legami covalenti.

Non v'è dubbio che una grande accuratezza potrebbe essere raggiunta con l'aiuto di questi metodi e con una scelta oculata della funzione variazionale; tuttavia la laboriosità di questi calcoli è così grande (anche per casi molto semplici) che non sembra conveniente seguire questa via per uno studio di tali problemi. A causa delle fortissime difficoltà formali cui si va incontro, si è pertanto forzati ad usare approssimazioni molto meno accurate, contentandosi ad es. di scrivere funzioni d'onda approssimate come combinazioni lineari di autofunzioni monoelettroniche anche

quando ciò non sia rigorosamente lecito. Tale è dunque la situazione attuale per quanto concerne le applicazioni alla chimica ed alla strutturistica dei concetti quantistici: ricerca ed uso di metodi di approssimazione che, evitando le difficoltà proprie dei metodi rigorosi, permettano tuttavia di conseguire risultati almeno in linea di massima concordanti con i dati sperimentali.

Nel confronto fra teoria ed esperienza, la sistemazione attuale della chimica quantistica lascia pertanto larghi margini di incertezza, in cui trovano luogo considerazioni meramente qualitative. Esempio classico di questa situazione è la discrepanza fra il valore previsto dalla teoria (90°) e quello verificato dall'esperienza (104°) per gli angoli di legame nella molecola di H_2O . Tale discrepanza trova una sua interpretazione quale effetto di interazioni repulsive fra i due atomi di idrogeno: tali considerazioni sono tuttavia rimaste finora, almeno a quanto mi risulta, su di un piano esclusivamente qualitativo.

Mi sembra perciò di un certo interesse ogni tentativo diretto a restringere il carattere di incertezza che avvolge il lato quantitativo della questione trattata: un contributo in tal senso intende portare il presente lavoro, il cui scopo è appunto il fornire un metodo di calcolo approssimato che, in casi non troppo complicati, possa condurre a valori numerici sufficientemente esatti per gli angoli di legame.

Il primo ad occuparsi di un simile problema fu lo Slater (1), il quale, dopo avere esposto la trattazione ormai classica per la molecola di H_2O (che fornisce, come ben noto, due orbitali di legame fra ossigeno ed idrogeno ortogonali e diretti secondo gli assi x ed y di una terna cartesiana di riferimento), suppose che le funzioni X ed Y non fossero dirette proprio secondo gli assi x ed y , bensì su assi giacenti nello stesso piano ma facenti, con x ed y , un angolo Φ . Le funzioni X ed Y vengono pertanto a fare tra loro un angolo di $90^\circ + 2\Phi$. A questo punto la trattazione di Slater diviene strettamente analoga a quella valida per la molecola con legami ortogonali: l'unica differenza si ripercuote sul valore degli integrali di scambio, che divengono funzioni di Φ . Introducendo questi nuovi integrali nella formula che fornisce l'energia di formazione della molecola di H_2O si ottengono valori in scarso accordo con l'esperienza; si può riconoscere tuttavia che l'energia di formazione è crescente con l'angolo di legame, e pre-

sumibilmente la forma corretta di tale legge di dipendenza potrebbe approssimarsi con una espressione in \sin^2 . Slater mostrò inoltre che, trascurando l'integrale $(xyXY|H|xyXY)$ la molecola presenta un assetto stabile con l'angolo di legame a 90° . Ma tale integrale decresce numericamente allorchè l'angolo Φ è diverso da zero, e poichè ciò equivale ad una interazione repulsiva fra gli atomi di idrogeno, si deve trovare una posizione di equilibrio con un angolo leggermente maggiore di 90° . In altre parole, alle proprietà direzionali caratteristiche dei legami p , si sovrappone una forza di repulsione di natura presumibilmente elettrostatica.

Questa prima trattazione secondo Slater costituisce il fondamento delle spiegazioni che si trovano attualmente proposte nei vari trattati; recentemente tuttavia alcuni studi condotti principalmente dalla scuola di Coulson avanzano una interpretazione formalmente diversa e fondata su effetti di ibridazione del secondo ordine. Particolarmente Walsh (2) stabilisce che quanto maggiore è il carattere s offerto da una valenza del carbonio, tanto maggiore è l'elettronegatività dell'atomo di carbonio che presenta quella valenza; ciò in base all'evidenza empirica ed a considerazioni teoriche di Coulson (3) il quale osservò che allorchando un legame presenta carattere s in grado elevato, allora gli elettroni saranno maggiormente prossimi al nucleo dell'atomo, che pertanto presenterà un carattere di maggiore elettronegatività. Come conseguenza diretta, si avrebbe che se un certo atomo o radicale X, legato ad un atomo di carbonio, viene sostituito da un atomo o radicale Y maggiormente elettronegativo, allora il legame C—Y avrà un più spiccato carattere p che non il legame C—X, e quindi sarà maggiore l'angolo di legame C—C—Y che non quello C—C—X. Applicazioni pratiche di questo concetto sono state fatte da Duchesne (4), il quale ha discusso questi effetti di ibridazione del secondo ordine per il radicale metilico nei gruppi CH_3-X , notando tuttavia che le considerazioni di questo tipo possono applicarsi correttamente solo ad atomi di carbonio con ibridazione sp^3 ed auspicando quindi nuove indagini teoriche. Ulteriori sviluppi, diretti soprattutto al calcolo delle energie di legame, si trovano in due recenti lavori di Moffitt (5) (6).

Riassumendo, le spiegazioni che attualmente vengono proposte per ovviare a queste discrepanze fra teoria ed esperienza, sono di regola le seguenti:

a) effetti repulsivi dovuti al semplice impedimento sterico fra gli atomi coordinati;

b) interazione elettrostatica fra gli elettroni degli atomi coordinati;

c) interazione elettrostatica fra gli atomi coordinati, a causa della carica elettrica che essi vengono a possedere se il legame con l'atomo coordinatore ha un parziale carattere ionico;

d) effetti dovuti ad ibridazioni del secondo ordine, che causerebbero a loro volta degli spostamenti dalle posizioni angolari previste.

Effetti che rientrano in quest'ultimo tipo di interazioni saranno brevemente discussi nel seguito del presente lavoro; per quanto concerne gli altri tipi di interazioni repulsive, non sembra che i primi due debbano essere presi in considerazione, almeno in una trattazione di prima approssimazione, in quanto l'esperienza mostra che, contrariamente a ciò che potrebbe prevedersi, gli scostamenti dal valore teorico dell'angolo di legame in una molecola AX_2 sono tanto maggiori quanto minore è il numero atomico di X.

Sembra quindi che la causa maggiormente efficiente debba risiedere nella interazione elettrostatica causata da risonanza fra forma ionica e forma covalente nel legame A-X; pertanto il problema del calcolo corretto degli angoli di legame si riduce evidentemente a determinare la relazione funzionale che lega alle ionicità di legame gli scostamenti angolari φ fra l'angolo effettivamente osservato ϑ e l'angolo covalente puro ϑ_c che è quello previsto in base alla teoria dell'ibridazione. In altre parole, il calcolo dell'angolo di legame relativo all'aggruppamento triatomico X-A-Y si riduce alla determinazione di una funzione

$$\varphi = \varphi(i_{n,x}, i_{n,y})$$

in cui $i_{n,x}$ ed $i_{n,y}$ sono rispettivamente le ionicità dei legami A-X ed A-Y, e tale da verificare la condizione:

$$\vartheta = \vartheta_c + \varphi$$

Forma della relazione fra ionicità ed angolo di legame.

L'impostazione più generale e rigorosa del problema sarebbe evidentemente quella di calcolare, perfezionando i risultati di Slater,

una espressione tale da fornire l'energia del sistema considerato in funzione dell'angolo di legame. In particolare, lo spostamento angolare φ potrebbe ovviamente pensarsi come dovuto al sovrapporsi di due campi di forze: un campo elettrostatico ed un campo di « forze covalenti », con risultante nulla nella posizione di equilibrio. È evidente che ogni spostamento angolare dalla posizione di 180° provoca un incremento dell'energia potenziale elettrostatica, mentre d'altro canto ogni spostamento dalla posizione angolare ϑ_c provoca un aumento del « termine covalente » del contenuto energetico del sistema. Una volta in possesso di due funzioni tali da fornire i termini elettrostatico e covalente dell'energia in funzione dell'angolo di legame, potrebbe calcolarsi il valore di ϑ attraverso una semplice condizione di minimo per l'energia.

Purtroppo è attualmente di grande difficoltà operare sulla seconda di queste funzioni mantenendosi entro i limiti di una approssimazione soddisfacente; il calcolo si ridurrà pertanto a verificare se esiste una funzione algebrica che leghi φ ai valori delle ionicità $i_{n,x}$ ed $i_{n,y}$ ed il cui impiego fornisca risultati in sufficiente accordo con i valori sperimentali. La scelta della funzione

$$\varphi = \varphi(i_{n,x}, i_{n,y})$$

nel campo delle funzioni algebriche, è guidata dal seguente criterio.

Anzitutto la φ deve annullarsi quando sia nulla una qualsiasi delle variabili indipendenti $i_{n,x}$ ed $i_{n,y}$: in tal caso infatti uno dei due atomi coordinati X ed Y verrebbe a possedere carica formale nulla, e pertanto non potrebbe interagire elettrostaticamente con l'altro atomo coordinato, ancorchè quest'ultimo fosse portatore di una carica elettrica. Ciò permette senz'altro di escludere ogni tipo di funzione nella quale compaiano termini in cui una delle due variabili sia elevata ad esponente nullo. La forma della funzione algebrica cercata resta dunque determinata da una espressione del tipo:

$$\varphi = \sum_j c_j i_{n,x}^{\alpha_j} i_{n,y}^{\beta_j}$$

$\alpha_j \neq 0$
 $\beta_j \neq 0$

Evidenti motivi di simmetria impongono la condizione:

$$\alpha_j = \beta_j$$

e stante il sufficiente accordo con i dati sperimentali, tale da rendere non necessaria, almeno entro un ragionevole grado di accuratezza, una trattazione meno semplice, porremo anche:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \beta_1 = \beta_2 = \dots = 1$$

Si ha così per φ la semplice espressione

$$[1] \quad \varphi = k \cdot i_{n,x} \cdot i_{n,y}$$

La costante di proporzionalità k potrà specificarsi osservando che ove si ponga

$$i_{n,x} = i_{n,y} = 1$$

si ha il caso di un aggruppamento triatomico dotato di legami puramente ionici. Ma in tal caso è ovvio che i due atomi coordinati X ed Y tenderanno a disporsi alla massima distanza loro consentita, e quindi formeranno con A un angolo di 180° . Si verrà dunque ad avere

$$\varphi = 180^\circ - \vartheta_c$$

e sarà lecito scrivere:

$$k = 180^\circ - \vartheta_c$$

Questa espressione di k fornisce, insieme con la [1], un sistema di due equazioni lineari da cui, eliminando k , si ha immediatamente una espressione per la funzione φ :

$$[2] \quad \varphi = (180^\circ - \vartheta_c) i_{n,x} \cdot i_{n,y}$$

espressione che assume particolare evidenza intuitiva se posta sotto forma di proporzione:

$$\varphi : i_{n,x} \cdot i_{n,y} = 180^\circ - \vartheta_c : 1$$

La formula [2] permette dunque di stabilire una relazione che, con una approssimazione del primo ordine, rende possibile la previsione del valore effettivo ϑ (misurabile) per angoli di legame relativi ad aggruppamenti triatomici privi di legami non semplici:

$$[3] \quad \vartheta = \vartheta_c + (180^\circ - \vartheta_c) i_{n,x} i_{n,y}$$

Allo scopo di mostrare esplicitamente quali siano le ipotesi fisiche semplificative contenute implicitamente nel ragionamento che ha condotto alla formula [2], si consideri un aggruppamento triatomico X-A-Y nel quale la parziale ionicità dei legami A-X

ed A-Y provochi la comparsa di cariche elettriche (rispettivamente e_x ed e_y) dello stesso segno su ciascuno dei due atomi coordinati. Ove si ammetta che tali cariche siano proporzionali alle rispettive ionicità di legame, la forza coulombiana che determina l'interazione repulsiva fra gli atomi X ed Y sarà espressa da:

$$f = k' \frac{e_x \cdot e_y}{r_{x,y}^2} = k'' \frac{i_{a,x} \cdot i_{a,y}}{r_{x,y}^2}$$

Introducendo l'ipotesi che lo spostamento degli atomi X ed Y dovuto alla loro mutua repulsione sia proporzionale alla forza agente, cioè che le « forze covalenti » si comportino come una reazione di tipo elastico alla repulsione elettrostatica, si ha facilmente:

$$c \frac{i_{a,x} \cdot i_{a,y}}{r_{x,y}^2} = r'_{x,y} - r_{x,y}$$

ove c è una nuova costante. Trascurando la diversità delle distanze di legame $r_{a,x}$ ed $r_{a,y}$, cioè ponendo

$$r_{a,x} = r_{a,y} = d$$

e facendo pure l'ipotesi che il valore di d non vari troppo sensibilmente al variare della natura chimica di A, X ed Y, le distanze $r_{x,y}$ ed $r'_{x,y}$ possono in ogni caso esprimersi come:

$$r_{x,y} = d \sqrt{2(1 + \cos \vartheta_c)}$$

$$r'_{x,y} = d \sqrt{2[1 + \cos(\vartheta_c + \varphi)]}$$

Si ottiene allora facilmente, riunendo tutti i fattori costanti in una nuova costante K:

$$K \frac{i_{a,x} \cdot i_{a,y}}{1 + \cos \vartheta_c} + \sqrt{2(1 + \cos \vartheta_c)} = \sqrt{2[1 + \cos(\vartheta_c + \varphi)]}$$

Si osservi adesso che i valori di ϑ_c sono sempre abbastanza prossimi a 90° da permettere, senza commettere un errore numericamente troppo sensibile, le posizioni:

$$\cos \vartheta_c = 0; \quad \cos(\vartheta_c + \varphi) = -\sin \varphi$$

Quadrando e trascurando i termini ove il prodotto delle ionicità $i_{a,x}$ ed $i_{a,y}$ compare a potenze superiori alla prima si ottiene infine:

$$\sin \varphi = \sqrt{2} K i_{a,x} i_{a,y}$$

da cui, confondendo il seno con l'angolo, come è lecito fare per piccoli valori di φ , ed essendo k una nuova costante di proporzionalità, si ottiene direttamente la formula [2].

Per il calcolo pratico degli angoli di legame attraverso la formula [3] è dunque necessaria la conoscenza del valore numerico delle ionicità di legame e dell'angolo covalente ϑ_c . Per dedurre i valori numerici di $i_{n,x}$ ed $i_{n,y}$ si farà uso della ben nota relazione esponenziale che lega le ionicità di legame con la differenza di elettronegatività intercorrente fra gli atomi che partecipano al legame:

$$i_{n,x} = 1 - e^{-c(\epsilon_n - \epsilon_x)^2}$$

La costante c ha il valore $\frac{1}{4}$, onde, indicando con $\Delta\epsilon$ la differenza di elettronegatività, la ionicità di legame i può scriversi:

$$[4] \quad i = 1 - e^{-\left(\frac{\Delta\epsilon}{2}\right)^2}$$

Si noti che la funzione $i = i(\Delta\epsilon)$ è funzione pari: risultato questo richiesto in linea di principio da evidenti motivi di simmetria fisica.

I valori numerici di ϵ ed anche, per molte coppie di elementi, di $\Delta\epsilon$, si trovano tabulati nella letteratura (7). In possesso di questi dati, ed utilizzando la relazione [4], è facile calcolare i valori numerici di $i_{n,x}$ ed $i_{n,y}$. Ricordando lo sviluppo dell'esponenziale in serie di MacLaurin, tali valori possono infatti ottenersi da uno sviluppo accorciato, arrestato al termine di quarto grado in quanto, nei valori di ϵ e di $\Delta\epsilon$, soltanto la prima cifra decimale ha una certa esattezza. Si ha evidentemente:

$$e^{-\left(\frac{\Delta\epsilon}{2}\right)^2} = 1 - \frac{(\Delta\epsilon)^2}{4} + \frac{(\Delta\epsilon)^4}{32}$$

da cui, ricordando la [4], si ha immediatamente:

$$[5] \quad i = \frac{(\Delta\epsilon)^2}{4} - \frac{(\Delta\epsilon)^4}{32}$$

Sono ben noti d'altro canto i valori numerici che, per gli angoli covalenti ϑ_c , si ottengono dalla teoria del legame ibridato. E' però da notare che in alcuni casi, particolarmente per elementi pesanti (relativamente ai quali è probabile la presenza di interfe-

renze dovute ad altre cause) si preferirà impiegare quali valori di θ_c i valori angolari misurati sperimentalmente per gli elementi stessi allo stato libero, in modo da non aver a che fare con influenze dovute ad interazioni elettrostatiche fra gli atomi coordinati, in questo caso eguali, cioè al carattere parzialmente ionico dei legami, e tenendo invece conto di fattori di altro tipo (impedimento sterico, interazione fra gli elettroni esterni, etc.) di cui di regola non viene tenuto conto nella trattazione quantomeccanica della valenza diretta.

Conclusioni.

Da quanto sin qui detto intorno alle ipotesi fisiche implicite nella relazione [2], risulta che il calcolo esposto non può considerarsi rigorosamente valido per molecole di tipo più complesso del semplice aggruppamento triatomico considerato, anche se in realtà abbastanza semplici, come ad es. NH_3 , PH_3 etc. Il motivo principale di questo fatto è costituito dalla diversa simmetria dei campi di forze elettrostatiche agenti sugli atomi coordinati; è ovvio ad es. che in questo secondo caso non sarà vero che l'angolo $\text{X-A-X}'$ debba avere, supposti i legami A-X puramente ionici, il valore di 180° .

L'approssimazione costituita dalla relazione [2] sembra se mai applicabile con maggiore rispondenza al caso di sistemi più complessi, quali alcune molecole organiche. Il confronto fra i valori calcolati per alcuni angoli di legame relativi a gruppi organici ed i rispettivi valori determinati sperimentalmente mostra infatti un buon accordo, tale da far ritenere trascurabile, almeno in prima approssimazione, la perturbazione agente sul campo di forze generato dai tre atomi relativamente ai quali si desidera conoscere l'angolo di legame. Una ulteriore correzione, ai dati calcolati attraverso la [2] e la [5], potrebbe aversi probabilmente considerando i valori della elettronegatività relativi ai vari radicali organici, valori calcolati da Walsh (8) in modo analogo a quanto si fa comunemente per i vari elementi. Non è tuttavia possibile, dati gli scostamenti fra i valori calcolati e quelli ottenuti empiricamente, e gli errori probabili da cui sono affetti questi ultimi, rilevare una differenza significativa, tale da condurre alla constatazione di effetti di questo tipo.

Confronto fra valori calcolati e valori determinati sperimentalmente per alcuni angoli di legame.

Angolo	Valore calcolato	Valore sperimentale	Metodo impiegato per la determinazione sperimentale
H - O - H	102° 59'	104°	spettroscopico
H - S - H	90° 11'	92°	spettroscopico
C - S - C	90° 22'	91°	diffr. elettr.
Cl - S - Cl	112° 6'	112°	strutt. crist.
H - Se - H	90° 1'	90°	strutt. crist.
C - N - C	109° 1'	108°	diffr. elettr.
H - P - H	99°	98°	spettroscopico
C - P - C	99° 18'	100°	diffr. elettr.
F - P - F	108°	104°	diffr. elettr.
Cl - P - Cl	103° 6'	102°	diffr. elettr.
Br - P - Br	99° 18'	100°	diffr. elettr.
I - P - I	99° 9'	98°	diff. elettr.
C - As - C	97° 20'	96°	diff. elettr.
Cl - As - Cl	101° 9'	103°	diffr. elettr.
Br - As - Br	99° 30'	100°	diffr. elettr.
I - As - I	98°	100°	diffr. elettr.
H - C - H	111° 45'	111°	strutt. crist.
N - C - N	109° 48'	110°	strutt. crist.
O - C - O	112° 49'	111° - 114°	{ diffr. elettr. strutt. crist.
Cl - C - Cl	112° 6'	112°	strutt. crist.
Br - C - Br	111° 9'	111°	strutt. crist.

Per quanto riguarda l'applicazione del calcolo ai reticoli cristallini, sembra che la sua validità sia limitata al solo caso di reticoli anisodesmici in cui possa trascurarsi l'effetto degli altri aggruppamenti su quello di cui interessa conoscere l'angolo di legame, ed a patto che quest'ultimo presenti le caratteristiche fisiche riconosciute essenziali per l'applicabilità del calcolo. Per altri casi più complessi, è probabile che risultati migliori e senz'altro più generali possano ottenersi dall'impostazione del problema in termini energetici: ciò per la grande difficoltà di rappresentare analiticamente i campi di forza che altrimenti sarebbe necessario considerare.

Nella tabella vengono riportati i risultati ottenuti con lo schema di calcolo in precedenza esposto. Essi vengono pure raffrontati con i risultati (relativi ai medesimi aggruppamenti) ottenuti con determinazioni sperimentali di vario tipo, per la maggior parte ripresi dai trattati di Pauling (7), Ketelaar (9) e Syrkin e Dyatkina (10).

Si noti che i forti errori probabili (di regola dell'ordine di 2°) da cui sono affette le determinazioni sperimentali non permettono di studiare il modo con cui fluttuano gli scarti fra i valori calcolati e quelli misurati. Le differenze sono comunque assai piccole e generalmente inferiori all'errore probabile sperimentale.

Come può vedersi dall'esame della tabella precedente, i valori calcolati con il metodo qui proposto concordano in modo soddisfacente con i risultati sperimentali. Alcune regolarità si possono notare per quanto concerne le variazioni dell'angolo in una serie di composti omologhi: ad es. per gli alogenuri di fosforo e di arsenico; tali regolarità concordano con le osservazioni empiriche.

Una discordanza particolarmente sensibile si osserva per le molecole OF_2 ed OCl_2 , per le quali il metodo fornisce valori eccezionalmente bassi. Per OF_2 si ha ad es.:

calcolato: $90^\circ 23'$
misurato: 100°

Data la somiglianza chimica fra le due molecole, è spontaneo pensare che la causa di tale discrepanza sia comune ai due casi.

Una spiegazione molto probabile di questo fatto è da ricercarsi in quanto, sotto forma puramente qualitativa, nota il Pauling (7) a proposito di certi valori sperimentali molto elevati nei confronti

dei valori calcolati (secondo la teoria del legame diretto) per i rispettivi angoli covalenti. Potrebbe pensarsi infatti che, dato che gli orbitali tetraedrici danno legami più forti che non gli orbitali s e p , l'ibridazione sp^3 debba sempre verificarsi nella formazione di legami. Tale tendenza è però ostacolata, nel caso di atomi con una o più coppie di elettroni non ripartite, dalla tendenza a mantenere le coppie non condivise nell'orbitale s che è più stabile dei p . Ad es. in OF_2 (l'esempio è di Pauling), l'intervento di orbitali tetraedrici nella formazione dei legami O-F richiederebbe che l'orbitale s (ugualmente ripartito fra i quattro orbitali tetraedrici) servisse « per metà » per coppie condivise, e solo per la « altra metà » per coppie non condivise. Ciò comporterebbe uno stato di maggiore energia per il sistema risultante, e l'atomo tenderà ad impedirlo assumendo un assetto diverso. Si raggiungerà in altre parole un « compromesso » tale da rendere minima l'energia della molecola considerata come un tutto; gli orbitali di legame effettivi avranno solo un piccolo grado di carattere s e saranno intermedi fra i legami p e gli sp^3 , poichè la coppia non condivisa utilizzerà per proprio conto la « maggior parte » dell'orbitale s ; gli angoli covalenti risultanti dal compromesso saranno pertanto intermedi fra 90° (orbitali p) e $109^\circ 28'$ (orbitali sp^3).

Ove dunque si adottasse, (come giustificato da queste considerazioni) un valore dell'angolo covalente ϑ_c relativo alle molecole OF_2 ed OCl_2 , intermedio fra quelli pertinenti agli orbitali p ed sp^3 rispettivamente, si potrebbe calcolare con tutta facilità un valore in ottimo accordo con i dati sperimentali.

Un esame approfondito di queste considerazioni esula dai limiti imposti al presente lavoro. Si noti tuttavia come queste considerazioni giustificano in modo suggestivo la possibilità, avanzata da Pauling, dell'esistenza di eventuali effetti di ibridazione del secondo ordine di questo tipo. L'esistenza loro sembra del resto trovare un valido appoggio nei valori delle costanti di accoppiamento dei momenti nucleari di quadrupolo (che, in un certo senso, misurano gli scostamenti dalla sferosimmetria nella distribuzione del campo elettrico atomico). Si giunge alla conclusione che, per il cloro, si avrebbe una ibridazione parziale degli orbitali $3s$ e $3p$, tale da comportare dal 15 al 20 % dell'orbitale $3s$.

Sembra che, al momento attuale, non siano da farsi altre considerazioni, che potrebbero facilmente assumere un sapore model-

listico contrastante con una impostazione corretta per problemi di questo tipo. E' da tener presente a questo riguardo che espressioni quali « angolo covalente » e « angolo ionico » non hanno affatto quella funzione di modello meccanico sostanziale che potrebbe loro affrettatamente attribuirsi. Esse sono soltanto, analogamente a quanto accade per i termini (coulombiano e di scambio) che intervengono nei calcoli quantomeccanici delle energie di formazione delle molecole, pure astrazioni matematiche, utili allo scopo di prevedere correttamente i risultati dell'esperienza, ma cui non possiamo (o non sappiamo) attribuire significato fisico concreto.

Il calcolo attualmente proposto non deve quindi essere confuso con ciò che non pretende di essere: non una descrizione di certi fatti che avvengono nell'interno delle molecole (e che restano inaccessibili all'esperienza), ma più semplicemente un metodo di calcolo che permetta di prevedere con una migliore approssimazione alcuni possibili risultati sperimentali.

Firenze - Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università -
Centro di Studio per la Geochimica e la Mineralogia del C. N. R. - 1954.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. C. SLATER, *Phys. Rev.* 38, (1931)
- (2) A. D. WALSH, *Far. Soc. Disc.* 2, (1947)
- (3) A. D. COULSON, *Vol. comm. Victor Henri. Liegi*, (1948)
- (4) J. DUCHESNE, *Nature.* 159, (1947)
- (5) H. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.* 202, (1950)
- (6) H. MOFFITT, *Proc. Roy. Soc.* 202, (1950)
- (7) L. PAULING, *La natura del legame chimico.* Roma, (1950)
- (8) A. D. WALSH, *Vol. comm. Victor Henri. Liegi*, (1948)
- (9) J. A. KETELAAR, *Chemical constitution.* Amsterdam, (1953)
- (10) Y. SYRKIN e M. DYATKINA, *Structure of molecules and the chemical bond.* Londra, (1950)