

Cap.3

Legame Chimico

Il legame ionico. I composti tradizionalmente chiamati sali sono caratterizzati da legami ionici. Il legame ionico è il legame di natura elettrostatica (coulombiana) che si realizza fra ioni di carica opposta.

Elementi che posseggono **bassa energia di ionizzazione (I)** formano facilmente ioni positivi, ed elementi con **alta affinità elettronica (A)** formano ioni negativi.

Atomi appartenenti a queste categorie possono legarsi fra loro attraverso la formazione di ioni. Il **legame ionico** si riferisce alle forze di attrazione di natura elettrostatica che agiscono fra ioni di carica opposta.

$$F = k \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}^2}$$

La legge di Coulomb descrive la forza di attrazione fra **2 cariche** di segno opposto Z_a e Z_b (in **Coulomb**) a distanza r (in **metri**) forza F in **Newton**.

(k costante = $1/4\pi\epsilon_0$, dove ϵ_0 = costante dielettrica del vuoto,)

I composti ionici binari sono costituiti quasi esclusivamente dagli elementi dei primi tre gruppi (1°, 2°, 3°, che posseggono bassa I) e da elementi del 6° e 7° gruppo (caratterizzati da alta affinità elettronica A).

Esempi: Cationi: Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , etc.

Anioni: F^- , Cl^- , Br^- , ione ossido O^{2-} , solfuro S^{2-} , Se^{2-} , ione idruro H^- , etc.

Alcuni metalli, specie quelli di transizione, tendono a formare cationi di carica diversa. Rame, oro, ferro possono formare cationi Cu^+ , Au^+ , Fe^{2+} , ma anche Cu^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} . I lantanidi formano spesso ioni trivalenti M^{3+} .

La formazione di ioni non è un processo che avviene in quanto fine a se stesso, ma è subordinato alla possibilità di formare **legami ionici**.

La formula di un **composto ionico non** corrisponde (allo stato solido) ad una molecola, ma indica il rapporto numerico fra gli ioni. Allo stato solido gli ioni sono impaccati in un ordine tridimensionale e non è possibile individuare una molecola.

NaCl indica che il rapporto fra Na^+ e Cl^- è 1:1,
 MgBr_2 indica che il rapporto fra Mg^{2+} e Br^- è 1:2.

Anioni Poliatomici

Anche anioni (con una o più cariche negative) e cationi poliatomici (con una o più cariche positive), per es. SO_4^{2-} , NO_3^- , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , OH^- (ione idrossido), NH_4^+ (ione ammonio), Hg_2^{2+} ecc., concorrono a formare legami ionici.

Il numero di cationi e anioni nella formula dovrà essere tale da garantire l'elettro-neutralità del sale o del composto. Esempi:

NaCl , CuSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaO , LiH , FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AgNO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_3)_3$, CaF_2 , Li_2O

Esercizio: assegnare i nomi a questi sali/composti.

La valenza e il legame chimico

Una teoria soddisfacente del legame dovrebbe spiegare:

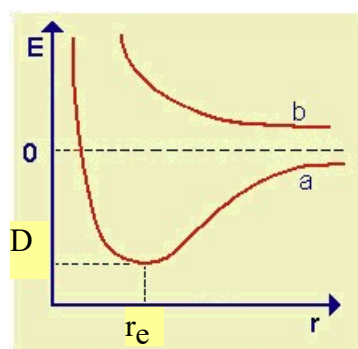
- perchè si formano i legami
- perchè i composti hanno delle formule caratteristiche
- la geometria delle molecole

Tradizionalmente la proprietà di un atomo di formare legami indica la sua **valenza** ed il pensiero che animava le prime teorie sulla valenza aiutò a sviluppare l'attuale conoscenza dei legami chimici. Il concetto fu usato da chimici che non avevano cognizione di elettroni e nuclei e assunse perciò un ruolo abbastanza misterioso. Alcune teorie ebbero vita breve e furono abbandonate con il progredire delle conoscenze. La valenza, essendo basata sui rapporti stechiometrici, non considera il modo con cui gli atomi si legano e le cause che determinano la formazione dei legami.

I chimici moderni usano il termine "valenza" se non come aggettivo, *elettrone di valenza o guscio di valenza*.

Nella formazione dei legami l'energia potenziale del sistema diminuisce quando gli atomi si uniscono. Tutti i sistemi meccanici tendono a raggiungere lo stato di minima energia.

In generale quando due atomi si avvicinano, si possono avere due possibilità:



Valore dell'energia E di un sistema di due atomi in funzione della loro distanza r .

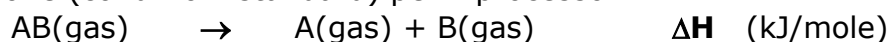
La curva **a** corrisponde alla formazione di un legame.

La curva **b** corrisponde ad una situazione di repulsione tra i due atomi e non si ha formazione di legame.

D = energia di legame (o energia di dissociazione)

r_e = distanza (media) di legame

Per separare i due atomi occorre fornire un' energia di dissociazione, D (in kJoule/mol) spesso indicata come ΔH , variazione di entalpia a 25°C, 1 atm di pressione (condizioni standard) per il processo:



D in genere aumenta al diminuire della distanza di legame r_e come indicato dai valori sperimentali in alcune molecole:

	D (kJ/mole)	r_e (Å)		(D, kJ/mole)	r_e (Å)
HF	566	0.92	etano	C-C	347.3
HCl	428	1.27	etene	C=C	610.9
HBr	363	1.41	etino	C≡C	836.8
HI	295	1.61	H ₂		432

Distanze e angoli di legame

Non si possono definire distanze e angoli di legame fissi, bensì dei valori medi, poiché gli atomi sono in continua vibrazione a seguito dell'energia termica.

Le proprietà di un legame sono di gran lunga determinate dalla natura degli atomi legati, indipendentemente dalla molecola in cui si trova il legame.

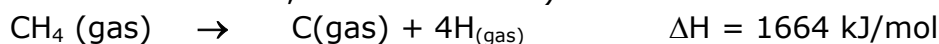
Infatti la distanza di legame C-C nel diamante, etano, etanolo = ca. 1.54-1.55 (Å)

L'angolo di legame risulta utile per definire la disposizione degli atomi in una molecola triatomica AX₂ o poliatomiche:



Energia di legame in molecole poliatomiche AB_n.

Si definisce energia media di legame la quantità di energia necessaria a dissociare 1 mole di CH₄ gassoso in atomi allo stato fondamentale (viene indicato anche come "calore di atomizzazione", a 25 °C e 1 atm):



ΔH rappresenta l'energia per rompere 4 legami C-H di tutte le molecole contenute in 1 mole di CH₄.

Si definisce pertanto una energia media di legame $1664/4 = 416$ kJ/mole che è una misura della forza media di tale legame nella molecola.

Energia di legame, distanza e angoli di legame si definiscono "parametri della struttura molecolare".

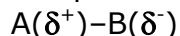
Legame ionico e legame covalente

Nel legame ionico gli e⁻ vengono trasferiti da un atomo all'altro formando degli ioni A⁺ B⁻ e il legame è dovuto all'interazione elettrostatica fra gli ioni formati in seguito al trasferimento di carica.

Il legame covalente che andremo a trattare è il legame in cui due atomi mettono in comune (condividono) una o più coppie di elettroni per raggiungere una configurazione elettronica più stabile.

Questi e⁻ di legame risentono della presenza di entrambi i nuclei. Se l'attrazione manifestata dai nuclei nei riguardi degli e⁻ di legame sono uguali, il legame è detto **covalente puro (o apolare)**. La densità elettronica è equamente condivisa (è il caso di atomi uguali A-A, o A-B se fra gli atomi non c'è differenza di elettronegatività).

Il legame si dice **covalente polare** quando la tendenza ad attrarre e⁻ da parte di un atomo è maggiore e porta ad un parziale spostamento della carica elettronica



Al variare della natura degli atomi si ha tutta una gamma di legami, la cui natura varia dal legame **covalente puro a covalente polare** e infine **ionico**.

I legami covalenti si formano tra gli elementi del blocco p e tra gli elementi del blocco p con l'idrogeno H.

Il legame covalente

Punto di partenza sono i diagrammi punto-elettrone e la simbologia di Lewis. Quando due atomi condividono una coppia di elettroni, formano un legame covalente.



Regola dell'ottetto. La teoria di Lewis viene spesso indicata come "**teoria dell'ottetto**" poiché egli osservò che gli elementi tendevano a formare, combinandosi, gruppi di **8 elettroni** (salvo l'H che ne ha sempre 2).

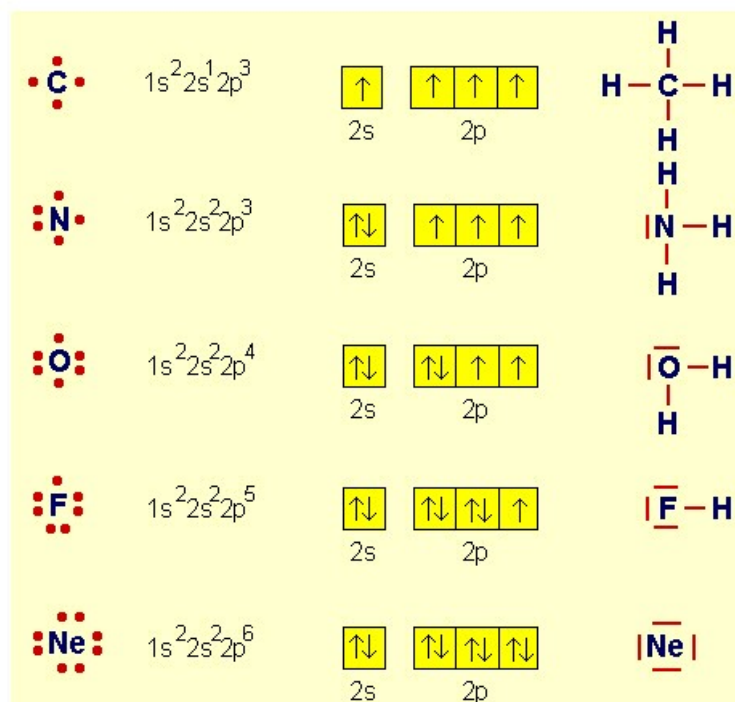
La configurazione elettronica dei primi periodi nella Tavola Periodica del blocco "p" ci permette di dare una spiegazione al numero di legami che un atomo può formare. Ricordo che gli atomi dei primi due gruppi danno origine a legami ionici con formazione di ioni M^+ (Li, Na, K...) e M^{2+} (Mg, Ca, Sr...).

	III	IV	V	VI	VII	VIII
						He
	B	C	N	O	F	Ne
	Al	Si	P	S	Cl	Ar
e^- valenza	+3	+4	+5	+6	+7	+8
e^- mancanti *	-	-4	-3	-2	-1	0

* per una configurazione elettronica a guscio chiuso (**otteziale**) tipo gas nobile.

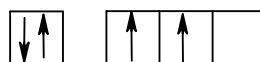
Al C (Z=6, 4 e^- di valenza) servono 4 e^- per essere circondato da un ottetto, mentre all' N (Z=7, 5 e^- di valenza) ne servono 3 per completare l'ottetto, e così via.

Vediamo come si può rappresentare una situazione di legame covalente con il formalismo di Lewis. Consideriamo, per esempio, C, N, O, F e Ne. Possiamo indicare le varie situazioni nelle molecole di questi atomi con l'idrogeno, con le **notazioni**:

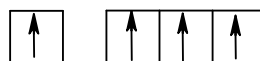


Il **C**, che nello stato fondamentale ha 2 elettroni nel 2s e due spaiati nei 2p, "promuove" uno dei due elettroni 2s nell'orbitale 2p vuoto:

C stato fondamentale $2s^2 2p^2$

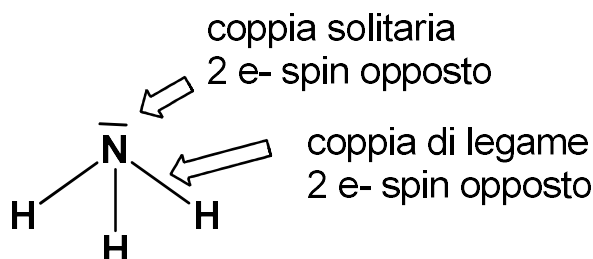


C* stato di valenza



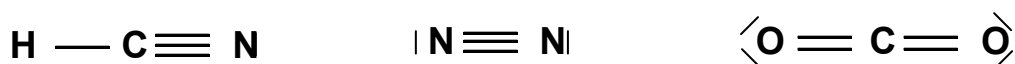
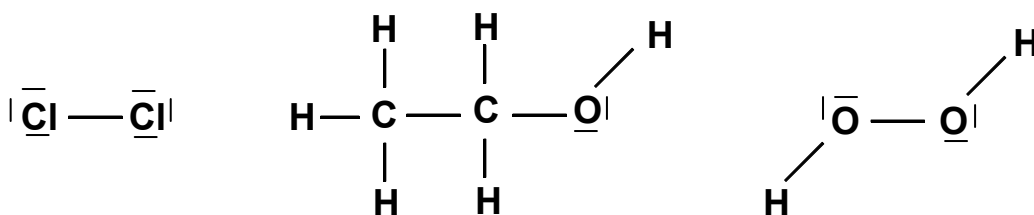
ciò comporta una spesa di energia, ma si ottengono **4 elettroni spaiati** e quindi la possibilità di formare 4 legami (anziché 2), con un netto guadagno energetico finale. Questo avviene sempre (quando possibile), purché il bilancio energetico totale comporti una riduzione dell'energia totale del sistema.

Un trattino che connette due atomi rappresenta un legame covalente, cioè una **coppia di elettroni condivisa**; un trattino accanto all'atomo rappresenta una coppia **di elettroni non impegnata** in un legame (detta anche **coppia solitaria** o **lone pair**).

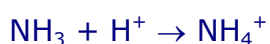


Oltre ai legami singoli tra gli atomi si possono realizzare anche **legami doppi e tripli**, che corrispondono alla messa in comune di 4 o 6 elettroni:

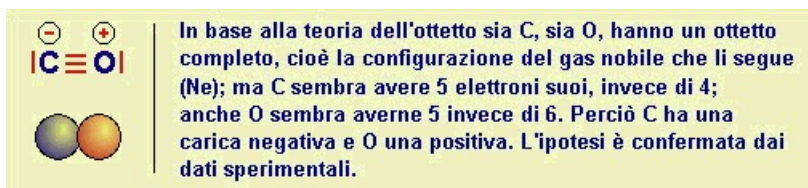
Alcuni esempi di molecole con legami singoli, multipli e lone pairs



In alcuni casi un atomo fornisce entrambi gli elettroni per la formazione del legame, è il caso del legame **covalente dativo**, ad esempio nella formazione degli ioni ammonio e ossonio



La **regola dell'ottetto non è vera** in assoluto, anche se è stata molto utile per comprendere alcune formule elettroniche altrimenti di difficile descrizione, come per esempio quella del **monossido di carbonio**.



Talvolta per una molecola (o in generale per una struttura poliatomico, ad esempio un anione) è possibile scrivere più formule di Lewis.

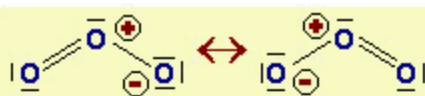
Risonanza

Si ha risonanza quando più formule, dette **formule limite**, concorrono a definire la vera struttura di una molecola. La reale struttura della molecola è un "ibrido" di **risonanza** delle varie formule limite.

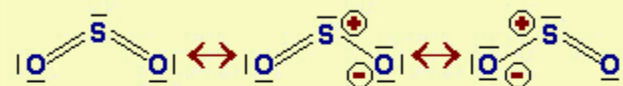
Più numerose sono le strutture di risonanza, maggiore è la stabilità della molecola.

La struttura che le racchiude tutte prende il nome di **ibrido di risonanza**.

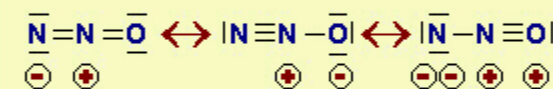
O₃, ozono



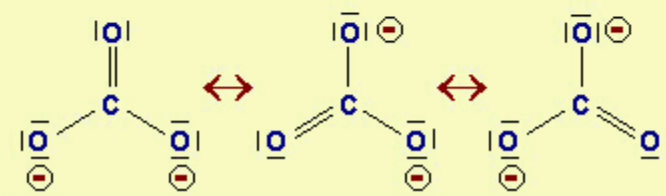
SO₂



N₂O



CO₃²⁻



-Nell'**ozono**, O₃ le strutture di risonanza sono equivalenti con l'ossigeno centrale che porta un doppietto libero e una carica formale positiva. La molecola (vedi avanti teoria VSEPR) ha forma angolata. **Ordine di legame** = 1.5

-Nel **diossido di zolfo**, SO₂ la prima struttura di risonanza si riferisce (vedi seguito) a una formula in cui lo S espande l'ottetto, le altre due sono analoghe a quelle dell'ozono.

- **ossido di di azoto**, N₂O. 3 strutture di risonanza diverse: l'ultima con maggior separazione di cariche, è meno probabile e contribuirà poco all'ibrido di risonanza

-Nello ione **carbonato** CO₃²⁻ le due cariche negative sono equamente distribuite sui tre atomi di ossigeno. **Ordine di legame** = 1.33

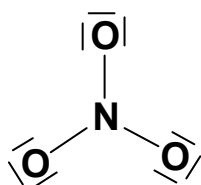
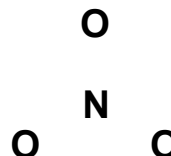
Si può prevedere risonanza quando per una specie è possibile scrivere due o più strutture di Lewis, e queste vengono collegate col simbolo \leftrightarrow .

Schema per scrivere una struttura di Lewis - ione nitrato -

I- Si calcola il numero totale di elettroni di valenza della specie chimica. Si aggiunge un e^- per ogni carica negativa presente (se si tratta di un anione) o si sottrae un e^- per ogni carica positiva presente (se un catione).

Nell'anione nitrato, il numero totale di e^- è: $5 + 3 \times 6 + 1 = 24 e^-$

II- Attorno all'atomo centrale (di solito quello meno elettronegativo) si posizionano gli altri atomi. Idrogeno e alogeni di solito formano un solo legame, quindi vanno utilizzati a margine.



Si calcolano i doppietti di e^- e si disegnano i legami e i doppietti liberi con dei tratti. Nell'esempio i doppietti sono 12, (24 e^- totali). Si sistemano i doppietti liberi cominciando dagli atomi periferici, cercando di far completare loro l'ottetto. Se avanzano dei doppietti, essi vanno sistemati sull'atomo centrale (nel nostro caso non ce n'è bisogno).

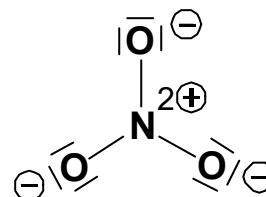
III- Si calcola la carica formale di ciascun atomo, partendo da quello centrale.

La carica formale si calcola: $[n^\circ e^- \text{ valenza}] - [n^\circ e^- \text{ dell' atomo nella struttura}]$

Carica formale dell'azoto $5 - [3] = (+2)$

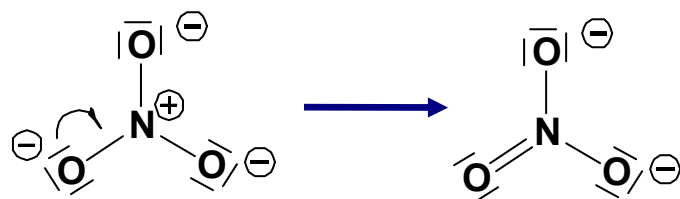
Carica formale dell'ossigeno $6 - [7] = (-1)$.

Se la carica formale = 0, non viene indicata.



IV- Si osserva l'atomo centrale: l'azoto non rispetta la regola

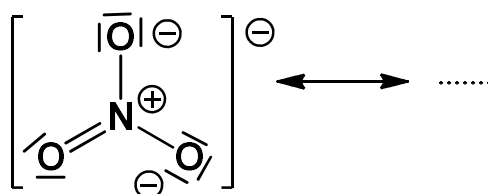
dell'ottetto (elementi del 2 periodo la seguono strettamente!). Si disegna allora un legame multiplo tra un O e l'azoto centrale, utilizzando un doppietto libero dall'atomo periferico con la carica formale più negativa.



L'azoto rispetta la regola dell'ottetto

così pure gli ossigeni. Lavoro concluso !!

La struttura così disegnata è solo una delle possibili strutture dello ione nitrato. Dobbiamo quindi considerare **strutture di risonanza....**



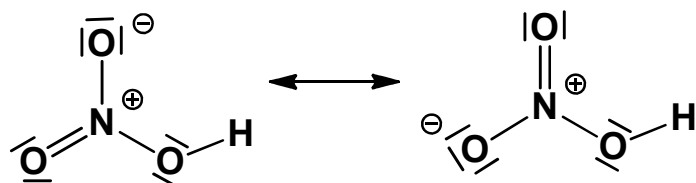
Alcune considerazioni a proposito dell'ibrido di risonanza:

- **tutti i legami ossigeno-azoto sono equivalenti** (in lunghezza, energia)

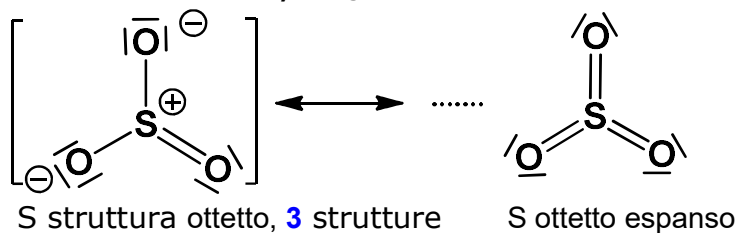
- la carica negativa viene suddivisa tra i tre atomi di ossigeno; è come se ciascuno di essi avesse 2/3 di carica negativa.
- **Ordine di legame** N-O = 1.33 (4 legami / 3 connessioni)

Esempi di strutture di risonanza

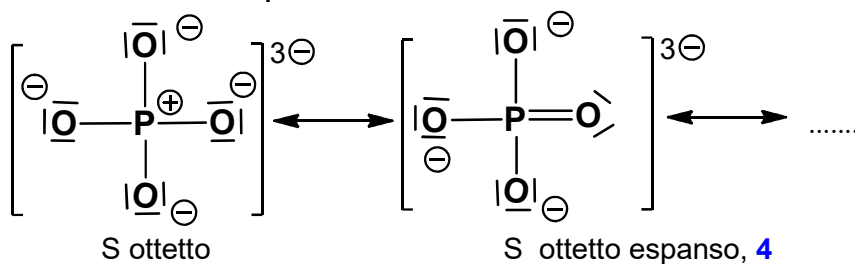
Acido nitrico



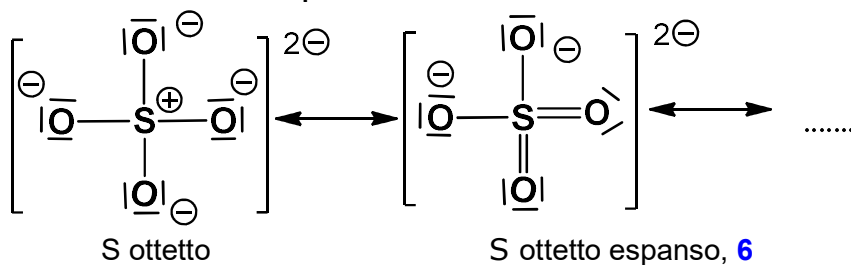
triossido di zolfo, SO_3



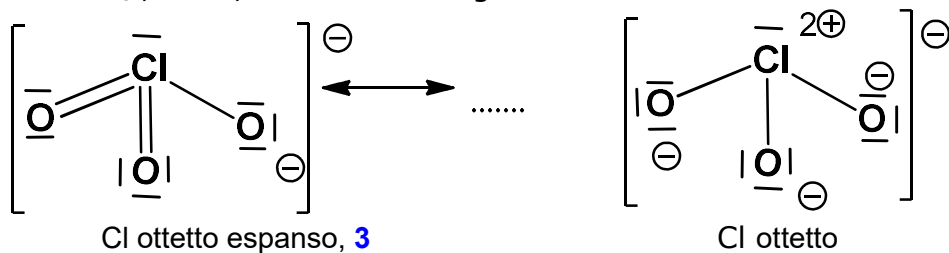
ione fosfato PO_4^{3-}



ione solfato SO_4^{2-}



NOTA: Gli alogeni (F, Cl, Br, I) in posizione terminale non danno origine a risonanza, esempi: NF_3 , PCl_3 , POF_3 , ecc., Possiamo prevedere una risonanza negli ioni ClO_3^- , ClO_2^- , ecc. in cui l'alogeno è "centrale"

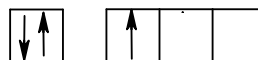


Eccezioni alla regola di Lewis

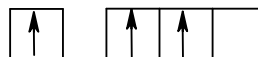
•- Molecole elettrone-deficienti

Riguardano atomi del 3° gruppo, ad esempio BF_3 , AlCl_3

B stato fondamentale $2s^2 2p^1$



B* stato di valenza



B = $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ con 3 elettroni di valenza, può formare 3 legami e quindi 6 elettroni nel guscio di valenza.

•- Molecole con numero dispari di elettroni

Nei seguenti ossidi



Il numero di elettroni di valenza nelle tre molecole somma rispettivamente a 11, 17 e 19.

Un elettrone rimane spaiato !

Le molecole che contengono 1 o più elettroni spaiati si dicono **paramagnetiche** e "risentono" di un campo magnetico.

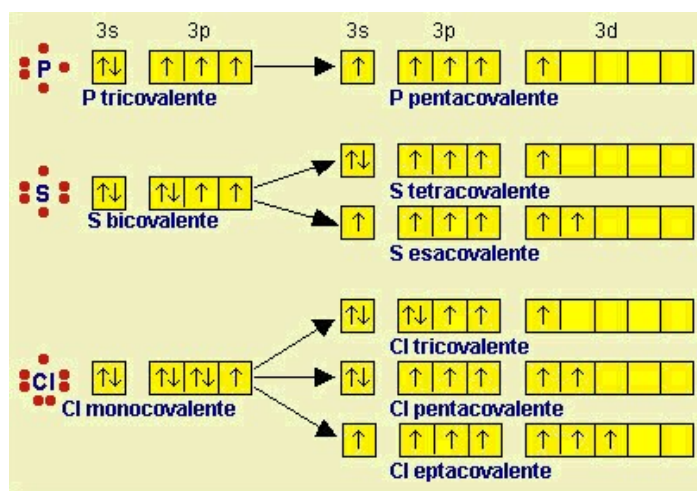
Le molecole prive di elettroni spaiati (la maggior parte) si dicono **diamagnetiche**.

•- Espansione dell'ottetto

La categoria più numerosa è rappresentata dagli atomi che **espandono** l'ottetto, una proprietà manifestata dagli elementi del 3° periodo e successivi.

Questo comportamento può essere spiegato per il fatto che gli elettroni accoppiati possono venir "promossi" in orbitali **d** a più alta energia.

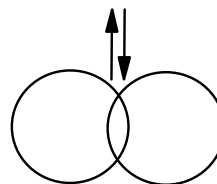
Ad esempio lo zolfo e il fosforo promuovono elettroni negli orbitali 3d (che sono ad energia di poco superiore a quella dei 3p), così da permettere la formazione di un maggior numero di legami covalenti: ad esempio molecole PF_5 , SF_4 , SF_6 , ClF_3 ,...etc.



Legame di valenza

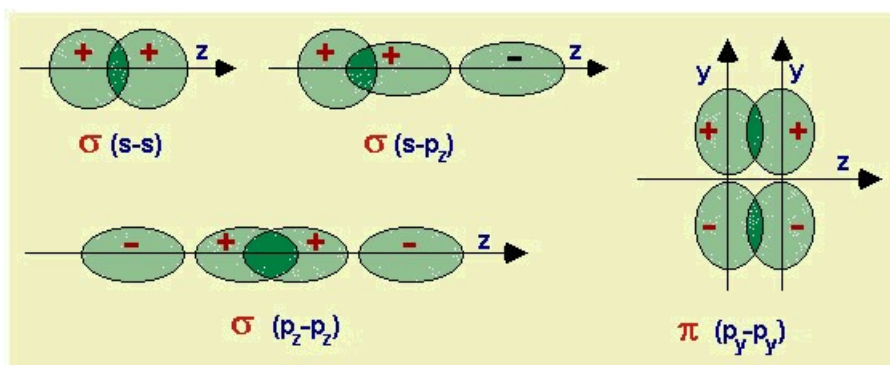
Quale è il **modello fisico** che utilizziamo per rappresentare la **formazione di un legame**? Due atomi formano un legame chimico quando gli orbitali, contenenti ciascuno un elettrone, si **sovrappongono** e gli elettroni si dispongono a spin opposto (antiparallelo) $\uparrow\downarrow$

Nella molecola di H_2 il legame si forma per **sovrapposizione** degli orbitali **1s**.



Il legame è **tanto più stabile quanto maggiore risulta la sovrapposizione** fra gli orbitali atomici.

Il tipo o l'entità della sovrapposizione dipenderà, ovviamente, dal tipo di orbitali atomici che interagiscono. Ricordando la forma degli orbitali **s**, **p** e la loro simmetria questi possono interagire secondo gli schemi indicati:

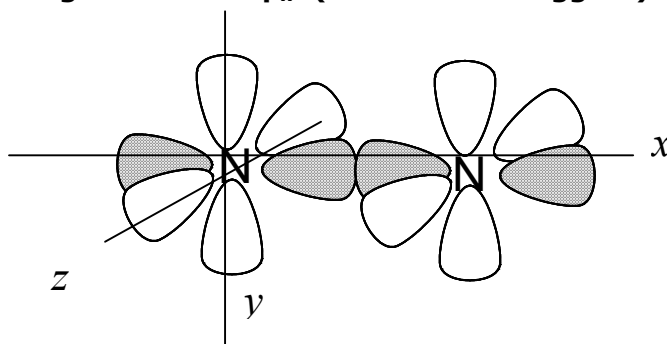


Quando la sovrapposizione avviene lungo l'asse internucleare, (simmetria cilindrica) si osserva un addensamento di carica elettronica tra i nuclei e il legame che ne consegue è detto **legame σ** .

Quando invece avviene per sovrapposizione di due orbitali **p** orientati normali all'asse internucleare il **legame** viene detto **π** .

Il **massimo numero** possibile di **legami** tra due atomi è **3**, uno **σ** , due **π** .

Formazione dei legami σ e π nella molecola biatomica dell'azoto N_2 per sovrapposizione degli orbitali $2p_x$ (orbitali ombreggiati) che danno origine al legame σ :



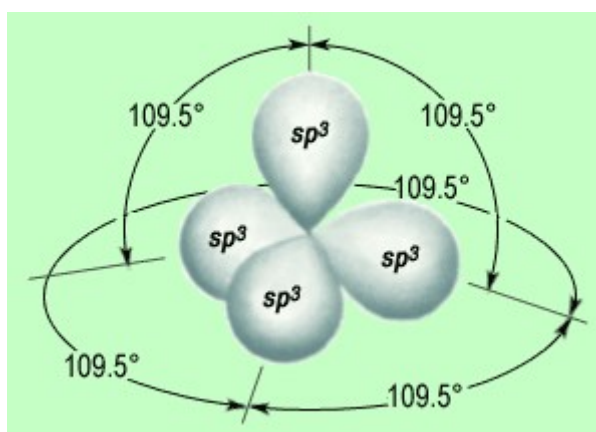
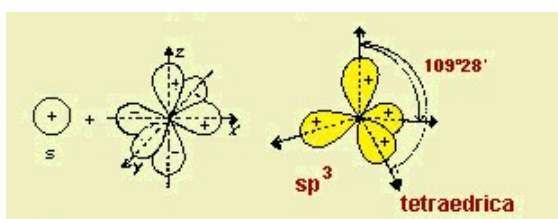
Orbitali ibridi

I dati sperimentali indicano che i legami nel metano (CH_4) sono perfettamente equivalenti ed equidistanti tra loro, con angoli H-C-H di **$109^\circ 28'$** , angolo corrispondente ad una **simmetria tetraedrica**.

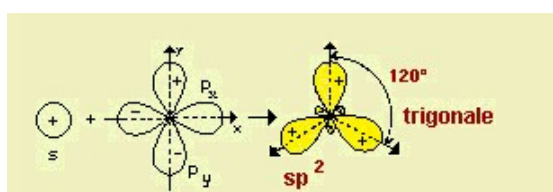
Perché ciò avvenga è necessario che i 4 orbitali atomici si "arrangino" per dar luogo alla formazione di **4 orbitali di legame perfettamente equivalenti**: questo processo si chiama **ibridazione**; può essere espresso come una **combinazione (rimescolamento) degli orbitali atomici**, a formare orbitali ibridi.

Questa operazione può avvenire fra orbitali diversi; gli ibridi prendono il nome dagli orbitali atomici usati; ogni combinazione ha una sua conformazione geometrica, generalmente con gli orbitali ibridi alla massima distanza angolare tra loro (per ridurre l'energia di repulsione).

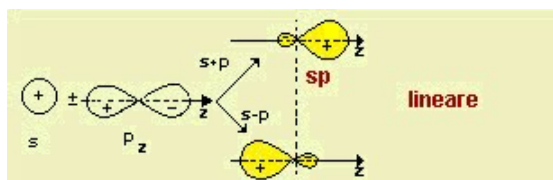
ibridi	orbitali atomici	geometria	esempi
sp^3	$s + p_x + p_y + p_z$	tetraedrica	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$



sp^2	$s + p_x + p_y$	trigonale	$\text{BF}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2, \text{SO}_2$
--------------------------	-----------------------------------	------------------	--

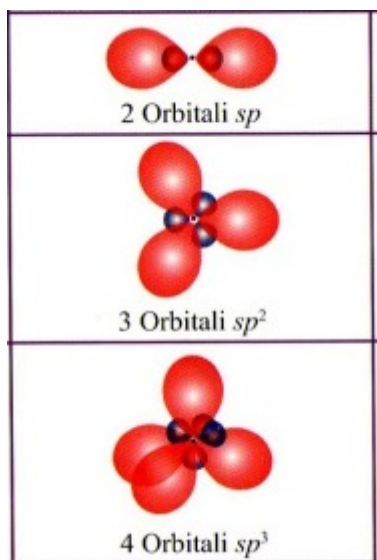


sp	$s + p$	lineare	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
------------------------	---------------------------	----------------	------------------------------



Gli schemi mostrano la formazione degli orbitali ibridi risultanti dagli orbitali atomici con indicazione degli angoli tra gli assi degli ibridi e perciò anche tra i legami che con tali ibridi si possono formare. Nel caso sp , l'angolo è 180° .

I lobi "maggiori" sono più adatti a formare legami rispetto agli orbitali atomici di partenza, perché più *direzionali*.



orbitali ibridi sp centrati sul nucleo
geometria lineare, angoli 180°

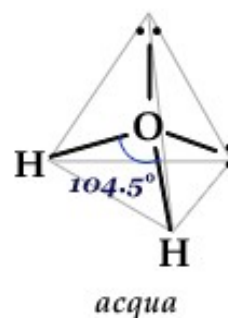
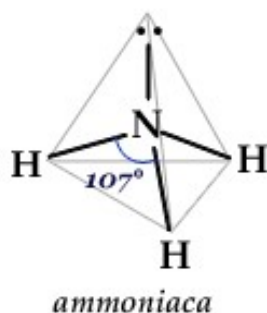
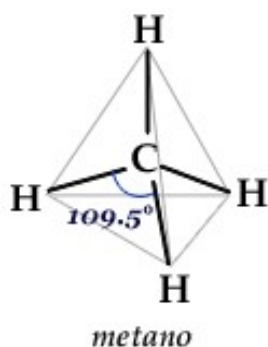
orbitali ibridi sp^2
geometria trigonale planare, angoli 120°

orbitali ibridi sp^3
geometria tetraedrica, angoli 109.5°

RICORDA :

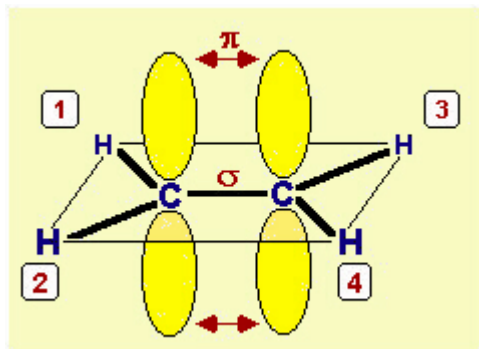
- i) Il numero di orbitali ibridi è uguale al numero di orbitali che vengono combinati.
- ii) Ogni orbitale ibrido è caratterizzato da un **lobo grande e da uno piccolo sullo stesso asse**.
- iii) Ciascuno degli orbitali ibridi può formare un legame σ con un orbitale atomico di un altro atomo, purché i due si trovino diretti lungo l'asse di legame.
- iv) Gli orbitali ibridi riproducono gli angoli di legame dei dati sperimentali

Anche le **strutture di NH_3 e H_2O** sono interpretabili con una **ibridazione sp^3** dell'azoto e dell'ossigeno che porta a una geometria tetraedrica distorta. Benché creino solo 3 (azoto) o 2 legami (ossigeno) anche i doppietti liberi assumono una disposizione tetraedrica rispetto ai legami molecolari.



I legami π sono importanti per quanto riguarda la struttura spaziale delle molecole poiché impediscono la rotazione attorno al legame σ , rotazione che, in loro assenza, è praticamente libera.

Un classico esempio di rotazione impedita si verifica nell' **etene** (o **etilene**) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$.



I 4 atomi di idrogeno giacciono tutti sullo stesso piano e sono legati con legami σ attraverso orbitali ibridi trigonali sp^2 . Su ciascun carbonio rimane libero un orbitale **p**, perpendicolare al piano che contiene gli ibridi sp^2 .

Le posizioni 1, 2, 3, 4 individuano le posizioni degli atomi di idrogeno.

La rotazione dei gruppi CH_2 attorno al legame C-C è impedita se non viene rotto il legame π .

I legami π sono comunque meno forti dei legami σ , ma molto più reattivi; sarà perciò relativamente facile romperli.

Tuttavia i legami π esistono solo se è già presente un legame σ , e la loro presenza darà luogo a legami totali più forti, e perciò a distanze di legame più corte:

	distanza	legami
legame C–C singolo	1,54 Å	1 σ
legame C=C doppio	1,34 Å	1 σ + 1 π
legame C≡C triplo	1,20 Å	1 σ + 2 π

Nel biossido di carbonio e nel cianuro di idrogeno



Il carbonio centrale utilizza **orbitali ibridi sp** per la formazione dei legami σ e le molecole hanno geometria lineare.

Cap.4

Geometria molecolare e teoria VSEPR VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion repulsione delle coppie di elettroni nel guscio di valenza

La geometria molecolare non risulta ovvia per molecole che contengono tre o più atomi. In questi casi bisogna conoscere gli angoli tra gli atomi legati (angoli di legame).

Per la molecola AX_2 sono possibili due geometrie limite, angolata e lineare:



La teoria VSEPR fornisce un metodo qualitativo per valutare la geometria molecolare. Ha quale punto di partenza i diagrammi di Lewis nei quali **distinguiamo nella sfera di valenza coppie di e^-** :

di legame o coppie condivise

di non-legame o coppie solitarie (lone pair)

Le coppie di e^- (di legame e coppie solitarie) si respingono e si dispongono il più possibile lontane le une dalle altre. Infatti queste coppie sono attratte dai nuclei e nel contempo subiscono la repulsione delle altre coppie.

Quindi la disposizione delle coppie elettroniche attorno ad un atomo centrale è determinata dalla repulsione fra tali coppie. Queste si dispongono nello spazio in modo da minimizzano la loro repulsione"

Arrangiamenti che minimizzano la repulsione:

Geometria	Coppie elettr	Angoli legame	Esempi
lineare	2	180°	BeCl₂
trigonale	3	120°	BF₃
tetraedrica	4	109° 28'	CH₄
bipiramide trigonale	5	90°/120°	PCl₅
ottaedrica	6	90°	SF₆

Gli **angoli di legame** risultano approssimativamente **uguali a quelli teorici** indicati quando l'atomo centrale A è *privo* di coppie non condivise.

Geometrie molecolari *per molecole contenenti una o più coppie di e⁻ di non legame*

Si assume che l'atomo centrale sia sferico e che non abbia effetto sull'arrangiamento delle coppie degli e⁻ di valenza.

Il contorno attorno all'atomo centrale è definito **dal numero di coppie di elettroni**

(indicato anche come **numero sterico** o **numero di coppie strutturali**)

La geometria è descritta dalla **posizione degli atomi legati (nuclei atomici)**, e **non** dalle posizioni dei lone pairs che non vengono specificati. La geometria può essere determinata sperimentalmente con i raggi X.

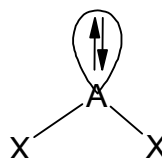
GEOMETRIA MOLECOLARE AX_nE_m

(A = atomo centrale, E = coppia solitaria, n+m = numero coppie strutturali nel guscio di valenza)

3 coppie strutturali



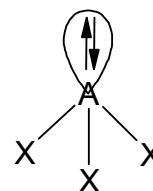
(SnCl₂, GeF₂, **geometria angolata**)



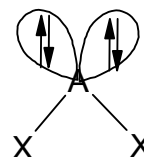
4 coppie strutturali



(NH₃, NF₃, PCl₃, AsF₃, **geometria piramidale**)



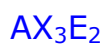
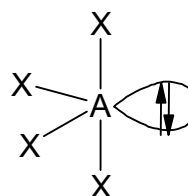
(H₂O, SF₂, OF₂, TeBr₂, **geometria angolata**)



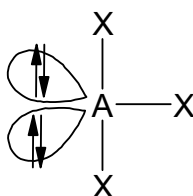
5 coppie strutturali



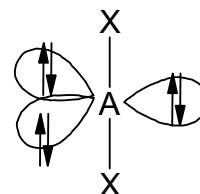
(SF₄) **geometria piramidale distorta**



(ClF₃, IF₃) **geometria a T**

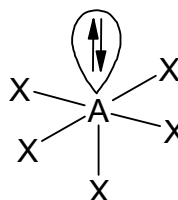


AX_2E_3
 (ICl_2^- , ClF_2^- , XeF_2 , I_3^-) **geometria lineare**

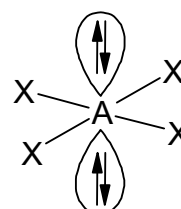


6 coppie strutturali

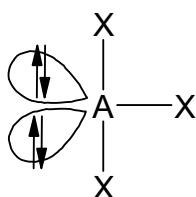
AX_5E
 ($SbCl_5^{2-}$, SF_5^- , ClF_5 , IF_5)
geometria piramidale base quadrata



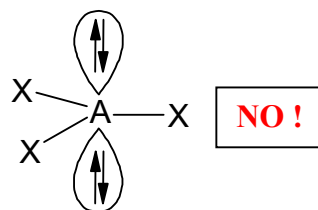
AX_4E_2
 (XeF_4 , ICl_4^-)
geometria planare quadrata



NOTA: Nelle molecole AX_3E_2 i lone pairs si posizionano nel piano equatoriale. Se consideriamo le interazioni cs-cl a 90°



4 interazioni cs-cl



6 interazioni cs-cl

E quindi la geometria con i due lone pairs in posizione assiale è **stericamente** sfavorita.

una coppia solitaria occuperà preferenzialmente una posizione **equatoriale**, come osservato sperimentalmente.

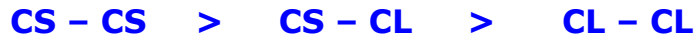
Si osservano deviazioni dalla geometria ideale nel caso di differente ingombro sterico dei domini occupati dalle coppie e^- .

Una coppia solitaria occuperà un dominio più ampio che una coppia di legame.

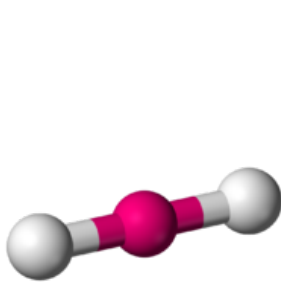
Un dominio di legame è soggetto alla attrazione di due nuclei positivi, una coppia solitaria invece appartiene interamente al guscio di valenza dell'atomo centrale A e cercherà di occupare il maggior spazio possibile.

Le deviazioni dalla geometria ideale si valuteranno tenendo conto della

repulsione tra coppie di e^- :



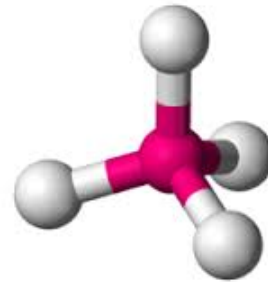
GEOMETRIA DELLE POSSIBILI DISPOSIZIONI DI COPPIE ELETTRONICHE NELLE MOLECOLE



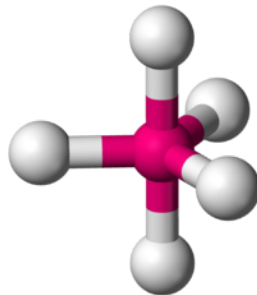
LINEARE



**TRIGONALE
PLANARE**



TETRAEDRICA



**BIPIRAMIDE
TRIGONALE**



OTTAEDRICA

Modello VSEPR: specie contenenti legami doppi o tripli

per quanto concerne la geometria molecolare, il **legame multiplo** è considerato



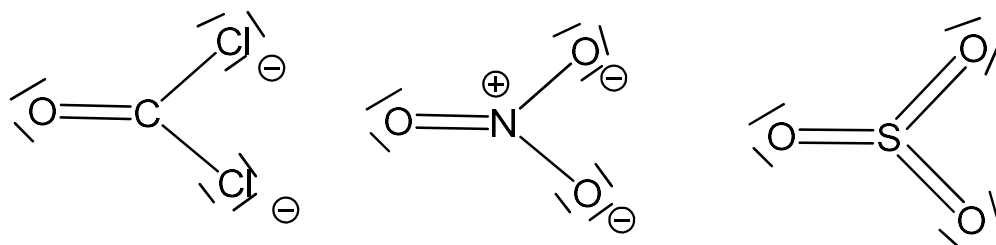
come

costituito da **una sola coppia di e⁻** ovvero si contano solamente i legami di tipo σ . I legami multipli **non** influenzano la geometria, ma hanno effetti repulsivi maggiori dei legami singoli

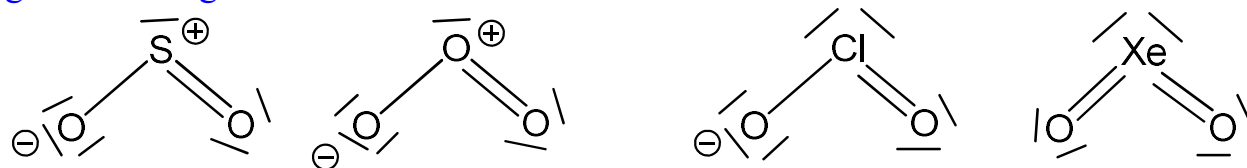
lineare



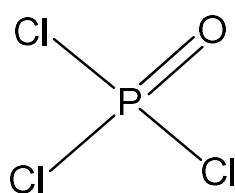
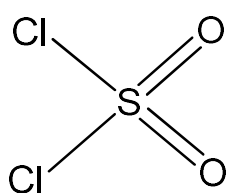
trigonale



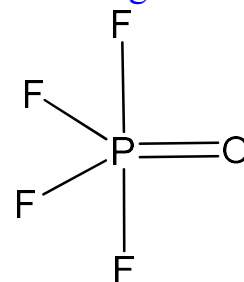
geometria angolata



tetraedrica

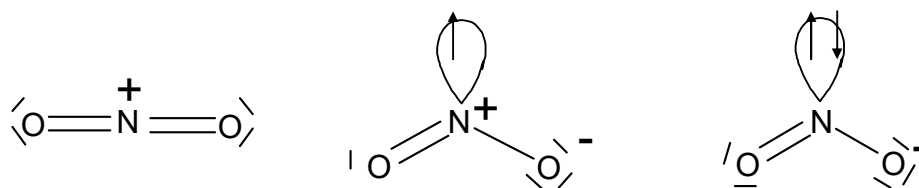


bipiramide trigonale



NO₂⁺ (ione nitrosile) NO₂ (monossido di N) NO₂⁻ (ione nitrito)

angoli di legame: 180°, 134°, 115°



Per prevedere la geometria molecolare si procede nel modo seguente:

- 1- si scrive la struttura di Lewis della specie molecolare
- 2- si contano il numero di atomi X legati (o **coppie di legame σ**) e il numero di **coppie solitarie (E)** attorno all'atomo centrale. Queste coppie (indicate anche come coppie strutturali) individuano il **numero sterico**.
- 3- si classifica la specie in una delle categorie del tipo AX_4 , AX_3E , ...



Il contorno dell'atomo A è definito dal **n° sterico**
(= **n° coppie strutturali**)
La geometria molecolare è definita dalla posizione degli atomi.

Teoria VSEPR e ibridazioni

La teoria VSEPR non tratta gli orbitali per valutare la geometria, ma permette di ricavare informazioni sugli **orbitali ibridi** utilizzati dagli atomi nella formazione del legame. Uno o più di questi orbitali ibridi saranno occupati da coppie solitarie se queste sono presenti (es. acqua, ammoniaca, ecc).

Vi è una stretta corrispondenza tra geometria delle molecole e gli orbitali ibridi usati dall'atomo centrale per la formazione dei legami.

Geometria	N° Coppie e ⁻	Angoli legame	Ibrido
lineare	2	180°	sp
trigonale	3	120°	sp ²
tetraedrica	4	109° 28'	sp ³
bipiramide trigonale	5	90°/120°	dsp ³
ottaedrica	6	90°	d ² sp ³

Ricordare che se sono presenti coppie solitarie, gli angoli di legame si modificano dai valori teorici come indicato negli esempi delle pagine precedenti.

Polarità dei legami

Il legame covalente può essere:

puro o apolare, se i due atomi sono eguali e il baricentro della densità elettronica cade a metà della distanza fra i due nuclei.

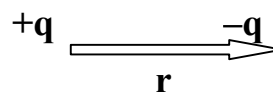
polare, se gli atomi sono diversi e la densità elettronica è spostata maggiormente verso uno dei due; (se lo è totalmente, avremo un **legame ionico**).

Lo spostamento di densità elettronica è dovuta alla diversa **elettronegatività** dei due atomi di A e B.

La polarità del legame si valuta dal

Momento dipolare $\mu = q \times r$

un **vettore** di modulo pari al prodotto della carica q per la distanza r tra i baricentri delle cariche positive e negative.



Il valore di μ permette di calcolare il **grado di ionicità di un legame**.

L' elettronegatività

è la tendenza di un **atomo legato** ad attrarre gli elettroni di legame.

Il legame quindi sarà

- **covalente puro solo** nel caso di molecole biatomiche omonucleari ($A=A$) o **se** A e B hanno la stessa elettronegatività. Gli atomi condividono la coppia elettronica di legame in ugual misura.

- **covalente polare** se gli atomi A e B hanno **diversa elettronegatività**. Un atomo attrae maggiormente la coppia elettronica di quanto faccia l'altro e la **densità elettronica** è statisticamente spostata verso l'atomo più elettronegativo.

- **ionico** se le elettronegatività sono molto diverse.

Per prevedere il grado di ionicità di un legame diventa così importante determinare una **scala di elettronegatività**.

Scale di elettronegatività sono state proposte da diversi ricercatori, basandosi su metodi diversi.

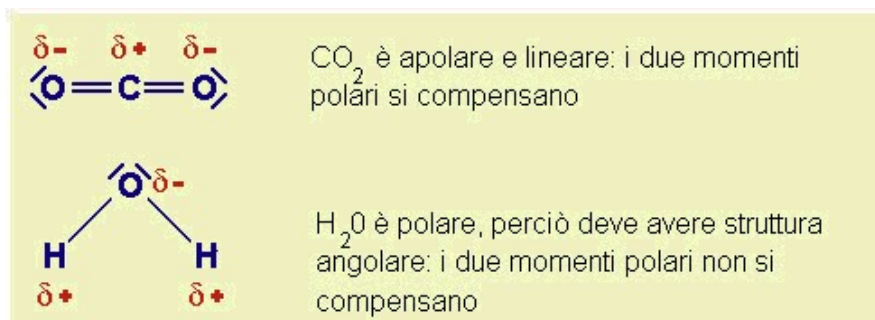
Nella tavola periodica l'elettronegatività (è una proprietà periodica) **cresce da sinistra a destra** (lungo un periodo) **e dal basso verso l'alto** (lungo un gruppo). Atomi più elettronegativi sono i non-metalli:

C	2.5	N	3.0	O	3.5	F	4.0
						Cl	3.0
						Br	2.8
						I	2.5

Molecole polari

Una molecola biatomica etero-nucleare, AB, è sempre polare, ma non sempre una molecola poliatomiche con **legami polari** è una **molecola polare**, cioè che possiede un **momento dipolare**.

La polarità di una molecola poliatomiche **dipende dalla sua geometria**.



La molecola è polare se il **baricentro delle cariche positive e negative non coincide**: esiste perciò un **momento dipolare** μ , quale risultante della somma dei vettori momenti dipolari dei singoli legami.

La polarità influenza le proprietà fisiche delle molecole:

• Una sostanza costituita da molecole polari presenta **T_f** e **T_{eb}** maggiori rispetto ad una apolare. Le molecole polari si orientano in un campo elettrico !

Se i **legami polari** A-B in una molecola AB_m sono disposti simmetricamente attorno all'atomo centrale A, la molecola **non è polare**.

E' necessario conoscere la disposizione spaziale degli atomi, cioè la struttura della molecola.

-----ESEMPI

MOLECOLE APOLARI

Atomi uguali: H₂, O₂, F₂, Cl₂

Atomi diversi, ma geometria tale da avere $\mu = 0$

BCl₃, BF₃, SO₃ (planari)

CH₄, CCl₄, SiCl₄ (tetraedriche)

CO₂, CS₂, BeF₂ (lineari) PF₅, SF₆

MOLECOLE POLARI $\mu \neq 0$

Molecole formate da due atomi diversi

HF, HCl, HBr, HI, CO, NO

Molecole con geometria piramidale

NH₃, PH₃, AsH₃, PCl₃

Molecole con geometria angolare

H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, SO₂, OF₂

Casi particolari

CHCl₃, CH₃Cl, HCN, O=C=S, POF₃, *cis*-CH₂Cl₂

Cap.5

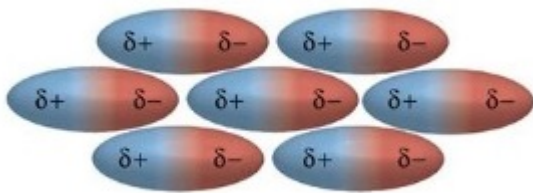
Forze intermolecolari

Le forze intermolecolari sono forze attrattive di origine elettrostatica tra molecole, tra ioni o tra ioni e molecole. In loro assenza tutte le sostanze sarebbero allo stato gassoso !

Forze intermolecolari di van der Waals

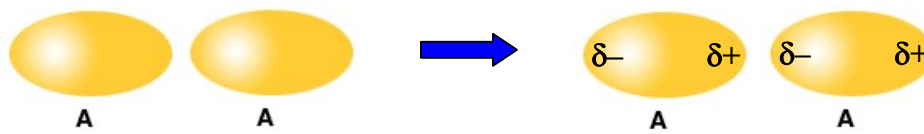
INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO

Sono le attrazioni elettriche che si sviluppano **tra molecole polari** cioè tra un dipolo e l'altro prevalentemente quando le sostanze si trovano negli stati condensati (solido, liquido). Questo tipo di attrazione è piuttosto intenso e si spiega ammettendo che il polo positivo di una molecola attiri il polo negativo della molecola vicina e così via:



Es: SO_2 , HCl , CO sono molecole **polari**

INTERAZIONI DIPOLO INDOTTO-DIPOLO INDOTTO



Formazione di dipoli istantanei !

Anche **tra molecole non polari** (apolari) esistono forze elettriche attrattive seppur di minore intensità delle attrazioni dipolo-dipolo; queste prendono il nome di **forze di dispersione di London**, dal nome dello scienziato che approfondì questo argomento.

Sono dovute al continuo cambiamento di posizione degli elettroni in una molecola (**distorsioni della nuvola elettronica**) che trasformano la molecola in **un dipolo istantaneo** (=temporaneo).

Agiscono tra tutti i tipi di molecole, ma sono le uniche forze di attrazione per molecole non polari.

Molecole apolari quali il bromo (Br_2) e lo iodio (I_2) si trovano rispettivamente nello stato di aggregazione liquido e solido e ciò indica che anche le attrazioni tra molecole apolari possono in certi casi diventare piuttosto intense. Queste forze si spiegano ammettendo che anche le molecole che non sono dipoli permanenti possano però essere considerate dei **dipoli istantanei**.

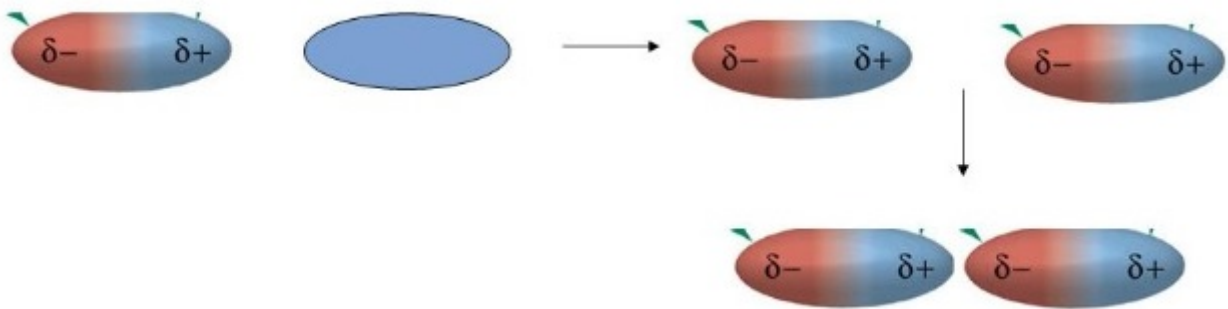
I dipoli istantanei che danno origine alle forze di dispersione di London dipendono dalla **polarizzabilità** degli atomi, cioè dalla tendenza a deformare la nuvola elettronica.

Le molecole sono più polarizzabili all'aumentare delle dimensioni degli atomi: ecco perché Br_2 è un liquido e I_2 , costituito da atomi di maggiori dimensioni, è un solido.

Le attrazioni dipolo-dipolo sono più intense delle attrazioni che si instaurano tra molecole apolari e questo spiega perché, a parità di massa molecolare, le sostanze polari presentino punti di fusione e di ebollizione più elevati.

INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO INDOTTO

Sono le attrazioni elettriche che si sviluppano tra molecole polari "a" (dipolo elettrico permanente) e molecole apolari "b", in cui viene indotto un dipolo istantaneo (cariche δ^- , δ^+). Esempio: H_2O ed I_2 , H_2O in cui è sciolto O_2 , ecc.



Più forti sono le forze intermolecolari, più alto sarà il **punto di ebollizione** (o **punto di fusione per una sostanza solida**).

Il legame idrogeno

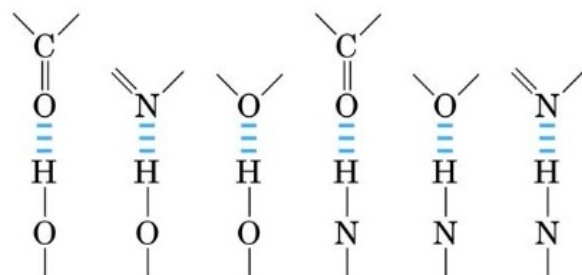
Il **legame (a) idrogeno** è un tipo di **interazione** essenzialmente di tipo elettrostatico che si instaura quando un atomo di idrogeno è direttamente legato ad un atomo notevolmente elettronegativo quale **azoto, ossigeno e fluoro**.

I legami N-H, O-H, e F-H sono considerevolmente polari.

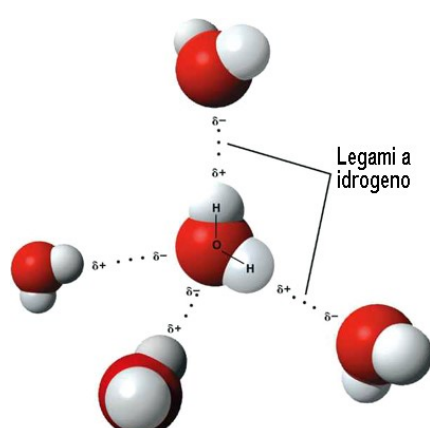
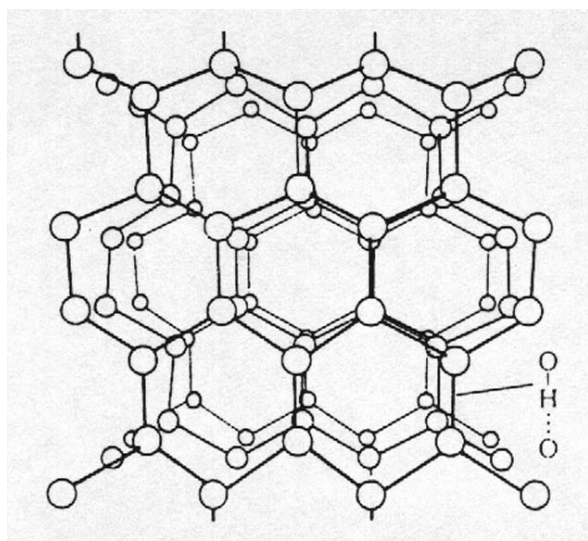
L'elevata differenza di elettronegatività fra gli elementi rende il legame molto polare e quindi crea una parziale carica positiva sull'idrogeno e una parziale carica negativa sull'altro elemento; a questo punto l'idrogeno viene attratto da un secondo atomo fortemente elettronegativo appartenente ad un'altra molecola. Il ponte a idrogeno o legame a idrogeno può essere schematicamente rappresentato in questo modo:



Esempi legame idrogeno:



L'atomo di idrogeno fa da ponte fra i due atomi X e Y. All'atomo X esso è effettivamente legato da un legame covalente polare mentre dall'atomo Y è attratto in quanto parzialmente positivo.

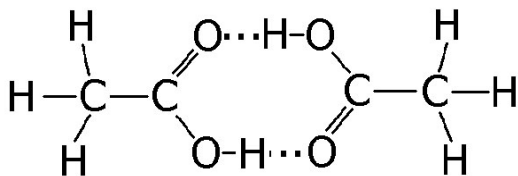



Legami H tra molecole d'acqua

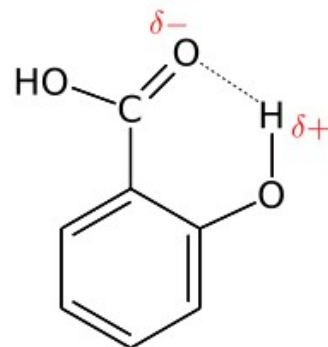
Questa disposizione ordinata aumenta lo spazio esistente tra una molecola e l'altra col risultato che la densità del ghiaccio diminuisce rispetto all'acqua allo stato liquido. Ecco spiegato perché l'acqua quando solidifica aumenta di volume e perché il ghiaccio galleggia sull'acqua.



Cristalli di neve



Legame H nell'acido acetico:
formazione di **dimeri**

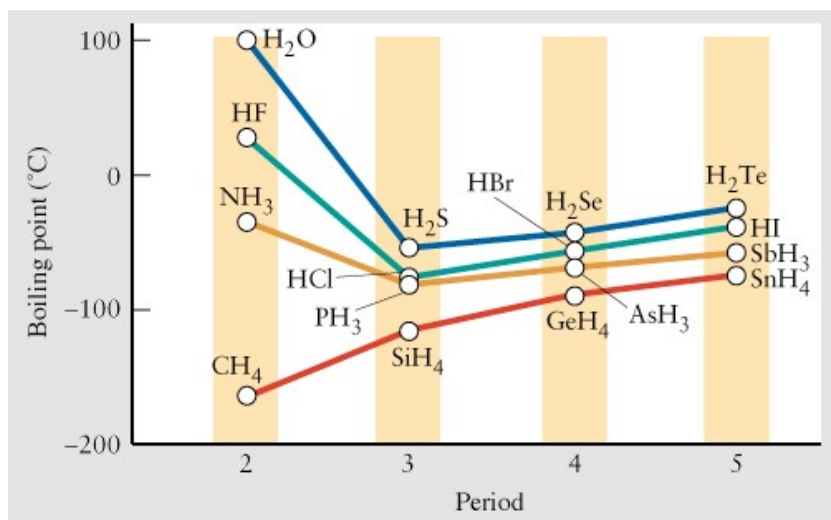


Legame H intra-molecolare

Effetto del legame H

Temperatura di ebollizione negli idruri del 2-5° periodo

Aumento delle temperature di ebollizione e di fusione



Gli alti valori della temperatura di ebollizione osservate per l'acqua, HF e ammoniaca sono dovuti alle forti interazioni che si realizzano tra le molecole (legami H). Un andamento analogo si riscontra anche per la T di fusione.

Esempio. Differenza nelle temperature di ebollizione dell'alcool etilico e dell'etere dimetilico: (due isomeri con momento di dipolo circa uguale !)

CH₃-CH₂-OH $T_{eb} = 78.5^{\circ}\text{C}$

CH₃-O-CH₃ $T_{eb} = -24.8^{\circ}\text{C}$

Interazioni ione - dipolo

Sono le interazioni che si instaurano tra gli ioni e le molecole polari. Quando una specie ionica (sale) viene solubilizzata in acqua gli ioni risultano solvatati (o idratati) da un certo numero di molecole d'acqua. Più alta è la carica dello ione e minore il suo raggio, maggiore è l'interazione con le molecole di solvente.

