

Legame chimico

E' quello che porta alle molecole. Rappresenta un collegamento tra atomi e mi spiega le **proprietà della materia**.

Il legame chimico si forma solo se l'energia della molecola (dell'assetto che ne risulta, considerando nuclei e elettroni) è più bassa di quella degli atomi di partenza.

Posso avere abbassamento dell'energia per:

- 1) Trasferimento degli elettroni = LEGAME IONICO
- 2) Condivisione degli elettroni = LEGAME COVALENTE

Il legame chimico interessa gli elettroni di valenza

Esempi: sia NaCl e NH₃ si formano perché c'è abbassamento complessivo dell'energia

Legami ionici

Sono stati proposti da Lewis, prima dello sviluppo della meccanica quantistica.

Esempio tipico è NaCl(s). Possiamo immaginare che la sua formazione avvenga in 3 tempi.



questa corrisponde all'energia di ionizzazione dell'elemento



questa corrisponde all'affinità elettronica dell'elemento

A questo punto l'energia netta è $+ 145 \text{ kJmol}^{-1}$. Non va bene, ΔE è positiva. Questo vuol dire che gli ioni allo stato gassoso non si formeranno senza interagire. Ma se adesso considero le interazioni elettrostatiche



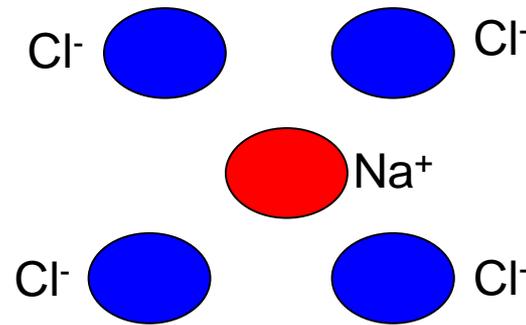
C'è legame ionico perché c'è abbassamento di energia.

Questo processo è favorevole per i metalli alcalini e alcalino terrosi, dove l'energia di ionizzazione è bassa. In generale si avranno legami ionici tra questo tipo di metalli e i non metalli (alogeni, ossigeno, zolfo)

Questo **modello ionico** è particolarmente adatto ai composti binari metalli-non metalli.

Un solido ionico è un insieme di cationi e anioni impacchettati in maniera regolare! Nel caso di NaCl, gli ioni Na⁺ si alternano con in Cl⁻ e portano alla formazione di solidi cristallini.

Energia reticolare = energia di formazione del reticolo cristallino, tiene conto di attrazioni (Na⁺ e Cl⁻) e repulsioni (Na⁺ - Na⁺ e Cl⁻ - Cl⁻).



Forza del legame ionico

$$\Delta E = E(MX_s) - E(M^+_g) - E(X^-_g)$$

$$F \propto \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad E \propto \frac{q_1 q_2}{r}$$

L'energia dipende dalla carica e dalla distanza, quindi dipende anche dalla dimensione degli ioni, quindi $E_{LiCl} > E_{NaCl}$

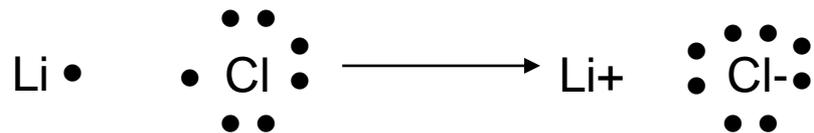
Rappresentazione di Lewis e regola dell'ottetto

Si mette il simbolo dell'elemento e si rappresentano gli elettroni di valenza come puntini, seguendo la disposizione negli orbitali



Vale anche per rappresentare ioni (es Cl⁻...). H⁺ si chiama protone.

La formula di Lewis mi permette anche di rappresentare la formula di un composto ionico



Legame covalente

Prendiamo un campione prodotto da un unico elemento come Cl o H. Trovo che il composto molecolare che ottengo è H_2 , Cl_2 , O_2 , F_2 , I_2 . Alcuni più complessi: P_4 o S_8 .

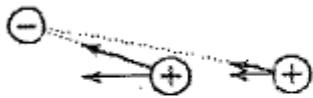
Se prendo C, ho diverse forme solide che presentano strutture regolari (grafite, diamante, fullerene).

Esempio, H_2 , 2 atomi uguali, con stessa energia di ionizzazione, affinità elettronica, quindi il modello ionico non va bene in questo caso.

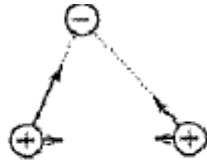
Legame covalente, condivisione di elettroni!

Se aumento la presenza di elettroni (la densità elettronica) nello spazio tra 2 nuclei, riduco la loro repulsione.

consentendo in tal modo un sistema legato.



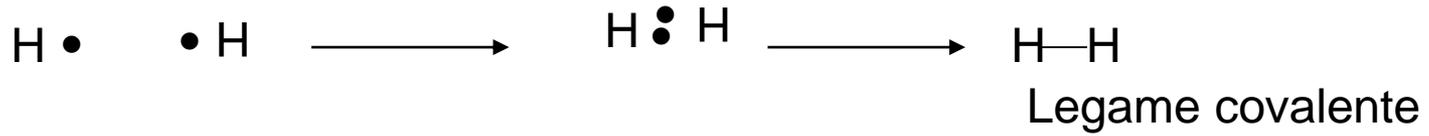
La densità elettronica NON localizzata tra due nuclei tende a separarli.



La densità elettronica localizzata fra due nuclei tende ad avvicinarli.

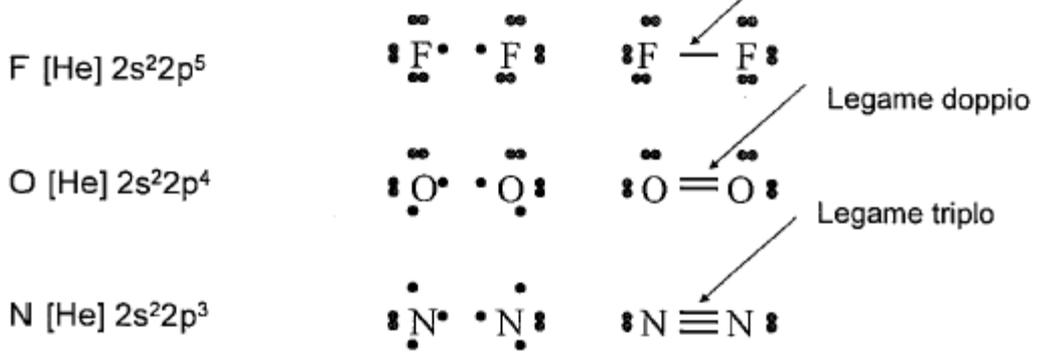
Un elettrone nella regione esterna ad entrambi i nuclei esercita una forza ($F = e^2/r^2$) maggiore sul nucleo più vicino. Se si scompongono le forze nelle componenti perpendicolare e parallela all'asse internucleare, si scopre che l'elettrone tende ad attrarre entrambi i nuclei nella direzione dell'asse internucleare, con diverse forze. La differenza tra queste due forze è una forza risultante che tende a separare i due nuclei. Se invece l'elettrone si trova tra i nuclei le forze che esso esercita tendono ad attrarre i nuclei.

Lewis propone la condivisione di elettroni tra atomi per formare un legame covalente. Gli elettroni sono condivisi e questo riduce la repulsione tra i nuclei. La coppia di elettroni interagisce con entrambi i nuclei.



Nel legame covalente gli elettroni sono messi in condivisione per far raggiungere a entrambi (o a tutti gli atomi) l'ottetto (cioè la configurazione del gas nobile più vicino): **regola dell'ottetto** (per l'idrogeno si arriva a due elettroni).

Strutture di Lewis



La distanza tra atomi e l'energia di legame dipendono dal numero di legami.

Valenza: numero di legami che può fare 1 atomo.

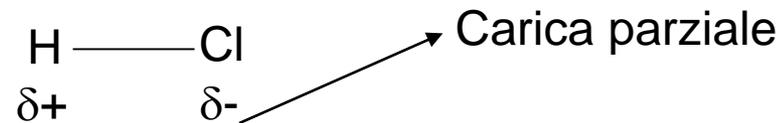
IN questi casi ho **legami covalenti puri**

Legame covalente polare

Nel caso della molecola di cloro ho un legame covalente puro, gli elettroni del legame covalente sono egualmente condivisi tra i due atomi di Cl.

Se faccio HCl

Cl ha un'affinità elettronica maggiore dell'idrogeno. Il cloro attrae gli elettroni molto più di quello che non faccia l'idrogeno. Gli elettroni di legame non sono egualmente condivisi, possiamo immaginare che permangano più a lungo vicino al Cl. Si hanno quindi delle cariche parziali. **Legame covalente polare**. C'è maggior carica negativa vicino al cloro...



Abbiamo una molecola asimmetrica, polare. Si forma un dipolo elettrico = parziale carica positiva e negativa separate da una piccola distanza



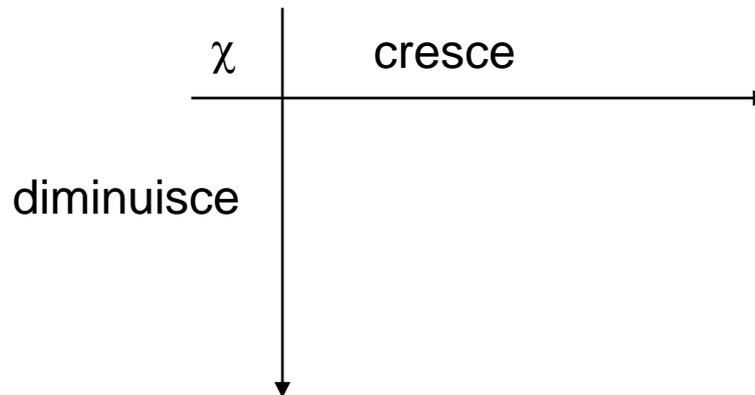
μ = momento di dipolo elettrico, = $\delta * d$. Si misura in D (debye). 4.8 D equivale a una differenza di carica di 1 elettrone separata da 100 pm.

HCl ha un μ di 1.1D

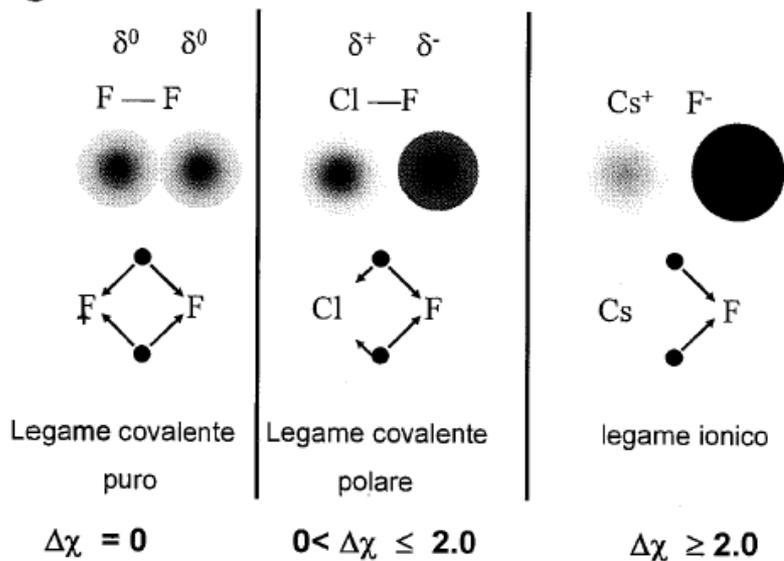
Legame covalente polare: gli elettroni di legame sono + attratti dall'atomo con affinità elettronica maggiore. Pauling introdusse un modo quantitativo per definire la distribuzione degli elettroni nel legame introducendo il termine di **elettronegatività**, χ . Maggiore è χ , più polarizzato è il legame, tende a sottrarre gli elettroni di legame.

Scala di Mulliken $\chi = \frac{1}{2}(I + AE)$

Se ho alta I (energia di ionizzazione) non cede elettroni e se ho alta AE (affinità elettronica) tende a prendere elettroni volentieri, allora ho elevata elettronegatività. Quindi ho trovato una scala per definire il legame covalente polarizzato. Ma anche il carattere ionico. Nella tavola periodica:



Il legame chimico



$\Delta\chi$ è la differenza di elettronegatività tra i due atomi

Se $\Delta\chi > 2$, allora il legame ha un forte carattere ionico. Uno dei due elementi ha forte tendenza a tenere su di se gli elettroni fino a strapparli completamente. Es CsF

Se $\Delta\chi < 2$ allora c'è carattere covalente, es CH₄ dove la differenza è 0.4

Se ho molecole poliatomiche, sulla base della rappresentazione di Lewis tutti i componenti devono raggiungere l'ottetto. Ogni trattino indica 1 legame.

Es metano.

Nella rappresentazione di Lewis, non ho informazioni sulla disposizione 3D delle molecole.

Ordine di legame, numero di legami tra atomi, ordine 1 = legame singolo, 2 = legame doppio, 3 = legame triplo.

Come costruire le strutture di Lewis.

- Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi (Tavola periodica).
- Aggiungere un elettrone per ogni eventuale carica negativa presente e sottrarne uno per ogni eventuale carica positiva presente.
- Scrivete i simboli chimici e collegateli tramite un legame singolo.

l'atomo centrale di una molecola o di uno ione è sempre quello a più bassa affinità elettronica

Se un atomo centrale è legato a vari atomi o gruppi di atomi, esso è indicato usualmente nella formula chimica per primo : CO_3^{2-} , SF_4

Spesso gli atomi sono elencati nella formula a seconda dei loro legami: HCN

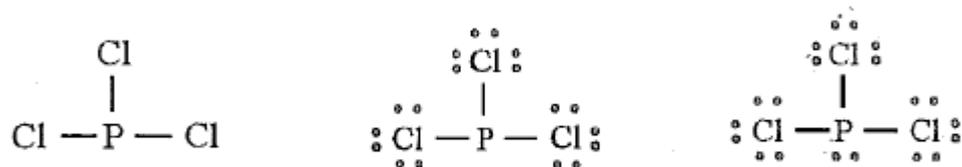
H è sempre *terminale* ed è legato a un solo altro atomo

- Completate gli ottetti degli atomi legati all'atomo centrale (H ha 2 e).
- Posizionate ogni eventuale elettrone rimasto sull'atomo centrale (anche se l'ottetto risulta superato, "espanso").
- Se non ci sono sufficienti elettroni per formare un ottetto sull'atomo centrale, tentate di costruire legami multipli (utilizzare uno o più doppietti solitari degli atomi legati all'atomo centrale per formare doppi o tripli legami).

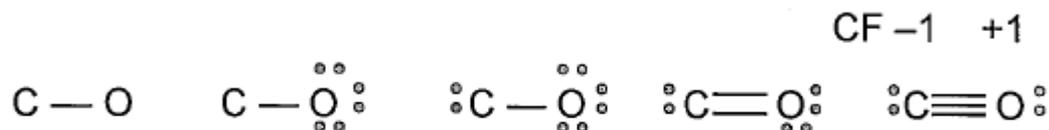
Carica Formale

- Il numero di ossidazione risulta inadeguato per poter fare delle previsioni sulla carica degli atomi in una molecola (ad esempio, il numero di ossidazione di Cl in ClO_4^- è +7, ma ciò non significa certo che la carica elettrica localizzata su di esso sia pari a +7)
- Una stima più ragionevole è costituita dalla cosiddetta **carica atomica formale**, che viene definita come la carica che un atomo possiede in una molecola se tutti i legami che lo coinvolgono vengono considerati come covalenti puri.
- Per calcolare la carica formale di ciascun atomo in una data molecola:
 - scrivere la formula di Lewis della molecola
 - per ogni coppia di legame assegnare un elettrone a ciascuno dei due atomi legati
 - a questo punto la carica formale di ciascun atomo è data dalla differenza tra gli elettroni di valenza dell'atomo isolato e gli elettroni di valenza dell'atomo nella molecola
 - la somma delle cariche formali di tutti gli atomi di una molecola o ione deve essere uguale alla sua carica elettrica

PCl₃ 26 elettroni di valenza 5(P) + 3*7 (Cl)



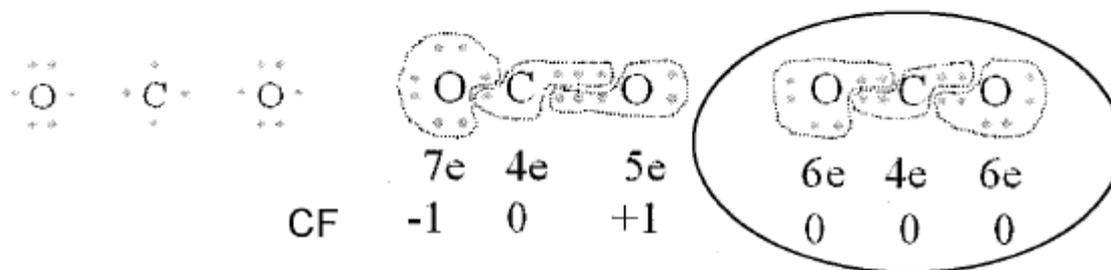
CO 10 elettroni di valenza 4(C) + 6 (O)



Carica formale CF = n° e valenza - n° e non condivisi -1/2 n° e legame

CF = n° e valenza - n° e non condivisi -1/2 n° e legame

CO₂ 16 elettroni di valenza 4 (C) + 6* 2 (O)



La struttura più stabile è quella che presenta le minori cariche formali e per la quale le eventuale carica negativa è localizzata sull'atomo più elettronegativo

HCN in totale 10 e-



Esempi

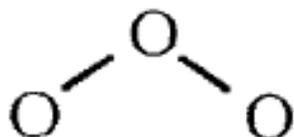
H₂O, CO₂, CO,

POCl₃ (ottetto espanso)

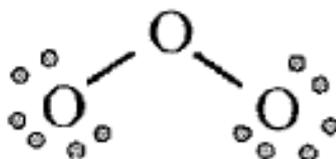
Strutture di risonanza

1. Calcolo elettroni valenza

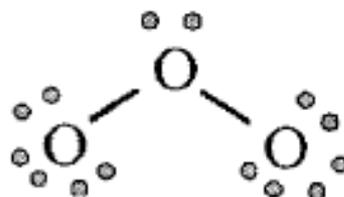
O_3 18 elettroni di valenza $3 \cdot 6 (O)$



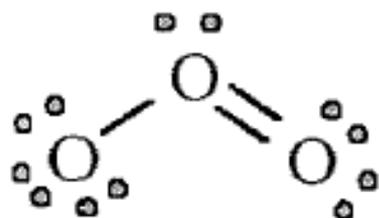
2. Disegno i collegamenti tra gli atomi



3. Completo ottetto atomi esterni

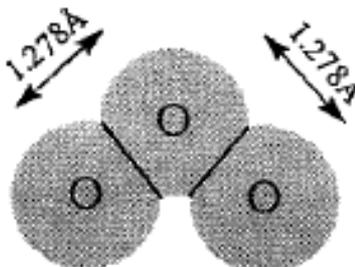


4. Dispongo elettroni restanti su atomo centrale



5. Verificata incompletezza ottetto atomo centrale aggiungo doppi legami per raggiungerlo.

I due legami non sono uno più lungo dell'altro ma sono UGUALI

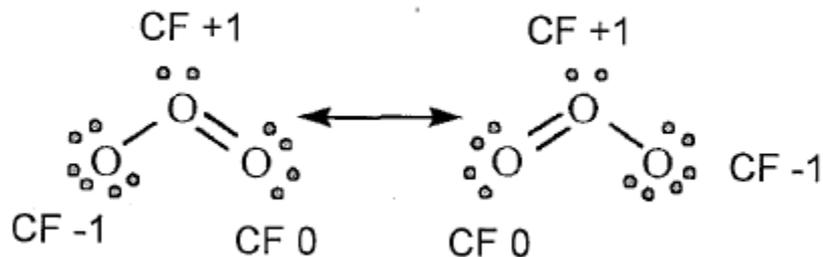


Strutture di risonanza

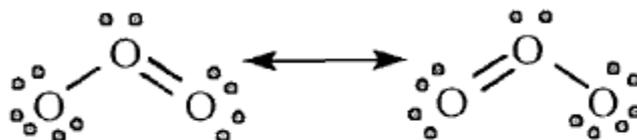


Le due strutture di Lewis sono equivalenti ad eccezione della posizione del doppio legame

Strutture di Lewis equivalenti si chiamano strutture di risonanza



Strutture di risonanza

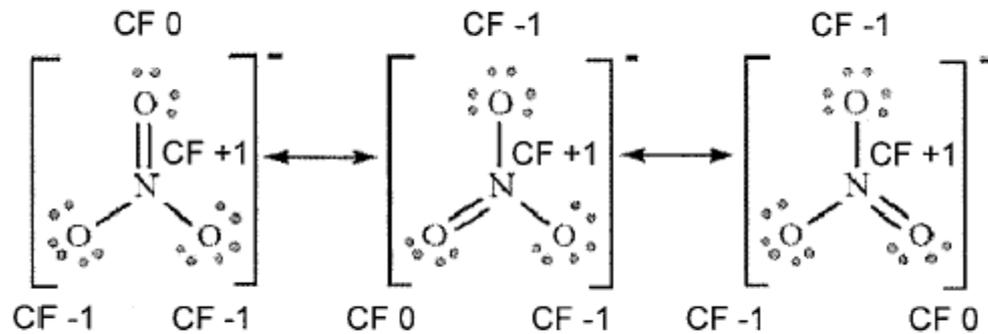


La molecola NON è in rapida oscillazione tra due forme discrete.

Esiste un'unica forma per la molecola dell'ozono e la distanza di legame tra gli ossigeni è uguale ed intermedia tra quella caratteristica di un legame singolo e uno doppio tra due atomi di ossigeno.

Si utilizzano due strutture di Lewis (in questo caso) perché una sola è insufficiente a descrivere la struttura reale.

Strutture di risonanza: NO_3^-



Ordine di legame = $4/3 = 1.33$

Il legame N-O è un pò più corto di un legame singolo

Altro esempio di strutture di risonanza, SO_4^{2-}

Strutture di risonanza. La struttura della molecola reale è una miscela delle strutture di risonanza, non è che la molecola oscilla tra le diverse strutture, ma è come se fosse una miscela.

Non tutte le strutture di risonanza però pesano in maniera uguale. Il peso relativo si può valutare tramite la carica formale, quella con i valori più bassi di carica formale sarà quella più rappresentata.

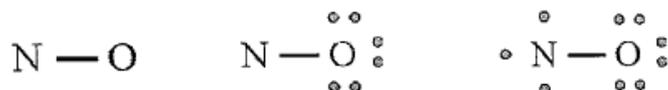
La valutazione della carica formale mi permette anche di valutare l'ordine di sequenza di atomi nelle molecole. Es

CO₂ è OCO e non OOC

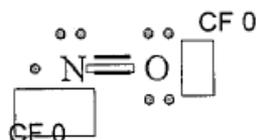
N₂O è NNO e non NON

Forme limiti: Molecole a numero dispari di elettroni

$$\text{NO} = 5e + 6e = 11e$$



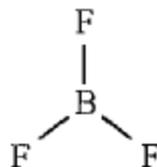
Si deve lasciare un elettrone spaiato



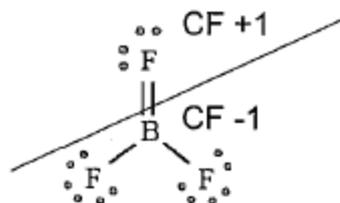
Tali molecole si chiamano radicali liberi a causa della presenza di un elettrone libero.

Forme limiti: ottetto non completo

$$\text{BF}_3 = 3e + 21e = 24e$$



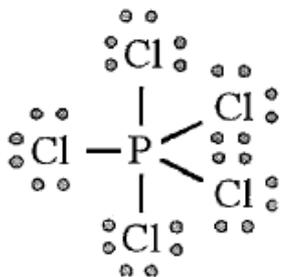
ottetto incompleto
ma struttura più
probabile



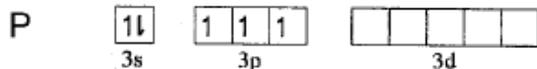
Ottetto completo MA δ^+ su ciascun F e 3 δ^- su B in contrasto con l'elettronegatività del fluoro.

Una di 3 possibili
strutture di risonanza

Forme limiti: espansione dell'ottetto



L'espansione dell'ottetto si osserva solamente per elementi del 3 periodo o successivi. Per tali elementi c'è a disposizione anche gli orbitali d, che, se vuoti, possono essere utilizzati occasionalmente per accomodare elettroni aggiuntivi.

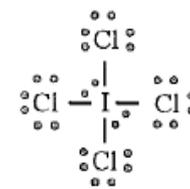
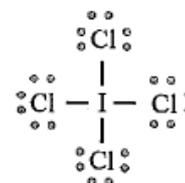
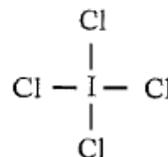


Maggiori sono le dimensioni dell'atomo centrale, maggiore è il numero di elettroni che lo posso circondare.

L'espansione dell'ottetto si verifica preferenzialmente quando l'atomo centrale è legato a atomi piccoli ed elettronegativi quali F, Cl e O.

Forme limiti: espansione dell'ottetto ICl_4^-

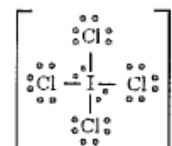
1. Calcolo elettroni valenza $\text{ICl}_4^- = 7e + 4 \cdot 7e + 1e = 36e$



2. Disegno i collegamenti tra gli atomi

3. Completo ottetto atomi esterni

4. Dispongo i 4 elettroni restanti sull' atomo centrale



5. Verificata l'espansione dell'ottetto dell'atomo centrale.

Sono coinvolti gli orbitali 5d

La formula di Lewis mi dice quanti legami ci sono (abbastanza bene) e mi dice qualche cosa sulla stabilità. Ma non mi dice che **forma abbiano nello spazio le molecole**. Non mi dice nulla sulla forma 3D delle molecole.

Voglio avere info anche sulla geometria, sugli angoli di legami.

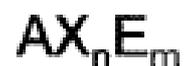
Questo si può avere risolvendo ab inizio o con metodi semiempirici l'equazione di schroedinger.

Basta però, per avere abbastanza informazioni sulle molecole, un modello approssimato.

VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion). Si basa sulla valutazione delle coppie strutturali di una molecola, cioè l'insieme delle coppie elettroniche di legame e di non legame.

Si basa sul fatto che le **regioni ad elevata densità di elettroni si respingono**. Gli elettroni impiegati nei legami cercheranno di respingersi il più possibile, stanno in posizione in modo da stare il più lontano possibile.

- Siccome le coppie di legame corrispondono a degli atomi legati all'atomo centrale, il vincolo della repulsione minima determina la disposizione nello spazio degli atomi costituenti la molecola in esame.
- Definiamo coppie strutturali l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale. I legami multipli, pur contenendo più di una coppia di elettroni, contano per una sola coppia strutturale, in quanto le coppie elettroniche di un legame multiplo sono confinate nella stessa regione di spazio e quindi, ai fini della repulsione elettrostatica con le altre coppie, vanno prese tutte assieme.



• Sulla base di quanto detto e di intuitive considerazioni di simmetria, è possibile prevedere la geometria delle coppie strutturali dal loro numero:

• La geometria molecolare è quella degli atomi costituenti una molecola. ~~Ma~~ segue che, una volta determinata la geometria delle coppie strutturali, bisogna associare ad ogni coppia di legame il corrispondente atomo terminale ed analizzare la geometria molecolare risultante.

n. coppie	Geometria
2	lineare
3	trigonale piana
4	tetraedrica
5	bipiramidale trigonale
6	ottaedrica

La geometria delle coppie strutturali per la molecola di H₂O è di tipo tetraedrico, ma la geometria molecolare è di tipo angolato.

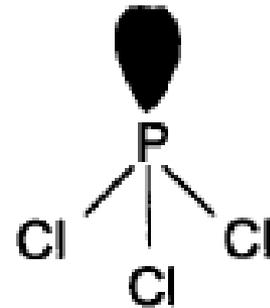
Come si determina il numero di coppie elettroniche di valenza, ovvero come si determina la geometria?

Innanzitutto bisogna determinare l'atomo centrale della molecola o ione per il quale facciamo il conto delle coppie elettroniche. (Es. NO_3^- , PCl_3 , PCl_5 , H_2O , NH_3)

Per contare tutte le coppie di valenza di natura σ intorno all'atomo centrale si considerano gli elettroni dell'atomo e quelli derivanti dai legami con gli atomi che stanno intorno:

N.B. I cloruri formalmente si comportano come datori di $1e^-$, infatti hanno valenza 1 ovvero basta che formino un legame singolo per completare l'ottetto.

Es: PCl_3 : $5e^-$ (per il P) + $3 \cdot 1e^-$ (per ogni Cl) = $8e^-$
che corrisponde a **4 coppie σ** .



Poiché nel nostro sistema a 4 coppie abbiamo solamente 3 atomi che si legano al P, il sistema è uno di tipo AX_3E dove X indica gli atomi legati all'atomo centrale mentre E indica una coppia elettronica solitaria ovvero una coppia di elettroni non impegnata nella formazione di legami. Ora in base alla teoria VSEPR, i 4 doppietti elettronici assumono una disposizione tetraedrica.

*N.B. La geometria della molecola è **piramide a base trigonale**. Infatti la geometria molecolare, come abbiamo visto, è definita dalle distanze di legame e dagli angoli di legame tra gli atomi. Non si considerano ai fini della geometria le coppie solitarie!*

Facendo un conto formale delle coppie di valenza siamo in grado di prevedere la disposizione delle coppie e quindi la geometria molecolare ed infine la struttura dei legami. E' importantissimo da notare che il conto degli elettroni ai fini della VSEPR è puramente formale e serve unicamente a determinare il numero di coppie di valenza indipendenti!

Consideriamo ora il caso di molecole o ioni che contengono atomi che possono formare legami multipli:

NO_3^- : Ai fini della VSEPR si considera l'ossigeno come un atomo che può formalmente formare legame doppio. Di conseguenza egli è un $2e^-$ datore. Bisogna però considerare che il secondo legame è formalmente di tipo π , e noi sappiamo che un legame π non può esistere in una direzione indipendente ma esso esiste sempre coassiale ad un legame σ . Di conseguenza per determinare le coppie di valenza indipendenti è necessario sottrarre il contributo π . Il contributo π è $2e^-$ per ogni legame per cui ogni O contribuisce con $2e^-$, ma allo stesso tempo per ogni O dobbiamo sottrarre un contributo π di $2e^-$. In totale O non contribuisce.

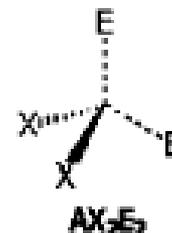
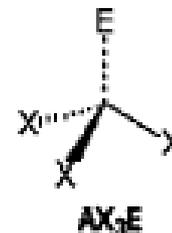
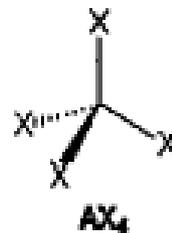
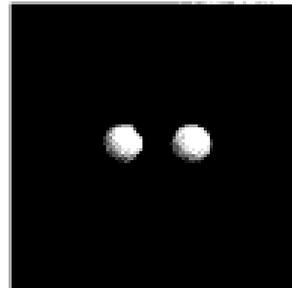
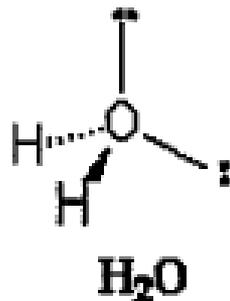
$\text{NO}_3^- : 5 e^- (\text{N}) + 3 \cdot 2e^- (\text{O}) + 1e^- (\text{carica}) - 3 \cdot 2e^- (\text{contributo } \pi) = 6 e^-$

3 coppie \rightarrow sistema $\text{AX}_3 \rightarrow$ Geometria trigonale planare, in accordo con i dati sperimentali:

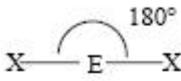
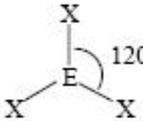
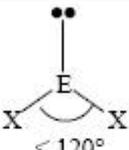
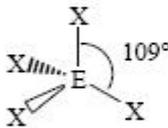
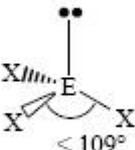
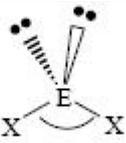
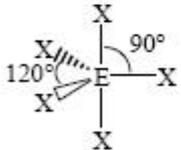
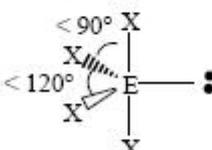
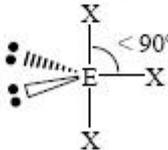
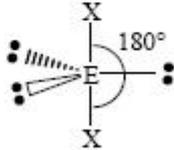
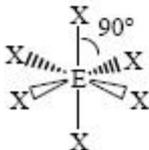
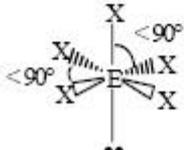
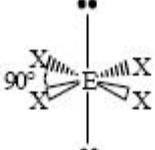
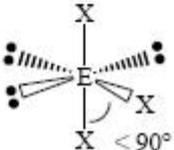
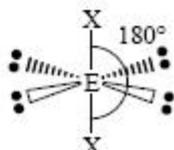
Si noti che a causa del fatto che N non può utilizzare orbitali di tipo d, essendo del II periodo, possiamo considerare uno dei legami di tipo dativo, ovvero un legame in cui ambedue gli provengono dallo stesso atomo.

L'effetto sterico delle coppie di non legame.

- Nella teoria VSEPR, le coppie di non legame vengono considerate più "repulsive" di quelle di legame. Una semplicistica spiegazione di ciò è data dal fatto che una coppia di legame risente dell'attrazione di due nuclei (contrariamente ad una coppia di non legame, che è attratta da un solo nucleo) e risulta perciò più "stirata". Il fatto che le coppie di non legame siano più "ingombranti" spiega le deformazioni dagli angoli teorici in molecole come H_2O : l'angolo H-O-H dovrebbe essere di 109.28° mentre si trova sperimentalmente che esso è di 104.5° .
- Il maggiore ingombro delle coppie di non legame determina la loro posizione in quei casi in cui ci sono diverse possibilità non equivalenti. Es. geometria bipiramidale trigonale o ottaedrica con due coppie di non legame.



La maggior repulsione delle coppie solitarie di elettroni, oltre a variare l'angolo di legame, influenza la geometria della molecola. Infatti, nello spazio attorno all'atomo centrale, i doppietti elettronici non condivisi dell'atomo centrale devono essere posizionati il più lontano possibile tra loro.

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