

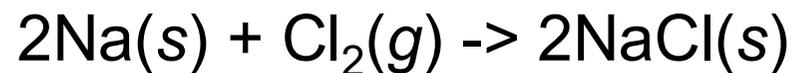
Il legame chimico

E' un dato di fatto sperimentale che le molecole sono costituite da due o più atomi, che possono essere di diversi elementi, **legati** tra loro. Nelle reazioni chimiche, alcuni legami si spezzano mentre altri si formano.

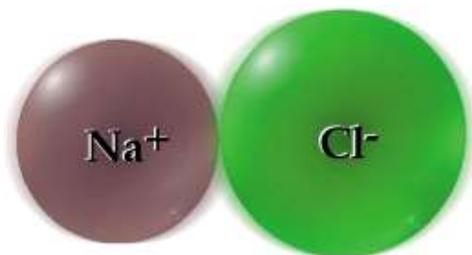
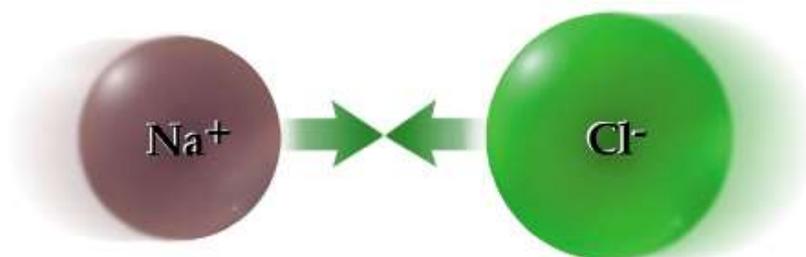
Il legame chimico è dunque un argomento di importanza fondamentale.

La formazione di un legame chimico è dovuta al bilancio delle forze attrattive e repulsive tra elettroni e nuclei che si instaurano quando **due atomi si avvicinano**: gli elettroni di un atomo respingono quelli dell'altro atomo e lo stesso avviene per i nuclei; tuttavia, il nucleo di un atomo attira gli elettroni dell'altro e viceversa. Il risultato globale può essere una **diminuzione di energia** del sistema costituito dai due atomi uniti assieme rispetto al sistema costituito dai due atomi separati: quando ciò avviene, si ha la formazione di un legame.

Legame ionico

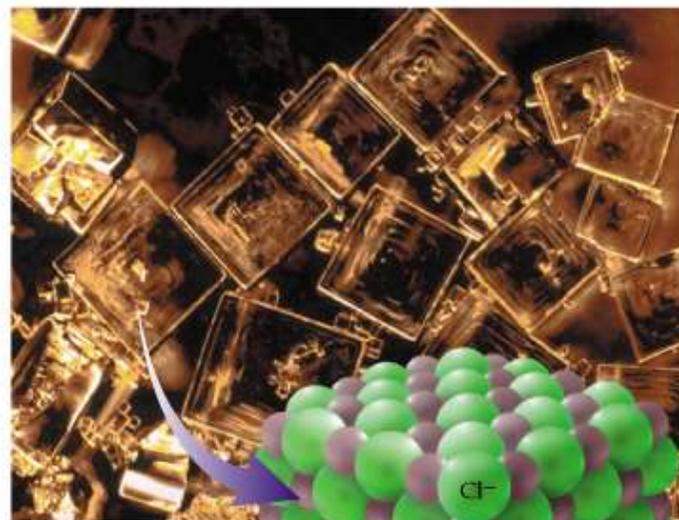


Strong attraction between oppositely charged ions

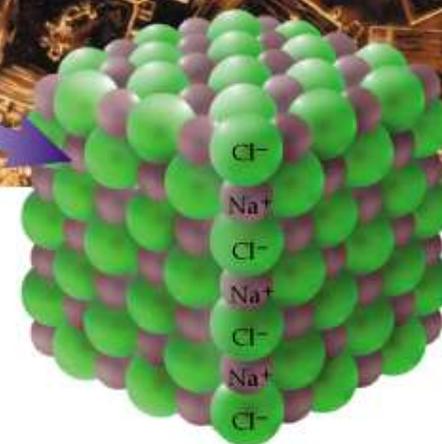


Ions stick together

Copyright © 2000 Benjamin/Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.



The sodium chloride crystal lattice

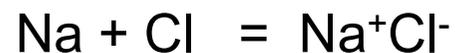


Copyright © 2000 Benjamin/Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.



Il legame ionico

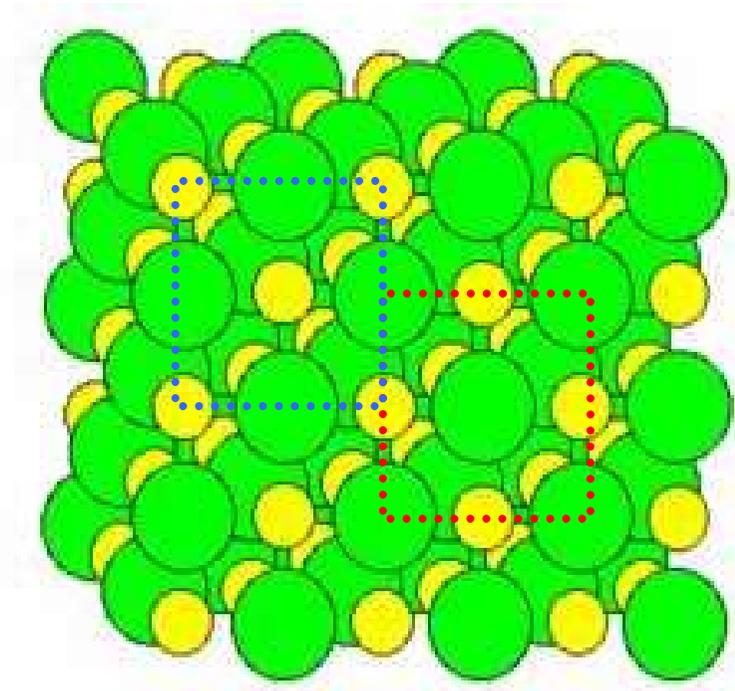
Si parla di legame ionico per composti costituiti da **ioni**: tali ioni sono legati da forze di **attrazione elettrostatica** e derivano dal trasferimento di elettroni da atomi con bassa energia di ionizzazione ad atomi con elevata affinità elettronica.



Questo spiega come mai la maggior parte dei composti ionici sia formata da cationi metallici (parte sinistra della tavola periodica, bassa energia di ionizzazione) combinati con anioni di non metalli (parte destra della tavola periodica, elevata affinità elettronica).

I composti ionici allo stato solido formano un reticolo cristallino ordinato tridimensionale in cui ogni catione risente dell'attrazione elettrostatica di diversi anioni, e viceversa.

Solidi ionici



Struttura di NaCl

Forza del legame ionico

Una misura diretta della forza di un legame ionico è l'energia di dissociazione di una coppia di ioni allo stato gassoso, definita come variazione di energia per il processo:



La forza del legame ionico tra M^+ ed X^- è tanto maggiore quanto maggiore è il valore (determinabile sperimentalmente) di ΔE .

Una previsione qualitativa di ΔE può essere fatta tenendo presente l'espressione della forza di Coulomb:

$$F \propto \frac{(q_+ \cdot q_-)}{d^2}$$

C'è da aspettarsi che il legame ionico sia più forte (e quindi che ΔE sia maggiore) per composti formati da piccoli ioni di carica elevata. Ad esempio:

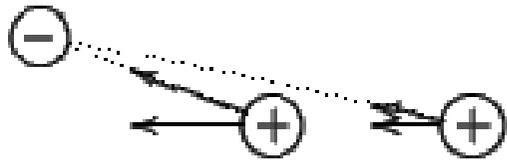


Il legame covalente

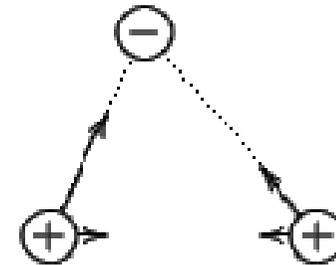
Il legame ionico è caratterizzato da un'asimmetria elettronica **permanente** originata dal trasferimento di elettroni da atomi con bassa energia di ionizzazione ad atomi con elevata affinità elettronica. Tale descrizione non è però in grado di spiegare i forti legami esistenti in gran numero di molecole biatomiche quali H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , ... In questo caso entrambi i partecipanti al legame hanno la **stessa Energia di Ionizzazione** e stessa **Affinità Elettronica** e non vi è motivo per attendersi un trasferimento permanente di carica. Si hanno infatti indicazioni di una **condivisione degli elettroni** fra due atomi che porta ad una **distribuzione di carica simmetrica** tra i due nuclei (**legame covalente puro**).

Il legame covalente

L'aumento di densità elettronica nella regione di spazio compresa tra due nuclei diminuisce la loro repulsione coulombiana 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.

Il legame covalente polare

In un legame covalente puro gli elettroni di legame sono simmetricamente distribuiti attorno ai due nuclei.

In un legame completamente ionico uno o più elettroni sono trasferiti da un atomo all'altro.

Quando la caratteristica di condivisione di elettroni si combina con l'esistenza di regioni positive e negative, o di poli elettrici, si parla di legame covalente polare.

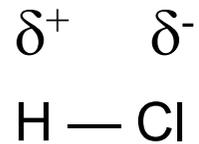
E' il caso ad esempio dell'acido cloridrico che in forma gassosa consiste di molecole HCl discrete che hanno relativamente poca attrazione reciproca.

Cl	EI 313.6 Kcal/mol	AE 83.4 Kcal/mol
----	-------------------	------------------

H	EI 299 Kcal/mol	AE 17.4 Kcal/mol
---	-----------------	------------------

L'atomo di cloro attrae un ulteriore elettrone molto di più di quanto non faccia l'atomo di idrogeno.

Il momento di dipolo



La molecola HCl risulta asimmetrica, o polare, con una maggiore carica negativa concentrata vicino all'atomo di cloro ed un eccesso di carica positiva vicino all'atomo di idrogeno.

Due cariche uguali ed opposte di grandezza δ separate da una distanza l costituiscono un dipolo e producono un **momento dipolare** μ :

$$\mu = \delta \cdot l$$

Il valore del momento di dipolo, proporzionale sia alla grandezza che alla separazione delle cariche, è una misura conveniente dell'asimmetria di carica in una molecola.

Il momento di dipolo

$$\mu = \delta \cdot l$$

Se consideriamo due cariche opposte di grandezza pari alla carica dell'elettrone ($\delta = e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ ues) poste alla distanza $l = 1 \text{ \AA}$

$$\mu = 4.8 \cdot 10^{-18} \text{ ues cm}$$

$$1 \text{ Debye (D)} = 10^{-18} \text{ ues cm}$$

$$\text{Per HCl } \mu = 1.03 \text{ D} \quad l = 1.27 \text{ \AA}$$

$$\delta_{\text{HCl}} = \frac{\mu}{l} = \frac{1.03 \cdot 10^{-18} (\text{ues cm})}{1.27 \cdot 10^{-8} (\text{cm})} = 0.81 \cdot 10^{-10} \text{ ues}$$

Ciò corrisponde a $0.81/4.8 = 0.17$ volte la carica fondamentale

Si dimostra pertanto che pur avendo una distribuzione di carica asimmetrica, non si ha lo spostamento di un elettrone dall'idrogeno al cloro.

Il momento di dipolo

HF $\mu = 1.98$ D

H₂O $\mu = 1.86$ D

HCl $\mu = 1.03$ D

H₂S $\mu = 1.10$ D

HBr $\mu = 0.79$ D

H₂Se $\mu = 0.40$ D

HI $\mu = 0.38$ D

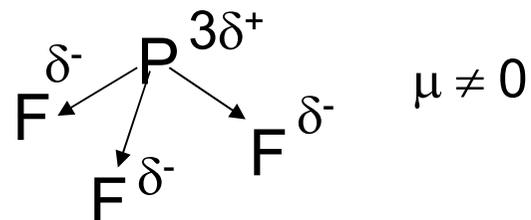
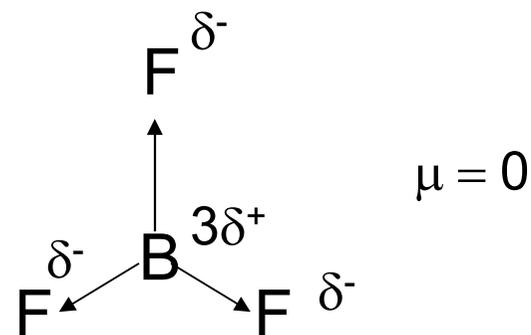
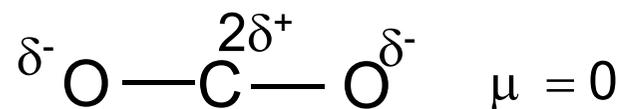
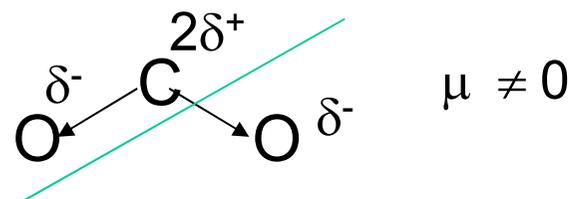
H₂Te $\mu < 0.2$ D

Affinità elettronica ed energia di ionizzazione diminuiscono scendendo lungo il gruppo, quindi anche il momento di dipolo.

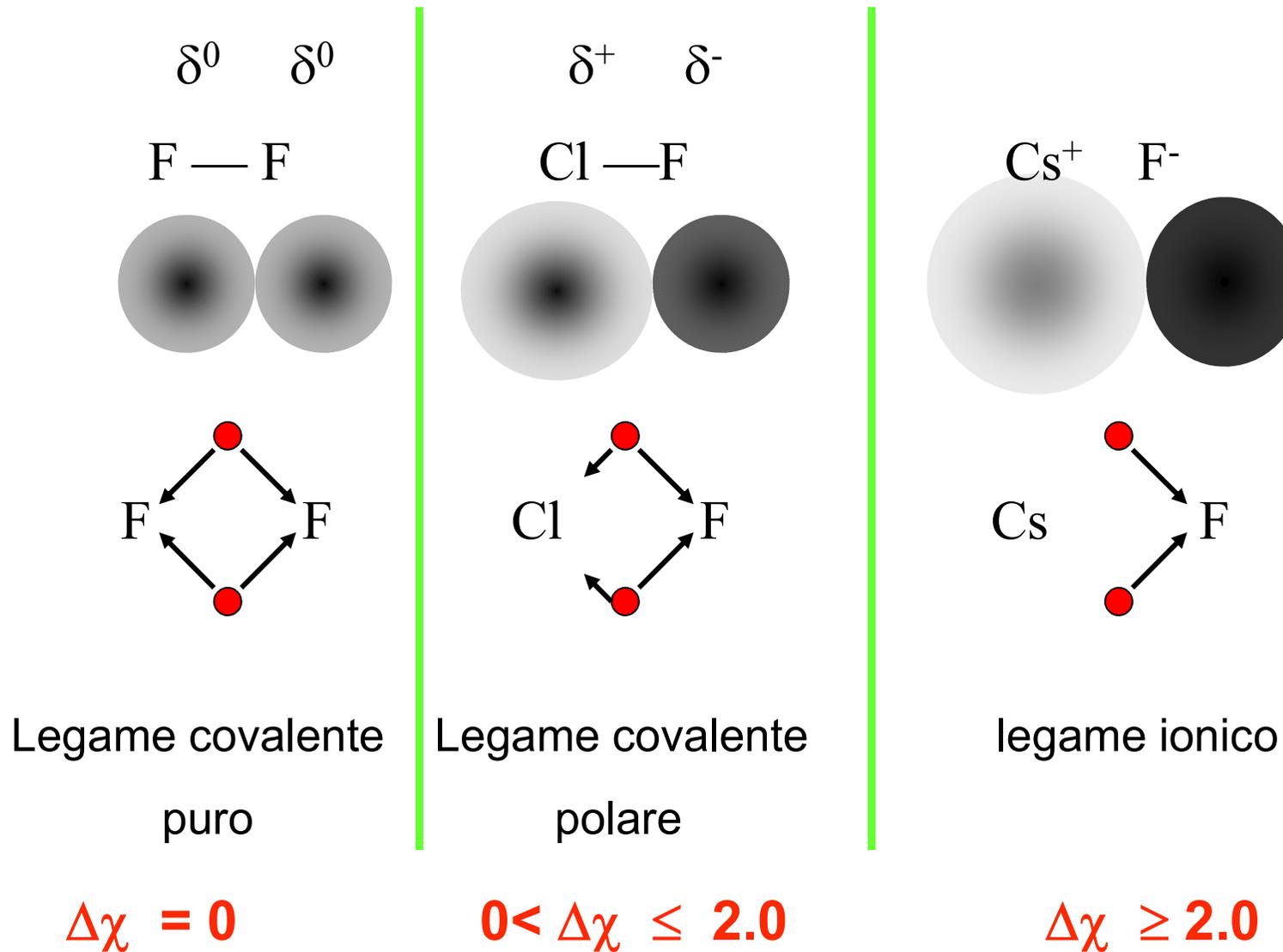
NO $\mu = 0.16$ D

CO $\mu = 0.13$ D

Atomi vicini nella tavola periodica hanno AE, EI e raggi ionici simili e quindi simili μ .



Il legame chimico



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

Gli **elettroni di valenza** possono essere acquistati, ceduti o condivisi dagli atomi nel corso delle reazioni chimiche

Come si calcola il numero degli elettroni di valenza?

Corrispondono agli elettroni **esterni al “nociolo” interno** (gli orbitali d e f presentano eccezioni).

Esempio:



Per i principali gruppi, il numero degli elettroni di valenza corrisponde al numero del gruppo

Il modello di Lewis

Il modello di Lewis costituisce il primo tentativo di interpretare la formazione dei composti chimici. Esso si basa sul fatto che:

gli elementi si combinano tra loro mediante legami chimici cui sono interessati **solamente gli elettroni di valenza**.

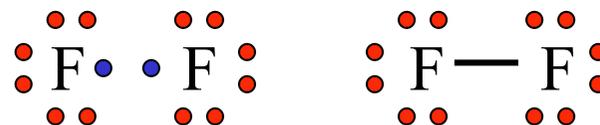
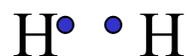
L'inerzia chimica dei gas nobili (ampiamente verificata sperimentalmente) suggerisce che questi elementi si trovino in una **situazione elettronica particolarmente stabile** (**otto elettroni** nello strato di valenza, tranne He, che ha una configurazione stabile a due elettroni, guscio 1s completo).

Gli atomi degli elementi diversi dai gas nobili si combinano tra loro **condividendo coppie di elettroni per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino**.

E' un modello molto limitato, ma ha il pregio di spiegare in modo estremamente semplice il legame in un gran numero di molecole semplici costituite da elementi dei blocchi s e p.

Simboli di Lewis

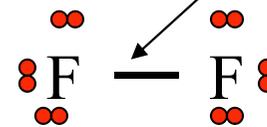
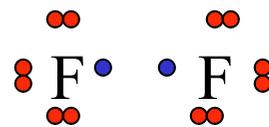
Li	[He]2s ¹	Li [•]
Be	[He]2s ²	•Be [•]
B	[He]2s ² 2p ¹	•B [•]
C	[He]2s ² 2p ²	•C [•]
N	[He]2s ² 2p ³	•N ^{••}
O	[He]2s ² 2p ⁴	•O ^{••}
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F ^{•••}
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne ^{••••}



Secondo la teoria di Lewis, ogni atomo impiega i suoi elettroni di valenza per formare legami con altri atomi e raggiungere così una configurazione stabile: non tutti gli elettroni di valenza debbono essere necessariamente impiegati in questo processo. Le coppie di elettroni impegnate nella formazione di legami vengono dette “**coppie di legame**”, mentre quelle eventualmente non impegnate sono dette “**coppie di non legame**” o “**coppie solitarie**” (inglese: “lone pairs”).

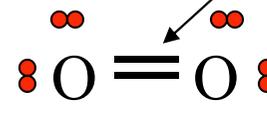
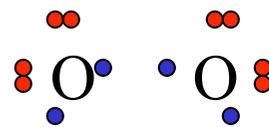
Strutture di Lewis

F [He] 2s²2p⁵



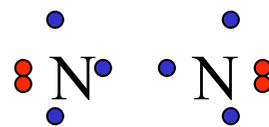
Legame singolo

O [He] 2s²2p⁴



Legame doppio

N [He] 2s²2p³



Legame triplo

coppie di legame ⋮

coppie di non legame ⋮

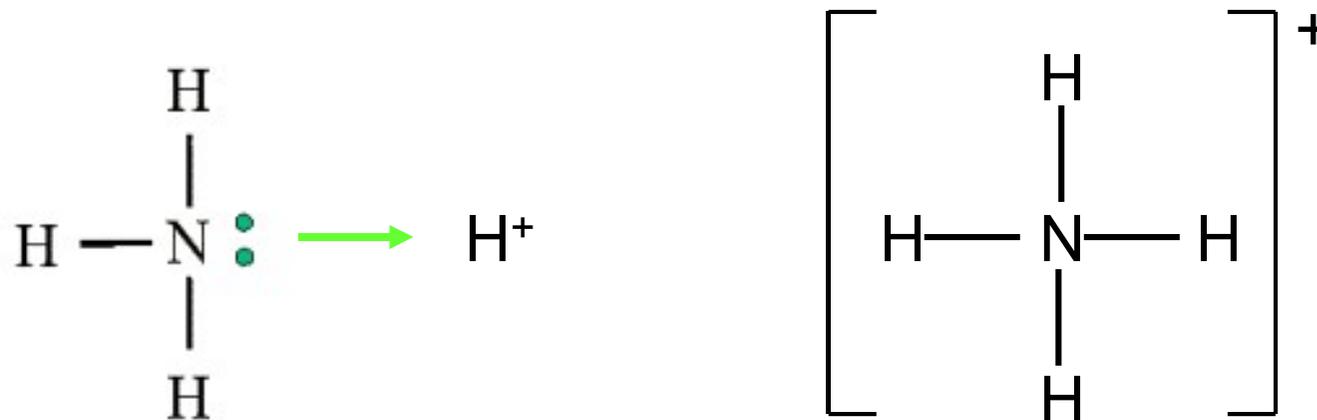
Quando un legame è costituito dalla condivisione di una sola coppia di elettroni, si chiama **legame singolo** o **legame σ** . Può accadere che due atomi condividano due o tre coppie elettroniche: si parla in questo caso di **legame doppio** o **triplo**, in generale di **legame multiplo**. Un legame multiplo è sempre costituito da un legame σ e uno o più cosiddetti **legami π** .

Lunghezza di legame singolo > doppio > triplo

Legame dativo

Può accadere che la coppia di elettroni necessaria per la formazione del legame tra due atomi venga fornita da uno solo di essi: si parla in questo caso di **legame coordinato** o **dativo**.

Es. La formazione dello ione ammonio



Costruzione delle 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

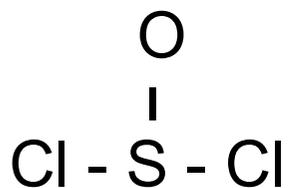
Spesso gli atomi sono elencati nella formula a seconda dei loro legami: HCN

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

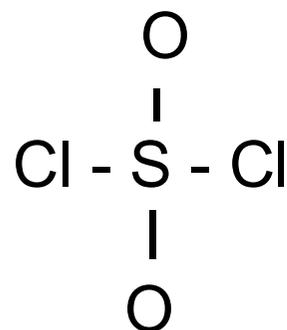
Costruzione delle strutture di Lewis

- 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).

Regole per scrivere le strutture di Lewis



Cloruro di tionile
 SOCl_2



Cloruro di solforile
 SO_2Cl_2

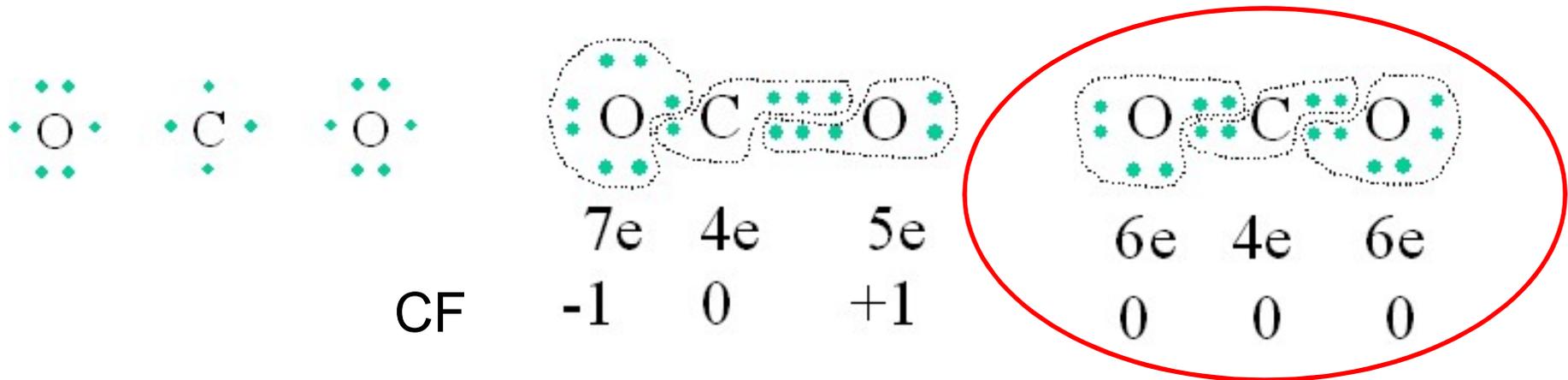
Carica Formale

- 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

Carica Formale

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

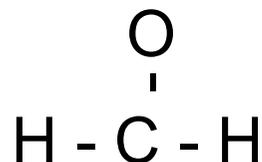
CO₂ 16 elettroni di valenza 4 (C) + 6* 2 (O)



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

H₂CO (formaldeide)

$$(2 \times 1) + 4 + 6 = 12 \text{ elettroni di valenza}$$



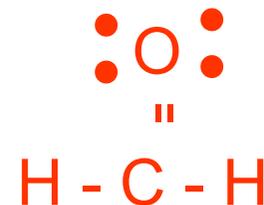
12 elettroni di valenza -
6 elettroni di legame =

6 elettroni di non-legame: non bastano



12 elettroni di valenza -
8 elettroni di legame =

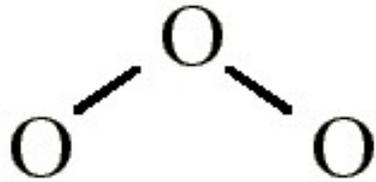
4 elettroni di non-legame



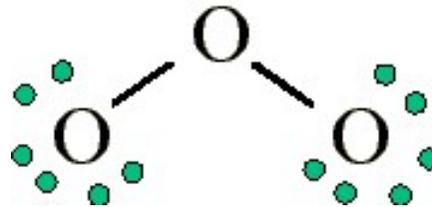
Strutture di risonanza

1. Calcolo elettroni valenza

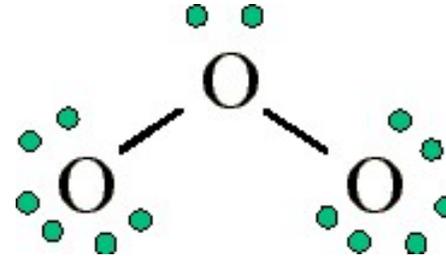
O_3 18 elettroni di valenza $3 \cdot 6$ (Cl)



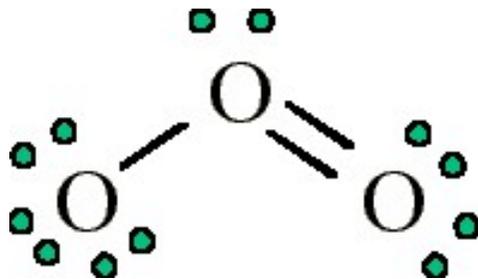
2. Disegno i collegamenti tra gli atomi



3. Completo ottetto atomi esterni

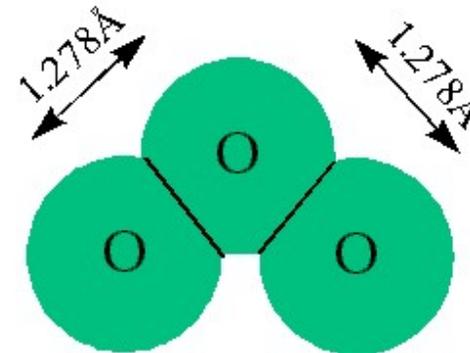


4. Dispongo elettroni restanti su atomo centrale

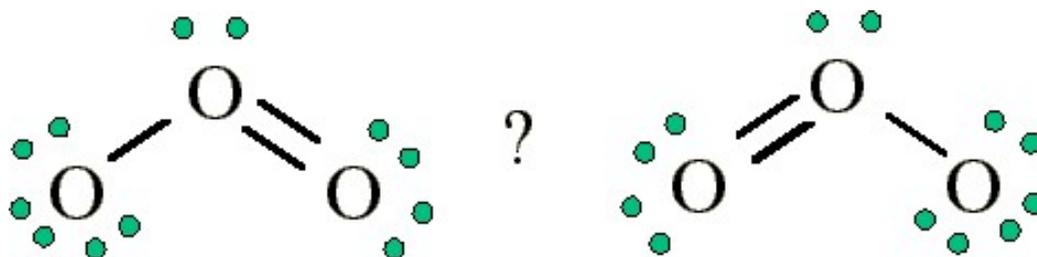


5. Verificata incompletezza ottetto atomo centrale aggiungo doppi legami per raggiungerlo.

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

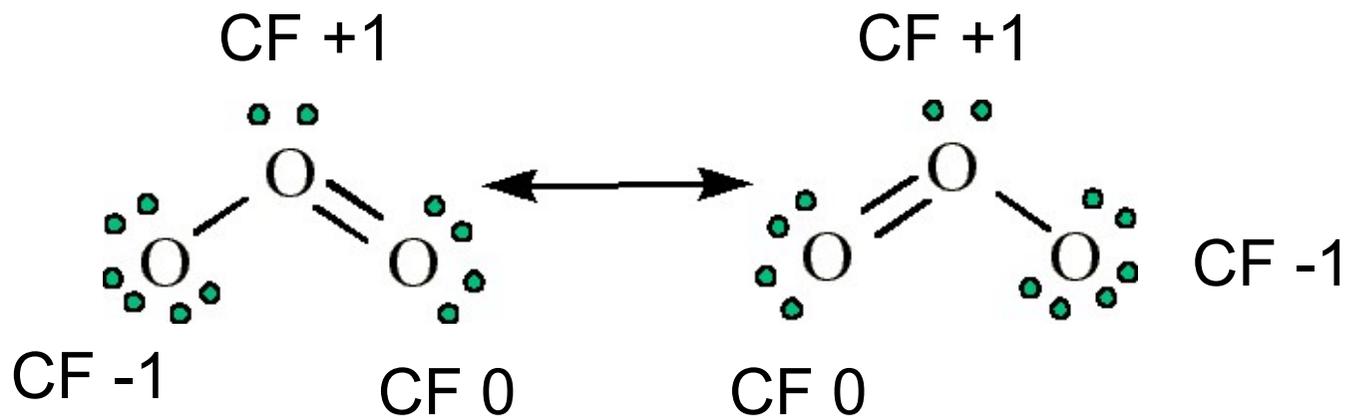


Strutture di risonanza

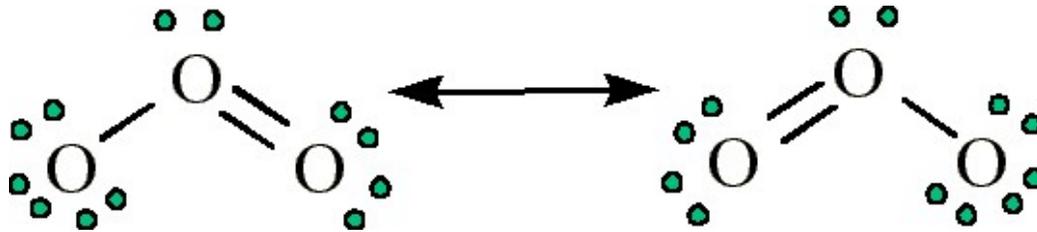


Le due strutture di Lewis sono equivalenti ad eccezione della posizione del doppio legame

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.

Ordine di legame

L'Ordine di legame è il numero di coppie di legame condivise da due atomi.

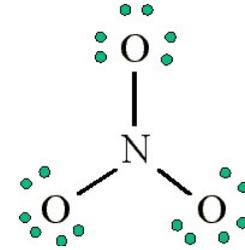
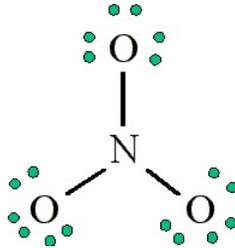
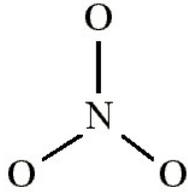
Ordine di legame = n coppie di legame (X-Y) / numero di legami (X-Y)

L'ordine di legame è una proprietà molto importante perché consente di fare delle previsioni sulla lunghezza e l'energia dei legami.

- La lunghezza di un legame dipende prima di tutto dalle dimensioni atomiche; tuttavia, a parità di dimensioni atomiche, la lunghezza di un legame è funzione dell'ordine di legame: in particolare, come si può facilmente intuire, la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame (es. legami C-C , C=C , C≡C)
- L'energia di legame è l'energia richiesta per spezzarlo.
- E' intuitivo pensare che l'energia di un legame è tanto maggiore quanto maggiore è il numero di coppie elettroniche condivise. Ne segue che l'energia di legame cresce al crescere dell'ordine di legame.

Strutture di risonanza: NO_3^-

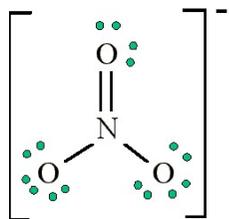
1. Calcolo elettroni valenza NO_3^- 24 e di valenza 5 (N) + 3*6 (O) + 1 (ione)



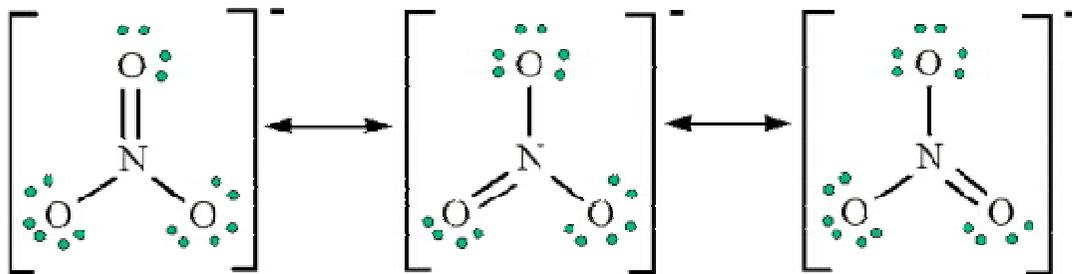
2. Disegno i collegamenti tra gli atomi

3. Completo ottetto atomi esterni

4. Non ci sono elettroni restanti da disporre sull'atomo centrale

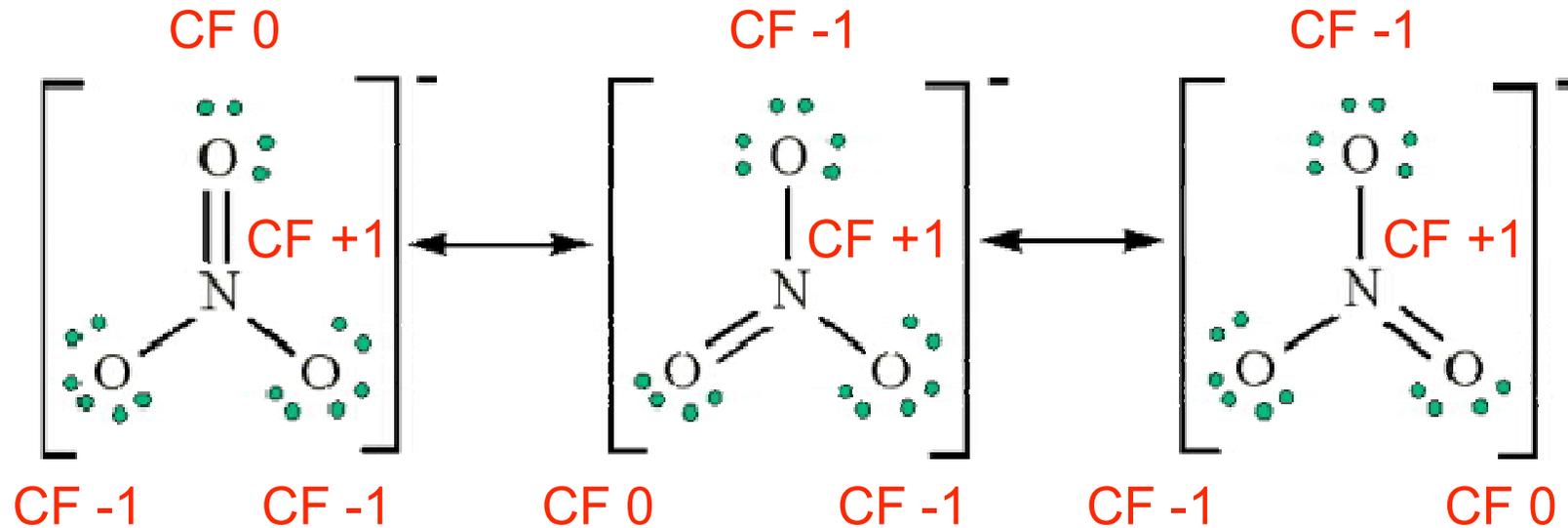


5. Verificata incompletezza ottetto atomo centrale aggiungo doppi legami per raggiungerlo.



6. Disegno le altre forme di risonanza

Strutture di risonanza: NO_3^-

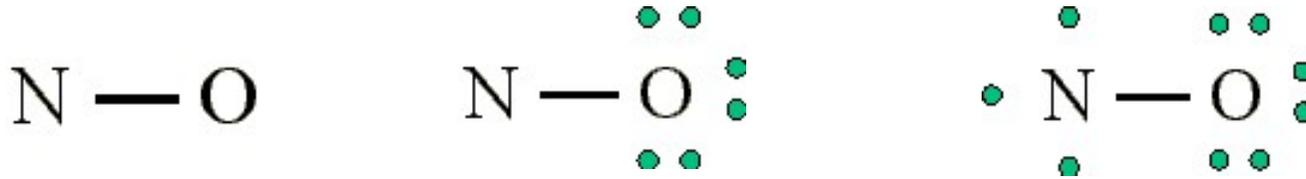


Ordine di legame = $4/3 = 1.33$

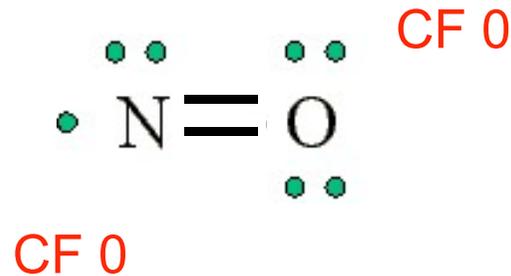
Il legame N-O è un pò più corto di un legame singolo

Forme limiti: Molecole a numero dispari di elettroni

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



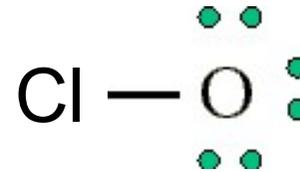
Si deve lasciare un elettrone spaiato



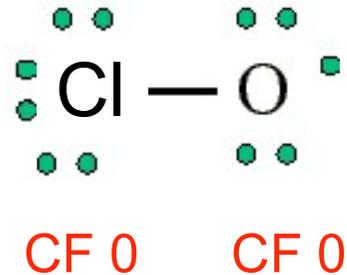
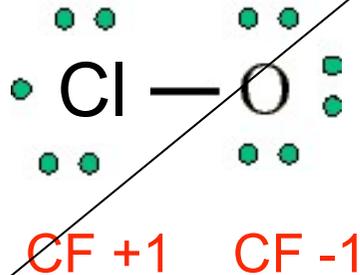
Tali molecole si chiamano radicali liberi a causa della presenza di un elettrone libero.

Forme limiti: Molecole a numero dispari di elettroni

$$\text{ClO} = 7e + 6e = 13e$$

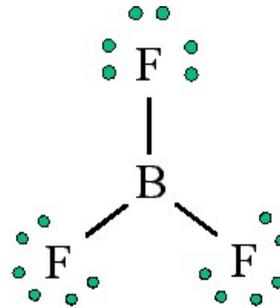
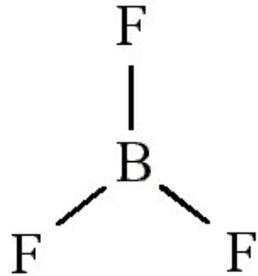
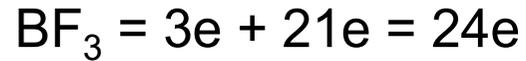


Si deve lasciare un elettrone spaiato

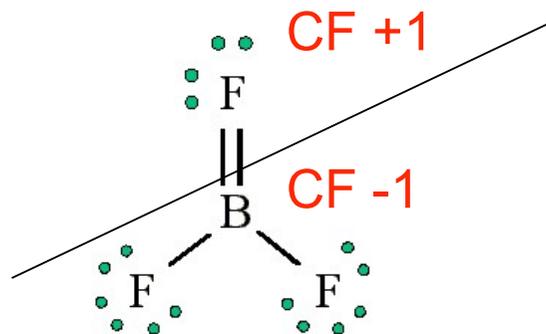


Da scartare in quanto presenta
separazione di carica

Forme limiti: **ottetto non completo**



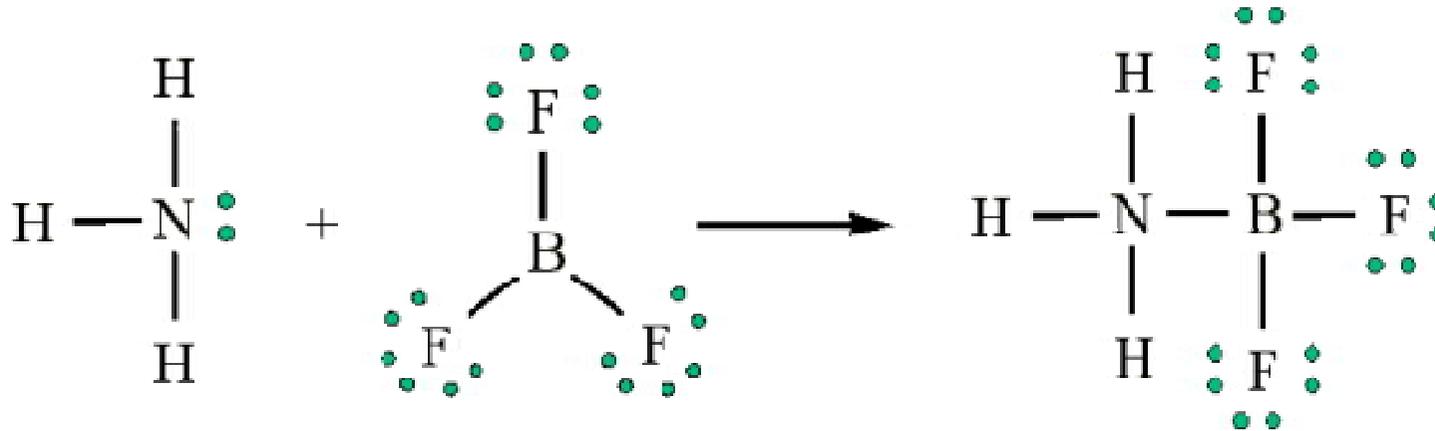
ottetto incompleto
ma struttura più
probabile



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

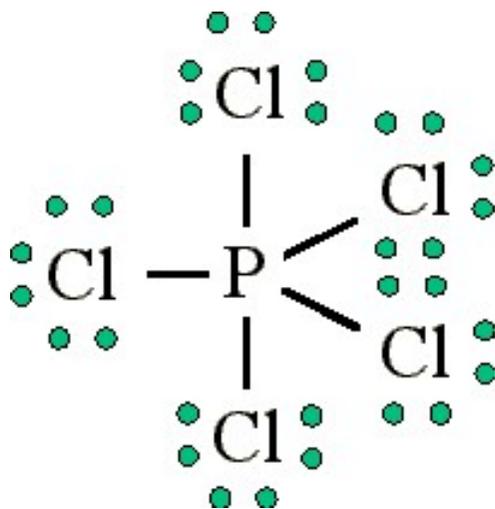
Una di 3 possibili
strutture di risonanza

Forme limiti: ottetto non completo

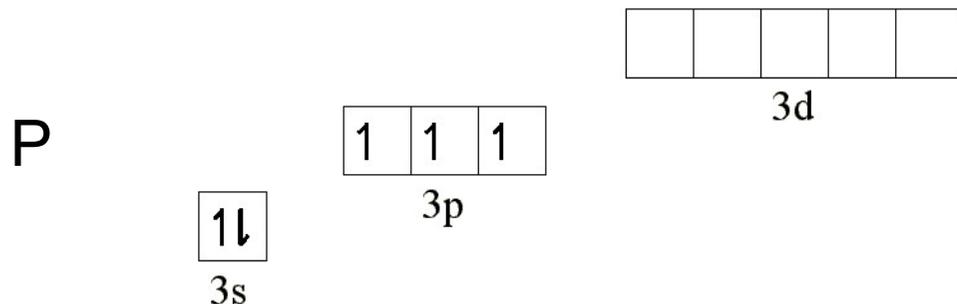


Il Boro reagisce facilmente con composti che hanno coppie elettroniche di non legame che possono essere usate per formare un legame con il boro, completando il suo ottetto.

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 addizionali.

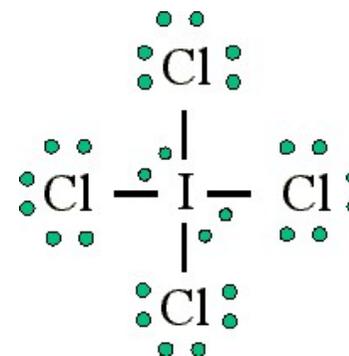
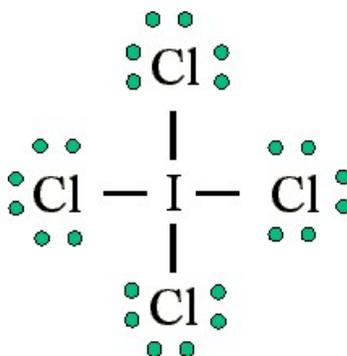
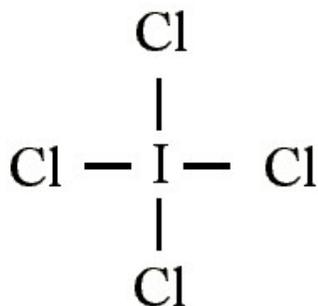


Maggiori sono le dimensioni dell'atomo centrale, maggiore è il numero di elettroni che lo posso circondare.

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^-

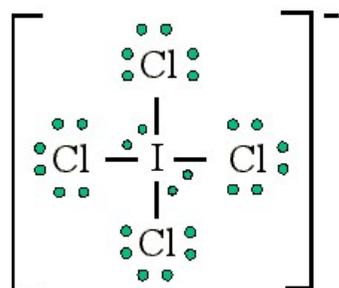
1. Calcolo elettroni valenza $\text{ICl}_4^- = 7e + 4 \cdot 7e + 1e = 36e$



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