

Legame chimico

In natura gli atomi sono solitamente legati ad altri in unità più complesse che, se aggregate fra loro costituiscono quello che macroscopicamente percepiamo come "materia",

Legame chimico: rappresenta l'insieme delle forze che tengono uniti un atomo a un altro e si forma sempre fra almeno due atomi

Energia di Legame: rappresenta l'energia necessaria a rompere il Legame chimico



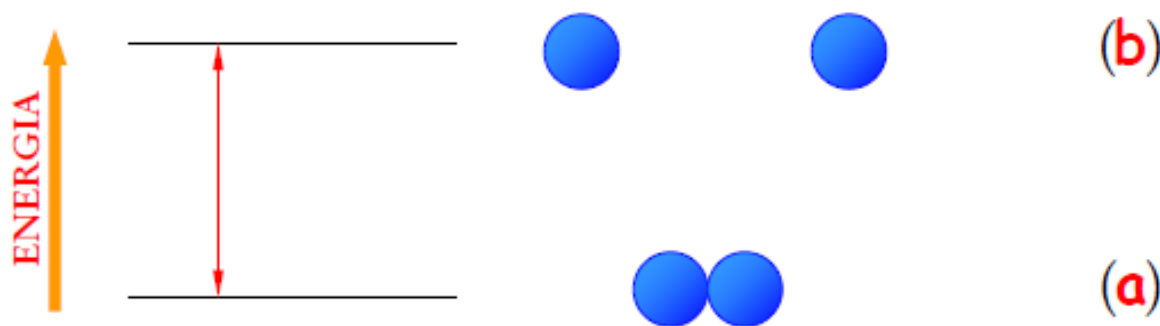
Gli atomi formano legami chimici per raggiungere una **configurazione elettronica più stabile**, generalmente la configurazione elettronica del gas nobile più vicino, quindi **l'ottetto**. (gas nobili: inerzia chimica)

Il legame chimico ed ENERGIA

Quando formiamo legami chimici, gli atomi raggiungono una situazione di **MAGGIORE STABILITA'**

L'energia totale del sistema costituito dai due atomi legati insieme (a) è minore dell'energia totale del sistema costituito dai due atomi separati (b).

Si definisce **energia di legame** la quantità di energia necessaria per rompere una mole di legami del tipo considerato. Tale energia è misurata in **KJ·mol⁻¹**.

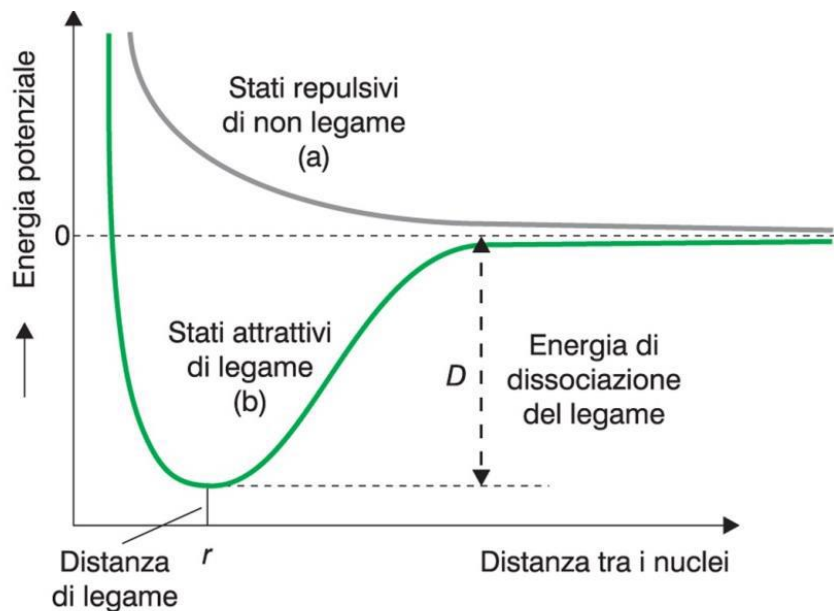


Legame Chimico

ENERGIA DI LEGAME

Nel caso di una molecola biatomica l'energia di legame è definita come l'energia necessaria per rompere il legame – cioè è l'energia che occorre impiegare per separare negli atomi la molecola

LUNGHEZZA DI LEGAME



Per valori grandi di distanza internucleare, le forze di interazione fra gli atomi sono nulle e l'energia potenziale di interazione vale zero. All'avvicinarsi degli atomi si instaurano delle forze di interazione fra le nuvole elettroniche e i nuclei: l'energia diminuisce (b). Per distanze molto piccole prevalgono le forze repulsive fra elettroni – elettroni e nuclei – nuclei: l'energia aumenta bruscamente (a).

Legame chimico PERCHE'?

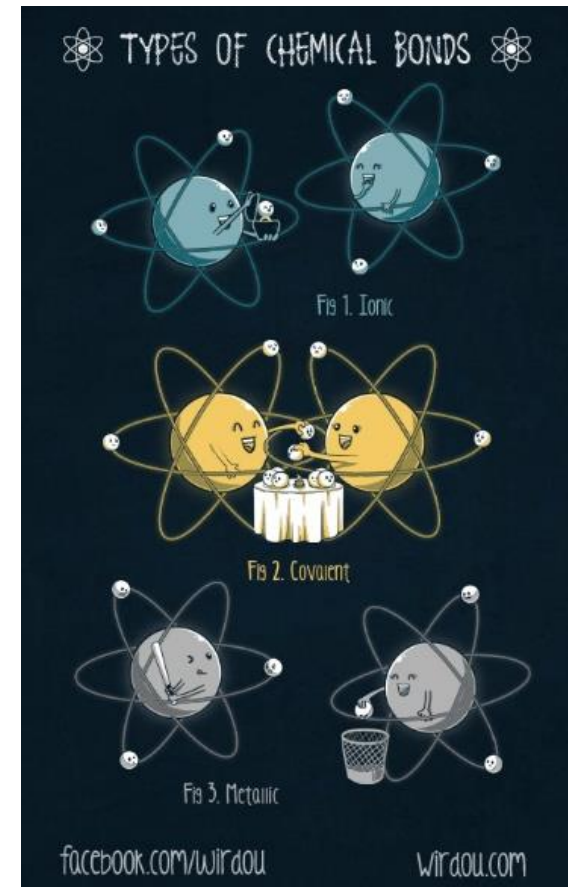
Gli atomi formano legami chimici perché la molecola risultante è più stabile (ha energia minore) degli atomi isolati

FORMAZIONE legami → viene RILASCIATA energia

ROTTURA legami → viene ASSORBITA energia

COME?

DONANDO,
ACCETTANDO o
CONDIVIDENDO
elettroni



Elettronegatività

L'elettronegatività è una misura della tendenza di un atomo in una molecola ad attrarre su di sé gli elettroni condivisi di un legame

Sono proposte diverse scale quantitative di elettronegatività

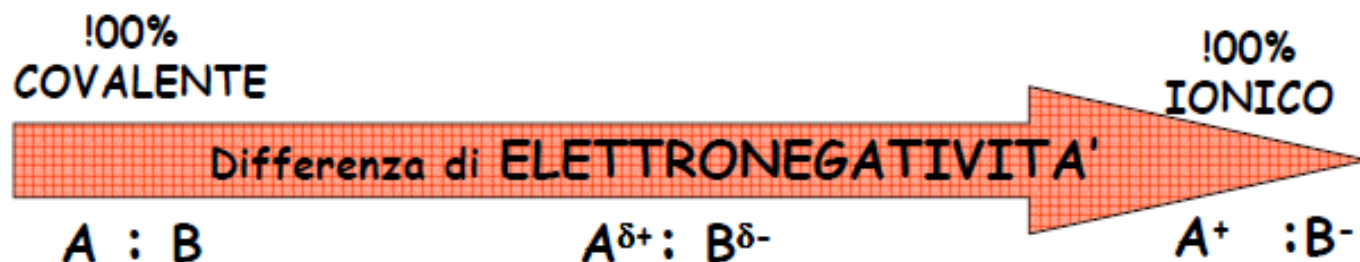
Nella scala di Mulliken l'elettronegatività di un atomo è espressa come:

$$\chi = \frac{\text{E.I.} - \text{A.E.}}{2}$$

In questa scala un atomo è tanto **più elettronegativo** quanto:

- **maggiore è l'energia di ionizzazione** (cioè tanto più difficilmente tende a perdere i suoi elettroni)
- **più grande e negativa è l'affinità elettronica** (tanto più facilmente tende a acquistare elettroni)

LEGAME CHIMICO: CHE TIPO?



Due atomi con
ELETTRONEGATIVITA'
UGUALE
($\Delta\chi < 0,4$)



Legame COVALENTE PURO
(condivideranno gli elettroni del legame in modo equivalente)

Due atomi con
ELETTRONEGATIVITA'
un po' diversa
($0,4 < \Delta\chi < 1,7$)



Legame COVALENTE-POLARE
(condivideranno gli elettroni del legame in modo NON equivalente → cariche parziali)

Due atomi con
ELETTRONEGATIVITA'
molto DIVERSA
($\Delta\chi > 1,7$)



Legame IONICO
(provocano il trasferimento di un elettrone con creazione di CARICHE NETTE)

LEGAME IONICO

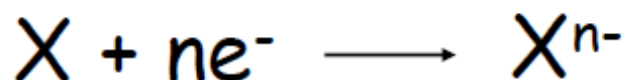
Un **legame ionico** si forma fra atomi che hanno una **forte differenza di elettronegatività**, cioè la cui differenza dei valori di elettronegatività è uguale o superiore a **1,7**

Fra due ioni con cariche elettriche opposte si stabilisce un'attrazione di tipo elettrostatico che li tiene uniti

I composti contenenti legami ionici sono chiamati **composti ionici** (NaCl, MgCl₂, ecc).

Una volta formati il catione e l'anione si attraggono elettrostaticamente. Nel solido tali ioni si dispongono secondo un reticolo cristallino ordinato che permette di rendere massima l'attrazione tra le particelle di carica opposta e minima la repulsione tra quelle della stessa carica

REQUISITI per la formazione del LEGAME IONICO



BASSA energia di ionizzazione:

possono facilmente dare

CATIONI

Na^{+}, K^{+}, \dots
 Mg^{2+}, \dots
 Al^{3+}

atomi singoli

NH_4^{+}, \dots

raggruppamenti
di atomi

ELEVATA affinità elettronica:

possono facilmente dare

ANIONI

F^{-}, Cl^{-}, \dots

atomi singoli

SO_4^{--}, NO_3^{-}
 N_3^{-}, SiO_4^{-}

raggruppamenti
di atomi

Un esempio di composto ionico è il **cloruro di sodio** (NaCl).

Il **sodio** (Na) appartiene al I gruppo e, quindi, ha un solo elettrone (e^-) esterno; la sua elettronegatività è **0,9**, un valore basso.

Il **cloro** (Cl) appartiene al VII gruppo e ha, perciò, sette elettroni esterni; la sua elettronegatività è **3**, un valore alto.


La differenza di elettronegatività ($3 - 0,9 = 2,1$) fra i due elementi supera il valore standard di 1,7, quindi fra i loro atomi si forma un legame ionico e l'elettrone dell'atomo di sodio passa a quello di cloro.

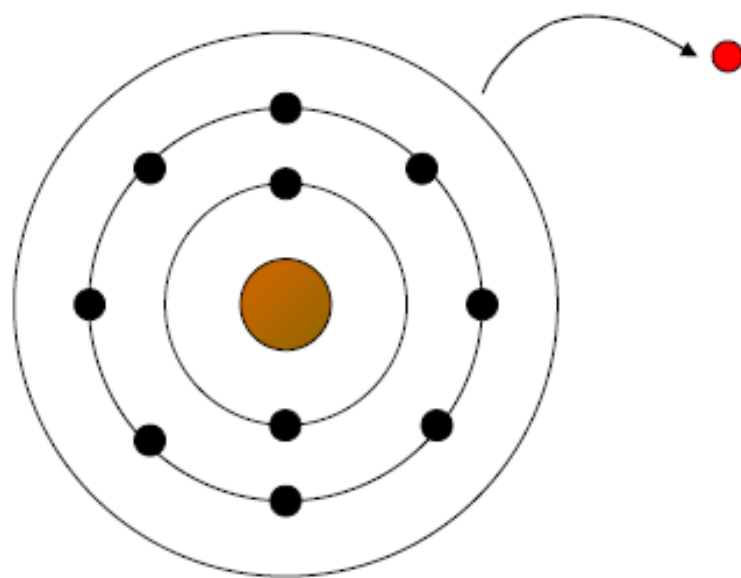
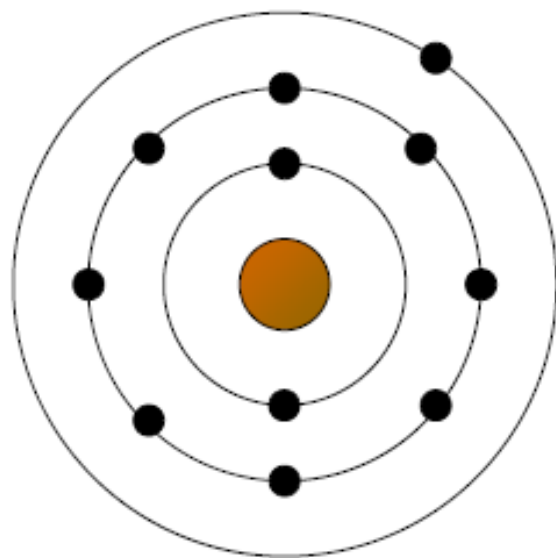
- 1 - L'atomo di sodio perde il suo elettrone esterno e diventa uno ione positivo
- 2 - L'atomo di cloro acquista l'elettrone perduto dal cloro e diventa ione negativo
- 3 - I due ioni, avendo cariche elettriche di segno opposto, si attirano e restano uniti

Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio (NaCl)

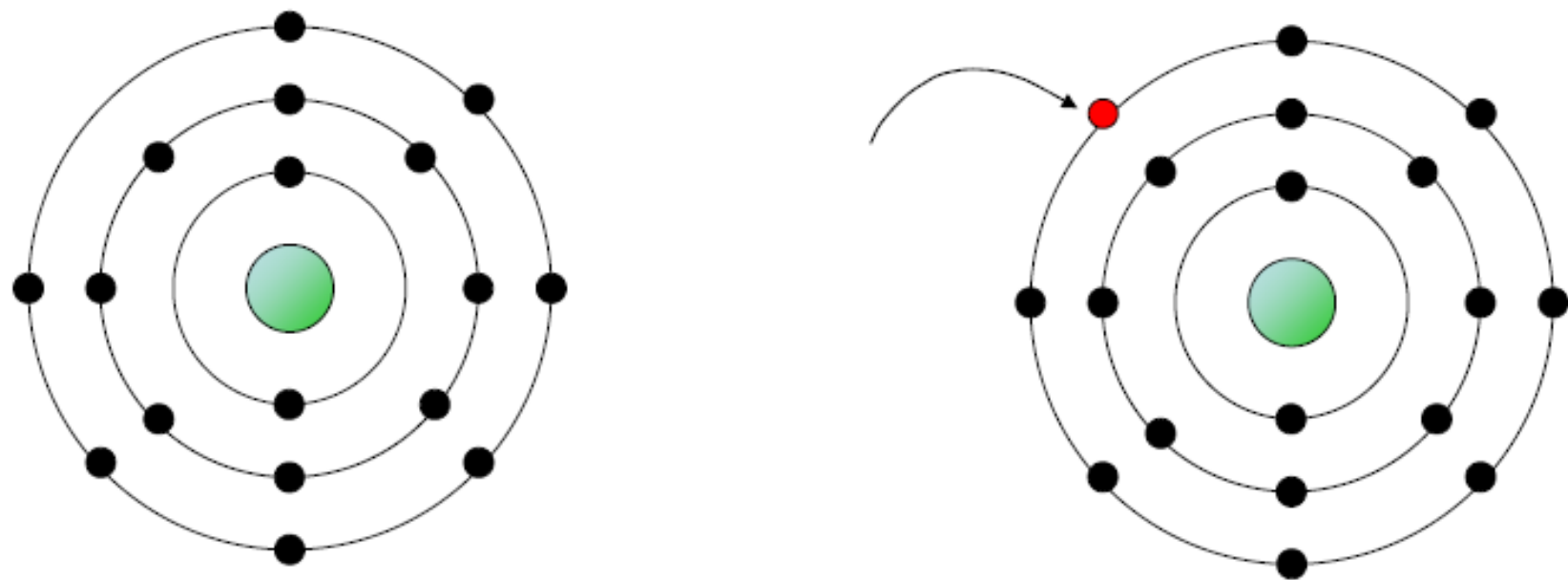
1 - L' atomo di sodio perde il suo elettrone esterno e diventa uno

IONE POSITIVO


 = Atomo di sodio (Na)




2 - L'atomo di cloro acquista l'elettrone perduto dal sodio e diventa
IONE NEGATIVO



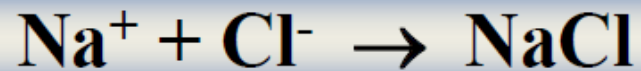
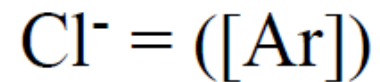
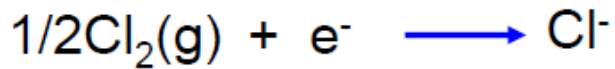
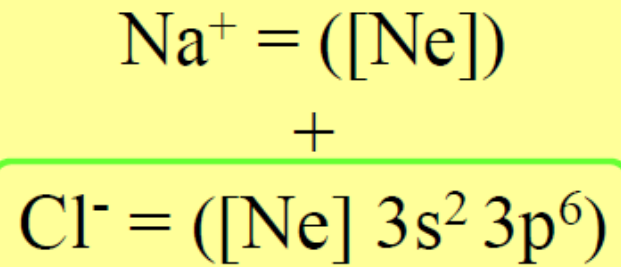
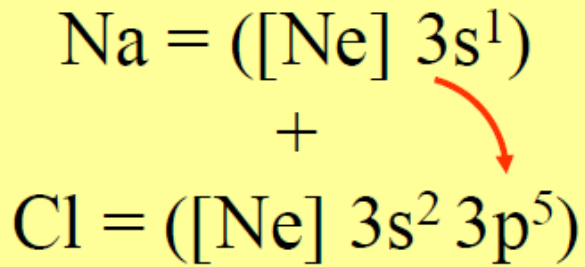
3 - I due ioni, avendo cariche elettriche di segno opposto si attirano e restano uniti

 = Atomo di sodio (Na)

 = Atomo di cloro (Cl)

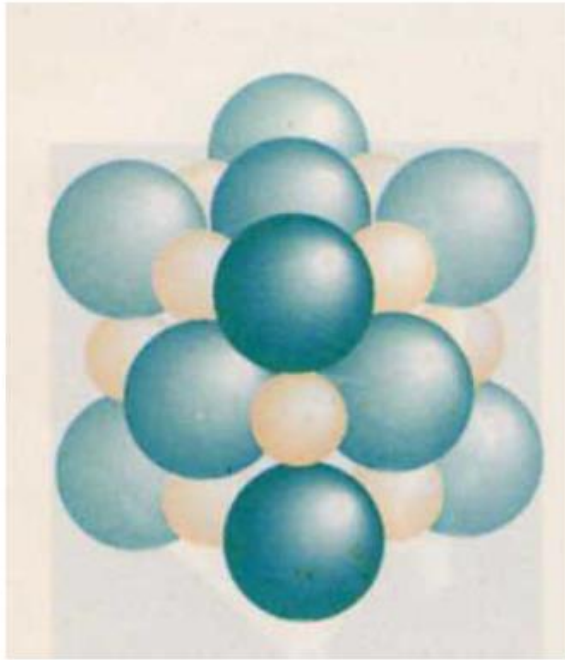


Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio, NaCl

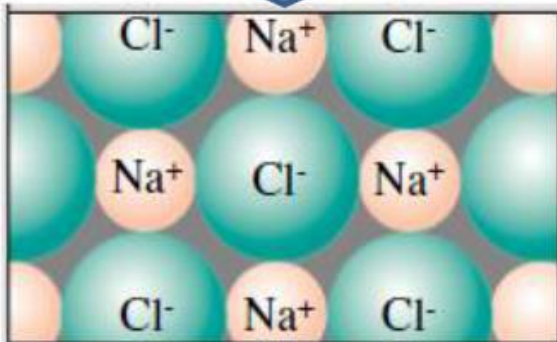


Energia reticolare

Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio, NaCl



NaCl - cloruro di sodio



$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{k q_1 q_2}{r} \quad k = 8,99 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}/\text{C}^2$$

q_1 e q_2 : cariche dei due ioni e

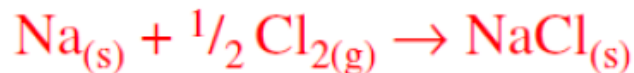
$q_1 = +e$ $q_2 = -e$ con $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$ = carica dell'elettrone

r la distanza fra essi (nel cristallo 2,82 Å per NaCl)

Ciclo di Born-Haber Formazione di NaCl



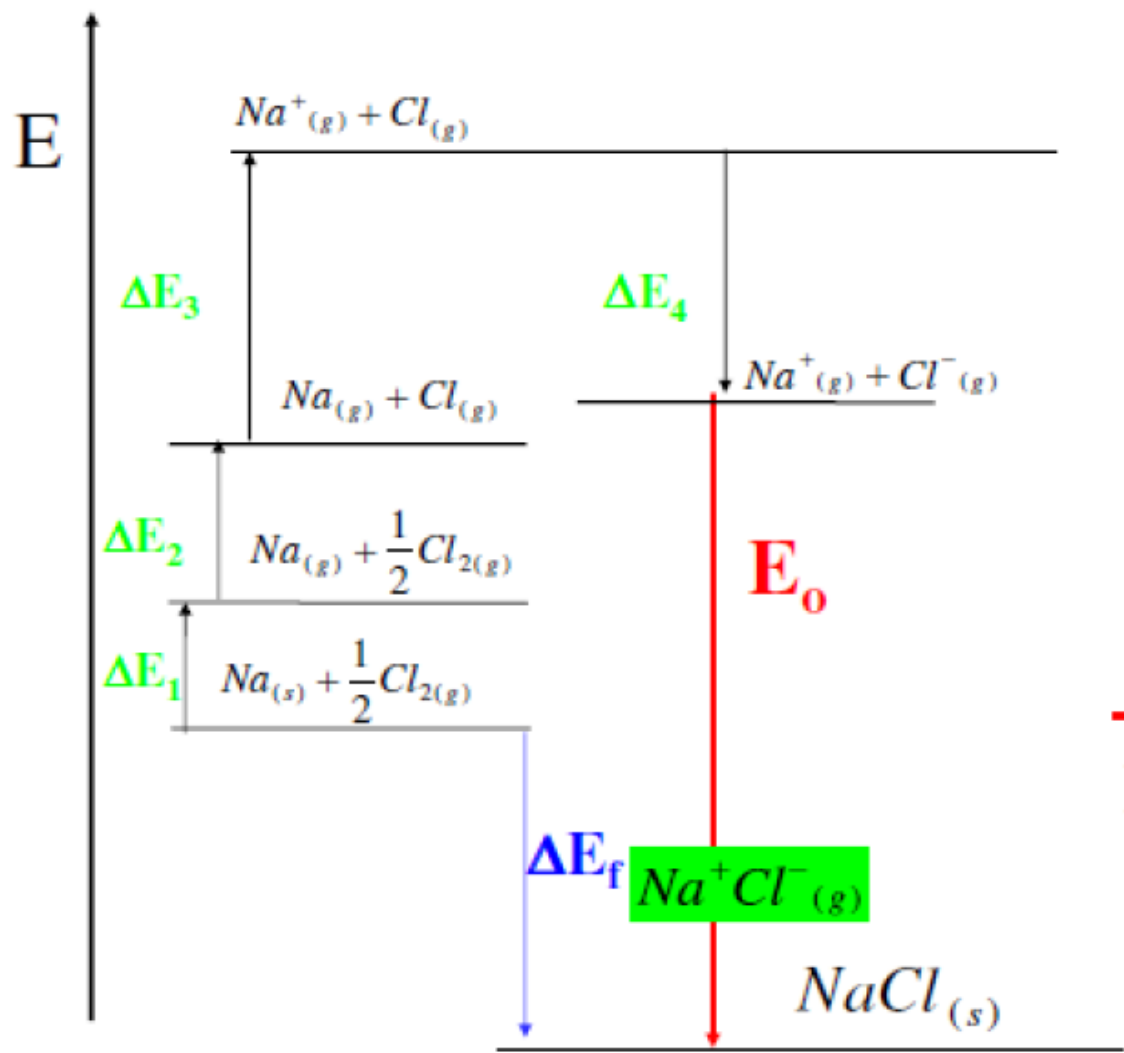
$\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$	$\Delta E_1 = E_{\text{subl}} = 108 \text{ KJ/mol}$	Sublimazione del sodio
$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$	$\Delta E_2 = \frac{1}{2} E_{\text{D}(\text{Cl-Cl})} = 121 \text{ KJ/mol}$	Atomizzazione del cloro
$\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$	$\Delta E_3 = E_{\text{ion}} = 496 \text{ KJ/mol}$	Formazione ione Na ⁺
$\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$	$\Delta E_4 = E_{\text{a.e.}} = -349 \text{ KJ/mol}$	Formazione ione Cl ⁻
$\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$	$\Delta E_5 = E_{\text{ret}} = E_0 = -787 \text{ KJ/mol}$	Combinazione ioni Na ⁺ e ioni Cl ⁻



$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 = \Delta E_{\text{form}} = -411 \text{ KJ/mol}$$

Formazione del cloruro di sodio

Ciclo di Born-Haber Formazione di NaCl



$$\Delta E_1 = + 108 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_2 = + 121 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_3 = + 496 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_4 = - 349 \text{ kJ/mol}$$

$$E_0 = ??? \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_f = - 411 \text{ kJ/mol}$$

$$E_0 = - 787 \text{ kJ/mol}$$

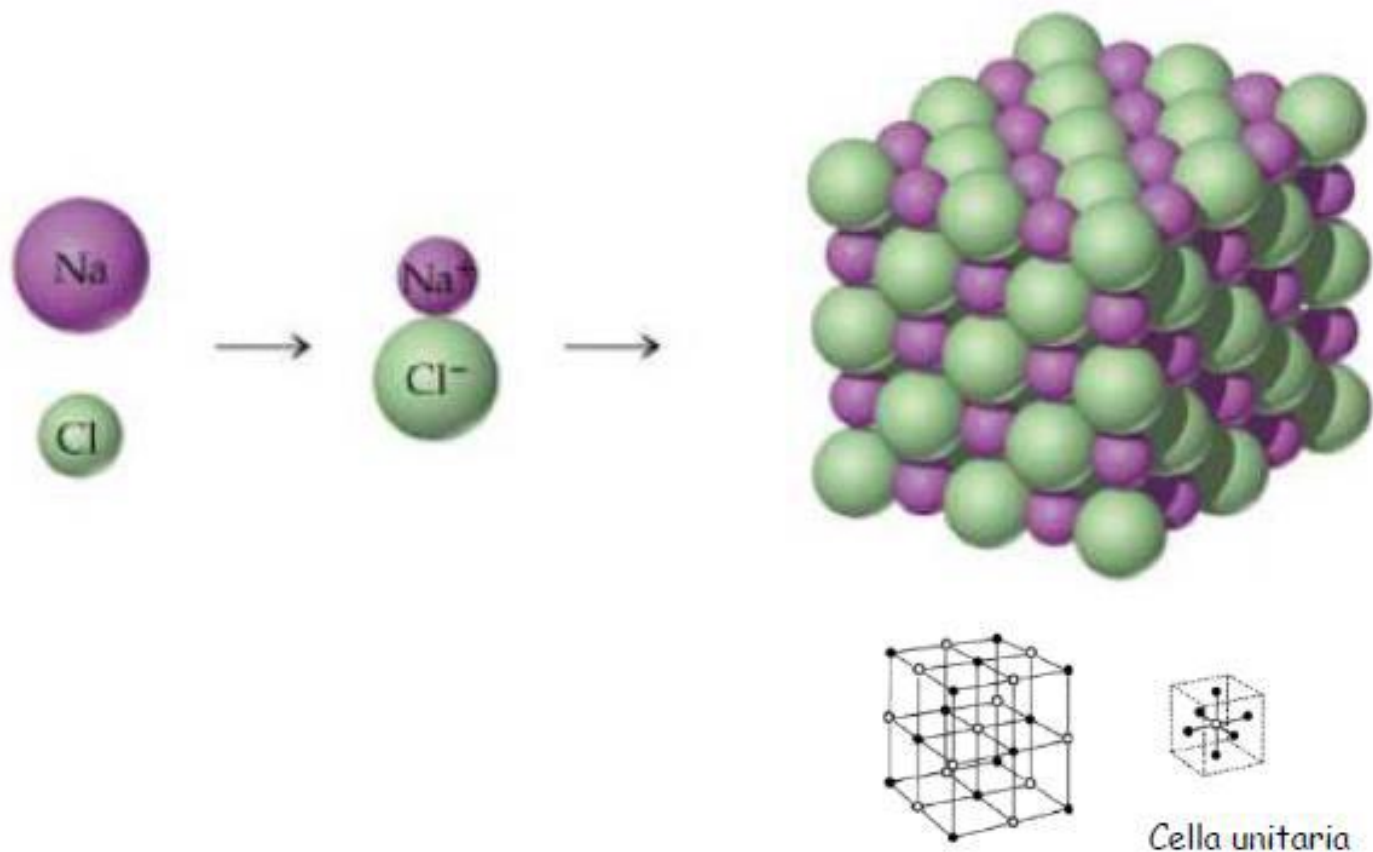
L'**energia liberata** all'atto della formazione del RETICOLO CRISTALLINO per effetto dell'interazione elettrostatica degli ioni positivi con tutti gli ioni negativi del cristallo ,e viceversa, prende il nome di **ENERGIA RETICOLARE**

L'energia reticolare dipende dalla natura degli ioni che compongono il cristallo:

- aumenta all' aumentare della carica degli ioni
- aumenta al diminuire delle loro dimensioni

CARATTERISTICHE DEI COMPOSTI IONICI

- ➔ I composti ionici sono tutti solidi a temperatura ambiente
- ➔ Hanno in genere **punti di fusione elevati** e **punti di ebollizione ancora più elevati**, per cui è difficile farli passare allo stato di vapore
- ➔ Ciò indica che l'attrazione fra gli ioni è forte, per cui occorre molta energia per separarli
- ➔ Sono duri, ma fragili
- ➔ Sono **SOLUBILI in acqua e in solventi POLARI**, insolubili in solventi apolari
- ➔ Sono isolanti allo stato solido, conduttori allo stato fuso



Disposizione degli ioni Na^+ e Cl^- in modo da formare un **RETICOLO CRISTALLINO** tridimensionale in cui sono minime le forze di repulsione tra ioni della stessa carica e massime le forze attrattive tra ioni di carica opposta

LEGAME COVALENTE

Il legame covalente si forma fra atomi la cui differenza dei valori di elettronegatività non è maggiore di 1,7

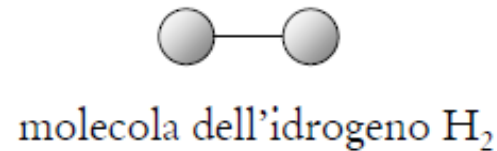
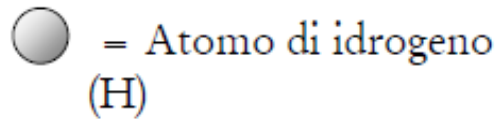
I due atomi **CONDIVIDONO** gli elettroni di legame

Gli elettroni che vengono messi in comune sono elettroni spaiati.

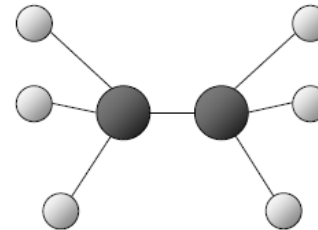
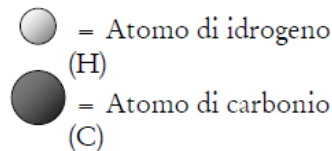
Quando i due atomi si avvicinano a sufficienza, avviene una parziale sovrapposizione dei due orbitali atomici in cui si trovano gli elettroni spaiati: i due orbitali atomici si compenetrano l'un l'altro in una certa regione di spazio, che apparterrà contemporaneamente a entrambi gli atomi (**orbitale molecolare**) e di conseguenza gli elettroni apparterranno ai due atomi

Molecole covalenti

Nelle molecole costituite da **due atomi** (**molecole biatomiche**) come, per esempio, la molecola dell'idrogeno H_2 , un solo legame è sufficiente a tenere insieme i due atomi.



Nelle molecole costituite da più atomi (**molecole poliatomiche**) il numero di legami è maggiore. Ad esempio, nella molecola di **etano** (C_2H_6) costituita da otto atomi, ci sono sette legami: uno fra i due atomi di Carbonio e sei fra gli atomi di Carbonio e Idrogeno.



Molecola dell'etano
(C_2H_6)

Legame covalente puro e covalente polare

Se gli elettroni sono in perfetta compartecipazione fra gli atomi si ha un legame covalente puro – in pratica solo le **molecole omonucleari** sono caratterizzate da un legame covalente puro perché, essendo i nuclei identici, nessuno di essi avrà una maggiore “affinità” per gli elettroni

Se gli **atomi sono diversi**, gli elettroni si disporranno in maniera **asimmetrica**, con densità maggiore in corrispondenza dell’atomo che ha maggiore “affinità” per gli elettroni

L’elettronegatività rappresenta la capacità di un atomo di attrarre verso di sé gli elettroni messi in compartecipazione durante la formazione del legame

- L’affinità elettronica è riferita ad un atomo isolato ed è una forma di energia
- L’elettronegatività è riferita ad un atomo che ha formato un legame e non è una forma di energia

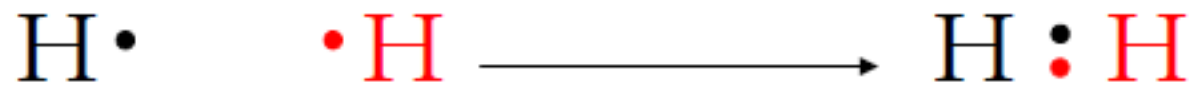
IL LEGAME COVALENTE PURO

Un legame covalente è detto "puro" quando si forma fra atomi con lo stesso valore di elettronegatività, oppure valori molto vicini

In questo caso, gli elettroni che vengono messi in comune fra i due atomi vengono attratti con la stessa forza da entrambi i nuclei e, perciò, vengono ad essere condivisi equamente fra i due atomi (c'è una distribuzione simmetrica della nube elettronica)

Es : la molecola dell'idrogeno (H_2) o del cloro (Cl_2)

MOLECOLA dell' idrogeno (H₂)

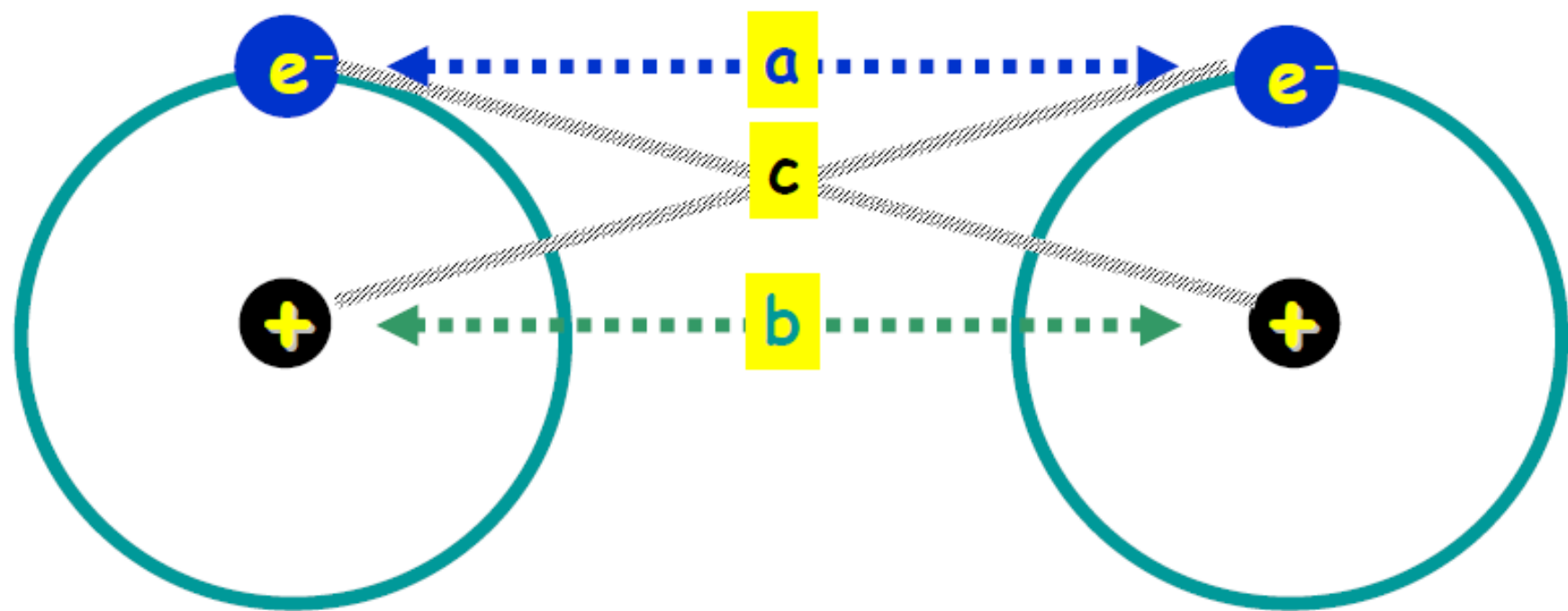


Fra due atomi di idrogeno agiscono forze repulsive ed attrattive.

a) repulsione fra elettroni

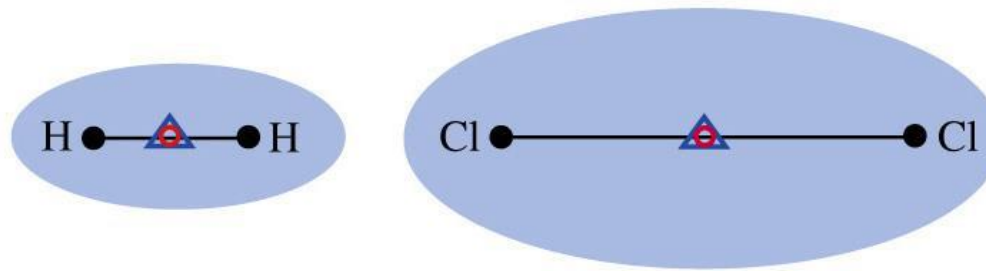
b) repulsione fra nuclei

c) attrazione fra protone ed elettrone di atomi diversi

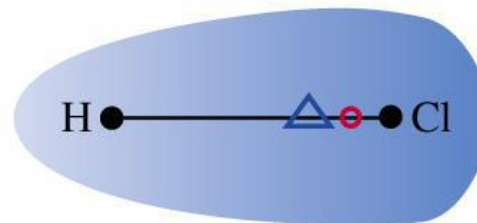


Legame covalente polare

Il legame covalente polare può essere visto come una situazione intermedia fra legame covalente non polare, come in Cl_2 , e legame ionico come in NaCl



(a) Nonpolar covalent bonds



(b) Polar covalent bond

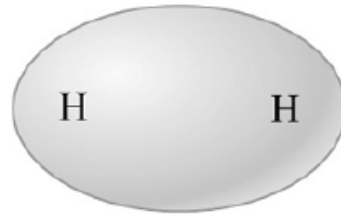
Elettronegatività e Simmetria della Distribuzione Elettronica

La distribuzione elettronica è simmetrica

Legame Covalente

I due atomi hanno lo stesso valore di elettronegatività ($\Delta X=0$)

H_2



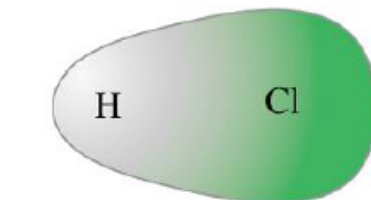
H—H

La distribuzione elettronica risulta asimmetrica

Legame Covalente Polare

I due atomi non hanno lo stesso valore di elettronegatività ($\Delta X \neq 0$)

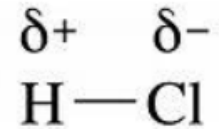
HCl



$\delta^+ \quad \delta^-$
H—Cl

Momento di dipolo

Grandezza vettoriale (μ) che caratterizza un dipolo elettrico



Caratteristiche del vettore

Modulo: Prodotto delle cariche parziali per la loro distanza (distanza di legame)

Direzione: Quella di legame

Verso: Dalla parziale carica positiva a quella negativa (verso l'elemento più elettronegativo)

Risultante dei momenti di dipolo
nulla



Molecola non
polare

Risultante dei momenti di dipolo non
nulla



Molecola
polare

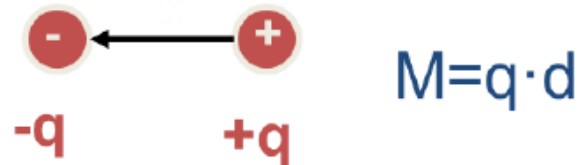
La polarità di una molecola dipende da

- 1) Presenza di legami covalenti polari
- 2) Distribuzione degli atomi nello spazio (Geometria Molecolare)

Legame covalente polare

Una molecola diatomica con legame covalente polare è caratterizzata da un momento dipolare non nullo

Ricordiamo che un **dipolo elettrico** è costituito da due **cariche elettriche** $-q$ e $+q$ poste a **distanza** d . Per una tale disposizione di cariche il momento dipolare è definito come un **vettore** \vec{M} diretto dalla carica positiva alla negativa e con modulo $M=q \cdot d$



Molecole dotate di momento dipolare sono dette **polari**.

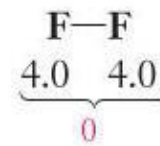
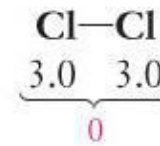
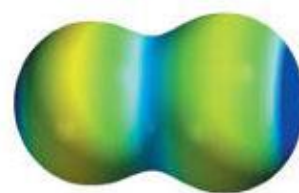
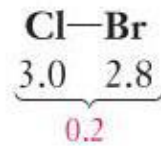
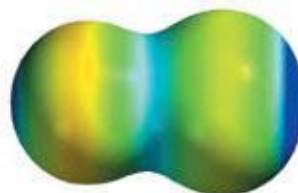
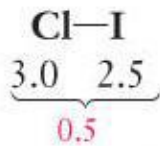
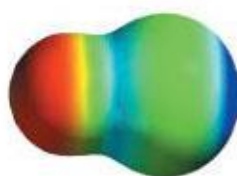
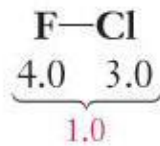
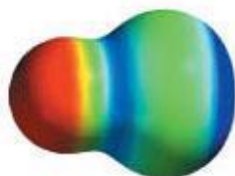
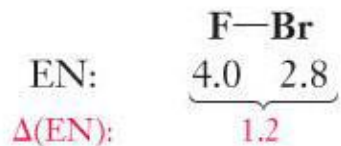
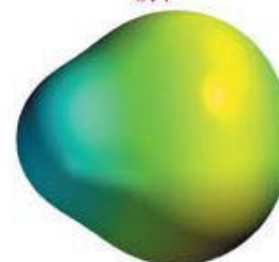
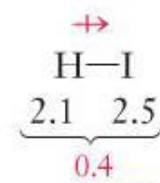
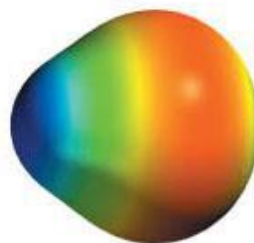
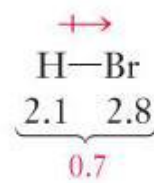
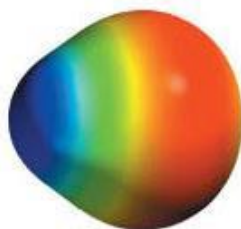
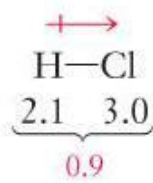
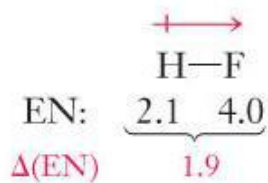
Una molecola quale H-Cl è polare ed ha momento dipolare:



Esempi di molecole polari

Più polare

Meno polare



Formule di Lewis

Per descrivere i legami può essere utile introdurre la rappresentazione semplificata di Lewis per atomi e molecole

Secondo la simbologia di Lewis gli elettroni di valenza di un atomo sono rappresentati da punti collocati attorno al simbolo dell'elemento

I punti sono collocati uno alla volta sui quattro lati del simbolo e solo successivamente accoppiati fino ad esaurire tutti gli elettroni di valenza



N.B. nella simbologia di Lewis la collocazione esatta di ogni singolo punto non ha importanza, esso può essere collocato indifferentemente su uno qualsiasi dei quattro lati

Costruzione delle formule di Lewis

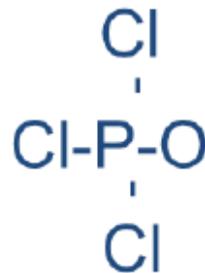
Le formule di Lewis sono rappresentazioni bidimensionali delle formule di struttura che mostrano esplicitamente sia le coppie di legame che quelle di non legame

Esse non danno informazioni sulla forma tridimensionale della molecola

Per poter scrivere la formula di Lewis di una molecola è necessario conoscere il suo scheletro cioè come sono connessi fra loro gli atomi

Per molecole semplici esso può essere previsto in base al criterio che molecole di piccole dimensioni o ioni poliatomici sono costituiti da un atomo centrale (meno elettronegativo) attorno al quale sono legati atomi a più alta elettronegatività, come O, Cl, F.

Ad esempio:



H e F sono sempre terminali (non sono mai l'atomo centrale)

Costruzione delle formule di Lewis

- 1) **Contare il numero totale di elettroni di valenza** sommando gli elettroni di valenza di ogni atomo e tenendo conto della carica per uno ione poliatomico
- 2) **Disegnare lo scheletro della molecola** rappresentando un legame con una coppia di punti o con un trattino
- 3) **Assegnare gli elettroni agli atomi che circondano l'atomo centrale** (o gli atomi centrali) in modo da soddisfare la regola **dell'ottetto**
- 4) **Assegnare gli elettroni rimanenti all'atomo centrale** (o gli atomi centrali) sottoforma di coppie solitarie

La presenza di meno di otto elettroni sull'atomo centrale suggerisce la formazione di legami multipli secondo il criterio:

- 2 elettroni in meno un doppio legame
- 3 elettroni in meno un triplo o due doppi legami

Gli elettroni di legame dei legami multipli sono dati da coppie di elettroni degli atomi laterali. **Atomi che formano spesso legami multipli sono C N O S**

Simbologia di Lewis

Gli elettroni del guscio di valenza di un atomo sono rappresentati da punti collocati intorno al simbolo dell'elemento

	IA ns^2	IIA ns^2	IIIA $ns^2 np^1$	IVA $ns^2 np^2$	VA $ns^2 np^3$	VIA $ns^2 np^4$	VIIA $ns^2 np^5$	VIIIA $ns^2 np^6$
Secondo periodo	Li•	•Be•	•B• •	•C• •	•N• ••	•O• ••	•• •F•• ••	•• ••Ne•• ••
Terzo periodo	Na•	•Mg•	•Al• •	•Si• •	•P• ••	•S• ••	•• •Cl•• ••	•• ••Ar•• ••

Esempi di formule di Lewis



scheletro

elettroni di valenza

$$6+7\times 2=20$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

computo elettroni su atomo centrale

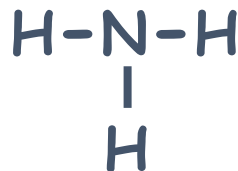
$$20-8\times 2=4$$



attribuzione coppie su atomo centrale

2 coppie

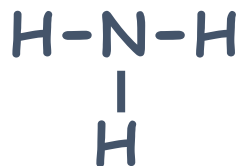
Esempi di formule di Lewis



scheletro

elettroni di valenza

$$5+1\times 3=8$$

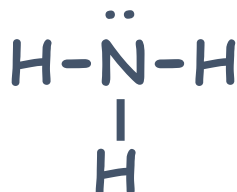


assegnazione elettroni su atomi esterni

su H doppietto non ottetto

computo elettroni su atomo centrale

$$8-2\times 3=2$$

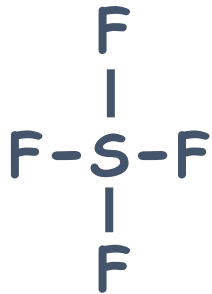


attribuzione coppie su atomo centrale

1 coppia

La coppia solitaria sull'azoto dell'ammoniaca è responsabile delle sue proprietà basiche

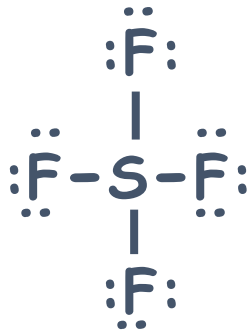
Esempi di formule di Lewis



scheletro SF_4

elettroni di valenza

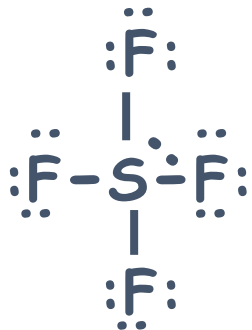
$$6+7\times 4=34$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

computo elettroni su atomo centrale

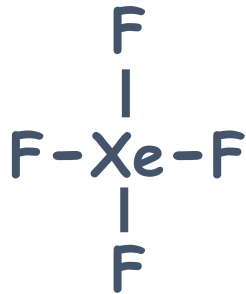
$$34-8\times 4=2$$



attribuzione coppie su atomo centrale

1 coppia

Esempi di formule di Lewis

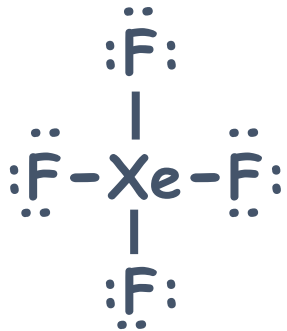


scheletro



elettroni di valenza

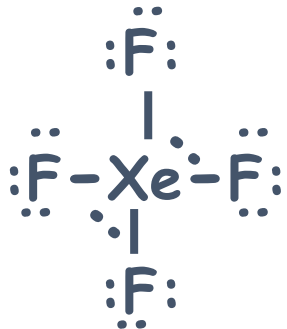
$$8+7\times 4=36$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

computo elettroni su atomo centrale

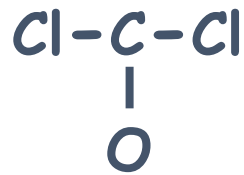
$$36-8\times 4=4$$



attribuzione coppie su atomo centrale

2 coppie

Esempi di formule di Lewis

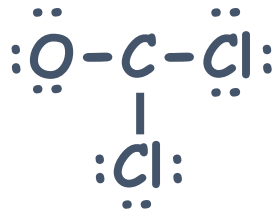


scheletro



elettroni di valenza

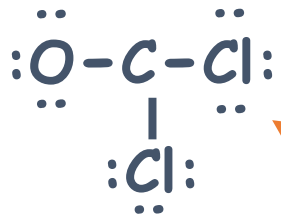
$$4+6+7\times 2=24$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

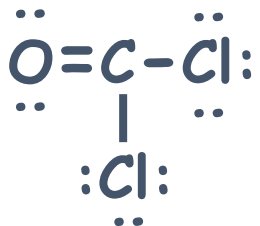
computo elettroni su atomo centrale

$$24-8\times 3=0$$



attribuzione coppie su atomo centrale: 0

su C ci sono solo sei elettroni: una coppia solitaria di O diventa legante



formazione legame doppio

Esempi di formule di Lewis



scheletro



elettroni di valenza

$$4+6\times 2=16$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

computo elettroni su atomo centrale

$$16-8\times 2=0$$



attribuzione coppie su atomo centrale

su C ci sono solo quattro elettroni:
2 coppie solitarie di O diventa leganti



formazione di due legami doppi

Cariche formali

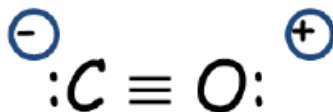
In una formula di Lewis ad ogni atomo può essere associata una carica formale (ipotetica) secondo le seguenti regole:

- 1) Gli elettroni di legame sono equamente condivisi fra i due atomi legati
- 2) Le coppie solitarie sono assegnate all'atomo di appartenenza



carica formale =
numero di e⁻ di valenza (numero del gruppo) -
(numero di e⁻ non condivisi + ½ numero di e⁻ condivisi)

Esempio: CO



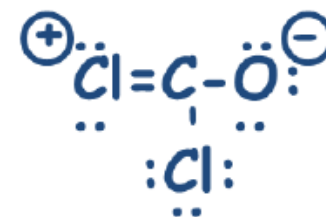
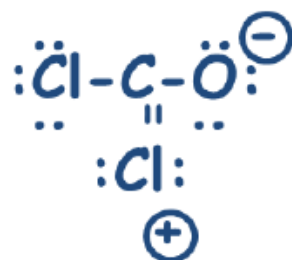
$$\text{C } 4 \text{ (IV gruppo)} - (2 + \frac{1}{2}(6)) = -1$$

$$\text{O } 6 \text{ (VI gruppo)} - (2 + \frac{1}{2}(6)) = +1$$

Cariche formali

Esempio: COCl_2

Sono in teoria possibili tre formule di Lewis



La scelta della **migliore formula di Lewis** è poi effettuata sulla base delle due regole seguenti:

- E' più stabile la formula di Lewis con le **cariche formali più basse**
- E' più stabile la formula di Lewis con la **carica negativa sull'elemento più elettronegativo**