

5

Il legame Chimico

Legame ionico e covalente

Formule di Lewis

Energie di legame

Elettronegatività

Polarità di legame

Cariche formali -Risonanza

LEGAME CHIMICO

Solo raramente si trovano in natura sostanze costituite da atomi isolati. In genere gli atomi si trovano combinati fra loro in composti molecolari, ionici o metallici.

Fra le poche eccezioni notiamo i gas nobili che sono particolarmente stabili e non reattivi.

Ad esempio l'idrogeno in natura esiste come molecole biatomiche in cui due atomi sono legati fra di loro:



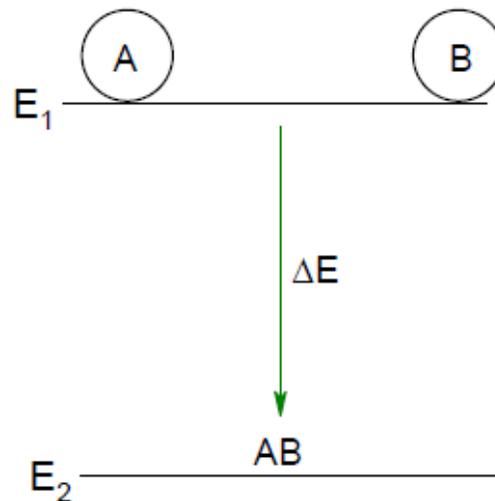
Con il termine **legame chimico** si intende la forza attrattiva che tiene uniti due o più atomi o ioni in una molecola o un solido.



Legame Chimico

Si forma stabilmente se l'aggregato risultante ha **energia minore** degli atomi separati.

$$\Delta E \geq 100 \text{ k J mol}^{-1}$$



$$E_{legame} = \Delta E = \text{energia di legame}$$

Si possono distinguere tre tipi di legame con caratteristiche notevolmente diverse:

- **legame ionico:** nasce dalle forze elettrostatiche attrattive che si esercitano fra ioni di carica opposta in un solido ionico quale NaCl che è costituito da un reticolo di ioni Na^+ e Cl^-
- **legame covalente:** è basato sulla condivisione degli elettroni di valenza da parte di due atomi. La forza di attrazione fra i due atomi deriva dalla attrazione di entrambi i nuclei degli elettroni condivisi. Un esempio è la molecola di H_2 (o Cl_2) in cui due atomi di H (o Cl) condividono i loro due elettroni.
- **legame metallico:** è basato sulla forza di coesione esercitata dagli elettroni di valenza liberi di muoversi attraverso un reticolo di cationi. Ad esempio in un solido metallico quale Na gli elettroni di valenza (uno per atomo) si muovono attraverso l'intero solido nel campo elettrostatico dei cationi Na^+

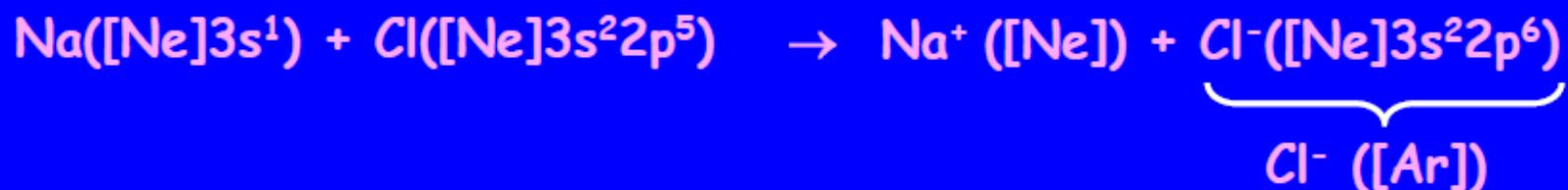
Legame ionico

Sono i legami tipici dei sali: solidi cristallini, fondono ad alte temperature, dopo la fusione conducono corrente elettrica, si sciolgono in acqua e le soluzioni conducono la corrente.

Il legame ionico è dovuto all'attrazione elettrostatica fra ioni positivi e ioni negativi.

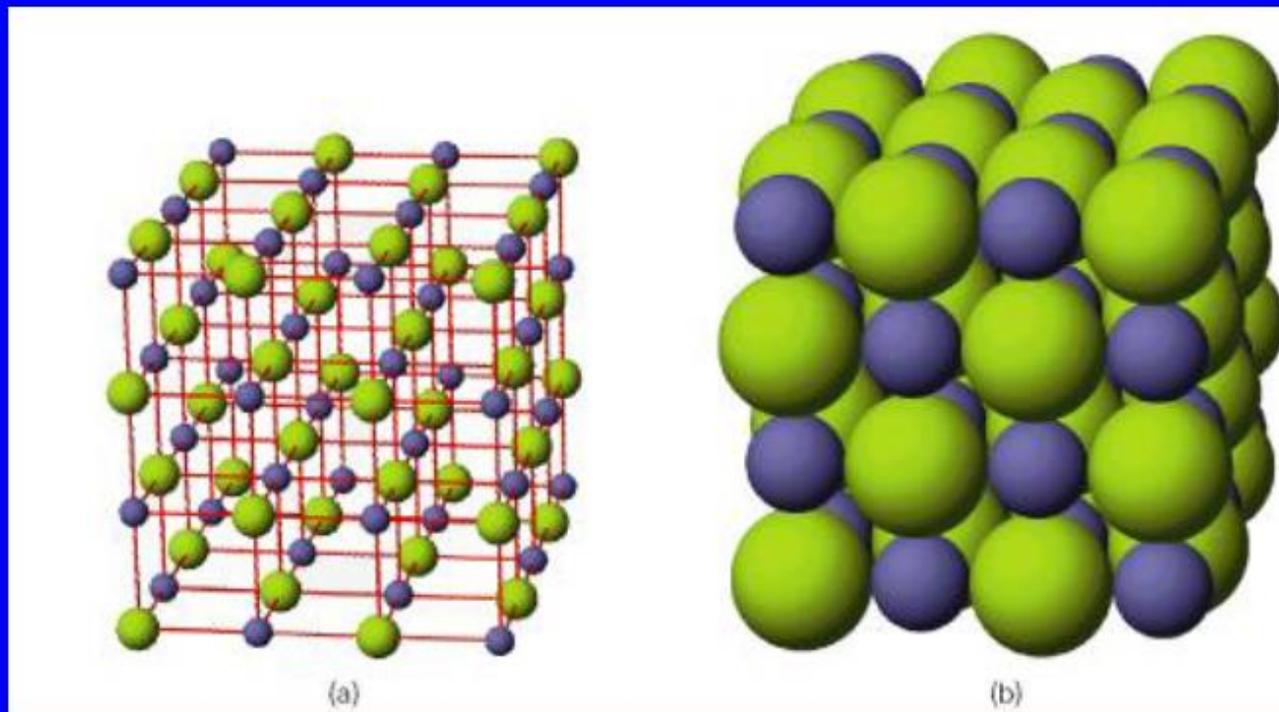
La sua formazione da due atomi richiede preliminarmente il trasferimento di uno o più elettroni da un atomo all'altro con formazione di un catione e un anione.

Ad esempio nella formazione di NaCl si deve avere:



Si noti che in seguito al trasferimento elettronico si ha la formazione di due ioni con configurazione elettronica di un gas nobile

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. Ad esempio nel reticolo cubico del NaCl ogni catione Na^+ è circondato da sei anioni Cl^- e viceversa.



La formazione di legami ionici avviene perché la considerevole diminuzione di energia che si verifica quando gli ioni di carica opposta si attraggono e si impacchettano per formare un reticolo cristallino (*regola generale: ogni volta che si forma un legame si libera E*) è di gran lunga superiore alla quantità di energia necessaria alla ionizzazione degli atomi.

La misura di questa stabilizzazione si chiama *energia reticolare* (quantità di energia necessaria a scindere completamente 1 mole di sostanza solida nei propri ioni allo stato gassoso)

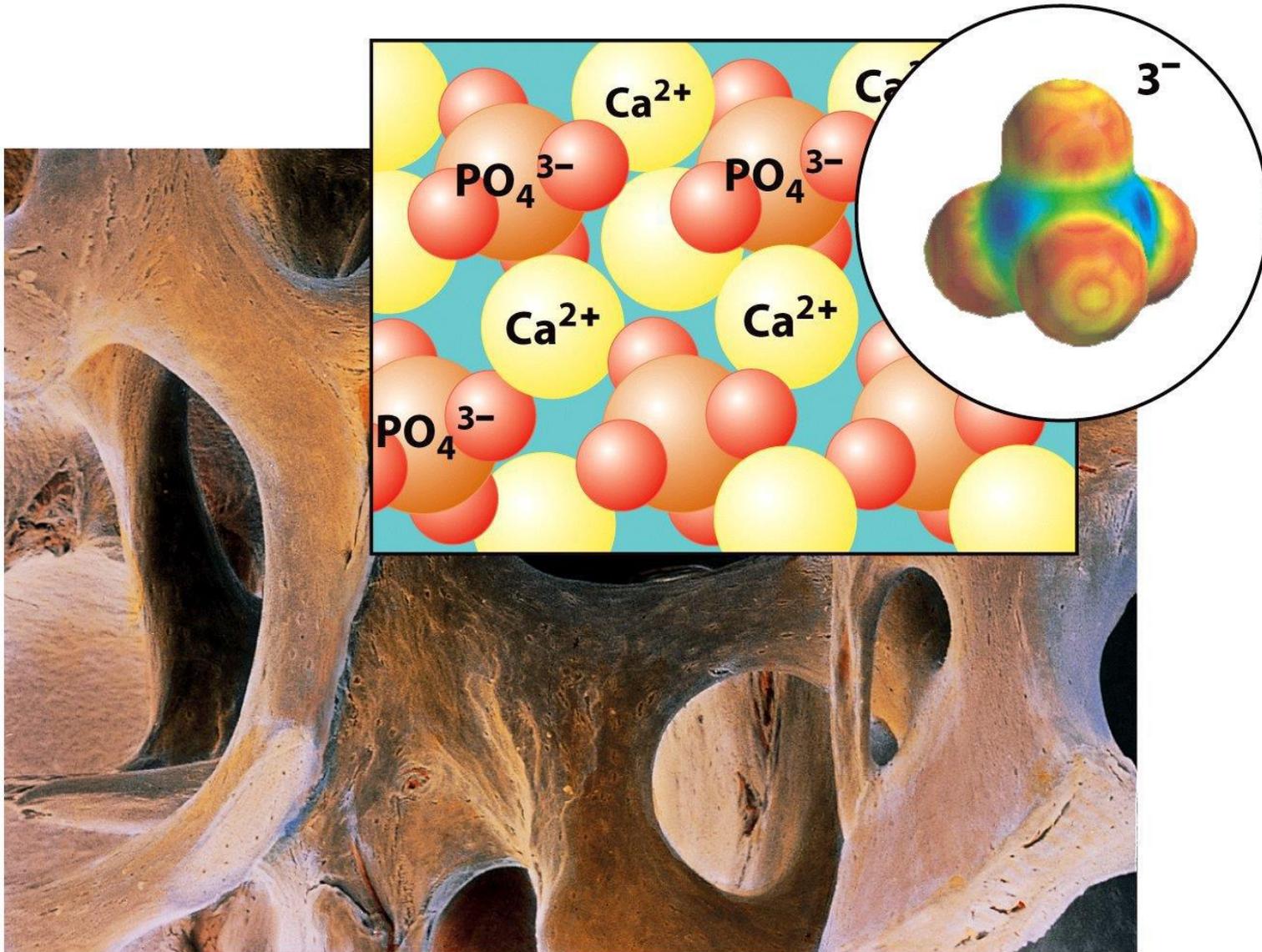


Il valore dell'energia reticolare dipende essenzialmente dalla *forza di attrazione tra gli ioni* che compongono la sostanza (a sua volta direttamente proporzionale al numero di cariche degli ioni ed inversamente proporzionale alla loro distanza), anche se occorre tener conto anche della contemporanea presenza della repulsione tra ioni con stessa carica.

In questo modo si generano *solidi cristallini* che sono organizzati nello spazio secondo schemi geometrici regolari)

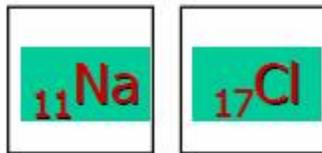
Di norma sono:

- *fragili* (facendo scorrere un blocco di ioni sopra un altro il cristallo si frantuma per via delle forti repulsioni)
- hanno *alto punto di fusione* (all'aumentare della temperatura gli ioni si muovono sempre di più dalle loro posizioni di equilibrio fino a che viene vinta l'energia reticolare e la struttura collassa) Se l'energia reticolare è molto alta i cristalli saranno particolarmente stabili (ad esempio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ costituente delle ossa)

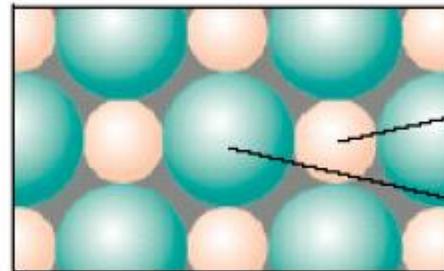


Legame ionico

Attrazione *elettrostatica* fra ioni di carica opposta



Analisi strutturale ai raggi X
di NaCl (densità elettronica)

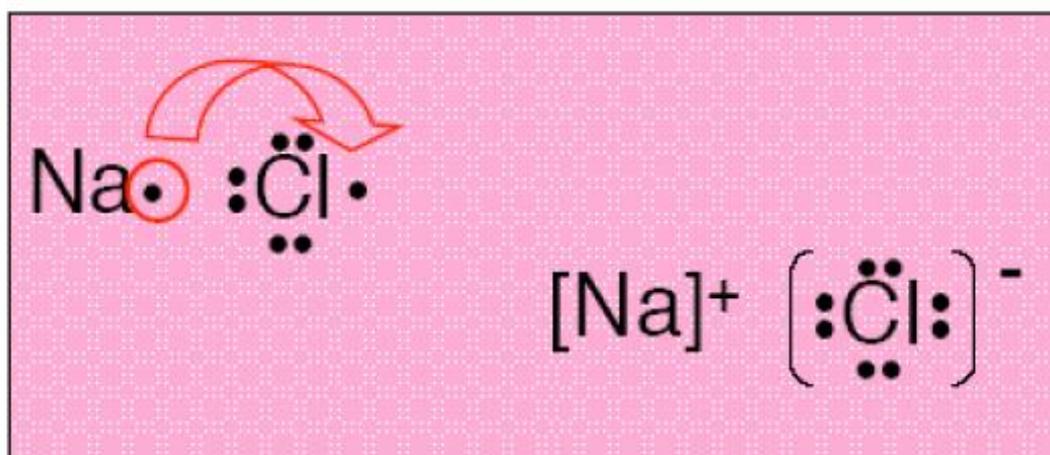
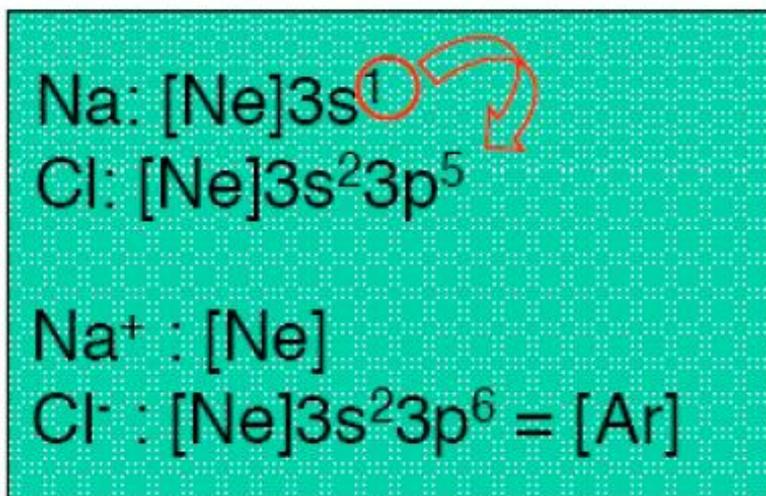


10 elettroni

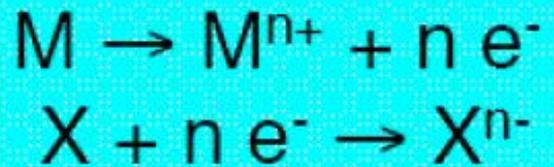
18 elettroni



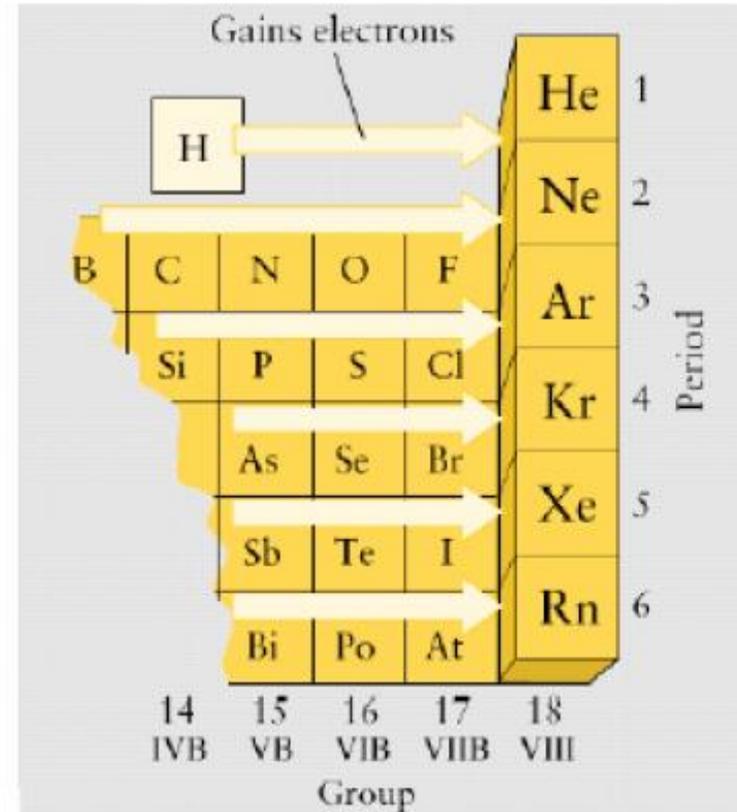
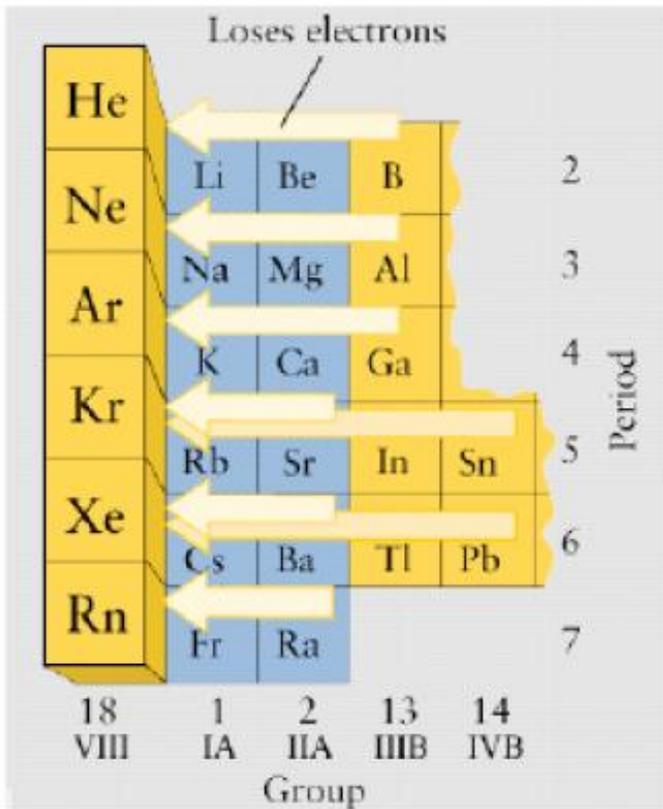
Il legame ionico



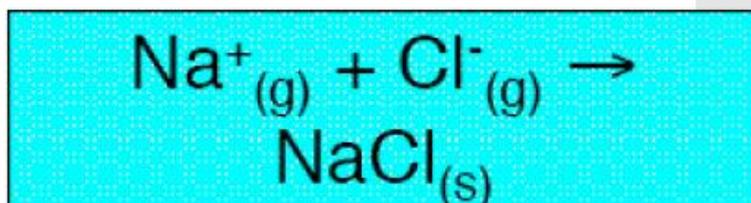
Requisiti per la formazione del legame ionico



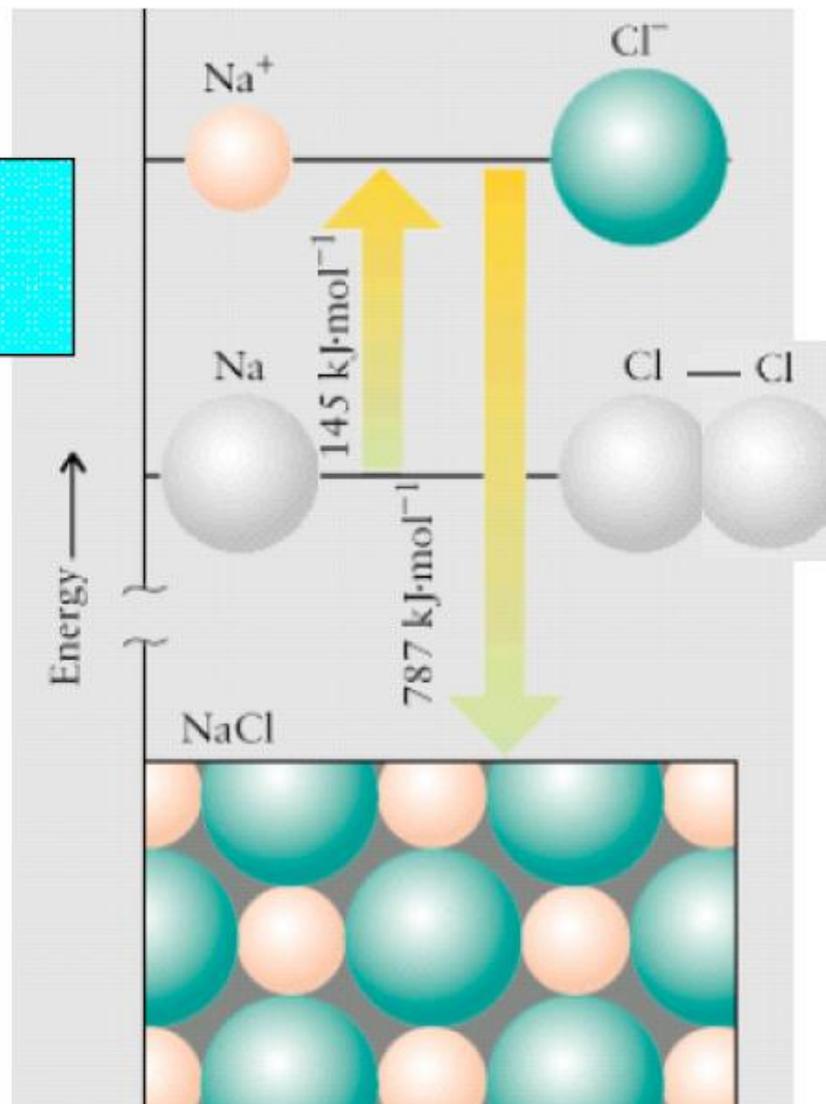
M bassa energia di ionizzazione
X elevata affinità elettronica



Il legame ionico
L'energia reticolare



L'energia reticolare è l'energia che si libera quando i cationi e gli anioni passano dallo stato gassoso isolato al reticolo ionico (solido)



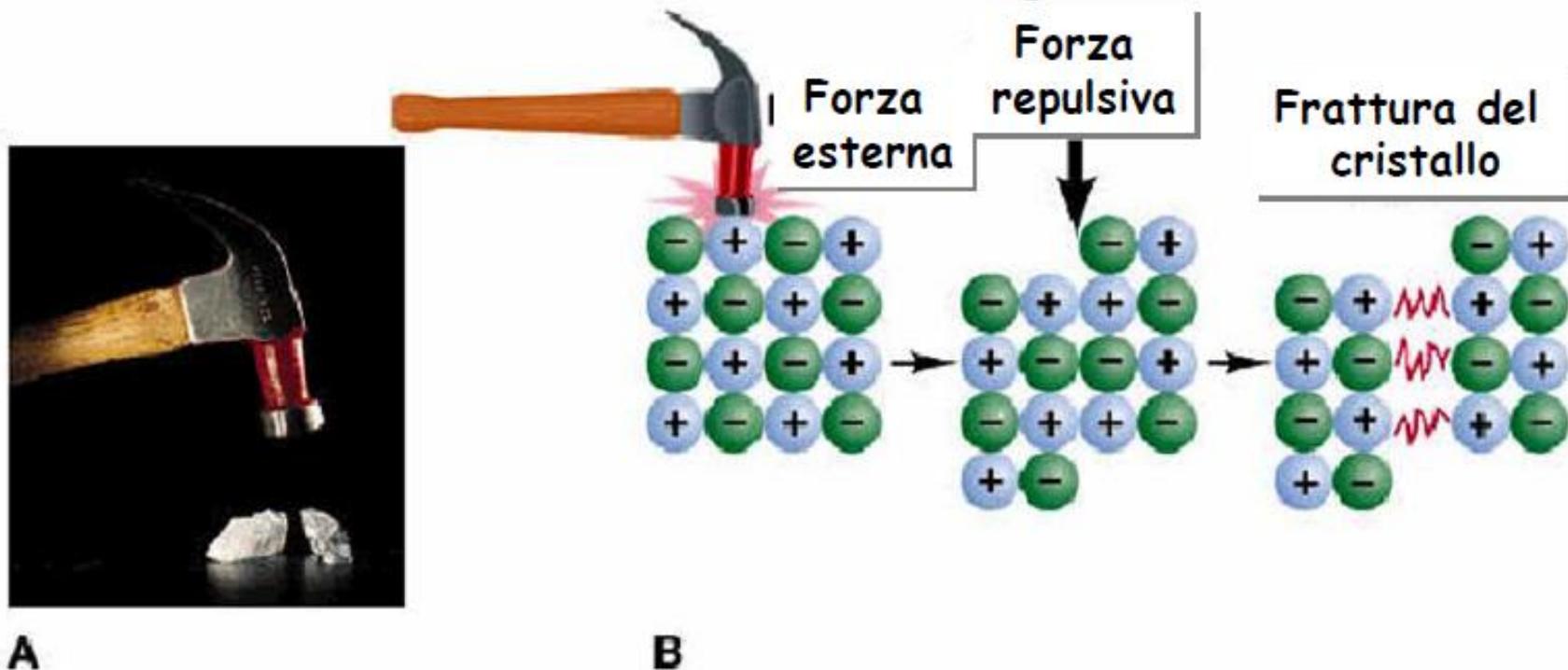
Le proprietà dei composti ionici

- Danno origine a solidi cristallini;
- Hanno alte temperature di fusione;
- Sono ben solubili in acqua

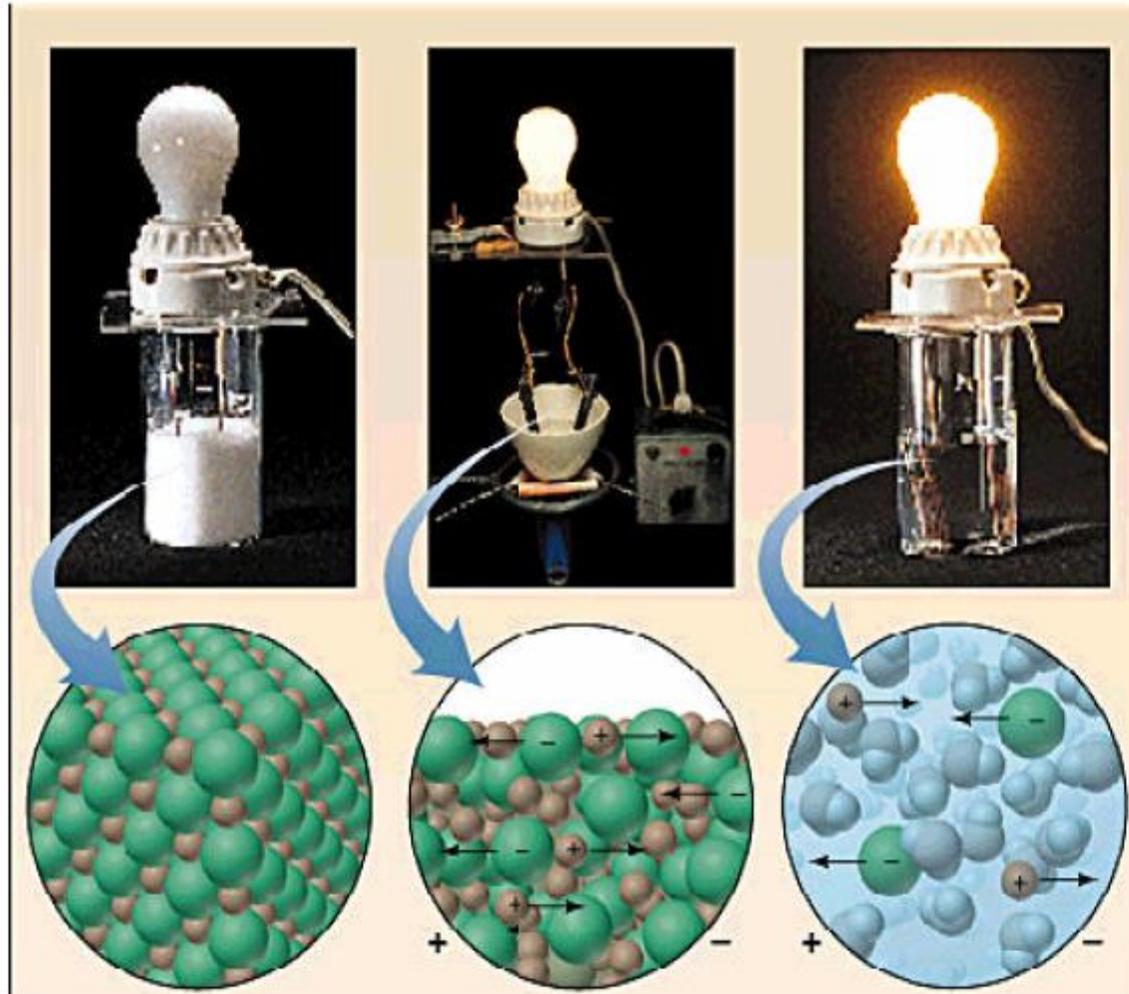
- Sono insolubili in solventi apolari;
- Sono isolanti allo stato solido;
- Sono conduttori allo stato fuso;
- Sono duri, ma fragili

Frattura in Composti Ionici

- ▶ Presentano elevata durezza e fragilità



- ▶ Allo stato fuso conducono la corrente.
- ▶ Rendono conduttori solventi *non* conduttori in cui si sciolgono



Il legame covalente

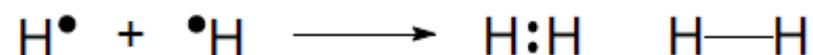
Un atomo è in grado di raggiungere la configurazione ottetziale (elevata stabilità) anche condividendo elettroni con altri atomi



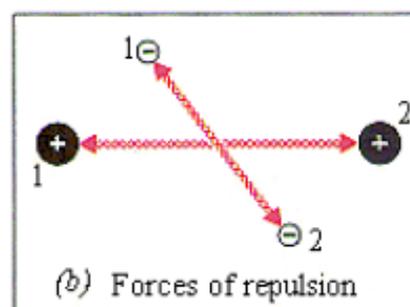
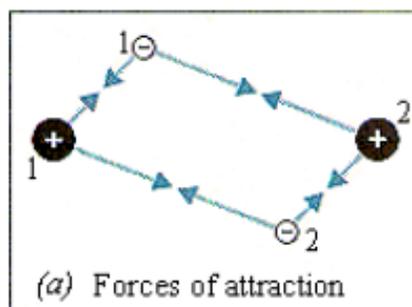
LEGAME COVALENTE

Ognuno dei due atomi mette in comune i propri elettroni, assicurando, se possibile, a ciascun atomo il raggiungimento dell'ottetto.

Esempio: molecola dell'idrogeno (H_2)



Quando due atomi si avvicinano si possono stabilire forze di attrazione (tra l'elettrone di un atomo ed il protone di un altro, vedi (a)), ma anche forze di repulsione (rispettivamente tra i due elettroni ed i due protoni, (b)).



Per far sì che la molecola H_2 sia più stabile di una coppia di atomi di H isolati, le forze di attrazione devono essere maggiori delle forze di repulsione

Curva di potenziale per la molecola di H₂

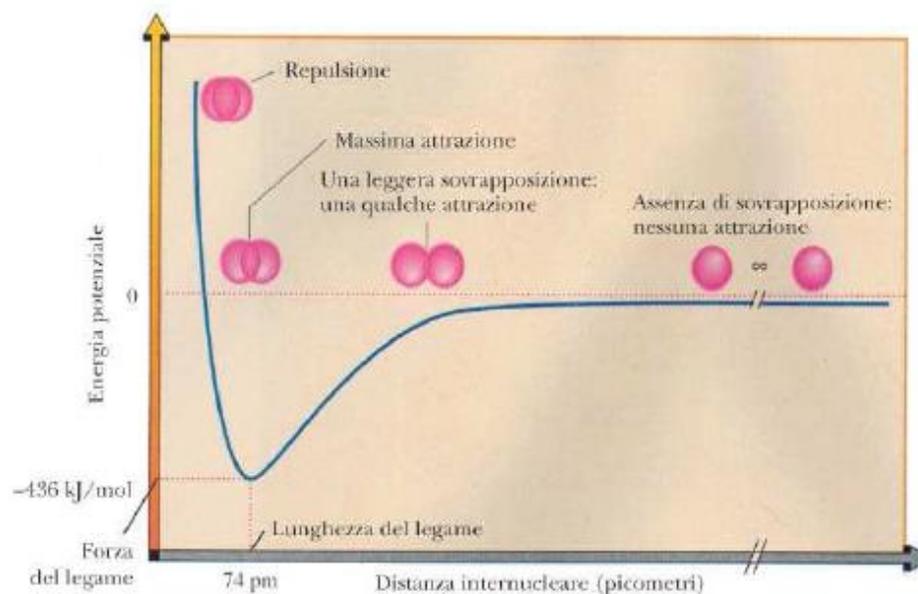


Figura 9.2 Variazione dell'energia nel corso della formazione del legame H-H da atomi H isolati. La sovrapposizione più efficiente degli orbitali 1s si realizza quando la distanza internucleare è pari a 74 pm. Se la sovrapposizione è inferiore (la distanza è maggiore di 74 pm), il legame è più debole. Se la sovrapposizione è maggiore (la distanza è inferiore a 74 pm), consistenti repulsioni intervengono tra i due nuclei e il legame è più debole.

I due elettroni condivisi hanno spin antiparallelo ($\uparrow\downarrow$) perché in questo modo si riduce la repulsione elettronica;

I due elettroni si posizionano tra i due nuclei per ridurre la repulsione tra i due nuclei.

In questo modo gli atomi sono sufficientemente vicini da condividere una coppia di elettroni senza respingersi troppo.

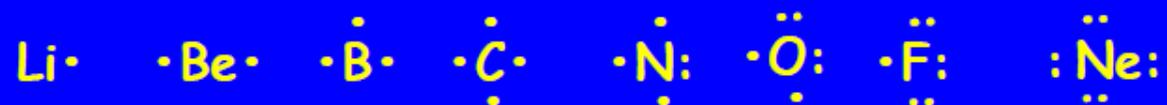
Formule di Lewis

Prima di discutere qualitativamente il legame covalente 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.

Ad esempio



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.

Si noti che non c'è sempre corrispondenza fra la disposizione dei punti nei simboli di Lewis e la configurazione elettronica degli elementi.

La formazione del legame ionico visto prima può essere rappresentata tramite le formule di Lewis con la seguente equazione



Tale scrittura rende evidente come gli atomi assumano la configurazione elettronica di un gas nobile nella formazione degli ioni.

Analogamente:



In realtà l'approccio di Lewis venne introdotto per la descrizione del legame covalente prima dello sviluppo della meccanica quantistica.

Tale approccio è basato sull'ipotesi, poi rivelatasi fondata, che un legame covalente è formato dalla condivisione di coppie di elettroni fra due atomi.

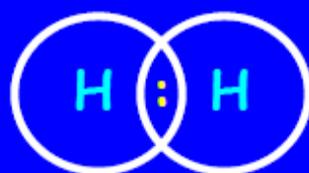
Ad esempio la formazione del legame covalente in H₂ può essere rappresentata:



Quindi in una molecola il legame covalente viene rappresentato da una coppia di punti fra due atomi o , in alternativa, da una linea.



I due elettroni si trovano con elevata probabilità nella regione fra i due atomi per cui si può affermare che ciascun atomo di idrogeno di H_2 presenta la configurazione elettronica dell'elio, $1s^2$



Analogamente la formazione di molecole quali HCl o Cl_2 può essere schematizzata come



ovvero il legame covalente si forma in seguito all'accoppiamento di due elettroni disaccoppiati su ogni atomo. Ciascun atomo acquista così una configurazione elettronica di gas nobile, $1s^2$ oppure $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, stabile.

Una formula che fa uso di punti o linee per rappresentare gli elettroni di valenza è chiamata **formula di Lewis**.

Una coppia di elettroni in questo tipo di formule è detta **coppia di legame** se la coppia di elettroni è condivisa tra due atomi, **coppia non legante o coppia solitaria** se la coppia di elettroni rimane su uno degli atomi.



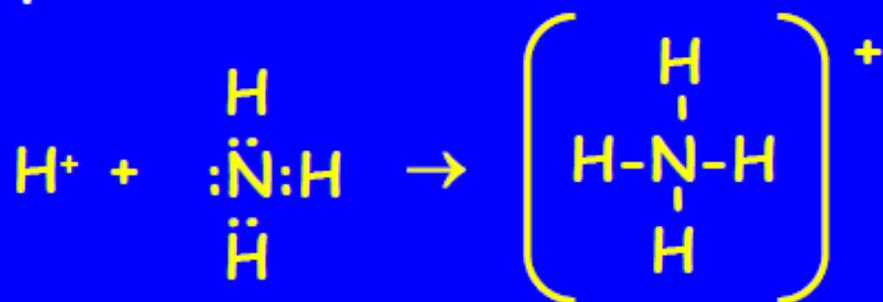
Secondo tale schema il numero di legami covalenti formati da un atomo è uguale al numero di elettroni disaccoppiati nel suo simbolo di Lewis.

Nella formazione del legame covalente entrambi gli elettroni possono provenire dallo stesso atomo:



Un tale tipo di legame è noto come **legame di coordinazione** o **legame dativo**.

Ad esempio



Nella formazione di uno o più legami covalenti ognuno degli atomi raggiunge la configurazione elettronica di un gas nobile.

A parte l'idrogeno, che ne ha due, tutti gli altri atomi possono contenere otto elettroni nel loro guscio di valenza.

La tendenza di un atomo in una molecola ad avere otto elettroni nel proprio guscio di valenza è detta **regola dell'ottetto**.

Questa regola è seguita dalla maggior parte delle molecole ma non da tutte.

Costruzione delle Strutture di Lewis

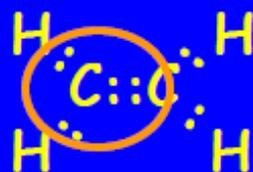
- 1) Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi della molecola
In caso di una molecola carica vengono aggiunti (se la carica è negativa) o tolti (se la carica è positiva) tanti elettroni quante sono le cariche.
- 2) Collegare gli elementi tra loro utilizzando come atomo centrale quello che possiede la più bassa energia di ionizzazione (regola generale) e tracciare un legame semplice con gli altri atomi.
- 3) Disporre gli elettroni rimanenti (tutti gli elettroni di valenza - 2 elettroni per ogni legame) sui singoli atomi come coppie non condivise.
- 4) Se ogni atomo ha raggiunto l'ottetto, la struttura è completata, altrimenti, se le coppie sono insufficienti, è necessario considerare in presenza di legami multipli.

NB: per l'atomo di idrogeno la condizione ottetziale è quello del "duetto".

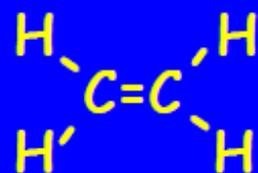
Legami multipli

Finora abbiamo visto solo il caso di un legame singolo in cui una sola coppia di elettroni è condivisa fra i due atomi. E' tuttavia possibile che due atomi condividano due o tre coppie di elettroni. In questo caso si parla di **legame doppio** o di **legame triplo** rispettivamente.

Esempi: etilene



oppure



Esempi: acetilene



oppure



	IA	IIA	IIIA	IVA
Formula chimica	H_2	BeH_2	" BH_3 "	CH_4
Struttura di Lewis	H—H	H—Be—H	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-B-H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$
elettroni di legame	2	4	6	8
elettroni isolati	0	0	0	0
elettroni sull'atomo centrale	2	4	6	8
	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Formula chimica	NH_3	H_2O	HF	Ne
Struttura di Lewis	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-\ddot{N}-H \end{array}$	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-\ddot{O} \end{array}$	$H-\ddot{F} \end{array}$	$:\ddot{Ne}:$
elettroni di legame	6	4	2	0
elettroni isolati	2	4	6	8
elettroni sull'atomo centrale	8	8	8	8

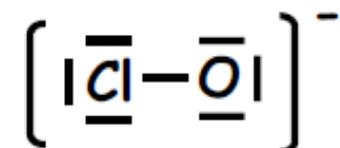
Esempio: ione ipoclorito ClO^-

Elettroni di valenza totali: $7 (\text{Cl}) + 6 (\text{O}) = 13$

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = $13 + 1 = 14$

Coppie di elettroni = 7



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

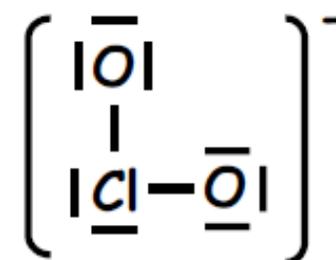
Esempio: ione clorito ClO_2^-

Elettroni di valenza totali: $7 (\text{Cl}) + 12 (2 \times 6, \text{O}) = 19$

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = $19 + 1 = 20$

Coppie di elettroni = 10



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

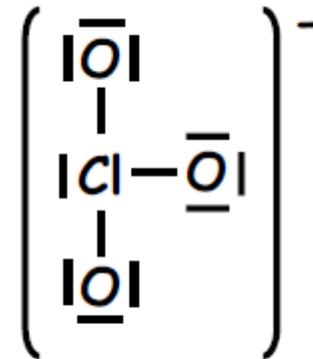
Esempio: ione clorato ClO_3^-

Elettroni di valenza totali: 7 (Cl) + 18 (3x6, O) = 25

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = 25 + 1 = 26

Coppie di elettroni = 13



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

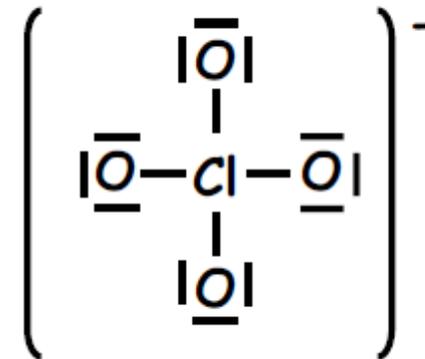
Esempio: ione perclorato ClO_4^-

Elettroni di valenza totali: 7 (Cl) + 24 (4x6, O) = 31

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = 31 + 1 = 32

Coppie di elettroni = 16



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

Esempi di formule di Lewis



scheletro

elettroni di valenza

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



assegnazione elettroni su atomi esterni

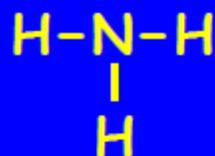
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

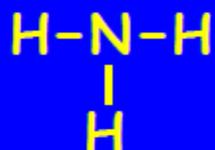
2 coppie



scheletro

elettroni di valenza

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

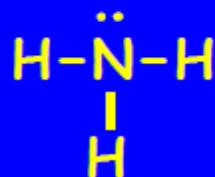


assegnazione elettroni su atomi esterni

su H doppietto non ottetto

computo elettroni su atomo centrale

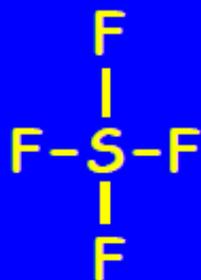
$$8-2\times 3=2$$



attribuzione coppie su atomo centrale

1 coppia

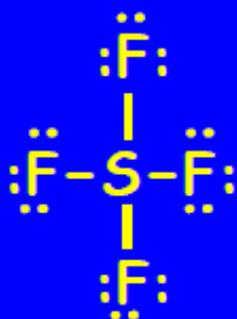
La coppia solitaria sull'azoto dell'ammoniaca
è responsabile delle sue proprietà basiche



scheletro

elettroni di valenza

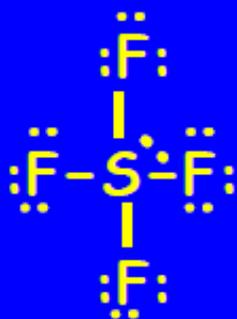
$$6+7\times 4=34$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

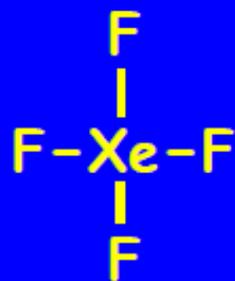
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

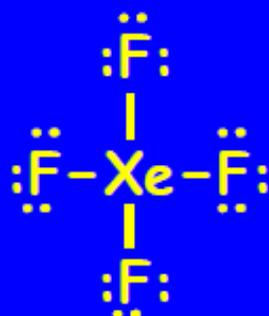
1 coppia



scheletro

elettroni di valenza

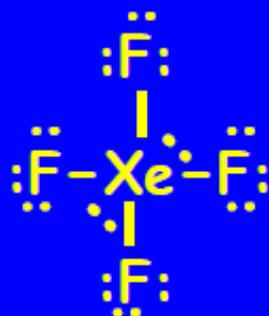
$$8 + 7 \times 4 = 36$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

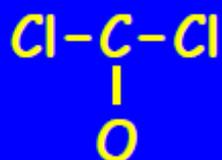
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

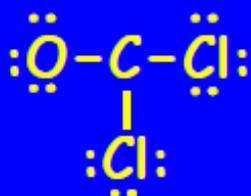
2 coppie



scheletro

elettroni di valenza

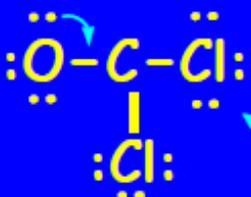
$$4+6+7\times 2=24$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

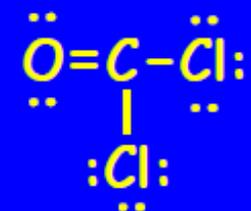
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale: 0

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



formazione legame doppio



scheletro

elettroni di valenza

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



assegnazione elettroni su atomi esterni

computo elettroni su atomo centrale

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



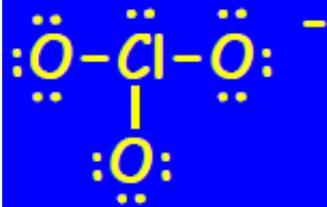
attribuzione coppie su atomo centrale

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



formazione di due legami doppi

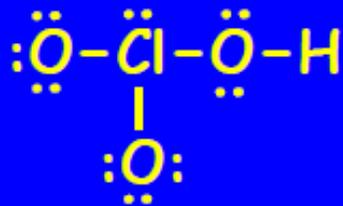
Strutture di ossiacidi e loro anioni



Anione clorato

elettroni di valenza $7+3\times 6+1=26$

una coppia su atomo centrale $26-24=2$



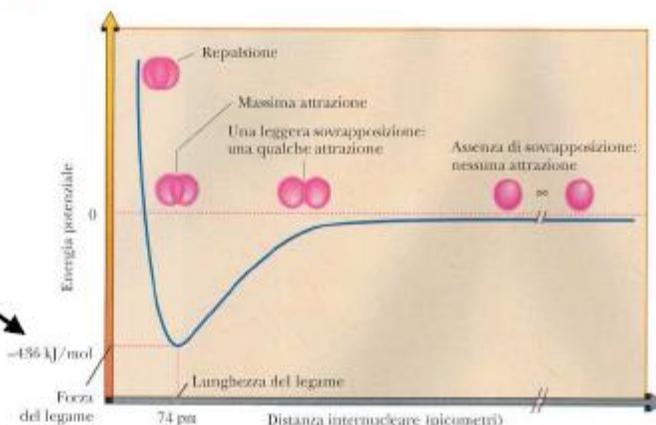
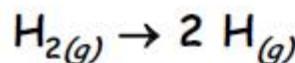
Acido clorico

Un O forma un legame dativo con H^+ :
una coppia di legame O-H sostituisce
la coppia solitaria dell'O

Un ossiacido e il suo anione hanno
formule di Lewis analoghe

Energia di legame

L'*energia di legame* è l'energia che deve essere fornita per rompere il legame medesimo. Ad esempio, l'energia del legame H-H è quella necessaria per dissociare la molecola dell'idrogeno:



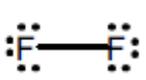
Un'energia di legame elevata significa che occorrerà fornire una notevole quantità di energia per scindere il legame. Una molecola con legami forti tenderà ad essere meno reattiva.

L'energia di un legame è fondamentalmente indipendente dagli altri legami presenti nella molecola, a dimostrazione del fatto che le coppie degli elettroni del legame sono effettivamente localizzate fra gli atomi che formano il legame.

L'energia di legame *aumenta all'aumentare del numero di legami*, perchè aumentano gli elettroni che congiungono gli atomi:

legame	distanza di legame (Å)	energia di legame (kJ/mol)
C-C	1.54	347
C=C	1.34	611
C≡C	1.20	837

L'energia di legame *diminuisce con l'aumentare delle coppie solitarie poste sugli atomi contigui*, perchè coppie solitarie si respingono ed allontanano gli atomi:

molecola		energia di legame (kJ/mol)
H ₂	H—H	436
F ₂		158

L'energia di legame *diminuisce con l'aumentare dei raggi atomici*, perchè gli atomi legati non riescono ad avvicinarsi in maniera efficace

molecola	energia di legame (kJ/mol)
O-H	463
S-H	338
Se-H	312
Te-H	267

molecola	energia di legame (kJ/mol)
H-F	565
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	299

Ipervalenza (espansione ottetto)

Regola ottetto rispettata bene nel *secondo periodo*, non sempre nei successivi :

Es. PF_5 , P \rightarrow 10 elettroni

SF_6 , S \rightarrow 12 elettroni

Composti ipervalenti (ottetto espanso nell'atomo centrale che è detto ipervalente).

Elementi dalla fine del 3° periodo al 6° hanno **orbitali d o f** a bassa energia \rightarrow **espansione l'ottetto** specialmente se legati ad atomi piccoli ed elettronegativi.

Esempi con **alto numero** di elettroni attorno al centrale:
 IF_8^- (16) e XeF_8^{2-} (18);

Molto raro superare i **18 elettroni** (2 s, 6 p, 10 d): solo in alcuni complessi di metalli di transizione

Polarità di legame

In una molecola biatomica omonucleare (cioè con due atomi uguali) gli elettroni di legame sono ugualmente condivisi tra gli atomi che formano il legame.

In questo caso il legame covalente è detto *puro o apolare*.

In un molecola biatomica eteronucleare (atomi diversi), la coppia elettronica di legame viene di norma attratta da uno dei due atomi.

In questo caso il legame è detto covalente *polare*.

La tendenza che ogni elemento manifesta nell'attrarre su di sé gli elettroni è detta *elettronegatività* (χ) che rappresenta un'altra proprietà periodica.

L'elettronegatività è una grandezza empirica che non può essere misurata sperimentalmente.

L'elettronegatività non coincide con l'affinità elettronica, la prima si riferisce ad un atomo legato che attrae una coppia di elettroni condivisa, mentre la seconda si riferisce all'energia coinvolta nell'acquisizione di un elettrone da parte di un atomo isolato in fase gassosa

L'**elettronegatività** è una misura (teorica e convenzionale) della tendenza di un atomo in una molecola ad attrarre su di sé gli elettroni condivisi di un legame covalente. Sono proposte diverse scale quantitative di elettronegatività.

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

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

In questa scala un atomo è tanto più elettronegativo (χ maggiore) 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)

Fino a poco tempo fa erano note solo poche affinità elettroniche, quindi si usava di più un'altra scala, quella di Pauling che è qualitativamente simile a quella di Mulliken. In tale scala l'elemento più elettronegativo è il **fluoro**. In generale l'elettronegatività aumenta da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce scendendo lungo un gruppo.

1												13	14	15	16	17	
H 2.1													B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Li 1.0	Be 1.5												Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
Na 0.9	Mg 1.2																
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	
Cs 0.8	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.4	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac [†] 1.1	* Lanthanides: 1.1-1.3 † Actinides: 1.3-1.5														

Pauling: definizione di elettronegatività χ_P

Capacità di un atomo di attrarre gli elettroni di legame.

(1930) : scala relativa

Confronto energie legame E_{X-Y} in molecole A-B vs. A-A e B-B.

• In molecole omonucleari \rightarrow legame covalente puro.

• Ipotesi: se anche A-B covalente puro $E_{A-B} = (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2}$

$\rightarrow \chi_P(A) = \chi_P(B)$

• Se invece $E_{A-B} > (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2} \rightarrow \chi_P(A) \neq \chi_P(B)$:

\rightarrow legame A-B stabilizzato da un contributo elettrostatico

$\Delta = E_{A-B} - (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2}$ e $|\chi_P(A) - \chi_P(B)| = 0.103 \cdot (\Delta)^{1/2}$

(E_{X-Y} in kJ/mol)

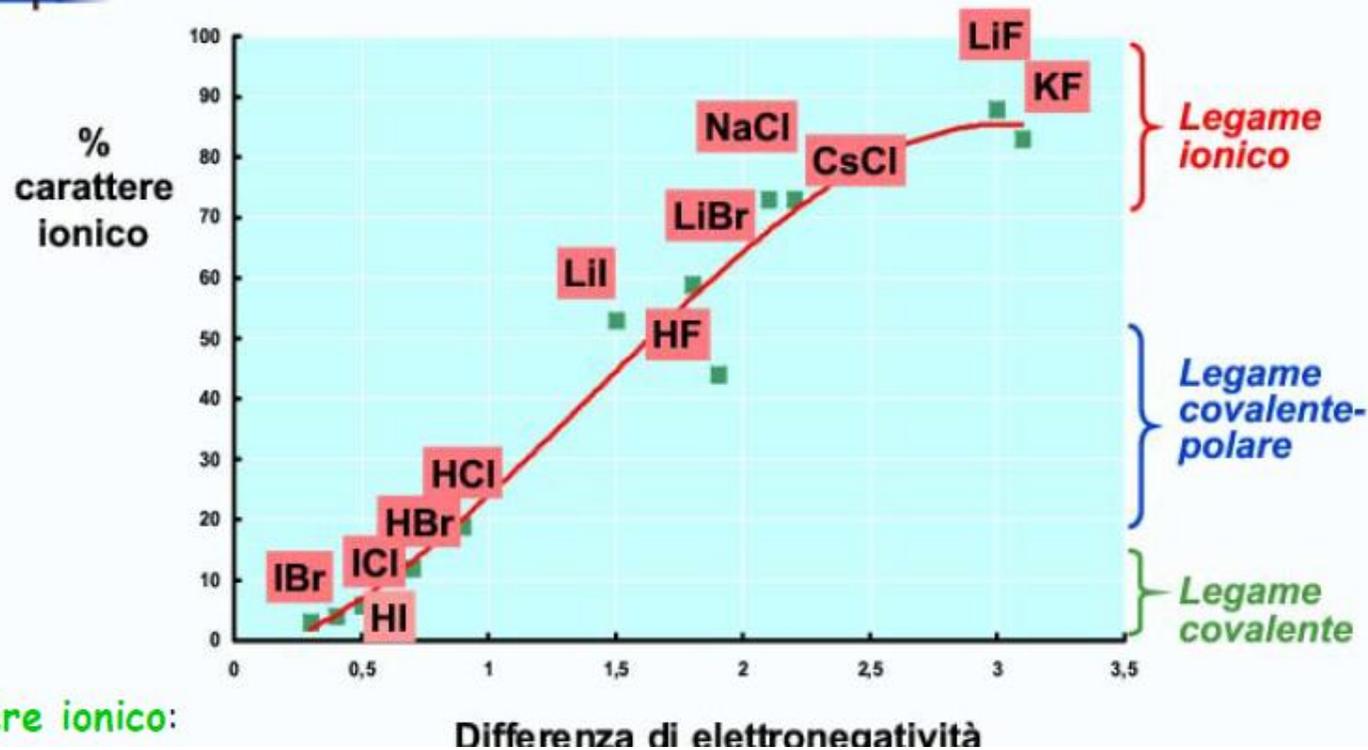
• Si pone $\chi_P(H) = 2.20 \rightarrow$ si ricavano tutte $\chi_P(Y)$ dalle E_{H-Y}

Esempio: $E_{H-H} = 436$, $E_{F-F} = 158$, $E_{H-F} = 565$ kJ/mol

$|\chi_P(H) - \chi_P(F)| = 0.103 \cdot (565 - (436 \cdot 158)^{1/2})^{1/2} = 1.78$

Poiché deve essere $\chi_P(F) > \chi_P(H)$ ho che $\chi_P(F) = 3.98$

Relazione tra carattere ionico e differenza di elettronegatività



Carattere ionico:

La differenza di elettronegatività fra due atomi legati dà una stima della polarità del legame.

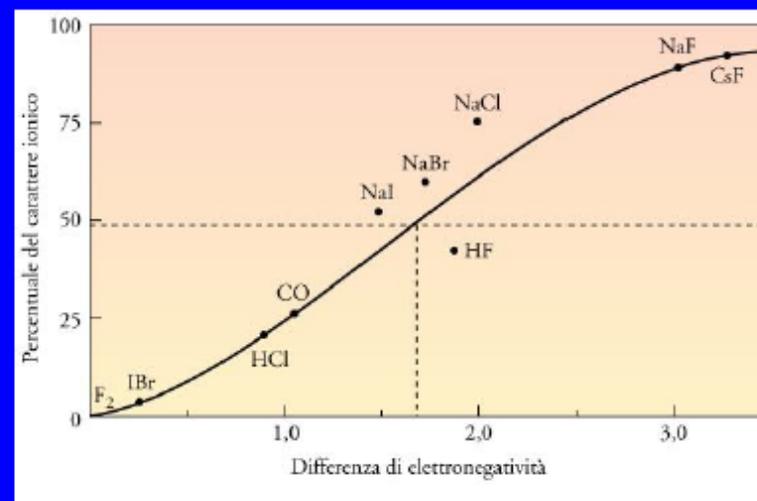
Se la differenza di elettronegatività è grande il legame è ionico altrimenti è covalente polare.

H-H $\Delta\chi=0,0$ **covalente non polare**

H-Cl $\Delta\chi=0,9$ **covalente polare**

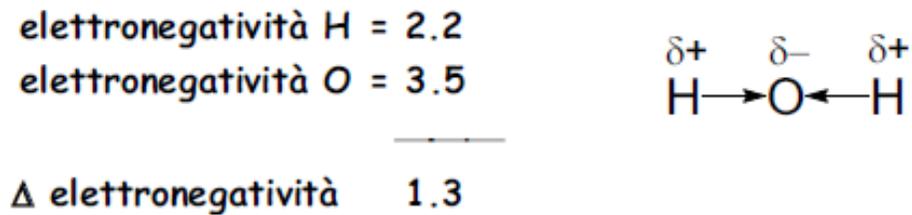
Na⁺ Cl⁻ $\Delta\chi=2,1$ **ionico**

La carica negativa sarà spostata verso l'atomo più elettronegativo



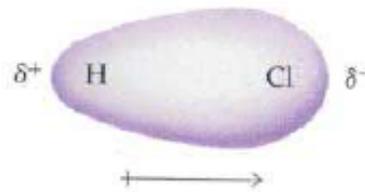
In un legame covalente la coppia elettronica condivisa risiederà di preferenza sull'atomo più elettronegativo.

La differenza di elettronegatività tra due atomi misura la polarità del legame: maggiore è la differenza, maggiore sarà la polarità.



Il legame sarà polare, con una parziale carica (δ) positiva sugli atomi di H ed una parziale carica negativa sull'atomo di O. La freccia punta verso l'atomo più elettronegativo.

Altro esempio: HCl



Considerando l'elettronegatività, si può immaginare che il legame ionico sia un legame covalente che si forma tra due elementi con elettronegatività molto diverse. Il legame è così polare che gli elettroni di legame si possono attribuire all'elemento più elettronegativo che diventerà un anione mentre l'altro elemento diverrà un catione.

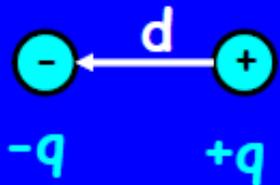
D'altra parte anche il legame covalente polare può essere considerato come un legame parzialmente ionico.

Il grado di covalenza di un legame può essere approssimativamente valutato in funzione della differenza di elettronegatività:

$\Delta\chi = 0$	legame covalente apolare
$\Delta\chi < 0.4$	legame prevalentemente covalente
$0.4 < \Delta\chi < 1.7$	legame covalente polare
$\Delta\chi > 1.7$	legame prevalentemente ionico

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 $M=q \cdot d$



$$M = q \cdot d$$

Molecole dotate di momento dipolare sono dette polari. Una molecola quale H-Cl è polare ed ha momento dipolare:



$$M = \delta \cdot d$$

L'unità di misura del momento dipolare è il **Debye (D)** che è di tipo c.g.s.

Nel sistema SI $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

Un sistema costituito da due cariche **+e** e **-e** ad **1 Å** ha M:

$$M = \frac{1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^{-10} \text{ m}}{3,34 \times 10^{-30} \text{ C m/D}} = 4,8 \text{ D}$$

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

La carica formale è poi ottenuta sottraendo il numero di elettroni così calcolato al numero di elettroni di valenza dell'atomo libero.

Esempio: CO

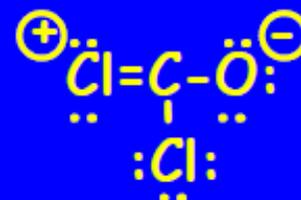
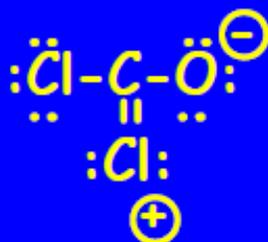
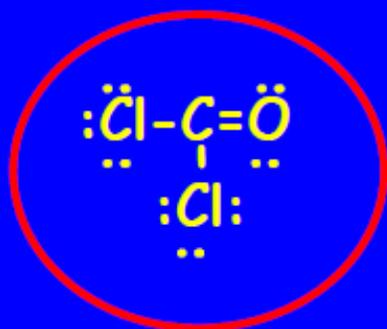


$$\text{C} \quad 4 \text{ (IV gruppo)} - 5 = -1$$

$$\text{O} \quad 6 \text{ (VI gruppo)} - 5 = +1$$

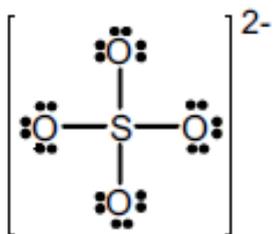
Esempio: COCl_2

Sono in teoria possibili tre formule di Lewis

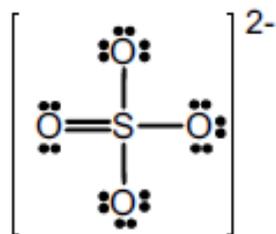


La scelta della migliore formula di Lewis è poi effettuata sulla base delle due regole seguenti:

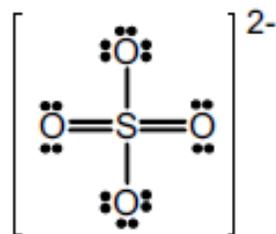
- È più stabile la formula di Lewis con le cariche formali più basse
- È più stabile la formula di Lewis con la carica negativa sull'elemento più elettronegativo



a



b



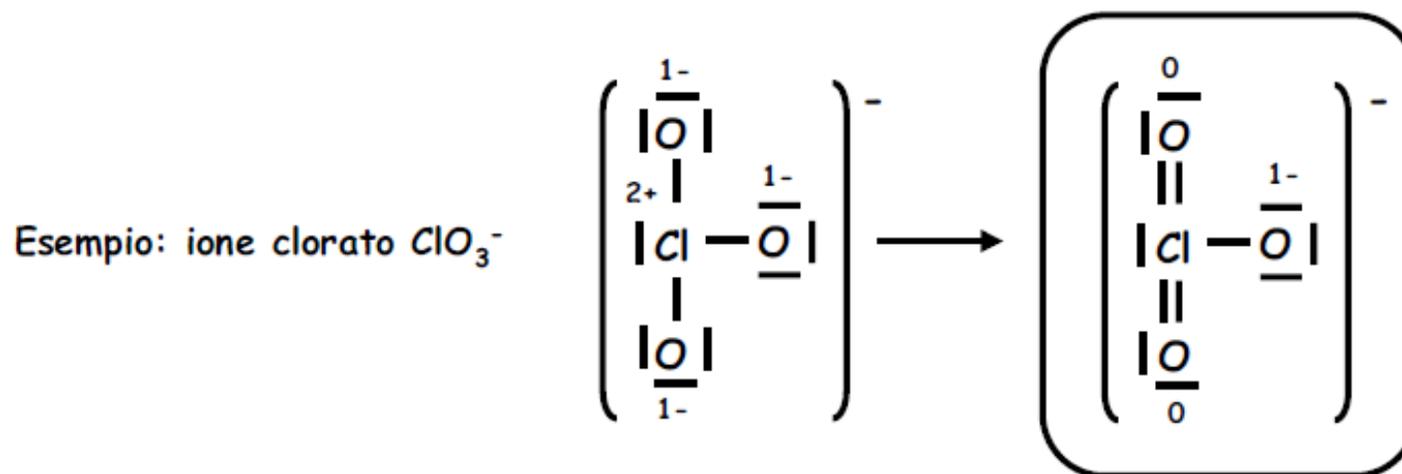
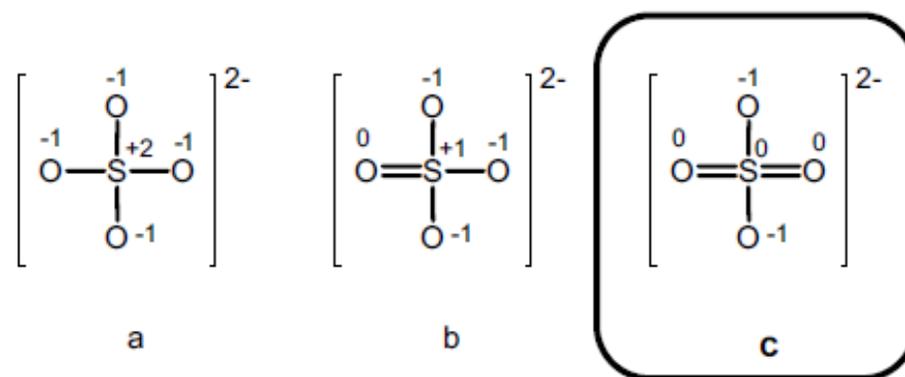
c

Esempio: ione solfato SO_4^{2-}

struttura di Lewis	Carica formale S	carica formale -O	carica formale =O
a	2+	1-	-
b	1+	1-	0
c	0	1-	0

Le strutture più stabili sono quelle in cui:

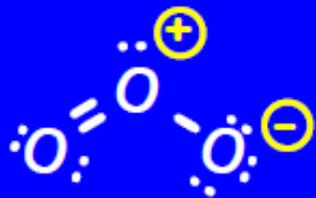
- 1) gli atomi hanno carica formale il più possibile vicino a zero;
- 2) le cariche formali negative sono posizionate sull'atomo più elettronegativo.



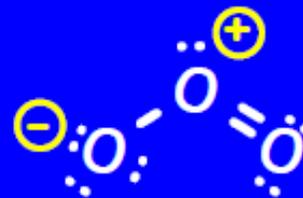
Risonanza

Abbiamo finora assunto che gli elettroni di legame siano localizzati tra due atomi.

In alcuni casi ciò non è però possibile. Ad esempio per l'ozono si possono scrivere due formule di Lewis del tutto equivalenti.



A



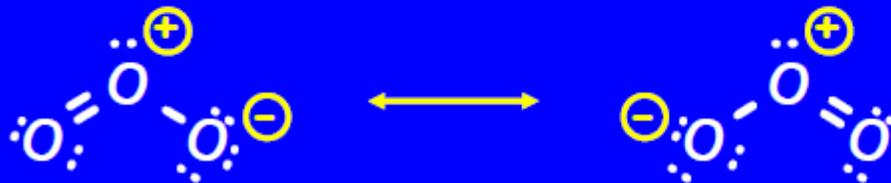
B

Sperimentalmente si trova che i due legami O-O sono identici per cui né la formula A né la B sono corrette.

Secondo la teoria quantistica una delle coppie di legame dell'ozono è uniformemente distribuita fra i due atomi di ossigeno invece di rimanere localizzata su uno dei due legami O-O.

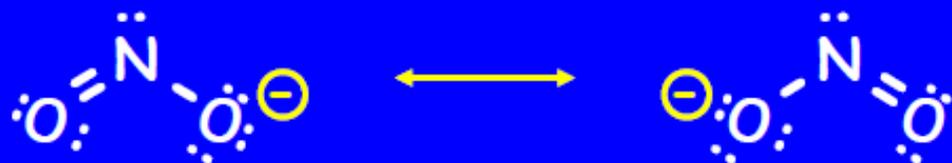


Quando, come in questo caso, una singola struttura di Lewis non riesce a descrivere adeguatamente il legame si fa uso di una descrizione di risonanza in cui sono rappresentate tutte le possibili formule di Lewis.

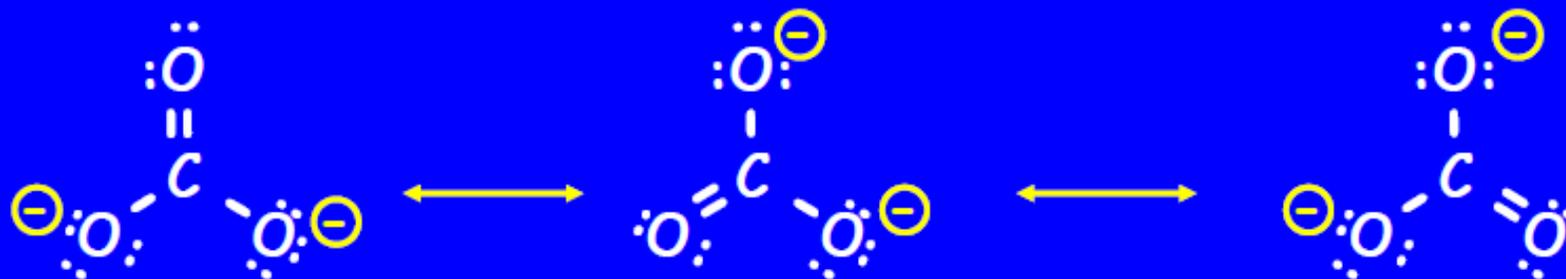


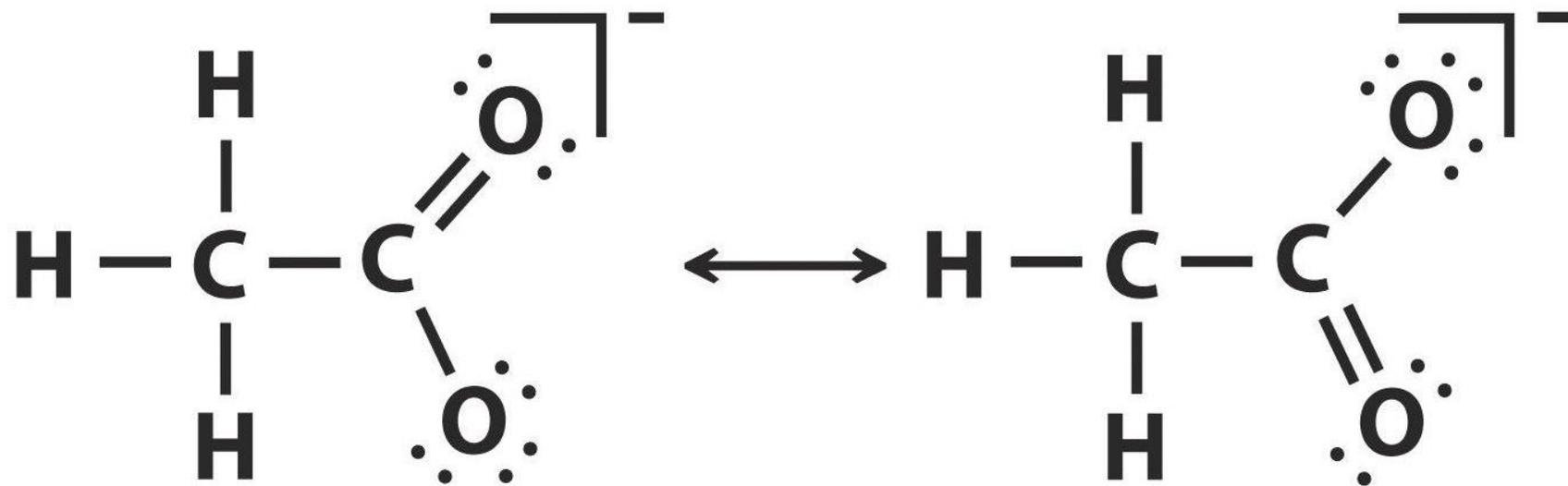
Queste formule vengono chiamate **formule di risonanza** o **ibridi di risonanza** e separate da doppie frecce. **Nessuna di esse ha però significato fisico reale da sola**

Ione nitrito NO_2^-

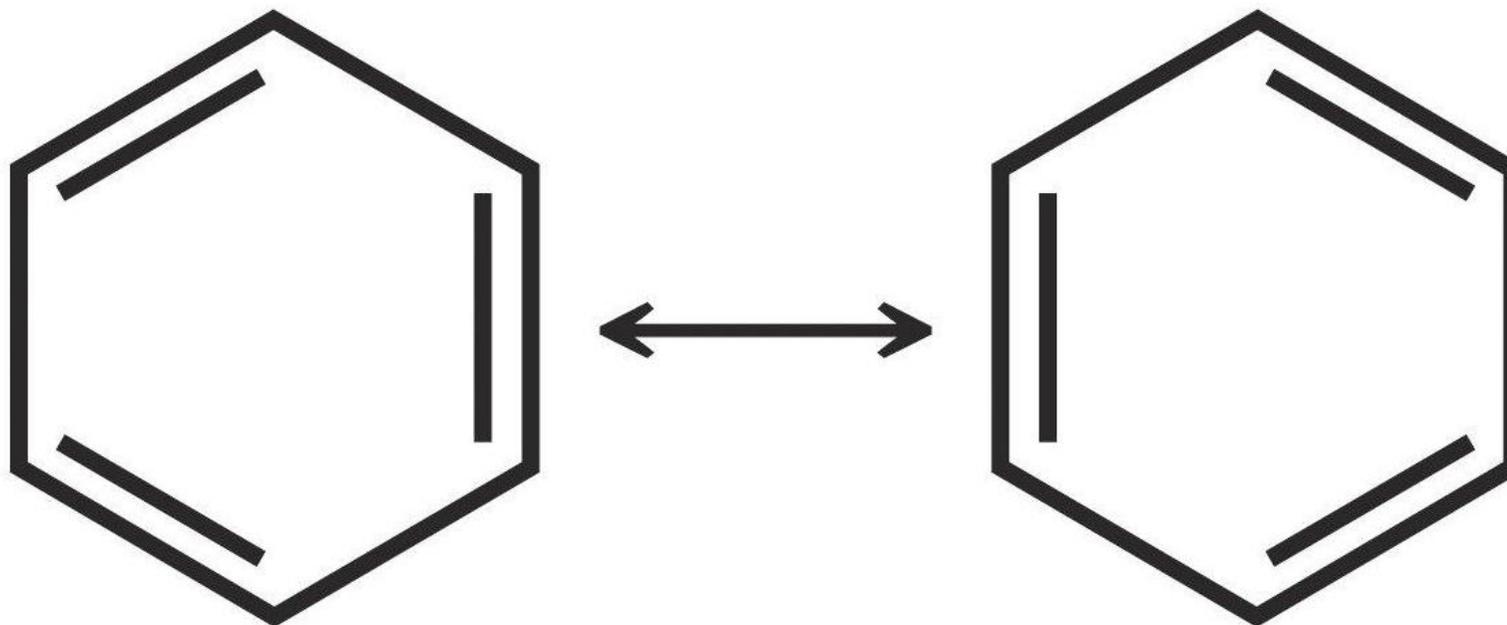


Ione carbonato CO_3^{2-}

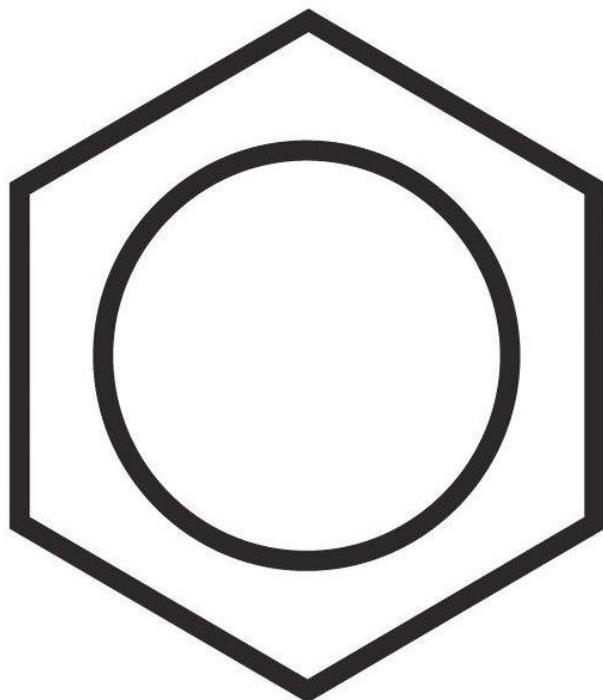




12 Acetate ion, CH_3CO_2^-



) **Benzene resonance structure**



Benzene, C₆H₆

Formule limiti NON equivalenti

Se le formule limiti sono equivalenti (Es: NO_3^-) esse contribuiscono nello stesso modo alla descrizione della struttura molecolare

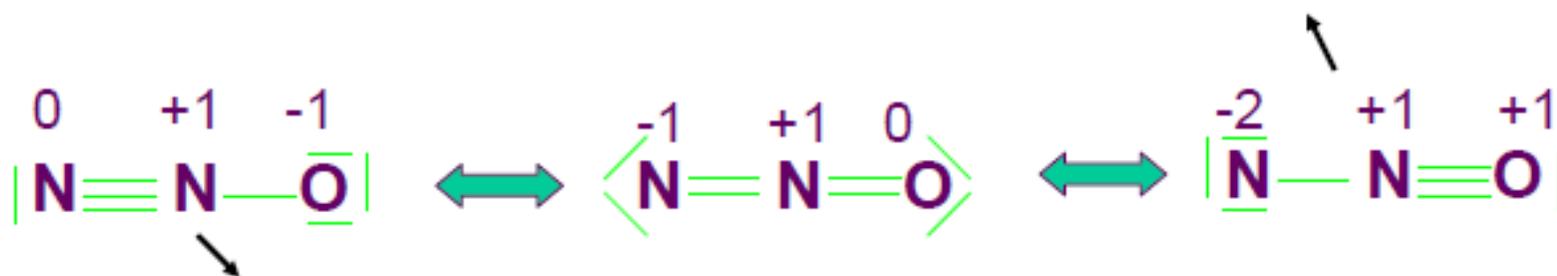
Se esse NON sono equivalenti, esse contribuiranno **DIVERSAMENTE** alla descrizione della struttura molecolare. Le formule ad **ENERGIA PIU' BASSA** sono quelle che contribuiranno di piu'

Es: 2 formule limite dove una contribuisce al 80% e l'altra al 20%.
E' come se la molecola avesse per 80% del tempo la struttura A e per il 20% la struttura B.

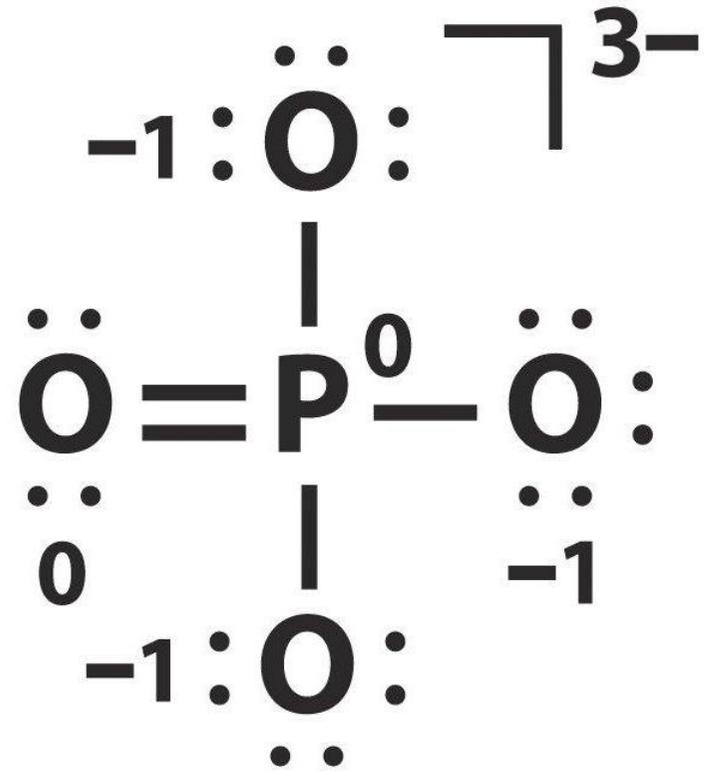
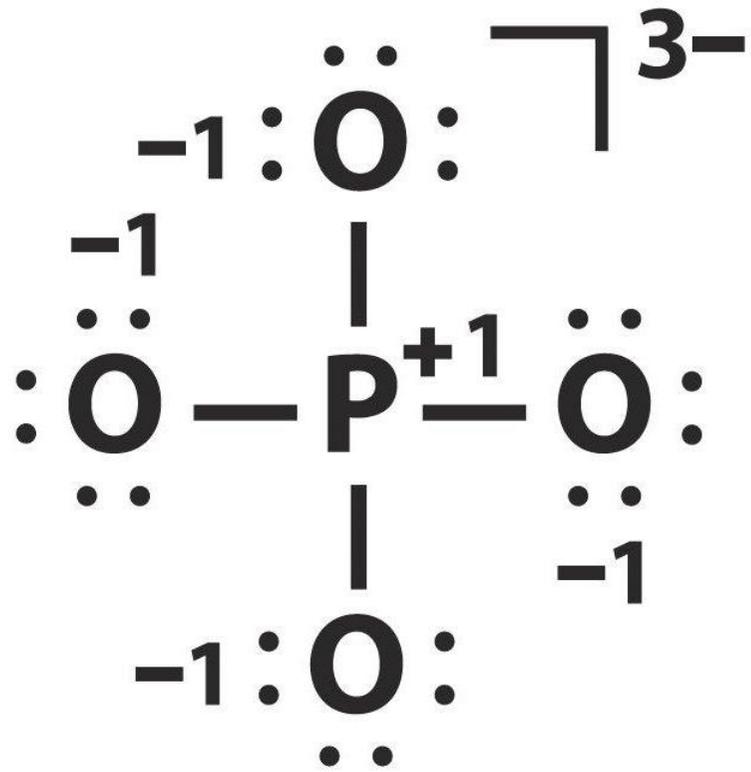
Minore separazione delle cariche formali

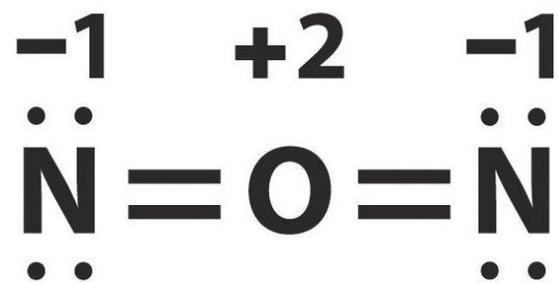
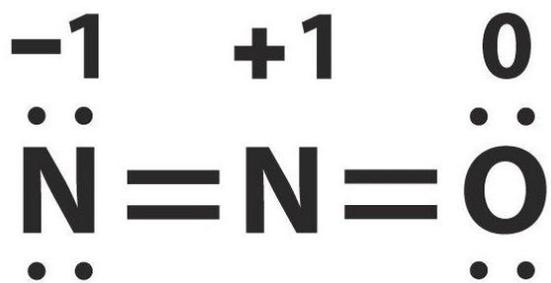
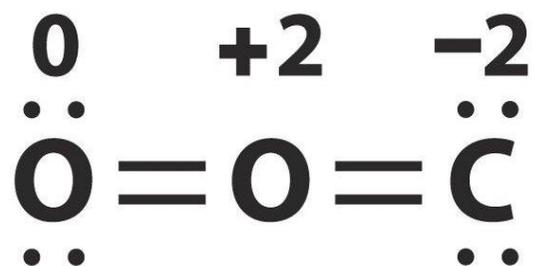
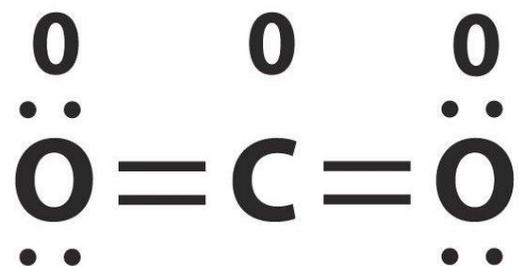
Es: N_2O

Formula più "sfavorita" avendo maggiore separazione di carica formale



Formula più "favorita" avendo carica formale negativa sull'atomo più elettronegativo





Eccezioni alla regola dell'ottetto

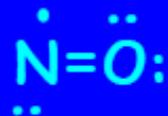
Non tutte le molecole composte da atomi dei gruppi principali soddisfano la regola dell'ottetto.

Abbiamo tre tipi di eccezioni:

1. Molecole con un numero dispari di elettroni di valenza.

Es: NO

5+6=11 elettroni di valenza



Molecole di questo tipo, con un elettrone spaiato, sono note come radicali e sono particolarmente reattive

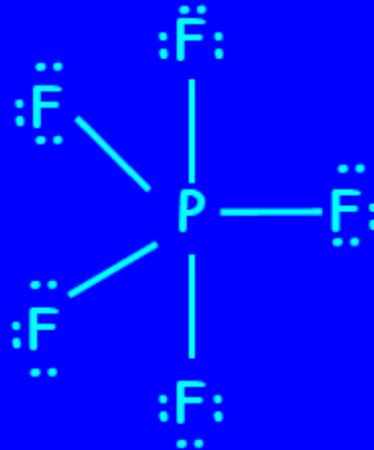
2. Atomi con più di otto elettroni di valenza.

Sono comuni per elementi del terzo periodo che possiedono orbitali **d** vuoti capaci di accettare coppie elettroniche



Es: PF_5

5 coppie
su P

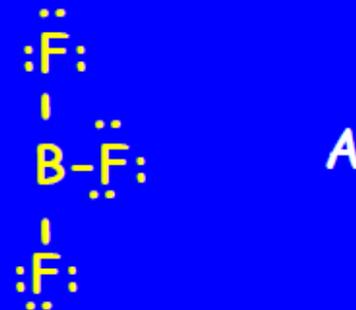


Ciò non è possibile per N che può formare solo NF_3

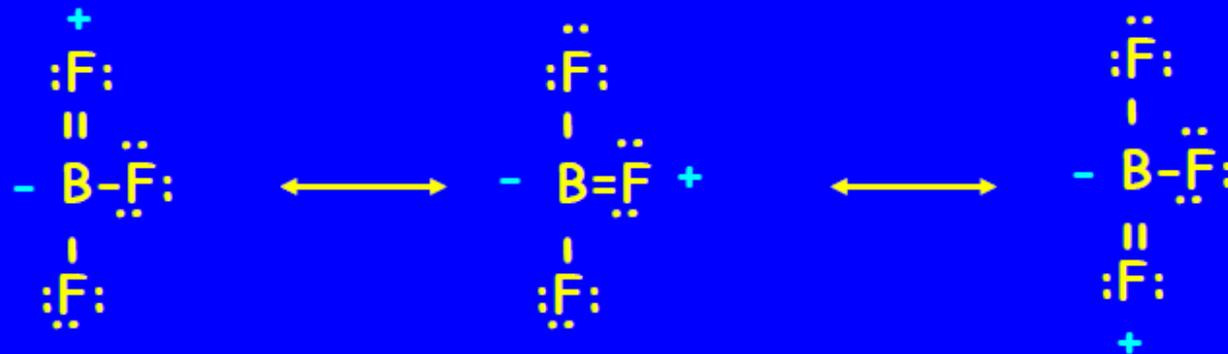
2. Atomi con meno di otto elettroni di valenza.

Sono essenzialmente atomi dei gruppi IIA (Be) e IIIA.

Es: BF_3

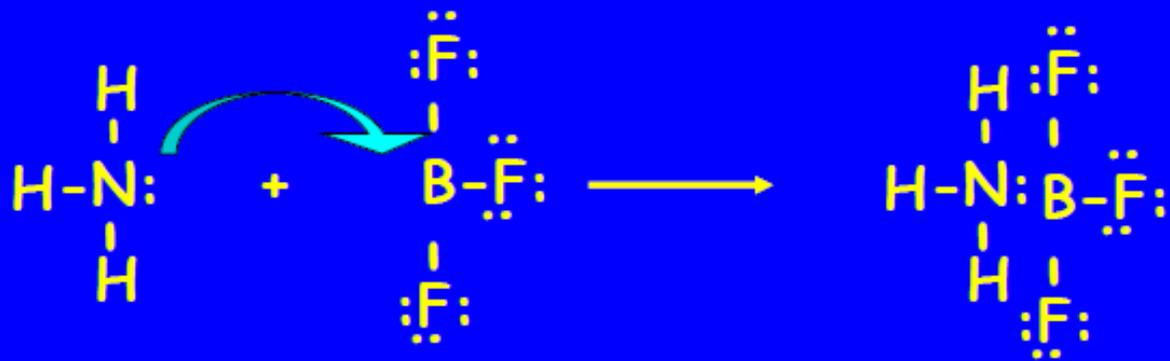


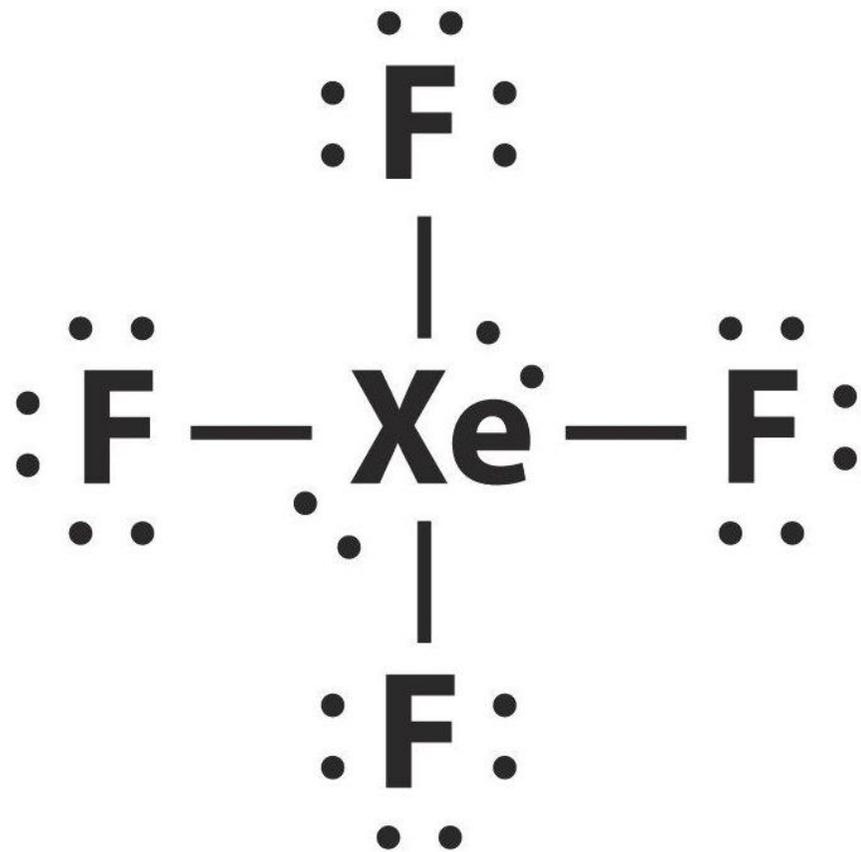
In teoria è possibile un doppio legame con risonanza



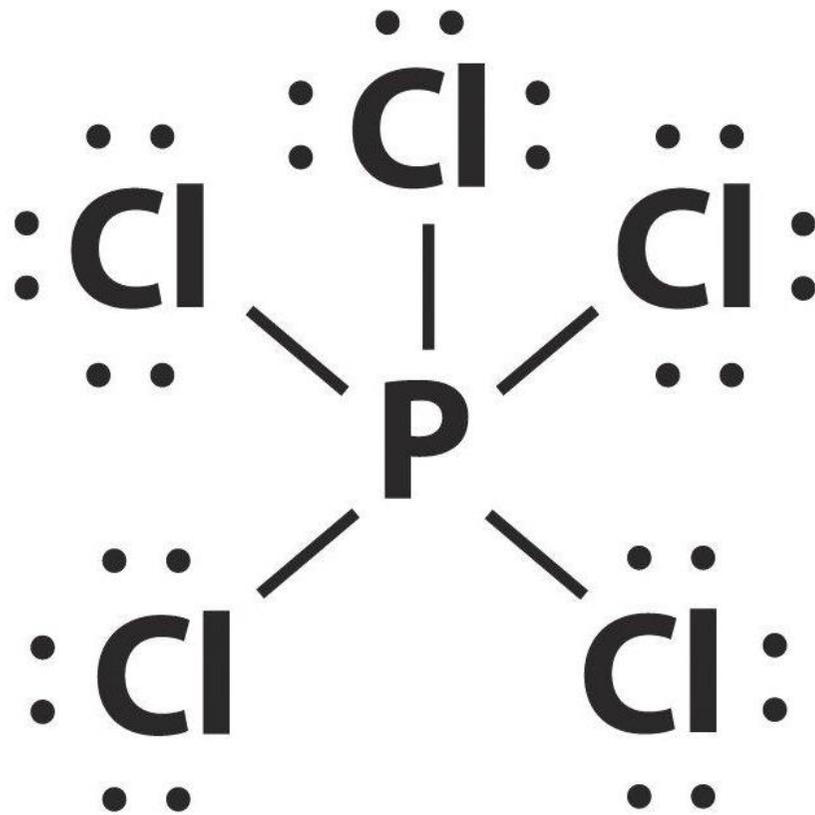
In pratica il comportamento sperimentale è descritto bene dalla formula A: il boro sta bene con sei elettroni

BF_3 si comporta infatti come acido di Lewis accettando una coppia solitaria per formare un legame covalente dativo come ad esempio in:





Xenon tetrafluoride, XeF₄



Phosphorus pentachloride, PCl₅

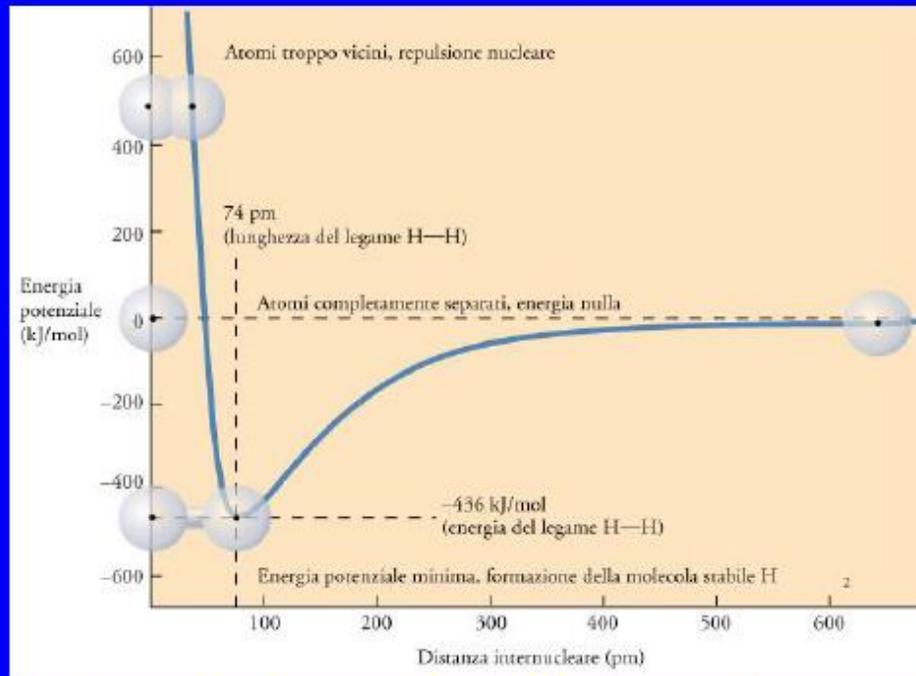
Ordine di legame

E' uguale al numero di coppie di elettroni di legame condivise fra due atomi.

$C - C$	Legame singolo	1,54 Å
$C = C$	Legame doppio	1,34 Å
$C \equiv C$	Legame triplo	1,20 Å

La distanza di legame in genere diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame

Energia di legame



L'energia di dissociazione di un legame è una misura della forza di un particolare legame e, riferito ad una mole, è essenzialmente il ΔH della reazione in fase gassosa di rottura del legame.

Per H₂



$$\Delta H = 436 \text{ kJ/mol}$$

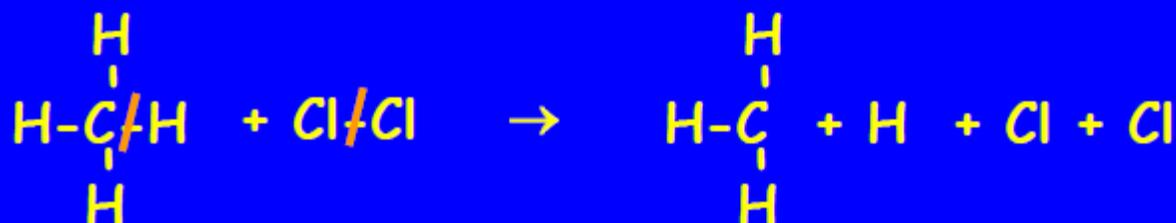
Energia di legame e termochimica

Dalla conoscenza delle energie di legame di tutti i legami implicati in una reazione è possibile stimare approssimativamente il ΔH della reazione in fase gassosa.

Consideriamo ad esempio:

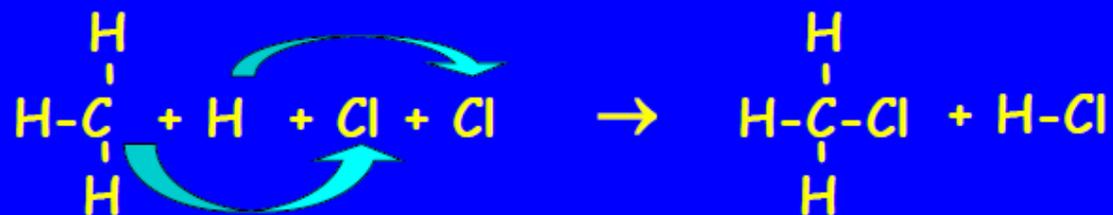


Questa reazione può essere considerata avvenire rompendo prima il legame Cl-Cl ed un legame C-H.



$$\Delta H_1 = \text{BE}(\text{C}-\text{H}) + \text{BE}(\text{Cl}-\text{Cl})$$

E poi formando un legame C-Cl ed uno H-Cl



$$\Delta H_2 = -\text{BE}(\text{C}-\text{Cl}) - \text{BE}(\text{H}-\text{Cl})$$

Complessivamente si ha quindi:

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx \Delta H_1 + \Delta H_2 = \text{BE}(\text{C}-\text{H}) + \text{BE}(\text{Cl}-\text{Cl}) - \text{BE}(\text{C}-\text{Cl}) - \text{BE}(\text{HCl}) = \\ &= 11 + 240 - 327 - 428 = -104 \text{ kJ} \end{aligned}$$

In generale si può affermare che il ΔH di una reazione è circa uguale alla somma delle energie dei legami rotti meno la somma delle energie dei legami formati.

I calori di reazione vengono comunemente calcolati da dati termodinamici, perchè sono più accurati. Quando questi non sono disponibili si può dare una valutazione approssimata con questo metodo.

Legami semplici e legami doppi

Non è sempre possibile stabilire a priori l'esatta distribuzione dei legami tra gli atomi, cioè la formula molecolare e quella di struttura, di un composto covalente. Ciò dipende principalmente dalla possibilità dell'atomo di formare legami singoli o multipli

ESEMPIO

Composti di C e Si (14° gruppo) con l'ossigeno

CO_2

(formula molecolare)

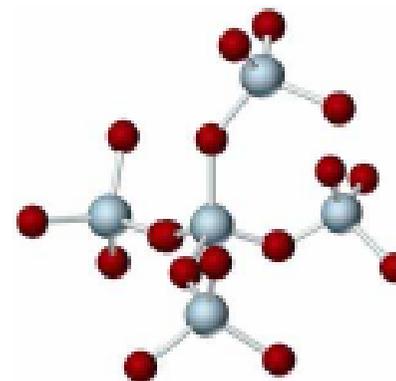
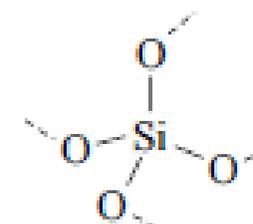
struttura
covalente
molecolare



SiO_2

(formula minima)

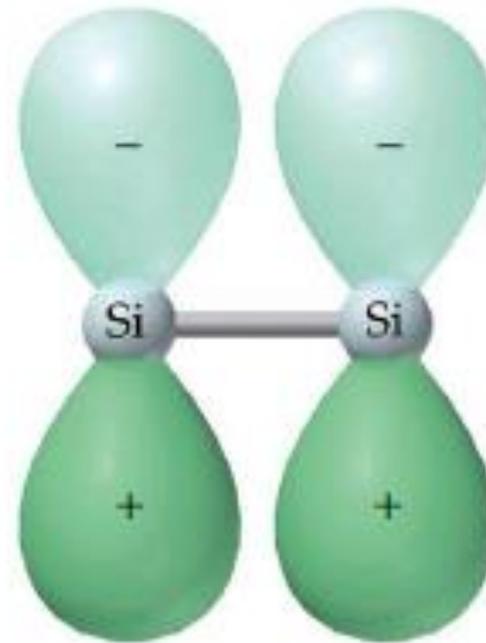
struttura
covalente
infinita



Legami π ($p-p$) nel Carbonio e nel Silicio

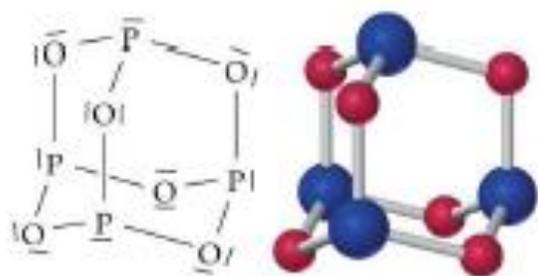


Carbonio
Interazione $2p_x-2p_x$ o $2p_y-2p_y$
Buona sovrapposizione

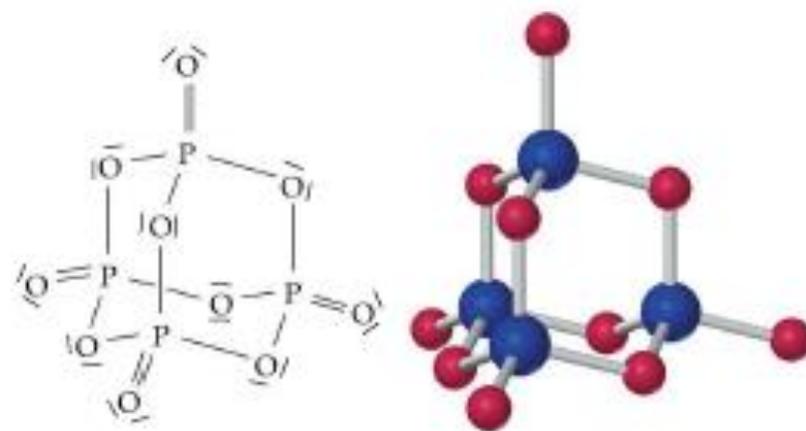


Silicio
Interazione $3p_x-3p_x$ o $3p_y-3p_y$
Scarsa sovrapposizione

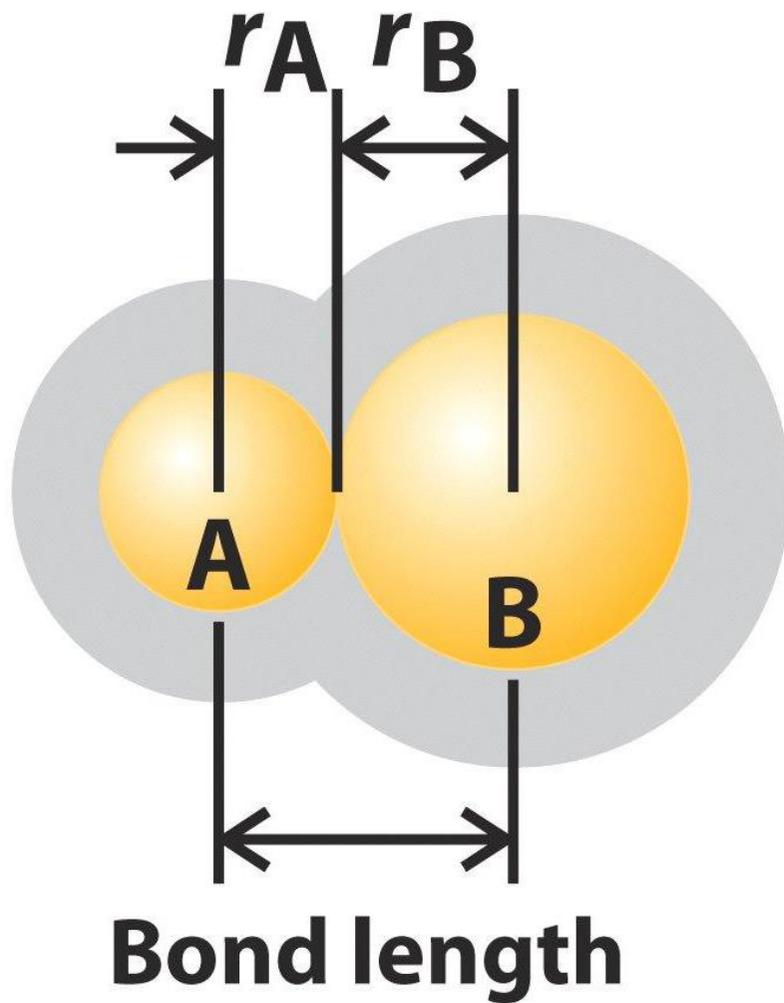
Ossidi di fosforo



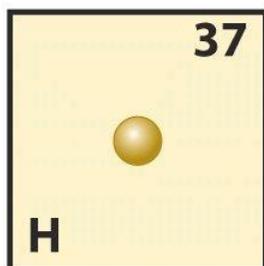
P_4O_6



P_4O_{10}



41 Covalent radii



Period	2	82 B	77 C	75 N	74 O	72 F
	3	118 Al	111 Si	120 P	102 S	98 Cl
	4	126 Ga	122 Ge	119 As	117 Se	114 Br
	5	144 In	141 Sn	138 Sb	135 Te	134 I
		13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII
		Group				