

IL LEGAME CHIMICO

Regola dell'ottetto e suo superamento

Legame ionico

Covalenza e ordine di legame

Carica formale

Risonanza

Elettronegatività e polarità del legame

IL LEGAME CHIMICO

Il **legame chimico** è la forza che mantiene uniti gli atomi che formano i composti.

Il **legame ionico**, si forma tra specie di accentuata differenza di elettronegatività. C'è un trasferimento netto di carica da un elemento all'altro. In questo caso si formano ioni positivi e negativi che sono uniti mediante forza elettrostatiche.

Il **legame covalente** è formato dalla condivisione di una o più coppie di elettroni tra due atomi.

Questa suddivisione dei legami corrisponde ai casi estremi. I legami formati tra atomi di differenti elementi sono caratterizzati da un legame compreso tra questi due estremi.

I **composti ionici** sono formati da un legame prevalentemente ionico.

NaCl , KCl , Na_2SO_4 , KClO_3 .

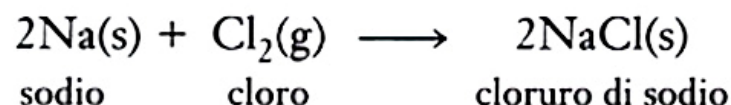
I **composti covalenti** sono a loro volta formati da legami principalmente covalenti.

H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , ...

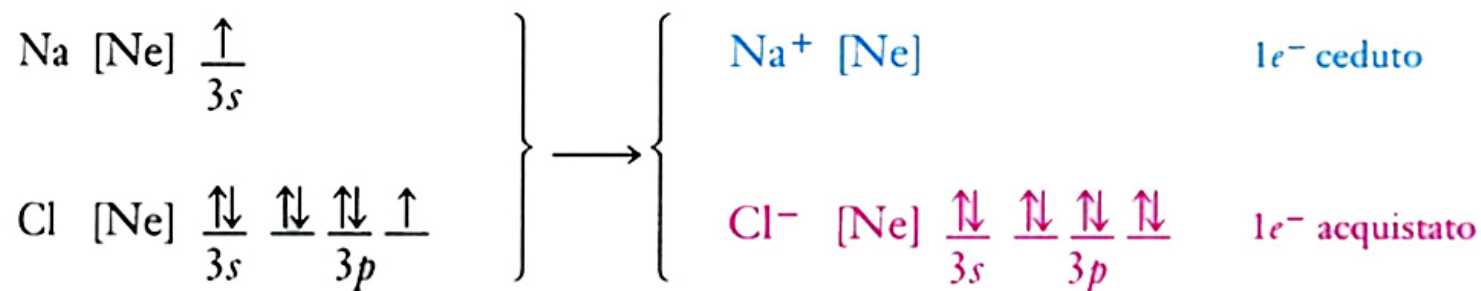
Il legame ionico

Il **legame ionico** è generato dall'attrazione tra ioni di carica opposta e dà luogo alla formazione di un solido. Questo tipo di composto solido è chiamato **solido ionico**.

Quando la differenza di elettronegatività tra due elementi è grande, come nel caso di un metallo e un non-metallo, essi sono in grado di generare un composto attraverso la formazione di un legame ionico.

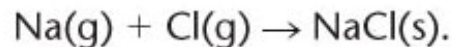


Tale reazione può essere meglio interpretata tenendo conto delle configurazioni elettroniche di tutte le specie. Per semplicità, il cloro viene rappresentato con singoli atomi piuttosto che con molecole.

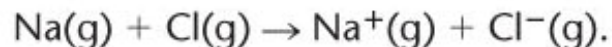


ciclo di Born-Haber (NaCl)

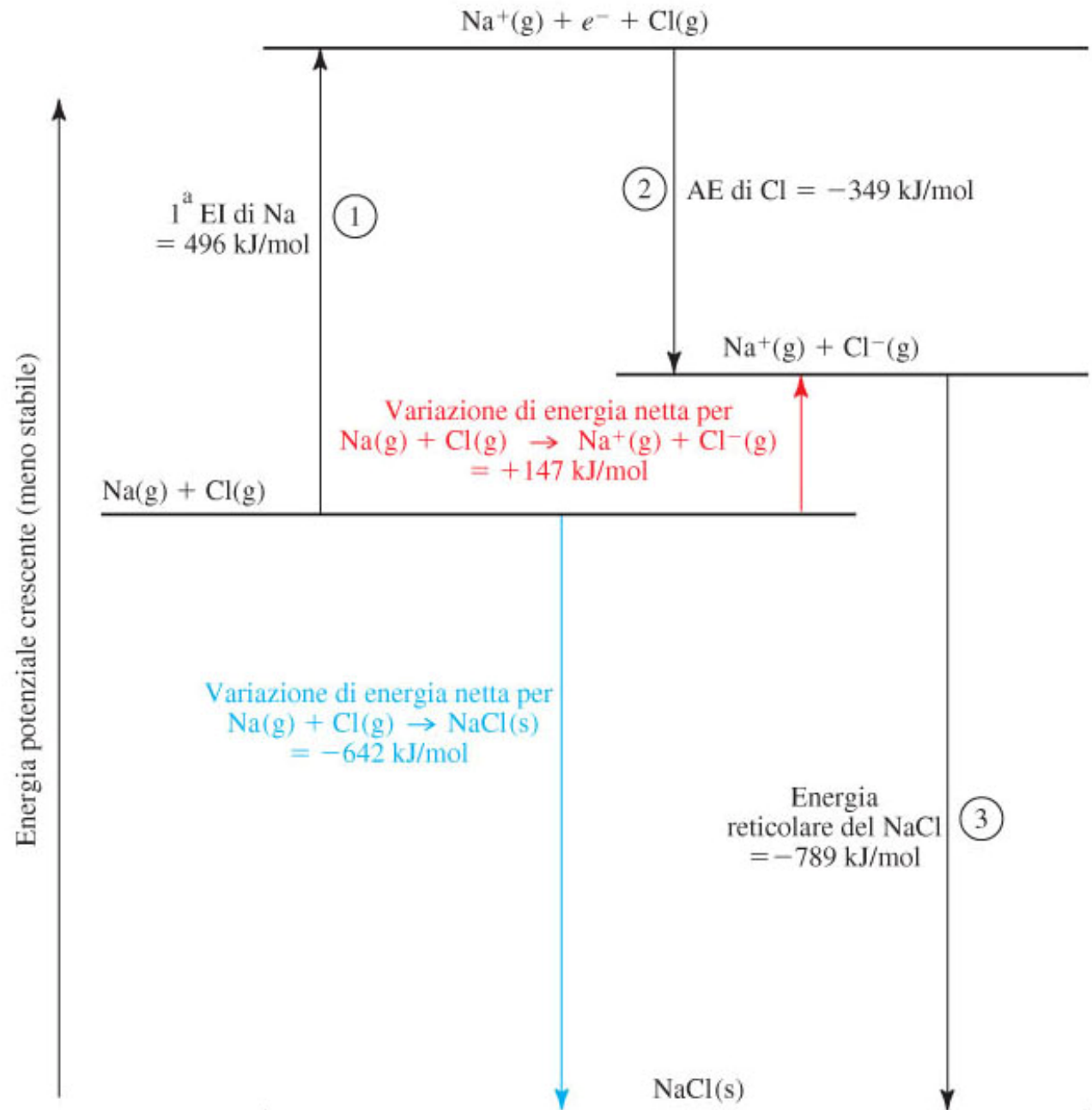
Figura 7-2 Rappresentazione schematica delle variazioni di energia che accompagnano il processo



La freccia rossa rappresenta la variazione di energia *positiva* (sfavorevole) associata al processo di formazione degli ioni,



La freccia blu indica la variazione di energia *negativa* (favorevole) per l'intero processo, coinvolgente la formazione del solido ionico.



Cristallo NaCl

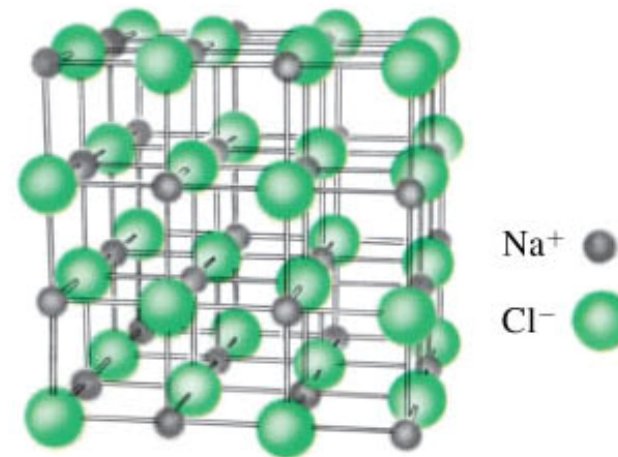


Figura 7-1 Rappresentazione della struttura del cristallo NaCl. Ciascuno ione Cl^- (verde) è circondato da sei ioni sodio, e ogni ione Na^+ (grigio) è circondato da sei ioni cloruro. Un cristallo di NaCl contiene miliardi di ioni disposti secondo il modello illustrato. Nel caso reale, gli ioni adiacenti sono in contatto tra loro; in questa figura, la struttura è stata espansa per mostrare la disposizione spaziale reciproca degli ioni. Le linee *non* rappresentano legami covalenti. Confrontare con la Figura 2–7, uno schema a spazi pieni della struttura del NaCl.

Valenza variabile

Svariati elementi possono formare ioni con differente carica.

Blocco *d*.

Il Cu ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$) è un elemento del blocco *d* che può formare uno ione Cu^+ (perdendo l'elettrone 4s: $[\text{Ar}]3d^{10}$) e, a causa della relativamente bassa E_{I_2} (1960 kJ/mol) può perdere un altro e^- *d* con formazione dello ione Cu^{2+} ($[\text{Ar}]3d^9$).

Il Cu forma dunque due tipi di ossidi, l'ossido di rame (I) e l'ossido di rame (II); più in generale, il Cu forma composti rameosi** e rame**ici**.**

Zn ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$) e Ag ($[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$) formano solo ioni Zn^{2+} e Ag^+ .

Molti elementi di transizione hanno valenza variabile (altro es., Fe^{2+} e Fe^{3+}).

Valenza variabile

Valenza variabile può riscontrarsi anche nel blocco p.

Blocco *p*.

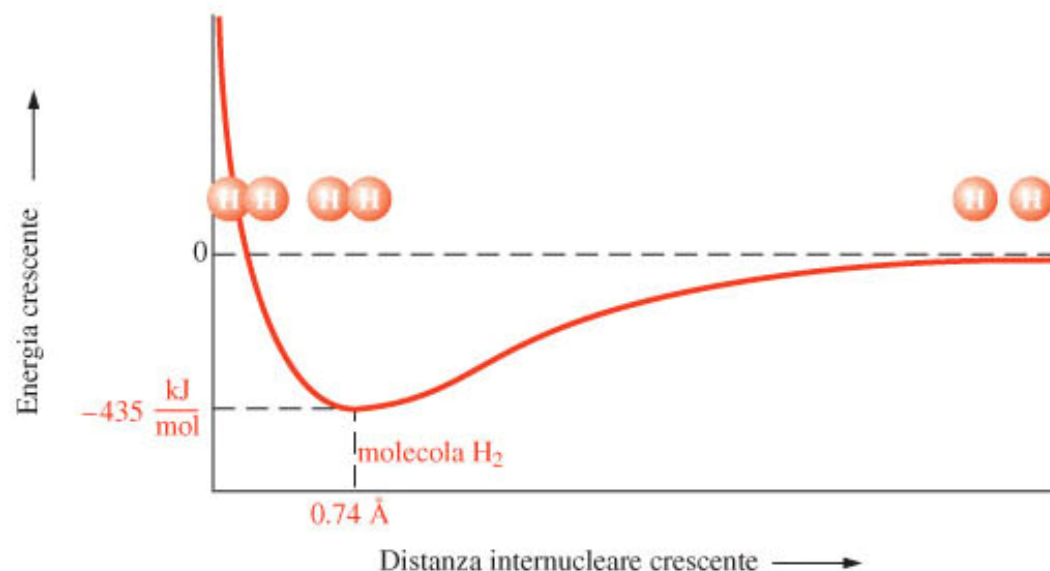
Alcuni elementi del blocco *p* tendono a perdere non solo gli elettroni *p*, ma anche *s* per formare cationi.

La tendenza a perdere elettroni tende a diminuire scendendo entro un gruppo.

Consideriamo il III Gruppo (3A). Al forma solo Al^{3+} ; In forma sia In^{3+} sia In^{+} ; il tallio fa solo Tl^{+} .

Il legame covalente

Figura 7-4 Energia potenziale della molecola H_2 in funzione della distanza tra i due nuclei. Il minimo nella curva, -435 kJ/mol , corrisponde a $0.74 \text{ \AA}$, la distanza internucleare misurata sperimentalmente. Per distanze superiori o inferiori prevarranno, rispettivamente, le forze attrattive o repulsive. (Il minimo dell'energia potenziale, -435 kJ/mol , corrisponde al valore di $-7.23 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ per molecola di H_2). L'energia è confrontata con quella di due atomi di idrogeno separati.



Un **legame covalente** è ottenuto dalla condivisione di una o più coppie di elettroni tra due atomi. Il legame covalente si realizza quando la differenza di elettronegatività tra gli atomi è relativamente bassa (o nulla).

Il legame omeopolare

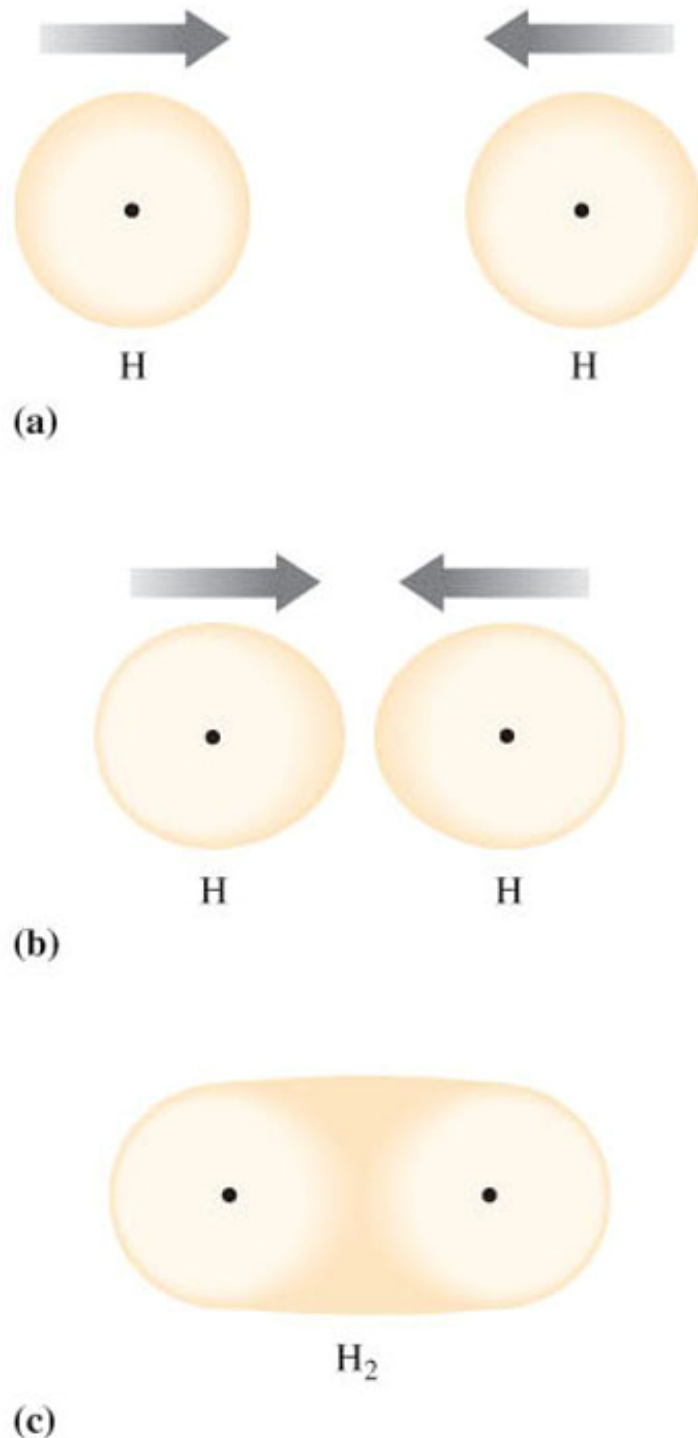


Figura 7-3 Rappresentazione della formazione di un legame covalente tra due atomi di idrogeno. La posizione di ogni nucleo carico positivamente è rappresentato con un punto nero. La densità elettronica è maggiore in corrispondenza delle zone più intensamente colorate. (a) I due atomi di idrogeno si trovano a grande distanza. (b) non appena i due atomi si avvicinano tra di loro, l'elettrone di un atomo viene attratto dal nucleo carico positivamente dell'altro atomo, per cui la sua densità elettronica comincia ad essere modificata. (c) Entrambi gli elettroni possono disporsi nella regione in cui gli orbitali 1s si sovrappongono; la densità elettronica è più alta nella regione tra i nuclei dei due atomi.

Le strutture elettroniche di Lewis

Gli elettroni dei gusci più esterni degli atomi determinano le proprietà fisiche, chimiche e di legame.

Il **legame chimico** coinvolge solo gli elettroni di valenza, che sono gli elettroni dei livelli energetici occupati più esterni.

Nella rappresentazione a **punti di Lewis** solo gli elettroni degli orbitali più esterni s e p e vengono rappresentati da punti.

TABELLA 7-1 *Strutture elettroniche a punti di Lewis per elementi tipici*

Gruppo	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
<i>Numero di elettroni nel guscio di valenza</i>	1	2	3	4	5	6	7	8 (escluso He)
Periodo 1	H ·							He :
Periodo 2	Li ·	Be :	$\ddot{\text{B}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{C}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{N}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{O}} :$	$\cdot \ddot{\text{F}} :$	$:\ddot{\text{Ne}}:$
Periodo 3	Na ·	Mg :	$\ddot{\text{Al}} \cdot$	$\ddot{\text{Si}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{P}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{S}} :$	$\cdot \ddot{\text{Cl}} :$	$:\ddot{\text{Ar}}:$
Periodo 4	K ·	Ca :	$\ddot{\text{Ga}} \cdot$	$\ddot{\text{Ge}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{As}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{Se}} :$	$\cdot \ddot{\text{Br}} :$	$:\ddot{\text{Kr}}:$
Periodo 5	Rb ·	Sr :	$\ddot{\text{In}} \cdot$	$\ddot{\text{Sn}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{Sb}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{Te}} :$	$\cdot \ddot{\text{I}} :$	$:\ddot{\text{Xe}}:$
Periodo 6	Cs ·	Ba :	$\ddot{\text{Tl}} \cdot$	$\ddot{\text{Pb}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{Bi}} \cdot$	$\cdot \ddot{\text{Po}} :$	$\cdot \ddot{\text{At}} :$	$:\ddot{\text{Rn}}:$
Periodo 7	Fr ·	Ra :						

Formule di Lewis

Lewis riteneva che i due elettroni messi in comune tenessero insieme i due atomi: la loro carica negativa tra i nuclei esercitava un'azione di attrazione tra i nuclei stessi.

Si rappresentano gli atomi con intorno gli elettroni raffigurati da punti. Le coppie di elettroni si possono rappresentare pure con dei trattini:



Regola dell'ottetto: gli atomi tendono il più possibile a completare i loro ottetti mediante coppie di elettroni messi in compartecipazione (l'idrogeno costituisce una eccezione in quanto assume la configurazione di "doppietto" dell'He).

L'azoto ha cinque elettroni di valenza e necessita di altri 3 e⁻ per completare il suo ottetto (→ NH₃); il cloro ne ha sette di valenza e ne basta uno (→ HCl).

Quando vi sono orbitali *d* disponibili, possono sistemarsi attorno all'atomo **più di** (o **meno di**) di 8 elettroni.

Esempi: **PCl₅** (ottetto espanso) , **BF₃** (ottetto incompleto).

Queste eccezioni si spiegano come vedremo più avanti.

Regole per scrivere le strutture di Lewis

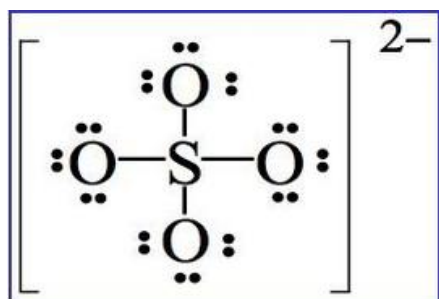
1. Nelle strutture di Lewis l'atomo di H è sempre terminale (legato ad un solo atomo).
2. Nei composti poliatomici, in genere, l'atomo centrale è quello a più bassa elettronegatività.
3. Tenendo presenti queste due regole si scrive lo scheletro della molecola.
4. Si contano gli elettroni di valenza degli atomi nella molecola.
5. Si sistemano per primi (a coppie) gli elettroni di legame.
6. Si completano gli ottetti degli atomi legati a quello centrale.
7. Se avanzano elettroni si collocano sull'atomo centrale.
8. Se l'atomo centrale non ha 8 elettroni attorno a se si formano doppi o tripli legami in modo da annullare quante più cariche formali è possibile.

Carica formale: differenza tra il numero di elettroni di valenza dell'atomo e il numero di elettroni che ad esso vengono attribuiti nella formula di struttura della sostanza che l'atomo concorre a formare. Il conteggio degli elettroni da attribuire a ciascun atomo del composto si fa sommando la metà degli elettroni di legame al numero di elettroni di non legame posseduti dall'atomo in questione.

Ad esempio:

La carica formale (CF) dell'atomo di S nello ione solfato descritto nella formula 1 è +2 perché lo zolfo, che è del VI gruppo ed ha 6 elettroni di valenza, si vede, nella formula, attribuiti solo 4 elettroni (metà degli elettroni di legame). Pertanto CF di S = 6 - 4 = 2.

Viceversa, gli atomi di ossigeno (VI gruppo e 6 elettroni di valenza) si vedono attribuire dalla formula di struttura 6 elettroni di non legame (tre doppietti) ed 1 elettrone di legame. Pertanto CF di O = 6 - 7 = -1.

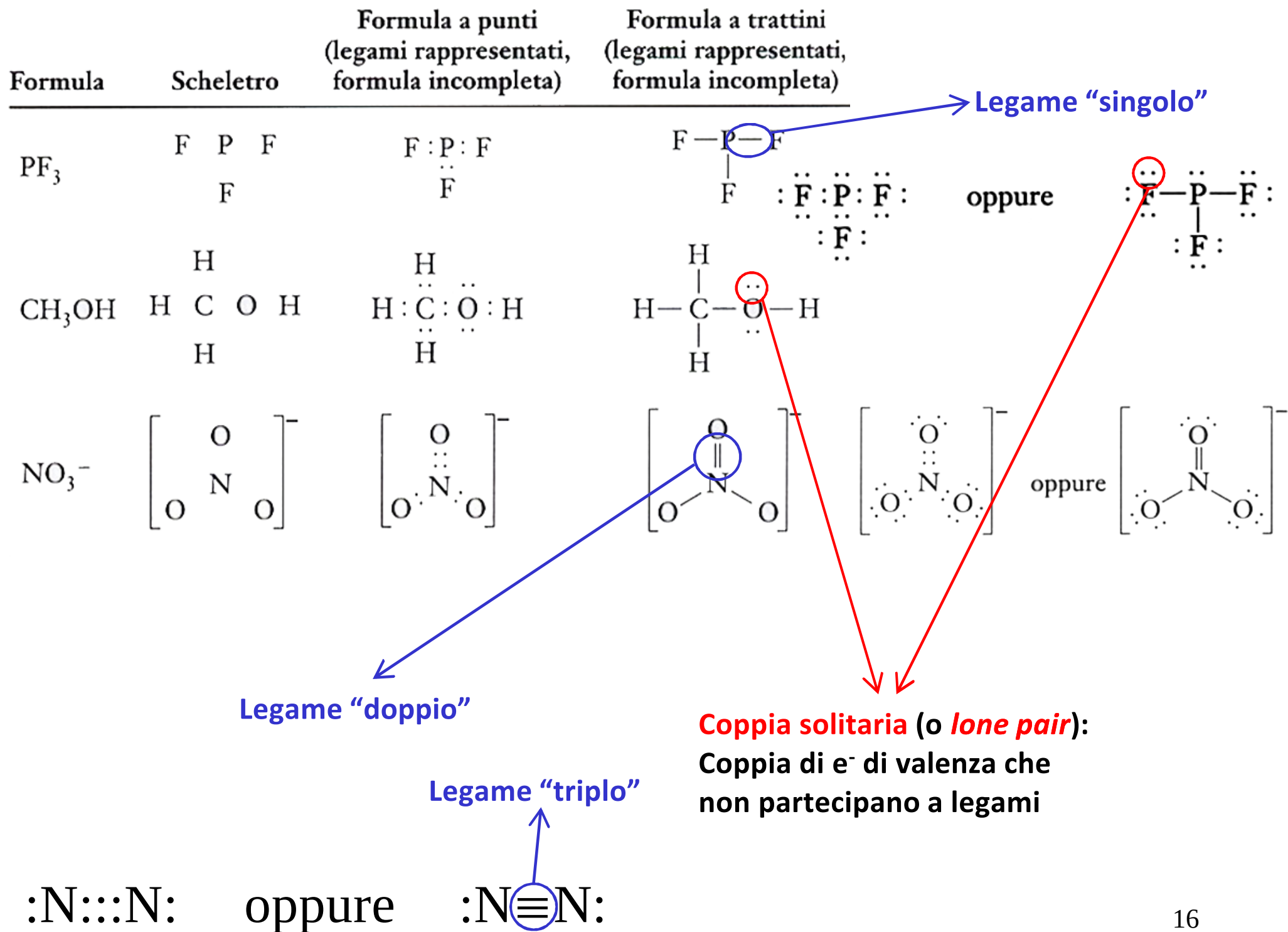


formula 1

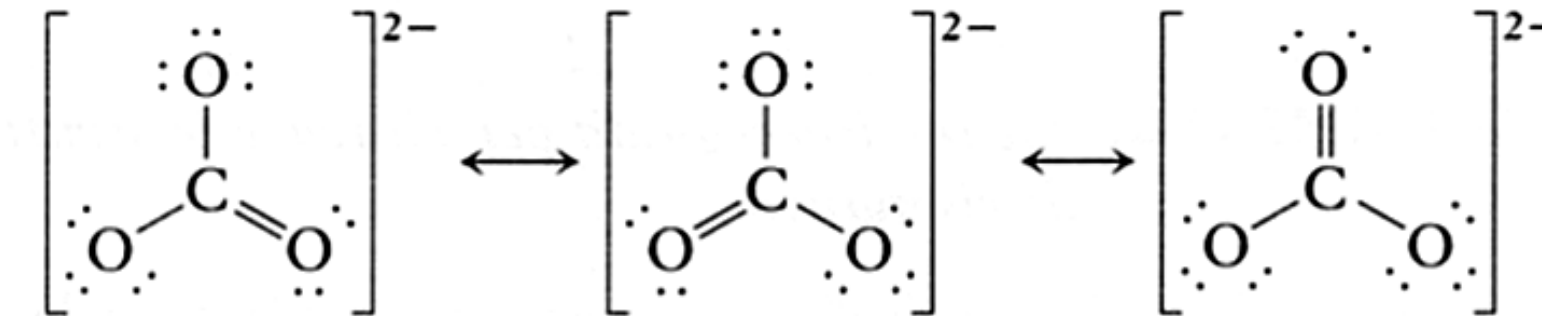
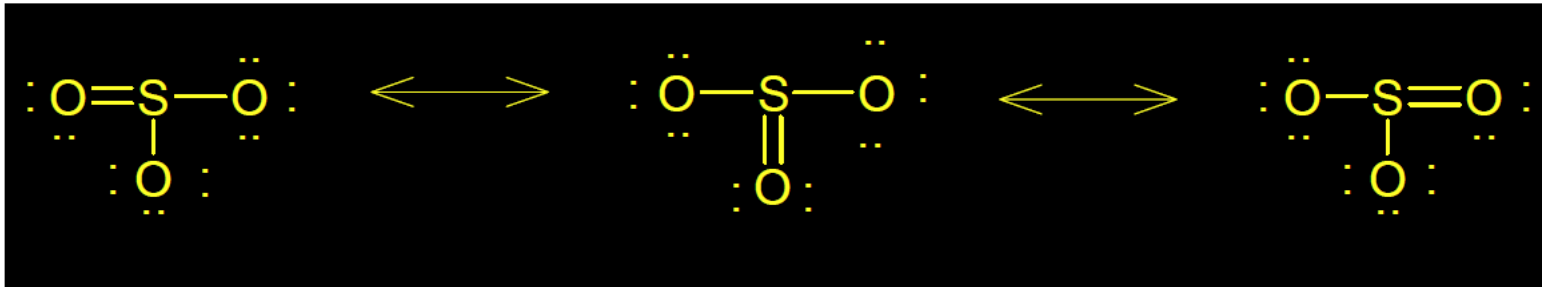
Strutture di Lewis di ioni poliatomici

Nello ione SO_4^{2-} abbiamo 32 elettroni di valenza ($6 + 4 \cdot 6 + 2 = 32$).

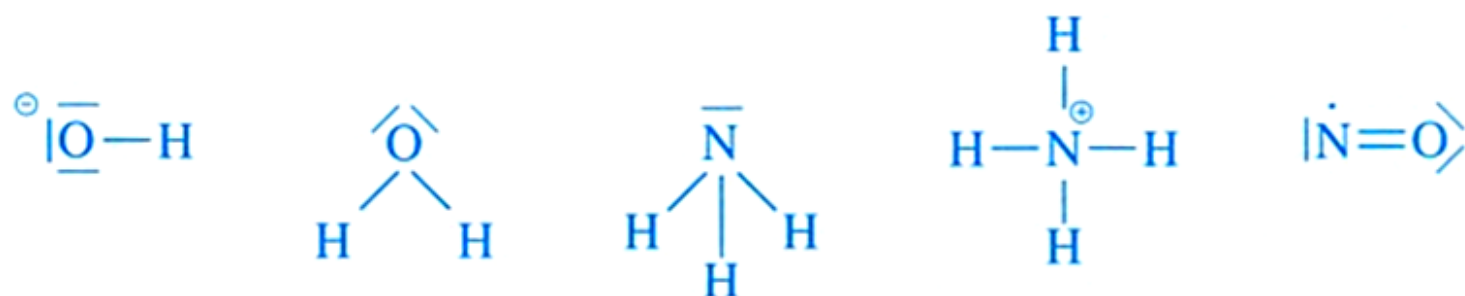
Di questi, 8 servono a formare i 4 legami covalenti, e gli altri 24 formano 3 coppie solitarie su ogni ossigeno.



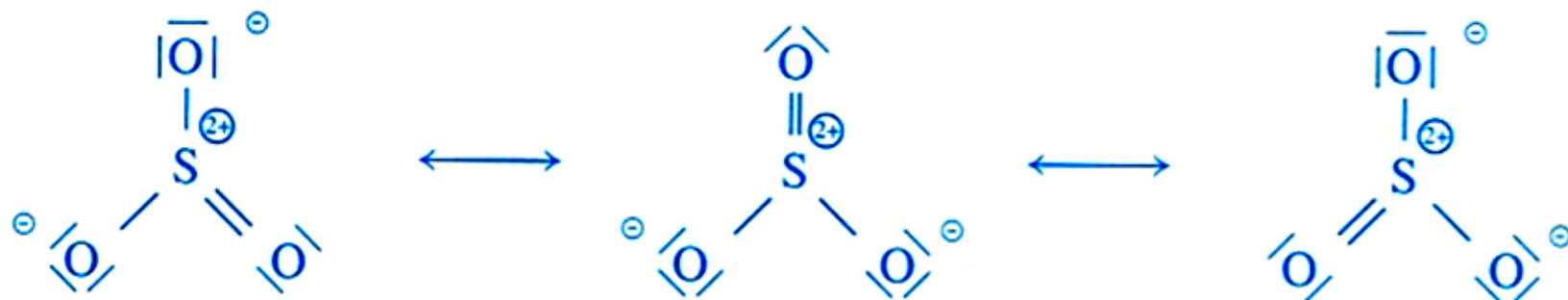
Le strutture risonanti



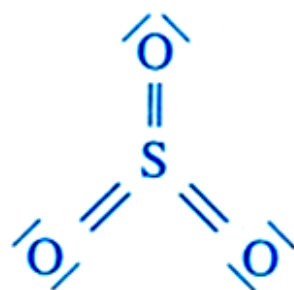
Le strutture di Lewis per le specie OH^- , H_2O , NH_3 , NH_4^+ e NO sono:



Per SO_3 si possono scrivere le formule:



Ma la formula con maggior peso è:



anche se c'è l'espansione dell'ottetto.

Parametri del legame covalente

Un legame covalente tra due determinati atomi presenta aspetti caratteristici che risultano in tutte le molecole in cui quel legame è presente.

Il legame C-H, come quello O-N, presenta valori di **forza** e **lunghezza** simili in vari composti organici.

Energia di legame. Si misura con la quantità di calore *a pressione costante* (*entalpia*, ΔH°) necessario a “rompere” il legame. Ad es., l'entalpia del legame della molecola H_2 è la quantità di calore per dissociare una mole di molecole di idrogeno:



Energia media di legame. L'energia di un dato legame in una molecola è influenzato dalla presenza di altri legami.

Il legame O-H nell'acqua (HO-H) e nel metanolo (CH₃O-H) vale 492 e 435 kJ/mol.

Poiché i valori non differiscono di molto, è possibile attribuire un valore medio all'energia di un determinato legame.

Valori medi di alcune energie di legame (kJ/mol)			
C-H	412	N-H	388
C-C	348	N-N	163
C-C (benzene)	518	N=N	409
C=C	612	O-H	463
C≡C	837	O-O	157
C-O	360	F-H	565
C=O	743	Cl-H	431
C-N	305	Br-H	366

I valori di energia dei legami covalenti variano da 150 a 1074 kJ/mol (per il CO).

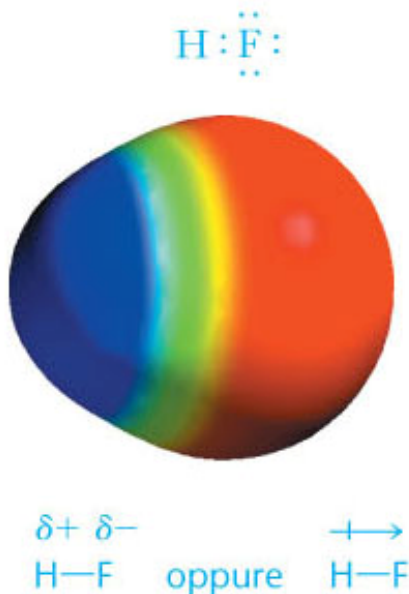
Distanza di legame. È la distanza tra i nuclei di due atomi legati. Un legame doppio tra due dati atomi, oltre ad essere **più forte**, è **più corto** di un legame singolo (ad es. C=C è più corto di C-C). Ma è più lungo di un legame triplo tra stessi atomi ...

Legame	Energia (kJ/mol)	Distanza di legame (Å)
C-C	348	1,54
C=C	612	1,34
C≡C	837	1,20

Valori medi (Å) delle distanze di alcuni legami							
C-H	C-C	C=C	C≡C	C-O	C=O	O-H	N-H
1,09	1,54	1,34	1,20	1,43	1,22	0,96	1,01

Legami covalenti polari e non polari

I legami covalenti possono essere sia polari sia non polari. Nel caso di molecole omonucleari biatomiche i legami sono non polari, e gli elettroni di legame sono condivisi equamente tra i due atomi. Nel caso delle molecole biatomiche eteronucleari la polarità è proporzionale alla differenza di elettronegatività tra gli atomi che formano la molecola.

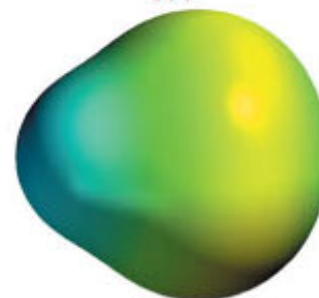
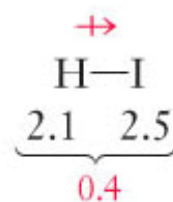
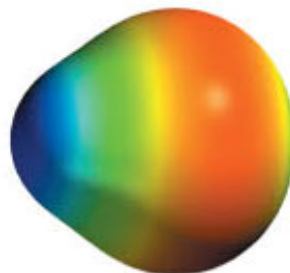
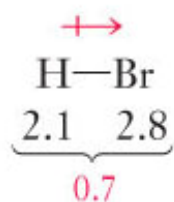
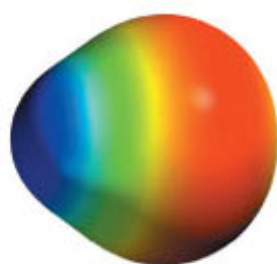
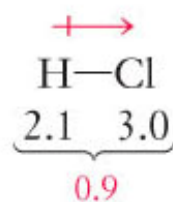
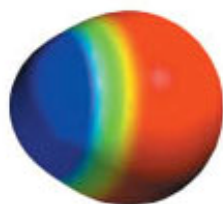
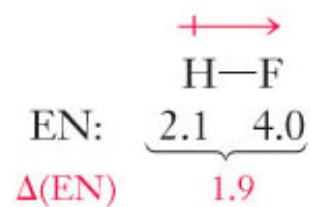


Il **momento di dipolo** è dato dall'espressione:

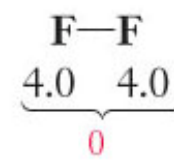
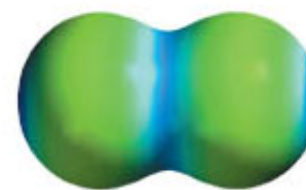
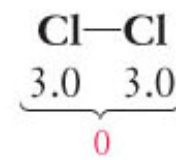
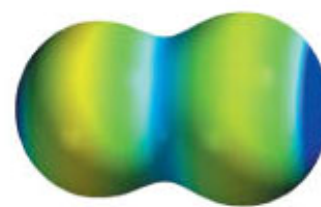
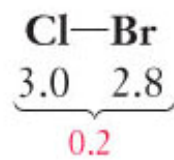
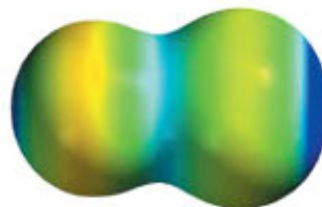
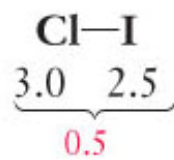
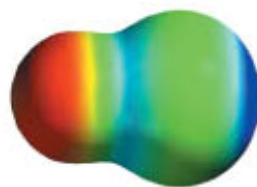
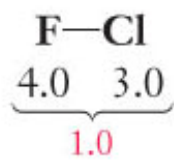
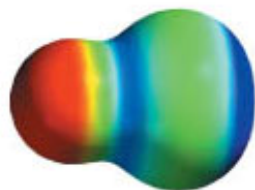
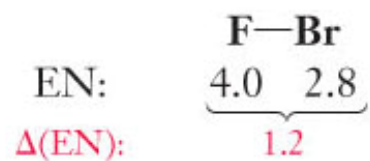
$$\vec{\mu} = \vec{d} \times q$$

Più polare

Meno polare



I valori di elettronegatività sono contenuti in Tabella 6-3.



Frazione di carattere ionico di un legame

$$1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (\chi_A - \chi_B)^2 \right]$$