

Legami chimici

7

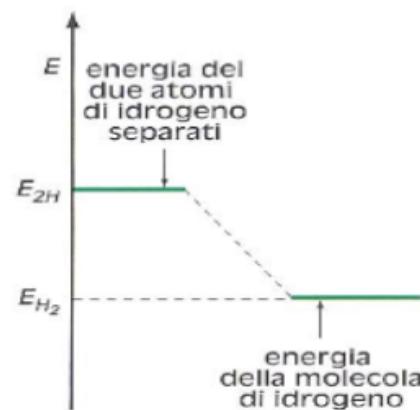
CONOSCENZE

- Classificazione dei legami chimici
- Legame covalente omopolare
- Legame covalente polare
- Legame covalente dativo
- Eccezioni alla regola dell'ottetto
- Legame ionico o eteropolare
- Legame metallico
- Legami tra molecole e nelle sostanze: legame dipolo-dipolo; legame dipolo-dipolo indotto; forze di Van der Waals; legame idrogeno; legame ione dipolo
- Energia di legame
- La geometria delle molecole
- La risonanza

COMPETENZE

- Essere in grado di utilizzare adeguatamente il linguaggio specifico
- Riconoscere qual è un legame covalente omopolare, covalente polare e ionico
- Saper confrontare la polarità dei legami utilizzando i valori di elettronegatività
- Scrivere la struttura di Lewis di una molecola o di un atomo
- Descrivere la forma geometrica di una molecola semplice
- Illustrare il concetto di risonanza

Perchè due atomi si uniscono in molecola con un legame ?



L'energia della molecola H_2 è inferiore all'energia dei due atomi di H liberi.

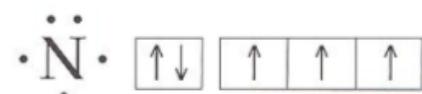
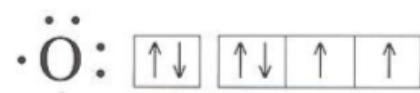
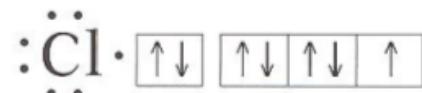
- una trasformazione chimica avviene se le sostanze reagenti generano un prodotto più stabile;
- un sistema acquista stabilità quando diminuisce il proprio contenuto energetico.

Il primo a proporre l'idea del legame come condivisione di elettroni fu, nel 1916, il chimico-fisico statunitense **Gilbert Newton Lewis** (1875-1946).

gli atomi di tutti gli elementi tendono a legarsi per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino nella Tavola periodica e chiamò questa la **regola dell'ottetto**.

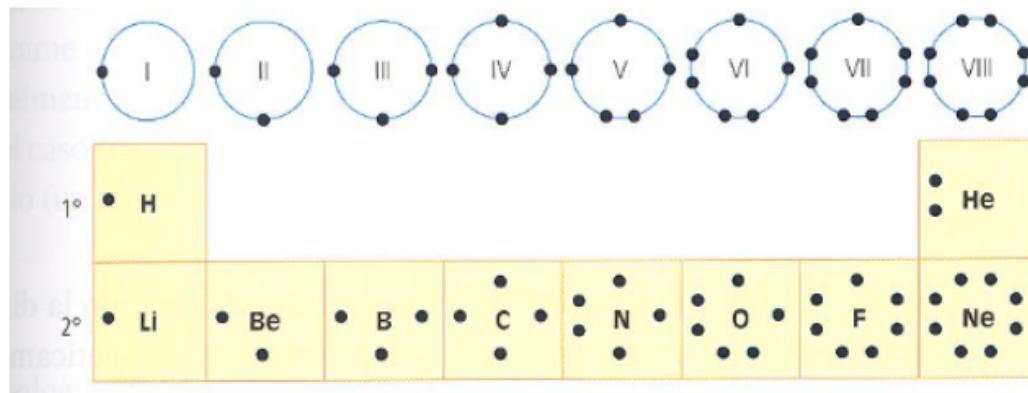
regola del "guscio pieno"

Propose inoltre alcune semplici norme per la rappresentazione della struttura molecolare, che evidenziano il ruolo degli elettroni nella formazione di legami tra atomi. Le **formule di Lewis**, utilizzate ancor oggi, rappresentano in modo semplice ed efficace le molecole.



La **rappresentazione di Lewis** consiste nel circondare il simbolo dell'elemento con un numero di puntini uguale a quello degli elettroni presenti nel suo ultimo livello energetico.

Simboli di Lewis
degli elementi
dei primi due periodi.



REGOLA DELL'OTTETTO

Gli atomi unendosi tra loro, tendono a raggiungere la configurazione elettronica stabile s^2p^6 (ottetto), tipica dei gas nobili (escluso l'elio per il quale vale il duetto s^2), cedendo, acquistando o mettendo in comune uno o più elettroni. Ciò ha portato Lewis a proporre la teoria dell'ottetto, per la quale la struttura elettronica di una molecola deve essere tale che ogni atomo sia circondato da un ottetto di elettroni. Così ogni atomo assume la configurazione del gas nobile che lo segue. In effetti questa regola non è vera in assoluto, anche se è stata molto utile per comprendere alcune formule elettroniche altrimenti di difficile descrizione, come per esempio quella del monossido di carbonio.

DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ

In base al suo valore si forma tra gli atomi un tipo di legame piuttosto che un altro.

In generale sulla base dei valori di elettronegatività (Δ) si formano i seguenti legami:

$\Delta = 0$ legame covalente puro

$\Delta < 1,7$ legame covalente polare

$\Delta \geq 1,7$ legame ionico

$$0,7 < \Delta < 1,7$$



CLASSIFICAZIONE DEI LEGAMI CHIMICI

- ***legami principali*** (si formano tra atomi uguali o diversi)

(legami forti: > 60 Kcal/mol)

- legame covalente puro
- legame covalente polare
- legame covalente dativo
- legame ionico
- legame metallico

- ***legami secondari*** (si stabiliscono tra molecole e molecole)

(legami deboli: < 15 Kcal/mol)

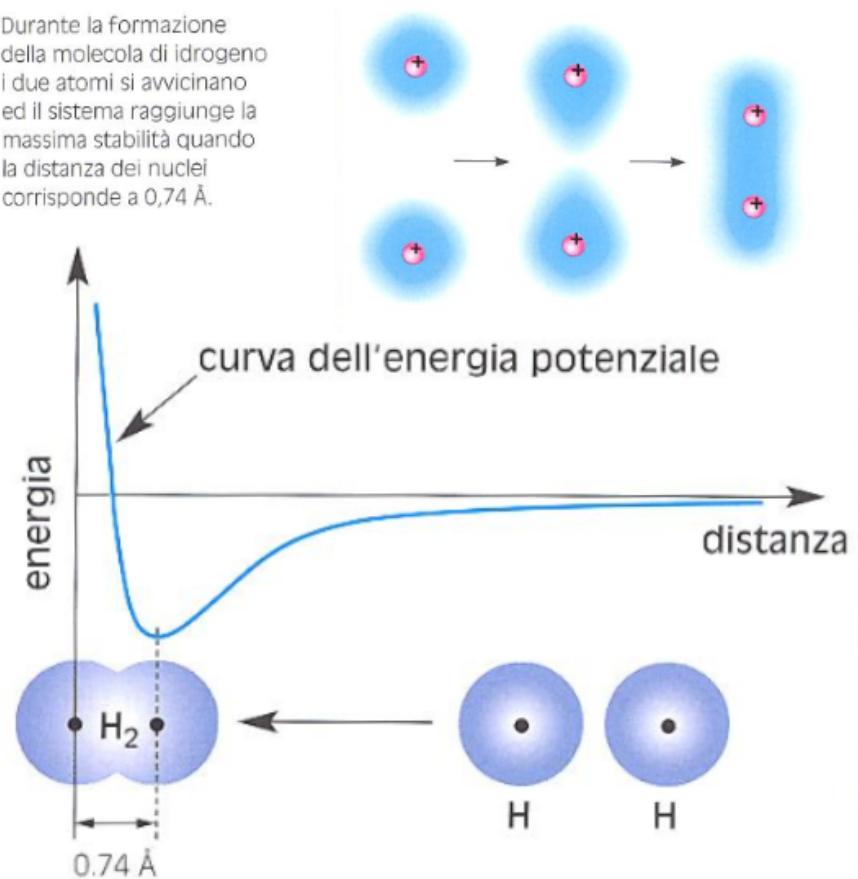
- legame dipolo-dipolo
- legame dipolo-dipolo indotto
- forze di Van der Waals
- legame a idrogeno
- legame ione-dipolo

LEGAME COVALENTE

→ condivisione di elettroni

due orbitali atomici si fondono, per formare un *orbitale di legame*

Durante la formazione della molecola di idrogeno i due atomi si avvicinano ed il sistema raggiunge la massima stabilità quando la distanza dei nuclei corrisponde a 0,74 Å.





LEGAME COVALENTE

puro

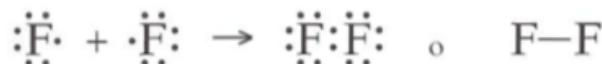
omopolare

elettroni di legame

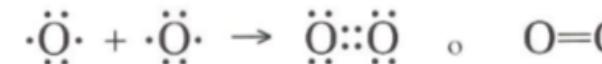
messi in compartecipazione



legame covalente singolo



legame covalente multiplo



(doppio o triplo)



elettroni di non legame

gli altri elettroni, facenti parte della
configurazione elettronica esterna



LEGAME COVALENTE POLARE

due atomi presentano valori di elettronegatività differente

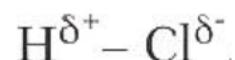
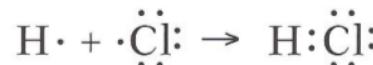
l'orbitale molecolare risultante è asimmetrico

l'atomo più elettronegativo assume
una carica parzialmente negativa

δ^- che si legge < **delta meno** >

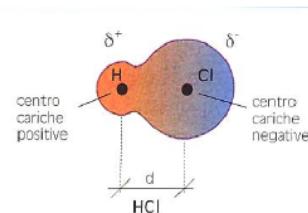
l'altro assume una carica
parzialmente positiva

δ^+ che si legge < **delta più** >



(3,0 del cloro contro 2,1 dell'idrogeno)
valore di elettronegatività

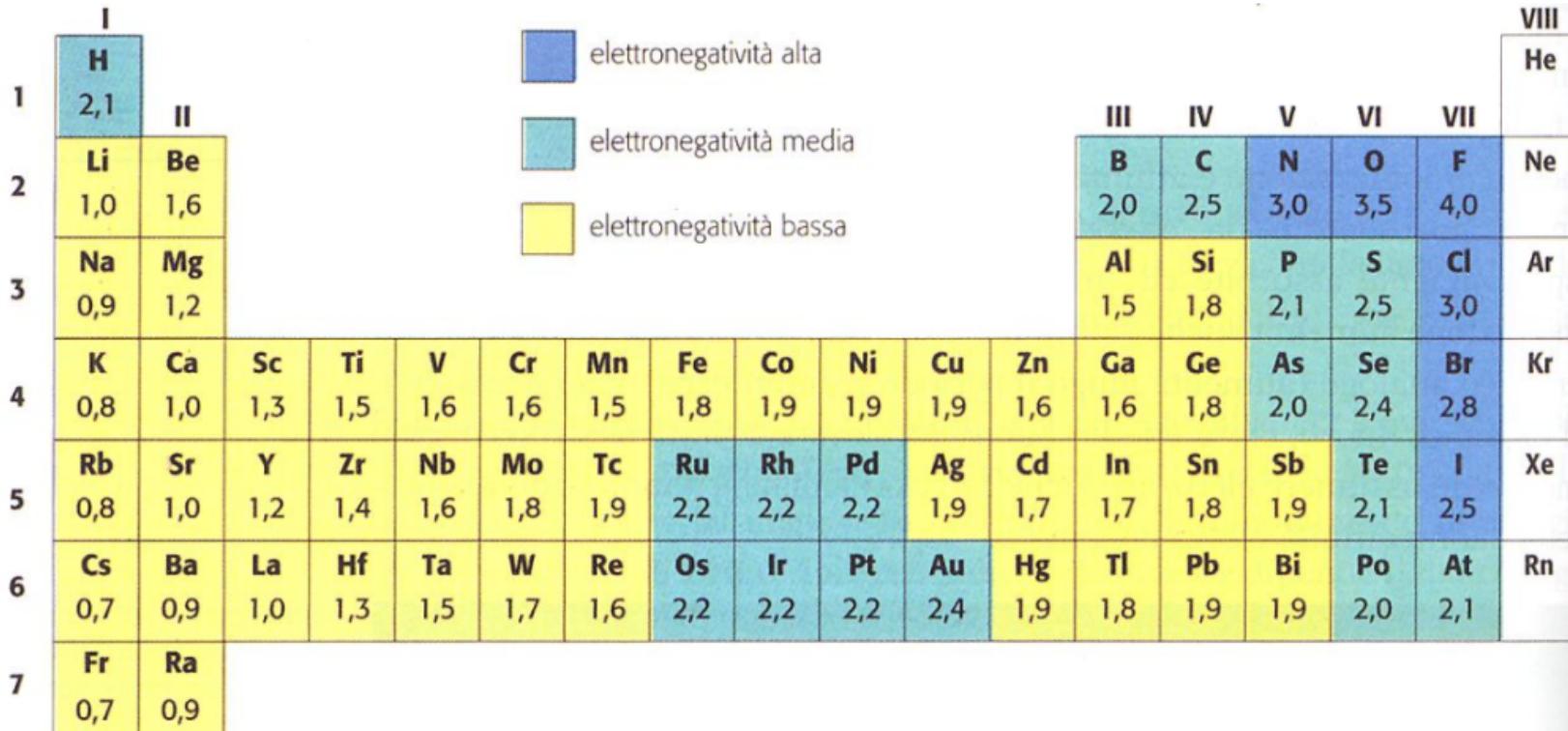
si dice che è una **molecola dipolo**

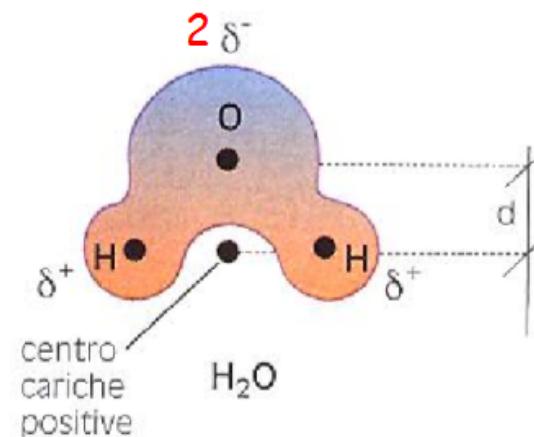
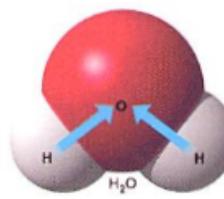


Elettronegatività
degli elementi secondo
Linus Pauling.

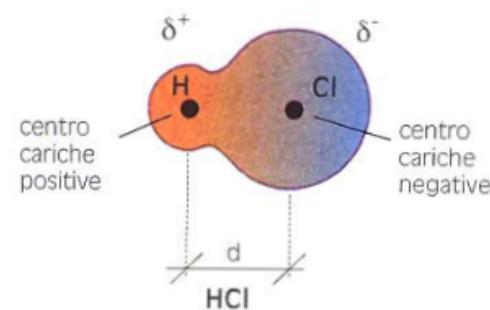
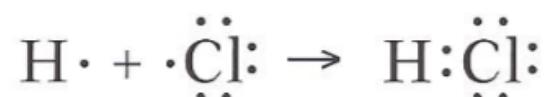
L'elettronegatività dipende dall'energia di ionizzazione e dall'affinità elettronica e mostra un andamento periodico:

- cresce lungo i periodi, cioè spostandosi da sinistra verso destra;
- diminuisce lungo i gruppi, cioè spostandosi dall'alto verso il basso;



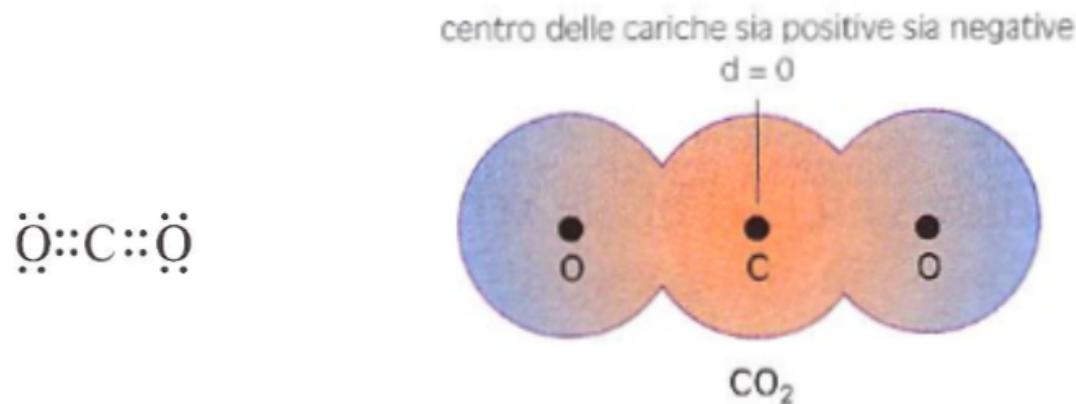


è una *molecola dipolo*



la polarità della molecola **dipende anche dalla**

disposizione geometrica spaziale



è globalmente apolare per la simmetria che fa coincidere i due centri delle cariche positive e di quelle negative.

LEGAME COVALENTE DATIVO

o semplicemente **LEGAME DATIVO**

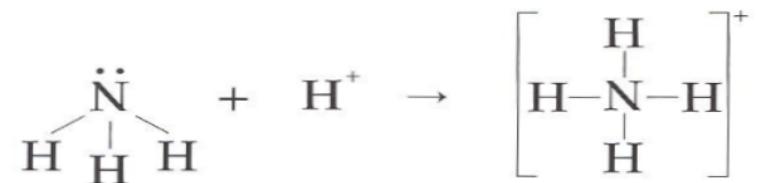
anche detto **legame di coordinazione**

la coppia di elettroni condivisa viene tutta dall'atomo donatore

l'atomo accettore con un orbitale vacante cioè completamente vuoto

Lo ione H^+ è un importante sistema accettore

dà origine ad uno ione



ammoniaca NH_3

ione H^+

ione ammonio NH_4^+

LEGAME IONICO O ETEROPOLARE

atomo di sodio Na
(elettronegatività 0,9)

atomo di cloro Cl
(elettronegatività 3,0)



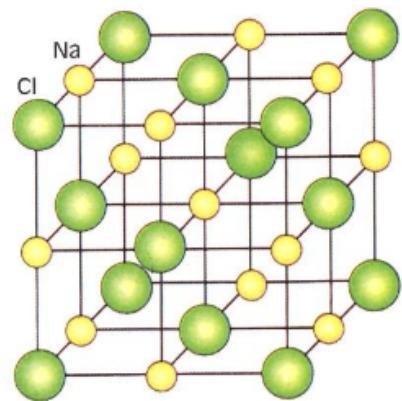
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

ione Na^+
 $1s^2 2s^2 2p^6$

ione Cl^-

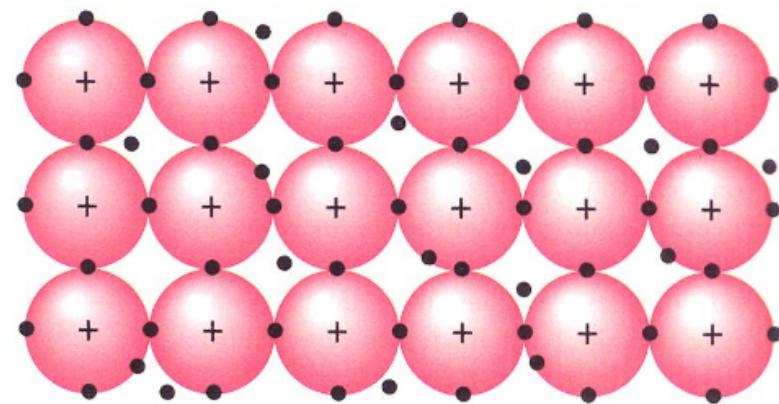
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

Gli ioni Na^+ e Cl^- si dispongono alternativamente
in una struttura detta *reticolo cristallino*.



LEGAME METALLICO

dovuto alla forza di attrazione che si esercita tra gli ioni positivi e la nube di elettroni



non appartengono più ad un atomo specifico, bensì all'intero solido,

sono liberi di muoversi, senza indebolire il legame.

questa mobilità degli elettroni più esterni giustifica la conducibilità termica ed elettrica dei metalli.

LEGAMI TRA MOLECOLE E NELLE SOSTANZE

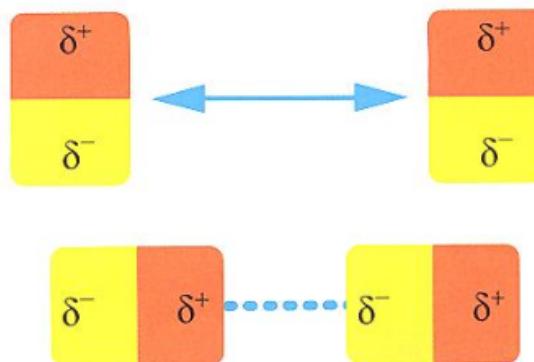
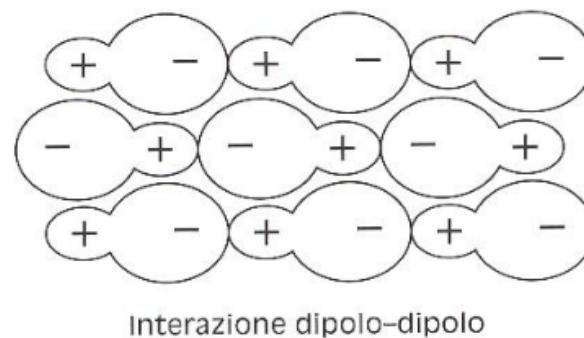
legami intermolecolari:

legame dipolo-dipolo;

legame dipolo-dipolo indotto,
forze di Van der Waals;
legame a idrogeno;

legami tra molecole polari e ioni:

legame ione-dipolo

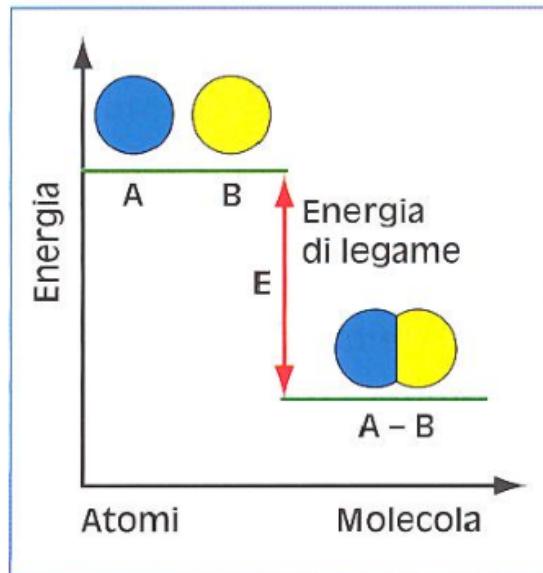


Possiamo ricapitolare i **vari tipi di forze chimiche** che giustificano la struttura e il comportamento della materia, riportandole in ordine di forza all'incirca decrescente:

- legame **covalente**, molto forte e direzionale, agisce a distanza breve;
- legame **ionico**, molto forte, non direzionale, $E = z+z/r$ diminuisce in funzione inversa alla distanza r
- legame **metallico**, molto forte, non direzionale, diminuisce in funzione inversa alla distanza r
- interazione **ione-dipolo**, più debole del legame ionico (sono coinvolte cariche frazionarie) ma con caratteristiche simili
- legame a **idrogeno**
- interazioni **dipolo-dipolo**, abbastanza debole, non direzionale; diminuisce con $1/r^3$;
- interazioni **ione-dipolo indotto**, debole, cala con $1/r^4$
- interazione **dipolo-dipolo indotto**, molto debole, cala con $1/r^6$
- interazione **dipolo istantaneo-dipolo** indotto (forze di London) molto debole, cala con $1/r^6$
- forze repulsive: variano in funzione di $1/r^n$ con $n=5 \div 12$.

ENERGIA DI LEGAME

l'energia che si deve impiegare per rompere **il legame** e separare gli atomi



Energia di legame kJ/mole	
H-H	465
N-N	341
H-F	505
H-Cl	431
H-Br	394
H-I	307
H-O	463
H-D	29
O-O	496
C=O	707
C-C	54
C=H	413
C ⁺ H ⁻	244
Na ⁺ H ⁻	201
K ⁺ H ⁻	980

it.wikipedia.org/wiki/Lunghezza_di_legame

Distanza di legame tra carbonio-carbonio [\[modifica\]](#)

Vengono riportate le lunghezze di legame carbonio-carbonio, misurate in \AA ngström.

Notare come la lunghezza diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame

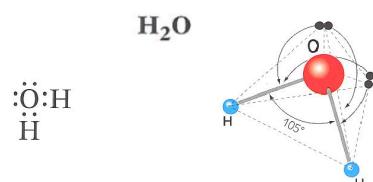
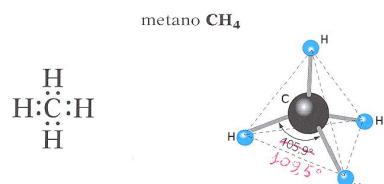
1,54 \AA	1,34 \AA	1,20 \AA
Legame singolo Carbonio-Carbonio	Legame doppio Carbonio-Carbonio	Legame triplo Carbonio-Carbonio
Ibridizzazione sp^3	Ibridizzazione sp^2	Ibridizzazione sp

LA GEOMETRIA DELLE MOLECOLE

VSEPR.

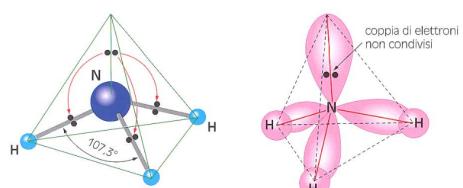
Valence Shell Electron-Pair Repulsion

gli elettroni di valenza di ogni singolo atomo, sia quelli utilizzati nei legami sia quelli non utilizzati, tendono a respingersi in quanto di carica uguale e a occupare le posizioni più distanti nello spazio.



La costruzione dell'ammoniaca (NH_3) secondo il modello VSEPR parte dalla considerazione della configurazione elettronica dell'azoto che è: ${}^7\text{N} = 1s^2 2s^2 2p^3$

Oppure anche:

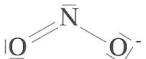


LA RISONANZA

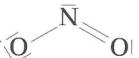
In base al concetto della risonanza una molecola è immaginata come un ibrido (cioè un intermedio) tra più formule.

A tali formule viene dato il nome di **strutture limite di risonanza**.

Ad esempio, per lo ione nitrito era stato rappresentato come nella struttura qui sotto:



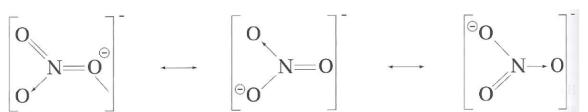
Tuttavia, non c'è nessun motivo particolare per cui il doppio legame N-O sia con l'ossigeno di sinistra. Una rappresentazione dello ione, altrettanto valida e corretta, è infatti quella che segue:



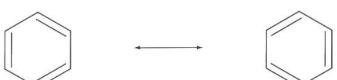
La molecola reale è un **ibrido di risonanza**

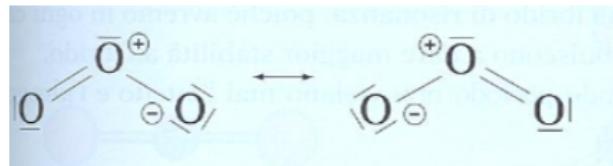


ione nitrato NO_3^- si possono scrivere tre possibili strutture

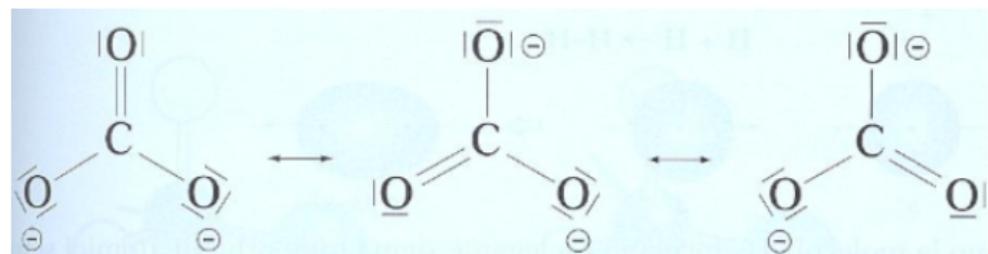
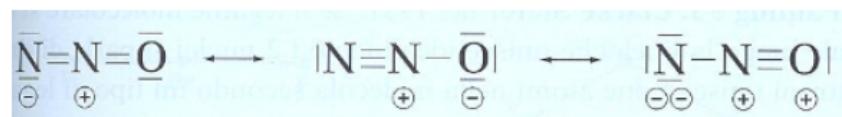
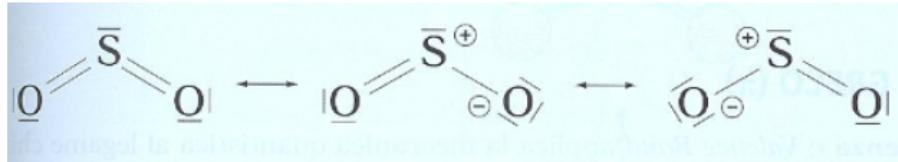


Un altro esempio riguarda la molecola di benzene
le diverse strutture possibili descritte da **Friedrich August Kekulé** (1829-1896)





La figura riporta esempi di strutture risonanti rappresentate attraverso le formule limite più probabili. L'ozono O_3 ha forma angolare poiché l'ossigeno centrale ha un doppietto libero; inoltre ha una parziale carica positiva rispetto agli altri due. Il diossido di zolfo SO_2 , chiamato comunemente anidride solforosa, ha anch'esso struttura angolare per la stessa ragione ed i due ossigeni sono perfettamente equivalenti; nella prima formula limite S è con espansione dell'ottetto. Nel protossido di azoto N_2O , lineare, l'azoto centrale è sempre tetracovalente, perciò ha sempre una carica positiva. Nello ione carbonato CO_3^{2-} le due cariche negative sono equamente distribuite tra i tre ossigeni e la struttura è planare trigonale. Notare che ogni atomo (escluso S) raggiunge, in ogni formula limite, la configurazione del gas nobile (otto elettroni).



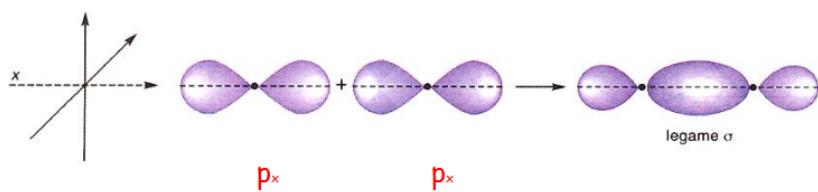
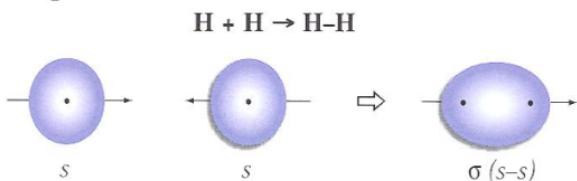
teoria del legame di valenza

Valence Bond

LEGAMI SIGMA (σ)

legame molecolare
per sovrapposizione frontale lungo la
linea che unisce idealmente i 2 nuclei

Ad esempio nella molecola H_2 si ha:

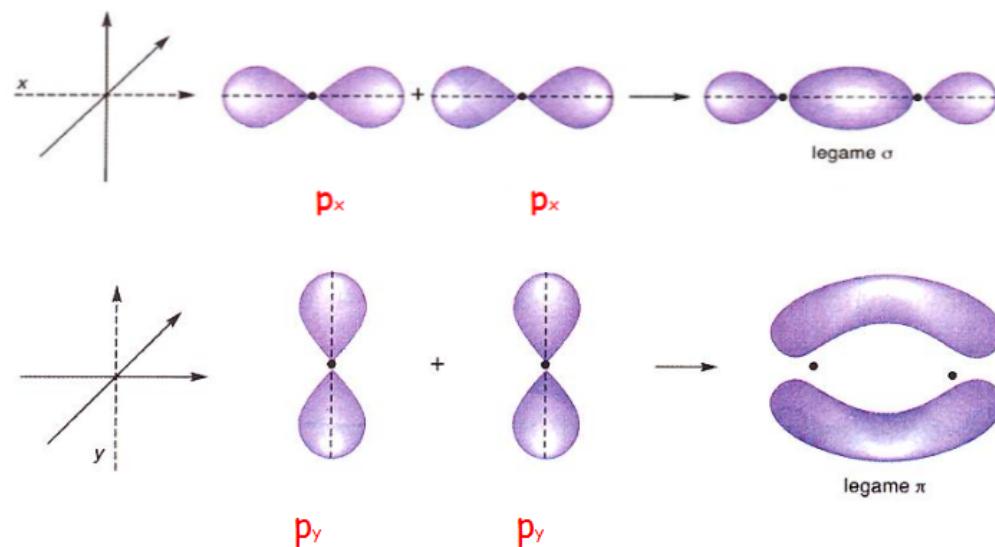


LEGAMI PI GRECO (π)



O_2

Nei legami multipli, ad esempio H_2O , oltre al legame sigma, interviene anche la fusione laterale di orbitali atomici p (o anche d) con la formazione di **orbitali pi greco (π)**. Il **legame pi greco (π)** è caratterizzato dalla sovrapposizione laterale e il piano ideale che attraversa i due nuclei è detto piano nodale



N_2 $\text{N}=\text{N}$ un legame sigma e due legami pi greco

