

Classificazione del legame chimico

Il legame chimico è una connessione tra atomi.

Si forma se la risultante disposizione dei nuclei e degli elettroni degli atomi possiede energia minore di quella totale corrispondente ai due atomi separati.

Legame ionico

Composti ionici

Se la minore energia si può ottenere **trasferendo** completamente uno o più elettroni di valenza da un atomo all'altro, si formano ioni e il composto sarà tenuto insieme dall'attrazione elettrostatica tra tali ioni.

Legame covalente

Composti covalenti o molecolari

Se la minore energia si può ottenere **condividendo** elettroni di valenza, gli atomi si uniranno tramite un legame covalente e si formeranno composti covalenti o molecolari.

Classificazione del legame chimico

Legame ionico

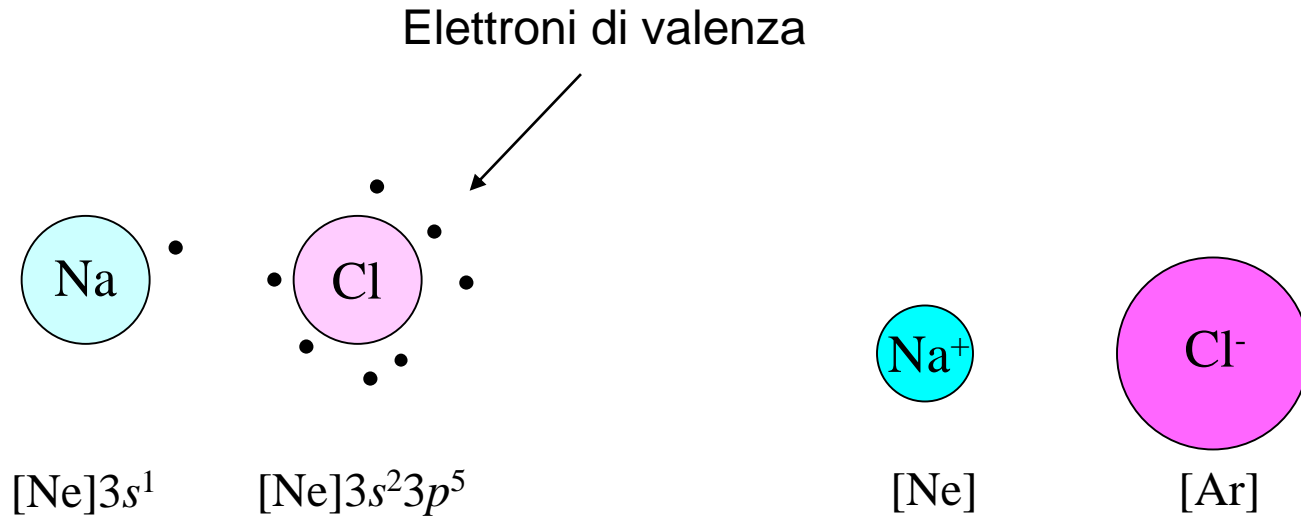
Legame covalente

Le configurazioni elettroniche esterne $1s^2$ e ns^2np^6 tipiche dei gas nobili (dette anche configurazioni ad ottetto) sono particolarmente stabili. Gli altri atomi tendono a raggiungere queste configurazioni nella formazione di composti in due modi diversi, definendo i due tipi di legame.

Regola dell'ottetto

Un atomo forma legami perdendo, acquistando o mettendo in comune un numero di elettroni di valenza tale da realizzare intorno a se un ottetto di elettroni.

Legame ionico



Il legame ionico o salino è la forza di attrazione elettrostatica che si stabilisce tra ioni di carica opposta e ne determina la loro unione.

Lo stabilirsi di un legame ionico determina la formazione di composti ionici e non di molecole.

Questo tipo di legame si stabilisce in genere tra elementi che si trovano ai due estremi della tavola periodica e cioè tra un elemento metallico, in particolare del blocco s, e un elemento non metallico.

	1	2	13/III	14/IV	
He	Li	Be	B		2
Ne	Na	Mg	Al		3
Ar	K	Ca	Ga		4
Kr	Rb	Sr	In	Sn	5
Xe	Cs	Ba	Tl	Pb	6
Rn	Fr	Ra			7

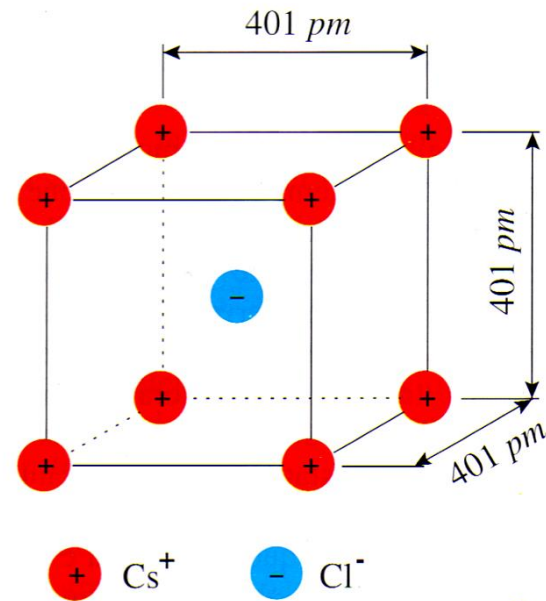
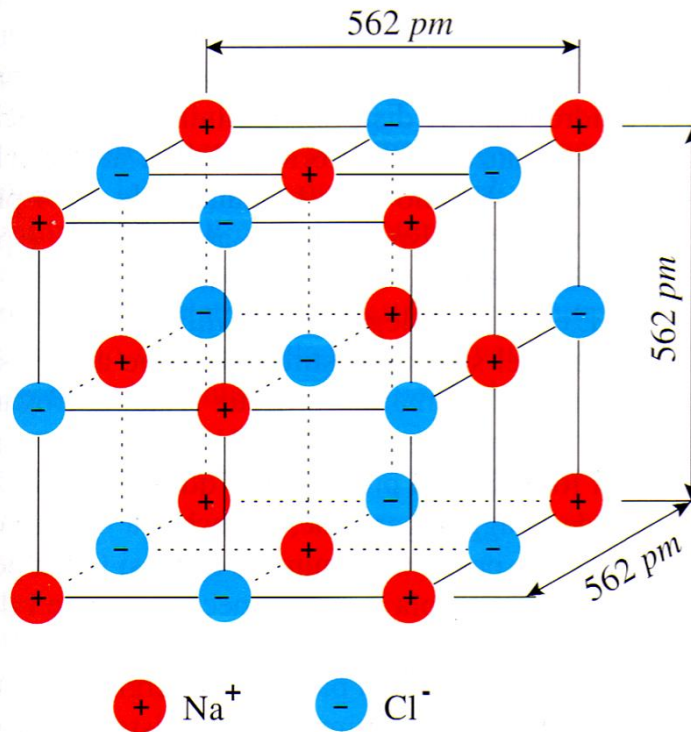
Un metallo cedendo elettroni cerca di acquistare la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede

		H			18/VIII		
					He	1	
	14/IV	15/V	16/VI	17/VII		Ne	2
						Ar	3
						Kr	4
						Xe	5
						Rn	6

Un non metallo acquistando elettroni cerca di raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile che lo segue

Legame ionico

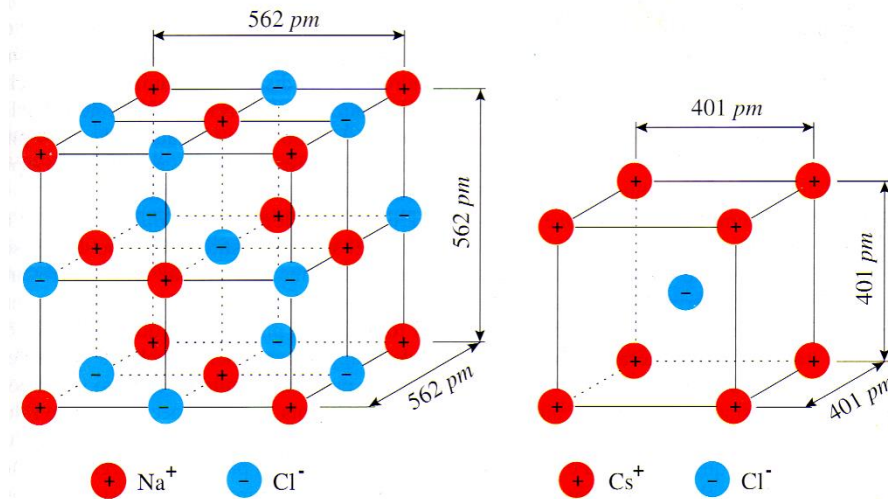
I composti ionici sono formati da cationi ed anioni, **organizzati in strutture tridimensionali (reticolo cristallini) in cui anioni ed anioni sono disposti in maniera ordinata, regolare e ripetibile.**



Numero di coordinazione (n.c.)

E' dato dal numero di ioni di segno opposto che sono più vicini allo ione in oggetto, n.c. = 6 per Na⁺ e Cl⁻ in NaCl.

Legame ionico



L'unità più piccola e semplice della struttura tridimensionale è detto **cella cristallina**. La sua ripetizione nello spazio genera il reticolo cristallino del composto.

Ogni ione Na⁺ è circondato da 6 ioni Cl⁻ alla stessa distanza (281 pm) e viceversa ogni ione Cl⁻ è circondato da 6 ioni Na⁺. **Nei composti ionici non esistono molecole discrete** (ad esempio molecole NaCl in questo caso). **Per questo la formula chimica di un composto ionico è la sua formula minima**, cioè con il rapporto tra cationi ed anioni espresso da numeri interi più piccoli possibile (NaCl e non Na₂Cl₂ o Na₃Cl₃).

Legame Ionico

Proprietà dei composti ionici

- Solidi a T ambiente
- Punti di fusione elevati
- Solidi abbastanza Duri, ma Fragili
- Fusi conducono la corrente elettrica

Durezza: resistenza alla scalfittura da parte di una punta

Fragilità: resistenza alla frattura per via meccanica

Legame covalente



Il legame covalente è la forza che unisce due atomi che hanno una coppia di elettroni in comune. **Ipotesi di Lewis:** Un legame covalente è definito da una coppia di elettroni condivisa tra due atomi.

Gli atomi tendono a raggiungere configurazioni elettroniche caratterizzate da uno strato esterno completamente riempito, ossia del tipo $1s^2$ o ns^2np^6 .

Questa regola è definita regola dell'ottetto e permette di fare una ragionevole previsione del numero e tipo di legami covalenti formati in una molecola e quindi quali molecole sono stabili in condizioni ordinarie di temperatura e pressione.

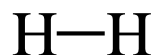
Nella formazione di un legame covalente gli atomi tendono il più possibile a completare il proprio ottetto condividendo coppie di elettroni.

Notazione di Lewis

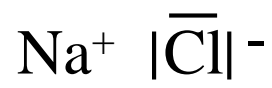
Ogni atomo può formare tanti legami covalenti bieletronici con uno o più altri atomi, quanti sono gli elettroni necessari per raggiungere la configurazione di gas nobile. I due elettroni di legame appartengono a entrambi gli atomi.

Nella notazione di Lewis, una coppia di elettroni di legame si indica con una lineetta che unisce i due atomi.

Le coppie di elettroni non condivise o coppie solitarie si indicano con una lineetta o due punti posti a uno dei lati del simbolo dell'elemento.



Coppia elettronica di legame

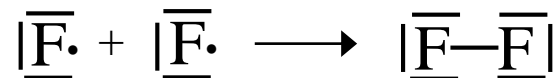


Coppie elettroniche solitarie

esempi:

La molecola di fluoro F_2 :

Il fluoro ha configurazione elettronica $[\text{He}]2s^22p^5$:



Legame semplice

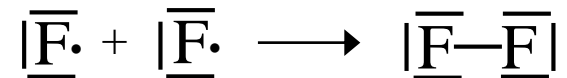
Notazione di Lewis

Nel caso del fluoro, la messa in comune di un elettrone da parte di ciascuno dei due atomi porta alla formazione di un legame covalente singolo e al completamento dell'ottetto su entrambi gli atomi nella molecola.

nei casi di ossigeno e azoto la formazione di un legame singolo non porta al completamento dell'ottetto sui due atomi. Tuttavia si può realizzare la configurazione gas nobile mettendo in comune i rimanenti elettroni spaiati formando un **legame doppio e triplo**. In tutti e tre i casi parliamo di **legame covalente omonucleare**.

La molecola di fluoro F_2 :

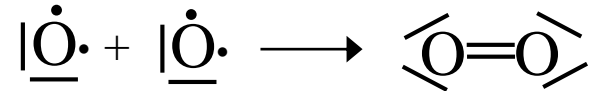
Il fluoro ha configurazione elettronica $[He]2s^22p^5$:



Legame semplice

La molecola di ossigeno O_2 :

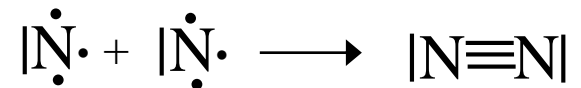
L'ossigeno ha configurazione elettronica $[He]2s^22p^4$:



Legame doppio

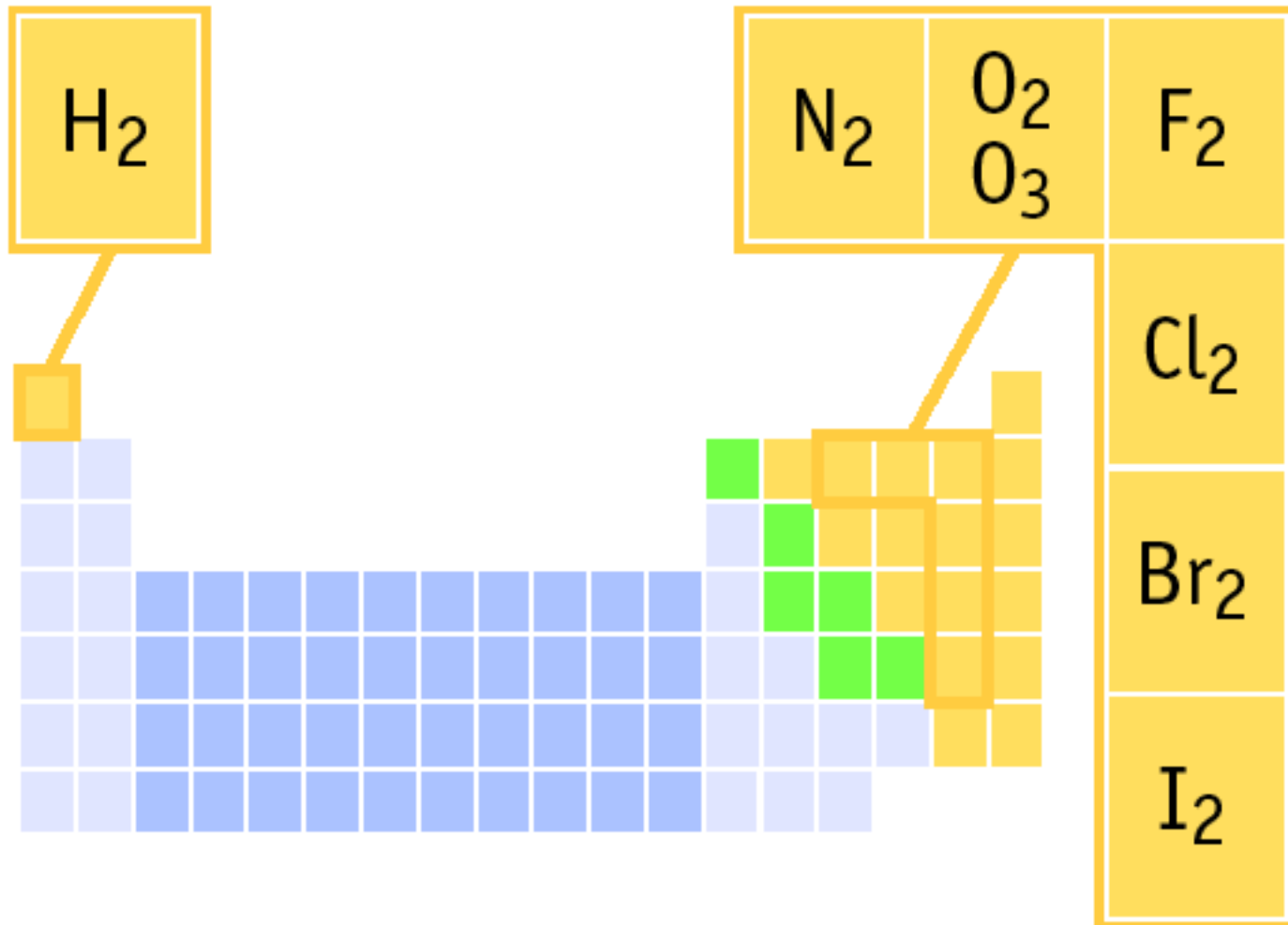
La molecola di azoto N_2 :

L'azoto ha configurazione elettronica $[He]2s^22p^3$:



Legame triplo

ELEMENTI CHE ESISTONO COME MOLECOLE BIATOMICHE



Ordine di legame

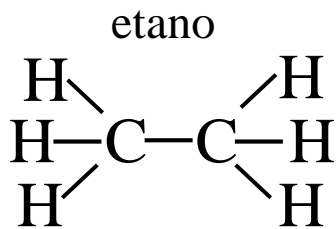
L'ordine di legami è il numero di coppie di elettroni condivise da due atomi.

$$\text{Ordine di Legame} = \text{numero di coppie di legame} = \frac{\text{Numero elettroni di legame}}{2}$$

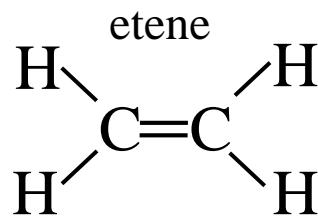
L'instaurarsi di legami multipli per raggiungere l'ottetto completo è più frequente per gli elementi C, N, O, S, P. Doppi e tripli legami tra la stessa coppia di atomi sono più corti dei legami singoli.

Notazione di Lewis

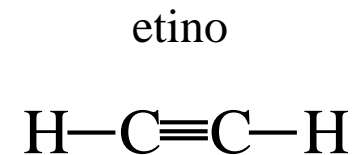
Altri esempi



$$d_{\text{C-C}} = 1.53 \text{ \AA}$$



$$d_{\text{C-C}} = 1.33 \text{ \AA}$$



$$d_{\text{C-C}} = 1.20 \text{ \AA}$$

Legame covalente eteronucleare si forma tra atomi di elementi diversi

Notazione di Lewis (Formule di Lewis)

Formula molecolare



Formula di Lewis

Con le formule di Lewis si vogliono indicare come gli atomi dei vari elementi sono gli uni agli altri e come gli elettroni di valenza degli elementi si ridistribuiscono nella molecola tra elettroni di legame e elettroni di non legame facendo in modo che gli elementi raggiungano la configurazione di ottetto.

Si possono ipotizzare più formule di Lewis per uno stesso composto molecolare, occorre però avere dei criteri per stabilire quale meglio può rappresentare la situazione reale.

Notazione di Lewis

La formulazione della struttura di Lewis implica che si sappia quali atomi si legano gli uni agli altri.

Un atomo **terminale** si trova congiunto con un solo altro atomo (H in CH₄).

Un atomo **centrale** è legato ad almeno altri due atomi (C in CO₂ o H in H₂O).

Regola empirica per la scelta dell'atomo centrale

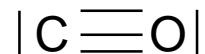
Si sceglie come atomo centrale quello dotato dell'**energia di ionizzazione più bassa**.

Gli atomi la cui energia di ionizzazione è più elevata sono riluttanti a condividere più elettroni e sono inclini a mantenere i propri elettroni sotto forma di coppie solitarie.

Notazione di Lewis

Nelle molecole biatomiche omonucleari (Cl_2 , O_2 , N_2) gli elettroni di legame sono equamente condivisi tra i due atomi.

consideriamo:



$$V(\text{elettroni di valenza complessivi}) = 4(\text{carbonio}) + 6(\text{ossigeno}) = 10$$

Se i 6 elettroni di legame fossero condivisi equamente, avremmo che **nella molecola**, il carbonio avrebbe 5 elettroni di valenza (uno in più dell'atomo isolato) e l'ossigeno ne avrebbe anche lui 5 (uno in meno rispetto all'atomo isolato) (ipotizzando la rottura del legame e la divisione degli elettroni attribuendone metà ad ognuno dei due atomi).

Questa equa divisione implica un **formale** guadagno di un elettrone per C e la perdita di un elettrone da parte di O

Notazione di Lewis

Una misura della redistribuzione degli elettroni di un atomo in una struttura di Lewis è data dalla **carica formale** (C.F.). La carica formale è data dalla differenza fra il numero di elettroni nell'atomo neutro e quello attribuitogli formalmente nella struttura di Lewis considerando gli elettroni di legame equamente condivisi.

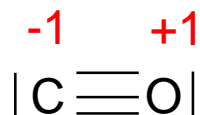
$$\text{C.F.} = V - (S + \frac{1}{2} L)$$

C.F. = carica formale

V = elettroni di valenza complessivi

S = elettroni presenti come coppie solitarie

L = elettroni di legame.



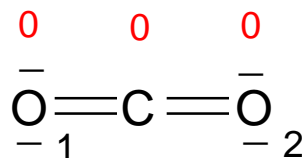
$$\text{C.F. C} = -1$$

$$\text{C.F. O} = +1$$

Notazione di Lewis

Le cariche formali non sono cariche reali e non sono misurate esse sono utili solo nel contesto della rappresentazione di Lewis di una molecola e aiutano a prevedere la disposizione più favorevole degli atomi nelle molecole e la struttura di Lewis più probabile per tale disposizione

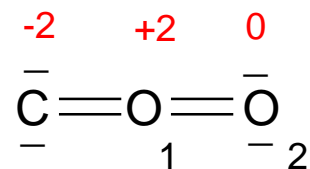
- Una struttura di Lewis nella quale la carica formale dei singoli atomi è la più prossima allo zero rappresenta normalmente la disposizione di minima energia in quanto indica che l'atomo ha subito la minima ridistribuzione degli elettroni rispetto alla condizione di atomo indipendente



$$\text{C.F. O}_1 = 6 - (4 + \frac{1}{2} 4) = 0$$

$$\text{C.F. O}_2 = 6 - (4 + \frac{1}{2} 4) = 0$$

$$\text{C.F. C} = 4 - (0 + \frac{1}{2} 8) = 0$$



$$\text{C.F. O}_1 = 6 - (0 + \frac{1}{2} 8) = +2$$

$$\text{C.F. O}_2 = 6 - (4 + \frac{1}{2} 4) = 0$$

$$\text{C.F. C} = 4 - (4 + \frac{1}{2} 4) = -2$$

La somma delle cariche formali degli atomi di una molecola o di uno ione deve sempre essere uguale alla carica netta sulla molecola o ione.

Notazione di Lewis

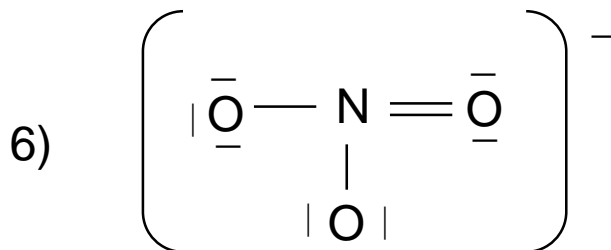
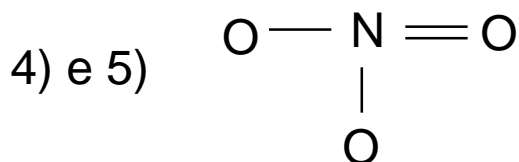
Come ipotizzare la formula di Lewis

- 1) Contare il numero totale di elettroni di valenza sommando tutti gli elettroni di valenza degli atomi presenti che è pari al numero di gruppo di appartenenza. Se la specie è uno ione negativo aggiungere il numero necessario di carica per ottenere la carica totale. Se la specie è uno ione positivo sottrarre il numero necessario di carica per ottenere la carica totale.
- 2) Calcolare il numero di elettroni necessario per far sì che ciascun atomo abbia attorno a sé un numero di elettroni pari a quello del gas nobile successivo.
- 3) Sottrarre a questo numero quello calcolato nel punto 1. Questo è il numero di elettroni condivisi o di legami presenti
- 4) Legare all'atomo centrale tutti gli altri atomi con un legame semplice usando una coppia di elettroni
- 5) Se rimangono elettroni di legame assegnarli a coppie rendendo alcuni dei legami doppi o tripli. In alcuni casi ci può essere più di un modo per fare questo.
- 6) Sistemare i restanti elettroni come coppie solitarie intorno agli atomi facendo in modo che tutti gli atomi ne abbiano 8, tranne l'idrogeno.
- 7) Calcolare la carica formale di ciascun atomo controllando che la somma sia uguale alla carica totale vera della molecola o dello ione poliatomico
- 8) Nel caso siano possibili più formule di Lewis scegliere quella che prevede le cariche formali più prossime a zero con le cariche negative sugli atomi a più alta energia di ionizzazione.

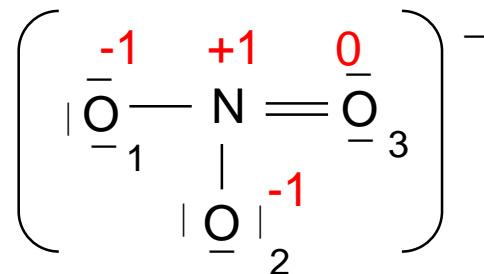
Notazione di Lewis

Esempio: ione NO_3^-

- 1) $V = 5(\text{N}) + 6 \times 3 (\text{O}) + 1 (\text{carica vera ione}) = 24$
- 2) Numero elettroni per avere un otetto intorno a ciascun atomo $V_{\text{ot}} = 4 \times 8 = 32$
- 3) $32 - 24 = 8$ numero di elettroni condivisi o di legame presenti



- 7)
- $$\begin{aligned} \text{C.F. O}_{1,2} &= 6 - (6 + \frac{1}{2} 2) = -1 \\ \text{C.F. O}_3 &= 6 - (4 + \frac{1}{2} 4) = 0 \\ \text{C.F. N} &= 5 - (0 + \frac{1}{2} 8) = +1 \end{aligned}$$

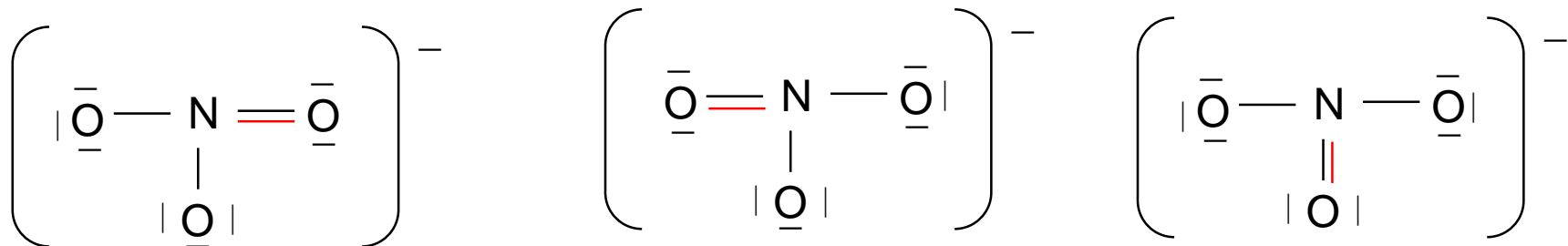


Notazione di Lewis

La risonanza

La struttura di alcune molecole non si presta ad essere espressa correttamente da un'unica struttura di Lewis.

Esempio: ione NO_3^-



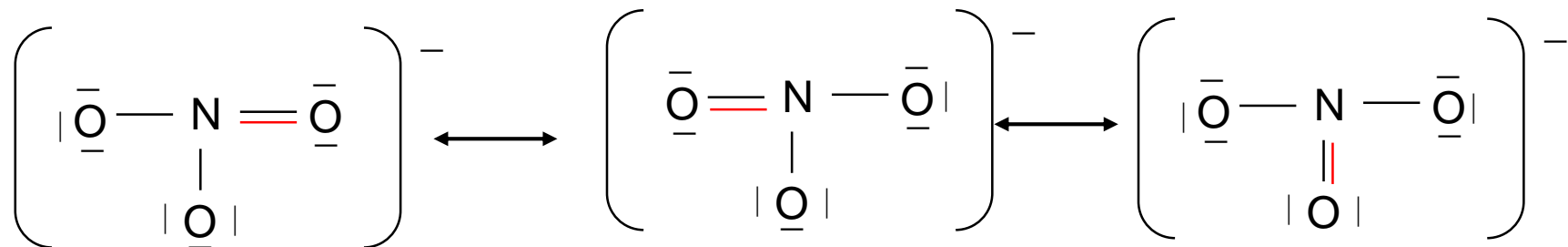
Sono tutte strutture valide ed hanno la stessa energia.

Se una sola di esse fosse corretta dovremmo prevedere nella realtà due legami semplici lunghi e uno doppio più breve. Le prove sperimentali invece dicono che i tre legami sono lunghi uguali (124 pm) e risultano più lunghi di un doppio legame N-O (140 pm) e più corti di un semplice legame N-O (120 pm)

Notazione di Lewis

La risonanza

La descrizione basata sul modello di Lewis non è più valida. Il problema si risolve dicendo che la struttura vera è un **ibrido di risonanza** delle tre formule di Lewis dove ciascun legame è intermedio tra uno singolo ed uno doppio. L'ibrido si rappresenta:



La molecola non oscilla tra le tre strutture diverse di Lewis (dette **strutture limiti di risonanza**): l'ibrido di risonanza è una miscela di strutture allo stesso modo in cui un mulo lo è del cavallo e dell'asino!!

Ordine legame N-O = 4/3 (numero coppie di legame/numero di atomi di O legati ad N)

Notazione di Lewis

La risonanza

La risonanza è un modo di rappresentare il legame in una molecola o ione quando una singola struttura di Lewis non riesce a fornire una descrizione accurata.

Gli atomi in ogni struttura limite di risonanza devono avere lo stesso arrangiamento strutturale. Le strutture limiti differiscono solo nella disposizione delle coppie elettroniche.

La struttura reale della molecola è un ibrido delle strutture limiti di risonanza.

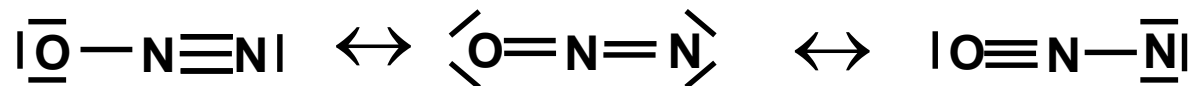
Gli elettroni che assumono posizioni diverse nelle strutture limiti di risonanza si dicono **delocalizzati**. La delocalizzazione comporta che una coppia di elettroni condivisa non è identificabile con una specifica coppia di atomi, ma si distribuisce su più coppie. Oltre a delocalizzare gli elettroni tra gli atomi, la risonanza abbassa l'energia al di sotto di quella che compete alle singole strutture limiti e stabilizza la molecola.

Spesso le strutture limiti di risonanza che si possono scrivere per una molecola o ione non sono equivalenti e quindi non hanno la stessa energia e non contribuiscono in egual misura all'ibrido di risonanza.

Notazione di Lewis

La risonanza

N_2O 16 elettroni di valenza complessivi



Le tre formule limite non sono equivalenti tra loro e saranno caratterizzate **da energia diversa**

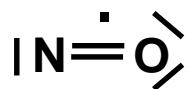
- La struttura reale della molecola è descritta da tutte tre le formule limite, ma il contributo di ciascuna formula nel definire la struttura sarà diverso a secondo della loro energia (le strutture più stabili “pesseranno di più”)
- Il contributo delle varie formule limite può essere stimato attraverso il criterio della **carica formale**

Notazione di Lewis

Violazione della regola dell'ottetto

Ci sono diversi casi in cui la regola dell'ottetto non è soddisfatta:

Caso 1: Molecole con numero dispari di elettroni di valenza complessivi



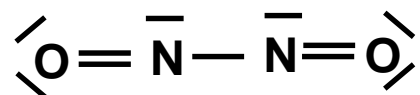
$$V = 5(\text{N}) + 6(\text{O}) = 11$$

$$V_{\text{ot}} = 2 \times 8 = 16$$

$$\text{Elettroni di legame} = 16 - 11 = 5$$

Non si possono formare tre coppie di legame ma solo due

Molecole che contengono elettroni solitari su atomi non metallici sono chiamate **radicali** e sono in genere specie molto reattive. Possono dimerizzare mettendo in comune i due elettroni spaiati e formando un legame.



Notazione di Lewis

Violazione della regola dell'ottetto

Caso 2: Molecole elettrone-deficienti (gli elettroni di valenza non bastano per raggiungere l'ottetto per tutti gli atomi)

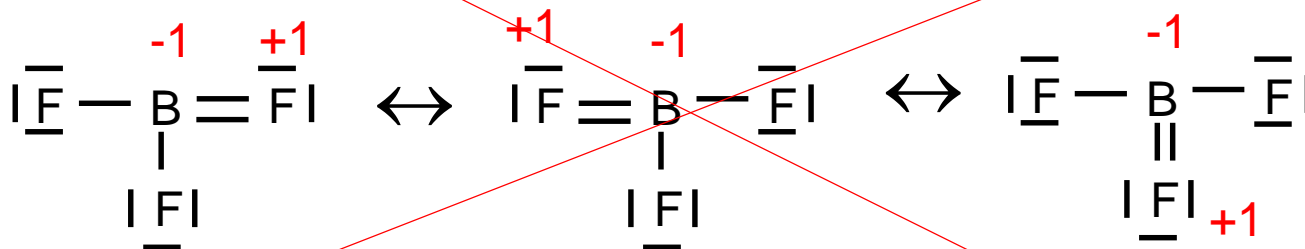


$$V = 3(\text{B}) + 3 \times 7(\text{F}) = 24$$

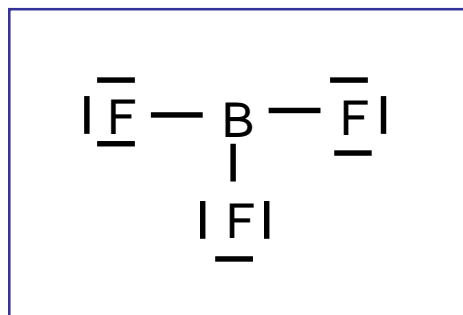
$$V_{\text{ot}} = 4 \times 8 = 32$$

$$\text{Elettroni di legame} = 32 - 24 = 8 \text{ (4 coppie)}$$

NO!!



Una carica formale positiva sul fluoro non è mai corretta



Anche se questa formula non assegna un ottetto a tutti gli atomi, almeno assegna C.F. = 0 a tutti gli atomi

Notazione di Lewis

Violazione della regola dell'ottetto

Caso 3: Espansione del guscio di valenza



$$V = 6(\text{S}) + 6 \times 7(\text{F}) = 48$$

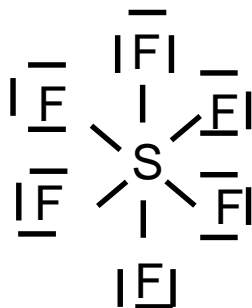
$$V_{\text{ot}} = 8 \times 7 = 56$$

$$\text{elettroni di legame} = 56 - 48 = 8 \text{ (4 coppie)}$$

Meno di quelle necessarie
per formare 6 legami singoli!!

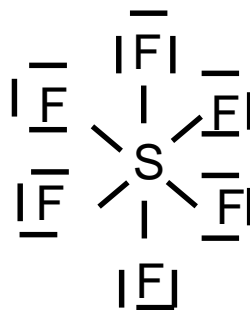
Si segue comunque la regola 4 con la 5 che diventa irrilevante

- 4) Legare all'atomo centrale tutti gli altri atomi con un legame semplice usando una coppia di elettroni
- 5) Se rimangono elettroni di legame assegnarli a coppie rendendo alcuni dei legami doppi o tripli. In alcuni casi ci può essere più di un modo per fare questo.



Notazione di Lewis

Violazione della regola dell'ottetto



Lo zolfo ha più di otto elettroni di valenza nella molecola: **espansione del guscio di valenza**.

Solo elemento del terzo periodo e di periodi successivi possono formare composti nelle cui formule di Lewis ci sono più di otto elettroni intorno all'atomo centrale.

La ragione sta nel fatto che questi elementi hanno anche orbitali d vuoti nel guscio di valenza che danno la possibilità di sistemare intorno all'atomo nella molecola fino a 12 elettroni.

Nella maggior parte delle molecole o degli ioni appartenenti a questa tipologia l'atomo centrale è legato a fluoro, cloro o ossigeno.

Notazione di Lewis

Come ipotizzare la formula di Lewis

- 1) Contare il numero totale di elettroni di valenza sommando tutti gli elettroni di valenza degli atomi presenti che è pari al numero di gruppo di appartenenza. Se la specie è uno ione negativo aggiungere il numero necessario di carica per ottenere la carica totale. Se la specie è uno ione positivo sottrarre il numero necessario di carica per ottenere la carica totale.
- 2) Calcolare il numero di elettroni necessario per far sì che ciascun atomo abbia attorno a sé un numero di elettroni pari a quello del gas nobile successivo.
- 3) Sottrarre a questo numero quello calcolato nel punto 1. Questo è il numero di elettroni condivisi o di legame presenti
- 4) Legare all'atomo centrale tutti gli altri atomi con un legame semplice usando una coppia di elettroni
- 5) Se rimangono elettroni di legame assegnarli a coppie rendendo alcuni dei legami doppi o tripli. In alcuni casi ci può essere più di un modo per fare questo.
- 6') Sistemare i restanti elettroni come coppie solitarie intorno agli atomi terminali facendo in modo che tutti gli atomi ne abbiano 8, tranne l'idrogeno. Se restano ancora elettroni vanno assegnati all'atomo centrale come coppie solitarie.
- 7) Calcolare la carica formale di ciascun atomo controllando che la somma sia uguale alla carica totale vera della molecola o dello ione poliatomico
- 8) Nel caso siano possibili più formule di Lewis scegliere quella che prevede le cariche formali più prossime a zero con le cariche negative sugli atomi a più alta energia di ionizzazione.

Notazione di Lewis



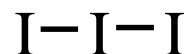
$$V = 3 \times 7(I) + 1 = 22$$

$$Vot = 3 \times 8 = 24$$

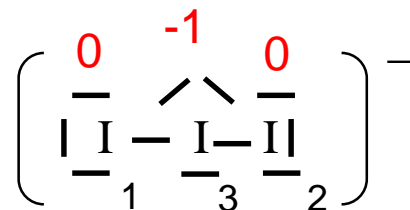
$$\text{elettroni di legame} = 24 - 22 = 2 \text{ (1 coppia)}$$



Espansione guscio di valenza



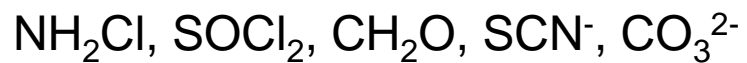
Applicazione regola 6')



$$\text{C.F. } I_{1,2} = 7 - (6 + \frac{1}{2} 2) = 0$$

$$\text{C.F. } I_3 = 7 - (6 + \frac{1}{2} 4) = -1$$

Scrivere le formule di Lewis, calcolare le cariche formali per ciascun atomo
Per:



Forma delle molecole (VSEPR)

SN

Disposizione di minima repulsione

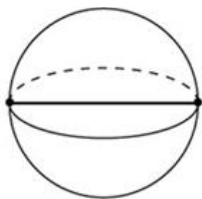
Angolo di legame

180°

(b) Geometria delle molecole

2

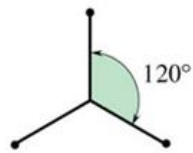
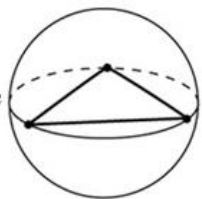
lineare



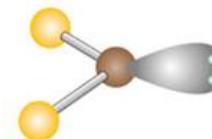
lineare

3

trigonale planare



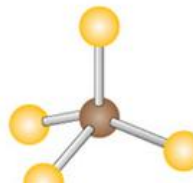
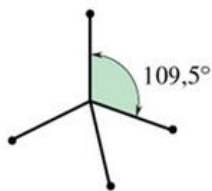
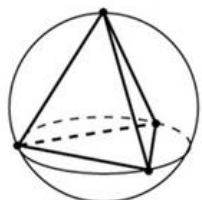
trigonale planare



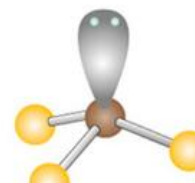
angolare

4

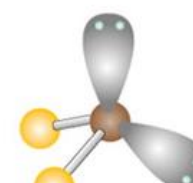
tetraedrica



tetraedrica



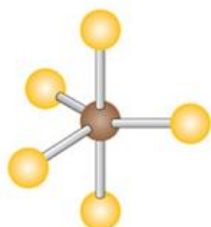
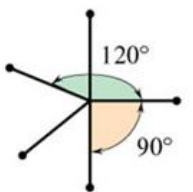
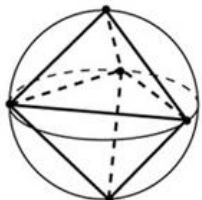
piramidale



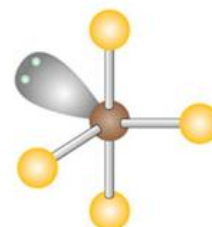
angolare

5

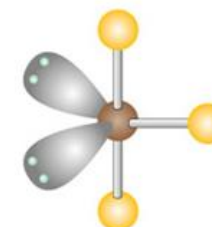
trigonale bipiramidale



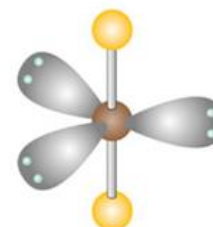
trigonale bipiramidale



a "sella"



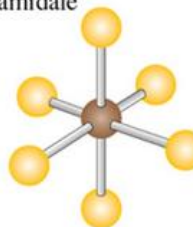
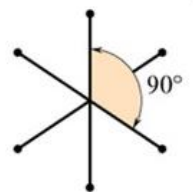
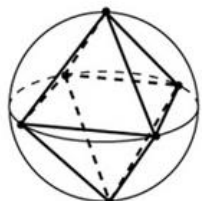
a "T"



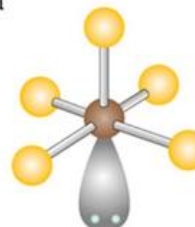
lineare

6

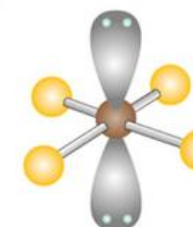
ottaedrica



ottaedrica



piramidale quadrata



planare quadrata

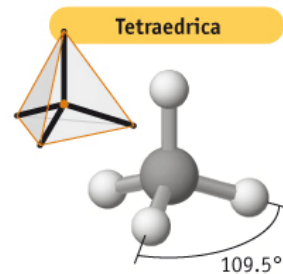
Forma delle molecole (VSEPR)

Le coppie di elettroni solitarie occupano un volume maggiore delle coppie di legame. Questo fa sì che la forza relativa della repulsione tra coppie di elettroni segue l'andamento:

Coppia solitaria-coppia solitaria > coppia solitaria – coppia di legame > coppia di legame – coppia di legame

Non si fa qualitativamente distinzione tra legami semplice e multipli. I legami multipli esercitano una repulsione maggiore.

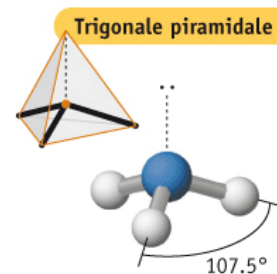
Queste molecole hanno tutte quattro coppie di elettroni attorno all'atomo centrale, cosicché hanno la stessa geometria tetraedica delle coppie elettroniche. La diminuzione degli angoli di legame nella serie si può spiegare con il fatto che le coppie solitarie necessitano di uno spazio maggiore rispetto alle coppie di legame.



Metano, CH₄
4 coppie di legame
nessuna coppia solitaria

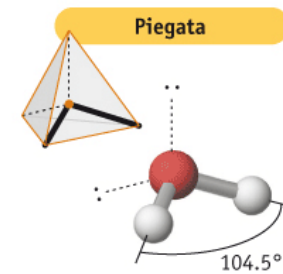
(a) Il metano ha quattro coppie di legame e, quindi, una geometria molecolare tetraedrica.

QUATTRO COPPIE DI LEGAME
Geometria delle coppie = tetraedrica



Ammoniaca, NH₃
3 coppie di legame
1 coppia solitaria

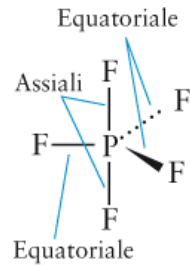
(b) L'ammoniaca ha tre coppie di legame ed una coppia solitaria ed ha, quindi, una geometria molecolare trigonale piramidale.



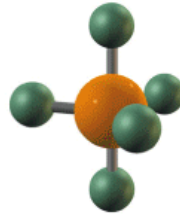
Acqua, H₂O
2 coppie di legame
2 coppie solitarie

(c) L'acqua ha due coppie di legame e due coppie solitarie e ha quindi una geometria molecolare piegata o angolare.

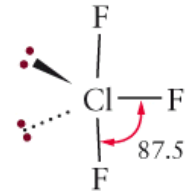
Forma delle molecole (VSEPR)



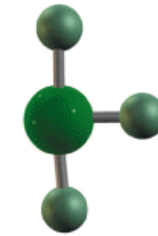
(a) PF₅



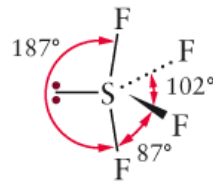
Bipiramidale
trigonale



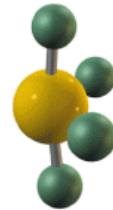
(d) ClF₃



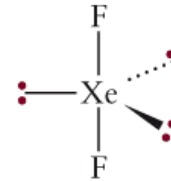
T distorta



(b) SF₄



Altalena o a sella
(bassa energia, favorita)



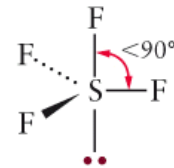
(e) XeF₂



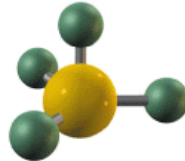
Lineare

Le forze repulsive
diminuiscono notevolmente
all'aumentare dell'angolo
inter-paia

$90^\circ > 120^\circ > 180^\circ$



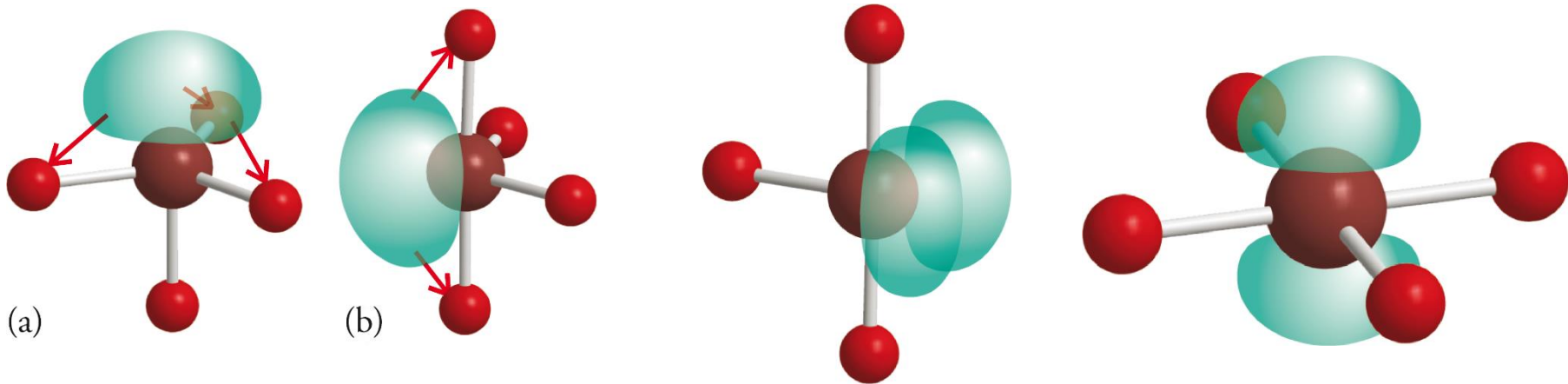
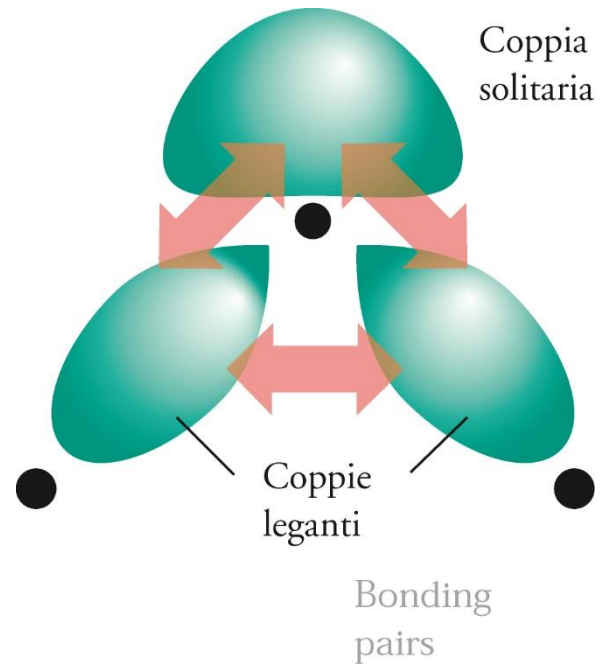
(c) SF₄





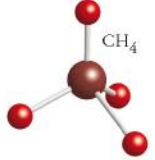

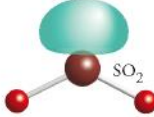
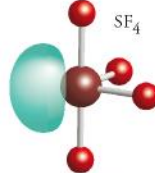
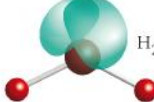
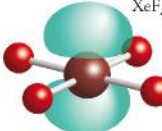
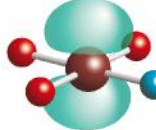
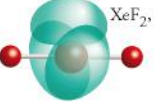

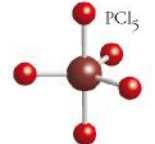
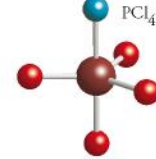
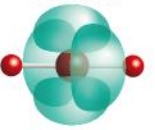
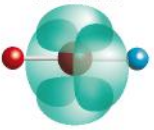
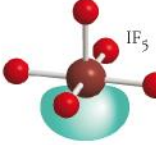
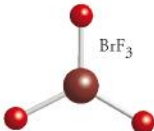

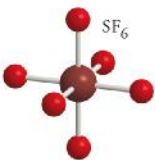

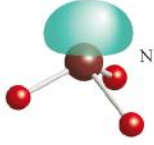
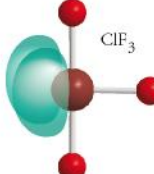
Piramide distorta
(alta energia, non favorita)

Molecole con numero
sterico 5. La geometria molecolare
prende il nome dai siti occupati
dagli *atomi* e non dalla struttura
bipiramidale trigonale delle coppie
elettroniche.

Forma delle molecole (VSEPR)



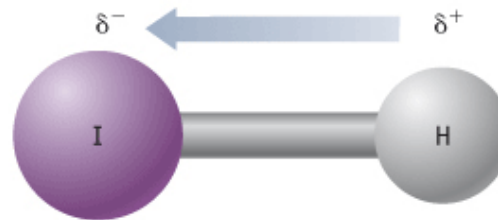
Forma delle molecole (VSEPR)

Tipo VSEPR	Apolare	Polare	Tipo VSEPR	Apolare	Polare
AX ₂	 CO ₂	 N ₂ O	AX ₄	 CH ₄	 CH ₃ Cl
AX ₂ E		 SO ₂	AX ₄ E		 SF ₄
AX ₂ E ₂		 H ₂ O	AX ₄ E ₂	 XeF ₄	 XeF ₄
AX ₂ E ₃	 XeF ₂ , I ₃ ⁻	 BrIF ⁻	AX ₅	 PCl ₅	 PCl ₄ F
AX ₂ E ₄	 Sconosciuta	 Sconosciuta	AX ₅ E		 IF ₅
AX ₃	 BrF ₃	 COCl ₂	AX ₆	 SF ₆	 ClF ₃
AX ₃ E		 NH ₃			
AX ₃ E ₂		 ClF ₃			

Polarità di legame

Un legame covalente puro in cui gli atomi condividono **equamente** gli elettroni si ha solo quando sono legati atomi identici.

Questo non è vero quando il legame è tra atomi diversi e si parla di **legame covalente polare** i due atomi assumo cariche parziali reali.

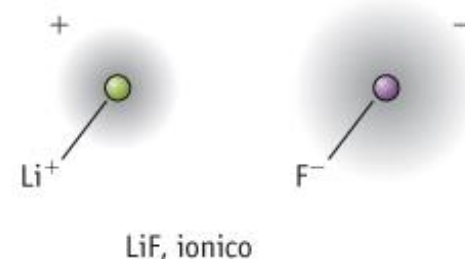
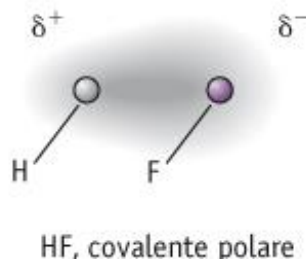


Non tutti gli atomi trattengono i propri elettroni con uguale forza né attraggono elettroni addizionali con uguale facilità. Elementi diversi hanno diverse energie di ionizzazione e affinità elettroniche. Queste differenze nel comportamento degli atomi liberi si riflettono nel comportamento degli atomi all'interno delle molecole.

Polarità di legame

Se una coppia di legame non è equamente condivisa dagli atomi, gli elettroni di legame sono mediamente più vicini ad uno degli atomi che acquista una parziale carica negativa allo stesso tempo l'altro atomo acquista una parziale carica positiva.

Nel legame ionico lo spostamento della coppia di legame verso uno dei due atomi è praticamente completo.



Elettronegatività

Stima della capacità di un atomo in una molecola di attrarre su di sé la coppia elettronica di legame.

Ci sono diversi modi di definire l'elettronegatività e di valutarla

Definizione di Pauling

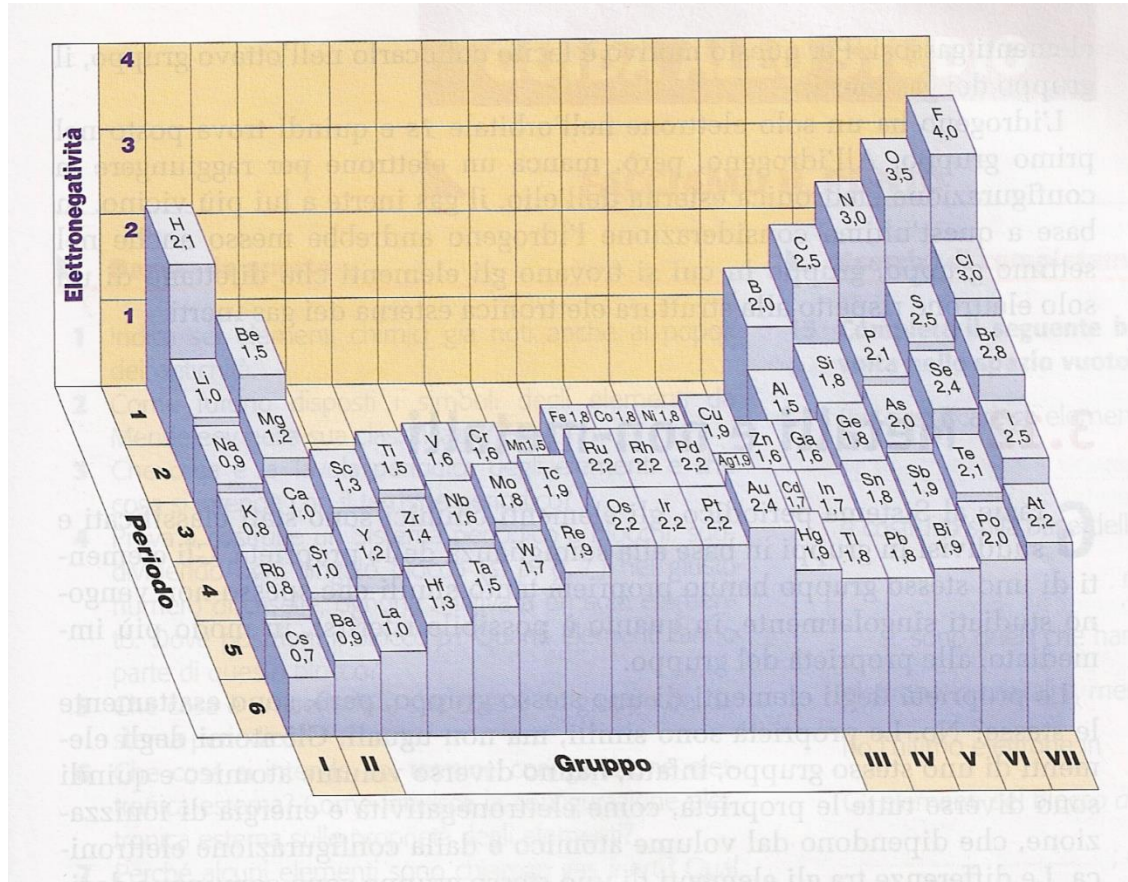
$$(x_A - x_B)^2 = \frac{D_{A-B} - \sqrt{D_{A-A} D_{B-B}}}{30}$$

x_A e x_B sono le elettronegatività degli atomi A e B e D_{A-A} , D_{B-B} e D_{A-B} sono le energie di legame delle molecole A-A, B-B e A-B (in kcal/mol)

L'energia di legame è l'energia necessaria per rompere un legame esistente tra due atomi in una molecola e portare i due frammenti della molecola a distanza infinita ed energia cinetica zero.

Definizione di Mulliken $\chi = \frac{1}{2} K(\text{Energia Ionizzazione} + \text{Affinità Elettronica})$

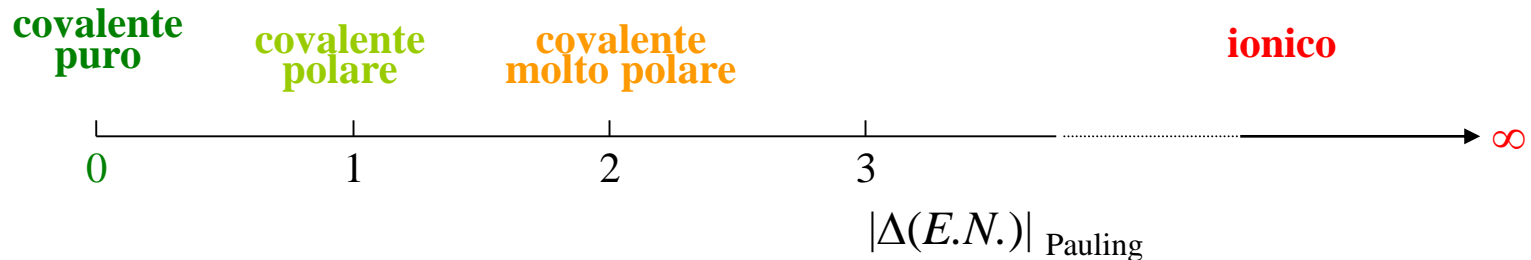
Elettronegatività



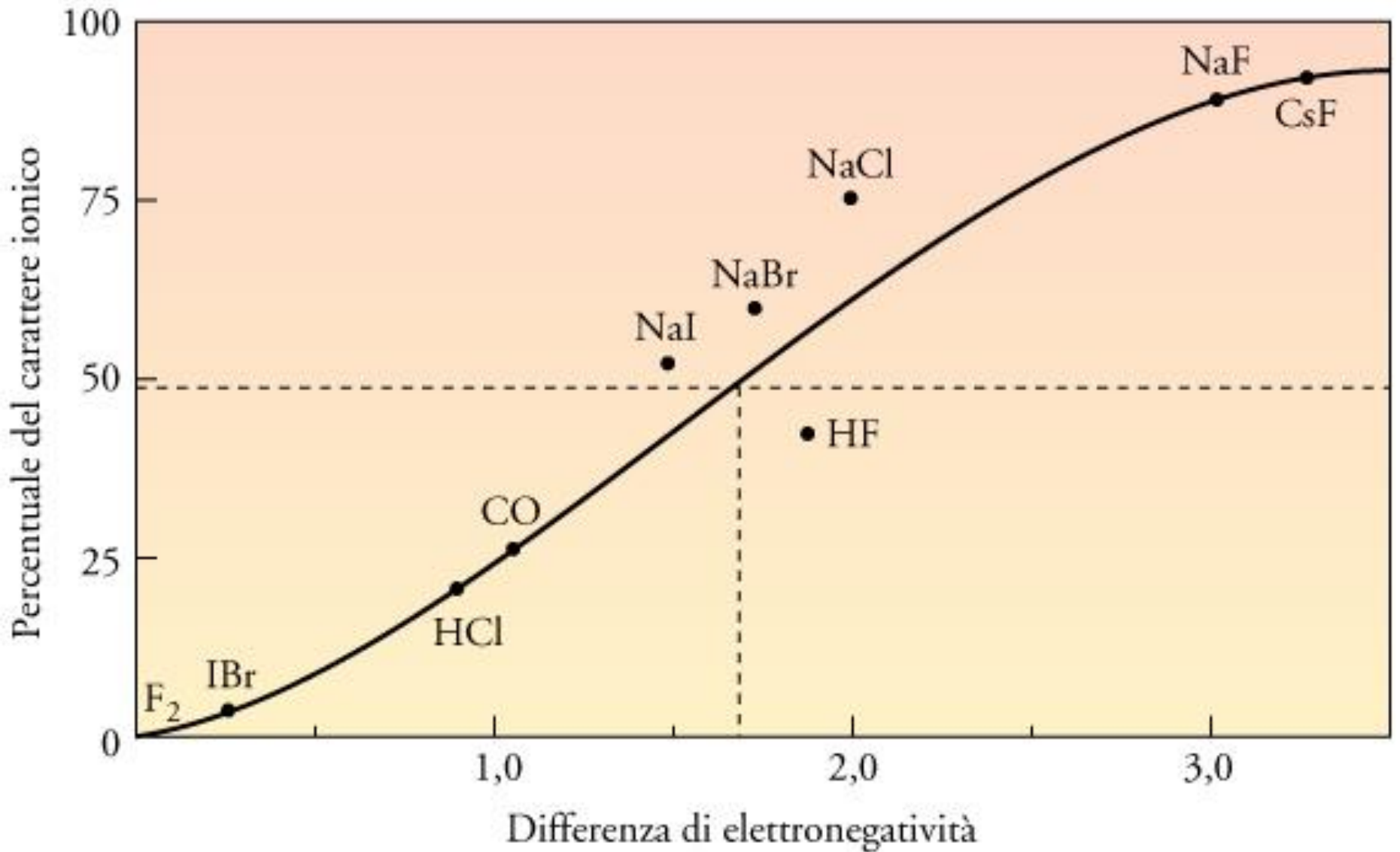
L'elettronegatività ha un andamento periodico simile a quello del potenziale di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

Legame Chimico ed Elettronegatività

La polarità di un legame è funzione del valore assoluto della differenza di *elettronegatività* (E.N.) degli atomi interessati ($\Delta(E.N.)$). Se i due atomi sono uguali, $\Delta(E.N.)$ è nullo ed il legame si dice covalente puro.

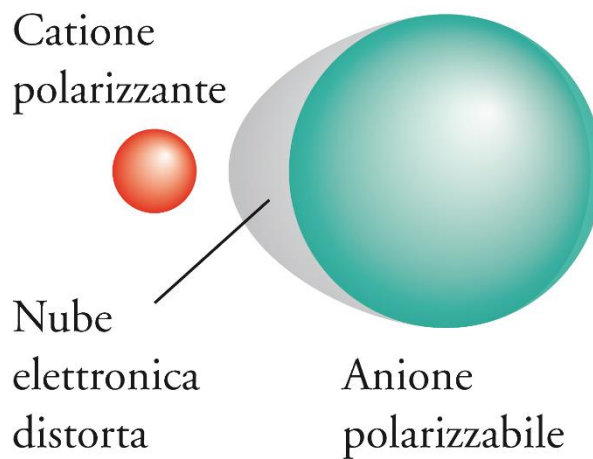


Legame Chimico ed Elettronegatività



La correzione del modello ionico: la polarizzabilità

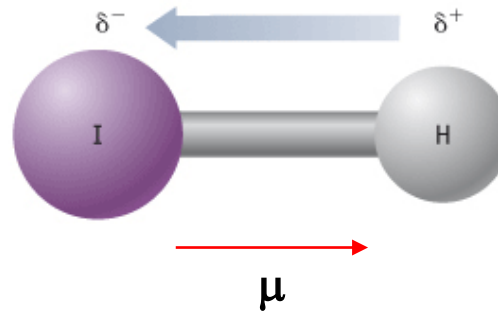
Tutti i legami ionici hanno un certo carattere covalente!!



Quando un catione piccolo e di carica elevata si avvicina ad un anione grande la nube elettronica di quest'ultimo ne viene distorta in un processo detto **polarizzazione**. Tale distorsione si può considerare come la tendenza di una coppia elettronica a spostarsi nella regione internucleare e formare un legame covalente.

I composti costituiti da cationi fortemente polarizzanti e anioni fortemente polarizzabili manifestano nel legame tra di essi un significativo carattere covalente.

Polarità delle molecole



Un legame covalente polare, nel quale gli elettroni non sono equamente distribuiti, produce una separazione di carica con una parziale carica negativa localizzata sull'atomo più elettronegativo. Si genera **un momento di dipolo elettrico permanente** che viene indicato con una freccia diretta dalla carica negativa alla carica positiva.

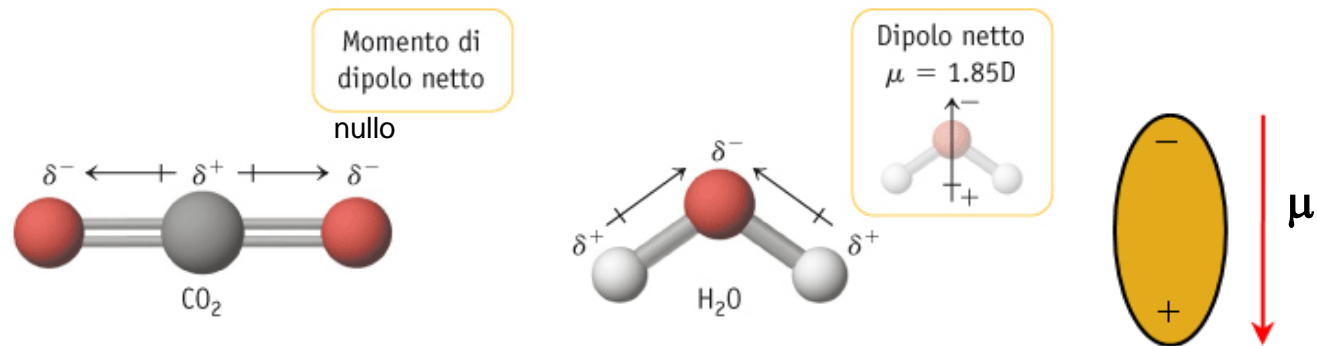
IL momento di dipolo μ è una grandezza vettoriale che quantifica la separazione tra la carica positiva e quella negativa ovvero la polarità del sistema. Si misura in debye (D): $1D = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$

$$\mu = q \times d$$

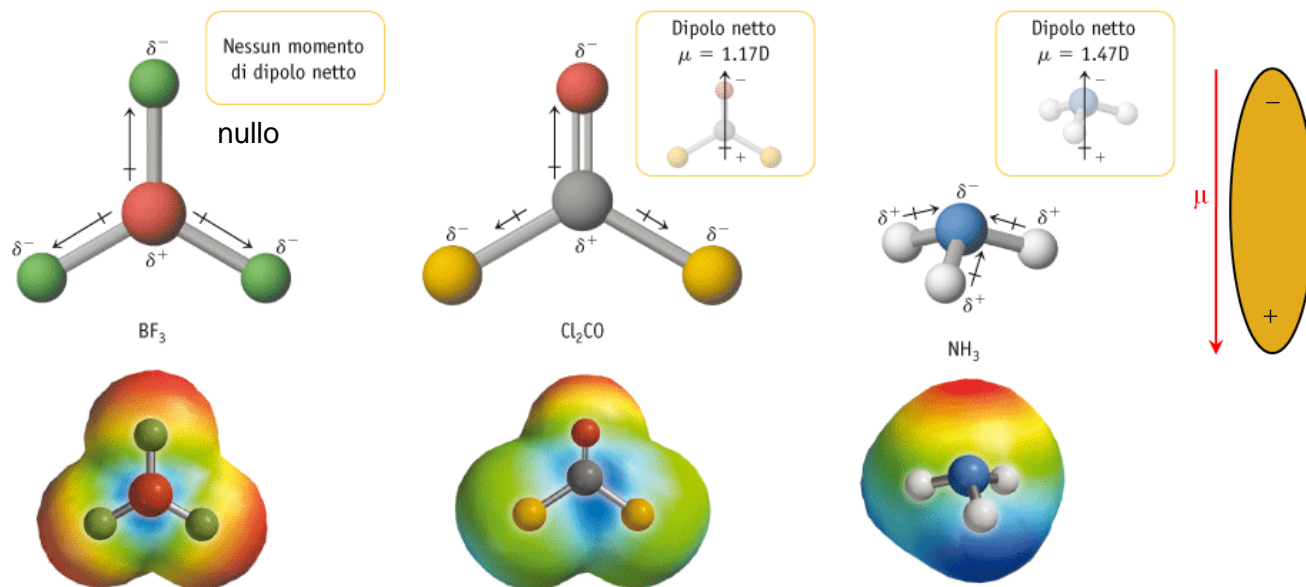
Polarità delle molecole

Una molecola poliatomica è polare se caratterizzata da un momento di dipolo risultante non nullo.

Per definire la polarità di una molecola, di solito si utilizza una freccia che indica lo spostamento della densità elettronica in ogni legame con direzione inversa a quella del momento dipolare e proporzionale al momento di dipolo del legame. Quindi si esegue la somma vettoriale.

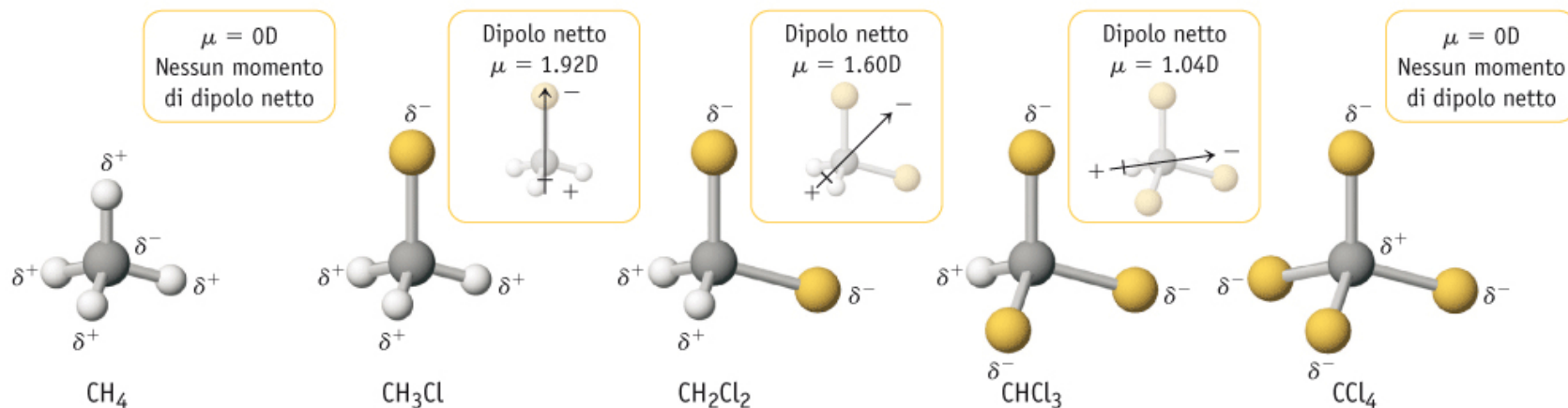


Polarità delle molecole



Polarità di alcune molecole del tipo AX_3 . In BF_3 , la carica negativa sugli atomi di F è distribuita simmetricamente, e così il momento di dipolo della molecola è zero. Al contrario, in Cl_2CO e NH_3 , la carica negativa nelle molecole è spostata da una parte e quella positiva dall'altra parte. Queste distribuzioni di carica si riflettono sulle superfici del potenziale elettrostatico

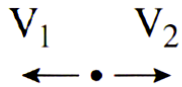
Polarità delle molecole



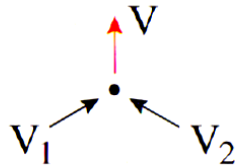
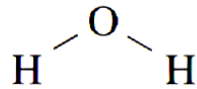
Polarità di alcune molecole tetraedriche. L'elettronegatività degli atomi di queste molecole sono, nell'ordine, $\text{Cl} (3.2) > \text{C} (2.5) > \text{H} (2.2)$. Questo vuol dire che i legami $\text{C}-\text{H}$ e i legami $\text{C}-\text{Cl}$ sono polari con uno spostamento della densità elettronica dagli atomi di idrogeno e verso gli atomi di cloro [$\text{H}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ e $\text{C}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$]. Benché la geometria delle coppie elettroniche attorno all'atomo di C in ognuna di queste molecole sia tetraedrica, i legami polari sono disposti in maniera completamente simmetrica solo in CH_4 e CCl_4 . Di conseguenza, CH_3Cl , CH_2Cl_2 e CHCl_3 sono molecole polari, con il polo negativo diretto verso gli atomi di cloro e quello positivo diretto verso gli atomi di idrogeno.

In una molecola poliatomiche, ciascun legame tra atomi di diversa elettronegatività possiede un momento dipolare.

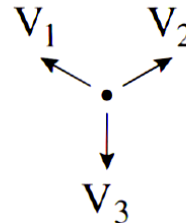
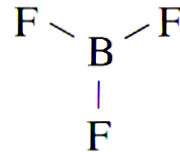
La polarità di una molecola è definita con un vettore risultante dalla somma vettoriale dei vettori che rappresentano le polarità dei singoli legami (vettori indicanti lo spostamento di carica). Il vettore momento di dipolo avrà verso opposto.



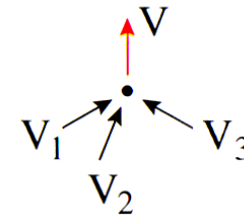
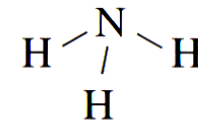
$$V_1 + V_2 = 0$$



$$V_1 + V_2 = V$$



$$V_1 + V_2 + V_3 = 0$$



$$V_1 + V_2 + V_3 = V$$

Si possono avere casi in cui i singoli legami sono polari, ma il momento di dipolo della molecola è nullo (CO_2 , BF_3)

Le molecole biatomiche sono polari se lo è il loro legame. Una molecola poliatomiche sarà polare se contiene legami polari e questi sono disposti nello spazio in modo che i momenti di dipolo associati ai legami non hanno risultante vettoriale nulla.

Legame Covalente

Caratteristiche principali

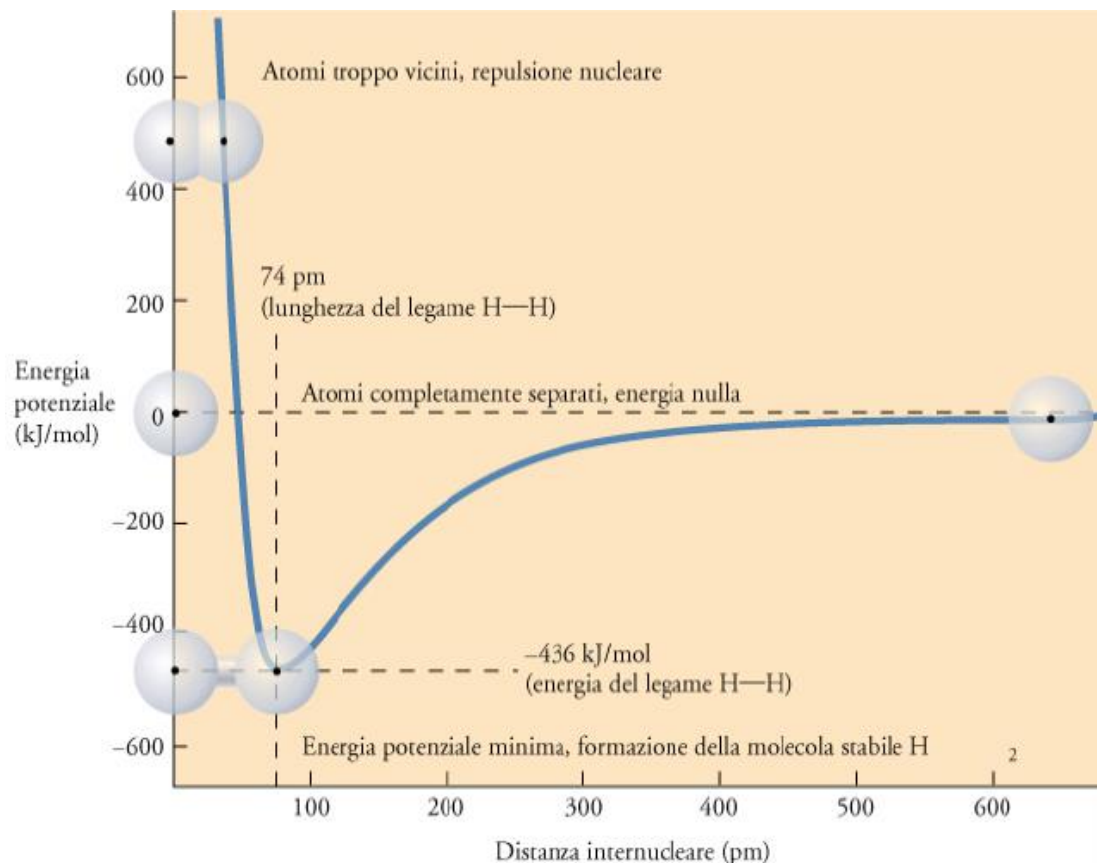
- ⇒ **Direzionalità** (interessa l'asse internucleare).
- ⇒ **Energia di legame** (quantità di energia necessaria a rompere il legame in fase gassosa)
- ⇒ **Lunghezza di legame** (distanza media fra i due nuclei).
- ⇒ **Ordine di legame** (numero di coppie di e⁻ condivise max 3)*

Un legame viene caratterizzato dalla sua **energia di legame** e dalla **distanza di legame**, distanza internucleare fra gli atomi coinvolti.

***Ordine di legame** = (Numero di coppie di elettroni condivise in tutti i legami X-Y)/numero di connessioni X-Y nella molecola o ion

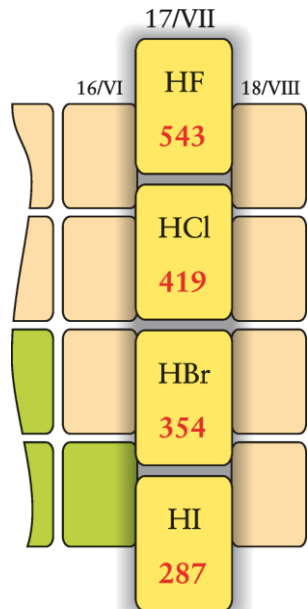
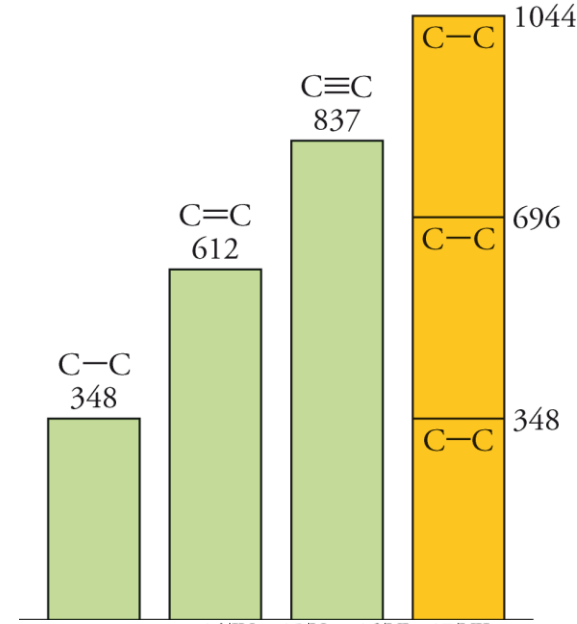
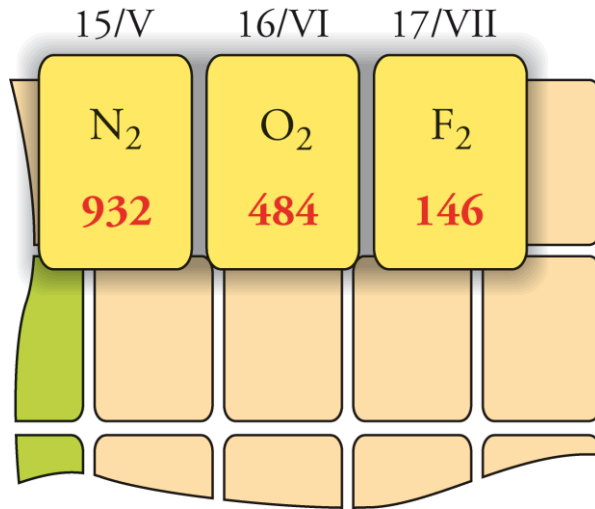
Energia e distanza di legame - Ordine di legame nelle molecole

L'energia di legame è l'energia che deve essere fornita al sistema A-B per rompere il legame tra A e B e separare completamente gli atomi in fase gassosa. Quanto maggiore è questa energia tanto più forte è il legame.

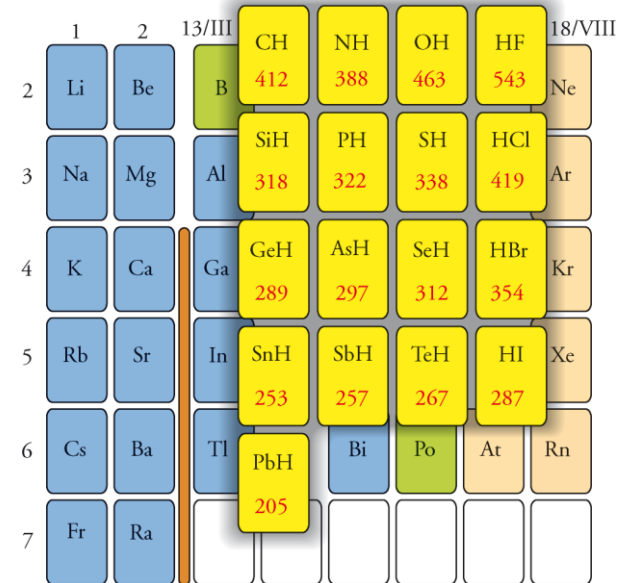


La distanza di legame e l'energia di legame dipendono sia dalle **dimensioni degli atomi** legati che dall'**ordine di legame, cioè dal numero di legami che uniscono due atomi.**

Energie di legame (kJ/mol)



L'energia del legame (o la sua forza) aumenta con il carattere multiplo, diminuisce con il numero di coppie solitarie sugli atomi contigui (vedere confronto H₂ e F₂) e diminuisce con l'aumentare dei raggi atomici. La risonanza rafforza i legami.



Lunghezze di legame e Energie di legame

Legame	Lunghezza (pm)	Entalpia di legame (kJ mol ⁻¹)	Ordine di legame
C—C	154	347	1
C=C	135	522	2
C≡C	121	961	3
N—N	147	159	1
N=N	124	418	2
N≡N	110	942	3
H—H	74	435	1
F—F	142	155	1
Cl—Cl	199	242	1
Br—Br	228	192	1
I—I	267	150	1
H—F	92	564	1
H—I	161	297	1
H ₂ O	96	469*	1
NH ₃	101	389*	1
CH ₄	109	414*	1

* Entalpia di legame H—X media.

In genere, quanto più il legame è forte tanto più esso è corto. I legami multipli sono più corti dei semplici tra atomi degli stessi elementi.

Con l'aumentare del raggio atomico, la lunghezza di legame aumenta scendendo lungo un gruppo.

Raggio covalente

Ciascun atomo contribuisce alla lunghezza di un legame covalente con un contributo che viene definito **raggio covalente** e che ha lo stesso andamento dei raggi atomici nella tavola periodica.

In linea di principio, la somma di due raggi covalenti dovrebbe essere uguale alla lunghezza del legame covalente tra due atomi. Questa relazione non è esattamente valida poiché la dimensione di un atomo non è costante ma dipende dall'ambiente chimico in cui si trova.

Per stimare la lunghezza dei legami nelle molecole si sommano i raggi covalenti degli atomi interessati.

	1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	18/VIII
				H 37				He
2	Li	Be	B 88	C 60 67 77	N 55 60 75	O 60 66	F 58	Ne
3	Na	Mg	Al 118	Si 111	P 110	S 102	Cl 98	Ar
4	K	Ca	Ga 126	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr
5	Rb	Sr	In 144	Sn 141	Sb 138	Te 137	I 134	Xe
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Obiettivi minimi

- 1) Conoscere la differenza tra legame ionico e legame covalente.
- 2) Disegnare le formule di Lewis di molecole e ioni di piccole dimensioni (regola dell'ottetto, calcolo carica formale, strutture di risonanza)
- 3) Saper usare la VSEPR per predire la forma tridimensionale delle molecole.
- 4) Saper il concetto di elettronegatività e usarlo per predire la polarità delle molecole.
- 5) Saper predire gli ordini, le lunghezze e le energie di dissociazione di legame.