

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.



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^+

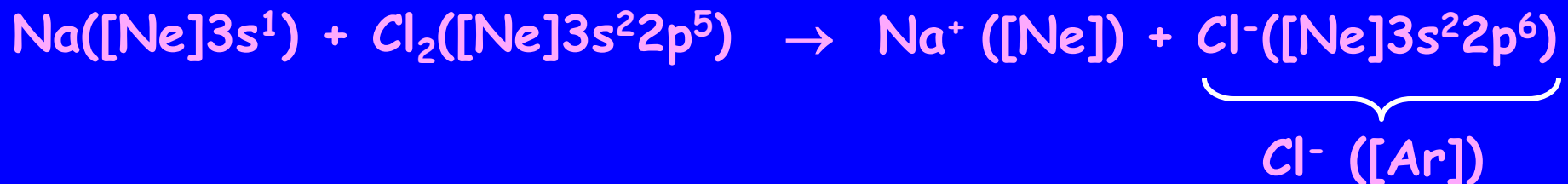
Legame ionico

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.

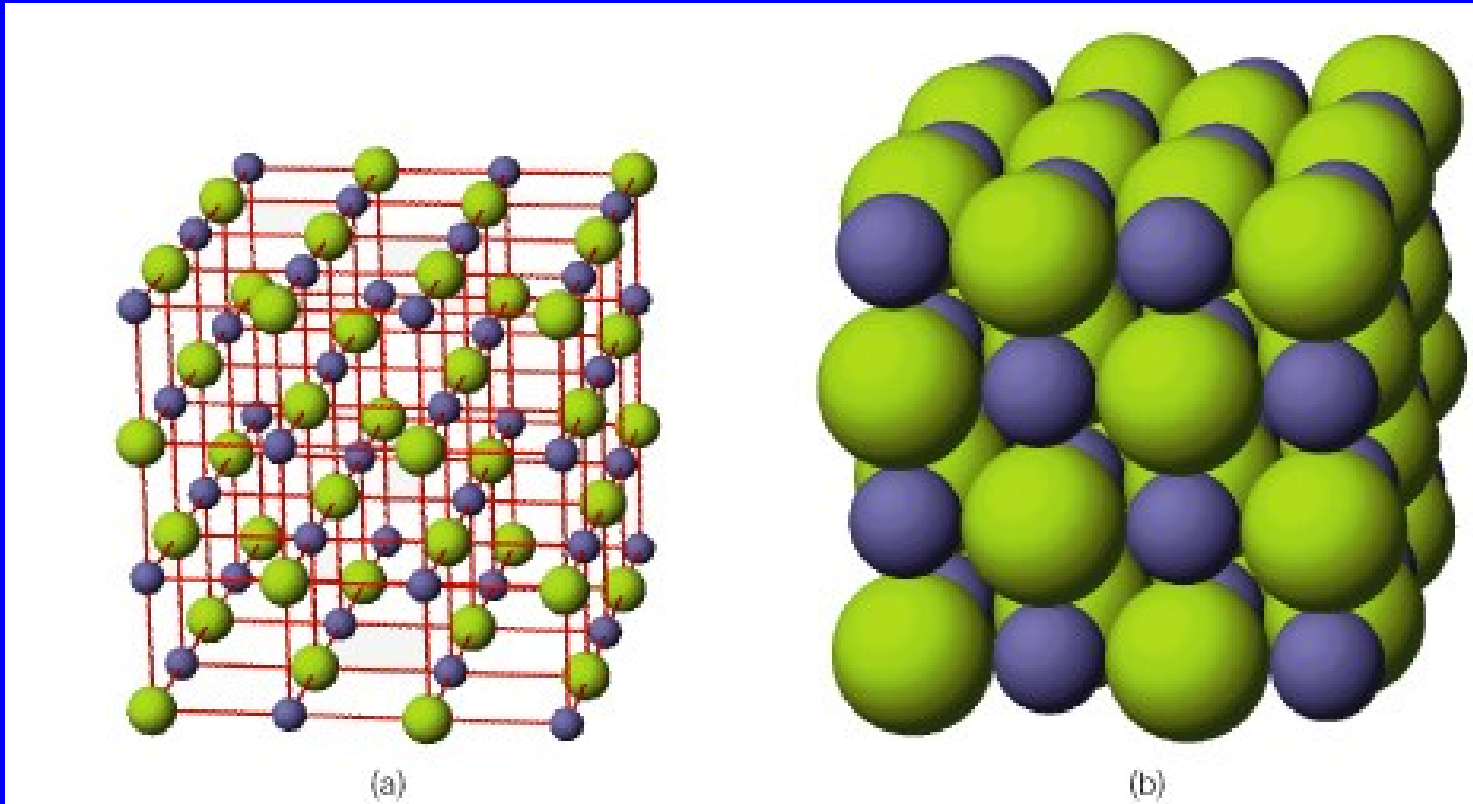
La sua formazione da due atomi richiede preliminarmente il trasferimento di uno o più elettroni da un atomo all'altro con formazione di un catione e un anione.

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.



Energia del legame ionico

La formazione di un legame ionico fra due atomi può essere scomposta in due stadi successivi:

- (1) Il trasferimento di un elettrone fra i due atomi
- (2) L'attrazione fra i due ioni

Riferendoci al NaCl il primo stadio comporta:

1. la rimozione di un elettrone dall'atomo di Na che richiede l'energia di ionizzazione del sodio pari a **E.I. = 496 kJ/mol**



2. l'acquisto di un elettrone da parte del cloro che comporta il guadagno di un'energia pari all'affinità elettronica del cloro **A.E. = -349 kJ/mol**



Complessivamente la formazione dei due ioni richiede

$$496 - 349 = 147 \text{ kJ/mol}$$

Nel secondo stadio si ha un guadagno di energia corrispondente all'attrazione Coulombiana fra i due ioni

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

In cui q_1 e q_2 sono le cariche dei due ioni e r la distanza fra essi (nel cristallo $2,82 \text{ \AA}$ per NaCl).

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

$$E = \frac{-(8,99 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m/C}^2) \times (1,62 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{2,82 \times 10^{-10} \text{ m}} = -8,18 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Questa è l'energia relativa ad una coppia di ioni. Per ottenere il valore relativo ad una mole di coppie ioniche dobbiamo moltiplicare per il numero di Avogadro:

$$-8,18 \times 10^{-19} \text{ J} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = -493 \text{ kJ/mol}$$

Un solido ionico non è però costituito da coppie ioniche isolate bensì da un reticolo ordinato che rende massima l'attrazione fra gli ioni di carica opposta permettendo un guadagno di energia maggiore.

Si definisce **energia reticolare** la variazione di energia che si ha quando un solido ionico è separato negli ioni costituenti in fase gassosa:



Nel caso di NaCl si ha $\Delta H = 786 \text{ kJ/mol}$ valore calcolato teoricamente dalla legge di Coulomb o ottenibile a partire da dati sperimentali termochimici.

Nella formazione di una mole di NaCl solido a partire dagli ioni isolati si guadagnano quindi -786 kJ . L'energia complessiva che porta da atomi di Na e Cl ad NaCl solido è:

$$+147 - 786 = -639 \text{ kJ/mol.}$$

L'analisi termochimica completa del processo che porta alla formazione di NaCl(s) a partire da Na(s) e Cl₂(g) è nota come ciclo di Born-Haber e permette fra l'altro il calcolo dell'energia reticolare.

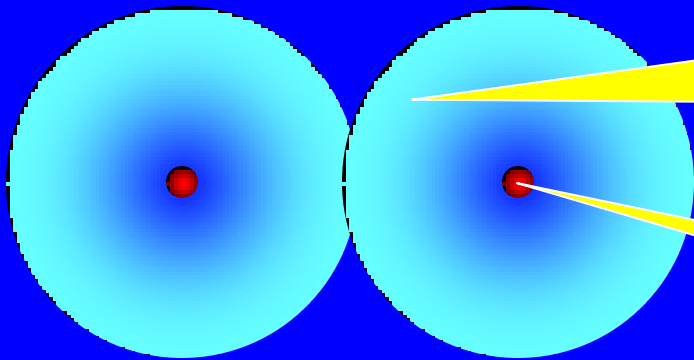
Legame covalente

Si riscontra in composti molecolari i cui atomi costituenti sono uguali o per i quali non si può avere trasferimento elettronico .



in un legame covalente **due atomi condividono gli elettroni di valenza** o alcuni di essi.

I due atomi risultano legati perchè i due nuclei attraggono simultaneamente gli elettroni condivisi.

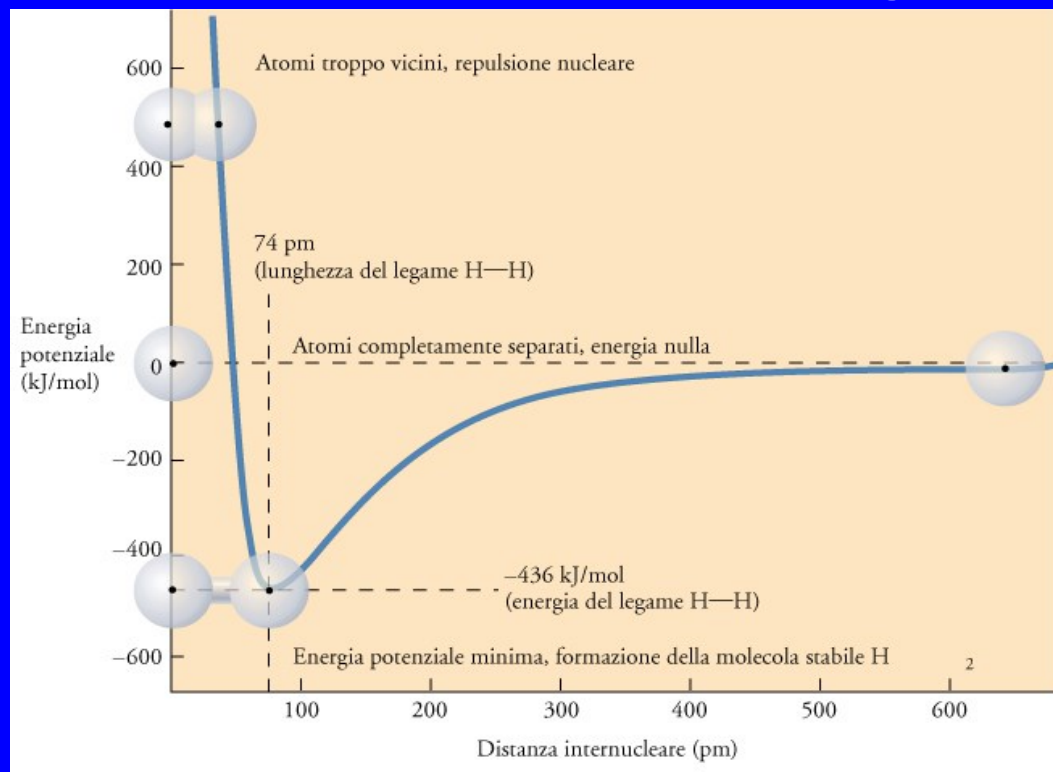


"nube" elettronica con carica negativa intorno al nucleo

nucleo con carica positiva centrale

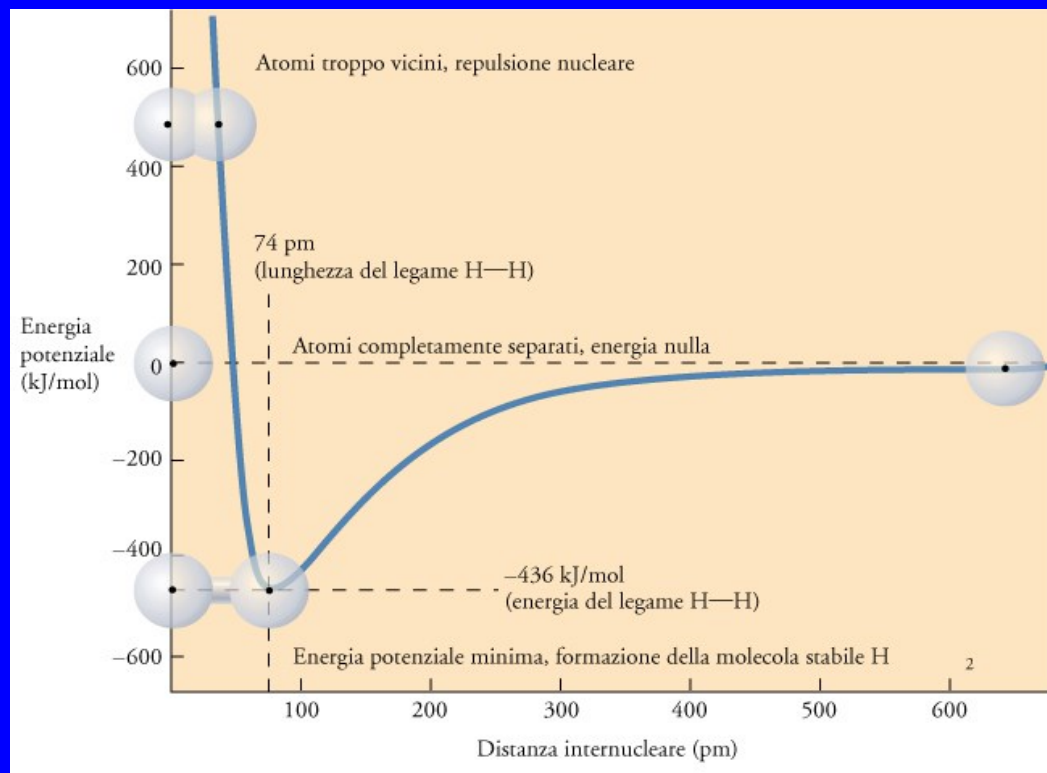
L'approccio corretto per descrivere il legame covalente è basato sulla meccanica quantistica (Heitler-London 1926) ma è troppo complesso per cui vedremo solo alcuni aspetti qualitativi.

E' interessante considerare come varia l'energia potenziale di una molecola biatomica in funzione della distanza fra gli atomi.



L'energia potenziale è nulla quando gli atomi sono ben separati cioè all'estrema destra del diagramma, e si abbassa progressivamente quando gli atomi sono avvicinati.

Questo abbassamento corrisponde alla **formazione del legame**



Diminuendo ancora la distanza inizia a farsi sentire la repulsione elettrostatica fra i due nuclei positivi e l'energia potenziale presenta un minimo (bilanciamento tra repulsione ed attrazione).

La **distanza di legame** è la distanza fra gli atomi nel minimo

L'**energia di legame** è la differenza di energia potenziale fra il minimo e $r \rightarrow \infty$

In pratica è l'energia che deve essere fornita per separare completamente gli atomi.

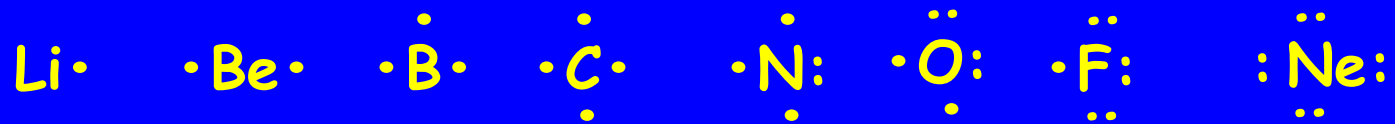
Formule di Lewis

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.

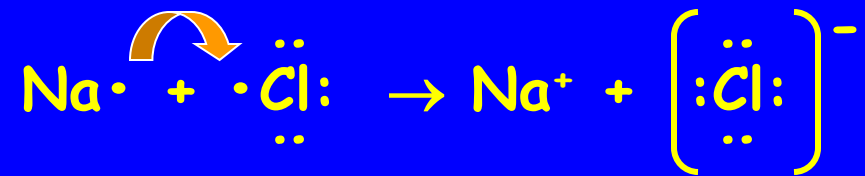
Ad esempio



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.

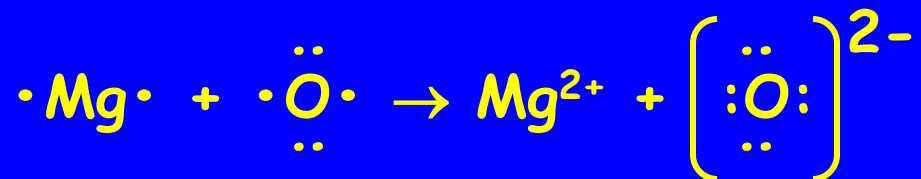
Si noti che non c'è sempre corrispondenza fra la disposizione dei punti nei simboli di Lewis e la configurazione elettronica degli elementi.

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.

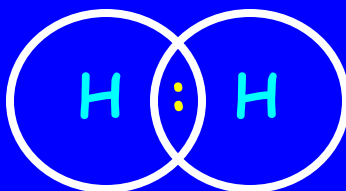
Ad esempio la formazione del legame covalente in H_2 può essere rappresentata:



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, $1s^2$



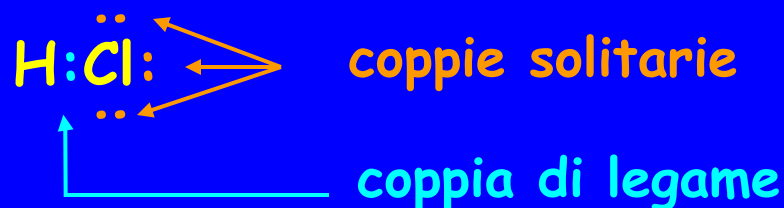
Analogamente la formazione di molecole quali HCl o Cl_2 può essere schematizzata come



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 $1s^22s^22p^63s^23p^6$, stabile.

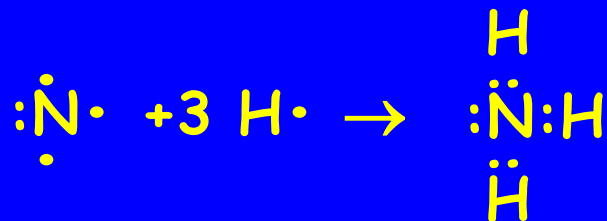
Una formula che fa uso di punti o linee per rappresentare gli elettroni di valenza è chiamata **formula di Lewis**.

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.

Ad esempio nella formazione dell'ammoniaca:



Per la maggior parte dei non metalli dei gruppi VA-VIIA il numero di legami formati è effettivamente uguale al numero degli elettroni disaccoppiati nel simbolo di Lewis che è uguale a $8 - \text{numero del gruppo}$. Ad esempio per l'azoto tale numero è uguale proprio a:

$$8 - 5 = 3$$

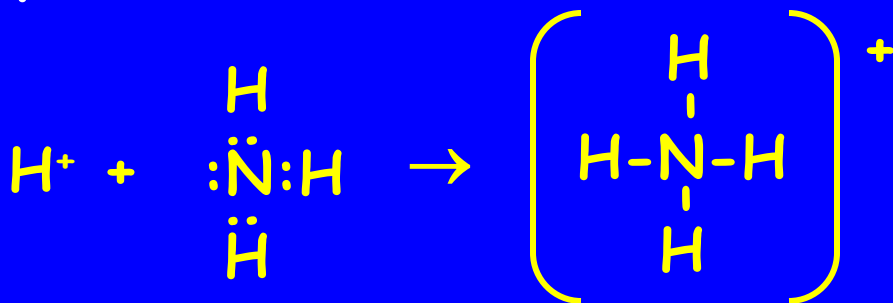
In questi casi ognuno dei due atomi che formano il legame mette a disposizione un elettrone.

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.

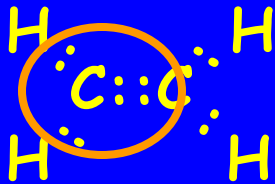
La tendenza di un atomo in una molecola ad avere otto elettroni nel proprio guscio di valenza è detta **regola dell'ottetto**.

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

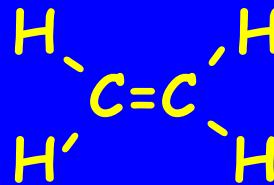
Legami multipli

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.

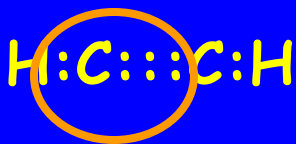
Esempi: etilene



oppure



Esempi: acetilene



oppure



Legame covalente polare

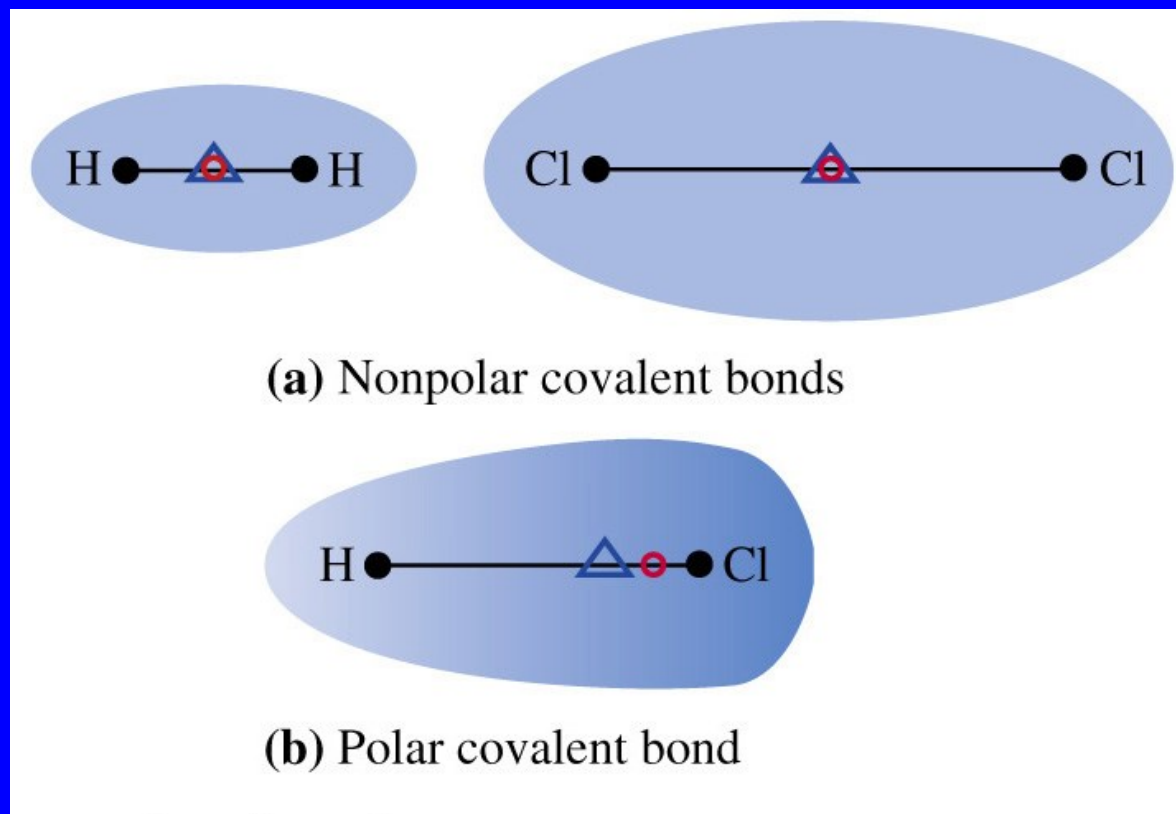
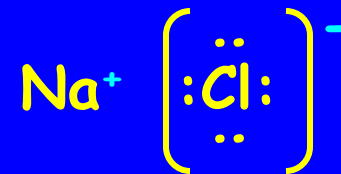
Nel caso di un legame covalente fra due atomi uguali come in H_2 o Cl_2 gli elettroni di legame sono equamente condivisi. Vale a dire gli elettroni hanno la stessa probabilità di trovarsi su ciascuno dei due atomi.

Quando invece i due atomi sono diversi, come in HCl , gli elettroni di legame hanno maggiore probabilità di trovarsi in prossimità di un atomo piuttosto che dell'altro, e si parla di **legame covalente polare**. Infatti la tendenza di attirare o donare elettroni è diversa per i vari atomi.

Ad esempio per HCl gli elettroni sono maggiormente distribuiti attorno al Cl che acquista una parziale carica negativa (δ^-)



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



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 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																											
H 2.1																											
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0											
Na 0.9	Mg 1.2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0											
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																								

Elementi alla sinistra della tavola periodica (metalli) che hanno bassa E.I. e bassa A.E. sono poco elettronegativi.

Al contrario elementi alla destra nella tavola periodica (non metalli) che hanno elevate E.I. ed A.E. grandi e negative sono molto elettronegativi.

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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8						
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	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5						
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	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2						
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																			

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

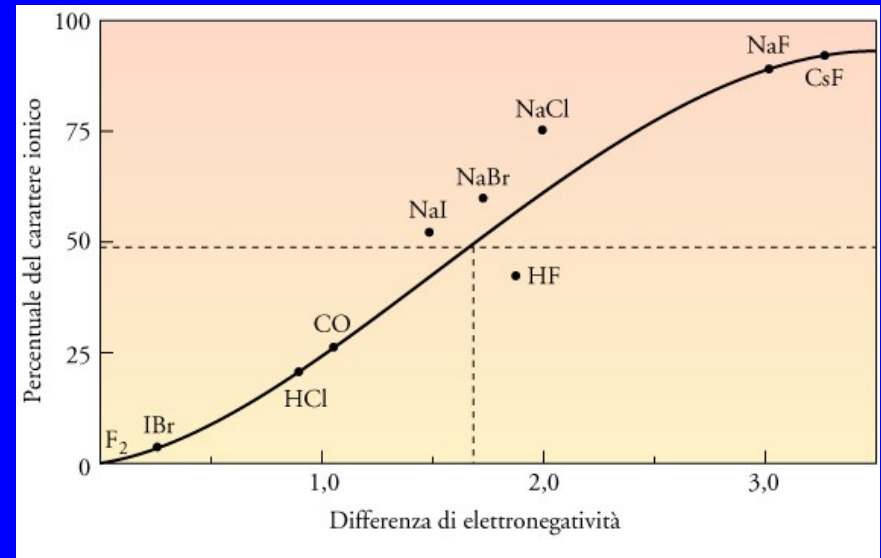
Se la differenza di elettronegatività è grande il legame è ionico altrimenti è covalente polare.

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

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

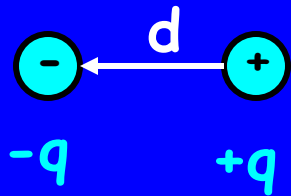
Na⁺ Cl⁻ $\Delta\chi=2,1$ **ionico**

La carica negativa sarà spostata verso l'atomo più elettronegativo



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:



$$M = \delta \cdot d$$

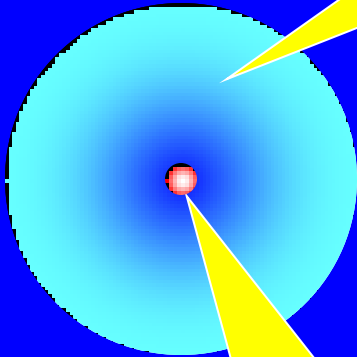
L'unità di misura del momento dipolare è il **Debye (D)** che è di tipo c.g.s.

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:

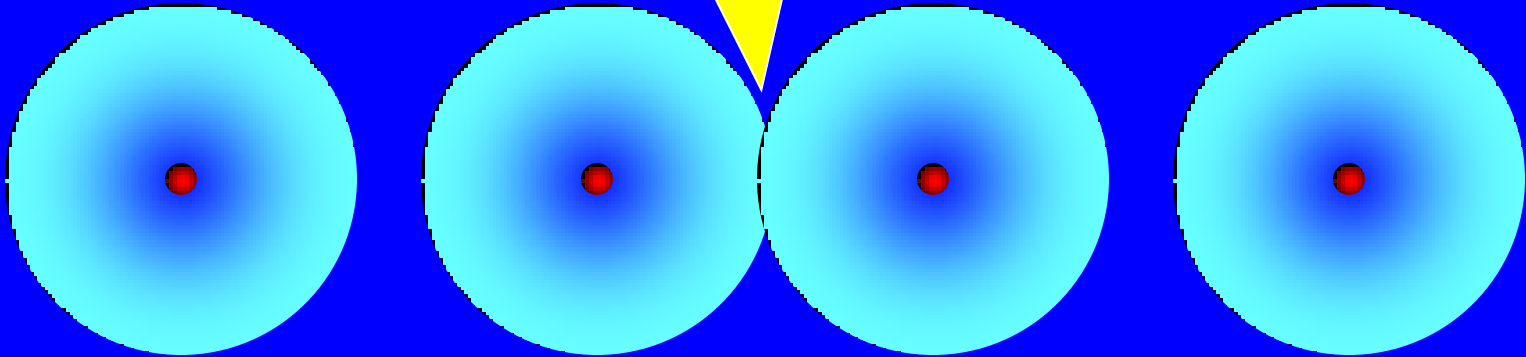
$$M = \frac{1,60 \times 10^{-19} \text{ C} \times 10^{-10} \text{ m}}{3,34 \times 10^{-30} \text{ C m/D}} = 4,8 \text{ D}$$

"nube" elettronica con carica
negativa intorno al nucleo



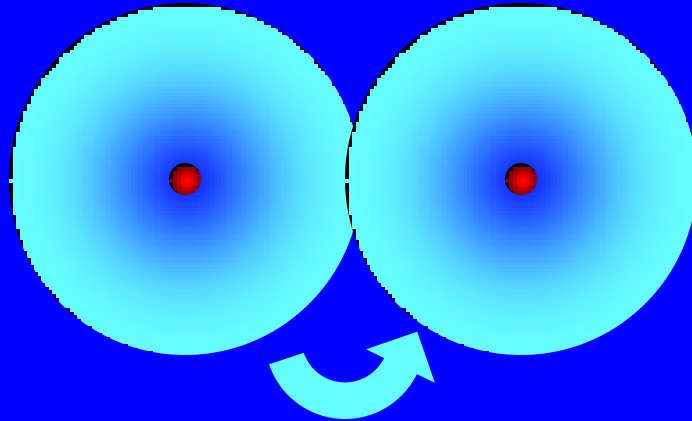
nucleo con carica
positiva centrale

Le cariche negative degli elettroni si trovano a contatto



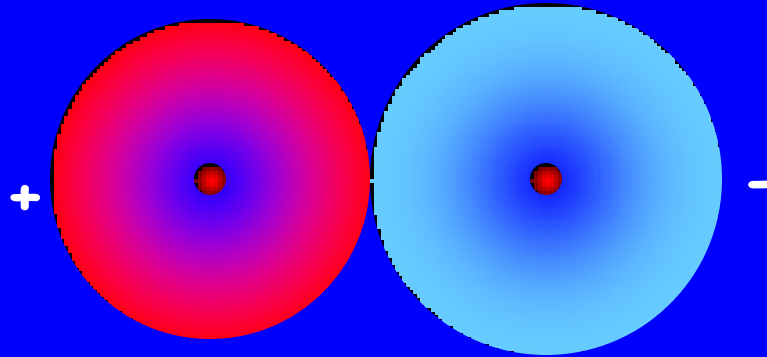
*Se non avviene niente tra di
Oppure, si possono verificare due
casi limite:
e non si ha nessun regime.*

Uno dei due atomi è più elettronegativo dell'altro:



*uno o più elettroni
passano all'atomo più
elettronegativo*

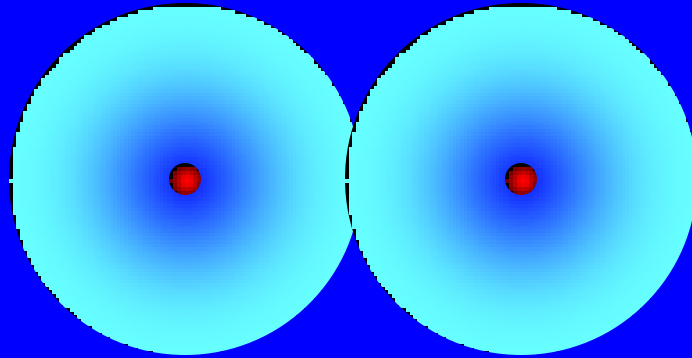
Uno dei due atomi è più elettronegativo dell'altro:



*si forma uno ione positivo
ed uno negativo che si
attraggono*

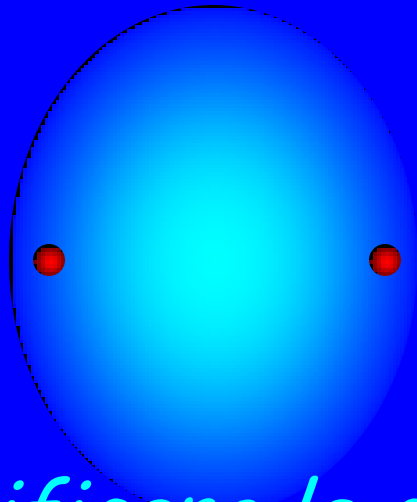
LEGAME IONICO

*I due atomi hanno
elettronegatività paragonabile:*



*se si verificano le condizioni
adatte, gli elettroni possono
localizzarsi in mezzo ai due atomi*

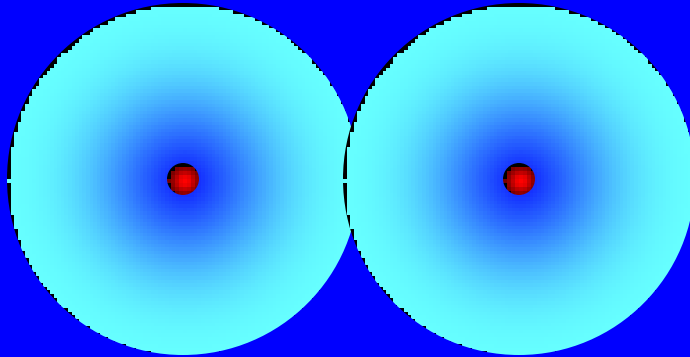
*I due atomi hanno
elettronegatività paragonabile:*



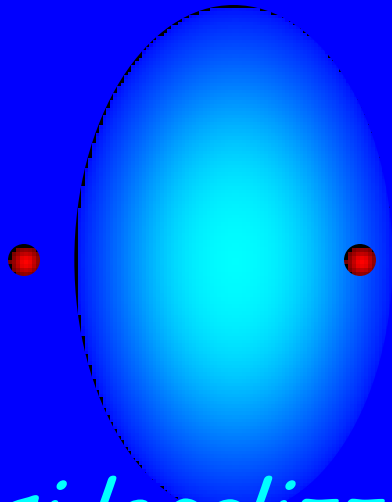
*se si verificano le condizioni
adatte, gli elettroni possono
localizzarsi in mezzo ai due atomi*

LEGAME COVALENTE

*I due atomi hanno
elettronegatività diversa, ma
non troppo:*



*I due atomi hanno
elettronegatività diversa, ma
non troppo:*



*gli elettroni si localizzano in mezzo
ai due atomi, ma un po' spostati
verso quello più elettronegativo*

LEGAME COVALENTE-POLARE

Costruzione delle formule di Lewis

Le formule di Lewis sono rappresentazioni bidimensionali delle formule di struttura che mostrano esplicitamente sia le coppie leganti che quelle non leganti. Esse non danno informazioni sulla forma tridimensionale della molecola.

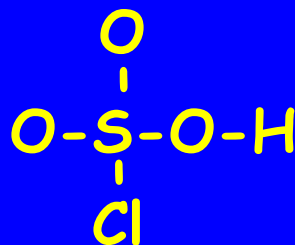
Per poter scrivere la formula di Lewis di una molecola è necessario conoscere il suo scheletro cioè come sono connessi fra loro gli atomi. A rigore lo scheletro va dedotto da dati sperimentali.

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



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

Nel caso di ossiacidi gli idrogeni sono legati all'ossigeno



Molecole con formule simmetriche hanno in genere uno scheletro simmetrico:



Una volta noto lo scheletro della molecola la sua formula di Lewis può essere disegnata sulla base della seguente procedura

1) **Contare il numero totale di elettroni di valenza sommando gli elettroni di valenza di ogni atomo e tenendo conto della carica per uno ione poliatomico**

2) **Disegnare lo scheletro della molecola rappresentando un legame con una coppia di punti o con un trattino**

3) **Assegnare gli elettroni agli atomi che circondano l'atomo centrale (o gli atomi centrali) in modo da soddisfare la regola dell'ottetto**

4) **Assegnare gli elettroni rimanenti all'atomo centrale (o gli atomi centrali) sottoforma di coppie solitarie.**

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

2 elettroni in meno un doppio legame

3 elettroni in meno un triplo o due doppi legami

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

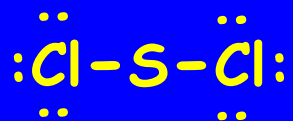
Esempi di formule di Lewis



scheletro

elettroni di valenza

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



assegnazione elettroni su atomi esterni

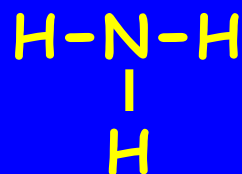
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

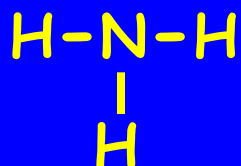
2 coppie



scheletro

elettroni di valenza

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

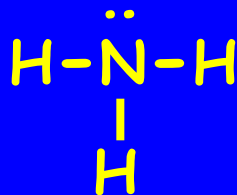


assegnazione elettroni su atomi esterni

su H doppietto non ottetto

computo elettroni su atomo centrale

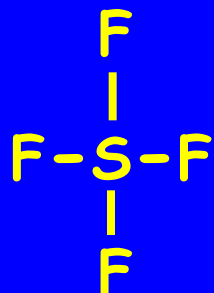
$$8-2\times 3=2$$



attribuzione coppie su atomo centrale

1 coppia

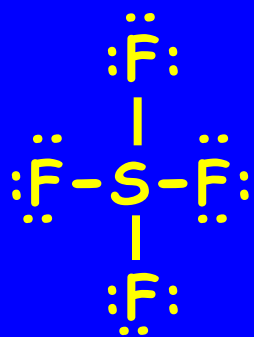
La coppia solitaria sull'azoto dell'ammoniaca è responsabile delle sue proprietà basiche



scheletro

elettroni di valenza

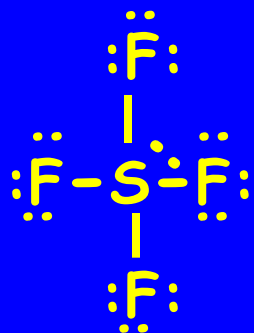
$$6+7\times 4=34$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

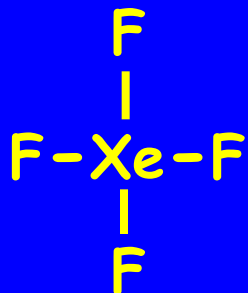
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

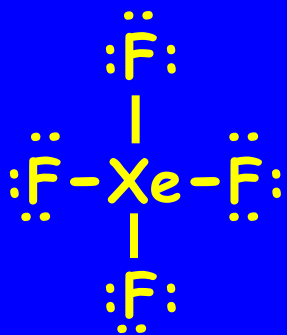
1 coppia



scheletro

elettroni di valenza

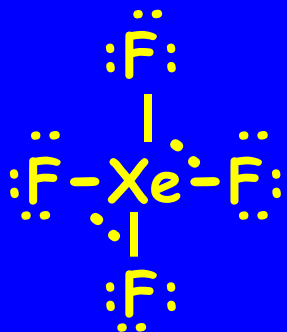
$$8+7\times 4=36$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

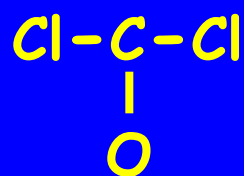
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

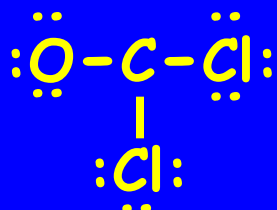
2 coppie



scheletro

elettroni di valenza

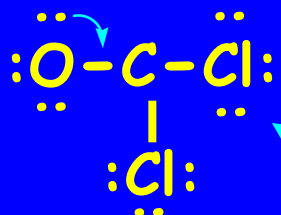
$$4+6+7\times 2=24$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

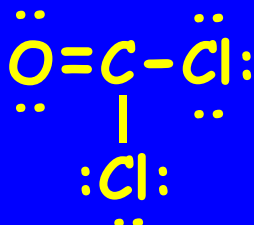
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale: 0

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



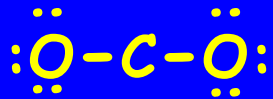
formazione legame doppio



scheletro

elettroni di valenza

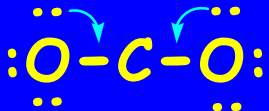
$$4+6\times 2=16$$



assegnazione elettroni su atomi esterni

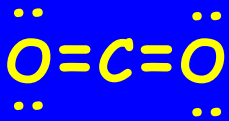
computo elettroni su atomo centrale

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



attribuzione coppie su atomo centrale

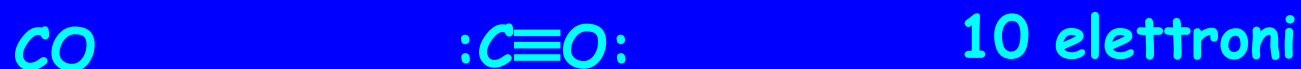
su C ci sono solo quattro elettroni:
2 coppie solitarie di O diventa leganti



formazione di due legami doppi

Molecole isoelettroniche - Specie con lo stesso numero di elettroni (e con lo stesso scheletro) sono dette isoelettroniche ed hanno la stessa formula di Lewis.

Esempi:



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

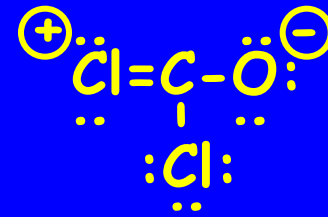
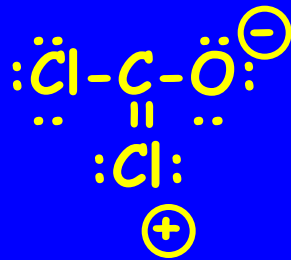
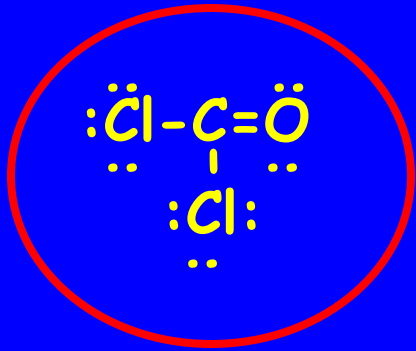


$$\text{C} \quad 4 \text{ (IV gruppo)} - 5 = -1$$

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

Esempio: COCl_2

Sono in teoria possibili tre formule di Lewis



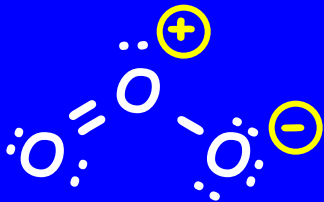
La scelta della migliore formula di Lewis è poi effettuata sulla base delle due regole seguenti:

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

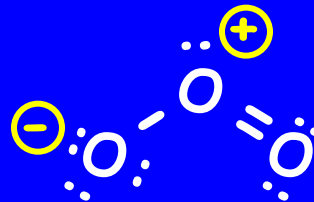
Risonanza

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



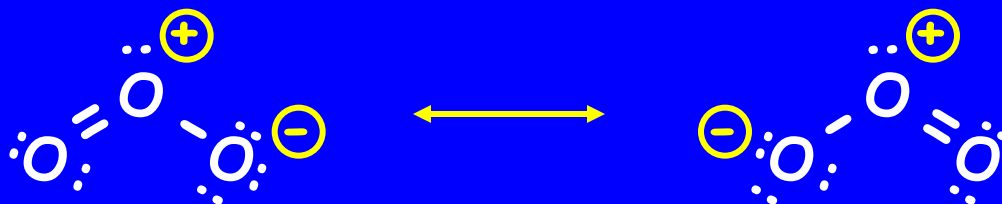
B

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.

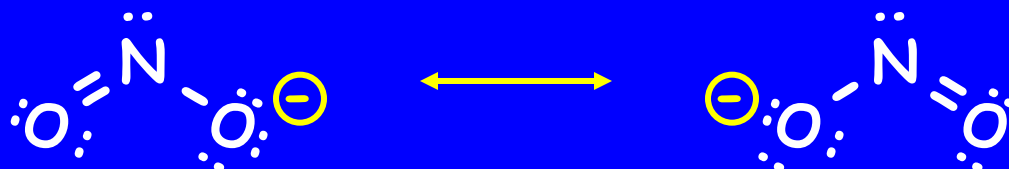


Quando, come in questo caso, una singola struttura di Lewis non riesce a descrivere adeguatamente il legame si fa uso di una descrizione di risonanza in cui sono rappresentate tutte le possibili formule di Lewis.

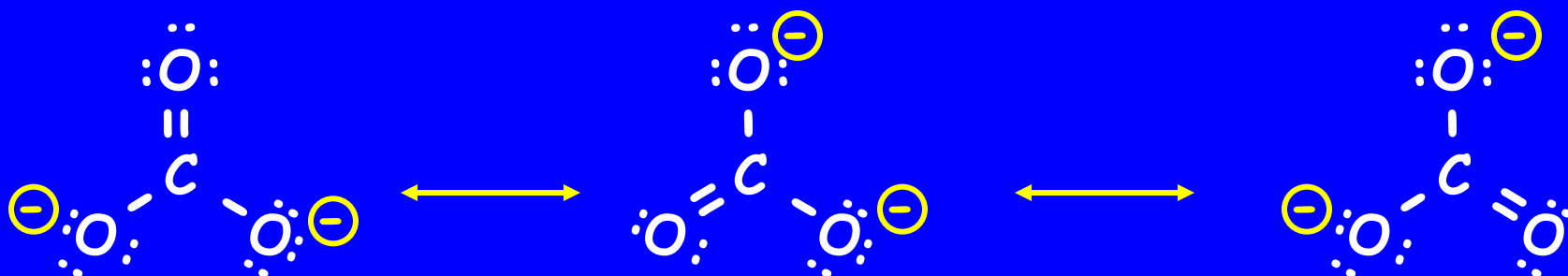


Queste formule vengono chiamate **formule di risonanza** o **ibridi di risonanza** e separate da doppie frecce. **Nessuna di esse ha però significato fisico reale da sola**

Ione nitrito NO_2^-



Ione carbonato CO_3^{2-}



Eccezioni alla regola dell'ottetto

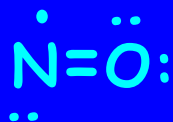
Non tutte le molecole composte da atomi dei gruppi principali soddisfano la regola dell'ottetto.

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

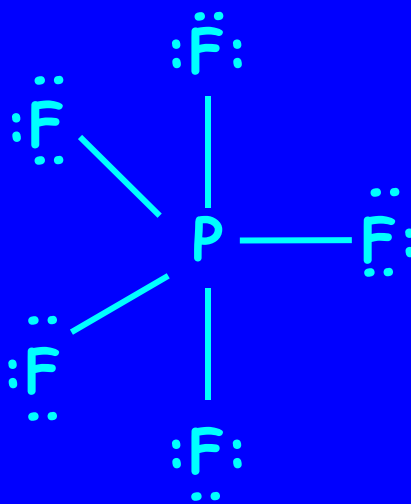
2. Atomi con più di otto elettroni di valenza.

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



Es: PF_5

5 coppie
su P

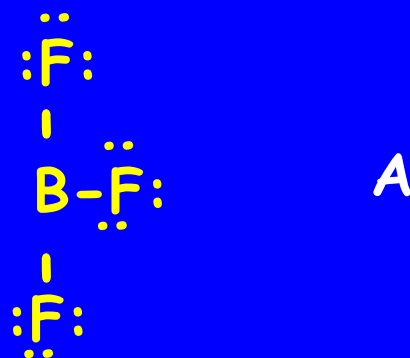


Ciò non è possibile per N che può formare solo NF_3

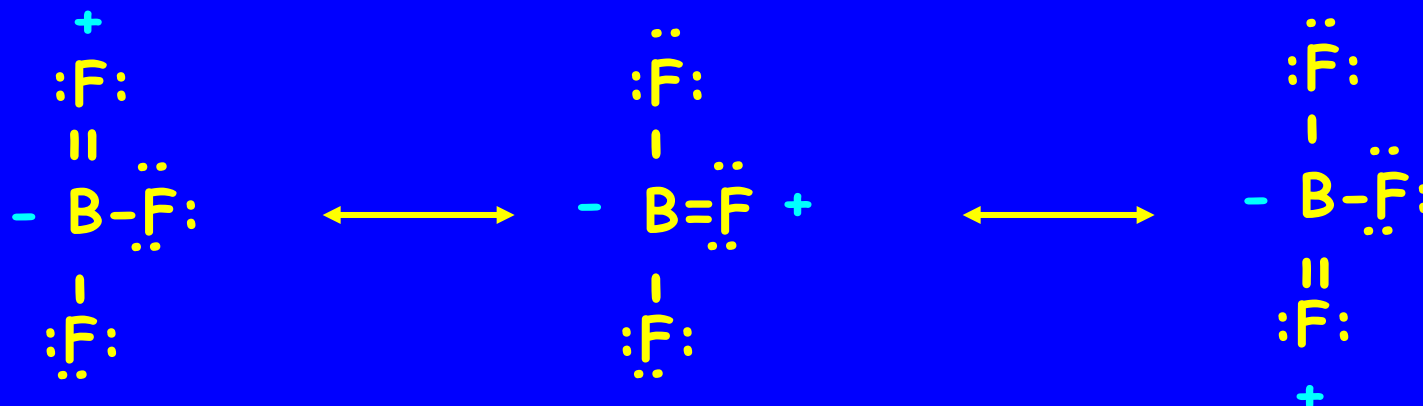
3. Atomi con meno di otto elettroni di valenza.

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

Es: BF_3



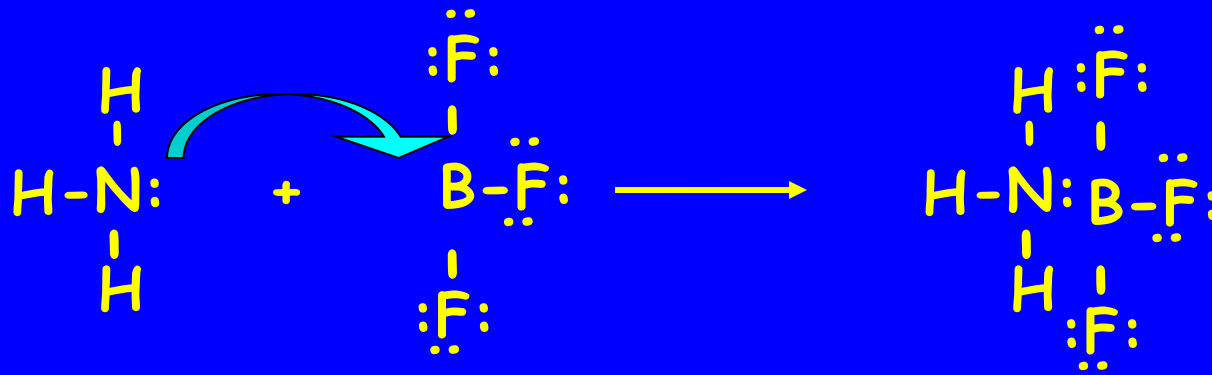
In teoria è possibile un doppio legame con risonanza



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:

:



Distanza di legame

E' la distanza tra i nuclei di due atomi legati. Si possono determinare sperimentalmente

Raggi covalenti

Valori assegnati ad ogni atomo in modo tale che in una molecola A-B la distanza tra A e B sia data dalla somma dei raggi covalenti di A e di B.

Tali valori sono stimati in genere come **metà della distanza di molecole omonucleari.**

$$R(\text{H-H}) = 0,74 \text{ \AA} \quad R(\text{Cl-Cl}) = 1,98 \text{ \AA} \quad R(\text{C-C}) = 1,54 \text{ \AA}$$

$$R^{\text{cov}}_{\text{H}} = 0,74/2 = 0,37 \text{ \AA} \quad R^{\text{cov}}_{\text{Cl}} = 1,98/2 = 0,99 \text{ \AA} \quad R^{\text{cov}}_{\text{C}} = 0,77 \text{ \AA}$$

Applicazione

$$R(\text{C-Cl}) = R^{\text{cov}}_{\text{C}} + R^{\text{cov}}_{\text{Cl}} = 0,77 + 0,99 = 1,76 \text{ \AA} \quad 1,78 \text{ \AA}$$

$$R(\text{H-Cl}) = R^{\text{cov}}_{\text{H}} + R^{\text{cov}}_{\text{Cl}} = 0,37 + 0,99 = 1,36 \text{ \AA} \quad 1,29 \text{ \AA}$$

Ordine di legame

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

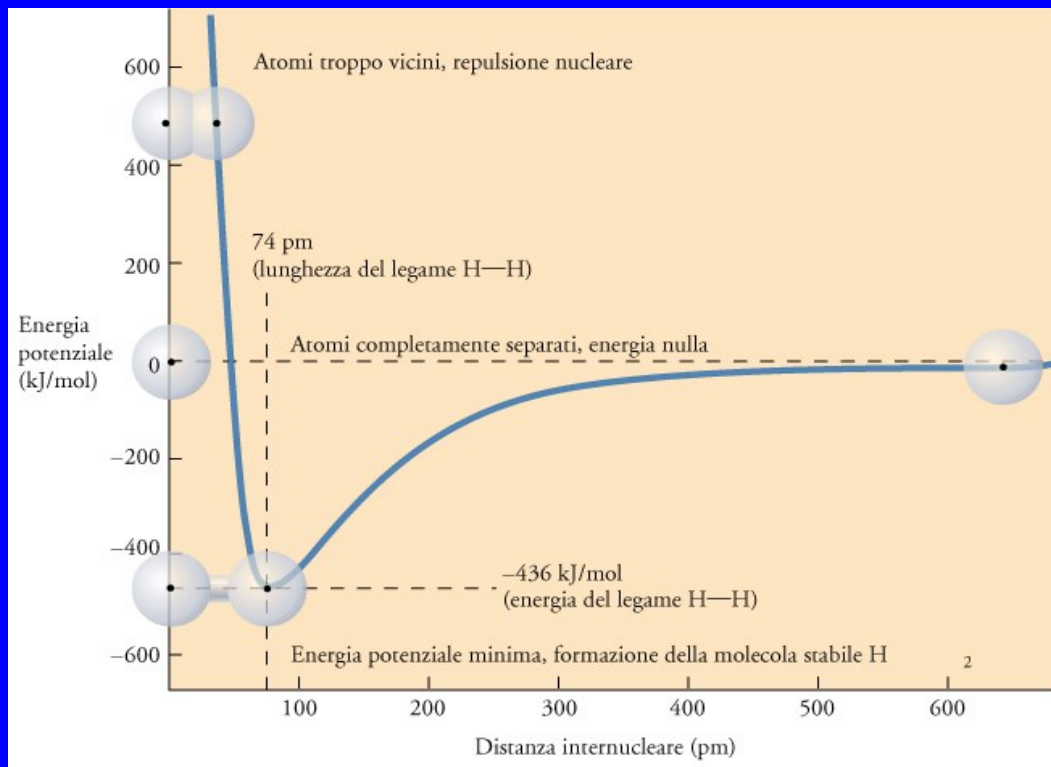
$C - C$ Legame singolo 1,54 Å

$C = C$ 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



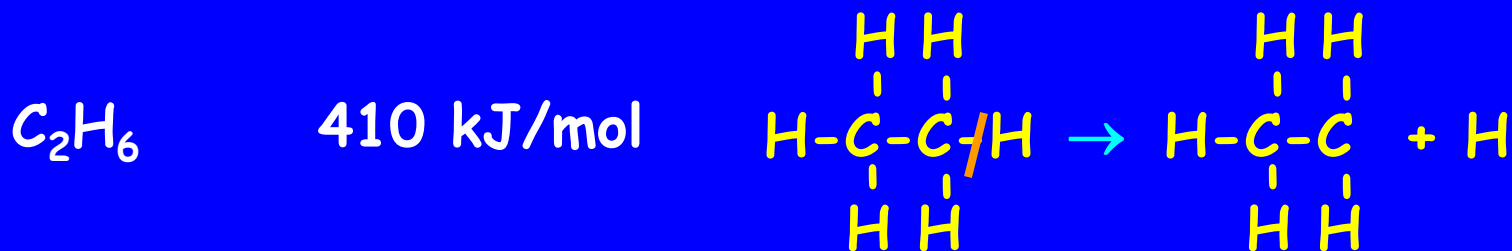
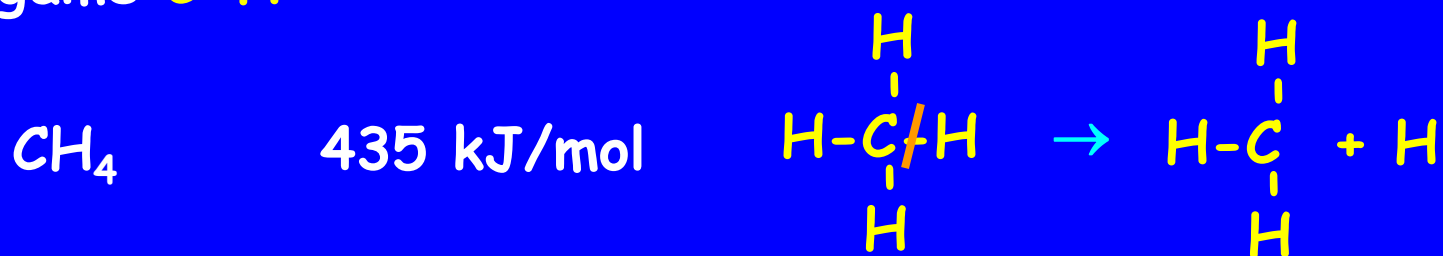
L'energia di dissociazione di un legame è una misura della forza di un particolare legame e, riferito ad una mole, è essenzialmente il ΔH della reazione in fase gassosa di rottura del legame.

Per H_2



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

L'analisi di numerosi dati sperimentali ha portato a concludere che il ΔH della reazione di rottura di un certo tipo di legame in varie molecole non dipende dalla particolare molecola considerata. Ad esempio la rottura del legame **C-H**



Si definisce quindi **energia di legame** A-B indicata con **BE(A-B)** la variazione di entalpia media per la rottura di un legame A-B in una molecola in fase gassosa.

Ad esempio per $BE(C-H)$ si può partire dal ΔH per la rottura di tutti e quattro i legami $C-H$ del metano.



$$BE(C - H) = \frac{1662 \text{ kJ/mol}}{4} = 416 \text{ kJ/mol}$$

Un valore molto simile si sarebbe ottenuto riferendoci all'etano.

Maggiore è l'energia di legame più forte è il legame chimico.

Ad esempio:

$$BE(C - C) = 346 \text{ kJ}$$

$$BE(C = C) = 602 \text{ kJ}$$

$$BE(C \equiv C) = 835 \text{ kJ}$$

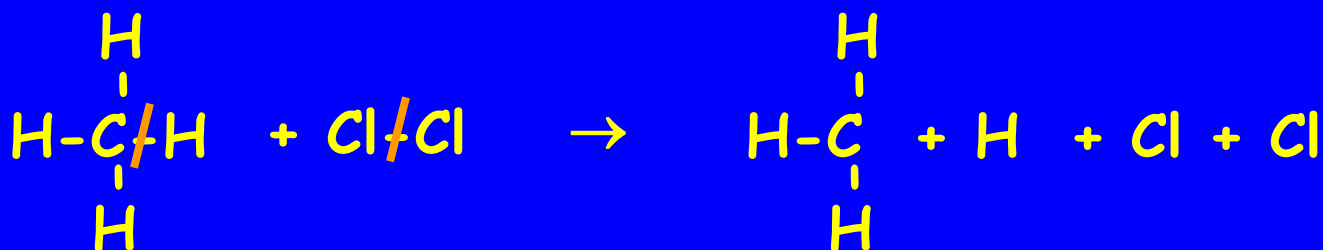
Energia di legame e termochimica

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:

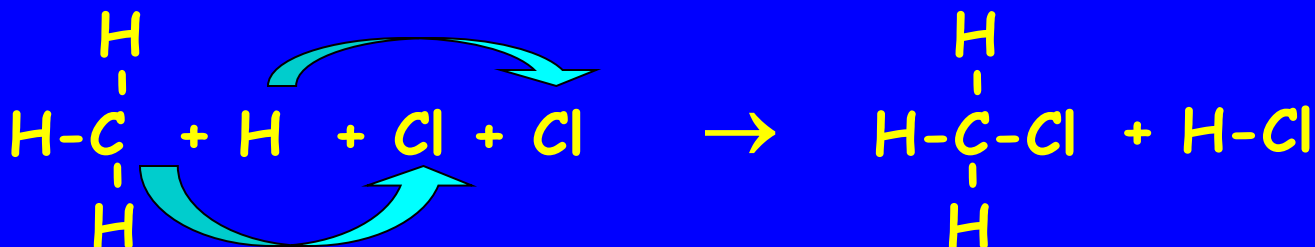


Questa reazione può essere considerata avvenire rompendo prima il legame Cl-Cl ed un legame C-H.



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

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.

Un altro importante impiego delle energie di legame consiste nel permettere di prevedere se una reazione sarà **esotermica** o **endotermica**. In generale, se

Legami deboli (reagenti) \Rightarrow Legami forti (prodotti) $\Delta H < 0$
esotermica

Legami forti (reagenti) \Rightarrow Legami deboli (prodotti) $\Delta H > 0$
endotermica