

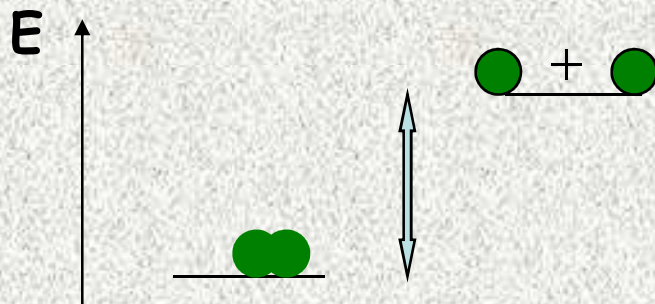
# Il Legame Chimico

Le interazioni che portano gli atomi a formare aggregati (composti) vengono dette legami chimici.

Le reazioni chimiche (trasformazioni di determinate specie chimiche in altre specie chimiche) non sono altro che alterazioni (rottura e formazione) di legami chimici.

- □ Perché gli atomi si combinano tra loro?
  - Come lo fanno?
- □ Quali sono le forze che li tengono insieme?

TUTTI I SISTEMI TENDONO A RAGGIUNGERE IL  
**MINIMO DI ENERGIA, CIOE' LA MASSIMA STABILITA'**



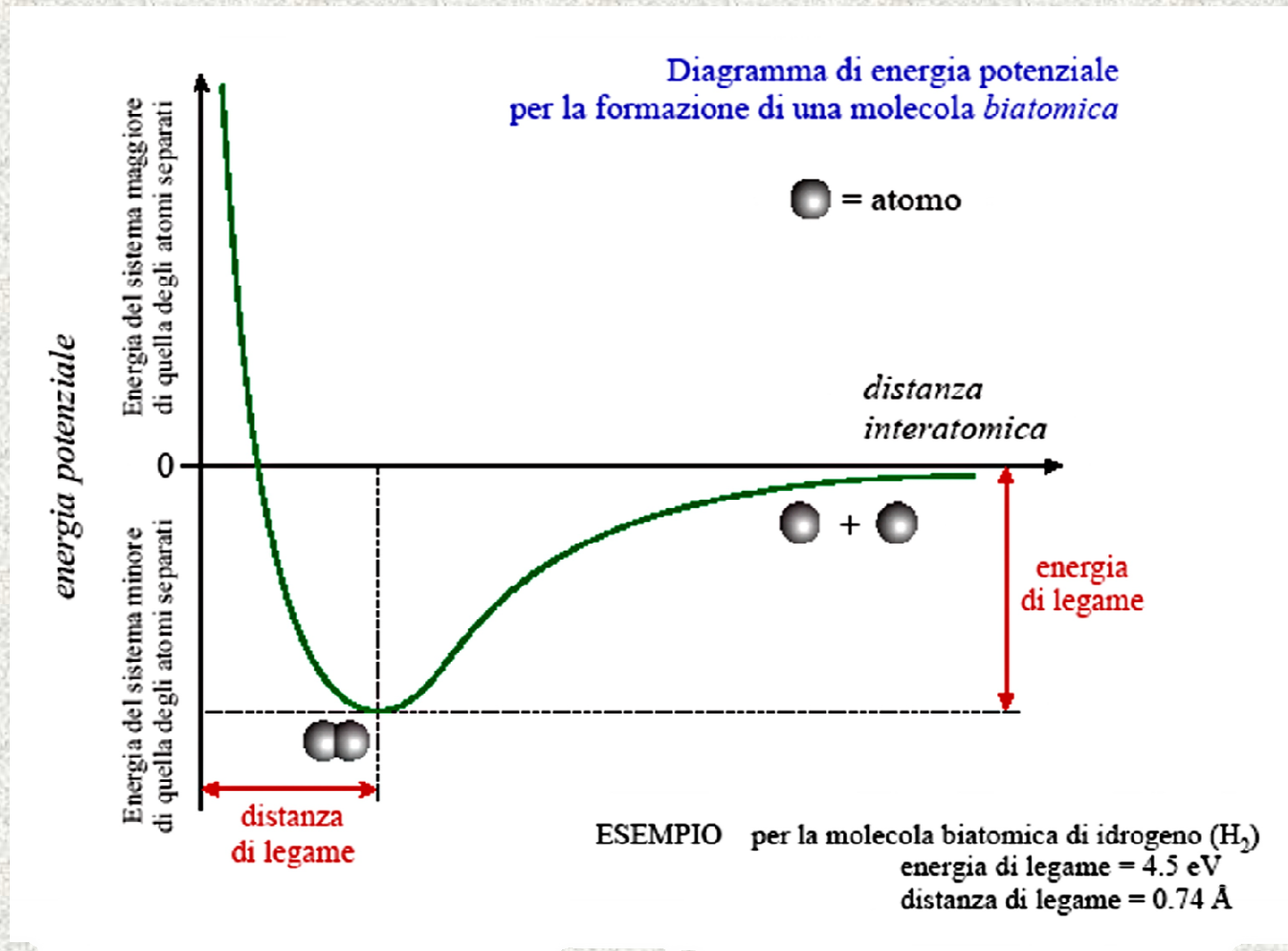
I **LEGAMI** TRA ATOMI PERMETTONO LA  
STABILIZZAZIONE (grazie alla formazione di MOLECOLE).

ESISTONO DIVERSI TIPI DI LEGAMI

TUTTI I LEGAMI SI INSTAURANO GRAZIE AD  
**INTERAZIONI ELETTROSTATICHE** TRA I PROTONI DEI  
NUCLEI E GLI ELETTRONI DEGLI ATOMI COINVOLTI

# Formazione del legame chimico.

**L.C.:** bilancio tra forze attrattive e repulsive di natura elettricache tengono uniti gli atomi nelle molecole e nei cristalli



# LEGAME CHIMICO

**INTRAMOLECOLARE**

**COVALENTE**

**IONICO**

**METALLICO**

**INTERMOLECOLARE**

**L. IDROGENO**

**VAN DER WAALS**

**IONE-DIPOLO**

**DIPOLO-DIPOLO**

**LONDON**

# LEGAMI INTRAMOLECOLARI

ESISTONO TRE TEORIE CHE SPIEGANO LA TEORIA DEI LEGAMI CHIMICI:

- **APPROCCIO DI LEWIS**

Questa rappresentazione è efficace solo per gli **elementi tipici**

- **TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA**
- **TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI**

# I SIMBOLI DI LEWIS

## Simbologia “elettrone-punto”

Un atomo viene rappresentato col suo simbolo circondato dagli elettroni di valenza rappresentati da un punto.

	1 $ns^1$	2 $ns^2$	13 $ns^2n^1$	14 $ns^2 np^2$	15 $ns^2 np^3$	16 $ns^2 np^4$	17 $ns^2 np^5$	18 $ns^2 np^6$
Secondo periodo	Li•	•Be•	•B• •	• •C• •	• •N• ••	•• •O• ••	•• •F•• ••	•• ••Ne•• ••
Terzo periodo	Na•	•Mg•	•Al• •	• •Si• •	• •P• ••	•• •S• ••	•• •Cl•• ••	•• ••Ar•• ••

# PROPRIETA' PERIODICA: L'ELETTRONEGATIVITA'

- EN di un atomo in una molecola è la sua capacità di attrarre verso di sé gli elettroni condivisi in un legame covalente.
- Scala di Pauling: H vale 2,1  
i valori di EN si trovano sulla tavola periodica (aumenta lungo il periodo, diminuisce lungo il gruppo)
- $\Delta EN$  ci aiuta a definire il carattere del legame

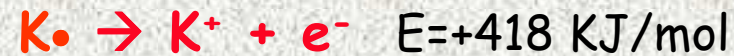
# LEGAME IONICO

- Un atomo **cede elettroni** e un altro **li acquista** con formazione di ioni di carica opposta che vengono tenuti insieme da forze elettrostatiche attrattive.
- Elementi agli estremi opposti della tavola periodica tendono a reagire tra di loro dando composti ionici (elettronegatività molto diversa).



Prendiamo come esempio il legame tra **K** e **Cl**

- Inizialmente si forma la **coppia ionica** **K<sup>+</sup>** **Cl<sup>-</sup>**



- Poi agisce l'**attrazione elettrostatica tra i due ioni** che genera una **grande stabilizzazione** ( $E = K (q_1 q_2 / r)$  legge di Coulomb, nel nostro caso con  $q_1 = +1$ ,  $q_2 = -1$ ,  $r = 314 \text{ pm}$ ):

$$(E = 443 \text{ kJ/mol})$$



$$E = +69 - 443 = -374 \text{ kJ/mol}$$

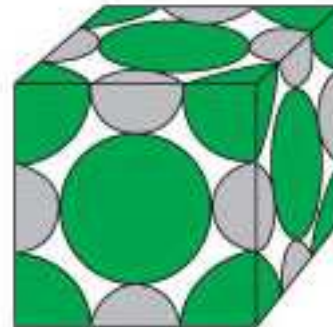
# IL LEGAME IONICO

- È un legame **forte**
- È ancora più stabilizzato dalla formazione di **reticoli cristallini**
- L'interazione si estende **in tutte le direzioni** e porta ad una continua alternanza di ioni positivi e negativi sia allo stato solido che allo stato liquido

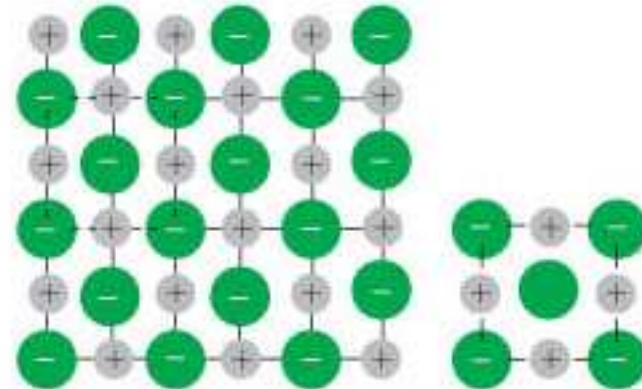
# Solidi ionici: il cloruro di sodio



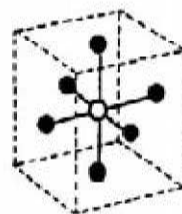
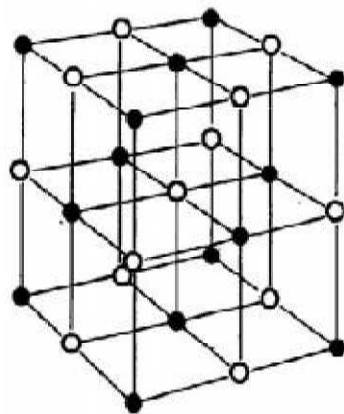
(a)



(b)



(c)



**NaCl**

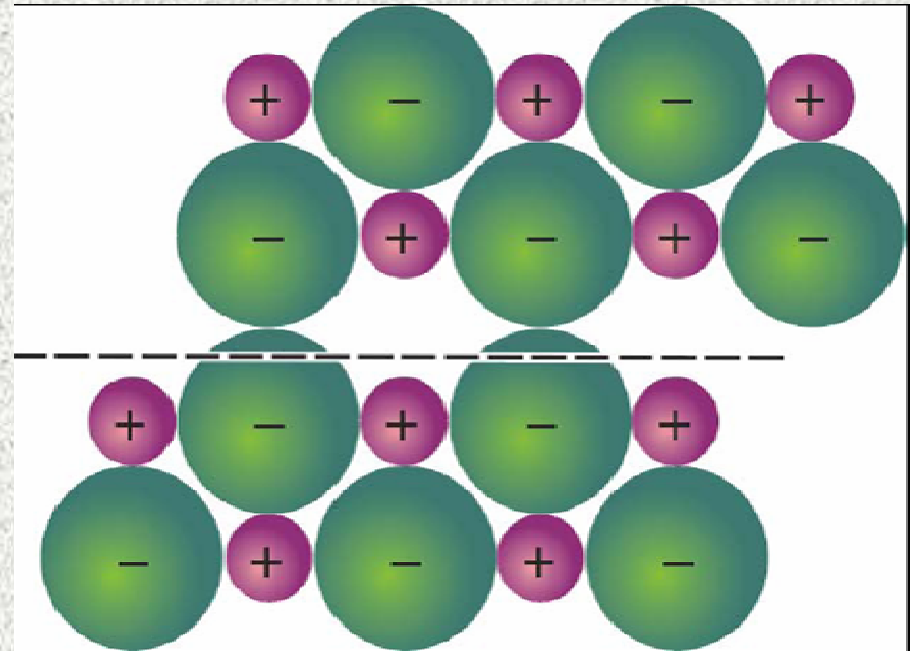
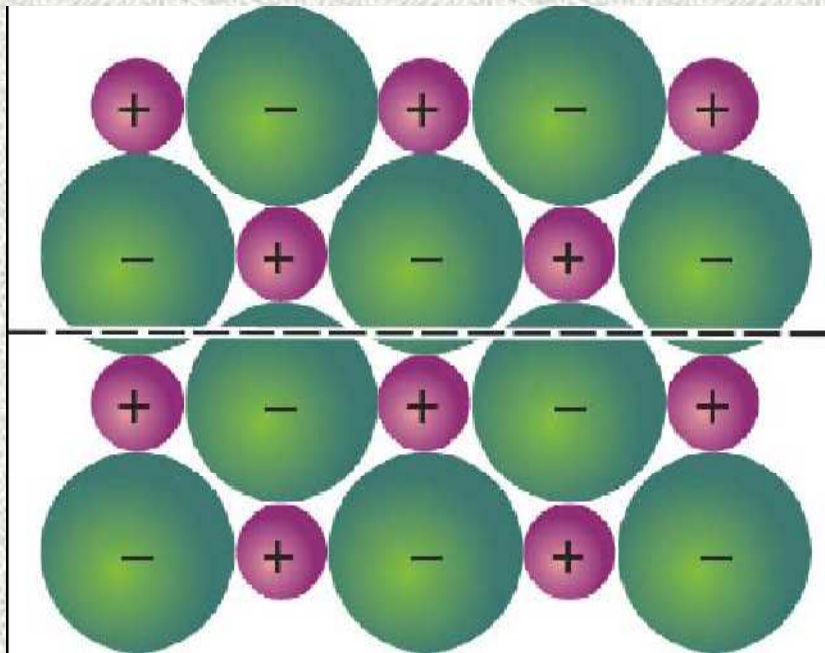


# Proprietà dei composti ionici (o solidi ionici)

Vi sono alcune proprietà che sono comuni a tutti i composti ionici e che spesso servono ad identificarli.

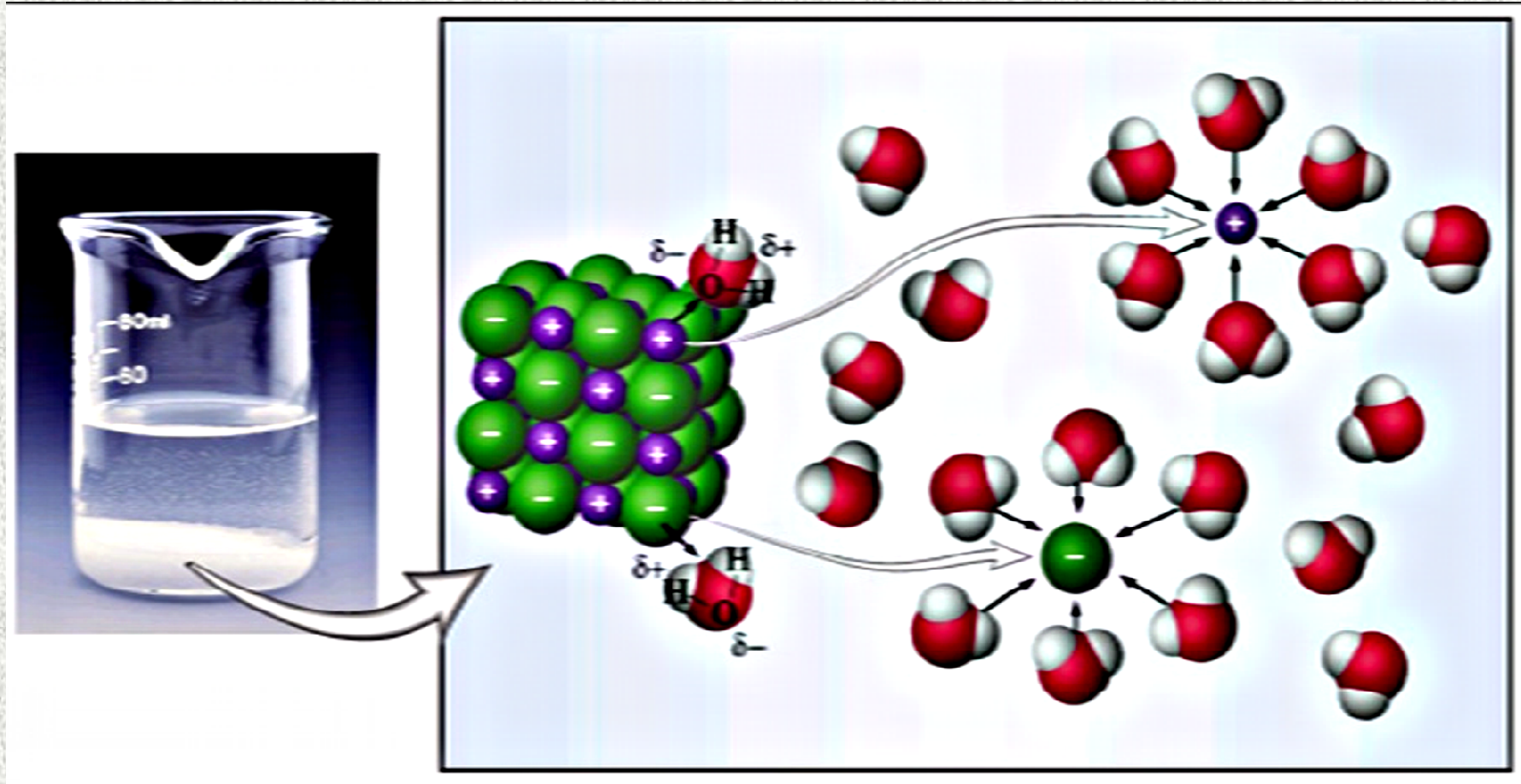
1. Sono sostanze solide cristalline, dure ma fragili
2. Hanno un punto di fusione (e di ebollizione) molto alto
3. Generalmente sono solubili nei solventi polari
4. Sono buoni conduttori allo stato fuso o in soluzione.

# Fragilità



Effetto dello scorrimento di piani reticolari gli uni sugli altri in un cristallo ionico

# Proprietà dei composti ionici



Dissoluzione di un solido ionico in solvente (acqua) e conseguente solvatazione (idratazione) degli ioni

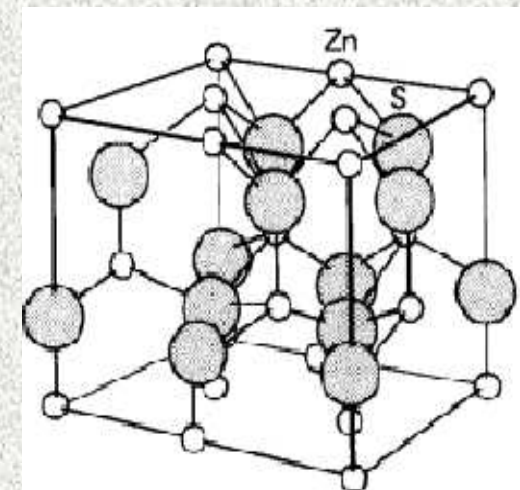
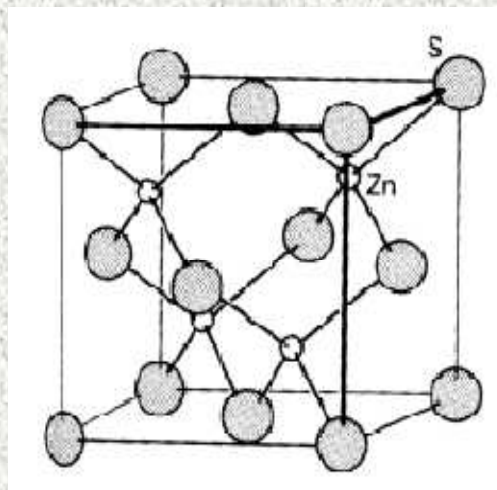
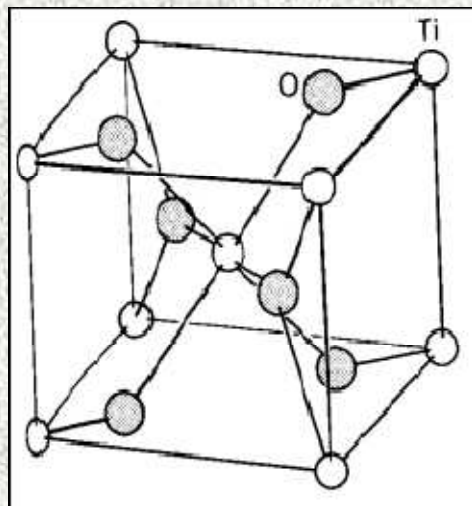
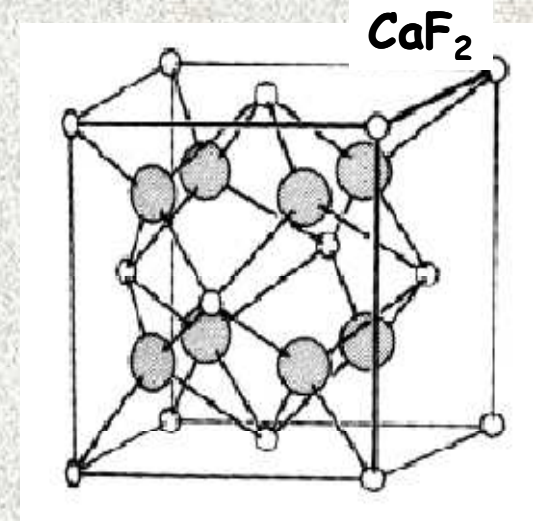
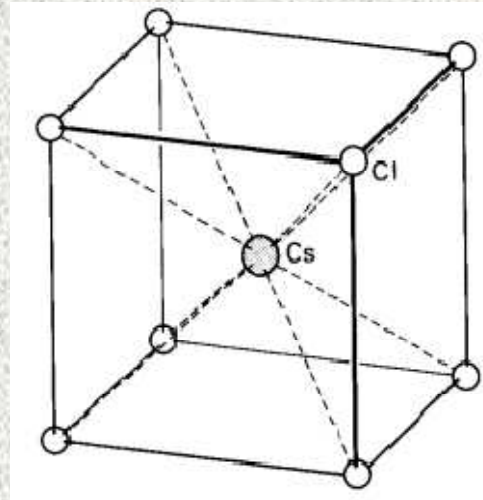
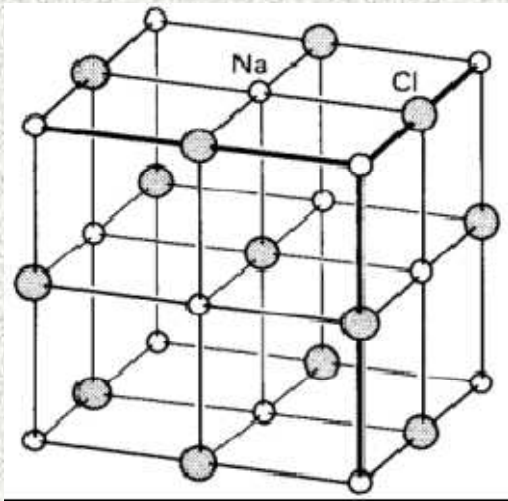
## Geometria dei composti ionici

Il legame ionico, a differenza di quello covalente, è  
adirezionale → il numero di  
ioni di carica opposta che circondano un dato ione dipende  
da fattori geometrici

**Principio del massimo impacchettamento:** la geometria di  
un  
composto ionico è quella che rende massima l'energia  
reticolare

# Strutture ioniche

Ad ogni tipo di coordinazione e ogni stechiometria dei composti ionici corrisponde una ben determinata struttura del reticolo cristallino



ZnS: Blenda (cubica) e Wurzite (esagonale)



# LEGAME COVALENTE

Il legame ionico non è l'unico tipo di legame esistente.  
 $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  non sono (non possono essere) basati sullo scambio di elettroni.

## Ipotesi di G. Lewis (1916)

Quando due elementi sono tra loro uguali o simili in *elettronegatività* si combinano non cedendo ma mettendo in compartecipazione (dividendosi) gli elettroni spaiati del livello più esterno (elettroni di valenza), che sono quelli su cui si basa il legame chimico.

**Il legame covalente consiste nella condivisione di una, due o tre coppie di elettroni**

I due elettroni che formano la coppia condivisa **devono appartenere** in origine ciascuno **ad uno dei due atomi** ed occupare da soli un orbitale atomico (**elettroni spaiati**)

**Ogni coppia di elettroni condivisi rappresenta un singolo legame covalente.**

□ Il numero di legami che un atomo può formare dipende dal suo numero di elettroni spaiati, cioè dalla sua **configurazione elettronica**.

□ Due atomi possono condividere *al massimo tre coppie di elettroni*.

Si parla di **legame singolo** (una coppia condivisa), **legame doppio** (due coppie condivise) o **legame triplo** (tre coppie condivise).

Normalmente ogni atomo tende ad utilizzare nei legami **tutti** i suoi elettroni spaiati per ottenere la **massima stabilizzazione energetica**.

Quando due o più atomi si legano fra loro con legami covalenti, ciascuno di essi, mettendo in comune gli elettroni, tende a realizzare una configurazione elettronica completa del tipo dei gas nobili, caratterizzata da un "ottetto" di elettroni esterni

*(regola dell'ottetto di Lewis)*

Le **eccezioni** a questa regola sono molto numerose; essa è rispettata solo dagli elementi che hanno soltanto orbitali *s* e *p*

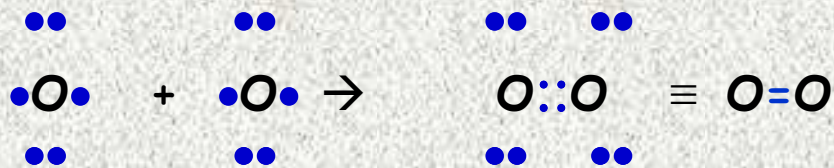
Ma anche qui troviamo delle eccezioni:  $\text{BF}_3$  e  $\text{PCl}_5$

# Molecole biatomiche omonucleari

- Il legame covalente **singolo** è dato quindi dalla messa in comune di **2 elettroni** tra i due atomi che si legano.



Il legame covalente **doppio** è dato quindi dalla messa in comune di **4 elettroni** tra i due atomi che si legano.

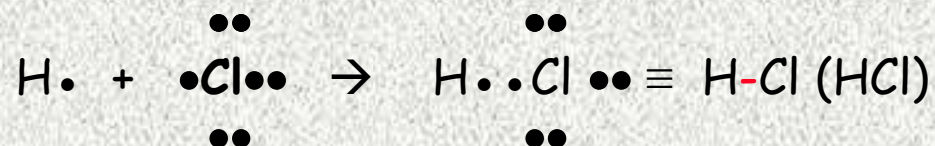


Il legame covalente **triplo** è dato quindi dalla messa in comune di **6 elettroni** tra i due atomi che si legano.



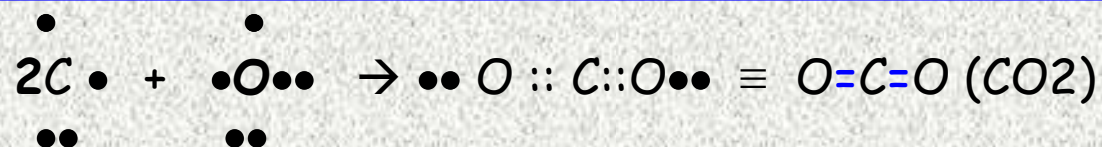
# Molecole semplici eteronucleari

- Molecola biatomica con legame singolo:



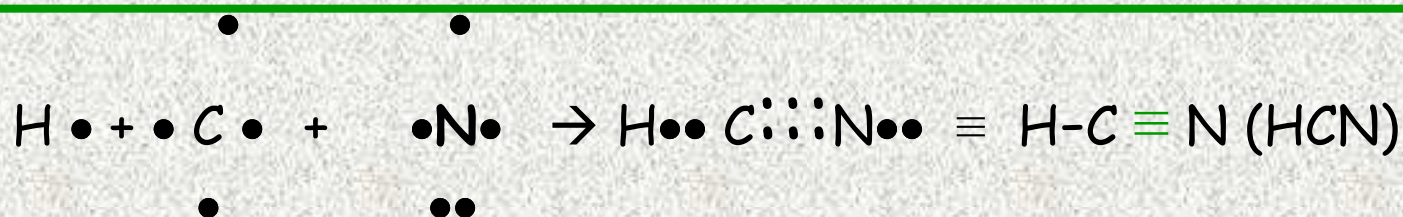
Il legame semplice si chiama  $\sigma$  (sigma)

- Molecola biatomica con legame doppio:



Il legame doppio e triplo si chiamano  $\pi$  (pi-greco)

- Molecola biatomica con legame triplo:



Esistono diversi modi di scrivere le formule delle molecole, due di questi sono:

La **FORMULA BRUTA**, in cui compaiono solo le specie chimiche e il numero di atomi coinvolti (es. per l'anidride carbonica è  $\text{CO}_2$ )

La **FORMULA DI STRUTTURA**, in cui oltre agli atomi coinvolti e al loro numero, compare anche il modo in cui tali atomi sono legati (es. per l'anidride carbonica è  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ )

Ovviamente questo tipo di rappresentazione è valida solo per il legame covalente.

Questo tipo di legame risulta molto **DIREZIONALE**, cioè gli atomi nella molecola sono in posizioni relative ben definite, visto che i vari nuclei si dividono gli elettroni di legame

- In seguito alla formazione di legami covalenti tra atomi possono avere origine **molecole**, tutte caratterizzate dallo **stesso rapporto** fra gli atomi ed **indipendenti** l'una dall'altra:

ESEMPIO:  $I_2$ ,  $CO_2$ ...

- oppure **solidi covalenti a struttura infinita** cioè reticoli di atomi legati fra loro, estesi indefinitamente, caratterizzati da un preciso rapporto fra gli atomi

ESEMPIO: **diamante (C)**,  $SiO_2$

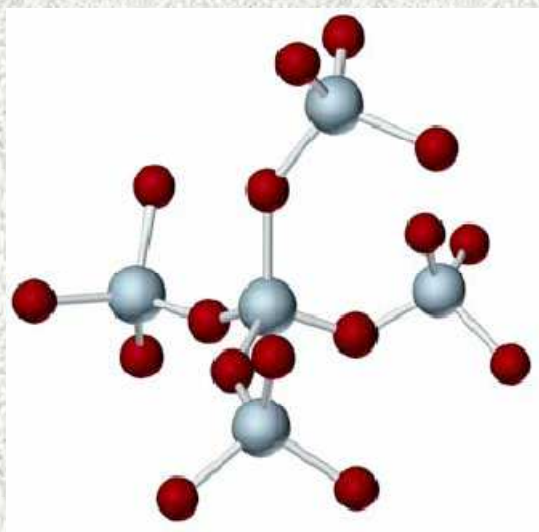
# Legami semplici e legami doppi

Non è sempre possibile stabilire a priori l'esatta distribuzione dei legami tra gli atomi, cioè la formula molecolare e quella di struttura, di un composto covalente.

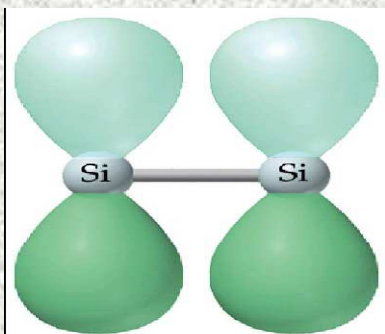
Ciò dipende principalmente dalla possibilità dell'atomo di formare legami singoli o multipli

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

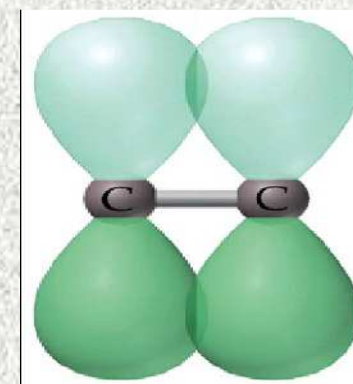
$\text{SiO}_2$  (formula minima)  
Struttura covalente infinita



$\text{CO}_2$  (formula molecolare)  
Struttura covalente molecolare



Scarsa  
sovrapposizione  
3p-3p (x oppure y)



Buona  
sovrapposizione  
2p-2p



# Lunghezza di legame

La *lunghezza di legame* è la distanza media tra i nuclei di due atomi legati in modo covalente.

La lunghezza di legame *diminuisce* man mano che *aumenta* il grado del legame: è maggiore per il legame singolo ( $\sigma$ ), minore per il legame doppio e ancora più piccola per il legame triplo (ogni coppia di legame tende a far stare i due nuclei sempre più vicini, visto che si posizionano tra i due nuclei, questi ultimi possono avvicinarsi senza che si respingano)

Es. Cl-Cl è 200 pm, H-H è 74 pm, C-C è 154 pm, C=C è 133 pm,  
C≡C è 120 pm

# Energia di legame

L'energia di legame è l'energia che è necessario somministrare ad una molecola allo stato gassoso per rompere il legame chimico tra i due atomi.

Si misura in KJ/mol

L'energia di legame aumenta man mano che aumenta il numero di legami: è minore per il legame singolo ( $\sigma$ ), maggiore per il legame doppio e ancora più grande per il legame triplo (aumentando il numero delle coppie di elettroni di legame i due nuclei sono sempre più vicini)

L'energia di legame è inversamente proporzionale alla distanza di legame

Es.  $\text{Cl}-\text{Cl}$  è 242 kJ/mol,  $\text{H}-\text{H}$  è 436 kJ/mol,  $\text{C}-\text{C}$  è 346 kJ/mol,  $\text{C}=\text{C}$  è 602 kJ/mol,  $\text{C}\equiv\text{C}$  è 835 kJ/mol

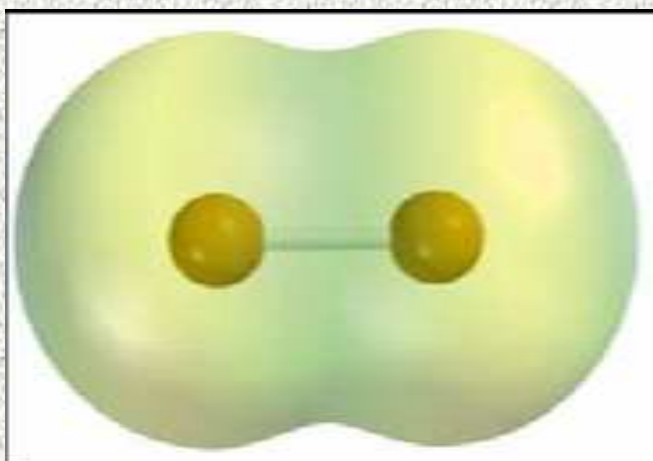
# Polarità dei legami covalenti

Il modo in cui due atomi legati covalentemente si dividono tra loro la coppia elettronica di legame dipende dall'elettronegatività di ogni atomo

Se i due atomi legati sono uguali, la coppia elettronica è ugualmente condivisa tra i due atomi →

il baricentro delle cariche positive coincide con il baricentro delle cariche negative → **legame covalente apolare**

ESEMPI: H-H, F-F, N≡N, Cl-Cl



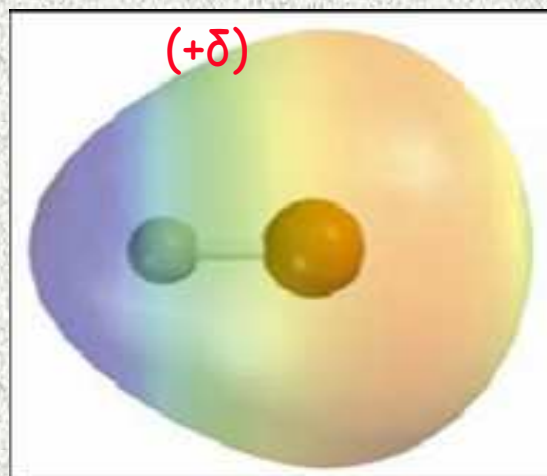
L'immagine rappresenta due atomi uguali legati con un legame singolo: i due elettroni sono al centro del legame e la loro carica negativa bilancia esattamente quella positiva dei due nuclei

# Polarità dei legami covalenti

Se i due atomi legati sono diversi la coppia elettronica non è ugualmente condivisa tra i due atomi →

l'atomo più elettronegativo assume una parziale carica negativa ( $-\delta$ ), mentre l'altro assume una parziale carica positiva ( $+\delta$ ) → **legame covalente polare**

ESEMPI: H-Cl, C≡O



(-δ) L'immagine rappresenta due atomi diversi legati con un legame singolo: i due elettroni sono spostati verso l'atomo più elettronegativo e la loro carica negativa è localizzata verso di esso, mentre quella positiva dei due nuclei è spostata verso l'atomo meno elettronegativo. Nasce un dipolo elettrico e si dice che la molecola è polare. **Dipolo elettrico**: sistema costituito da due cariche puntiformi uguali e di segno opposto,  $+\delta$  e  $-\delta$ , poste alla distanza  $r$  l'una dall'altra

# Molecole poliatomiche

Le molecole organiche e inorganiche sono per la maggior parte costituite di più di due atomi. Tutto ciò di cui si è parlato finora è rivolto a molecole di soli due atomi, ma in genere un atomo può formare molti legami con diversi atomi.

La teoria di come si formi ogni singolo legame è quella finora esposta, ma bisogna considerare in più l'alta direzionalità del legame covalente:

come è la geometria di una molecola poliatomica,  
come si predice la formula di struttura  
partendo dalla formula bruta?

La risposta a queste domande è data dalla

## teoria VSEPR

(teoria della repulsione tra le coppie di elettroni di valenza)

## La geometria molecolare (teoria VSEPR)

L'approccio di Lewis non fornisce informazione sulla geometria delle molecole non biatomiche.

Questa può essere dedotta da una teoria detta **VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Si considera l'atomo "centrale" con i suoi elettroni di valenza.

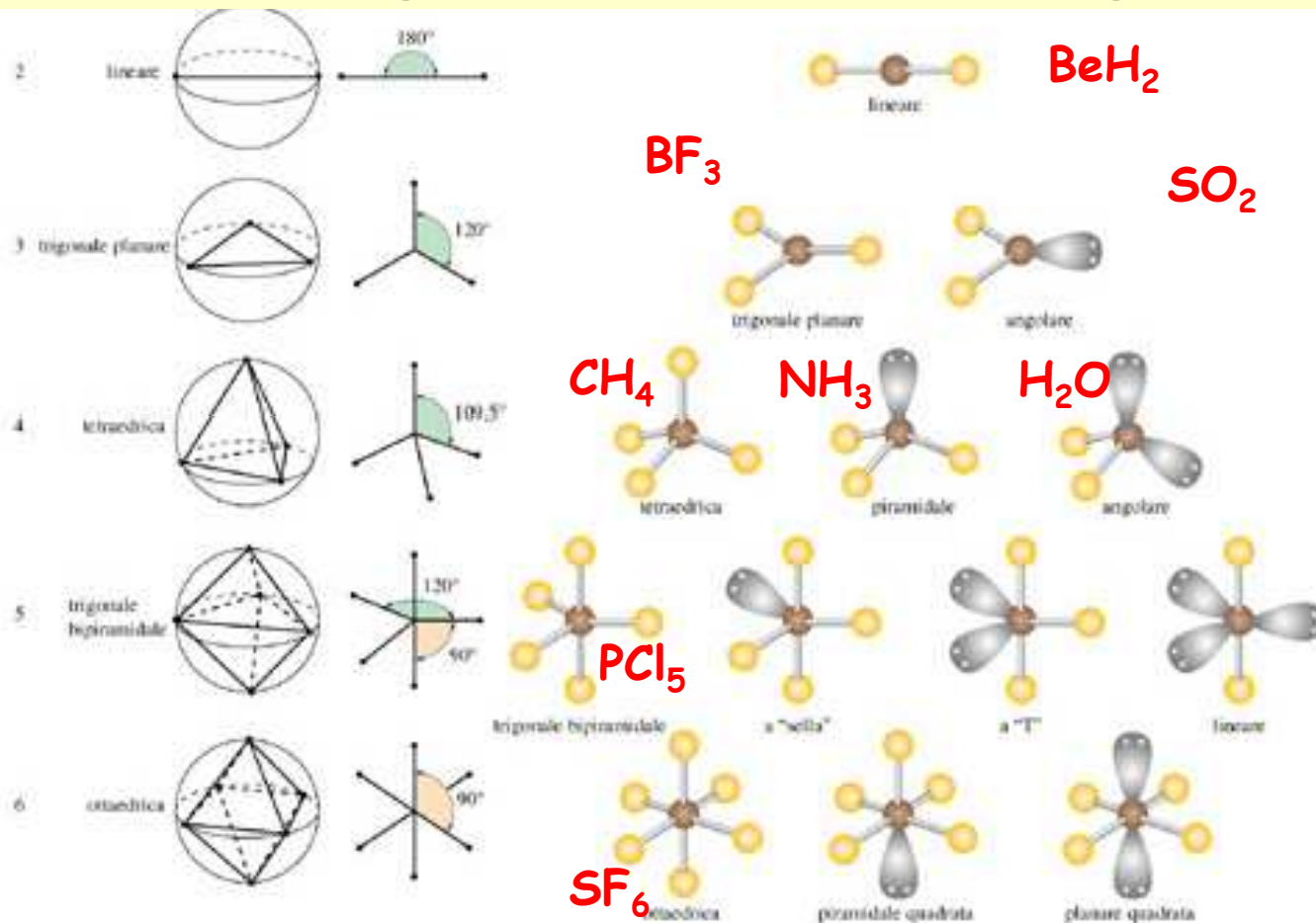
I doppietti (di legame e di non legame) si respingono tra loro. Essi si dispongono intorno all'atomo centrale in modo da **minimizzare** la repulsione.

(Si comportano come cariche elettriche dello stesso segno costrette sulla superficie di una sfera)

I doppietti di legami doppi e tripli vengono contati una sola volta (insieme).

Le molecole organizzano la loro geometria in modo da minimizzare la repulsione elettronica tra i doppietti elettronici intorno ad ogni atomo.

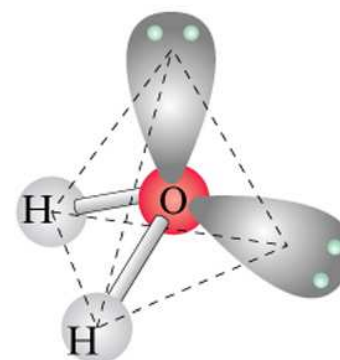
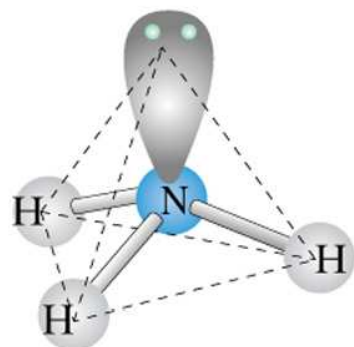
I doppietti di non legame contano quanto quelli di legame. I legami doppi vengono "contati" come quelli singoli.



I doppietti tendono a disporsi come cariche di ugual segno sulla superficie di una sfera

# La geometria molecolare (teoria VSEPR)

Il ruolo dei doppietti solitari (coppie di non legame)


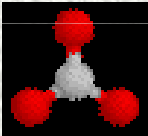

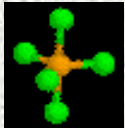



$\text{NH}_3$ . La geometria delle coppie elettroniche (4) è tetraedrica. La geometria effettiva della molecola è trigonale piramidale

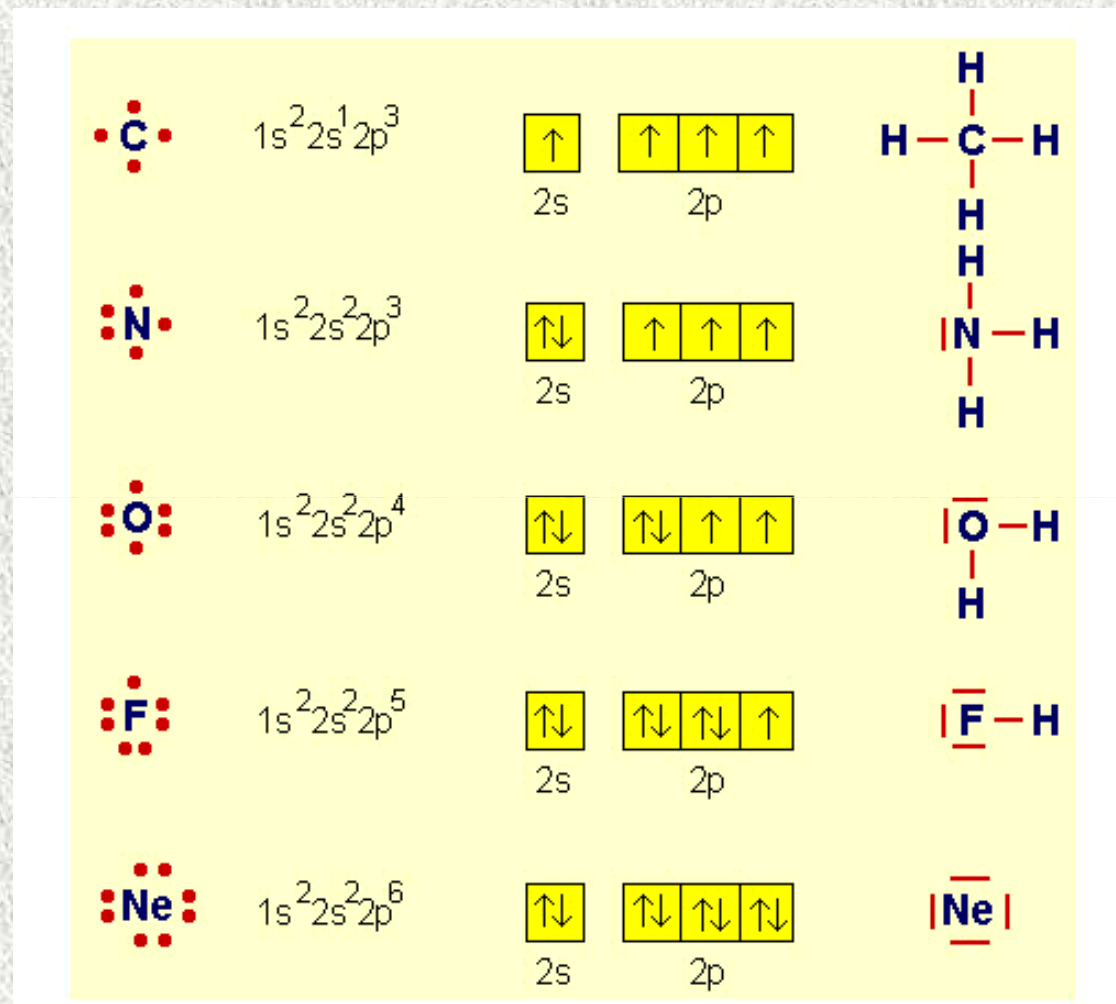
$\text{H}_2\text{O}$ . La geometria delle coppie elettroniche (4) è tetraedrica. La geometria effettiva della molecola è angolare.



## La geometria molecolare (teoria VSEPR)

Numero di legami	forma	formula	Geometria 3D
2	lineare	$\text{BeF}_2$	
3	trigonale planare	$\text{BF}_3$	
4	tetraedrica	$\text{CH}_4$	
5	bipiramidale	$\text{PCl}_5$	
6	ottaedrica	$\text{SF}_6$	

## Qualche molecola con soli legami singoli



I doppietti elettronici possono essere **di legame** (trattino tra due atomi) e di **non legame** (trattini a fianco di un atomo), in questo caso si chiamano **LONE PAIR** (coppia solitaria)

Configurazione "stabile":  
non fa legami!

# Polarità delle molecole poliatomiche

Nelle molecole biatomiche il legame polare comporta la polarità dell'intera molecola;

la polarità delle molecole poliatomiche dipende, oltre che dalla polarità dei vari legami, anche dalla geometria (ossia dalla forma) della molecola.

Una molecola poliatomica risulta apolare quando:

- l'atomo centrale è legato nello stesso modo ad atomi tutti uguali  
e non possiede coppie solitarie
  - □ è "molto simmetrica"

Es. prova a disegnare la struttura delle seguenti molecole



# Legame covalente dativo

È un legame covalente in cui i due elettroni di legame vengono forniti da un solo atomo (si indica con una freccia anziché un trattino).

Il legame dativo si può pensare come un legame "in più" che si forma tra molecole o ioni che hanno già utilizzato tutti i loro elettroni spaiati in legami covalenti

L'atomo che cede la coppia di elettroni (atomo donatore) deve possedere:

a) una coppia elettronica (lone pair)

□ b) una certa tendenza a cedere questi elettroni

**ESEMPI** Atomi di molecole neutre fortemente polari ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...) oppure di anioni poliatomici ( $\text{OH}^-$ , ...), anioni monoatomici ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ...)

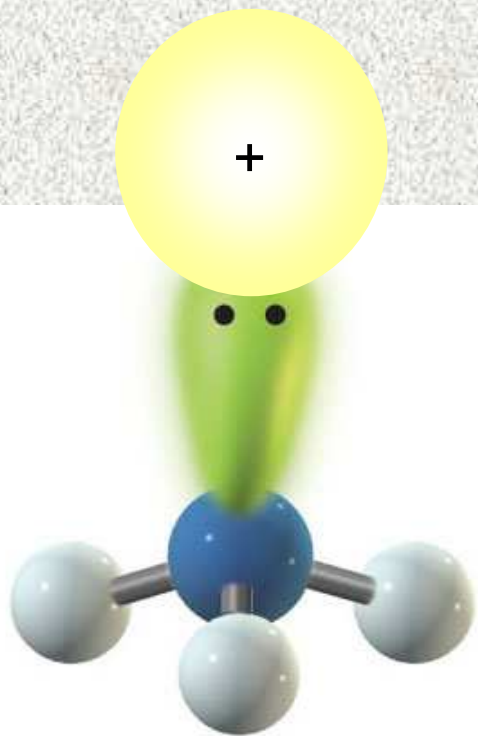
L'atomo che acquista gli elettroni (atomo accettore) deve possedere

□ a) un orbitale vuoto a bassa energia

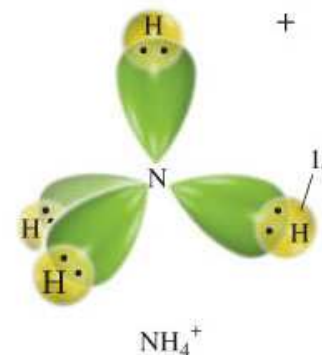
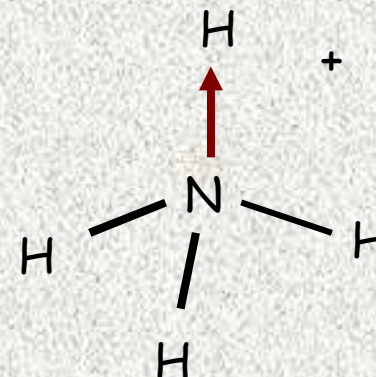
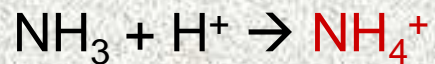
□ b) una certa tendenza ad acquistare gli elettroni

**ESEMPI** Atomi del 2° o 13° gruppo in molecole neutre elettrone-deficienti ( $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{BF}_3$ ),

cationi ad alta densità di carica con orbitali *s* o *p* vuoti ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ...), elementi con orbitali *d* vuoti (dal III° periodo in poi; tipicamente i metalli di transizione)



Un modello di  $\text{NH}_3$ , una molecola  $\text{AB}_3\text{U}$  piramidale trigonale, nel quale è rappresentata la coppia solitaria.



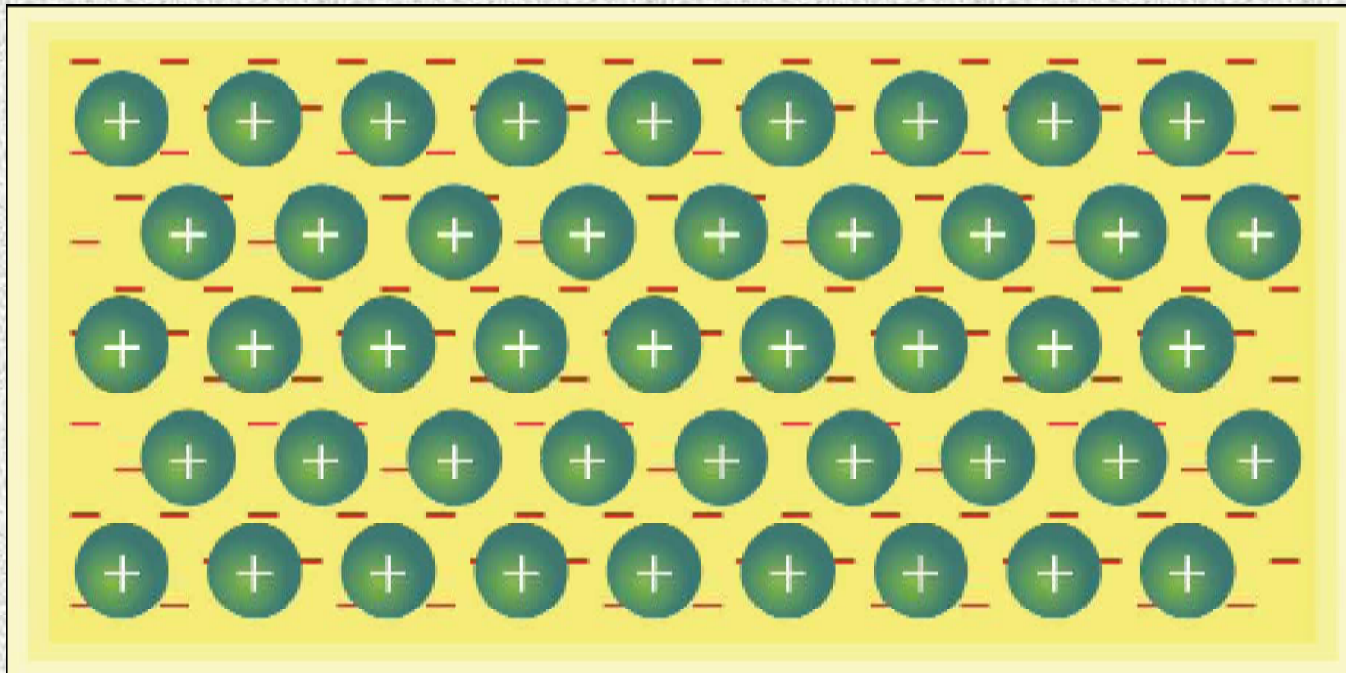
Vediamo che si ha ibridazione  $sp^3$  sull'atomo centrale ogni qualvolta ci sono quattro regioni ad elevata densità elettronica attorno a questo atomo. Molecole e ioni  $\text{AB}_4$  senza coppie non condivise sull'atomo centrale hanno geometria elettronica tetraedrica, geometria molecolare tetraedrica, e ibridazione  $sp^3$  sull'atomo centrale.

# Numero di ossidazione

ALLEGATI COME PDF ( REGOLE DI  
NOMENCLATURA)

# Legame metallico

“Mare” di elettroni di valenza,  
molto mobili e delocalizzati



**Cationi disposti secondo un reticolo ordinato**

Modello semplificato di un reticolo metallico, concepito come un insieme di ioni positivi immersi in un “mare di elettroni”

# Il legame metallico

## Proprietà delle sostanze metalliche

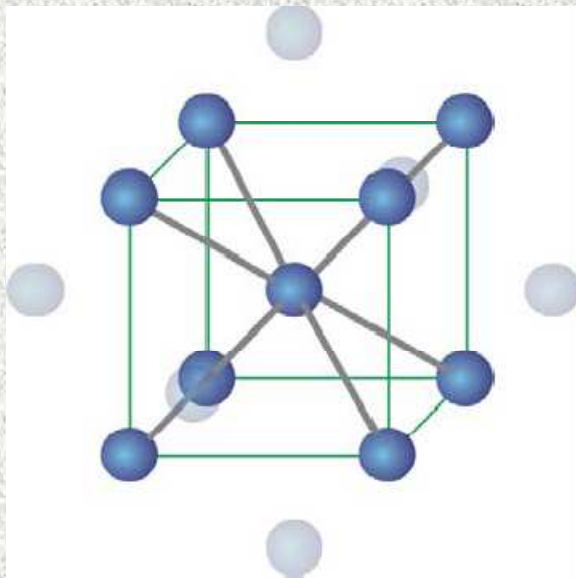
Vi sono alcune proprietà che sono comuni a tutte le sostanze metalliche e che spesso servono ad identificarle

□

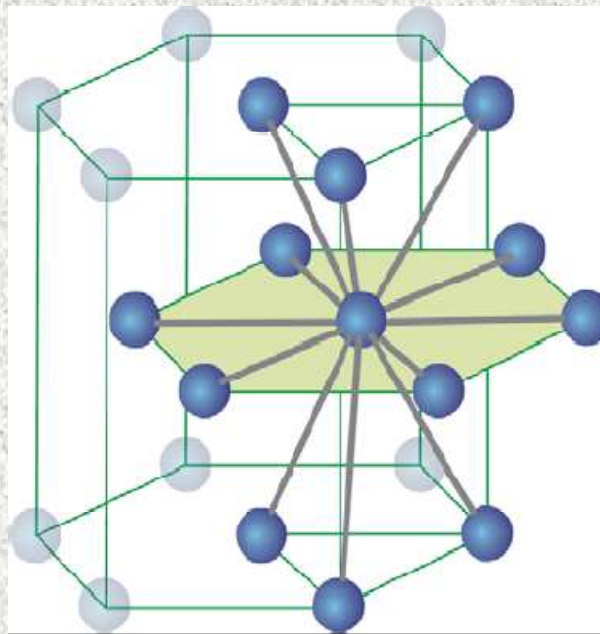
- **Possiedono strutture cristalline molto compatte**  
(alto numero di coordinazione)
- □ **Hanno una conducibilità elettrica e termica elevate**
  - □ **Sono duttili e malleabili**
  - □ **Possiedono una caratteristica lucentezza**  
(alto potere riflettente)



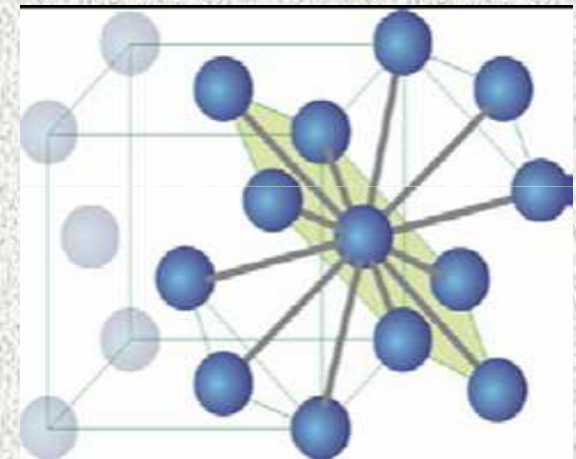
# Strutture reticolari nei metalli



Reticolo cubico  
a corpo centrato  
NC = 8



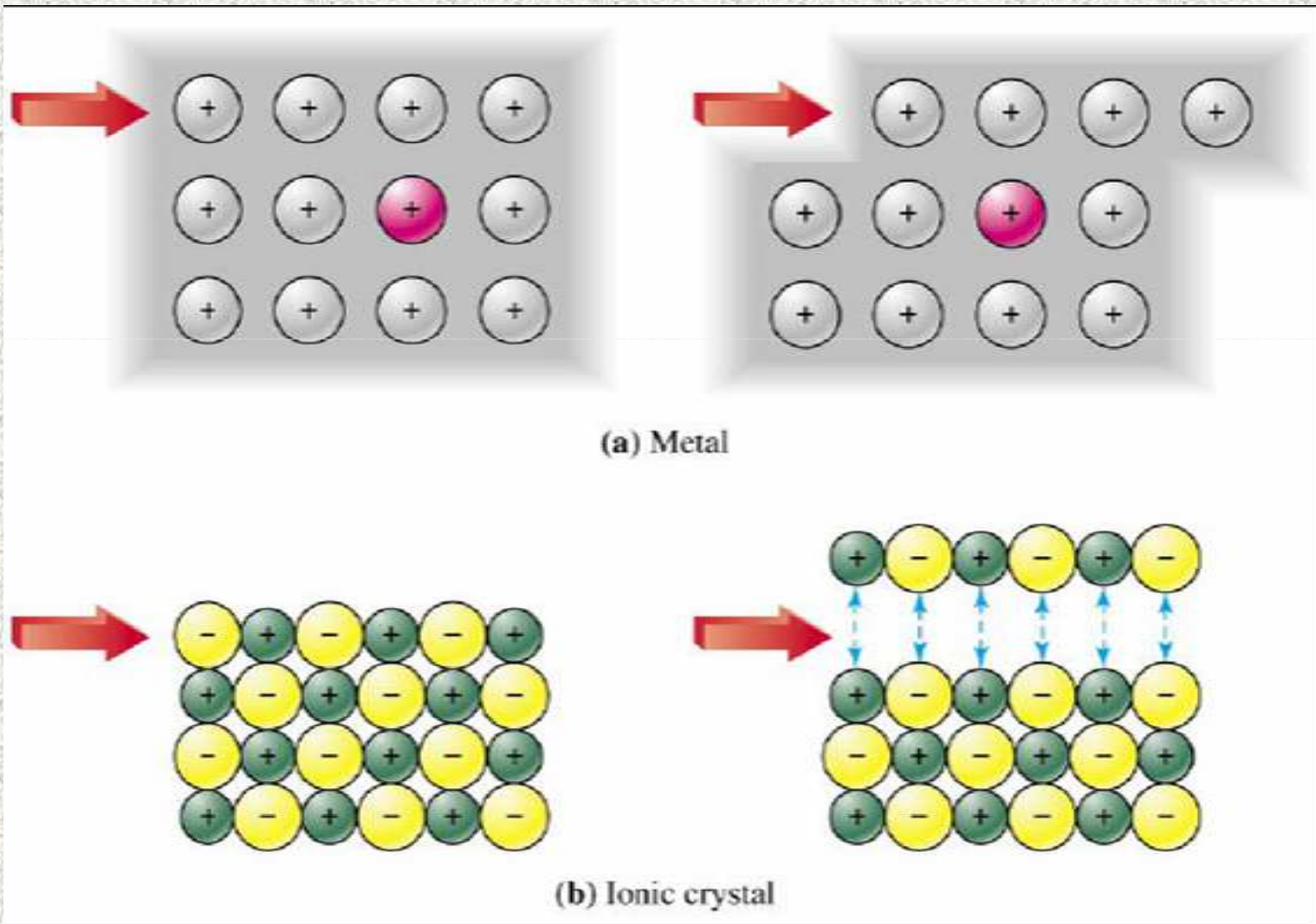
Reticolo  
esagonale compatto  
NC = 12



Reticolo cubico  
a facce centrate  
(o cubico compatto)  
NC = 12

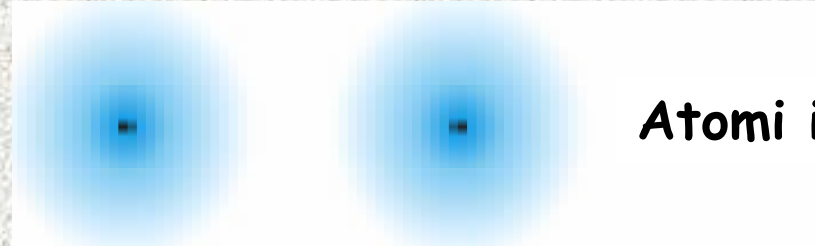
# Duttilità, malleabilità e reticolo metallico

Effetto dello scorrimento di piani reticolari gli uni sugli altri in un cristallo metallico (a) e in un cristallo ionico (b)



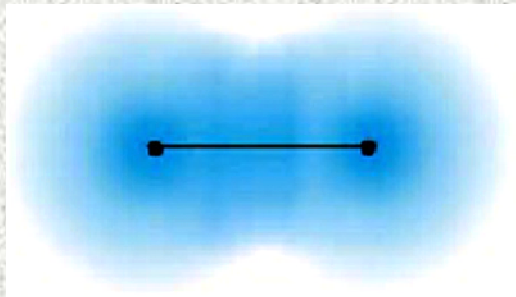
# Distribuzione statistica della carica elettronica

Queste informazioni sono di natura sperimentale e si deducono mediante analisi ai raggi X delle specie chimiche

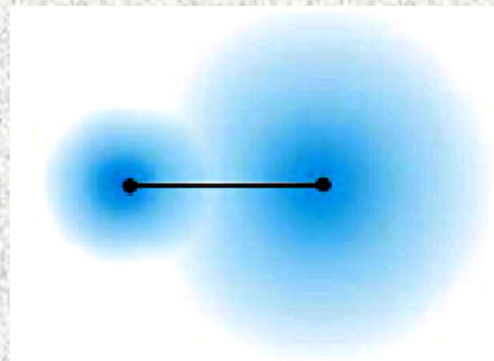


Atomi isolati

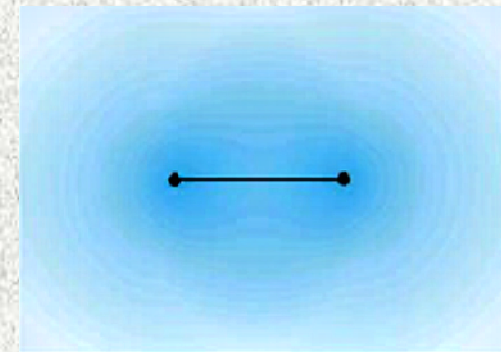
## Casi limite:



Parte della carica elettronica si sposta verso la zona intermedia tra i Nuclei. Alcuni elettroni risentono dell'attrazione di entrambi i nuclei  
**Legame covalente**



Trasferimento di elettroni da un atomo all'altro in modo da formare uno ione positivo ed uno ione negativo, tra i quali nasce un'attrazione elettrostatica  
**Legame ionico**



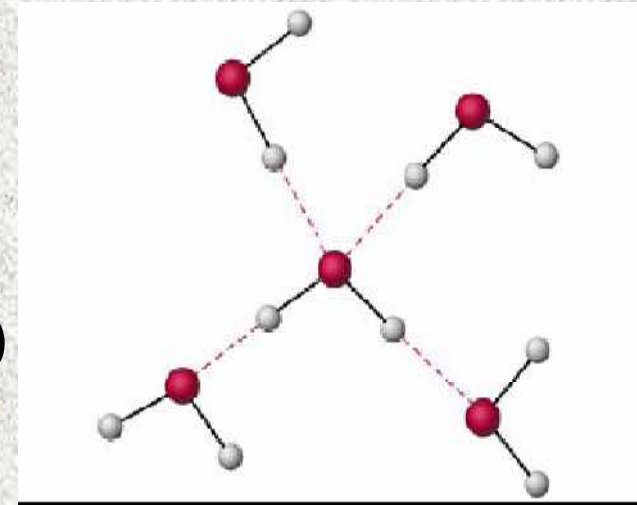
Parte della carica elettronica è distribuita uniformemente in tutto lo spazio attorno ai nuclei e risente dell'attrazione di molti di essi  
**Legame metallico**

# Forze intermolecolari

Sono forze attrattive molecole, dette anche legami o interazioni **deboli**

$$E_{f. \text{ intermol.}} = 0.1 \div 10 \text{ kJ mol}^{-1} (10^{-3} \div 10^{-1} \text{ eV})$$

cfr.  $E_{\text{ leg. coval.}} = 100 \div 1000 \text{ kJ mol}^{-1} (1 \div 10 \text{ eV})$



Le forze intermolecolari si distinguono in

## □ □ a) interazioni di Van der Waals

Interazioni di natura *elettrostatica*

che agiscono a *corto raggio*  
( $E \propto 1/r^6$ )

- □ forze di dispersione o di London
- □ interazioni dipolo-dipolo
- □ interazioni ione-molecola

## b) legami a idrogeno

## Forze di dispersione o forze di London

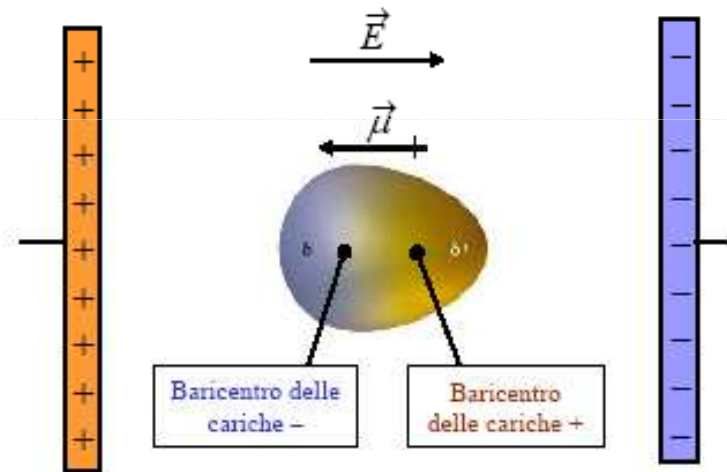
Hanno origine dall'interazione tra *dipoli istantanei reciprocamente indotti*

Per capire l'origine di queste forze occorre esaminare cosa succede quando un atomo o una molecola sono posti in un campo elettrico

(a) Atomo non polarizzato



(b) Polarizzazione dell'atomo in un campo elettrico



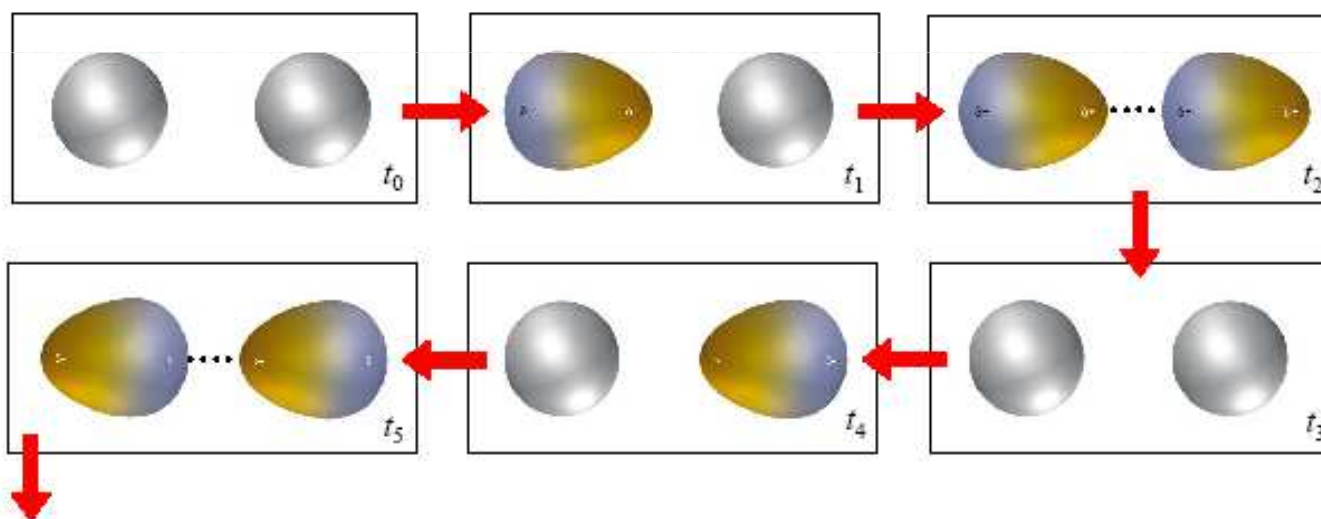
$$\mu = \alpha E$$

$\alpha$  = polarizzabilità  
dell'atomo o della  
molecola

## Forze di dispersione o forze di London

Se si considera la *media nel tempo*, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma *in un dato istante* può addensarsi maggiormente da un lato ed *in un istante immediatamente successivo* può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un **momento di dipolo elettrico istantaneo** variabile nel tempo e mediamente nullo.

Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei "dipoli indotti" variabili continuamente. Tra il dipolo "induttore" e il dipolo "indotto" nascono così forze di attrazione.



continua...

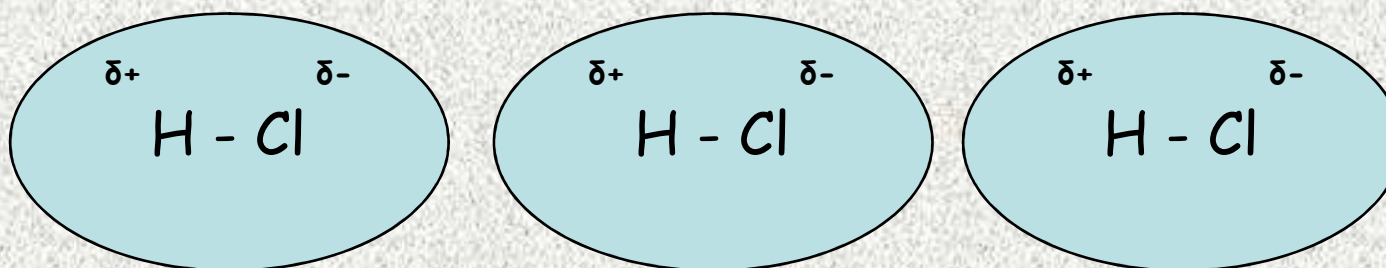
Prof. A. Credi

CHIMICA

II-F-3

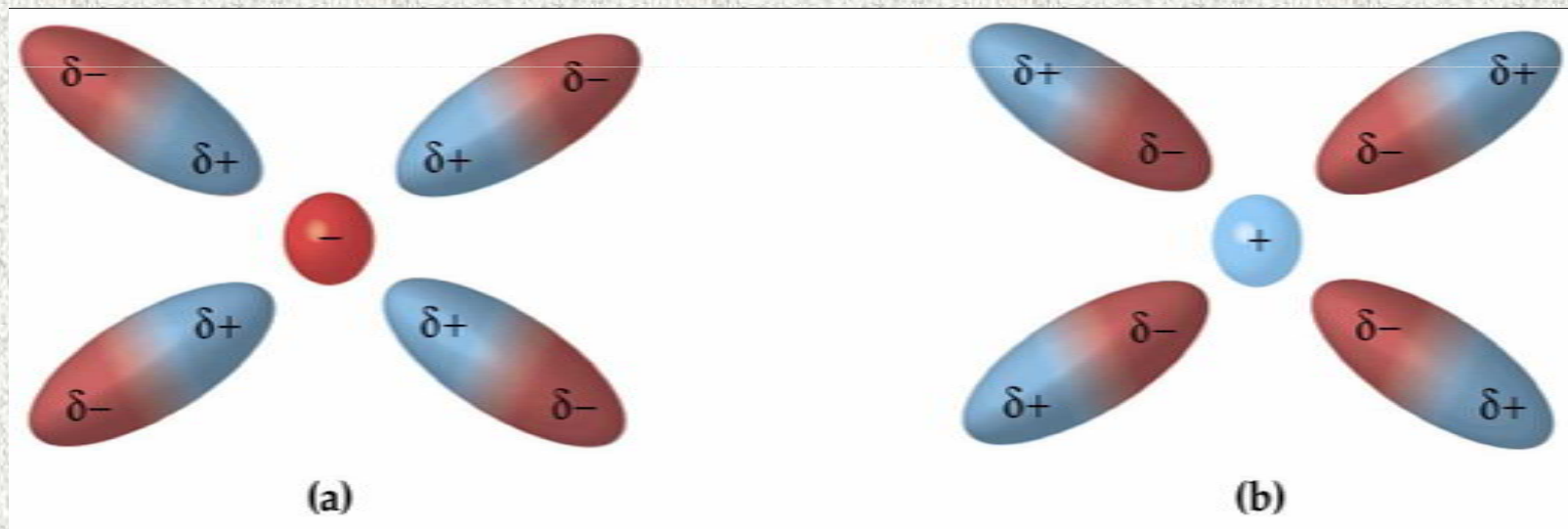
# Interazioni dipolo-dipolo

Si verificano tra molecole *polari*, ovvero quelle che possiedono un momento dipolare, ed hanno origine dall'interazione tra *dipoli permanenti*. L'estremità negativa di una molecola tende ad orientare verso di sé e ad attrarre l'estremità di segno opposto delle molecole circostanti; lo stesso vale per l'estremità positiva.



## Interazioni ione-molecola

L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra la carica propria dello **ione** e il **dipolo delle molecole circostanti**. Quest'ultimo può essere *permanente*, nel caso di molecole polari, oppure *indotto* dalla carica stessa dello ione





## Legame a idrogeno

È un'interazione elettrostatica che si verifica nelle molecole che possiedono un **atomo di idrogeno** legato ad un atomo X molto elettronegativo e piccolo ( $X = F, O, N, Cl$ ).

L'atomo di idrogeno si trova ad avere un'alta densità di carica positiva e può attrarre l'estremità negativa di un'altra molecola

