

I legami chimici

I legami: interazione tra gli atomi

Esistono due tipi di legame:

legame ionico: ha una natura elettrostatica e si instaura tra ioni (es: sali).

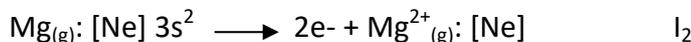
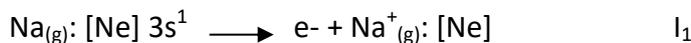
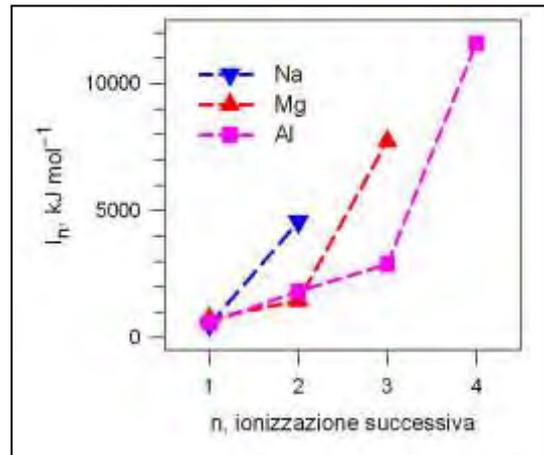
legame covalente: vero e proprio legame che riguarda le molecole o gli atomi poliatomici.

Il legame ionico

Gli ioni che partecipano a questo tipo di legame possono essere di due tipi: con carica positiva, cationi, o con carica negativa, anioni.

I metalli (M) tendono a perdere elettroni al fine di raggiungere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che lo precede. Ciò avviene con un costo energetico basso. L'energia di ionizzazione richiesta per sottrarre un elettrone dopo che è stata raggiunta la configurazione elettronica esterna del gas nobile precedente è molto alta.

Il grafico dimostra ciò appena detto:



I metalli del blocco s e p perdono un numero di elettroni tali a raggiungere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che lo precede.

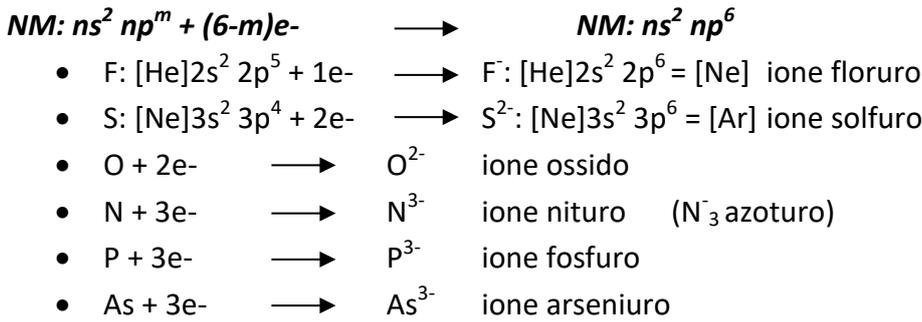
${}_{31}\text{Ga}: [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ esso perde solo 3 elettroni, l'orbitale 3d rimane intatto.

I metalli del blocco d perdono per primi gli elettroni presenti nell'orbitale s:

- Fe: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ può perdere 2 o 3 elettroni
 - Fe $\longrightarrow 2e^{-} + \text{Fe}^{2+}: [\text{Ar}]3d^6$ ione ferro (II) o ione ferroso
 - Fe $\longrightarrow 3e^{-} + \text{Fe}^{3+}: [\text{Ar}]3d^5$ ione ferro (III) o ione ferrico
- Cu: $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ può perdere 1 o 2 elettroni
 - Cu $\longrightarrow e^{-} + \text{Cu}^{+}: [\text{Ar}]3d^{10}$ ione rame (I) o ione rameoso
 - Cu $\longrightarrow 2e^{-} + \text{Cu}^{2+}: [\text{Ar}]3d^9$ ione rame (II) o ione rameico

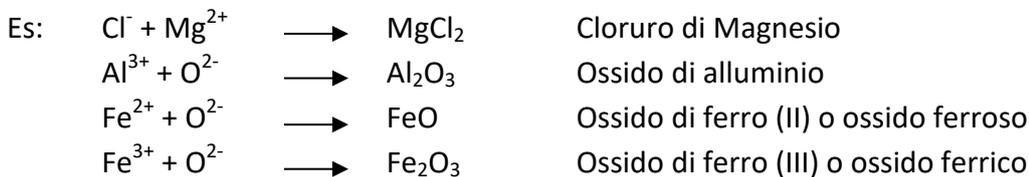
Gli ioni Na^{+} , Mg^{2+} e Al^{3+} raggiungono la stessa configurazione elettronica esterna, uguale a quella dell'argon. Vi è però una differenza nei raggi atomici che sono rispettivamente 99Å, 65Å e 50Å. Ciò può trovare spiegazione nel fatto che il nucleo di Al è più grande di quello di Mg che è più grande di quello di Na, quindi l'attrazione da parte di questi è diversa e in particolare è tanto più grande quanto maggiore è il nucleo.

Per quanto riguarda ***i non metalli (NM)***, essi acquistano tanti elettroni in modo da raggiungere la configurazione elettronica esterna dei gas nobili che gli seguono.

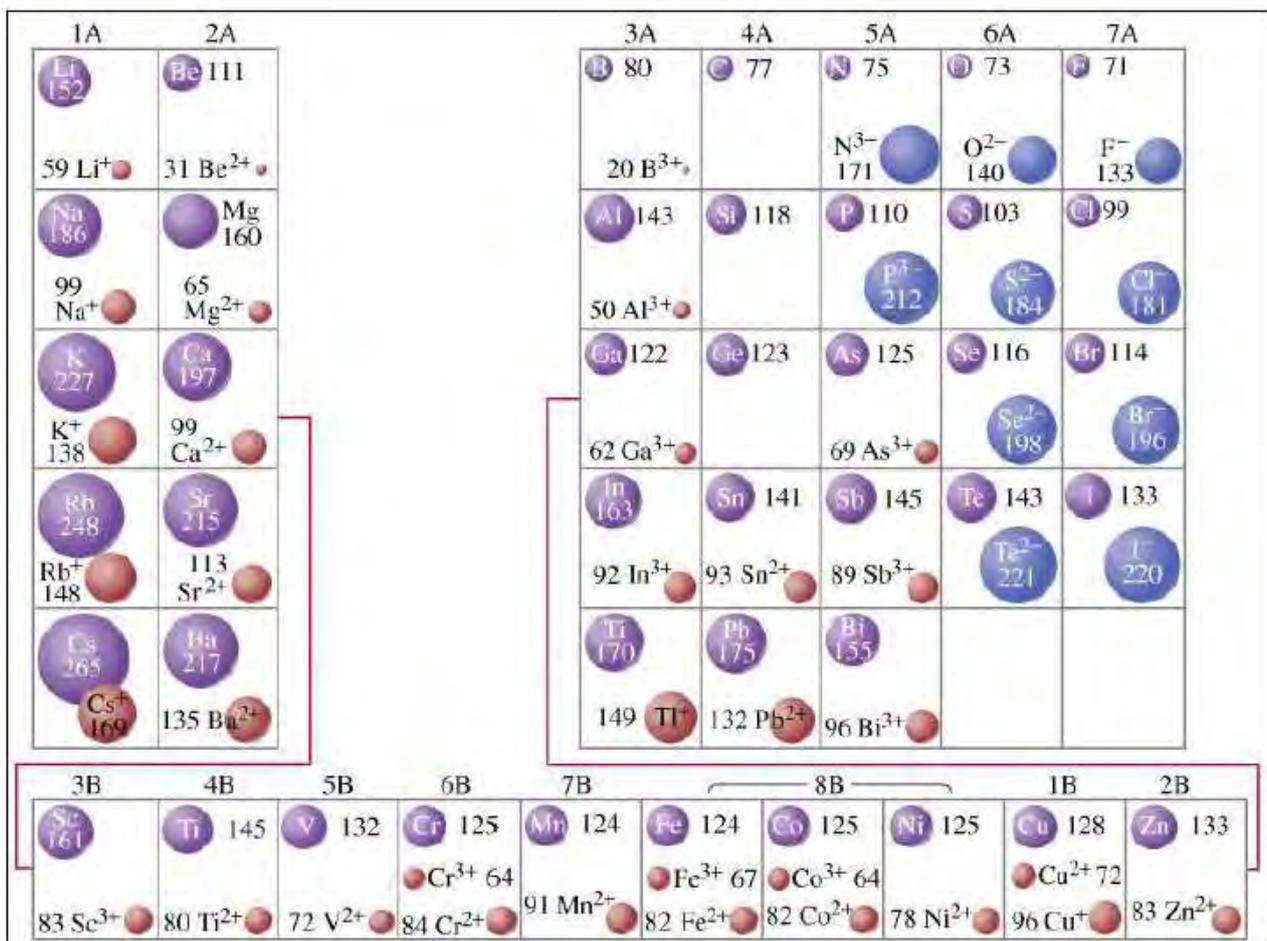


Contrariamente ai cationi, il raggio atomico degli anioni è maggiore rispetto al raggio dell'atomo neutro.

Gli atomi sono stabili nel momento in cui sono neutri, per cui gli anioni e i cationi interagiranno al fine di costituire un composto ionico neutro.



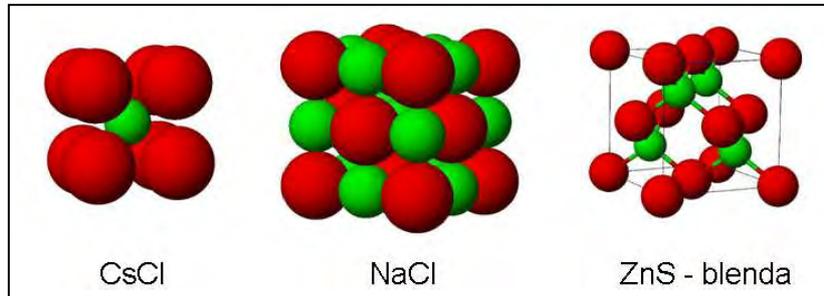
Nella foto seguente vi sono le variazioni dei raggi atomici.



Modello delle sfere dure

Esempi di composti ionici sono i sali. Essi hanno una struttura molto ordinata, una geometria tale per avere il massimo delle interazioni di tipo elettrostatico tra anioni e cationi.

Per i composti del **tipo 1:1** come NaCl esistono 3 numeri di coordinazione n: n=4 (ZnS - blenda), n=6 (NaCl) e n=8 (CsCl). Rispettivamente avremo una struttura: cubica, ottaedrica e tetraedrica.



La struttura è determinata dal rapporto tra il raggio del catione e quello dell'anione: $\frac{r^+}{r^-}$.

È stato determinato che:

r^+/r^-	n	Composto	Struttura
0.732	n = 8	CsCl	
0.414	n = 6	NaCl	
	n = 4	ZnS	

Ciò avviene in modo che ogni catione accomoda intorno a se il maggior numero di anioni.

Da dove derivano i vari valori dei rapporti.

Prendiamo in considerazione n=8 nella situazione di massimo affollamento:

$$\text{diagonale} = 2r^+ + 2r^-$$

$$\text{lato} = 2r^-$$

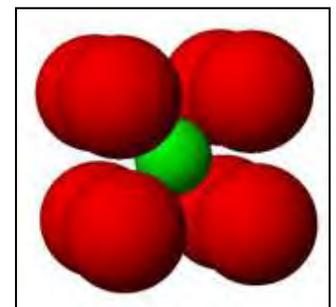
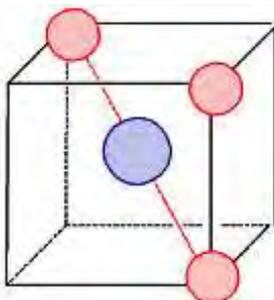
secondo il teorema di Pitagora, la diagonale = $l\sqrt{3} = 2r^-\sqrt{3}$

$$2r^+ + 2r^- = 2r^-\sqrt{3}$$

$$r^+ + r^- = r^-\sqrt{3}$$

$$r^+ = r^-\sqrt{3} - r^-$$

$$r^+ = r^-(\sqrt{3} - 1)$$



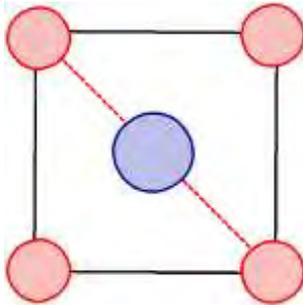
$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

Prendiamo in considerazione n=6 nella situazione di massimo affollamento:

$$\text{diagonale} = 2r^+ + 2r^-$$

$$\text{lato} = 2r^-$$

secondo il teorema di Pitagora, la diagonale = $l\sqrt{2} = 2r^- \sqrt{2}$



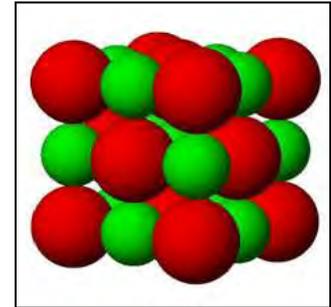
$$2r^+ + 2r^- = 2r^- \sqrt{2}$$

$$r^+ + r^- = r^- \sqrt{2}$$

$$r^+ = r^- \sqrt{2} - r^-$$

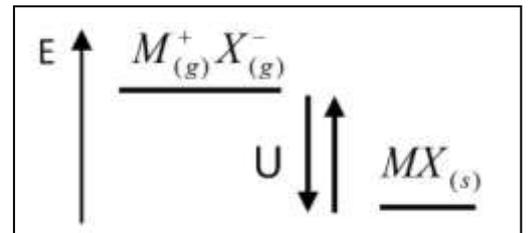
$$r^+ = r^- (\sqrt{2} - 1)$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$



Alcune proprietà

Durante il processo che porta alla formazione di un reticolo ionico, a partire da due ioni gassosi (catione e anione) viene messa in gioco un'energia **U** chiamata **energia del reticolo ionico**. Tale energia viene calcolata secondo un'equazione da cui si ottiene una serie numerica che converge ad un valore, ad una costante, che prende il nome di **costante di Madelung (A)**.



Nel caso di NaCl è $A=1.7475$, nel caso di CsCl $A=1.7627$, nel caso di ZnS $A=1.6413$.

$$U = \frac{-N \cdot A \cdot e^2 \cdot (Z^+ \cdot Z^-)}{r^+ + r^-} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Dove: **N** è il numero di Avogadro, **A** è la costante di Madelung, **e** è la carica dell'elettrone, **Z⁺** e **Z⁻** sono le cariche degli ioni, **r⁺** e **r⁻** sono i raggi degli ioni e **n** è un fattore che dipende dalla configurazione elettronica:

[He]: n=5;

[Ne]: n=7;

[Ar]: n=9;

[Kr]: n=10;

[Xe]: n=12

Es: calcolare n per NaBr.

$\text{Na}^+ (= \text{Ne}) = 7$

$\text{Br}^- (= \text{Kr}) = 10$

$$n = \frac{7 + 10}{2} = 8.5$$

Il **punto di fusione** (p.f.) è strettamente legato all'energia reticolare U, in particolare: se U diminuisse anche il p.f. diminuirebbe e se U aumentasse anche p.f. aumenterebbe.

Anche **la durezza**, intesa come la capacità di scalfire (dislocazione di atomi, rompere i legami) o essere scalfiti, dipende dall'energia reticolare U; maggiore è U maggiore sarà la durezza. Inizialmente veniva usata una *scala relativa*, detta **scala di Mohs**; essa attribuiva al talco, sostanza scalfibile da qualsiasi altra, durezza pari a 1 e al diamante, sostanza non scalfibile da nessun'altra, durezza pari a 10. Attualmente viene utilizzata anche la scala della **durezza assoluta**, essa attribuisce al talco valore 1 e al diamante valore 1500.

Minerale	Durezza assoluta	Scala di Mohs
Talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)	1	1
Gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	2	2
Calcite ($CaCO_3$)	9	3
Fluorite (CaF_2)	21	4
Apatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$)	48	5
Ortoclasio ($KAlSi_3O_8$)	72	6
Quarzo (SiO_2)	100	7
Topazio ($Al_2SiO_4(OH, F)_2$)	200	8
Corindone (Al_2O_3)	400	9
Diamante (C)	1500	10

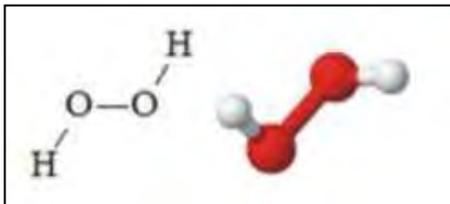


Il legame covalente

Il legame covalente è quel legame che si instaura fra due atomi al fine di formare una molecola stabile.

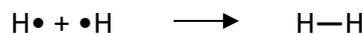
Per una molecola possiamo distinguere (prendiamo in esame una molecola di acqua ossigenata):

- La formula bruta: indica il numero ed il tipo di atomi presenti nella molecola. Può essere minima o molecolare.
- La formula minima: essa esprime il rapporto minimo tra gli elementi presenti nella molecola (HO).
- La formula molecolare: essa esplicita il numero degli atomi presenti nella molecola attraverso un pedice posto a destra dell'elemento (H₂O₂).
- La formula di struttura: ci informa sulla connettività, ci dice quali atomi sono legati tra di loro, e sulla disposizione spaziale, come si posizionano gli atomi nello spazio.



Con il trattino (tra O – O, o tra H – O) si intende un doppietto di legame avente due elettroni a spin opposti. Tale usanza deriva della **notazione di Lewis**. Essa prevede che venga scritto l'atomo in esame con attorno (sopra, a destra, sotto e a sinistra) tanti puntini quanti i suoi elettroni dell'ultimo orbitale, per posizionali se ne pone uno ad uno in senso orario o antiorario partendo da dove si vuole.

Per l'idrogeno: $1s^1 \quad \text{H}\bullet$



L'idrogeno raggiunge così la stabilità, assomigliando al gas nobile che lo segue (He).

Per il fluoro: $[\text{He}]1s^2 2p^6 \quad \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{F}\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$

A parte delle eccezioni, tutti gli atomi seguono **la regola dell'ottetto** cioè cercano di ottenere attorno all'ultimo orbitale otto elettroni ovvero 4 coppie di valenza (una coppia di valenza corrisponde un doppietto elettronico di legame o non). Per esempio lo ione perossido: (O_2^{2-}) ha 7 coppie di valenza.

$$\text{Coppie di valenza}(cdv) = \frac{\text{elettromi} \quad \text{atomi} \pm \text{cariche} \quad \text{elettriche}}{2} = Cdv \quad \text{O}_2^{2-} = \frac{6 + 6 + 2}{2} = 7$$

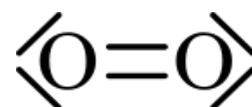
O_2^{2-} ha 7 coppie di valenza, la prima viene posizionata tra i due atomi e le altre intorno al singolo atomo al fine di verificare la regola dell'ottetto: $[\text{O}-\text{O}]^{2-}$

Distinguiamo ora la **carica formale** come la carica che risulta su ciascun atomo della molecola (o ione poliatomico) una volta che si siano *divisi equamente* gli elettroni di legame.

Per esempio: O_2 (O: $[\text{He}]2s^2 2p^4$)

12 e- di valenza, 6 cdv

Carica formale pari a 0. Vi è un doppio legame.



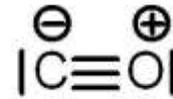
N_2

10 e-dv 5cdv

carica formale 0, triplo legame



CO 10 e-dv 5cdv
Carica formale: C⁻, O⁺, triplo legame



CN⁻ 10 e-dv 5cdv
Carica formale: C⁻, triplo legame

La carica parziale viene indicata all'interno di un cerchietto.



$$\text{Carica formale} = e^- \text{ iniziali} - e^- \text{ finali}$$

Problema 2.1

Scrivere la formula di struttura delle seguenti molecole biatomiche in modo che ogni atomo rispetti la regola dell'ottetto. Inoltre, se necessario, indicare la carica formale. $H_2, I_2, O_2^-, O_2^+, O_2^{2-}, NO^-, NO^+$ (ioni: superossido, ossigenile, perossido, nitrosile, nitrosonio)

Il legame covalente è caratterizzato da:

- **La distanza di legame** (d) è la distanza esistente tra i nuclei degli atomi che partecipano al legame. La distanza fra due atomi A e B viene definita *grandezza additiva* in quanto si ottiene facendo la media aritmetica tra la distanza A-A e B-B:

$$d_{A-B} = \frac{d(A-A) + d(B-B)}{2} = \frac{d(A-A)}{2} + \frac{d(B-B)}{2}$$

La metà della distanza A-A (o anche B-B) corrisponde al raggio covalente. Esso è tabulato.

Per esempio: $d(H-Cl) = \frac{d(H-H)}{2} + \frac{d(Cl-Cl)}{2} = 0,32\text{\AA} + 0,99\text{\AA} = 1,31\text{\AA}$

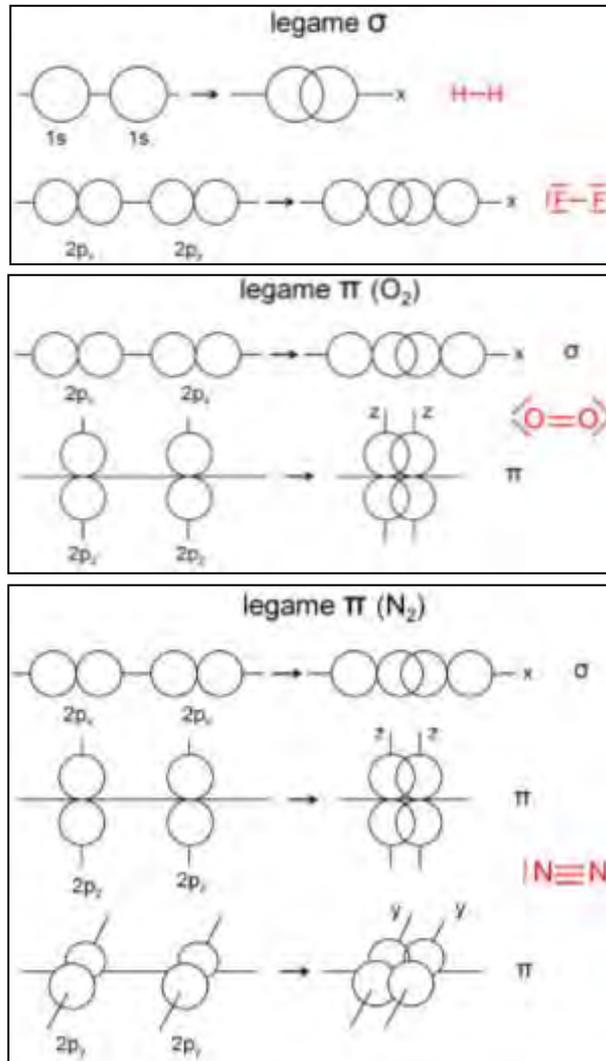
- **Energia di legame** (D) è l'energia che è stata messa in gioco durante la formazione del legame covalente ed equivale all'energia di dissociazione del legame (rottura). Anche D è una grandezza additiva e in particolare:

$$D(A-B) > \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2}$$

Man mano che la distanza di legame aumenta l'energia di legame diminuisce.

Il legame covalente può essere visto come la **sovrapposizione di due orbitali atomici**. Se tale sovrapposizione avviene l'ungo l'asse internucleare il legame che si forma sarà particolarmente forte e prende il nome di **legame σ** (sigma). In alternativa si avrà un legame più debole che prende il nome di **legame π** (p greco).

Il legame è tanto più forte quanto maggiore la sovrapposizione degli orbitali.



La geometria delle molecole (molecole poliatomiche)

Per determinare la geometria che una molecola può avere viene utilizzata la **Teoria Della Repulsione Delle Coppie Di Valenza**, dall'inglese *Valence Shell Electron Pair Repulsion*, **VSEPR**. Tale teoria si basa sullo studio delle coppie di valenza (cdv) presenti in una molecola del tipo AX_n, dove A è l'atomo centrale (non-metallo) e X_n è l'atomo periferico (H o alogeno, ossigeno).

Regole:

1. Contare le coppie di valenza;
2. Disporre l'atomo centrale e quelli periferici in modo casuale;
3. Disporre le coppie di legame per legare A con gli X_n;
4. Disporre le coppie di non legame intorno a X al fine di completare l'ottetto;
5. Nel caso avanzassero coppie di valenza, disporle su A come coppie di non legame; nel caso sia possibile, tali coppie devono essere sistemate in posizione equatoriale;

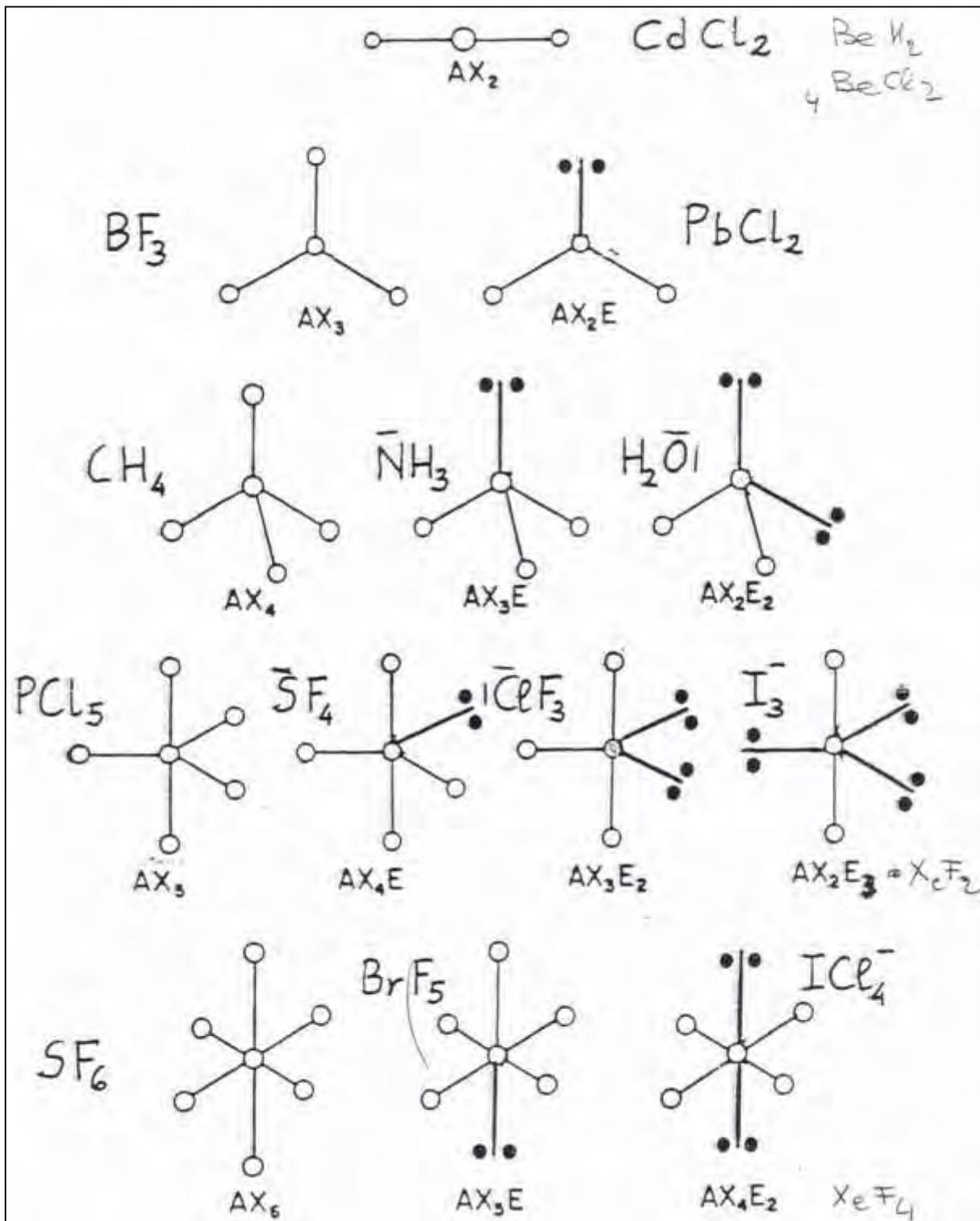
6. La struttura è dettata dalle repulsione di tutte le coppie, di legame e non, che sono situate intorno ad A.

La geometria viene poi indicata come: AX_lE_m

Dove: "l" corrisponde al numero di atomi periferici X legati all'atomo centrale A; E corrisponde ai doppietti di non legame (~~inerti~~); "m" corrisponde al numero di doppietti di non legame.

Indichiamo ora con "n" le coppie di legame e di non legame: $n = l + m$

n = l + m	geometria	α di legame	Esempio	Tipo di molecola
2	Lineare	180°	BeCl ₂	AX ₂
3	Triangolare	120°	BCl ₃ / AlCl ₃	AX ₃
			SnBr ₂	AX ₂ E
4	Tetraedrica	109.5°	CH ₄ / CCl ₄	AX ₄
			NH ₃ / PF ₃	AX ₃ E
			H ₂ O / SF ₂	AX ₂ E ₂
			HF / OH ⁻	AXE ₃
			X ⁻ / O ₂ ²⁻ / N ₃ ³⁻	AE ₄
5	Bipiramide a base triangolare	180° 120° 90°	PF ₅	AX ₅
			SF ₄	AX ₄ E
			BF ₃	AX ₃ E ₂
			KrF ₂ / I ₃ ⁻	AX ₂ E ₃
6	ottaedro	180° 90°	SF ₆	AX ₆
			BrF ₅	AX ₅ E
			XeF ₄	AX ₄ E ₂



Per un'ottima sovrapposizione vi è l'esigenza di una *particolare geometria*; vi è perciò un **riarrangiamento degli orbitali atomici** al fine di dare dei nuovi orbitali, detti *ibridi*, caratterizzati dalla stessa forma e dalla stessa energia. Essi sono rivolti (puntano) verso i vertici di un poligono molecolare al fine di garantire una maggior sovrapposizione e stabilità. L'orbitale ibrido è simile all'orbitale p ma con un lobo più grande ed uno più piccolo. Essendo l'orbitale una funzione $f(x)$, l'orbitale ibrido non è altro che una combinazione lineare (somma



o differenza) di altre funzioni ($g(x)$ e $h(x)$), per esempio: $f(x) = a \cdot g(x) \pm b \cdot h(x)$.

Da n orbitali atomici si ottengono n orbitali ibridi.

In base al numero e al tipo di orbitale che vengono ibridati si possono avere diverse ibridazioni:

n	Orbitali coinvolti	Ibridazione	Geometria
2	s, p_x	sp	Lineare
3	s, p_x, p_y	sp^2	Triangolare
4	s, p_x, p_y, p_z	sp^3	Tetraedrica
5	$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$	sp^3d	Bipiramide a basa triangolare
6	$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	sp^3d^2	Ottaedro

Gli orbitali d sono 5 e possono essere divisi in 2 classi: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} sono gli orbitali che vengono chiamati $d\pi$, gli orbitali $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} sono detti orbitali $d\sigma$ in quanto sono adatti a formare legami σ . Solo gli orbitali $d\sigma$ saranno coinvolti nell'ibridazione.

In base a ciò appena detto possiamo considerare la regola dell'ottetto ed osservare che non tutti gli atomi la rispettano come lo zolfo nel composto SF_5 o SF_6 .

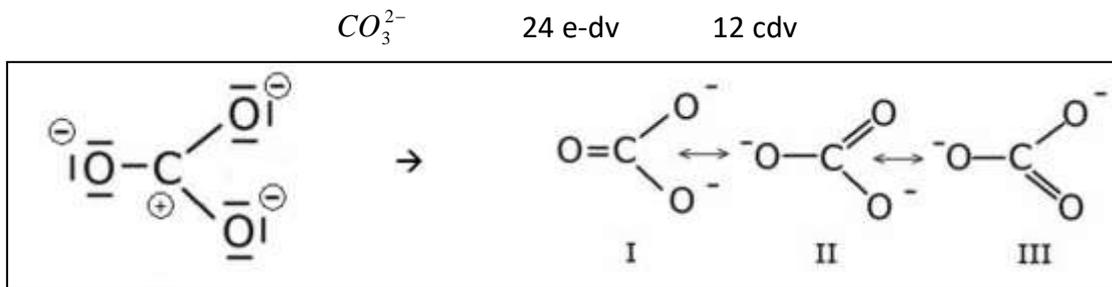
Gli atomi centrali tendono ad avere il maggior numero di legami possibili, tenendo però conto della propria configurazione elettronica, in particolare:

1. Gli elementi del 2° periodo sono costituiti solo da orbitali s e p , per cui posso avere un'ibridazione massima sp^3 . È solo per loro che la regola dell'ottetto deve essere verificata (B, C, N, O, F).
2. Elementi dal 3° periodo in poi possono dare maggiori ibridazioni, coinvolgendo anche gli orbitali d che si trovano ad una determinata energia accessibile. Tali atomi possono sistemare attorno a se 5 o 6 cdv e sfondare quindi l'ottetto.
3. Vi sono poi altri composti che non rispettano la regola dell'ottetto, non raggiungendo il numero di elettroni previsto. È il caso del boro (B), esso possiede solo 3 e- nell'ultimo orbitale, pertanto può avere un'ibridazione massima sp^2 . Essendo però carente di e- la molecola che si costituirà sarà molto reattiva: BX_3 può reagire con NH_3 , il legame fra i due si ha grazie al doppietto elettronico di non legame dell'azoto (legame dativo). Il boro raggiunge così ibridazione sp^3 . Questa reazione viene detta reazione acido-base di Lewis (BX_3 è l'acido e NH_3 è la base).

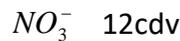
In alcuni casi, quando si costruisce la geometria di una molecola, è possibile che la regola dell'ottetto, per gli atomi interessati, non si verifica e ciò porterebbe a dover indicare la carica formale.

7ª regola: verificare se sono presenti cariche formali, nel caso fossero presenti sull'atomo centrale bisogna cercare di neutralizzarle, nel rispetto della regola dell'ottetto, facendo saltare un doppietto elettronico di non legame, di un atomo periferico, come doppietto di legame tra l'atomo periferico stesso e l'atomo centrale.

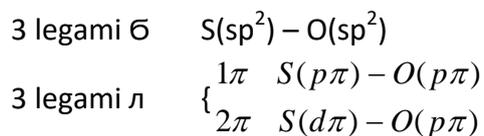
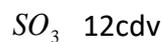
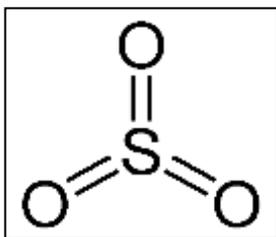
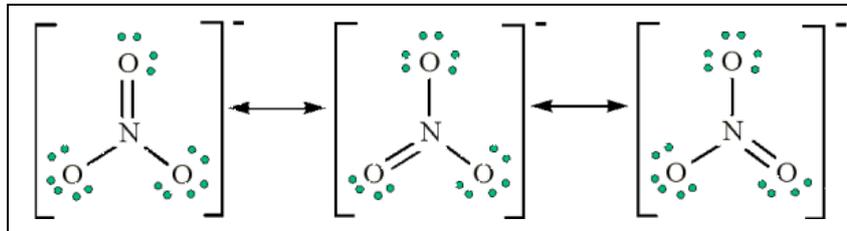
Per esempio:



Le tre formule scritte sono tutte diverse e nessuna di quelle è vera, cioè nessuna corrisponde alla vera formula di struttura di CO_3^{2-} . Si dice che la formula vera è un **ibrido di risonanza** e ogni formula prende il nome di forma limite e corrisponde alla rappresentazione di risonanza; tra le forme limiti si pone un segmento a doppia freccia.



su N rimane una carica positiva e sugli O ibridati sp^3 rimane una carica negativa



- Nel caso di CO_3^{2-} , C è impiegato in 4 legami di cui 3 σ e 1 π . I due ossigeni con la carica negativa sono ibridati sp^3 mentre il carbonio e l'ossigeno legato ad esso con il doppio legame sono ibridati sp^2 . Allora vi sono:

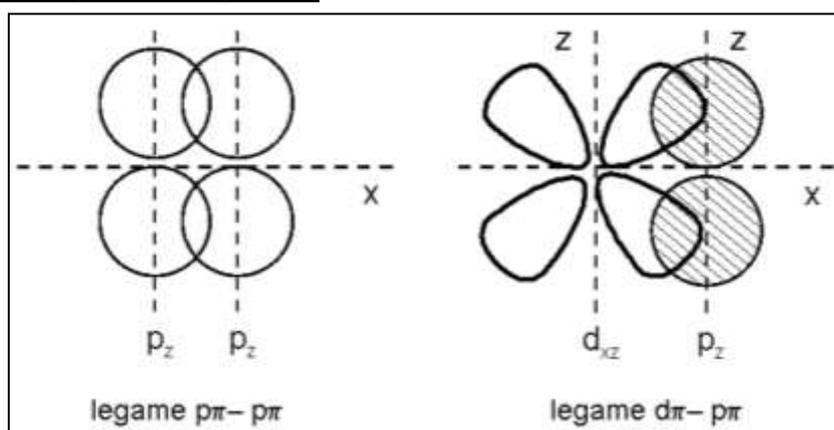
3 legami σ {	2σ $C(sp^2) - O(sp^3)$
	1σ $C(sp^2) - O(sp^2)$
	1 legame π $C(p\pi) - O(p\pi)$

Il legame π è possibile perché sia a C che a O è rimasto l'orbitale p_z ($p\pi$) fuori dall'ibridazione e i due si sovrappongono lateralmente.

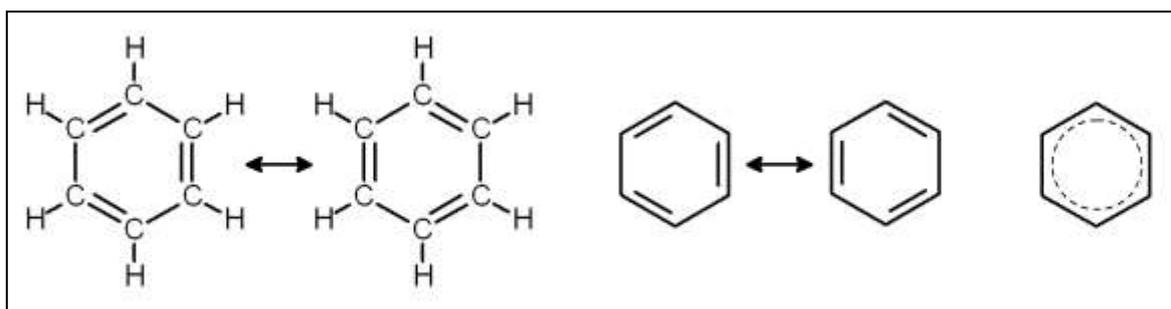
Problema 2.2

Si scriva la formula di struttura delle seguenti molecole e ioni poliatomici, indicando le cariche formali. Si scriva, se necessario, la rappresentazione di risonanza. In presenza di più forme limite non equivalenti, si indichi la formula di peso maggiore. Si indichi l'ibridazione di tutti gli atomi nella molecola o ione poliatomico. Si indichino gli orbitali responsabili della sovrapposizione da cui hanno origine i diversi legami σ e π : NO_2^- , ClO_3^- , NO_2^+ , HAsO_4^{2-} , POF_3 , KrF_2 , ClO_2^- , NO_3^- , NCO^- , I_3^- , H_2PO_4^- , SO_2Cl_2 , O_3 , SeO_2 , NCS^- , SOF_2 , XeF_2 , HSO_3^- , AsF_5 , BrO_2^- , CO , N_2O , POCl_3 , XeO_4 , HPO_4^{2-} .

Rappresentazione dei possibili legami π :



Il **Benzene** è un altro esempio di ibrido di risonanza in chimica organica. La sua formula molecolare è C_6H_6 e la sua struttura è ciclica. Si alternano legami semplici a legami doppi dove la distanza C-C è di 1.54\AA mentre il legame C=C è 1.34\AA :



L'elettronegatività

L'elettronegatività (El) è la tendenza di un atomo di una molecola ad attrarre su di se gli elettroni di legame. Sono utilizzate due scale: scala di Mulliken e scala di Pauling.

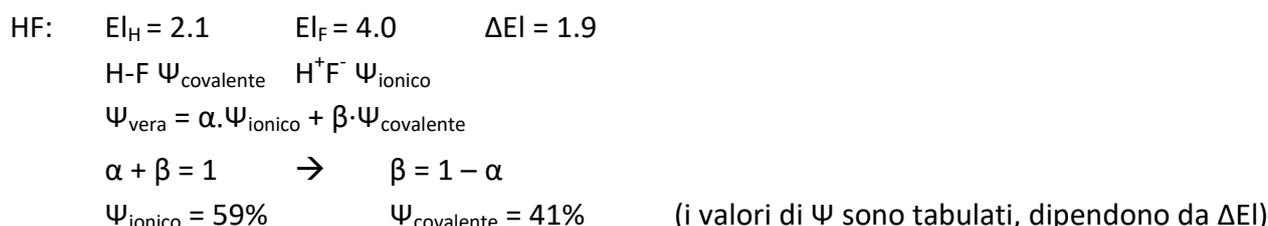
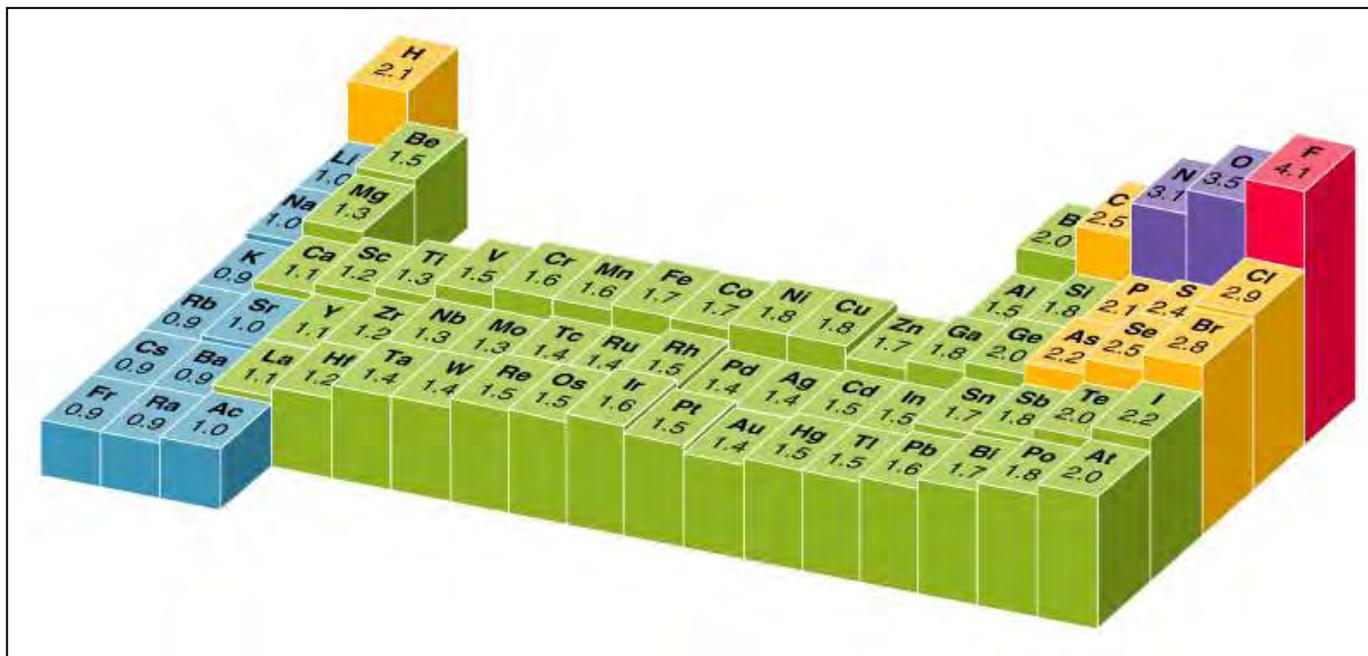
La **scala di Mulliken** si basa sull'energia di ionizzazione (I) e sull'affinità elettronica (A):

$$El = \frac{I + A}{2}$$

La **scala di Pauling** si basa invece sull'energia di legame (D):

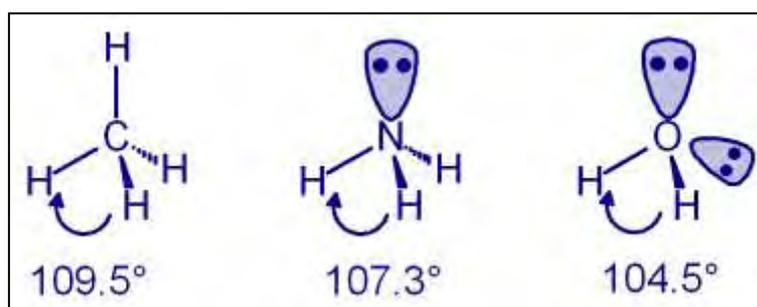
$$D(A-B) = \text{media geometrica} = D(A-B) = \sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)} = k \cdot (El_a - El_b)^2$$

Per convenzione viene assegnato al fluoro elettronegatività pari a 4. Nella tavola periodica, l'elettronegatività, aumenta da sinistra a destra e dal basso verso l'alto.



Particolarità sull'angolo di legame

Molecole come CH_4 , NH_3 e H_2O , hanno una geometria tetraedrica; ciò che le differenzia però sono i doppietti inerti che agiscono sull'angolo di legame. In particolare:



Si dice che **le coppie di non legame repellono di più delle coppie di legame**. Questo accade perché tali coppie, non essendo condivise tra due atomi, occupano un volume maggiore sull'atomo che le detiene. Il volume occupato da una coppia di non-legame, e quindi il suo effetto di repulsione, aumenta al diminuire della elettronegatività dell'atomo che la detiene (meno elettronegativo è

l'atomo, meno strette a sé tiene le coppie di non legame). Per esempio: NH_3 (107.3°), PH_3 (93.0°), AsH_3 (91.5°), SbH_3 (91.3°), H_2O (104.5°), H_2S (92.2°), H_2Se (91.0°), H_2Te (88.5°).

Analogamente, il triplo legame repelle più del doppio legame che repelle di più del legame singolo; *il doppietto inerte repelle di più di ogni legame.*

Esempi: PCl_3 e POCl_3 , SOCl_2 e SO_2Cl_2 . Particolarità del XeO_2F_2 : il doppietto inerte e i doppi legami $\text{Xe}=\text{O}$ sono in zona equatoriale.

