

Legame chimico

Teoria di Lewis (1916)

Gli atomi formano legami

- Perdendo
- Acquistando o
- Mettendo in comune

un numero *sufficiente* di elettroni, in modo da raggiungere, se possibile, la configurazione elettronica dei *gas nobili*.

- Regola dell'ottetto, valida per gli atomi dei blocchi s e p, che hanno 4 orbitali di valenza
- Per l'idrogeno, che ha solo l'orbitale di valenza 1s, la regola si trasforma nella regola dei '*due elettroni*'
- Per i metalli di transizione, essendo disponibili s,p e d (9 orbitali), la regola diventa dei '*18 elettroni*', anche se meno rigorosa!

Principali categorie di legame chimico:

- Legame ionico
- Legame covalente
- Legame metallico

Legame ionico

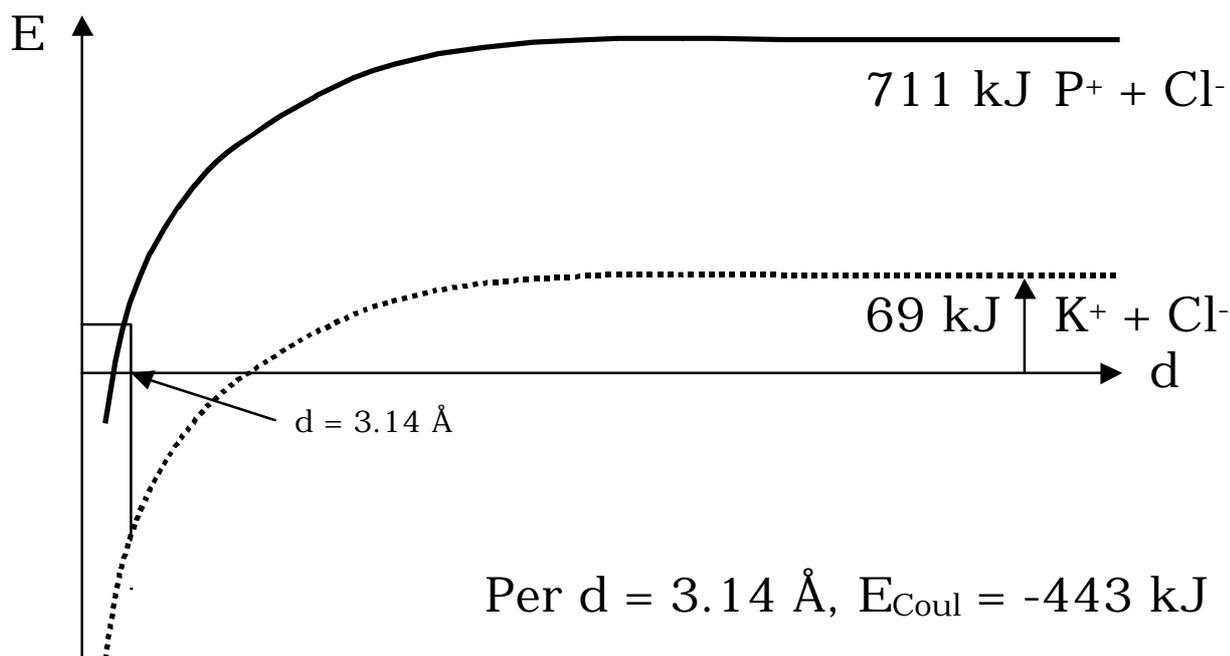
- Si instaura tra atomi sferici dotati di carica netta e permanente (ioni monioatomici, K^+ , Ca^{2+} , F^- , etc.)
- Si instaura anche tra ioni poliatomici, capaci di esistenza propria (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , etc.)

$K(g)$	$\rightarrow K^+(g) + e^-$	+418 kJ	E.I.
$Cl(g) + e^-$	$\rightarrow Cl^-(g)$	-349 kJ	A.E.
<hr/>			
$K(g) + Cl(g)$	$\rightarrow K^+(g) + Cl^-(g)$	+69 kJ	totale

Coppia ionica a distanza infinita: +69 kJ

Ma: attrazione coulombiana $F \propto q_1q_2/d^2$

$E \propto q_1q_2/d$



Per $d = 3.14 \text{ \AA}$, $E_{\text{Coul}} = -443 \text{ kJ}$

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

la coppia ionica $K^+ + Cl^-$ è stabile

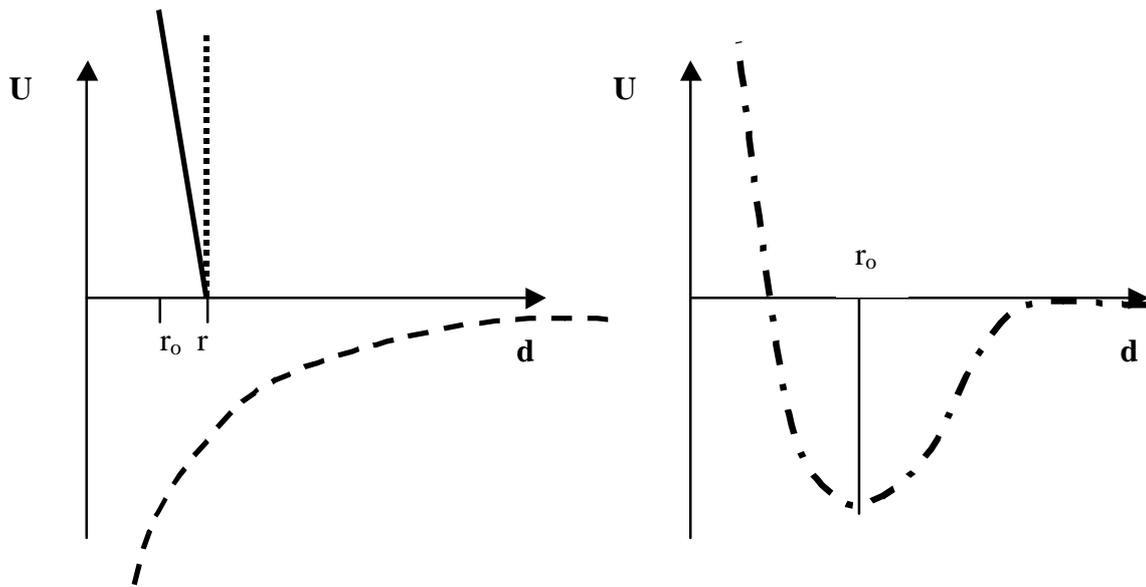
$$\Delta E = +711 - 443 = +268 \text{ kJ}$$

la coppia ionica $P^+ + Cl^-$ **non** è stabile

Energia Potenziale tra ioni di una coppia ionica:

➤ Attrattiva $U_a \propto -q^2/d$

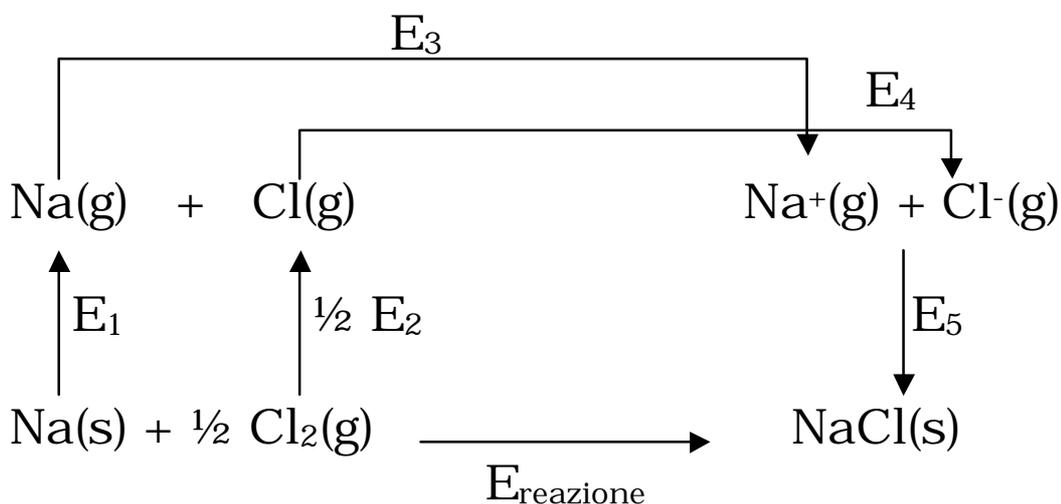
➤ Repulsiva (a piccole distanze), tipo $U_r \propto B/d^6$



$r_0 =$ distanza di equilibrio $\sim r$

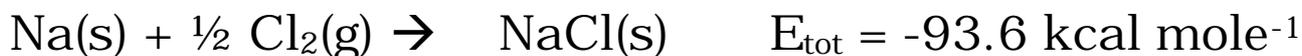
Ciclo di Born Haber (stabilità dei solidi ionici)

La reazione $\text{Na(s)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ è spontanea. Perché?



$$E_{\text{reazione}} = E_1 + \frac{1}{2} E_2 + E_3 + E_4 + E_5$$

$\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$	atomizzazione	$E_1 = +25.9$
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl(g)}$	dissociazione	$\frac{1}{2} E_2 = +28,5$
$\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{s}) + e^-$	ionizzazione	$E_3 = +118.4$
$\text{Cl}(\text{g}) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$	affinità elettr.	$E_4 = -83.4$
$\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$	Energia Retic.	$E_5 = -183.0$



Il legame ionico ha origine da una attrazione elettrostatica (coulombiana) tra cariche di segno opposto, poste alla distanza di equilibrio.

Il legame ionico **non** ha natura direzionale. Allo stato solido uno ione interagisce con **tutti** gli altri ioni nel cristallo, sia di carica opposta che di carica uguale. Ogni 'coppia' di ioni sarà organizzata ad una propria distanza minima r_0 .

Non si ha legame diretto tra atomi:

La formula chimica, tipo NaCl rappresenta un **rapporto di carica** tra ioni + e ioni - , e non una coppia ionica o, peggio, una 'molecola'.

La stabilità dei composti **ionici** è dovuta essenzialmente alla **energia reticolare**.

Spesso si assume $E_{\text{reticolare}} = M \cdot E_{\text{(coppia ionica allo stesso } r_0)}$

M è la costante di Madelung (tipicamente tra 2 e 4), che dipende dalla geometria della struttura cristallina.

I composti ionici, o SALINI, sono, tipicamente,

- Solidi
- Cristallini
- Con alto punto di fusione
- 'Fragili'

Percentuale di ionicità in un legame ionico tra A e B :

$$1 - \exp \left[-\frac{1}{4} (c_A - c_B)^2 \right] \quad \chi \text{ in scala Pauling}$$

Legame Covalente (Lewis - 1916)

- basato sulla compartecipazione di elettroni
- *non* si ha trasferimento netto
- è tipico degli elementi dei gruppi *p*

Criteri semplici: Legame ionico : $\Delta\chi > 2$
 Legame covalente : $\Delta\chi < 1$

Elementi gruppi *s* (χ piccola) con elementi gruppi *p*:
 Legame ionico

Elementi gruppi *p* (tra di loro, χ simili):
 Legame covalente

Elementi gruppi *s* (tra di loro, χ simili):
 Legame metallico

Elementi gruppi *d* :
d/*d* metallico; d/*p* 'covalente' o '**coordinativo**'

Ogni atomo dia caratterizzato da un simbolo chimico e
n puntini (per n elettroni di *valenza*)

del tipo: **E:**

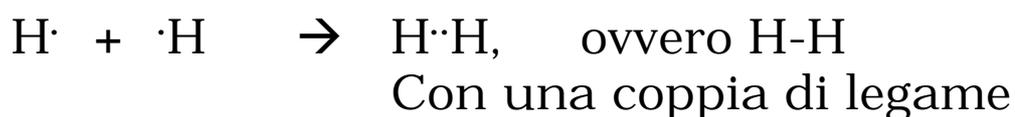
Le strutture di Lewis evidenziano la connettività,

* per lo più tra coppie di atomi.

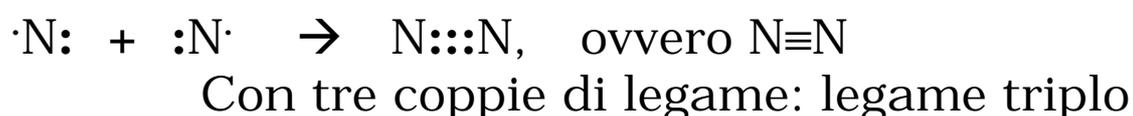
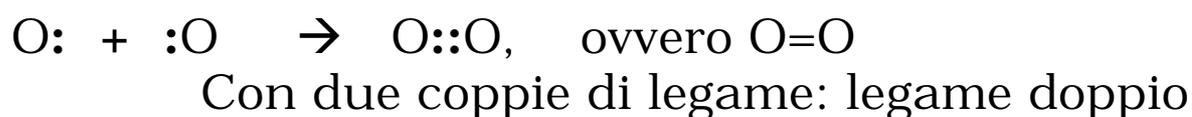
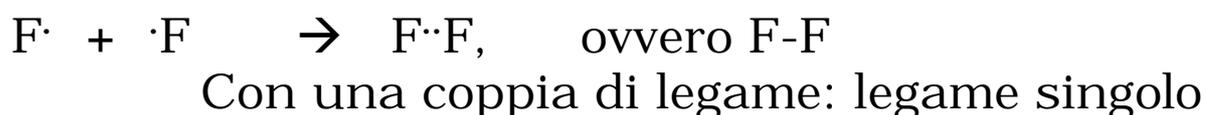
* qualche volta per più di due atomi.

Le strutture di Lewis non danno informazioni dirette sulla geometria e la forma molecolare (ovvero distanze di legame, angoli di legame, torsioni, conformazioni, etc.)

Atomi di elementi dei gruppi p e diversi dai gas nobili tendono a dare legami, per esempio mettendo in compartecipazione un numero sufficiente di elettroni.



e, trascurando le coppie solitarie di non legame, ovvero il lone pairs,



Energia di legame: energia necessaria (che dobbiamo fornire) per rompere un legame.



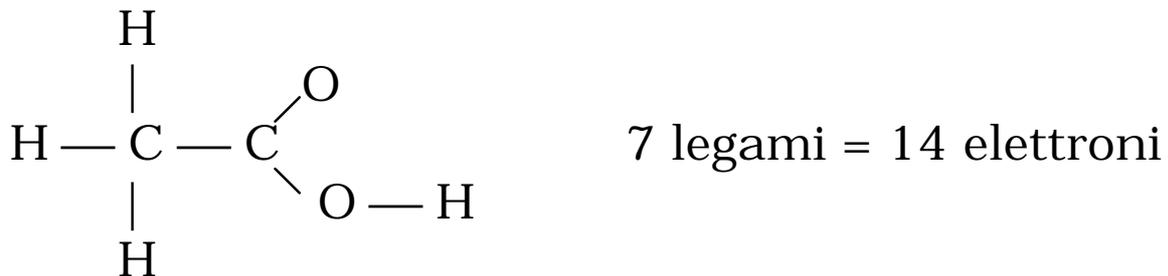
Strutture di Lewis di Molecole Poliatomiche

- Scrivere i simboli degli atomi in modo da mostrare le relazioni di vicinanza (Connettività)

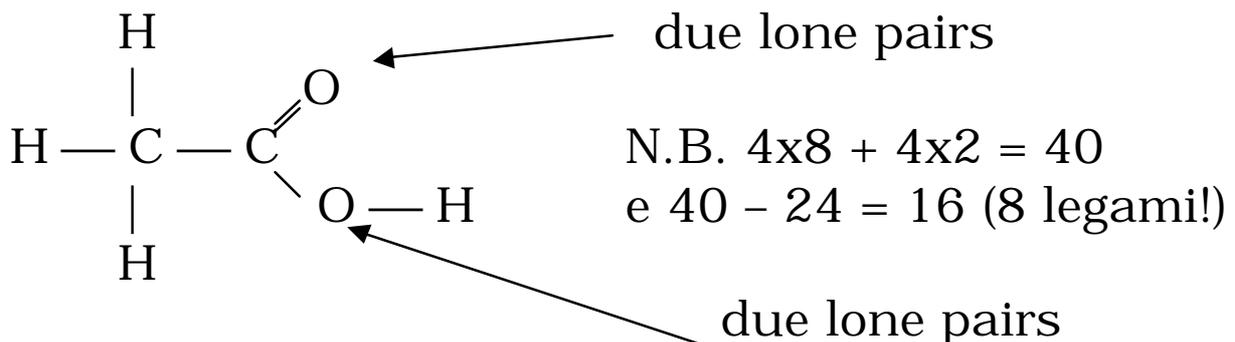


- Contare il numero totale degli elettroni di valenza
 $\text{CH}_3\text{COOH} = 4 + 3(1) + 4 + 6 + 6 + 1 = 24$

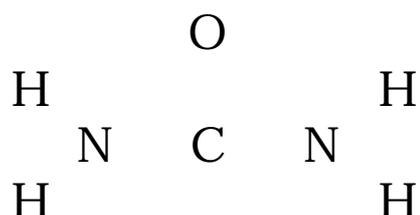
- Attribuire una coppia di elettroni ad ogni contatto:
(almeno una!)



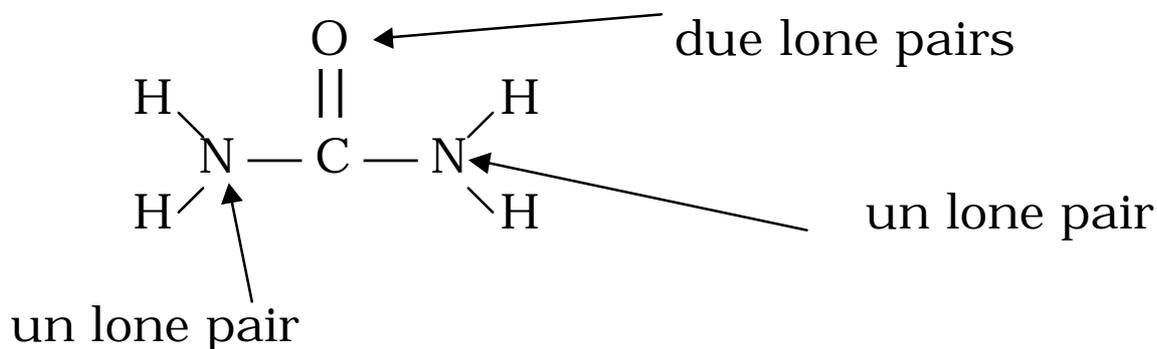
- Distribuire gli elettroni rimasti in modo da soddisfare la regola dell'ottetto per tutti gli atomi (tranne H!), sia formando legami multipli che posizionando le coppie di non legame



Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$



N° elettroni: $2(1) + 5 + 4 + 6 + 5 + 2(1) = 24$



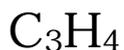
N.B. $4 \times 8 + 4 \times 2 = 40$ elettroni; $40 - 24 = 16$ 8 legami!

Esempi da fare:

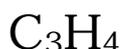
Propionitrile



Allene



Metilacetilene



isomeri!

Stessa formula chimica
ma diversa connettività

Acetone



Etanolo $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; Acqua H_2O ; Ammoniaca NH_3 .

Spesso, per molecole inorganiche, le formule di Lewis non sono sufficienti per spiegare tutte le proprietà:

Esempi: biossido di zolfo, o anidride solforosa SO_2
triossido di zolfo, o anidride solforica SO_3
benzene, C_6H_6
ione nitrato, NO_3^-
acido nitrico, HNO_3
ione carbonato, CO_3^{2-}
ione acetato, CH_3COO^-

ma non: acido carbonico, H_2CO_3
 idrazina, N_2H_4
 etilene, C_2H_4
 acido cianidrico, HCN

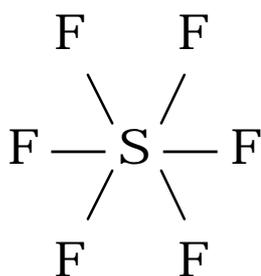
Le modifiche sostanziali comportano:

- Ordini di legame frazionari
- Espansione dell'ottetto
- Legami delocalizzati
- Strutture mesomere o risonanti
- Ibridi di risonanza e formule limite
- Cariche formali

Ulteriori eccezioni:

- Radicali (frammenti molecolari con numero dispari di elettroni): NO , NO_2 , ClO_2
- Molecole elettrone-deficienti (con B, Al) 'acidi di Lewis'

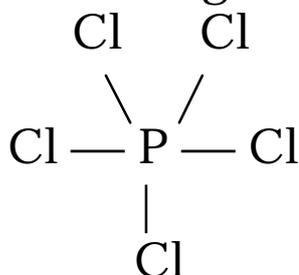
Molecole ipervalenti (dal III periodo in poi..)



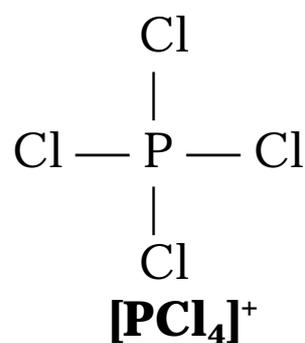
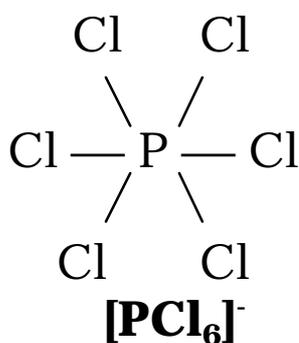
S ha 12 elettroni di valenza!

- Espansione dell'ottetto
- Legami a 3 centri e 4 e⁻ (non previsti da Lewis)

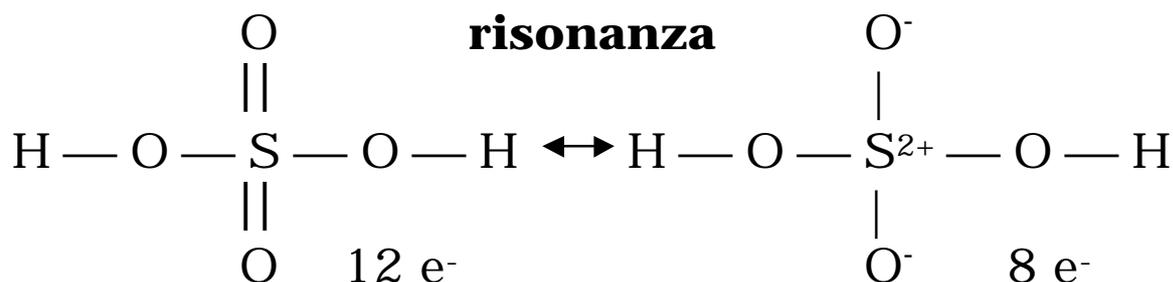
Analogamente, allo stato gassoso PCl₅ è:



ma, allo stato solido, **isomerizza** a: [PCl₄]⁺[PCl₆]⁻



Analogamente per acido solforico, H₂SO₄ :

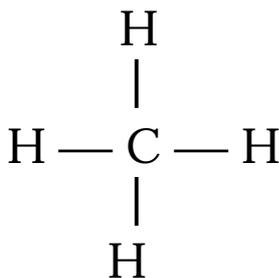


Le molecole (o ioni) che posseggono

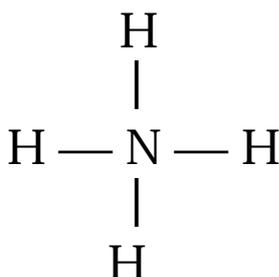
- lo stesso numero di elettroni e
- lo stesso scheletro di atomi

sono dette isoelettroniche
(qualche volta anche isosteriche)

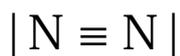
Metano, CH₄



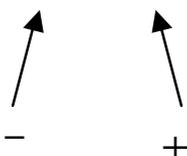
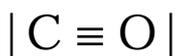
Ione ammonio, NH₄⁺



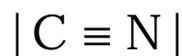
Azoto



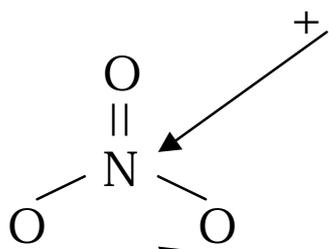
Monossido di carbonio



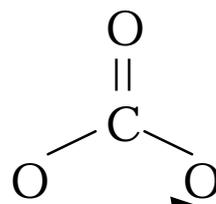
Ione cianuro



Ione
Nitrato
NO₃⁻



Ione
Carbonato
CO₃²⁻



Più i vari lone pairs...

Se l'elettronegatività dei due atomi legati è diversa, un legame covalente può essere parzialmente **polare**

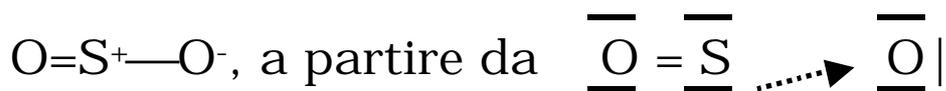
- Legame semipolare
- Legame dativo
- Legame covalente coordinato

Legame covalente polare:

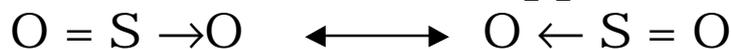


Legame dativo:

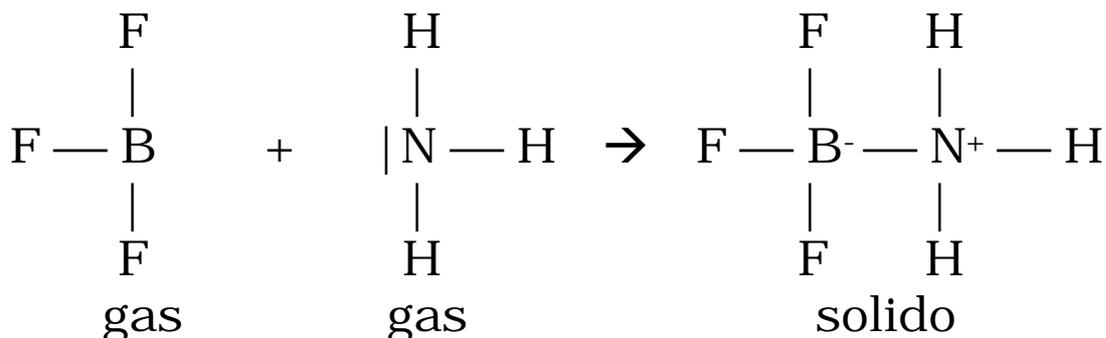
SO₂ può essere immaginato come SO + O:



A formare, in risonanza (**doppio- dativo**):



Legame coordinativo (per molecole dotate di esistenza propria..)



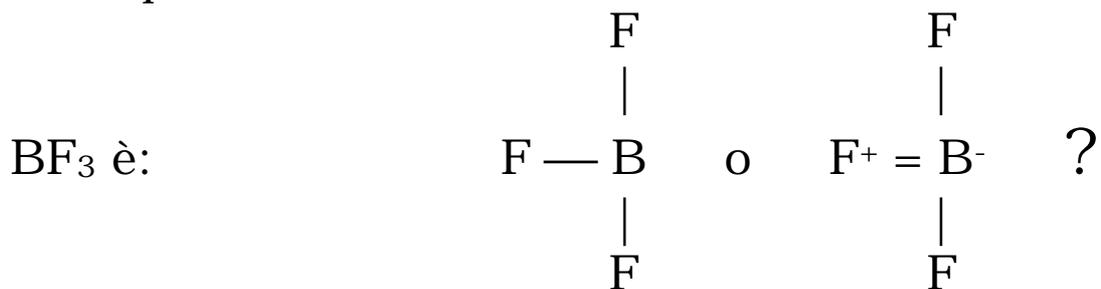
molecola elettrone-deficiente
può accettare una coppia
di elettroni: **acido di Lewis**

può donare il LP,
coppia di elettroni:
è una **base di Lewis**

Plausibilità di una struttura di Lewis:

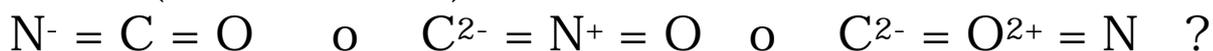
- Se possibile, deve valere la regola dell'ottetto
- Le cariche formali devono essere le più piccole possibili

Esempi:



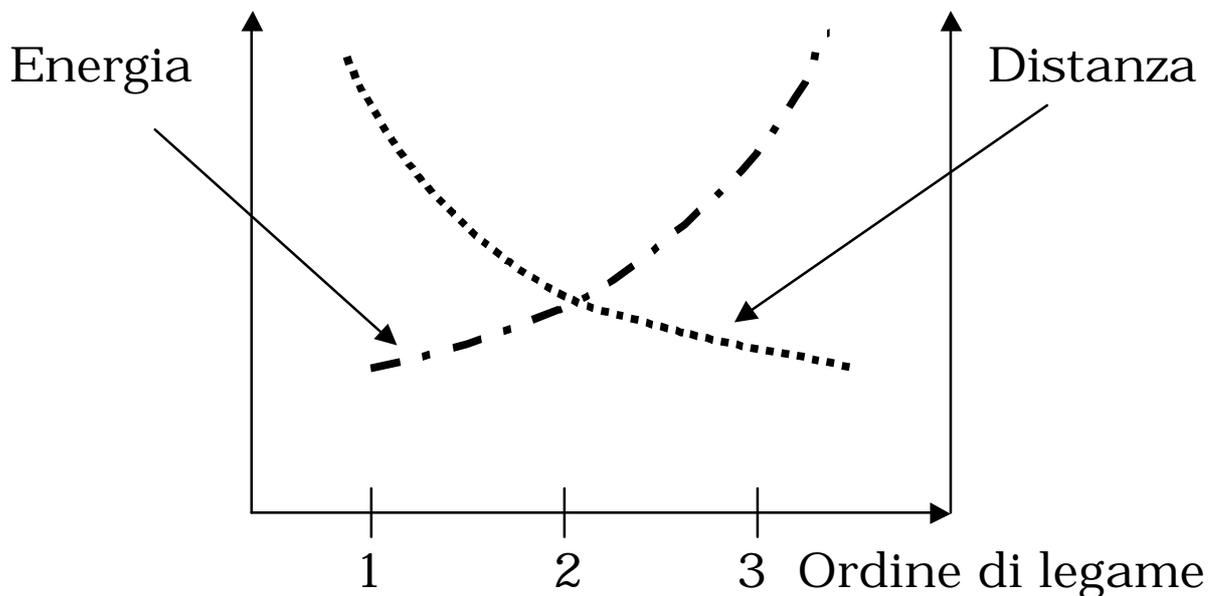
Protossido di azoto

CNO⁻ (ione cianato) è:



Parametri energetici e geometrici del legame covalente

- Forza di legame (energie.. tra 100 e 1000 kJ mol⁻¹)
- Geometrie di legame (distanze tra 1 e 3 Å)



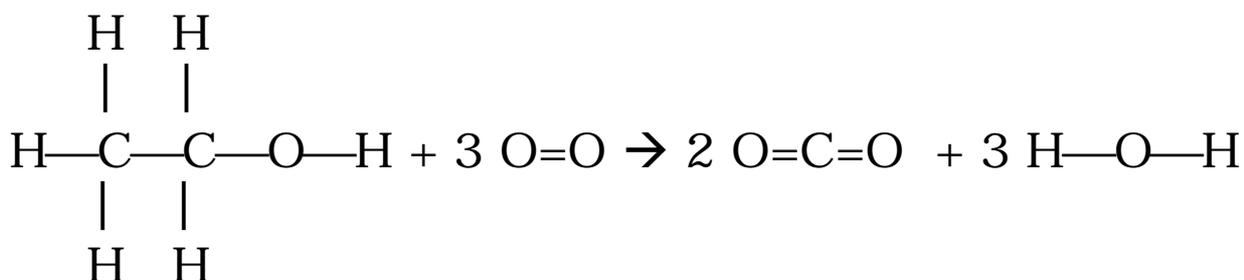
Entalpia (H, non energia, E..) di legame:

- Dipende composto per composto, ma varia poco..
- Es: $\Delta H(\text{O-H})$ 492 kJ mol⁻¹ per H₂O
435 kJ mol⁻¹ per CH₃OH metanolo

In pratica, si possono costruire tabelle di valori **medi** di entalpie di legame:

CH	NH	OH	HF
412	388	463	565
SiH	PH	SH	HCl
393	322	338	431
GeH			HBr
289			366
SnH			HI
251			299

Previsione delle entalpie di reazione



Rompiamo tutti i legami (nei reagenti):

$$\begin{aligned}
 &5 [\text{CH}] + [\text{CC}] + [\text{CO}] + [\text{OH}] + 3 [\text{O}=\text{O}] \\
 &5 \times 412 + 348 + 360 + 463 + 3 \times 496 = 4719 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Formiamo tutti i nuovi legami (nei prodotti):

$$\begin{aligned}
 &2 \times 2 [\text{C}=\text{O}] + 3 \times 2 [\text{OH}] \\
 &4 \times 743 + 6 \times 463 = 5750 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Bilancio totale:

Spesi: 4719 kJ mol^{-1}

Guadagnati: 5750 kJ mol^{-1}

$$\Delta H_{\text{reazione}} = 4719 - 5730 \text{ kJ mol}^{-1} = -1031 \text{ kJ mol}^{-1}$$

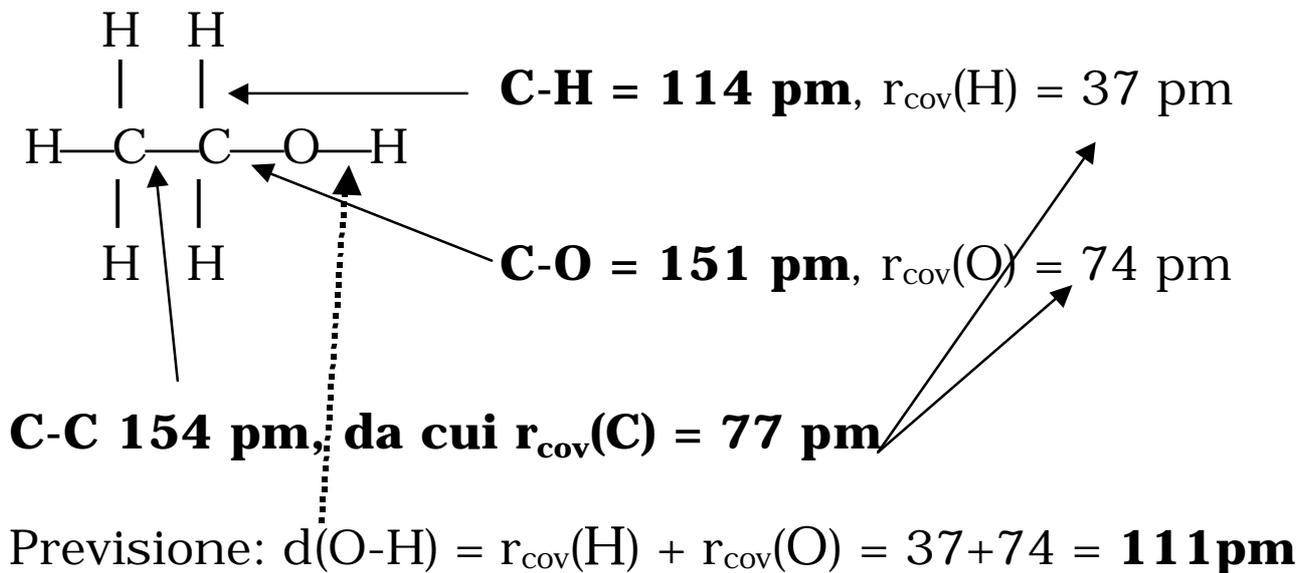
Valore sperimentale = $-1236 \text{ kJ mol}^{-1}$

Lunghezze di Legame

- Osservazioni sperimentali (Raggi X, spettroscopia)
- Calcoli teorici (quantomeccanici)

Si possono definire dei **valori medi** delle distanze di legame, che sono **trasferibili**.

La lunghezza di un legame **covalente** è la somma dei **raggi covalenti** (diversi dai raggi atomici, ionici, etc.)



Si possono pertanto costruire
Tabelle di legami covalenti.
(valgono le proprietà periodiche..)

Attenzione: legami multipli o frazionari necessitano l'uso degli opportuni valori o di correzioni empiriche.

V.S.E.P.R. (Sigdwick -Powell)

Valence-Shell Electron-Pair Repulsion

Permette di interpretare e prevedere la forma delle molecole (nello spazio tridimensionale), date la connettività e le formule di Lewis.

STEREOCHIMICA

- Numero STERICO (di un atomo) =
Numero di ATOMI LEGATI + Numero di LONE PAIRS
- Ingombro STERICO: dimensioni dello spazio occupato da ciascuna coppia di elettroni o gruppo di atomi
- L'elettronegatività influenza l'ingombro sterico di una coppia di LEGAME

Per molecole semplici AX_n , la VSEPR permette di prevedere la forma, gli angoli di legame intorno ad A, ed eventuali distorsioni dall'idealità.

Per molecole complesse, ogni atomo può venir descritto come frammento AR_n , con R anche 'residuo poliatomico'.