

Il Legame Chimico: la Teoria di Lewis (1916)

Ogni atomo forma legami

- Perdendo
- Acquistando
- Mettendo in comune

elettroni al fine di raggiungere la configurazione elettronica del *gas nobile* ad esso più vicino, detta configurazione otteziale o ottetto

Regola dell'ottetto:

Rispettabile dagli atomi dei blocchi s e p, dotati di 4 orbitali di valenza

Regola dell'ottetto espanso, o dei '18 elettroni':

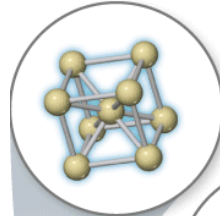
Rispettabile dai metalli di transizione, dotati di 9 orbitali di valenza (s, p e d)

Regola dei '2 elettroni':

Rispettabile dall'idrogeno, dotato del solo orbitale di valenza 1s

Le Principali Tipologie di Legame Chimico

- ◆ Legame ionico
- ◆ Legame covalente
- ◆ Legame metallico



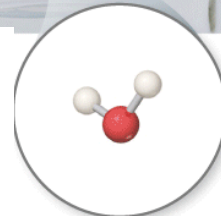
Metallico: delocalizzazione di elettroni in tutto il materiale



Ionico: interazione elettrostatica tra ioni



Covalente: condivisione di elettroni localizzati tra gli atomi che formano il legame



Il Legame Ionico: la Definizione di Ione

IONE MONOATOMICO:

Atomo sferico dotato di carica netta e permanente le cui proprietà sono distinte dall'atomo neutro da cui deriva (assumiamo quotidianamente ioni Na^+ ; non potrebbe dirsi lo stesso di atomi di Na!).

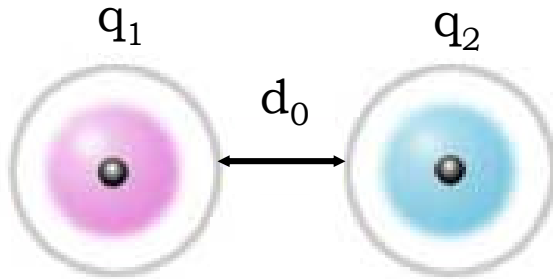
E.g.: ione potassio, K^+ ; ione calcio, Ca^{2+} ; ione fluoruro, F^- ; *etc.*

IONE POLIATOMICO:

Gruppo di atomi, legati mediante legame covalente, capace di esistenza propria e dotato di carica netta e permanente. E.g.: ione solfato, SO_4^{2-} ; ione carbonato, CO_3^{2-} ; ione ammonio, NH_4^+ ; *etc.*

Il Legame Ionico

Attrazione elettrostatica (coulombiana) tra cariche q_i di segno opposto poste alla distanza di equilibrio d_0



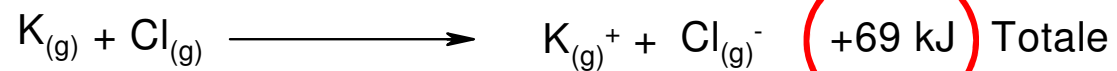
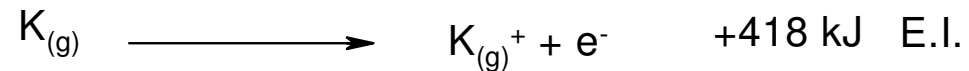
Attrazione Coulombiana

$$F_{\text{Coul}} \propto q_1 q_2 / d^2 \text{ e } E_{\text{Coul}} \propto q_1 q_2 / d$$

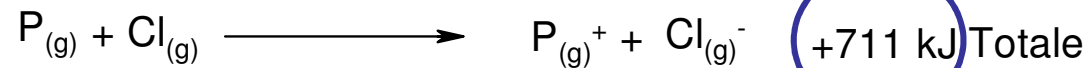
- ❖ Non è un legame diretto tra atomi
- ❖ Si instaura:
 - tra ioni monoatomici
 - tra ioni poliatomici capaci di esistenza propria
- ❖ La formula chimica di un composto ionico (e.g. NaCl), detta *unità formula*, rappresenta un **rapporto di carica** tra ioni positivi (Na^+) e ioni negativi (Cl^-), non una ‘molecola’

Il Legame Ionico: Ragioni Energetiche per cui si Forma

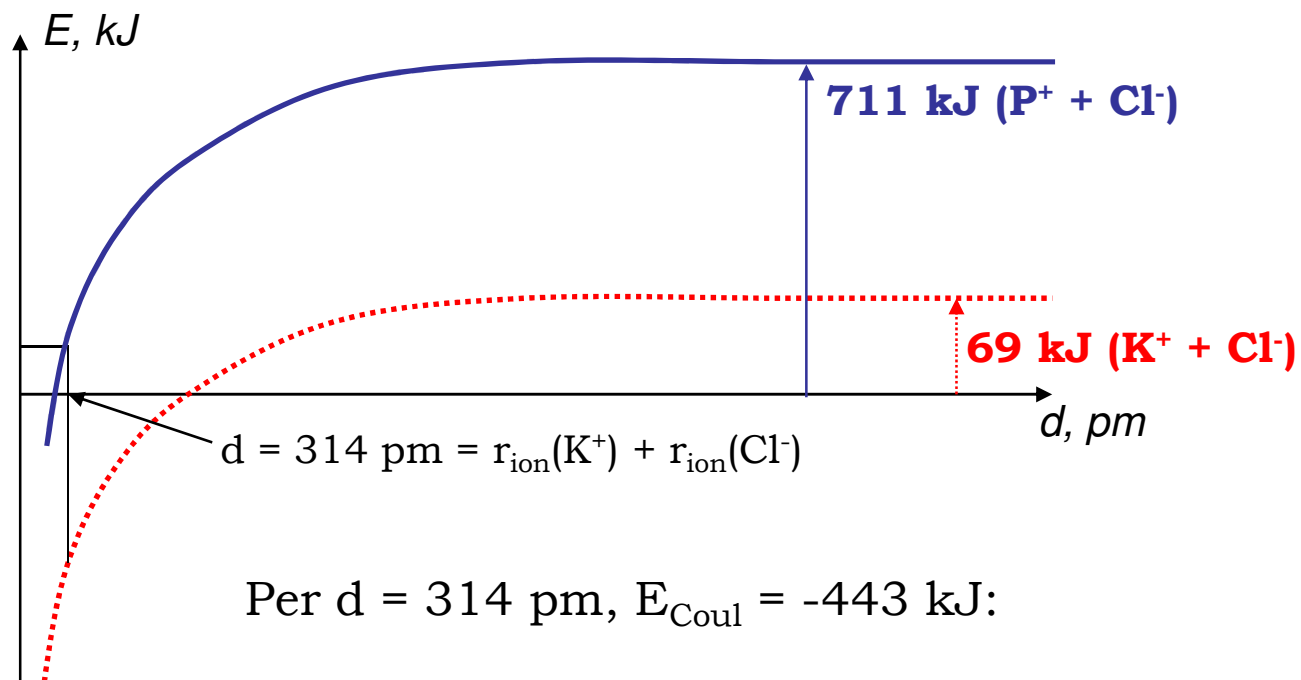
PASSO 1: Coppia ionica a distanza infinita



Analogamente:



PASSO 2: Coppia ionica a distanza finita



Per $d = 314 \text{ pm}$, $E_{\text{Coul}} = -443 \text{ kJ}$:

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

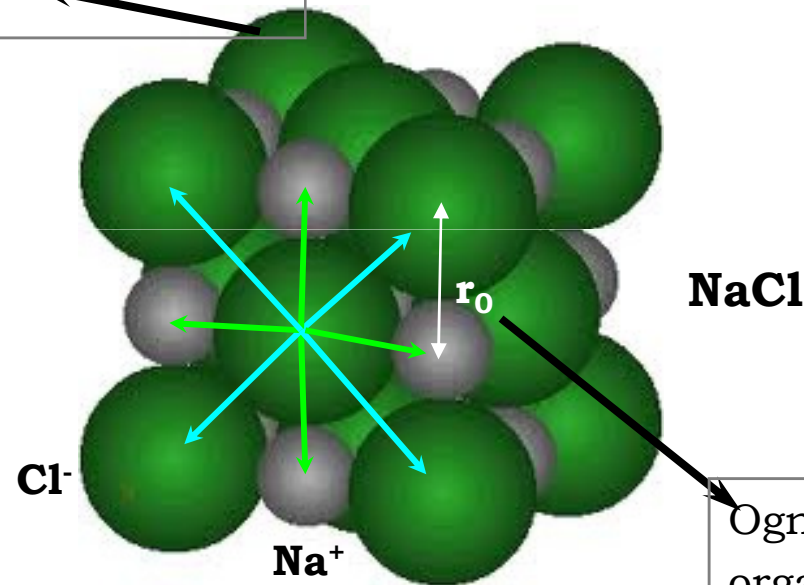
la coppia ionica $K^+ + Cl^-$ **è stabile**

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

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

PASSO 3: Il solido ionico

Il legame ionico non ha natura direzionale: allo stato solido uno ione interagisce con tutti gli altri nel cristallo, sia di carica opposta, sia di carica uguale



Ogni paio di ioni è organizzato ad una distanza minima r_0

— Interazione attrattiva con i cationi 'primi vicini'
— Interazione repulsiva con gli anioni 'primi vicini'
Ecc..

La stabilità dei composti **ionici** è dovuta essenzialmente alla **energia reticolare**.
Spesso si assume:

$$E(\text{reticolare}) \propto M \times E(\text{paio di ioni a distanza } r_0)$$

M = costante di Madelung, tipicamente tra 2 e 4, in funzione della struttura del solido

Composto **Energia reticolare (kJ/mol) ***

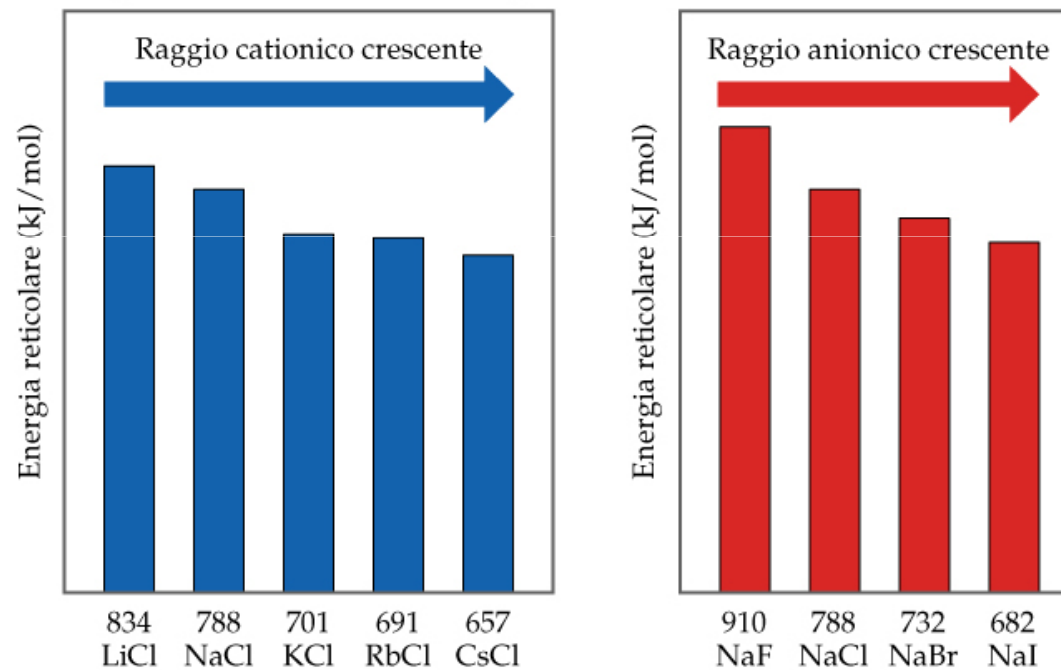
LiF	1030
LiCl	834
LiI	730
NaF	910
NaCl	788
NaBr	732
NaI	682
KF	808
KCl	701
KBr	671
CsCl	657
CsI	600

I composti ionici sono tipicamente:

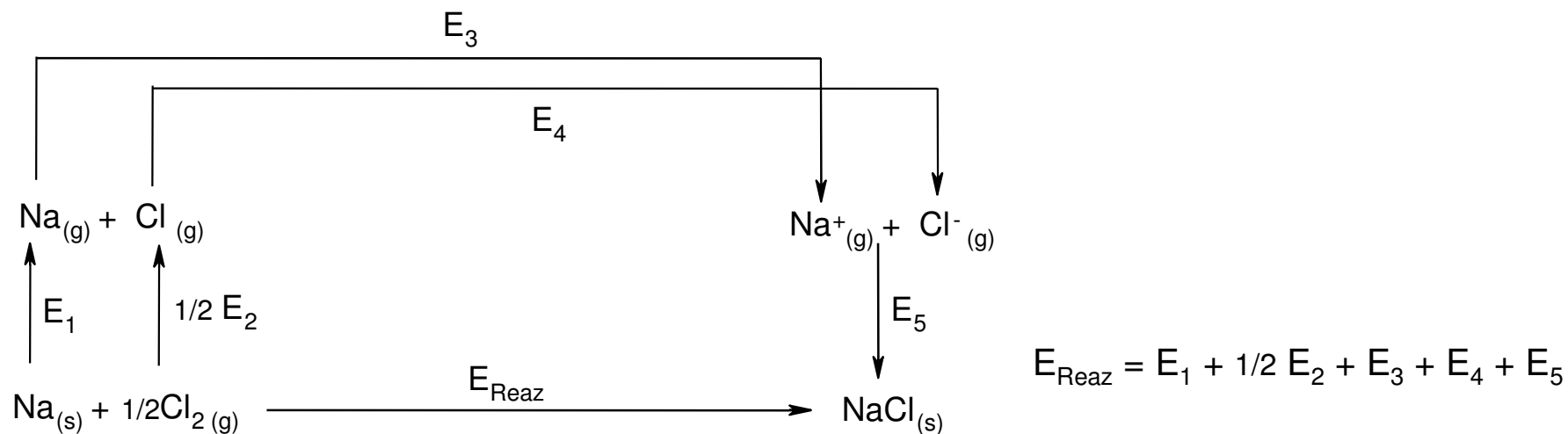
- Solidi a T e P ambiente
- Cristallini
- Con alto punto di fusione
- Conduttori elettrici allo stato fuso
- 'Fragili'

* mol, mole: per ora da considerarsi unità di materia adottata dai chimici

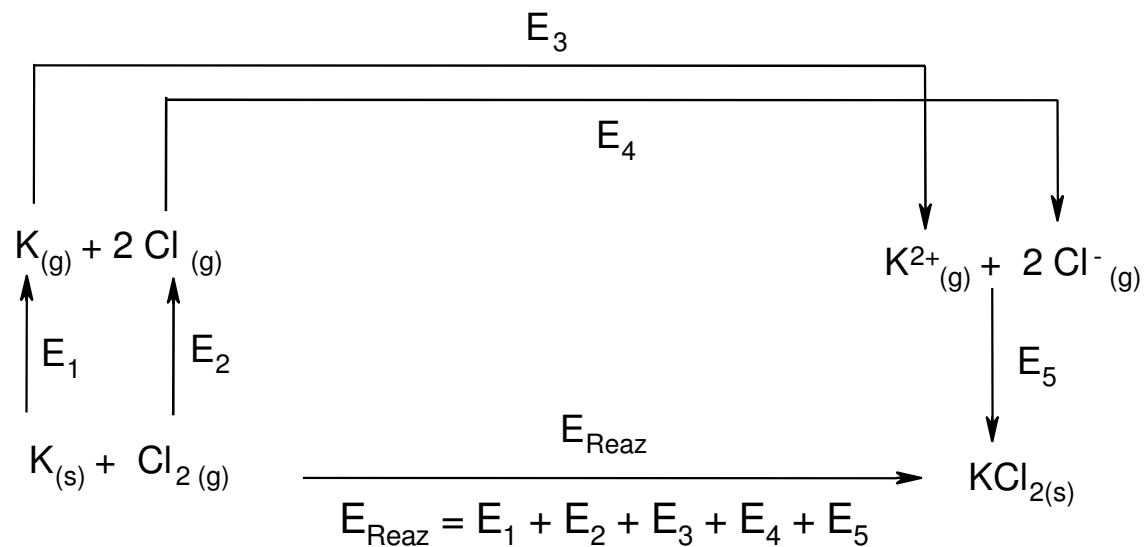
In quanto combinazione di interazioni coulombiane tra anioni e cationi, l'energia reticolare ha un andamento periodico in funzione delle dimensioni del catione (a parità di anione) e dell'anione (a parità di catione):



Stabilità dei Solidi Ionici: il Ciclo di Born-Haber



Na _(s)	→	Na _(g)	ATOMIZZAZIONE	E ₁ = +25.9 kcal mol ⁻¹
1/2Cl ₂ (g)	→	Cl _(g)	DISSOCIAZIONE	1/2 E ₂ = +28.5 kcal mol ⁻¹
Na _(g)	→	Na ⁺ _(g)	IONIZZAZIONE	E ₃ = +118.4 kcal mol ⁻¹
Cl _(g)	→	Cl ⁻ _(g)	AFFINITA' ELETTRONICA	E ₄ = -83.4 kcal mol ⁻¹
Na ⁺ _(g) + Cl ⁻ _(g)	→	NaCl _(s)	ENERGIA RETICOLARE	E ₅ = -183 kcal mol ⁻¹
<hr/>				
Na _(s) + 1/2Cl ₂ (g)	→	NaCl _(s)	ENERGIA DI REAZIONE	E _{Reaz} = -93.6 kcal mol⁻¹



Nomenclatura dei Composti Ionici

□ Nomenclatura dei cationi:

- 1) Il nome di un catione monoatomico derivante da un metallo è quello del metallo preceduto dalla parola 'ione'. Es.: Na^+ : ione sodio; Ca^{2+} : ione calcio.
- 2) Se il metallo ha valenza mista è opportuno specificare la carica dello ione:
 Cu^+ , Cu(I) ione rame 1; Cu^{2+} , Cu(II), ione rame 2
- 3) I cationi poliatomici hanno nomi d'uso da apprendere, non riconducibili a regole: ione ammonio NH_4^+ , H_3O^+ ione idronio

Carica	Formula	Nome
1+	H^+	Ione idrogeno
	Li^+	Ionio litio
	Na^+	Ione sodio
	K^+	Ione potassio
	Cs^+	Ione cesio
	Ag^+	Ione argento
2+	Mg^{2+}	Ione magnesio
	Ca^{2+}	Ione calcio
	Sr^{2+}	Ione stronzio
	Ba^{2+}	Ione bario
	Zn^{2+}	Ione zinco
	Cd^{2+}	Ione cadmio
3+	Al^{3+}	Ione alluminio

Carica	Formula	Nome	Formula	Nome
1-	H ⁻	Ione idruro	CH ₃ COO ⁻ (o C ₂ H ₃ O ₂ ⁻)	Ione acetato
	F ⁻	Ione fluoruro	ClO ₃ ⁻	Ione clorato
	Cl ⁻	Ione cloruro	ClO ₄ ⁻	Ione perclorato
	Br ⁻	Ione bromuro	NO ₃ ⁻	Ione nitrato
	I ⁻	Ione ioduro	MnO ₄ ⁻	Ione permanganato
	CN ⁻	Ione cianuro		
	OH ⁻	Ione idrossido		
2-	O ²⁻	Ione ossido	CO ₃ ²⁻	Ione carbonato
	O ₂ ²⁻	Ione perossido	CrO ₄ ²⁻	Ione cromato
	S ²⁻	Ione solfuro	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Ione dicromato
			SO ₄ ²⁻	Ione solfato
3-	N ³⁻	Ione nitruro	PO ₄ ³⁻	Ione fosfato

□ Nomenclatura dei composti ionici:

Il nome dell'anione precede in nome del catione, *e.g.*:

AgBr: bromuro di argento

NaCl: cloruro di sodio

CaCO₃: carbonato di calcio

FeS: solfuro di ferro

NaNO₃: nitrato di sodio

ZnO: ossido di zinco

Il Legame Covalente

Condivisione di elettroni di valenza tra gli atomi che danno luogo al legame, senza trasferimento elettronico netto



Dato il legame

A \ominus B:

Come valutare se si tratta di legame ionico, covalente o metallico?

Come regola pratica, possiamo valutare la differenza di elettronegatività:

$\Delta\chi_{AB} > 2.5$: Legame Ionico

$\Delta\chi_{AB} < 1$: Legame Covalente

$\Delta\chi_{AB} > 2.5$: Legame Ionico

$\Delta\chi_{AB} < 1$: Legame Covalente

- 1) A elemento gruppi s (χ piccola)
B elemento gruppi p : Legame Ionico
- 2) A, B elementi gruppi s (χ simili): Legame Metallico
- 3) A, B elementi gruppi d : Legame Metallico
- 4) A, B elementi gruppi p (χ simili): Legame Covalente
- 5) A elemento gruppi p
B elemento gruppi d : Legame 'Covalente' o Coordinativo

Le Formule di Lewis

In presenza di legami covalenti, le formule di Lewis danno informazioni sulla CONNETTIVITÀ TRA COPPIE DI ATOMI, SENZA fornirne tuttavia su geometria (distanze e angoli di legame, angoli torsionali) e forma molecolare (posizione reciproca degli atomi nello spazio).

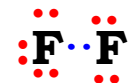
In una formula di Lewis ogni atomo è individuato

- dal proprio simbolo chimico
- da n 'puntini' che rappresentano n elettroni di *valenza*

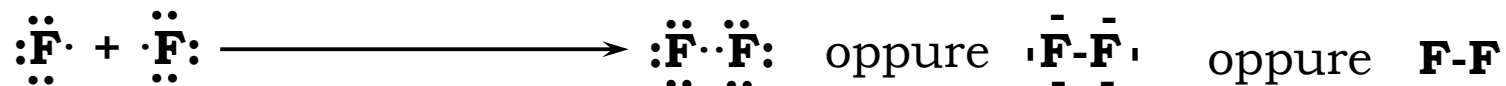
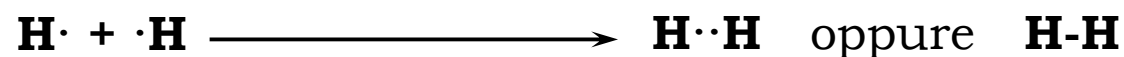
Elemento	Configurazione elettronica	Simbolo di Lewis
Li	[He]2s ¹	Li·
Be	[He]2s ²	·Be·
B	[He]2s ² 2p ¹	·B·
C	[He]2s ² 2p ²	·C·
N	[He]2s ² 2p ³	·N·
O	[He]2s ² 2p ⁴	:O:
F	[He]2s ² 2p ⁵	·F:
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	:Ne:

In una formula di Lewis la molecola è caratterizzata

- dalle coppie di elettroni di legame (bond pairs)
- dalle coppie di elettroni non leganti o inerti o solitarie (inert pairs)



LEGAME SINGOLO: 1 coppia elettronica di legame



LEGAME DOPPIO: 2 coppie elettroniche di legame



LEGAME TRIPLO: 3 coppie elettroniche di legame



ORDINE DI LEGAME: numero di coppie di legame condivise tra due atomi

Tipicamente: $E_{\text{triplo}} > E_{\text{doppio}} > E_{\text{singolo}}$

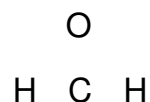
ove E_{legame} = energia necessaria per rompere omoliticamente un legame

Linee Guida per Rappresentare le Formule di Lewis

Formaldeide, CH₂O

1) Predizione della distribuzione degli atomi:

- a) L'idrogeno è sempre un atomo terminale, in quanto legato ad un solo atomo
- b) L'atomo centrale è di norma quello caratterizzato dalla elettronegatività inferiore



2) Calcolo elettroni di valenza:

- a) Il numero di e⁻ di valenza di un atomo di un elemento s o p corrisponde al numero del gruppo dell'atomo.
- b) In presenza di uno ione, le cariche ioniche positive vanno sottratte dal conteggio degli e⁻ di valenza, quelle negative sommate:

E.g.1: Elemento ossigeno, O, gruppo VIA, 6 elettroni di valenza

Ione ossido, O²⁻, (6+2)=8 elettroni di valenza

E.g.2: Elemento rubidio, Rb, Gruppo IA, 1 elettrone di valenza

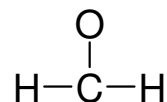
Ione rubidio Rb⁺, (1-1)=0 elettroni di valenza

E.g.3: Formaldeide: 2H + 1C + 1O = 2×1e⁻ + 1×4e⁻ + 1×6e⁻ = 12e⁻ di valenza

3) Le coppie degli e⁻ di valenza sono pari alla metà degli e⁻ di valenza

4) Distribuzione e⁻ di valenza:

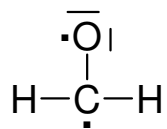
a) Posizionare le coppie elettroniche necessarie per formare ogni legame singolo plausibile:



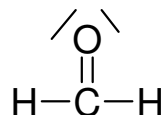
Utilizzati 6e⁻ di valenza

5) Nel tentativo di far raggiungere la configurazione ottetziale a tutti gli atomi, posizionare le coppie elettroniche restanti,

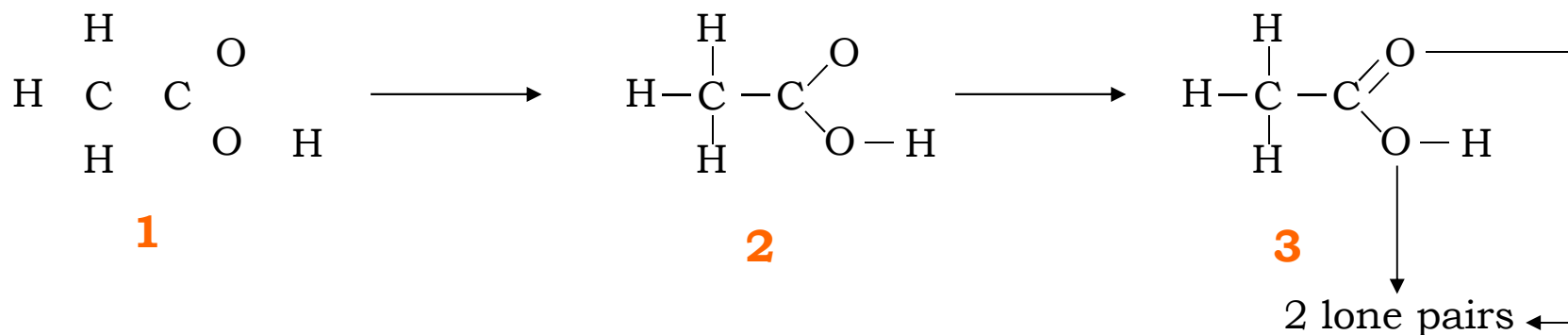
a) come coppie di non legame presso ogni atomo terminale:



b) e/o nella formazione di legami multipli:



E.g. 4a: Molecole Poliatomiche: Acido acetico, CH₃COOH



1a) Scrivere i simboli atomici in posizione tale da evidenziare la connettività

1b) Contare il numero totale degli elettroni di valenza:

$$2C + 4H + 2O = 2 \times 4e^- + 4 \times 1e^- + 2 \times 6e^- = 24 e^- \text{ di valenza}$$

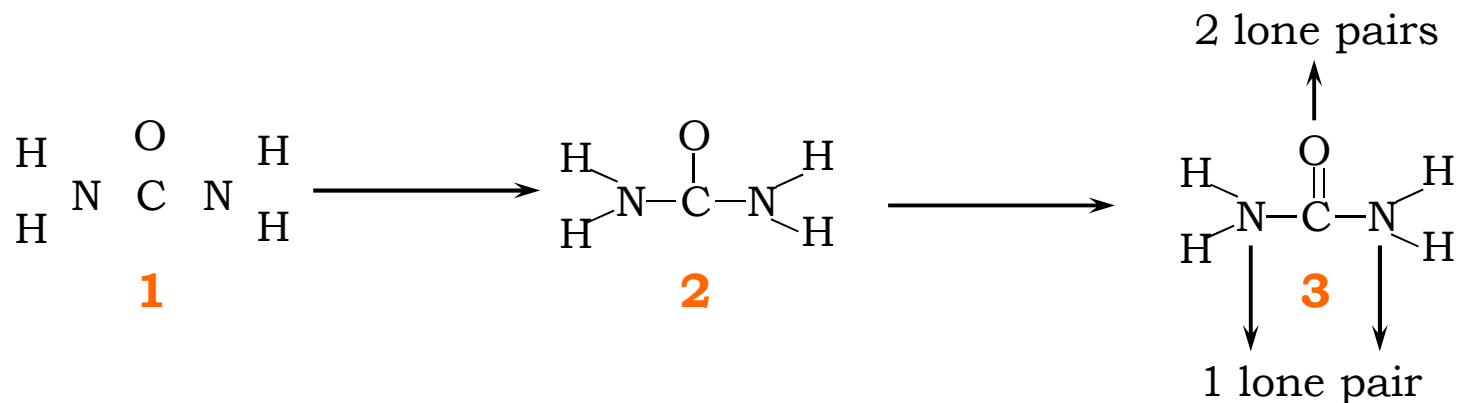
2) Attribuire una coppia di elettronica ad ogni 'contatto'

$$7 \text{ legami semplici} = 14 e^- \text{ di valenza impiegati}$$

3) Distribuire gli e⁻ rimasti (10) soddisfacendo la regola dell'ottetto (o dei '2 elettroni'), formando legami multipli o posizionando coppie di non legame:

$$\mathbf{6 \text{ legami semplici} + 1 \text{ legame doppio} + 4 \text{ doppietti inerti} = 24 e^- \text{ di valenza}}$$

E.g. 4b: Molecole Poliatomiche: Urea, NH_2CONH_2



1a) Scrivere i simboli atomici in posizione tale da evidenziare la connettività

1b) Contare il numero totale degli elettroni di valenza:

$$1\text{C} + 4\text{H} + 2\text{N} + 1\text{O} = 1 \times 4e^- + 4 \times 1e^- + 2 \times 5e^- + 1 \times 6e^- = 24 e^- \text{ di valenza}$$

2) Attribuire una coppia di elettroni ad ogni 'contatto'

7 legami semplici = $14 e^-$ di valenza impiegati

3) Distribuire gli e^- rimasti (10) soddisfacendo la regola dell'ottetto (o dei '2 elettroni'), formando legami multipli o posizionando coppie di non legame:

6 legami semplici + 1 legame doppio + 4 doppietti inerti = 24 e^- di valenza

E.g. 4c: Molecole Poliatomiche - provate voi...

Metano	CH ₄		
Propionitrile	C ₂ H ₅ CN		
Allene ^a	C ₃ H ₄	} →	<u>Isomeri:</u> stessa formula chimica diversa connettività
Metilacetilene ^b	C ₃ H ₄		
Acetone ^c	C ₃ H ₆ O		
Alcol etilico ^d	C ₂ H ₆ O		
Acqua	H ₂ O		a CH ₂ CCH ₂
Ammoniaca	NH ₃		b CH ₃ CCH
Azoto	N ₂		c CH ₃ COCH ₃
			d CH ₃ CH ₂ OH

GRUPPO 4B		GRUPPO 5B		GRUPPO 6B		GRUPPO 7B	
CH ₄ Metano	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	NH ₃ Ammoniaca	$\begin{array}{c} \bar{\text{N}} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	H ₂ O Acqua	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \\ \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	HF Fluoruro di idrogeno	H-F
C ₂ H ₆ Etano	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	N ₂ H ₄ Idrazina	$\begin{array}{c} \bar{\text{N}} \quad \bar{\text{N}} \\ \quad \\ \text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	H ₂ O ₂ Perossido di idrogeno	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \quad \bar{\text{O}} \\ \quad \\ \text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \end{array}$		
C ₂ H ₄ Etilene	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	NH ₄ ⁺ Ione ammonio	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	H ₃ O ⁺ Ione idronio	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$		
C ₂ H ₂ Acetilene	H-C≡C-H	NH ₂ ⁻ Ione ammido	$\left[\begin{array}{c} \bar{\text{N}} \\ \\ \text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^-$	OH ⁻ Ione idrossido	$\left[\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array} \right]^-$		

Le Formule di Lewis: Eccezioni

Spesso le formule di Lewis non sono sufficienti per la descrizione del legame.

Le eccezioni più comuni si danno in presenza di:

- ❖ Legami delocalizzati
- ❖ Espansione dell'ottetto

Ulteriori eccezioni si hanno con:

- ❖ Radicali, *i.e.* molecole con numero dispari di elettroni: *e.g.* NO, NO₂, ClO₂
- ❖ Molecole elettroneficienti, 'acidi di Lewis'

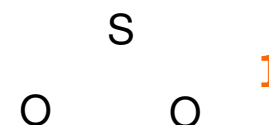
Eccezioni alle Formule di Lewis: Il Concetto di Risonanza (L. Pauling)

Biossido di zolfo, SO_2 :

1a) Scrivere i simboli atomici in posizione tale da evidenziare la connettività

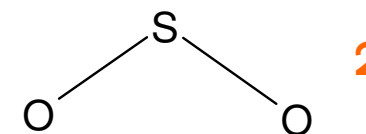
1b) Contare il numero totale degli elettroni di valenza:

$$2\text{O} + 1\text{S} = 2 \times 6e^- + 1 \times 6e^- = 18e^- \text{ di valenza}$$



2) Attribuire una coppia elettronica ad ogni 'contatto'

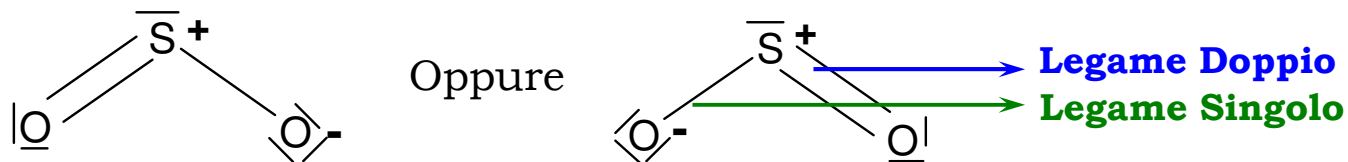
2 legami semplici = $4e^-$ di valenza impiegati



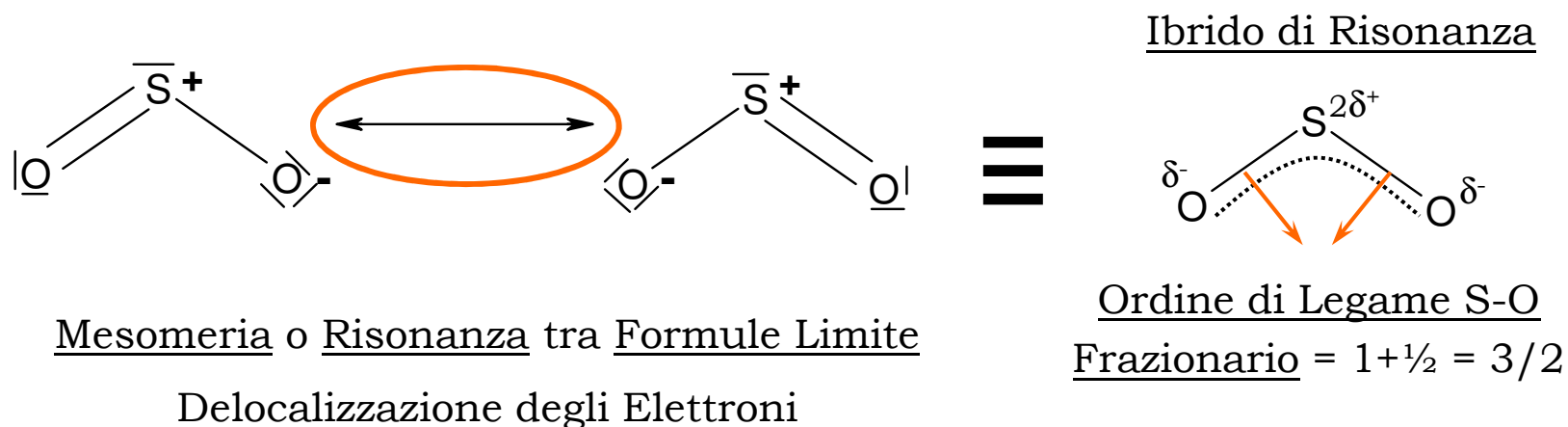
3) Distribuire gli e^- rimasti (14) soddisfacendo la regola dell'ottetto, formando legami multipli o posizionando coppie di non legame:

2 legami semplici + 1 legame doppio + 6 doppietti inerti = $18e^-$ di valenza

Dove posizionare il legame doppio?



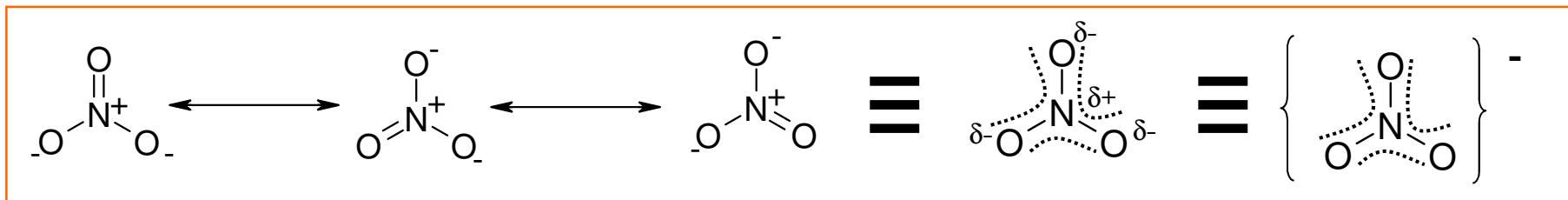
Sperimentalmente, si osserva che i due legami S-O hanno la stessa lunghezza. Un modello migliore della realtà è dunque:



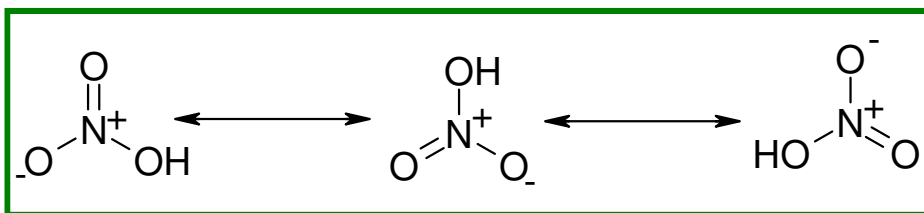
- ❖ Più sono le formule limite distinte, più è stabile l'ibrido di risonanza
- ❖ Formule limite distinte possono avere energie diverse
- ❖ NON avviene un reale spostamento di elettroni tra le diverse formule limite

Ancora Esempi di Risonanza

Ione nitrato NO_3^-

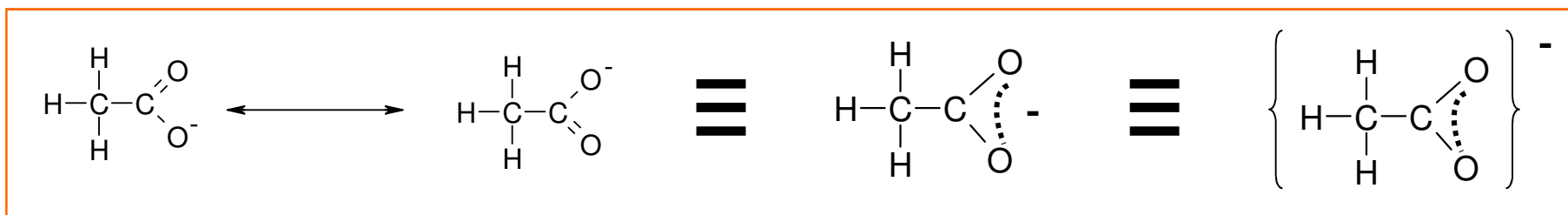


Acido nitrico HNO_3



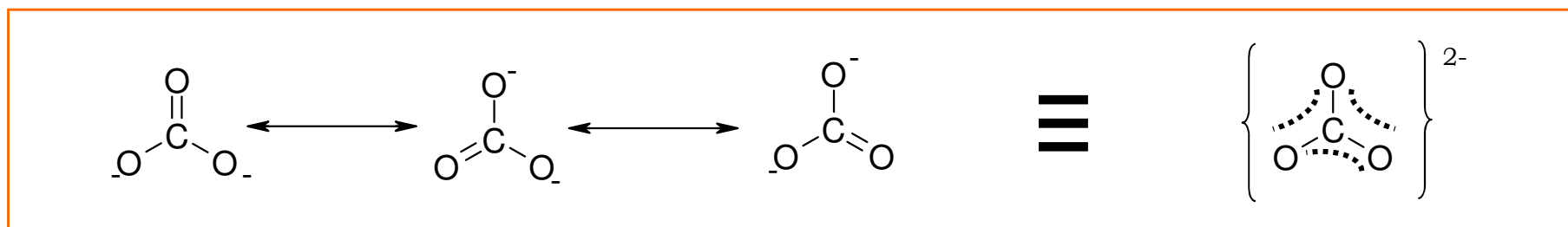
Ordine di Legame N-O
Frazionario = $1 + 1/3 = 4/3$

Ione acetato CH_3CO_2^-



Ordine di Legame C-O
Frazionario = $1 + 1/2 = 3/2$

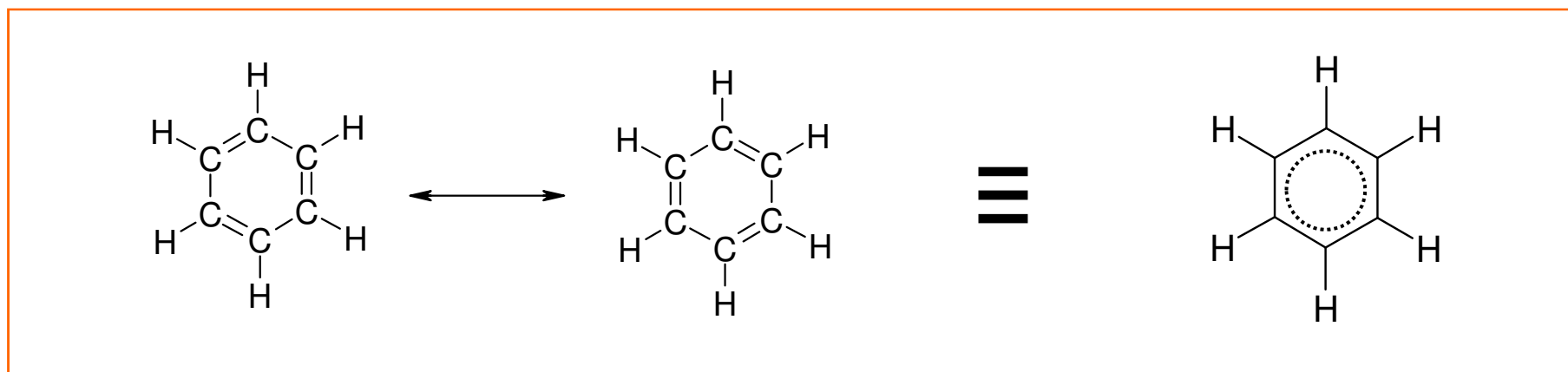
Ione carbonato CO_3^{2-}



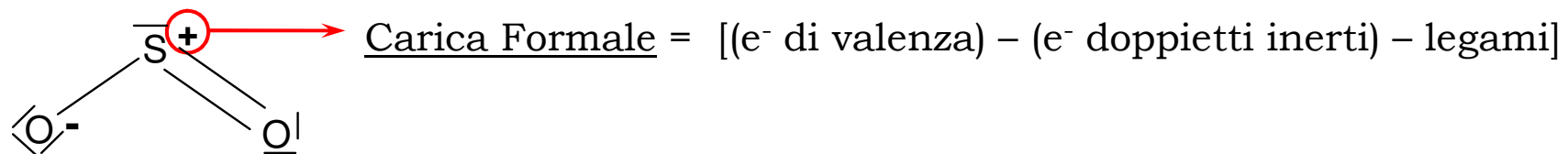
Ordine di Legame C-O

Frazionario = $4/3$

Benzene C_6H_6



Digressione: la Carica Formale



Stima della carica presente su di un atomo legato, nelle ipotesi che gli elettroni di legame siano equamente condivisi tra i due atomi legati. Può essere intera o frazionaria. La somma delle cariche formali degli atomi di una molecola (o ione poliatomico) deve coincidere con quella della molecola (o ione poliatomico).

$$CF(S) = 6 - 2 - 3 = +1$$

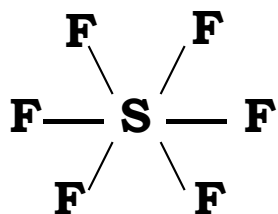
$$CF(O) = 6 - 6 - 1 = -1$$

Eccezioni alle Regole di Lewis:

l'Espansione dell'Ottetto

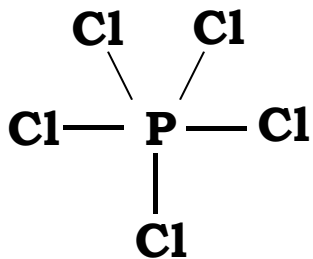
Si può avere espansione dell'ottetto **solo con elementi appartenenti al III periodo o a quelli successivi**. Le molecole in cui si osserva questo fenomeno vengono definite ipervalenti.

Esafluoruro di zolfo SF₆



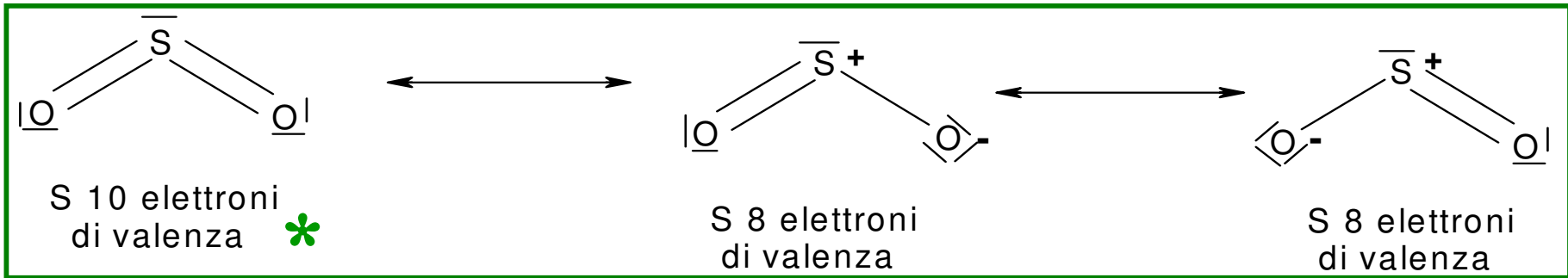
- S ha 12 elettroni di valenza: espansione dell'ottetto

Pentacloruro di fosforo PCl₅

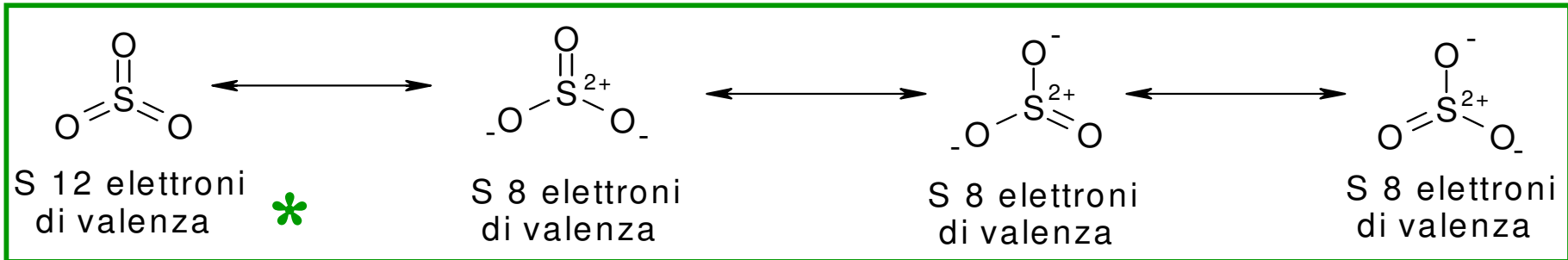


- P ha 10 elettroni di valenza: espansione dell'ottetto

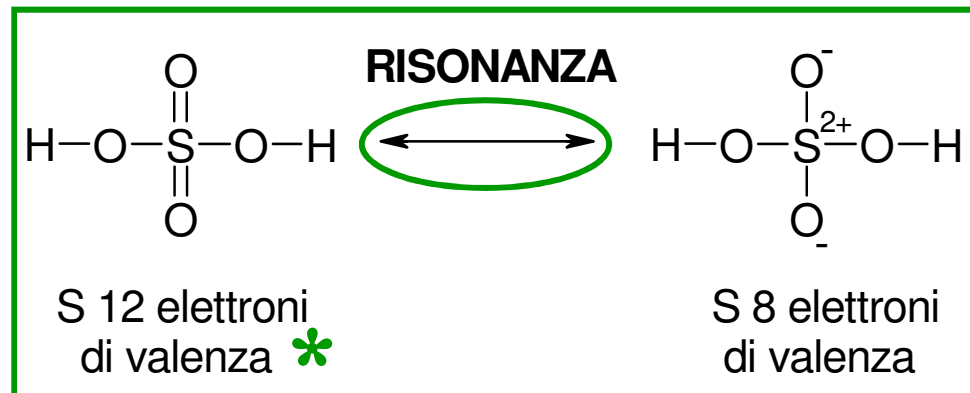
Diossido di zolfo SO₂



Triossido di zolfo SO₃



Acido solforico H₂SO₄



* Espansione dell'ottetto

Eccezioni alle Regole di Lewis: i Radicali

Si definisce radicale un frammento molecolare con numero dispari di elettroni.

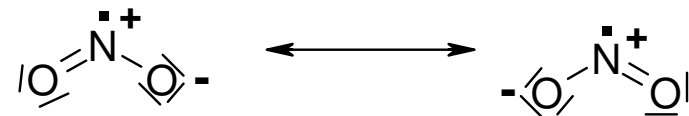
In ragione di ciò:

- a) Non tutti gli atomi raggiungono l'“ottetto”
- b) Sono specie paramagnetiche
- c) Sono specie a “guscio aperto”

Ossido di Azoto, NO, 11 elettroni di valenza



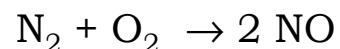
Biossido di Azoto, NO₂, 17 elettroni di valenza



Radicali: digressione

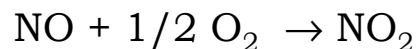
NO è un gas incolore, paramagnetico, moderatamente solubile in acqua.

La sua formazione dagli elementi, N₂ e O₂,



è energeticamente sfavorita ($\Delta H_f^0 = 90,2 \text{ kJ/mol}$).

Tuttavia, ad alte temperature (*e.g.* all'interno di un motore a combustione interna), se ne possono formare piccole quantità. NO può poi ulteriormente reagire con O₂ a dare NO₂:

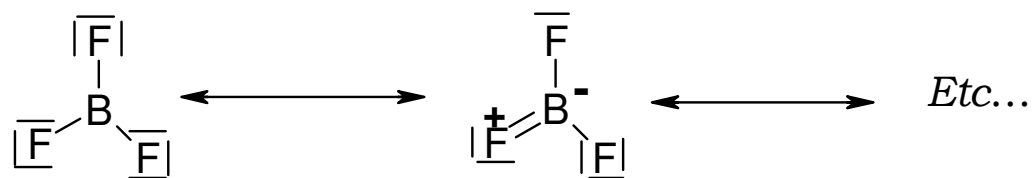


NO e NO₂ sono dunque tra gli inquinanti atmosferici prodotti dagli autoveicoli.

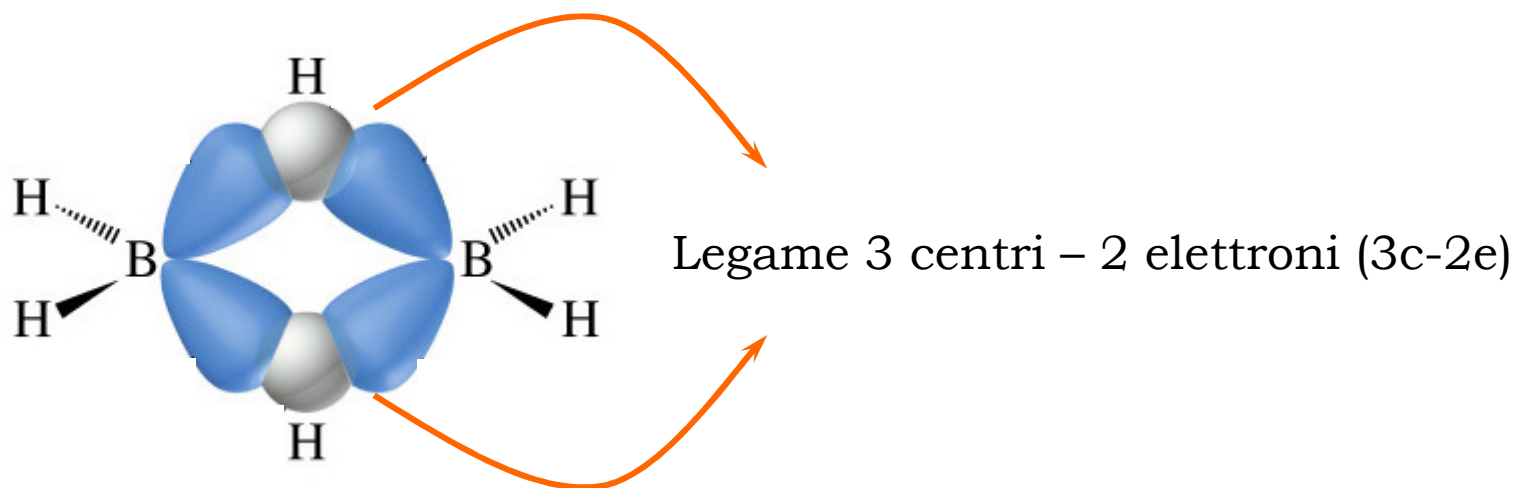
Recentemente NO è stato parzialmente riabilitato: si è scoperto che partecipa ad alcuni processi fisiologici negli uomini e negli animali (*e.g.* neurotrasmissione, coagulazione del sangue, controllo della pressione sanguigna...).

Eccezioni alle Regole di Lewis: Molecole Elettrondeficienti

Trifluoruro di boro BF_3

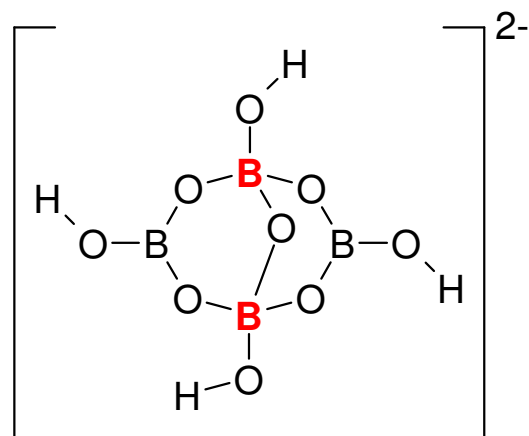


Diborano, B_2H_6

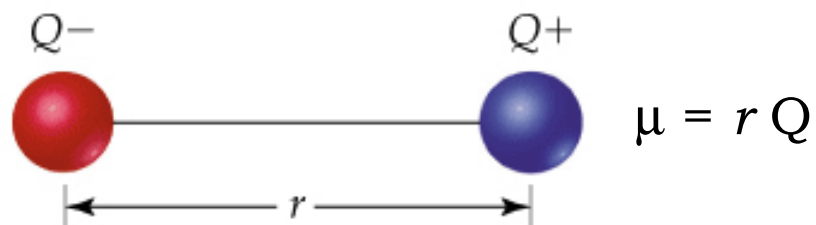




Borax, $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$

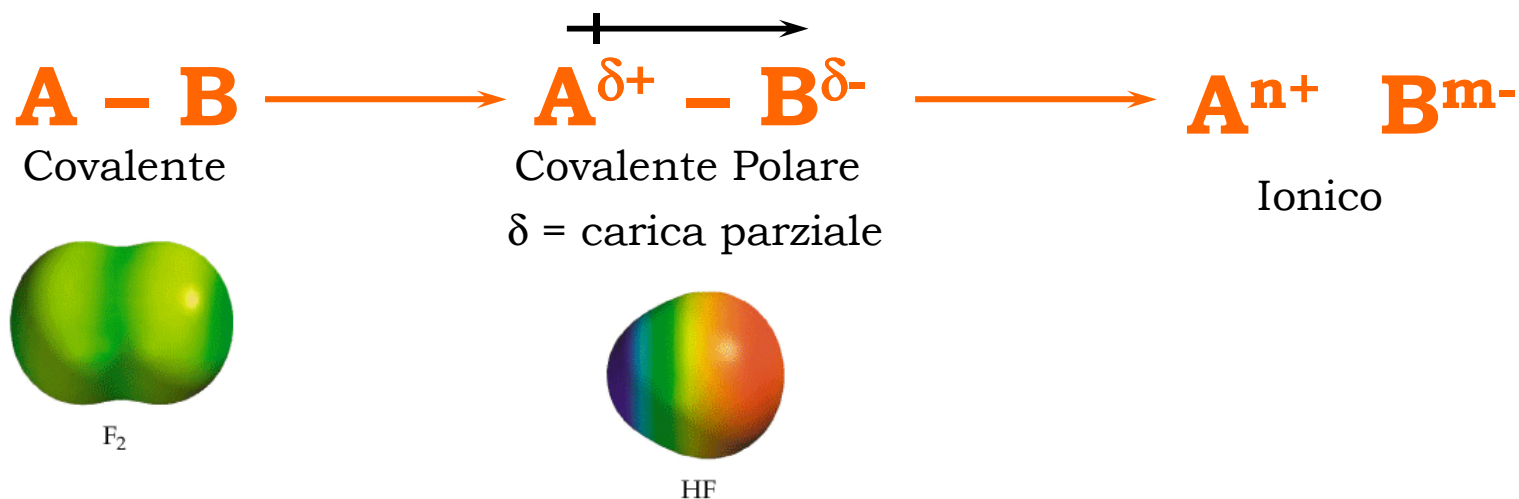


Ripassiamo: Dipolo e Momento di Dipolo (μ)



Legame Covalente Polare

Se l'elettronegatività di due atomi A e B legati mediante legame covalente è diversa, gli elettroni di legame non vengono 'attratti' dai due atomi con eguale forza, bensì si crea una separazione di carica: il **legame covalente** diviene **polare**, e vi si può associare un momento di dipolo:



Risonanza ionico-covalente



Fattori influenti sulla polarità del legame:

Potere polarizzante, capacità di attrarre densità elettronica. È proporzionale al rapporto carica/raggio: sono polarizzanti i cationi piccoli e a carica elevata (*e.g.* Be²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Li⁺, H⁺).

Polarizzabilità, 'deformabilità' della densità elettronica. È tanto maggiore quanto minore è Z_{eff} , e quanto è maggiore il raggio.

Differenza di elettronegatività. In prima approssimazione:



$$\mu = d_0 q \approx \chi_A - \chi_B \text{ in Debye}$$

d_0 = distanza di equilibrio

$$*1 \text{ Debye} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$$

E.g.:




$$\mu \approx \chi_A - \chi_B \approx 0,9 \text{ D vs } 1,1 \text{ D sperim}$$

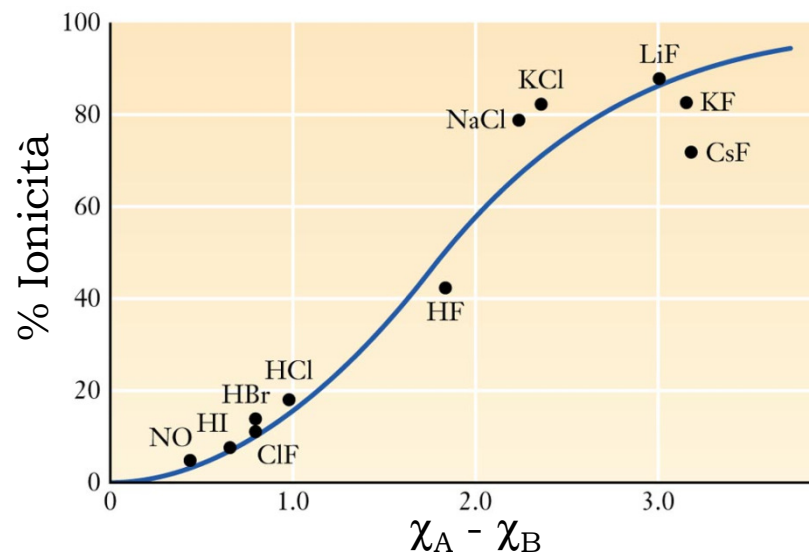
% di ionicità in un legame tra A e B:
relazioni empiriche

$$\diamond 1 - \exp [-1/4 (\chi_A - \chi_B)^2]$$

$$\diamond 16 |\chi_A - \chi_B| + 3,5 (\chi_A - \chi_B)^2 + \dots$$

χ in scala Pauling

$\chi_A - \chi_B$	% Ionicità
0,2	1
0,6	9
1,0	22
1,6	47
2,0	63
2,6	82
3,2	92



Legame	$\chi_A - \chi_B$	% Ionic.	Commento
Cs-F	3.2	92	Ionico
C-H in CH ₄	0.4	4	Covalente
H-F	1.9	60	Covalente polare

Un po' di nomenclatura:

CsF = fluoruro di cesio

CH₄ = metano

HF = fluoruro di idrogeno (gas), acido fluoridrico (liquido)

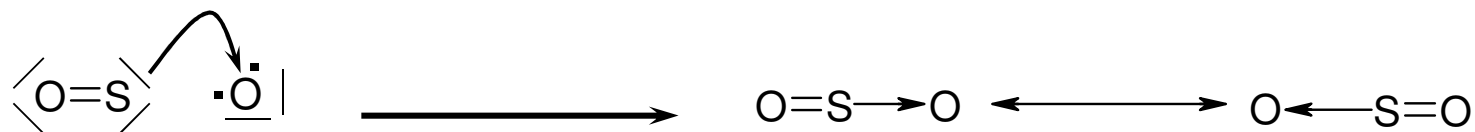
Oltre al legame covalente polare, esistono altre due forme di legame covalente:

1. Legame Covalente Polare



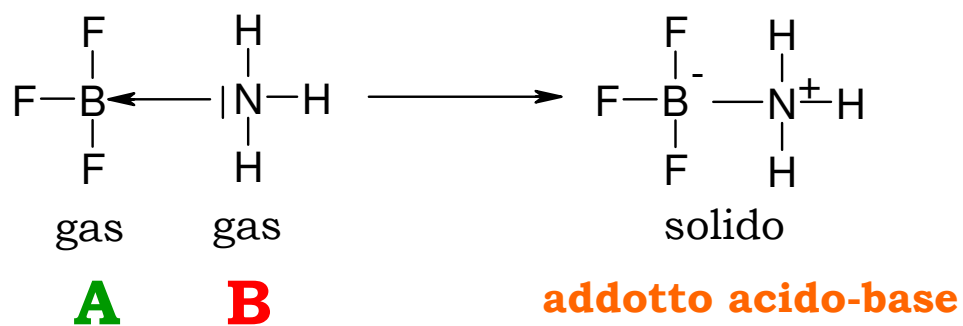
Risonanza ionico-covalente

2. Legame Dativo



Risonanza doppio-dativo

3. Legame Coordinativo



Anticipazione:

A: ACIDO DI LEWIS

Specie in grado di accettare una coppia di elettroni

B: BASE DI LEWIS

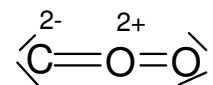
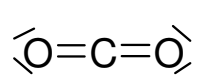
Specie in grado di donare una coppia di elettroni

Le Formule di Lewis: Plausibilità

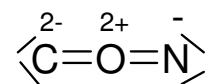
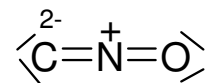
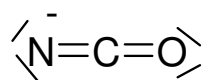
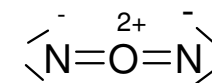
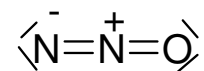
- ❖ Se possibile, deve valere la regola dell'ottetto
- ❖ Le cariche formali devono essere le più piccole possibili (principio di elettroneutralità)
- ❖ Una molecola (o uno ione) è più stabile quando una carica negativa risiede sull'elemento più elettronegativo

E.g.:

Diossido di carbonio, CO₂

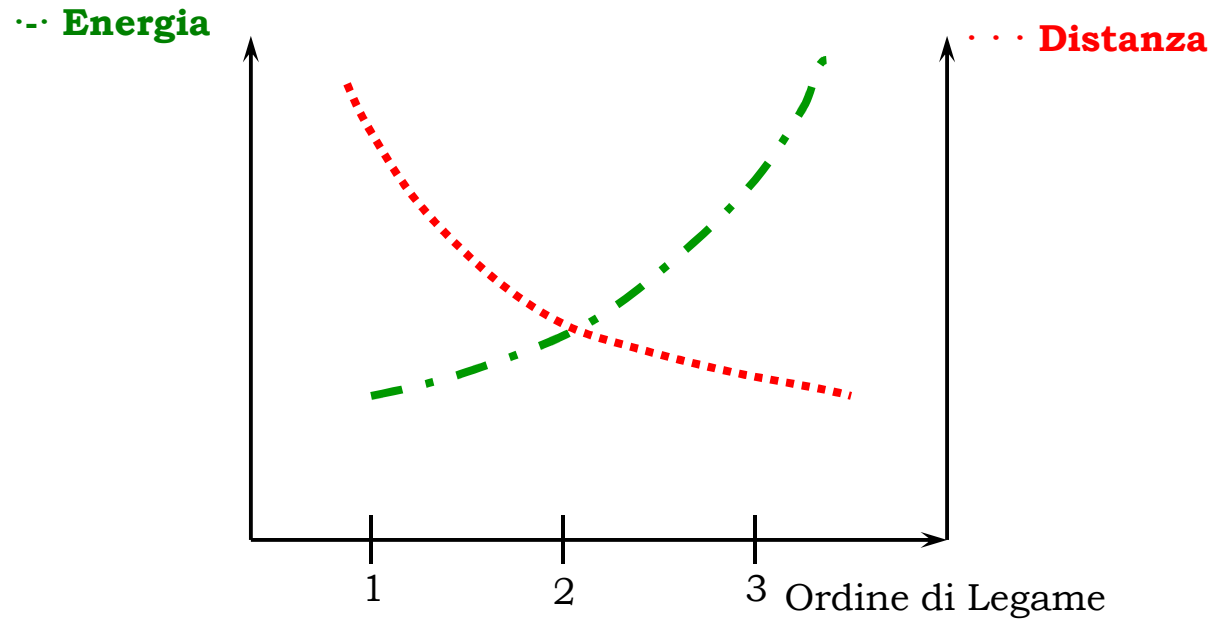


Protossido di azoto, N₂O



Ione cianato, NCO⁻

Legame Covalente: Parametri Energetici e Geometrici



- Forze di legame: energie* tra 100 e 1000 kJ mol⁻¹
- Geometrie di legame: distanze tra 100 e 300 pm (1 e 3 Å**)

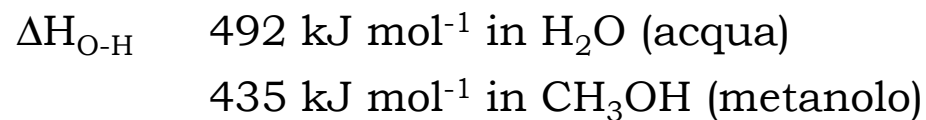
* Variazioni di entalpia (ΔH) che caratterizzano, a pressione costante, la rottura omolitica del legame

** 1 Å = 10⁻¹⁰ m

L'energia di un legame A-B dipende

- ❖ dalle dimensioni di A e B
- ❖ dall'ordine di legame A-B

Per una data coppia AB, varia da composto a composto:



La variazione è sufficientemente contenuta da rendere possibile il calcolo di valori medi.

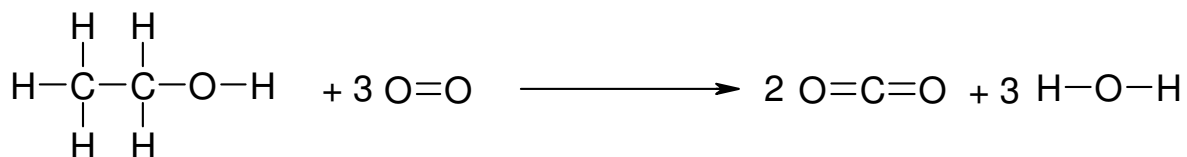
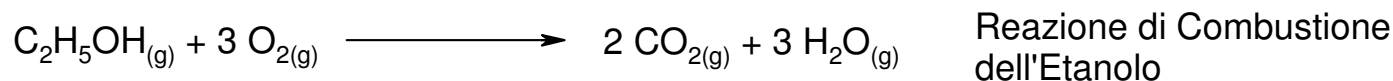
Entalpie Medie di Legame (kJ mol^{-1})

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

Le energie riportate nelle tabelle sono positive, in quanto è necessario fornire energia per rompere un legame. L'energia rilasciata durante la formazione di un legame ha lo stesso valore ma segno opposto.

Legame	ΔH
C-H	412
C-C	348
C $\cdot\cdot$ C	518
C=C	612
C \equiv C	837
C-O	360
C=O	743
C-N	305
N-H	388
N-N	163
N=N	409
N-O	210
N=O	630
N-F	195
N-Cl	381
O-H	463
O-O	157

Previsione delle Entalpie di Reazione Mediante Valori Medi di Energie di Legame



1) Rottura legami nei reagenti:

$$5[\text{C}-\text{H}] + 1[\text{C}-\text{C}] + 1[\text{C}-\text{O}] + 1[\text{O}-\text{H}] + 3[\text{O}=\text{O}]$$

$$5 \times 412 + 1 \times 348 + 1 \times 360 + 1 \times 463 + 3 \times 496 = \mathbf{4719 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

2) Formazione legami nei prodotti:

$$2 \times 2[\text{C}=\text{O}] + 3 \times 2[\text{O}-\text{H}]$$

$$4 \times 743 + 6 \times 463 = \mathbf{5750 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

3) Bilancio totale:

$$\text{H 'Consumata': } 4719 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H 'Guadagnata': } 5750 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{reazione}} = (4719 - 5750) \text{ kJ mol}^{-1} = \mathbf{-1031 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

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

Previsione delle Distanze di Legame

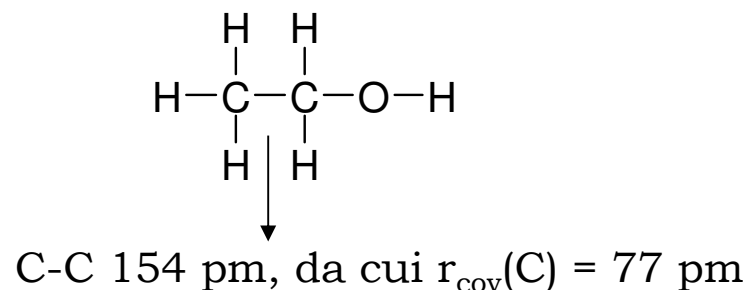
La lunghezza di un legame **covalente** è la somma dei **raggi covalenti** (diversi da raggi atomici, raggi ionici, *etc.*), derivabili mediante:

- ❖ osservazioni sperimentali (Raggi X, spettroscopia)
- ❖ calcoli teorici (quantomeccanici)

La distanza di un legame A-B dipende

- ❖ dalle dimensioni di A e B (*e.g.* C-N < C-C < C-P)
- ❖ dall'ordine di legame A-B (*e.g.* C-O > C=O > C≡O)

Per una data coppia AB, varia da composto a composto, ma in maniera contenuta. Si possono dunque definire dei **valori medi trasferibili** delle distanze di legame:



C-H 114 pm, da cui $r_{\text{cov}}(\text{H}) = 37 \text{ pm}$

C-O 151 pm, da cui $r_{\text{cov}}(\text{O}) = 74 \text{ pm}$

Previsione: O-H, $r_{\text{cov}}(\text{O}) + r_{\text{cov}}(\text{H}) = 111 \text{ pm}$

legami multipli o frazionari necessitano gli opportuni valori o correzioni empiriche

Si possono pertanto costruire

Tabelle di legami covalenti

Legami Covalenti (pm)

Legame	Lunghezza Media	Molecola	Lunghezza di Legame
C-H	109	H ₂	74
C-C	154	N ₂	110
C···C	139 (benzene)	O ₂	121
C=C	134	F ₂	142
C≡C	120	Cl ₂	199
C-O	143	Br ₂	228
C=O	112	I ₂	268
O-H	96		
N-H	101		

Raggi Covalenti (pm).

H 37						
	Be 90	B 82	C 77 67 60	N 75 60 55	O 74 60	F 71
		Al 118	Si 111	P 120	S 102	Cl 99
		Ga 126	Ge 122	As 119	Se 117	Br 114
		In 144	Sn 141	Sb 138	Te 135	I 134

La presenza di più raggi si riferisce a legami singoli, doppi e tripli, rispettivamente.