



IL LEGAME CHIMICO

- 4.1 I legami chimici**
- 4.2 Legame ionico**
- 4.3 Legame covalente**
- 4.4 Legame metallico**
- 4.5 La risonanza**

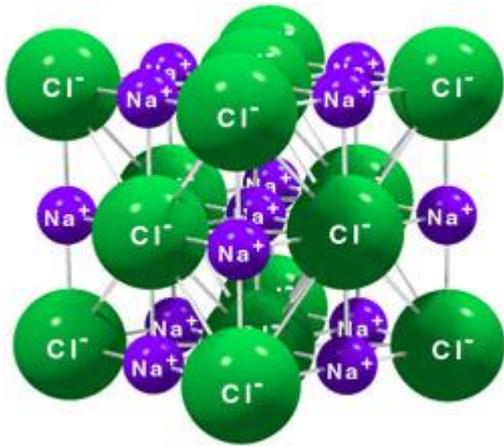
4.1 Legami chimici

Si ha un **legame chimico** quando una forza di natura elettrostatica tiene uniti più atomi in una specie chimica (*legami forti, o intramolecolari*) o più molecole in una sostanza allo stato condensato (*legami deboli, o intermolecolari*).



4.2 Il legame ionico

Il **legame ionico** è un legame chimico di natura elettrostatica che si forma quando le caratteristiche chimico-fisiche dei due atomi sono nettamente differenti, e vi è soprattutto una grande differenza di elettronegatività tra i componenti. Per convenzione si è soliti riconoscere un legame ionico tra due atomi quando la differenza di elettronegatività $\Delta\chi$ è maggiore di 1,7

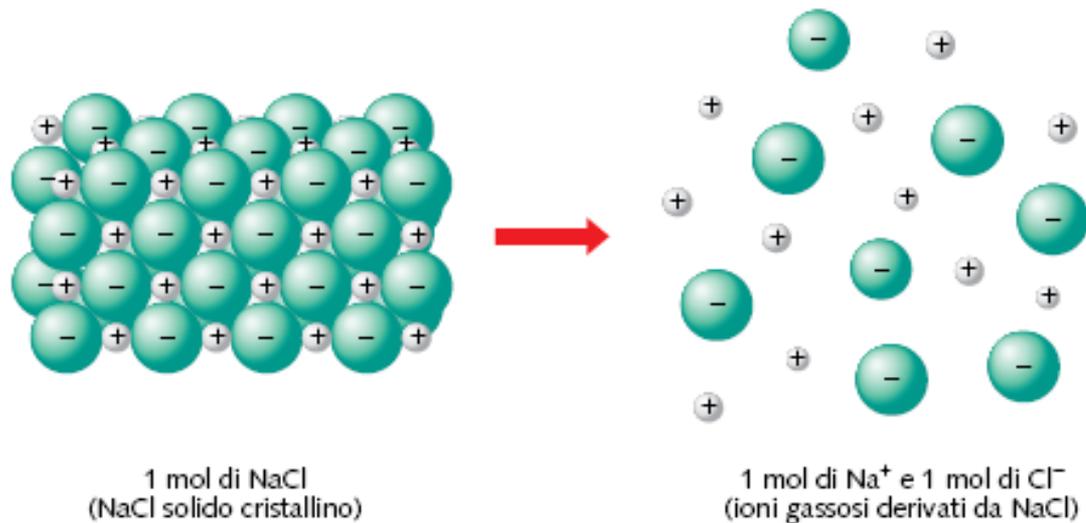


Il legame è ionico

- La differenza di elettronegatività tra gli atomi maggiore di 1,7
- L'attrazione esercitata dal nucleo dell'atomo più elettronegativo sull'altro atomo, meno elettronegativo, è così forte che la nuvola di carica elettronica può considerarsi come spostata completamente sull'elemento più elettronegativo.
- il legame ionico non è direzionale. L'attrazione tra cariche di segno opposto infatti, non si sviluppa in un'unica direzione ma agisce con ugual forza, in tutte le direzioni con simmetria sferica (a pari distanza).

4 • IL LEGAME CHIMICO

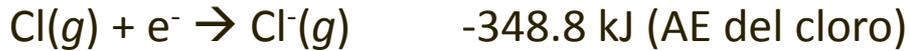
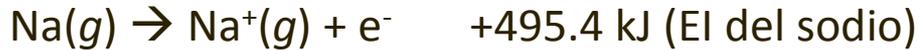
Ad esempio, quando sodio e cloro reagiscono, un elettrone viene trasferito da un atomo di sodio ad un atomo di cloro per formare Na^+ e Cl^- . La variazione energetica che accompagna la formazione di NaCl può essere calcolata utilizzando l'energia di ionizzazione del sodio, l'affinità elettronica del cloro e l'energia reticolare di NaCl.



L'energia reticolare è l'energia necessaria per separare completamente tra loro gli ioni presenti in una mole di un certo composto per formare una nube di ioni gassosi.

4 • IL LEGAME CHIMICO

Facendo riferimento a una sola mole:



Totale: -640.4 kJ

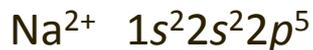
L'energia reticolare rappresenta il principale contributo alla **stabilità** di un qualsiasi composto ionico.

Permette di superare la spesa energetica necessaria per la formazione degli ioni dagli elementi.

4 • IL LEGAME CHIMICO

Le configurazioni dei **gas nobili** sono molto stabili e ci permettono di prevedere la carica che assumerà uno ione.

Consideriamo il caso del **sodio**:



- La formazione di Na^+ non richiede molta energia.
- Na^{2+} non si forma perché la rottura della struttura del core $2s^2 2p^6$ richiede molta energia.

4 • IL LEGAME CHIMICO

Tutti i gas nobili (eccetto He) hanno 8 elettroni di valenza.

La maggior parte degli elementi rappresentativi tende ad acquistare o a cedere elettroni in modo da raggiungere la configurazione del gas nobile più vicino (**regola dell'ottetto**).

In altre parole gli atomi tendono ad acquistare o a cedere elettroni in modo da disporre nel livello più esterno di un **ottetto di elettroni**.

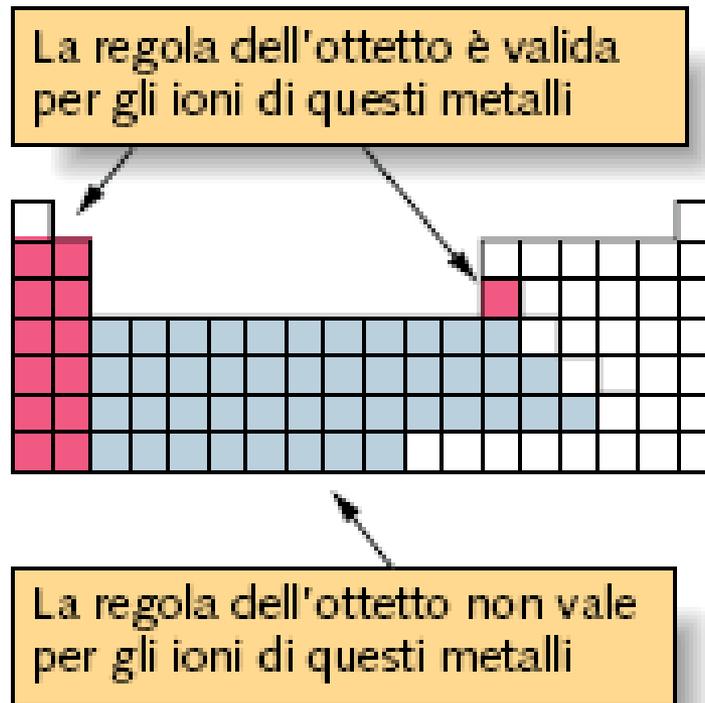
Esempio: Na e K perdono elettroni per raggiungere l'ottetto mentre Cl o O acquistano elettroni per raggiungere l'ottetto.

La regola dell'ottetto, per i composti ionici, funziona bene per i metalli dei Gruppi IA e IIA dal terzo periodo in poi, e per gli anioni dei non metalli

La regola dell'ottetto non vale:

- per Li, Be perché raggiungono la configurazione elettronica dell'elio, He ($1s^2$);
- per l'idrogeno che può formare lo ione H⁻ (configurazione elettronica: $1s^2$) quando reagisce con metalli molto reattivi;
- per gli elementi di transizione e di post-transizione che formano ioni con carica +2 per allontanamento dei due elettroni s più esterni e ioni con carica non semplice da prevedere per allontanamento degli elettroni *d*.

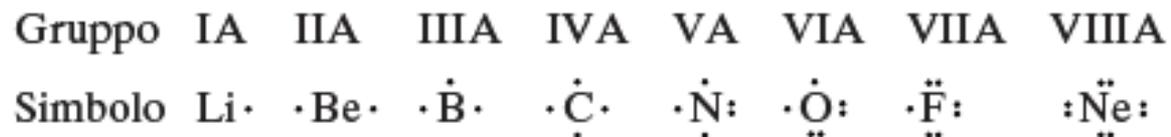
Regola dell'ottetto e tavola periodica



I **simboli di Lewis** evidenziano gli elettroni di valenza.

Il simbolo di Lewis si ottiene scrivendo il simbolo dell'elemento circondato da punti che rappresentano gli elettroni di valenza.

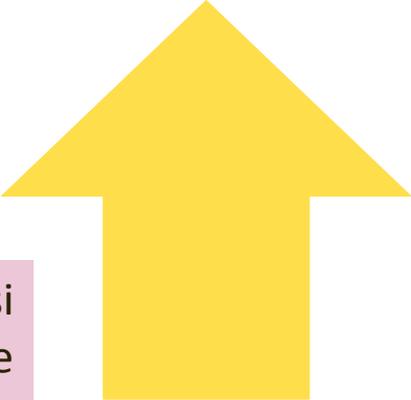
Tutti gli elementi in un gruppo hanno simboli di Lewis simili perché posseggono lo stesso numero di elettroni di valenza.



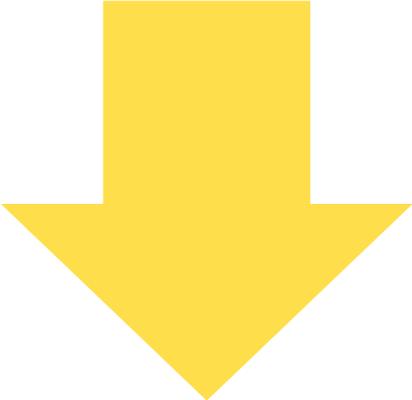
I simboli di Lewis possono essere utilizzati anche per descrivere la formazione di ioni.

4.3 Il Legame covalente

Il **legame covalente** si forma tra atomi che hanno un alto valore di elettronegatività e quindi tra atomi "non metallici".



Il **legame covalente puro** (o covalente omeopolare) si realizza tra atomi dello stesso elemento.



Il **legame covalente polare** (o covalente eteropolare) si realizza tra atomi di elementi diversi (ma i due atomi devono avere una differenza di elettronegatività inferiore a 1,9)

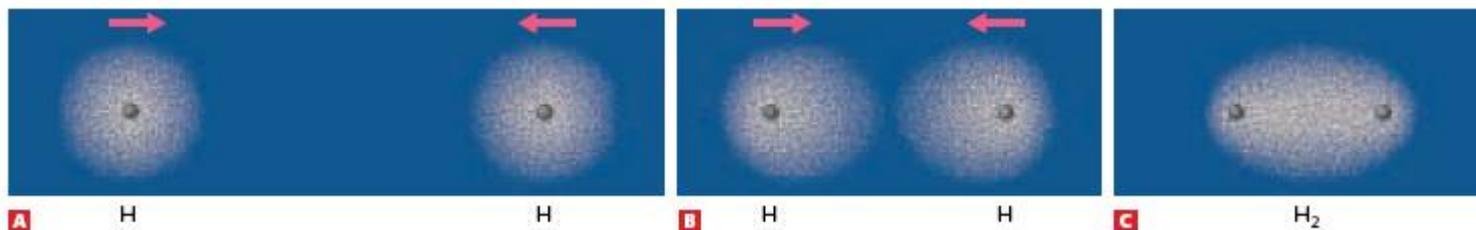
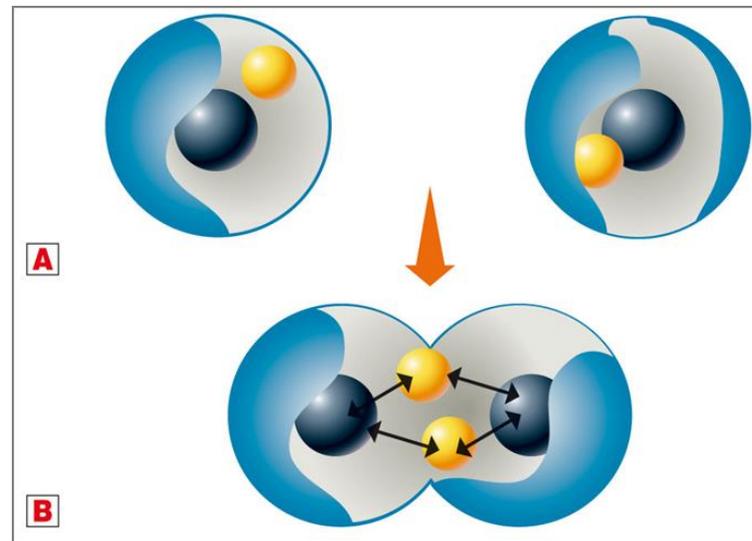
4.3 Il Legame covalente (puro)

Il legame covalente si instaura con la messa in condivisione degli elettroni di valenza tra gli atomi.

Molte sostanze che presentano solo non-metalli si presentano come molecole.

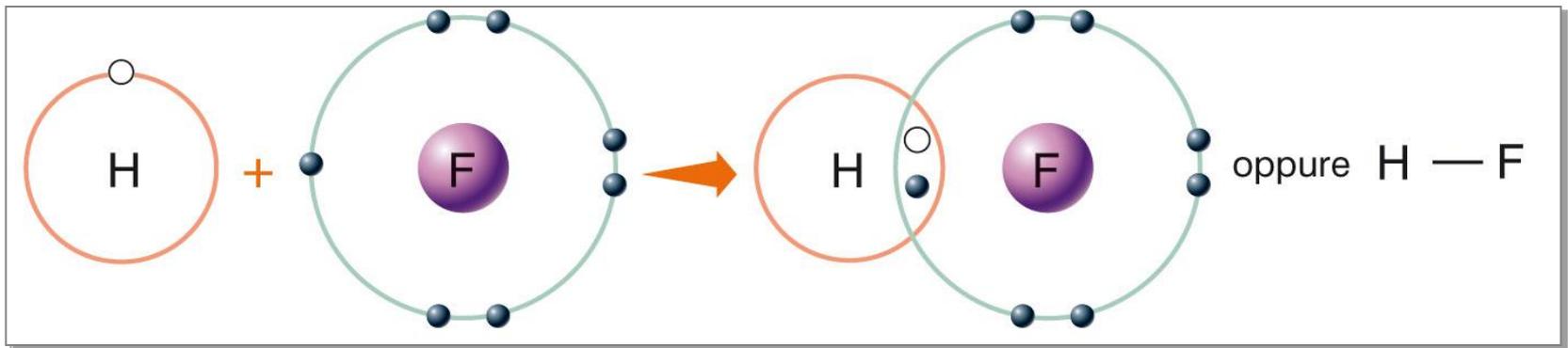
Ad esempio due atomi di Idrogeno condividono una coppia di elettroni

Le molecole si formano per **condivisione di elettroni**.



A) Due atomi di H si avvicinano. B) Le loro densità elettroniche vengono attratte nella zona compresa tra i due nuclei. C) La densità elettronica si concentra fra i due nuclei.

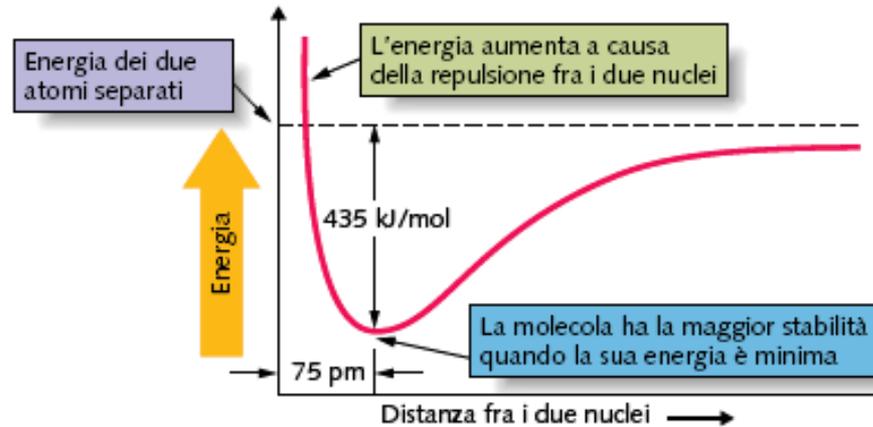
4.3 Il Legame covalente (polare)



Gli elettroni sono messi in compartecipazione per raggiungere l'ottetto e appartengono in contemporanea a entrambi gli atomi che li condividono.

4 • IL LEGAME CHIMICO

I legami covalenti sono caratterizzati dalla **lunghezza di legame** (distanza media tra i nuclei) e dall'**energia di legame** (quantità di energia che viene rilasciata quando si forma il legame).



L'energia della molecola di idrogeno raggiunge un valore minimo quando le forze di attrazione e di repulsione si equivalgono.

I simboli di Lewis possono essere usati per rappresentare gli **elettroni condivisi**.

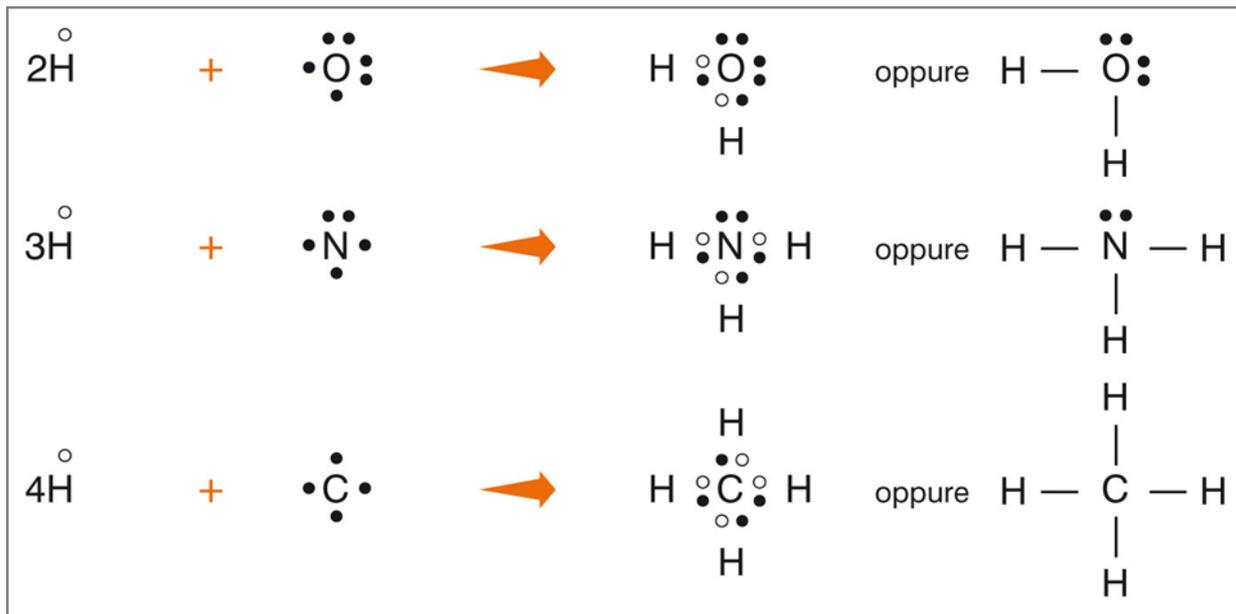


Si considera ciascun atomo di idrogeno come se avesse due elettroni.

Per semplicità la coppia di elettroni condivisi può essere rappresentata con un trattino.

Esempio: la molecola di idrogeno può essere rappresentata H-H.

Una formula descritta con i simboli di Lewis è chiamata formula di Lewis o struttura di Lewis.



Il termine **formula di struttura** viene adoperato perché indica come gli atomi presenti nella molecola si legano tra loro.

Molte molecole obbediscono alla regola dell'ottetto.

Gli atomi che formano legami covalenti tendono a condividere un numero di elettroni tale da consentire il completamento del livello di valenza con otto elettroni.

Nella maggior parte dei loro composti molecolari carbonio, azoto e ossigeno formano rispettivamente quattro, tre e due legami covalenti.

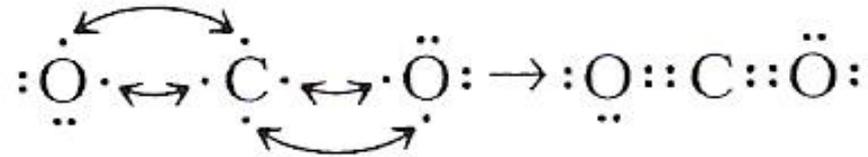
4 • IL LEGAME CHIMICO

Il legame formato dalla condivisione di una coppia di elettroni è detto **legame singolo**.

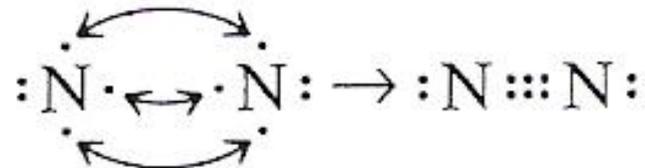
È comune la formazione di legami **doppi** e **tripli**.

Esempi:

Diossido di carbonio



Azoto



4.3 Il Legame covalente: in chimica organica

Molti dei composti che incontriamo nella vita quotidiana sono composti organici.

I più semplici idrocarburi sono gli alcani che hanno formula generale C_nH_{2n+2} .

I primi tre alcani sono: metano, etano, propano-

In **forma condensata**:

- metano: CH_4
- etano: CH_3CH_3
- propano: $CH_3CH_2CH_3$

Legame	Energia (kJ/mol)	Lunghezza (Å)
singolo	347	1,54
doppio	598	1,34
triplo	812	1,20

Con quattro atomi di carbonio esistono due modi diversi di disporre gli atomi.

butano: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bp = -0.5°C

isobutano: CH_3CHCH_3 bp = -11.7°C



Gli idrocarburi che contengono un doppio legame hanno formula generale C_nH_{2n} e sono chiamati **alcheni**.

Gli idrocarburi che contengono tripli legami hanno formula generale $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ e sono chiamati **alchini**.

- *etene*: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (etilene)
- *etino*: $\text{CH}\equiv\text{CH}$ (etino)

4 • IL LEGAME CHIMICO

Molti composti organici contengono anche **ossigeno** e **azoto**.

Vengono considerati derivati dagli idrocarburi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno.

Il simbolo “R” indica un radicale idrocarburico come CH_3^- , o CH_3CH_2^- .

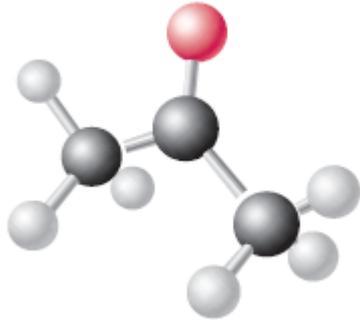
Le principali classi di composti organici sono: alcoli, aldeidi, chetoni, acidi, ammine.

Principali classi di composti organici contenuti ossigeno e azoto

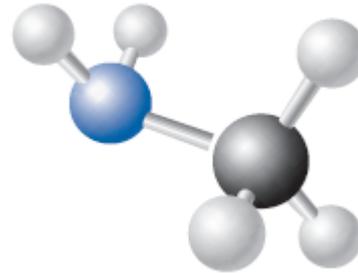
Classe	Formula generale ^a	Esempio
Alcoli	$R-OH$	CH_3-OH alcol metilico
Aldeidi	$R-\overset{O}{\parallel}C-H$	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-H$ acetaldeide
Chetoni	$R-\overset{O}{\parallel}C-R$	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-CH_3$ acetone
Acidi	$R-\overset{O}{\parallel}C-OH$	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-OH$ acido acetico
Ammine	$R-NH_2$ $R-NH-R$ $R-\overset{\text{R}}{\underset{ }{N}}-R$	CH_3-NH_2 metilammina

^aR indica un residuo idrocarburico come $-CH_3$ oppure $-CH_2CH_3$.

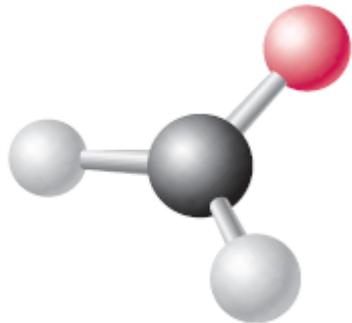
Alcune strutture molecolari



acetone



metilammina



formaldeide

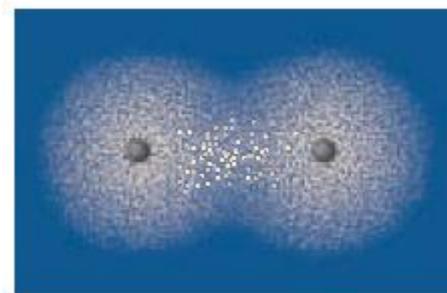
4 • IL LEGAME CHIMICO

Quando due atomi uguali formano un legame covalente gli elettroni condivisi si ripartiscono in modo equo.

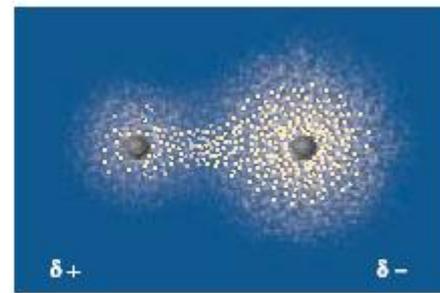
Quando si combinano due atomi diversi un nucleo attrae con maggior forza gli elettroni di legame rispetto all'altro.

L'**elettronegatività** è il termine usato per descrivere l'attrazione di un atomo nei confronti degli elettroni in un legame. A) La densità elettronica della coppia di legame è distribuita uniformemente tra i due atomi di H a formare un legame covalente **non polare**.

B) La densità elettronica nella molecola di HCl è spostata in modo netto dalla parte del Cl portando ad una parziale separazione della carica e quindi a un legame covalente **polare**.



A H — H



B H — Cl

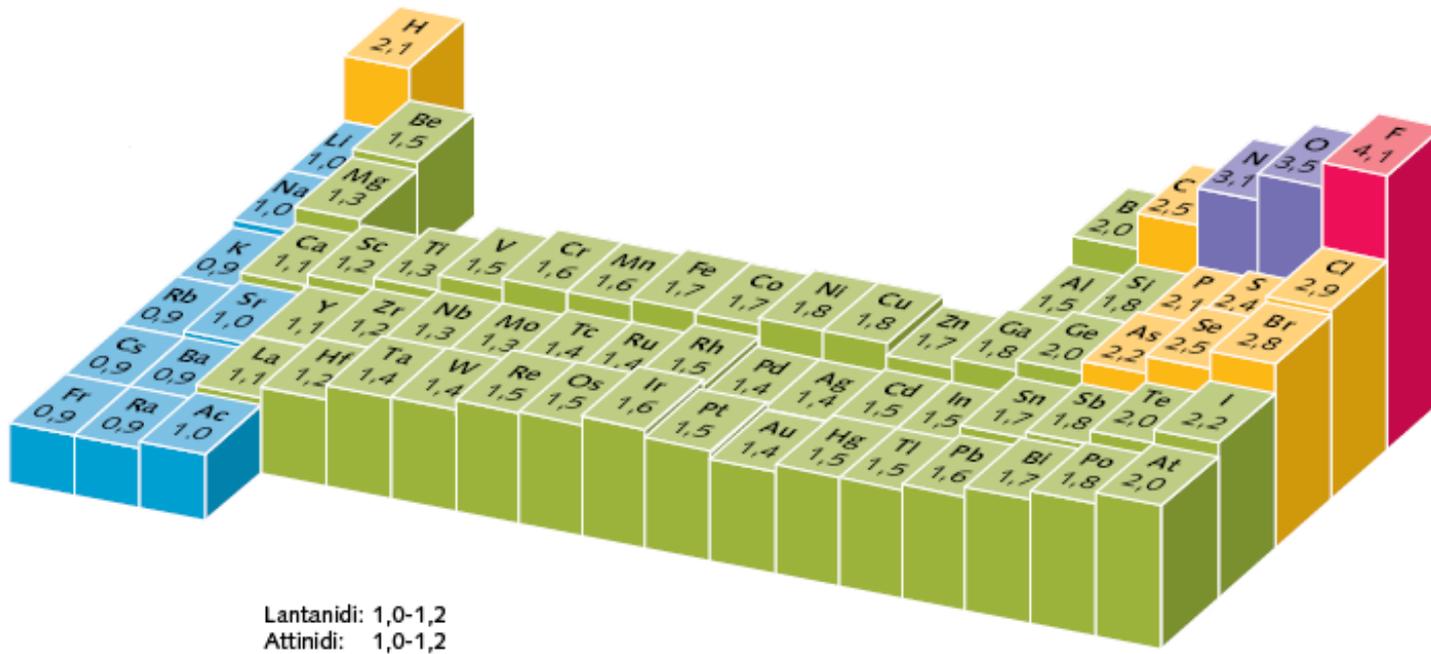
4 • IL LEGAME CHIMICO

Linus Pauling ha proposto una scala arbitraria delle elettronegatività dei vari elementi espresse da unità adimensionali, da prendere quindi in valore assoluto. Dalla tabella che segue, si può notare che l'elemento più elettronegativo è il fluoro F, posto in alto a destra della tavola periodica; l'elemento con l'elettronegatività minore è il francio Fr, posto nell'angolo in basso a sinistra della tavola periodica, con una stasi negli elementi di transizione e decresce dall'alto verso il basso all'interno di un gruppo.

La scala di elettronegatività è utile per stabilire se due atomi legati X-Y è covalente polare, se è più polare di un altro, quale atomo di quelli coinvolti nel legame assume la carica parziale negativa e quale la carica parziale positiva

4 • IL LEGAME CHIMICO

In generale l'elettronegatività aumenta in un Gruppo procedendo dal basso verso l'alto e in un Periodo da sinistra a destra.



4 • IL LEGAME CHIMICO

L'elemento con il maggior valore di elettronegatività acquista una parziale carica negativa.

La differenza di elettronegatività indica il **grado di polarità** di un legame covalente.

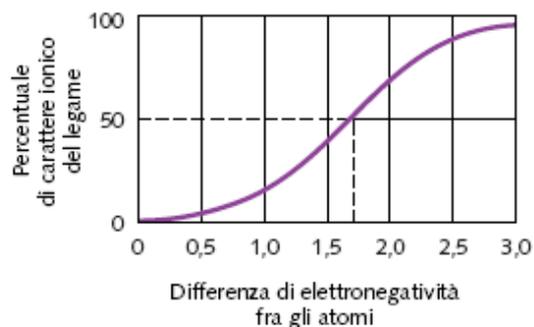
Non esiste una linea di separazione netta fra il *legame ionico* e il *legame covalente*.

Un legame è prevalentemente ionico quando la differenza di elettronegatività fra i due atomi è molto grande.

Percentuale indicativa di ionicità di legame da calcoli di differenze di elettronegatività degli atomi interessati	
Differenza di elettronegatività	% indicativa di ionicità del legame
0,5	20
1,0	40
1,5	60
2,0	80

4 • IL LEGAME CHIMICO

Il grado di polarità di un legame, o **carattere ionico**, varia in modo continuo al variare della differenza di elettronegatività.



Per prevedere il tipo di legame, possono essere più utili anche alcune regole empiriche

Elementi metallici (gruppi 1-12 e in parte 13) formano legami metallici con un altro elemento metallico

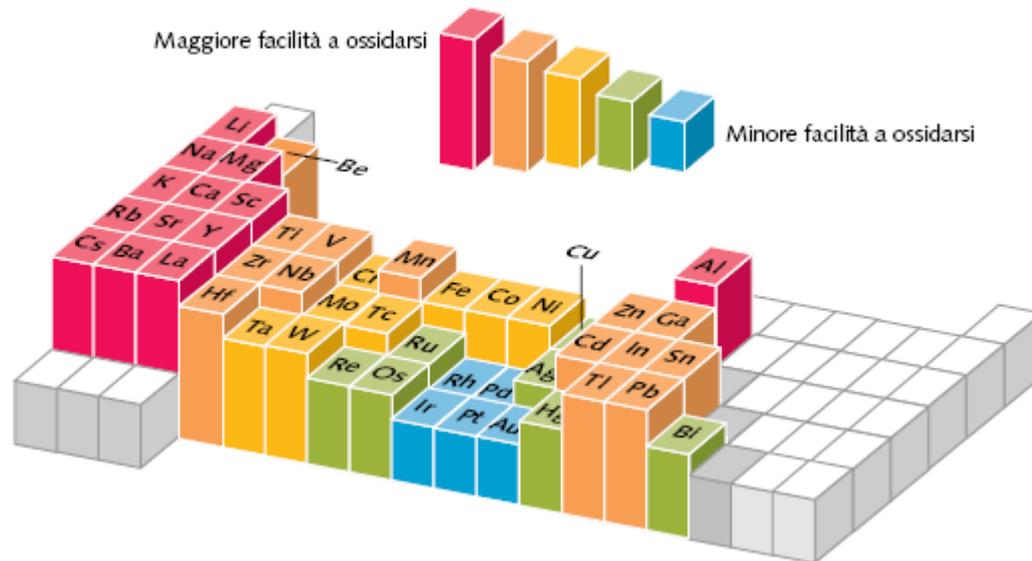
Elementi metallici formano legami altamente ionici con elementi non metallici

Elementi semimetallici (gruppo 13 e in parte 14) e non metallici (gruppi 15, 16 e 17) formano un legame covalente con un altro semimetallico o non metallico)

4.4 Il legame metallico

La **reattività dei metalli** fa riferimento alla loro tendenza a ossidarsi.

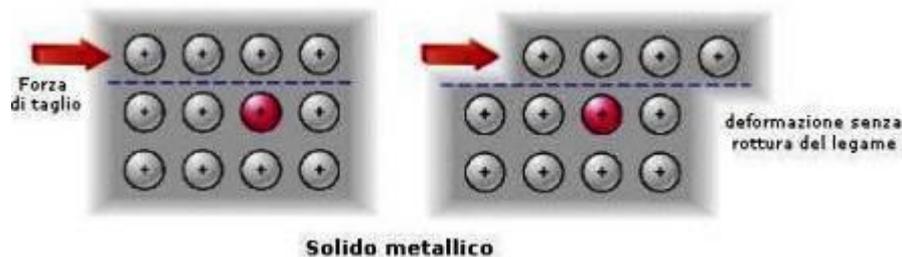
Più basso è il valore dell'elettronegatività più alta è la tendenza del metallo ad ossidarsi. I metalli più facilmente ossidabili si trovano all'estrema sinistra della tavola periodica.



4 • IL LEGAME CHIMICO

Il Legame metallico è il legame che spiega la struttura e le proprietà dei metalli. Nel formare il legame, gli atomi metallici mettono in comune gli elettroni dello strato esterno e formano ioni metallici positivi e una nube di elettroni mobili (cioè non più vincolati a muoversi attorno a un solo nucleo) che avvolge tutti gli ioni del metallo e li tiene fissi in un reticolo tridimensionale. Questo tipo di legame spiega alcune proprietà comuni dei metalli:

- Quasi tutti (ma non tutti, es. il mercurio) sono solidi a temperatura ambiente
- Sono malleabili (cioè mediante pressione possono essere ridotti in lamine molto sottili formate da pochi strati atomici)
- Sono duttili, cioè possono essere ridotti in fili
- Conducono il calore e la corrente elettrica
- Sono lucenti



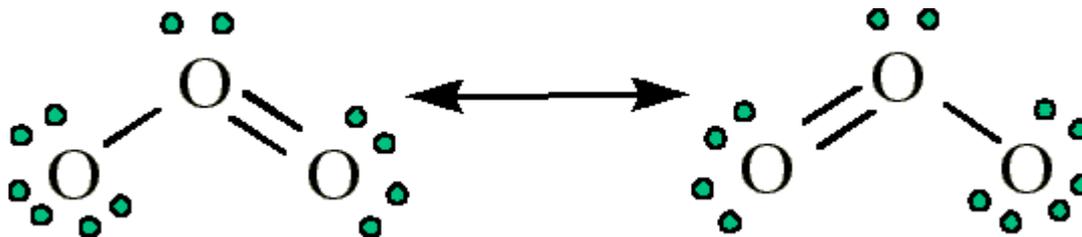
Saper scrivere le formule di struttura di Lewis



Le strutture di Lewis permettono di scrivere correttamente le strutture delle molecole. Se la struttura che dobbiamo rappresentare è quella di uno ione si deve **aggiungere** o **sottrarre** un elettrone di valenza per ciascuna carica negativa o positiva.

4.5 La risonanza

L'ozono protegge la Terra e i suoi abitanti dall'intensa radiazione ultravioletta del Sole. Tale composto è un gas instabile, diamagnetico, di colore blu, con un caratteristico odore pungente. Una importante caratteristica di questa molecola è che la lunghezza dei due legami O-O è identica, il che suggerisce che i due legami Ossigeno-Ossigeno sono equivalenti. Usando la regole di Lewis esistono due modi diversi di rappresentare la struttura della molecola

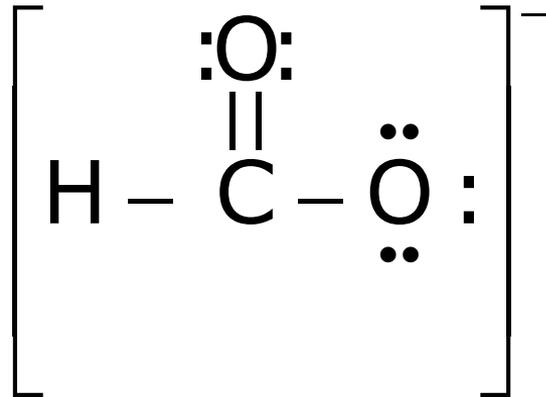


Queste due strutture sono equivalenti nel senso che entrambe possiedono un doppio legame da una parte rispetto all'atomo centrale e un legame singolo dall'altra parte.

Pauling per spiegare ciò propose la teoria della risonanza. Si usano strutture di risonanza per rappresentare il legame in una molecola o in uno ione quando una singola struttura di Lewis non riesce a descrivere correttamente la struttura elettronica reale

Un altro esempio in cui è presente la risonanza è lo ione formiato.

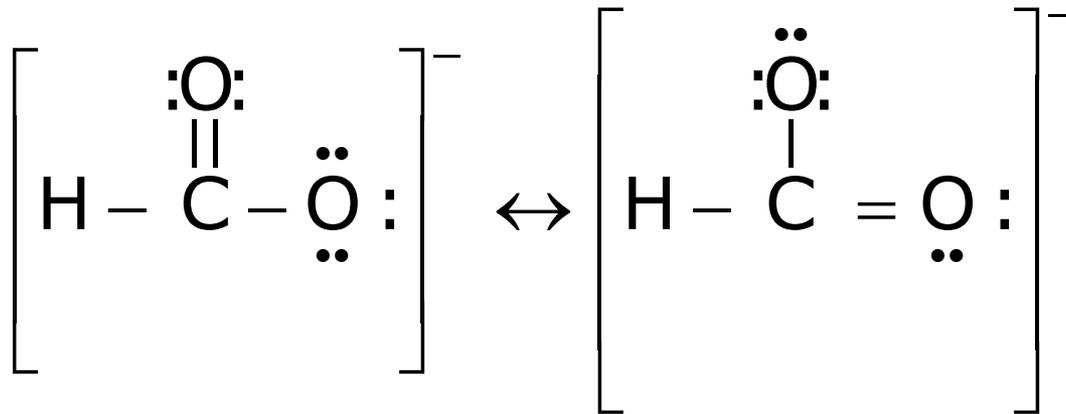
La formula di Lewis determinata è la seguente:



I dati sperimentali indicano però che tutti i legami C–O sono uguali.

4 • IL LEGAME CHIMICO

La struttura reale della molecola può essere rappresentata solo dall'insieme delle possibili strutture di Lewis.

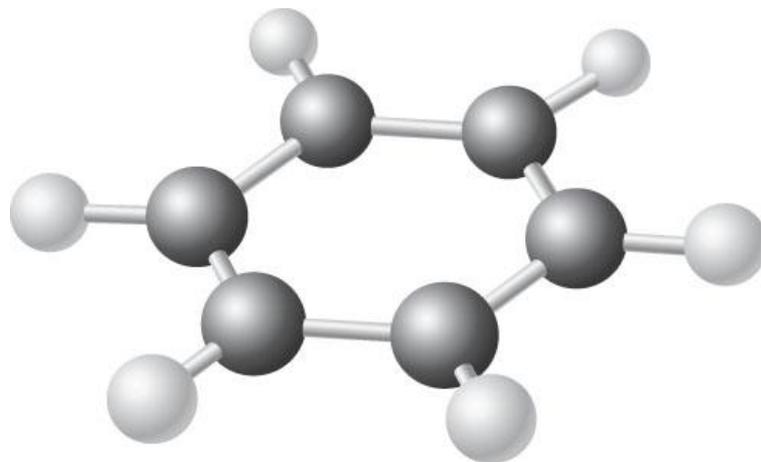


Queste strutture sono chiamate **strutture di risonanza** e la struttura reale dello ione è definita un **ibrido di risonanza**.

4 • IL LEGAME CHIMICO

L'energia complessiva di un ibrido di risonanza è minore rispetto a quella di ciascuna delle strutture di risonanza.

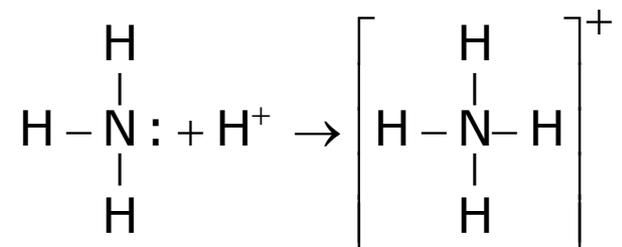
La maggiore stabilità dovuta alla risonanza viene detta **energia di risonanza**. Il benzene ha una struttura esagonale planare ed è un ibrido di risonanza. La sua energia di risonanza è di circa 146 kJ/mol.



4 • IL LEGAME CHIMICO

Entrambi gli elettroni di un legame covalente di coordinazione provengono dallo stesso atomo

Consideriamo la formazione dello ione ammonio da ammoniaca e ione H^+ in soluzione acquosa.



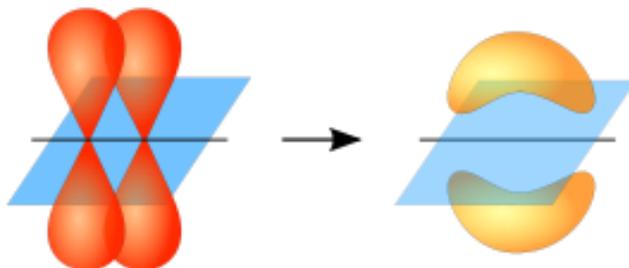
L'azoto dona entrambi gli elettroni per formare il legame con H^+ .

Questo tipo di legame è chiamato **legame covalente di coordinazione**.

Il concetto di legame covalente di coordinazione è importante per capire cosa accade durante la formazione del legame.

4 • IL LEGAME CHIMICO

Il **legame π (pi greco)** è un legame chimico covalente formato per sovrapposizione laterale di due orbitali di opportuna simmetria. Il legame risultante si estende al di sopra e al di sotto il piano in cui giace il legame σ che congiunge i due stessi nuclei, caratterizzato da simmetria cilindrica, e presenta quindi massima densità elettronica nello spazio situato sopra e sotto il piano dei due nuclei in questione. Per questo motivo spesso si usa il termine *nuvola π* per descrivere tale legame. Fra i due si estende un piano nodale. Un fatto degno di nota consiste nella rigidità del legame π , che non permette la libera rotazione, generando isomeria geometrica. Altre caratteristiche sono la maggiore polarizzabilità e la maggiore facilità con cui gli elettroni π possono essere promossi in un orbitale antilegante.



Il **legame** di tipo σ (**sigma**), avviene tra due **atomi** che mettono in comune un **elettrone** ciascuno (avendo tali elettroni **spin** opposti) e si forma con la sovrapposizione degli **orbitali** più esterni.

Nel caso in cui due atomi di carbonio di una molecola organica siano legati da un legame semplice, tale legame sarà un legame σ . Se invece due atomi di carbonio sono legati da un **doppio legame**, tale doppio legame sarà costituito da un legame σ e un **legame π** . Infine se due atomi di carbonio sono legati da un triplo legame, tale triplo legame sarà costituito da un legame σ e due legami π .

Ciò che differenzia principalmente il legame σ dal legame π è che la sovrapposizione degli orbitali nel caso del legame σ avviene lungo la congiungente i due nuclei degli atomi interessati nel legame, con una simmetria di tipo **cilindrico**. Di conseguenza il legame σ è più forte del legame π . Tale sovrapposizione crea una zona, detta **zona di ricopertura**, che permette di definire quanto il legame sia forte: maggiore è la zona di ricopertura, tanto più forte sarà il legame σ . Questo tipo di legame non presenta **piani nodali**. Il legame σ non è rigido e a **temperatura ambiente** composti che presentano legame semplice possiedono l'**energia** necessaria affinché si abbia la libera rotazione, con la conseguenza di generare **conformer**.

