



POLITECNICO
MILANO 1863

1863 POLITECNICO DI MILANO

Corsa di Chimica Generale

Ingegneria Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

I legami chimici – A.A. 2024/25

❖ Il legame chimico

- ✓ La caratteristica principale della *chimica* è lo studio della trasformazione della materia attraverso *reazioni chimiche*.
- ✓ Le reazioni chimiche avvengono con una riorganizzazione degli atomi presenti nelle sostanze di partenza, *reagenti*, a dare delle nuove sostanze, *prodotti*.
- ✓ Nella pratica ciò avviene attraverso la rottura e la formazione di legami tra gli atomi coinvolti → *legami chimici*.
- ✓ Il legame chimico è quindi una connessione tra atomi che **si forma quando la nuova disposizione di elettroni e nuclei ha energia minore rispetto a quella dei due atomi separati (di partenza)**.



❖ Il legame chimico

- ✓ La formazione del legame chimico coinvolge gli elettroni.

✓ Gli unici elementi che, in natura, esistono come atomi isolati sono i *gas nobili*: la loro *configurazione elettronica* è motivo della loro particolare stabilità.

Struttura di Lewis	Configurazione elettronica	Numero di elettroni di valenza
H: $\ddot{\cdot}$	$1s^2$	2
N: $\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	8
Ar: $\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8
K: $\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}$	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^6$	8
Xe: $\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}$	$[Kr]5s^2 4d^{10} 5p^6$	8
Rn: $\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}\ddot{\cdot}$	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	8

- ✓ Gli elementi hanno la tendenza a perdere o acquistare elettroni per raggiungere al **configurazione elettronica** del gas nobile a loro più vicino: c'è una *stabilizzazione* notevole quando lo strato livello energetico) esterno (*strato di valenza*) è completamente occupato.



Esempi:

- ❖ **L'idrogeno** tende a reagire per avere 2 elettroni → raggiunge la configurazione dell'**He**.
- ❖ Gli elementi del **secondo periodo** vogliono avere 8 elettroni nello strato esterno → si raggiunge la configurazione di **Ne**, *regola dell'ottetto*.
- ❖ Dal **terzo periodo** si possono avere anche 18 elettroni nello strato esterno → si raggiunge la configurazione di **Ar**, *espansione dell'ottetto!*

13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	He
5 $^2P_{1/2}$ B Boron [10.806, 10.821] $1s^2 2s^2 2p$ 8.2980	6 3P_0 C Carbon [12.0096, 12.0116] $1s^2 2s^2 2p^2$ 11.2603	7 $^4S_{3/2}$ N Nitrogen [14.00643, 14.00728] $1s^2 2s^2 2p^3$ 14.5341	8 3P_2 O Oxygen [15.99903, 15.99977] $1s^2 2s^2 2p^4$ 13.6181	9 $^2P_{3/2}$ F Fluorine 18.998403163(6) $1s^2 2s^2 2p^5$ 17.4228	10 1S_0 Ne Neon 20.1797(6) $1s^2 2s^2 2p^6$ 21.5645
13 $^2P_{1/2}$ Al Aluminum 26.9815384(3) $[Ne]3s^2 3p$ 5.9858	14 3P_0 Si Silicon [28.084, 28.086] $[Ne]3s^2 3p^2$ 8.1517	15 $^4S_{3/2}$ P Phosphorus 30.973761998(5) $[Ne]3s^2 3p^3$ 10.4867	16 3P_2 S Sulfur [32.059, 32.076] $[Ne]3s^2 3p^4$ 10.3600	17 $^2P_{3/2}$ Cl Chlorine [35.446, 35.457] $[Ne]3s^2 3p^5$ 12.9676	18 1S_0 Ar Argon [39.792, 39.963] $[Ne]3s^2 3p^6$ 15.7596



Esempi:

- ❖ L'**idrogeno** tende a reagire per avere 2 elettroni → raggiunge la configurazione dell'**He**.
 - ❖ Gli elementi del **secondo periodo** vogliono avere 8 elettroni nello strato esterno → si raggiunge la configurazione di **Ne**, **regola dell'ottetto**.
 - ❖ Dal **terzo periodo** si hanno fino a 18 elettroni nello strato esterno → si raggiunge la configurazione di **Ar**, **espansione dell'ottetto!**
-
- ✓ Queste cessioni, acquisizioni o condivisioni di elettroni avvengono tramite interazioni con altri atomi: quando questa interazione è stabile, si è instaurato un *legame chimico*.
 - ✓ Il sistema tende sempre a raggiungere lo stato di *minima energia*: il legame si instaura se viene liberata energia.



✓ *Tipi di legami*

- Nel legame entrano in gioco gli elettroni più esterni, quelli dello strato di valenza.
- Il *tipo di legame* dipende da come gli elettroni vengono condivisi tra gli atomi:
 - **Legame ionico:** *trasferimento completo di elettroni da un atomo all'altro* → *formazione di ioni*
 - **Legame covalente:** *condivisione di elettroni*
 - **Legame metallico**



➤ Il legame ionico

- *Il legame è dato da attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta*
- Un atomo tenderà a perdere un e^- , l'altro ad acquistarlo



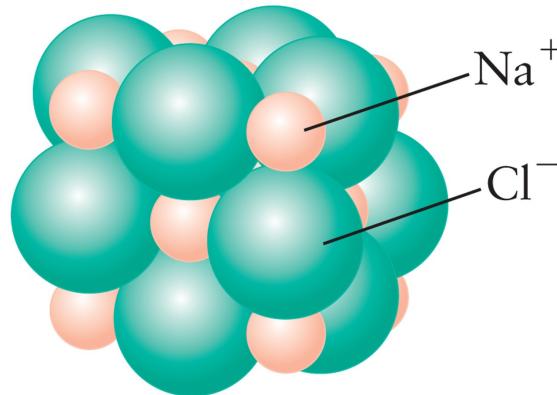
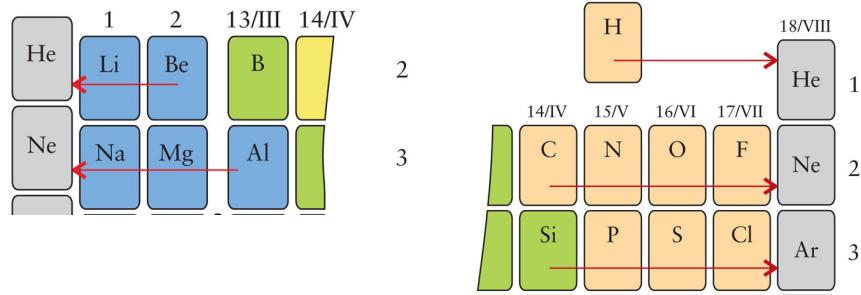
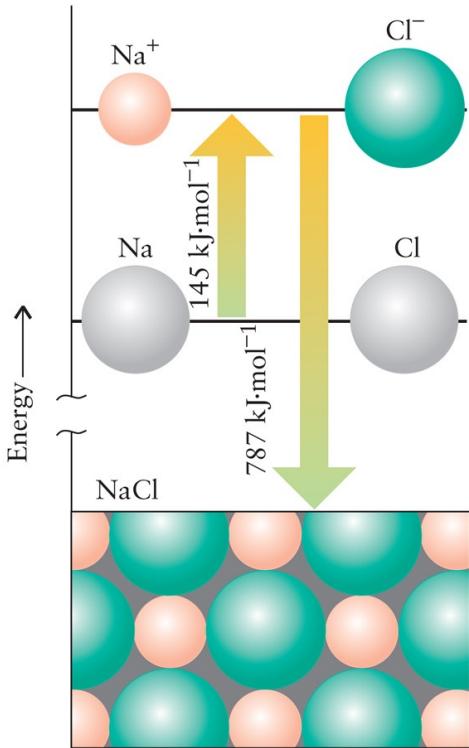
- L'investimento di **energia nella ionizzazione** è ampiamente **ripagato** dall'instaurarsi di un network di **attrazioni elettrostatiche** che rende la struttura complessiva molto stabile → **energia di reticolo!**



Esempio:

Formazione del legame ionico per **NaCl**:

Na è $[Ne]3s^1$, **Cl** è $[Ne]3s^23p^5$: il primo tenderà a perdere un e^- , il secondo ad acquistarlo.

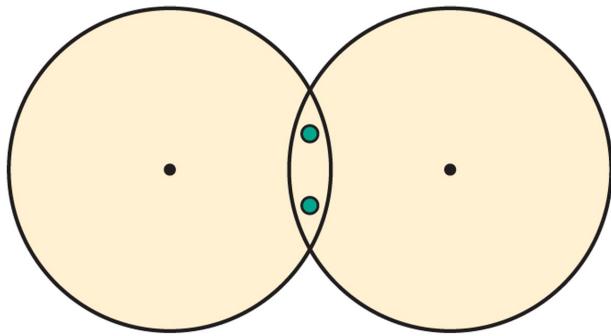


«Legame» ionico è, in realtà, un termine impreciso: non esiste una molecola di NaCl! È un **sale!**



➤ *Il legame covalente*

- *Legame tra atomi non metallici che condividono una coppia di elettroni.*



Il legame covalente è il legame “per eccellenza”: ha una precisa lunghezza, direzionalità, energia, e viene usato dagli atomi per formare le molecole.

- I *non metalli* esistono allo stato elementare come molecole bi- o pluriatomiche attraverso la formazione di legami covalenti (ad eccezione dei *gas nobili* che sono monoatomici).

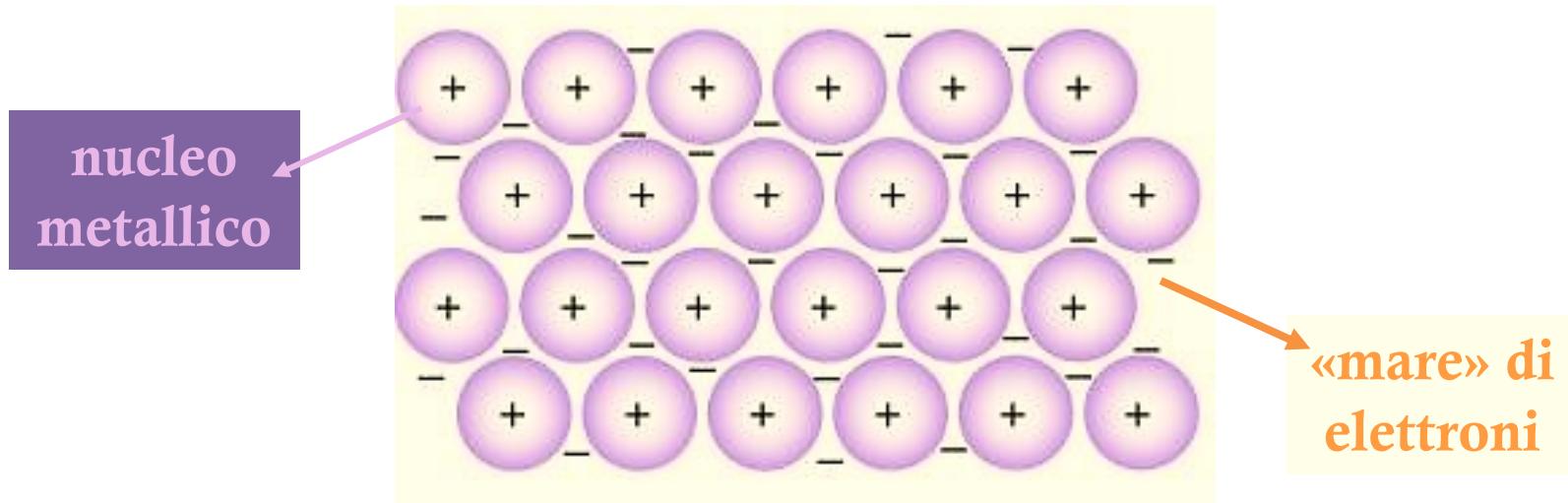
Esempio:

Il legame F-F



➤ *Il legame metallico*

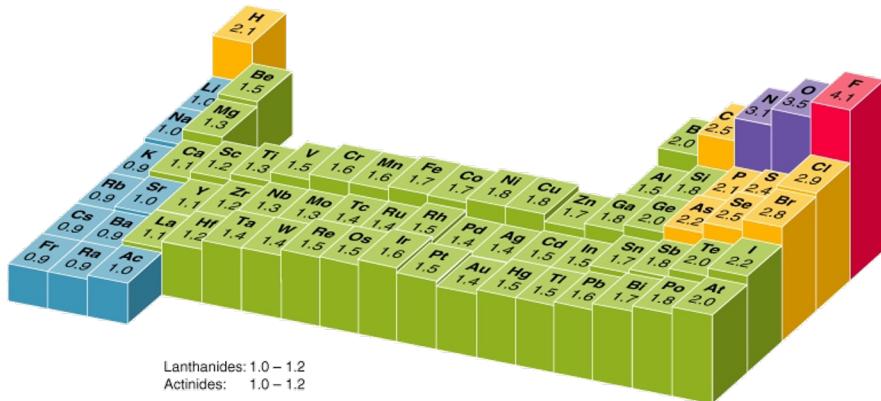
- *Il legame metallico non è localizzato tra due atomi. In un metallo, gli atomi sono organizzati in un cristallo elettricamente neutro descrivibile come una serie di cationi (i nuclei) immersi in un “mare” di elettroni.*



◆ L'elettronegatività

Nel 1932, *Linus Pauling* notò che, spesso, l'energia di un legame A-B era maggiore della media delle energie di legame A-A e B-B. C'era, quindi, una *stabilizzazione*: alcuni elementi avevano la tendenza a trattenere gli elettroni.

Questa tendenza venne chiamata *elettronegatività*, simboleggiata dalla lettera **X**.

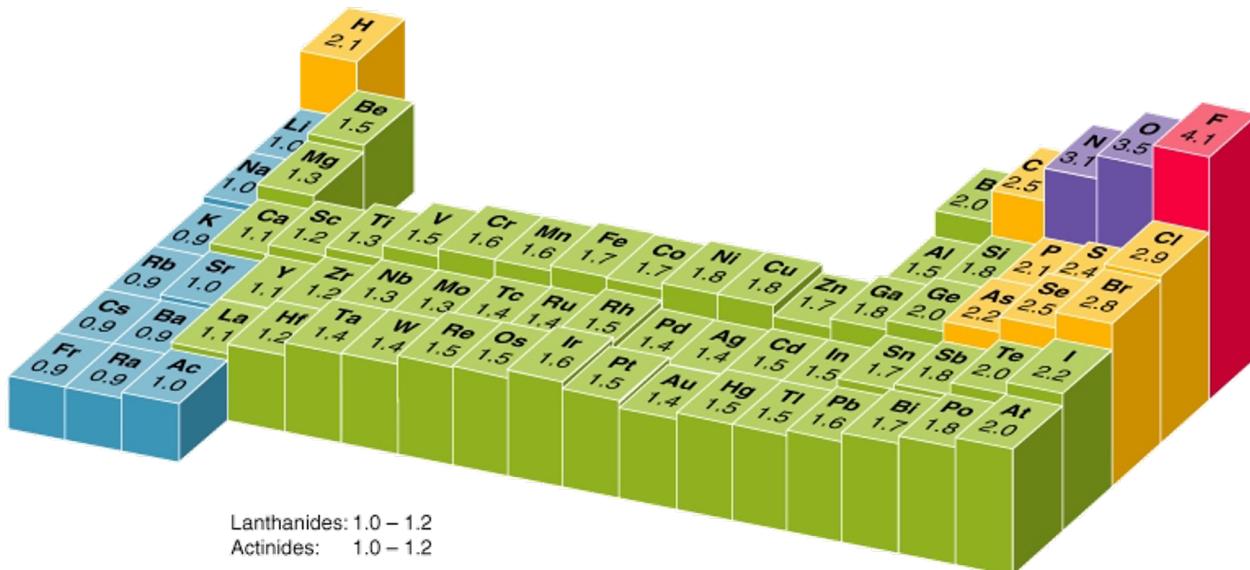


- Si tratta di una scala relativa e adimensionale: ponendo arbitrariamente $\chi_H = 2,20$, si ottiene una scala che varia da 0,7 (Fr) a 4,0 (F)

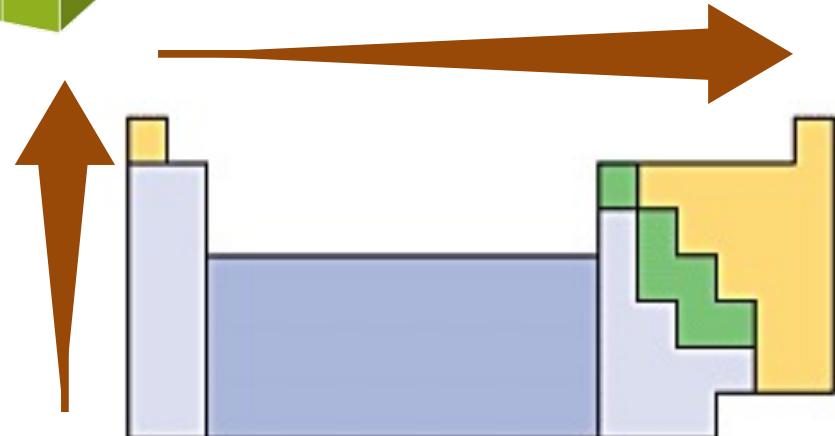
Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.



- L'elettronegatività diminuisce nei gruppi ed aumenta nei periodi
- I metalli hanno, in genere, bassa elettronegatività



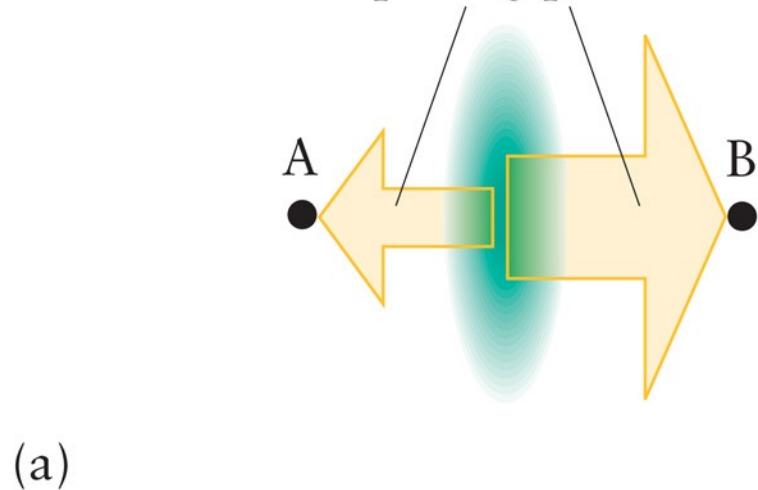
Copyright 2000 John Wiley and Sons, Inc.



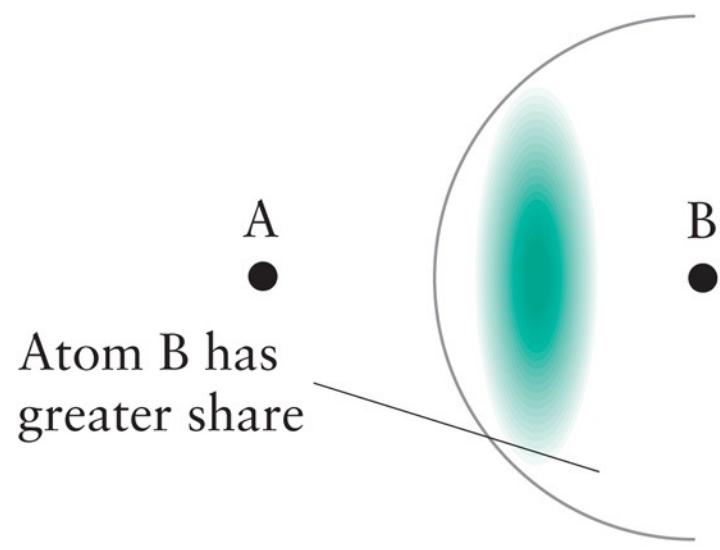
✓ L'elettronegatività: legame ionico o covalente?

- Il legame covalente tra due atomi uguali (elemento) è detto **puro** in quanto gli elettroni di legame sono condivisi in misura uguale tra i due atomi.
- Nel caso del legame ionico, gli elettroni di “legame” si trovano sull'anione.
- *E nel caso di legame covalente tra due atomi diversi?*

Relative pulling power of atom



(a)



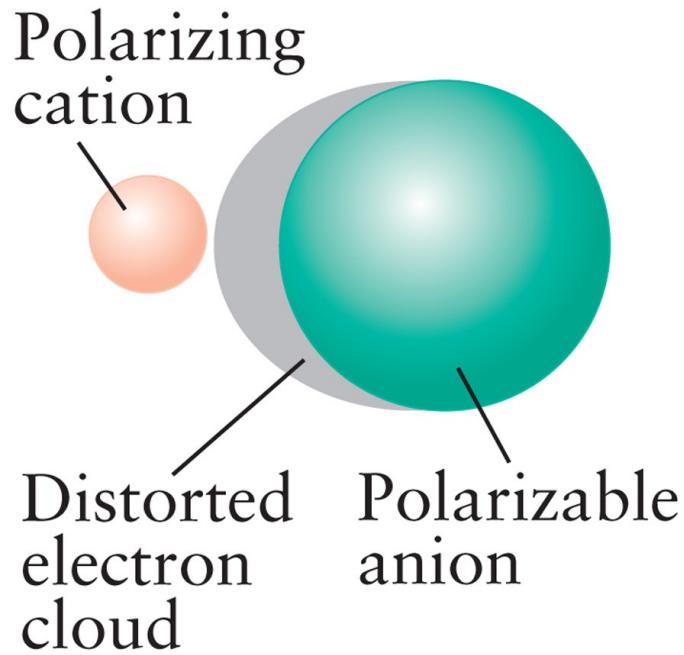
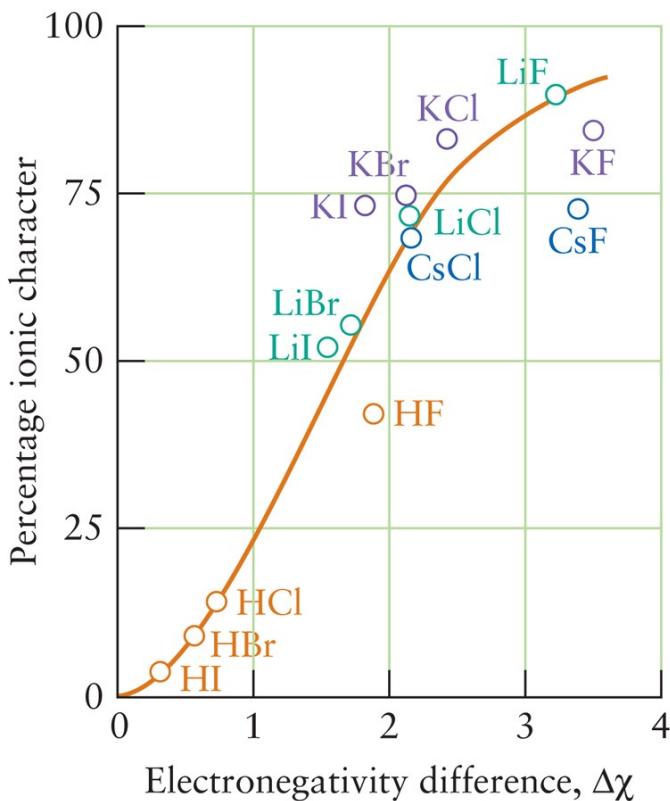
(b)



➤ L'elettronegatività e il carattere ionico

Pauling propose una relazione empirica che relaziona la percentuale di carattere ionico alla differenza di elettronegatività:

$$\%(\text{ionico}) = 1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2}$$

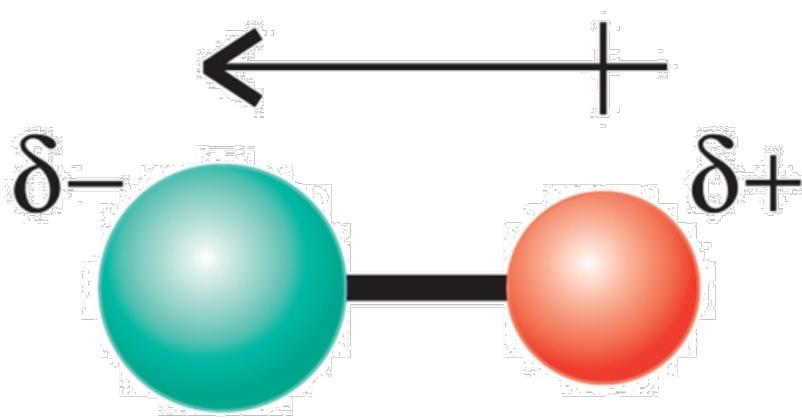


➤ L'elettronegatività e il legame covalente polare

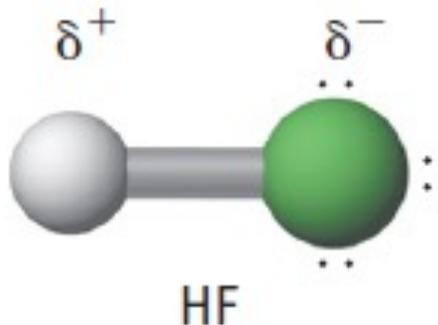
Nel caso di un legame covalente tra due atomi di diversa elettronegatività, si ha una parziale separazione di carica lungo il legame dovuta alla non omogenea condivisione degli elettroni di legame.

Questo fenomeno si chiama *polarizzazione del legame* (distribuzione della carica non simmetrica).

La molecola è dotata di un *momento dipolare* e prende il nome di *dipolo*, prodotto tra le cariche e la distanza, la cui unità di misura è il *Debye* ($D = 3,34 \cdot 10^{30} \text{ C} \cdot \text{m}$). Il dipolo elettrico è un *vettore*.



➤ L'elettronegatività e il legame covalente polare



HF, una molecola polare. La differenza di elettronegatività tra H ed F è 1.8, rendendo H—F molto polare.

Importanza della polarità!

HF è un acido molto forte proprio a causa della alta differenza di elettronegatività tra i due atomi → rilascio di H⁺ favorito!



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni



◆ La forza dei legami

La forza di un legame si misura come *energia di dissociazione*

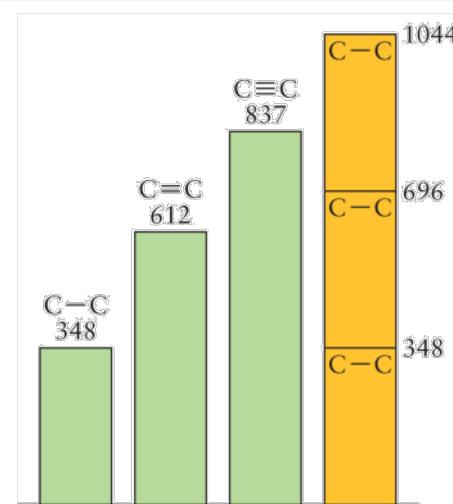
TABLE 2.3 Bond Dissociation Energies of Diatomic Molecules (kJ·mol⁻¹)

Molecule	Bond dissociation energy
H ₂	424
N ₂	932
O ₂	484
CO	1062
F ₂	146
Cl ₂	230
Br ₂	181
I ₂	139
HF	543
HCl	419
HBr	354
HI	287

TABLE 2.4 Average Bond Dissociation Energies (kJ·mol⁻¹)

Bond	Average bond dissociation energy	Bond	Average bond dissociation energy
C—H	412	C—I	238
C—C	348	N—H	388
C=C	612	N—N	163
C···C*	518	N=N	409
C≡C	837	N—O	210
C—O	360	N=O	630
C=O	743	N—F	195
C—N	305	N—Cl	381
C—F	484	O—H	463
C—Cl	338	O—O	157
C—Br	276		

*In benzene.

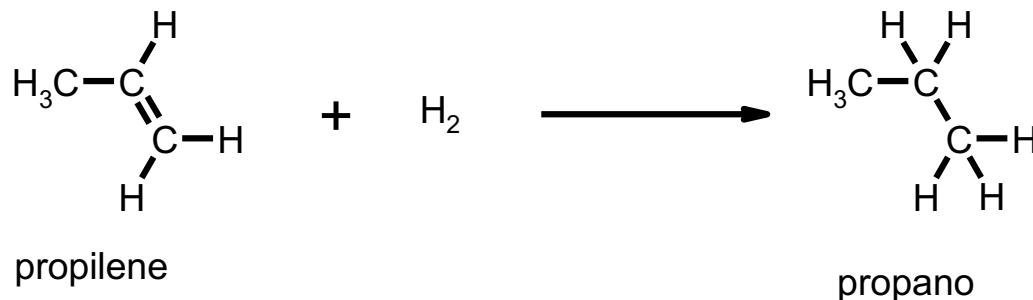


✓ Energia di legame e reazioni

L'energia prodotta da una reazione si può dunque prevedere in base a quali e quanti legami vengono rotti e formati.

Esempio:

Per esempio, calcoliamo l'energia (per mole) associata alla seguente reazione:



Legami rotti: 1 mol C=C + 1 mol H-H

$$610 + 424 = 1034 \text{ kJ/mol di energia richiesta}$$

Legami formati: 1 mol C-C + 2 mol C-H

$$348 + 2 \cdot 412 = 1172 \text{ kJ/mol di energia liberata}$$

Totale: liberati $1172 - 1034 = 138 \text{ kJ/mol di energia}$



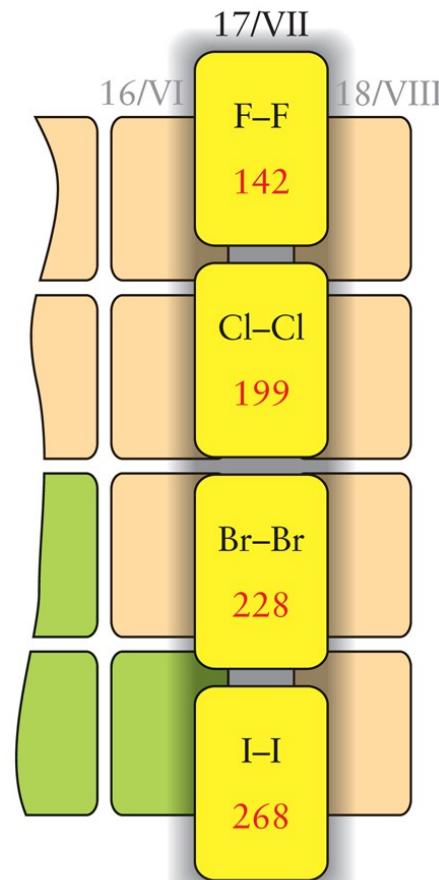
◆ La lunghezza dei legami

La lunghezza di legame è la distanza tra i centri di due atomi congiunti da un legame covalente.

TABLE 2.5 Average and Actual Bond Lengths

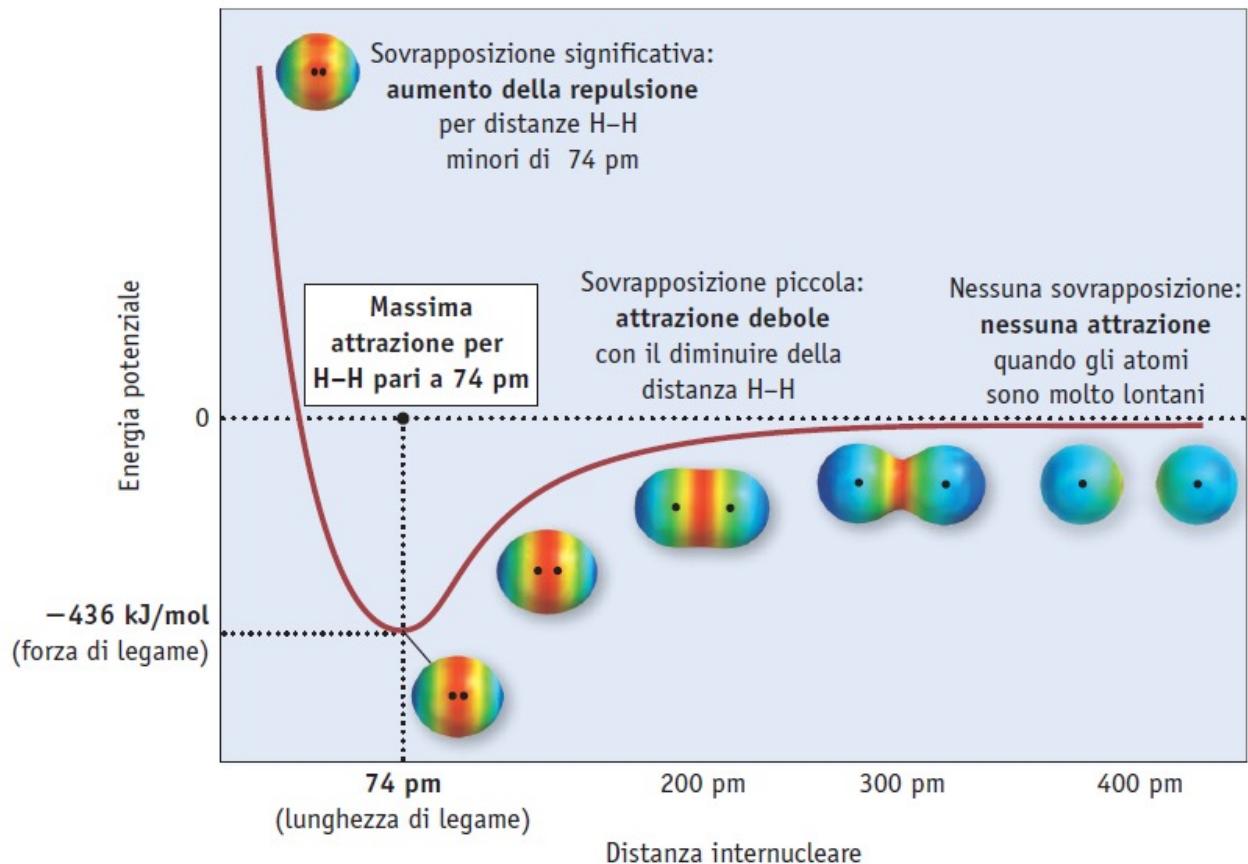
Bond	Average bond length (pm)	Molecule	Bond length (pm)
C—H	109	H_2	74
C—C	154	N_2	110
C=C	134	O_2	121
C···C*	139	F_2	142
C≡C	120	Cl_2	199
C—O	143	Br_2	228
C=O	112	I_2	268
O—H	96		
N—H	101		
N—O	140		
N=O	120		

*In benzene.



◆ La lunghezza e l'energia dei legami

Figura 9.1 Variazione dell'energia potenziale durante la formazione del legame H–H a partire dagli atomi di idrogeno isolati. Il colore rosso riflette l'incremento della densità elettronica tra gli atomi di H man mano che la distanza diminuisce.



◆ La rappresentazione e previsione dei legami

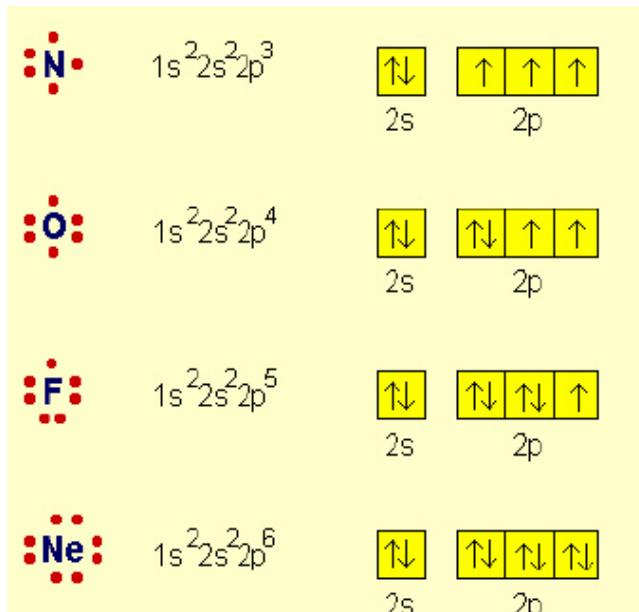
➤ *Come è possibile interpretare (e prevedere) un legame covalente?*

- ✓ *le strutture di Lewis*
- ✓ *la teoria del legame di valenza*
- ✓ *la teoria dell'orbitale molecolare*



✓ Le strutture di Lewis

Metodo semplice ed intuitivo per prevedere la formazione di legami covalenti ed interpretarne alcune caratteristiche. Vengono considerati solo gli *elettroni di valenza* (quelli del guscio esterno). Essi si raffigurano come pallini intorno al simbolo dell'atomo.

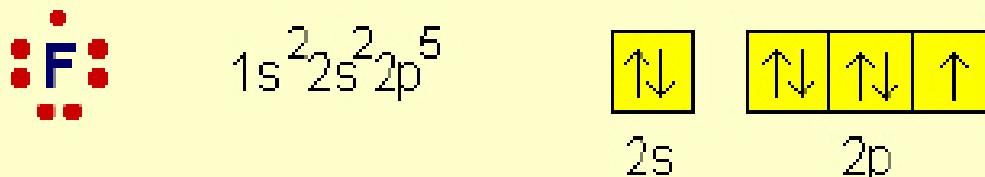


- Il legame avviene per condivisione di elettroni, in modo da far sì che ogni atomo raggiunga la configurazione elettronica più stabile che è in genere l'**ottetto elettronico**.
- Gli elettroni sono rappresentati da puntini.
- I legami sono rappresentati da un trattino, indicante una coppia di elettroni tra gli atomi legati.

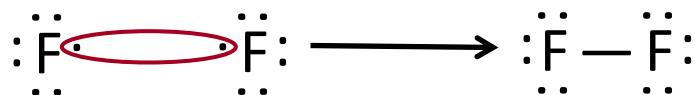


Esempi:

Fluoro: gruppo VII, ha sette elettroni nel guscio di valenza; esiste come molecola F_2

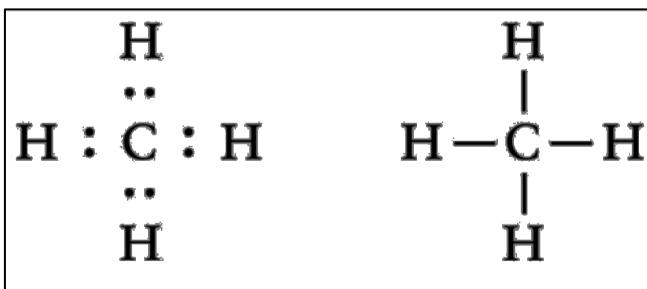


Rappresentazione di Lewis:



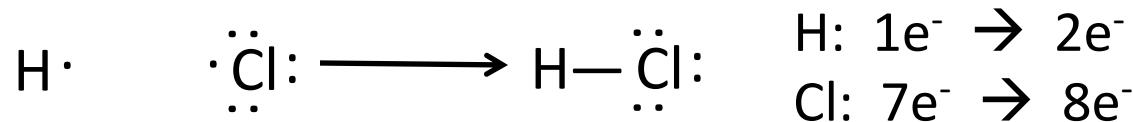
Metano: molecole poliatomiche

Rappresentazione di Lewis:



Esempio:

Acido cloridrico



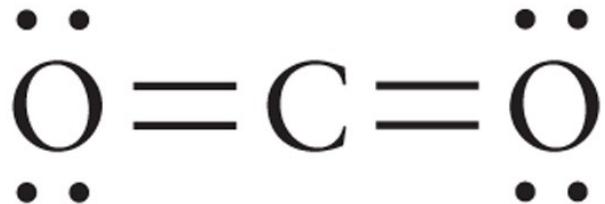
L'idrogeno ha gli elettroni completamente impegnati nel legame, mentre il cloro ha 3 *doppietti solitari*.

- ✓ *Ordine di legame: numero di elettroni condivisi tra due atomi diviso due*, in questo caso è 1 → *legame singolo*



Esempio:

CO₂ anidride carbonica



O: 2 doppietti + 2 legami: 8 e⁻

C: 4 legami: 8 e⁻

Ordine di legame per CO: 4/2 = 2 (legame doppio)



Un legame *multiplo* è più corto e più forte di un legame *semplice*.
Esiste anche il legame triplo, più corto e forte del doppio.



❖ Regole di Lewis

- usare tutti e soli gli elettroni di valenza;
- nel caso di ioni, aggiungere (*anioni*) o togliere (*cationi*) elettroni di valenza al numero totale;
- ogni atomo deve raggiungere l'*ottetto*. Eccezioni:
 - ✓ H (2 e⁻)
 - ✓ B, Al (6 e⁻), situazione elettronica particolare
 - ✓ S, P, Cl, I... (*espansione dell'ottetto*)
- con più di due atomi, stabilire un *atomo centrale*. Di solito è il meno elettronegativo. Assegnare (o rimuovere) gli e⁻ derivati dallo stato di ione, se del caso;
- iniziare a coinvolgere nei legami gli e⁻ solitari, quindi *eventualmente* “smontare” i doppietti;
- un doppietto può essere “donato” ad un atomo accettore con “buco” elettronico (O, B,...)



◆ Teoria VSEPR: *forma e struttura delle molecole*

➤ *Come si dispongono gli atomi e legami di una molecola nello spazio?*



✓ **Teoria VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion**

Idea: sia i legami che i doppietti solitari sono formati da elettroni, carichi negativamente. Essi tenderanno quindi a respingersi il più possibile tra di loro, andando a massimizzare la loro distanza angolare.

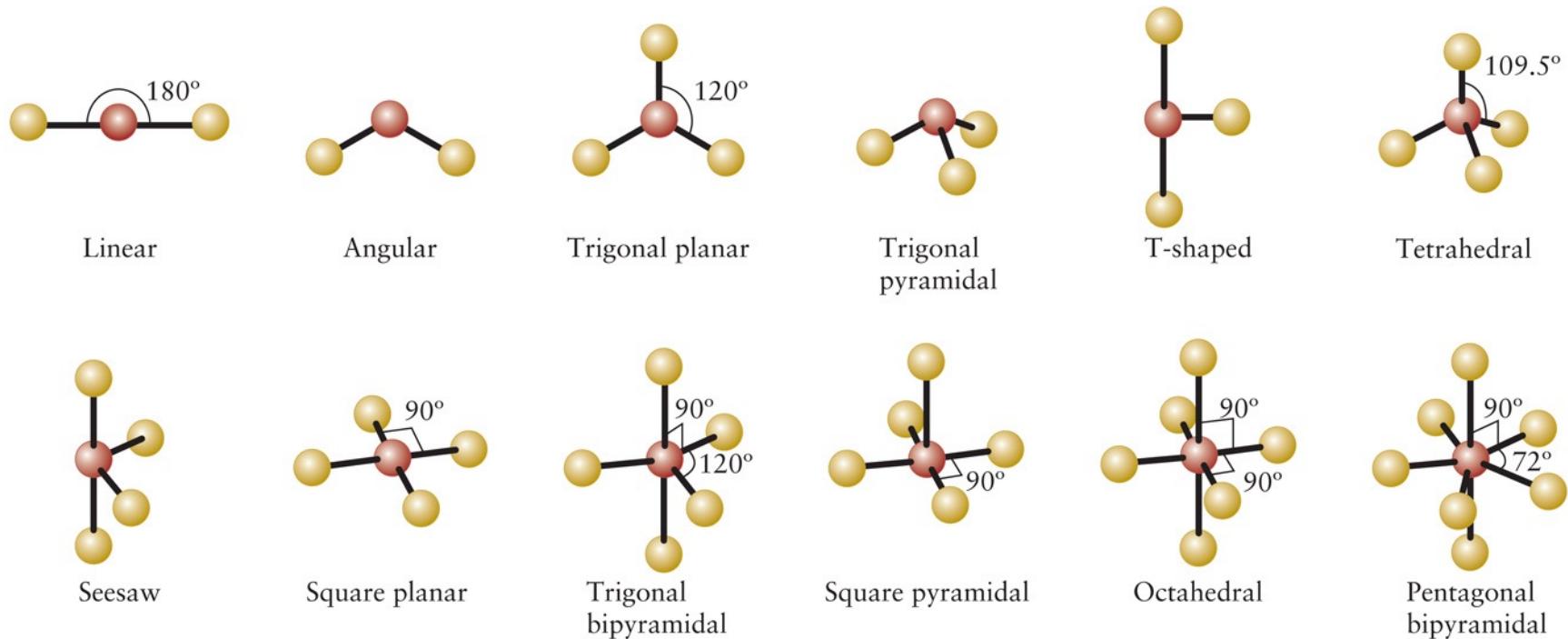
Esempio: BeCl₂



✓ Teoria VSEPR:

Ciò che conta è il numero di “situazioni di densità elettronica” (legami + doppietti) intorno all’atomo centrale, non tanto la loro identità.

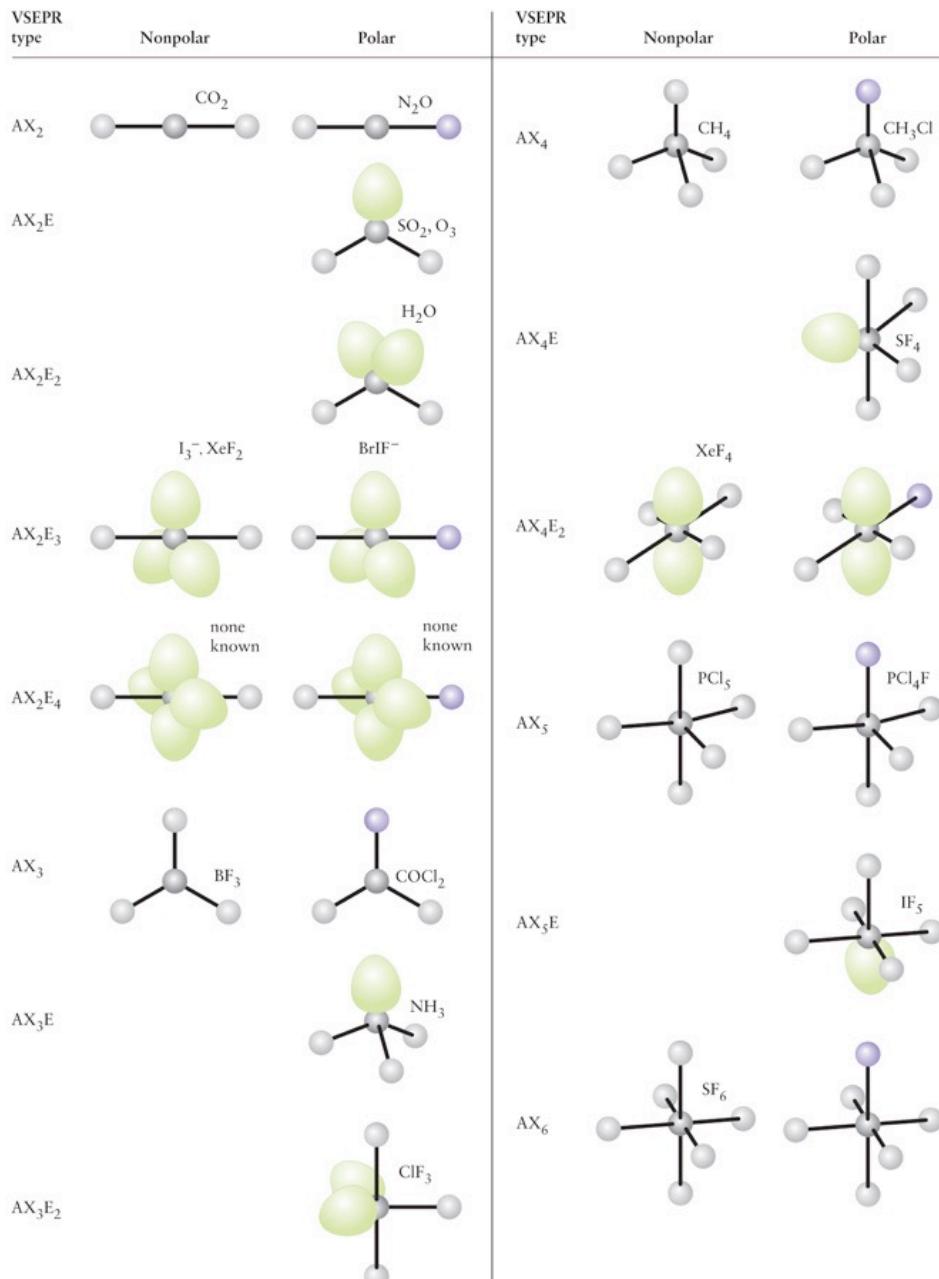
In base a tale numero, si hanno diverse possibilità, e quindi diverse *geometrie*:



La **geometria** è definita dal numero di coppie di legame e solitarie attorno all'atomo centrale.

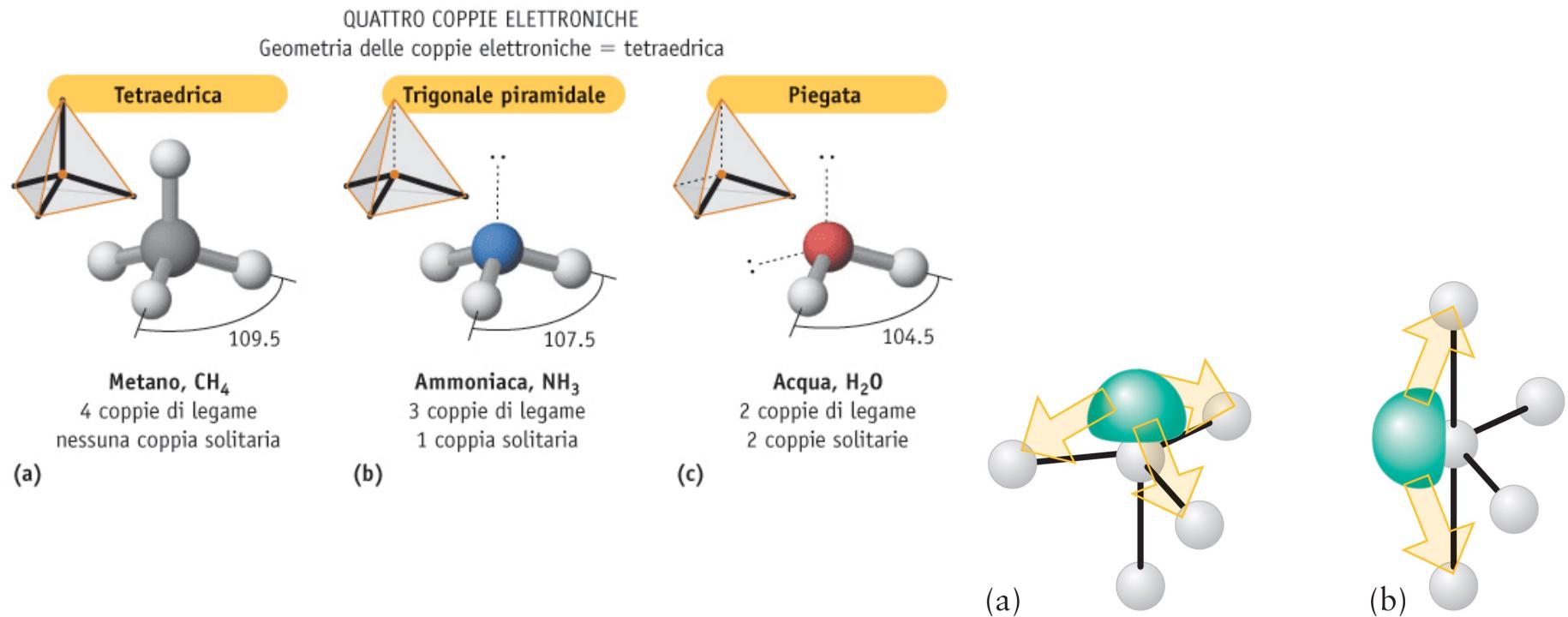
Si usa la notazione **AX_nE_n** , dove:

- **A** è l'atomo centrale
- **X_n** il numero n di coppie di legame
- **E_n** il numero n di coppie solitarie.

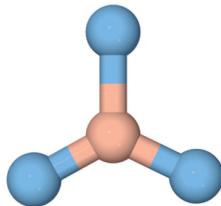


➤ *Doppietti elettronici e la geometria delle molecole*

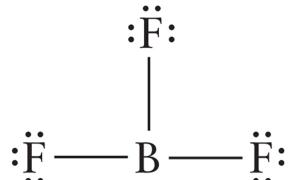
I doppietti elettronici sono più “densi” dei legami e quindi “occupano” più spazio: **man mano che aumentano i doppietti solitari, gli angoli di legame si riducono.**



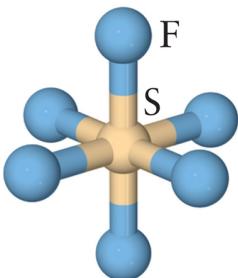
Esempi:



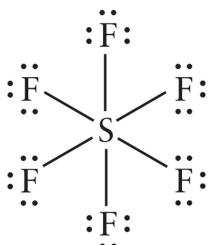
6 Boron trifluoride, BF_3



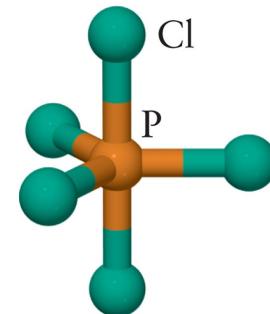
5 Boron trifluoride, BF_3



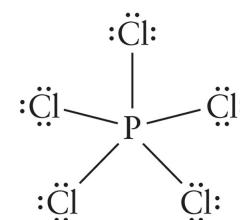
2 Sulfur hexafluoride, SF_6



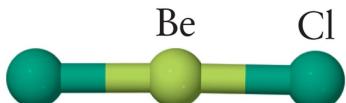
8 Sulfur hexafluoride, SF_6



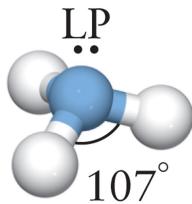
3 Phosphorus pentachloride, PCl_5



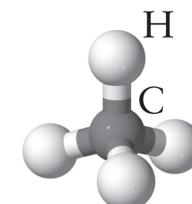
7 Phosphorus pentachloride, PCl_5



4 Beryllium chloride, BeCl_2



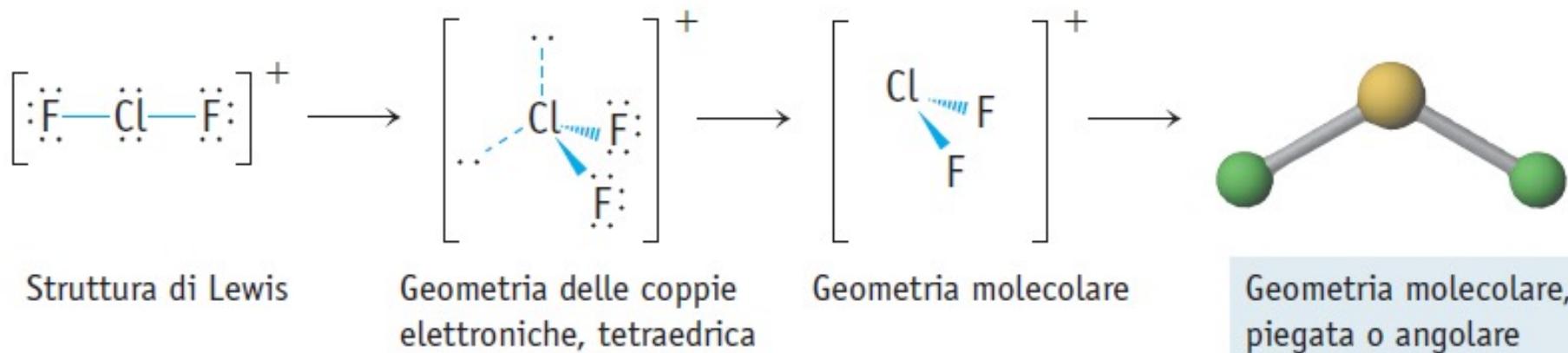
21 Ammonia, NH_3



1 Methane, CH_4



► Doppietti elettronici e la geometria delle molecole



AX_2E_2

Come $\text{H}_2\text{O}!$



J. C. Kotz, P. M. Treichel, J. R. Townsend e D. A. Treichel
Chimica, VII ed.
EdiSES Edizioni



❖ Regole VSEPR

- Le regioni ad elevata densità elettronica devono distanziarsi al massimo
- I legami si respingono tutti nella stessa misura (singoli e multipli)
- Le coppie solitarie contribuiscono alla forma della molecola anche se non vengono rappresentate
- Le coppie solitarie respingono i legami con maggior forza

