

CAPITOLO 9 - LEGAMI CHIMICI

Quando si studiano i legami chimici ci si riferisce principalmente agli **elettroni di valenza** dell'atomo. Tali elettroni sono gli elettroni del livello più esterno di un atomo e partecipano alla formazione del legame. Per analizzare i legami chimici è utile utilizzare la rappresentazione di Lewis degli atomi, la quale è costituita dal simbolo dell'elemento preso in considerazione e da una serie di puntini, uno per ogni elettrone di valenza dell'elemento stesso.

Legame ionico

Un **legame ionico** è costituito principalmente dalla **forza elettrostatica** che tiene insieme gli ioni in un composto ionico. Prendendo per esempio il legame ionico in LiF (fluoruro di litio) è dato dall'attrazione elettrostatica tra lo ione litio carico positivamente e lo ione fluoruro carico negativamente. Il composto risultante è elettricamente neutro.

L'**energia reticolare** (E) è l'energia richiesta per separare completamente una mole di un solido ionico nei suoi ioni allo stato gassoso. Questa può essere calcolata utilizzando la **legge di Coulomb** la quale enuncia che l'energia potenziale tra due ioni è direttamente proporzionale al prodotto della loro carica e inversamente proporzionale alla loro distanza:

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

L'energia reticolare può anche essere espressa indirettamente assumendo che la formazione di un composto ionico avvenga in una serie successiva di passaggi. Tale procedura viene chiamata **ciclo di Born-Haber** e mette in relazione l'energia reticolare dei composti ionici con le energie di ionizzazione, le affinità elettroniche e altre proprietà atomiche e molecolari (è basata sulla legge di Hess).

Legame covalente

Un **legame covalente** è un legame in cui due elettroni sono condivisi tra due atomi. I composti covalenti sono composti che contengono solamente legami covalenti. Gli elettroni che non partecipano al legame formano le cosiddette **coppie solitarie** (lone pairs).

Una **struttura di Lewis** è una rappresentazione del legame covalente in cui le coppie di elettroni condivisi sono mostrate come linee o come coppie di punti tra i due atomi mentre le coppie solitarie sono mostrate come coppie di punti sui singoli atomi. In una struttura di questo tipo sono rappresentati solamente gli elettroni di valenza.

Lewis formulò anche la cosiddetta **regola dell'ottetto** secondo cui un atomo diverso dall'idrogeno tende a formare legami fino ad essere circondato da otto elettroni di valenza. Un legame covalente si forma quindi quando per un atomo non ci sono abbastanza elettroni per avere un ottetto completo.

Si possono avere anche legami covalenti multipli quando due atomi condividono due o più coppie di elettroni. I legami covalenti multipli sono più corti del legame covalente singolo (hanno lunghezza di legame minore) e sono anche più stabili.

Elettronegatività

Un legame covalente si dice **polare** se gli elettroni passano più tempo vicino ad un atomo rispetto che all'altro (ad esempio nel legame HF l'elettrone passa più tempo vicino all'atomo di fluoro). Questa "condivisione asimmetrica" risulta in una **densità elettronica** relativamente più grande vicino all'atomo di fluoro e minore vicino all'atomo di idrogeno. I legami polari possono essere interpretati come una via di mezzo tra i legami covalenti non polari (la condivisione degli elettroni è uguale per entrambi gli atomi) e i legami ionici (il trasferimento dell'elettrone è completo).

Per distinguere tra un legame covalente polare e uno polare è necessario studiare l'**elettronegatività** degli elementi in gioco, ovvero la capacità di un atomo, in un legame chimico, di attrarre verso di sé gli elettroni. Questa proprietà è legata all'affinità elettronica e all'energia di ionizzazione quindi un atomo come il fluoro che ha un'alta AE e un'alta E_i avrà anche un'elevata elettronegatività.

L'elettronegatività esprime un concetto relativo e può quindi essere misurata solamente in relazione all'elettronegatività di un altro elemento (scala di Pauling e scala di Mulliken, quest'ultima definisce il valore dell'elettronegatività come la media aritmetica tra l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica).

L'elettronegatività aumenta da sinistra a destra lungo un periodo, nel stesso modo in cui decresce il carattere metallico degli elementi. All'interno di ogni gruppo, invece, decresce all'aumentare del numero atomico e all'aumentare del carattere metallico. I metalli di transizione non seguono questo andamento.

Gli atomi di elementi con grandi differenze di elettronegatività (≈ 2.0) tendono a formare legami ionici poiché l'atomo meno elettronegativo cede il suo elettrone a quello più elettronegativo, atomi con un'elettronegatività comparabile ($\approx 0.5 - 1.6$) formano legami covalenti polari mentre se la differenza di elettronegatività è **inferiore a 0.3** il legame è covalente con poca o nessuna polarità.

Carica formale

La **carica formale** di un atomo è la differenza tra il numero di elettroni di valenza in un atomo isolato e il numero di elettroni assegnati a quell'atomo nella struttura di Lewis. La somma delle cariche formali degli atomi in una molecola o ione deve essere uguale alla carica della molecola o dello ione. Per assegnare il numero di elettroni a un atomo in una struttura di Lewis si considerano tutti gli elettroni non impegnati in legami e poi si rompe il legame e si assegnano metà degli elettroni di legame.

Risonanza

Una **struttura di risonanza** è una delle due o più strutture di Lewis esistenti per una singola molecola che non può essere rappresentata accuratamente da una singola struttura di Lewis. Lo stesso termine **risonanza** indica l'uso di due o più strutture di Lewis per la rappresentazione di una molecola. Si ricorre alle strutture di risonanza per spiegare, ad esempio, l'impossibilità di spiegare le lunghezze di legame misurate sperimentalmente nell'ozono O_3 con una singola struttura di Lewis.

Eccezioni alla regola dell'ottetto

In alcuni composti il numero di elettroni che circondano l'atomo centrale in una molecola stabile è minore di otto e formano quindi un ottetto incompleto. In questi casi si può parlare di legame covalente di coordinazione (o legame dativo) ed è definito come un legame covalente in cui uno dei due atomi dona entrambi gli elettroni. In alcune molecole si ha l'ottetto espanso, soprattutto nei casi in cui l'atomo centrale ha numero quantico $n \geq 2$.

Entalpia di legame

Una misura della stabilità della molecola è l'entalpia di legame, ovvero la variazione di entalpia richiesta per rompere un particolare legame in una mole di molecole gassose (le entalpie di legame nei solidi e nei liquidi sono condizionate dalla presenza delle molecole vicine). Nel caso di molecole poliatomiche si parla di entalpia di legame media (nell' H_2O si considera ΔH tra H e OH e poi ΔH tra O e H, poi si fa la media).
[$\Delta H^0 = \sum EL(\text{reagenti}) - \sum EL(\text{prodotti})$ entalpia di reazione]