

CHIMICA GENERALE

Corso A

Anno Accademico 2024-2025

Docente: Prof. Francesco Pineider

Email: francesco.pineider@unipi.it

*Indirizzo: Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Moruzzi 13*

Il Legame Chimico

Capitolo 9



Il Legame Chimico

Forza di attrazione che mantiene uniti gli atomi in un composto

Legame ionico:

forza elettrostatica che tiene insieme gli ioni in un composto ionico

Composti ionici:

1. Sono formati da elementi con *elettronegatività diverse* (metallo + non-metallo)
2. Solidi con *alti punti di fusione* ($T_f > 400^\circ\text{C}$)
3. Molto *solubili* in solventi *polari* (acqua)
4. La maggior parte è *insolubile* in solventi *apolari* (esano, tetracloruro di carbonio)
5. I composti *fusi* e le *soluzioni acquose* *conducono* bene elettricità per presenza di ioni mobili

Legame covalente:

legame che risulta dalla condivisione di una o più coppie di elettroni tra due atomi

Composti covalenti:

1. Sono formati da elementi con *elettronegatività comparabili* (non-metallo + non-metallo)
2. Gas, liquidi, solidi con *bassi punti di fusione* ($T_f < 300^\circ\text{C}$)
3. Generalmente *insolubili* in solventi *polari* (esistono eccezioni)
4. La maggior parte è *solubile* in solventi *apolari*
5. I *liquidi*, i composti fusi e le *soluzioni acquose non conducono* l'elettricità

Il Legame Chimico

Elettroni di valenza

- *Elettroni di valenza*: gli elettroni del *livello più esterno* di un atomo
- Sono gli elettroni che partecipano alla *formazione del legame*

Gruppo	Config. Elettr.	n° di e^{-} di valenza
1 (1A)	ns^1	1
2 (2A)	ns^2	2
13 (3A)	ns^2np^1	3
14 (4A)	ns^2np^2	4
15 (5A)	ns^2np^3	5
16 (6A)	ns^2np^4	6
17 (7A)	ns^2np^5	7

Le Strutture di Lewis

O rappresentazioni a punti di Lewis

- **Rappresentazione di Lewis di un elemento:** *simbolo dell'elemento* circondato da una serie di **punti**, uno per ogni **elettrone di valenza** dell'elemento stesso
- Una **coppia di elettroni** è rappresentata come una **coppia di punti** (o una **linea**) e un **elettrone spaiato** come un **singolo punto**

Elemento	Orbitale s	Orbitali p	Configurazione superficiale	Configurazione di Lewis
Litio	\uparrow	— — —	$2s^1$	Li·
Berillio	$\uparrow\downarrow$	— — —	$2s^2$:Be o Be
Boro	$\uparrow\downarrow$	\uparrow — —	$2s^2 2p^1$:B· o B·
Carbonio	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$ —	$2s^2 2p^2$:C· o C·
Azoto	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$2s^2 2p^3$:N· o N·
Ossigeno	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$2s^2 2p^4$:Ö· o Ö·
Fluoro	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$2s^2 2p^5$:F· o F·
Neon	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$2s^2 2p^6$:Ne: o Ne

Le Strutture di Lewis

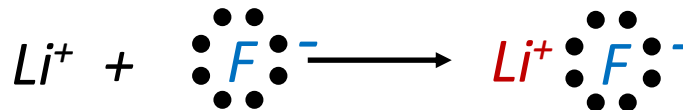
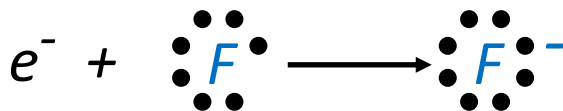
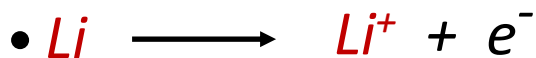
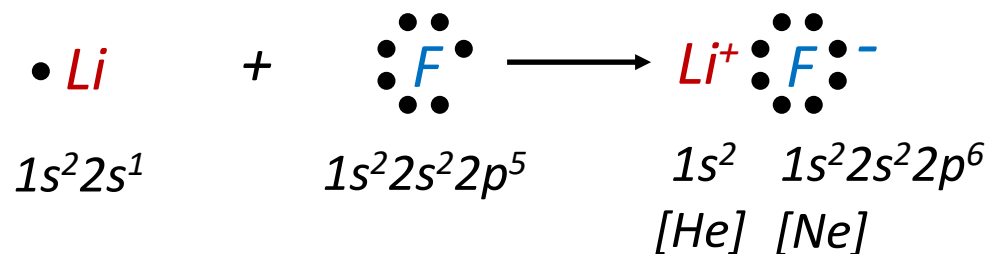
Simbologia di Lewis per gli elementi del blocco principale

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
•H												•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	He••
•Li	•Be•											•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ne••
•Na	•Mg•	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9 8B	10 8B	11 1B	12 2B	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar••
•K	•Ca•											•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr••
•Rb	•Sr•											•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe••
•Cs	•Ba•											•Tl•	•Pb•	•Bi•	•Po•	•At•	•Rn••
•Fr	•Ra•																

*N.B.: Nel caso di **elementi di transizione** e delle **terre rare** non si possono scrivere semplici strutture di Lewis e queste non vengono utilizzate (più di 8 e⁻ di valenza)*

Il Legame Ionico

- *Gli atomi si combinano per raggiungere una configurazione elettronica più stabile*
- *La maggior stabilità si ha quando un atomo è isoelettronico con un gas nobile*



Il Legame Ionico *Energia reticolare*

Energia reticolare (E): energia richiesta per *separare* completamente una mole di un solido ionico nei suoi ioni *allo stato gassoso*

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

Q_+ è la carica del *catione*

Q_- è la carica dell'*anione*

r è la *distanza* tra gli ioni

k è una *costante*

L'energia reticolare (E) aumenta all'aumentare di Q e/o al diminuire di r

Composto	Energia reticolare (kJ/mol)	
MgF ₂	2957	Q= +2,-1
MgO	3938	Q= +2,-2
LiF	1036	$r_{F^-} < r_{Cl^-}$
LiCl	853	

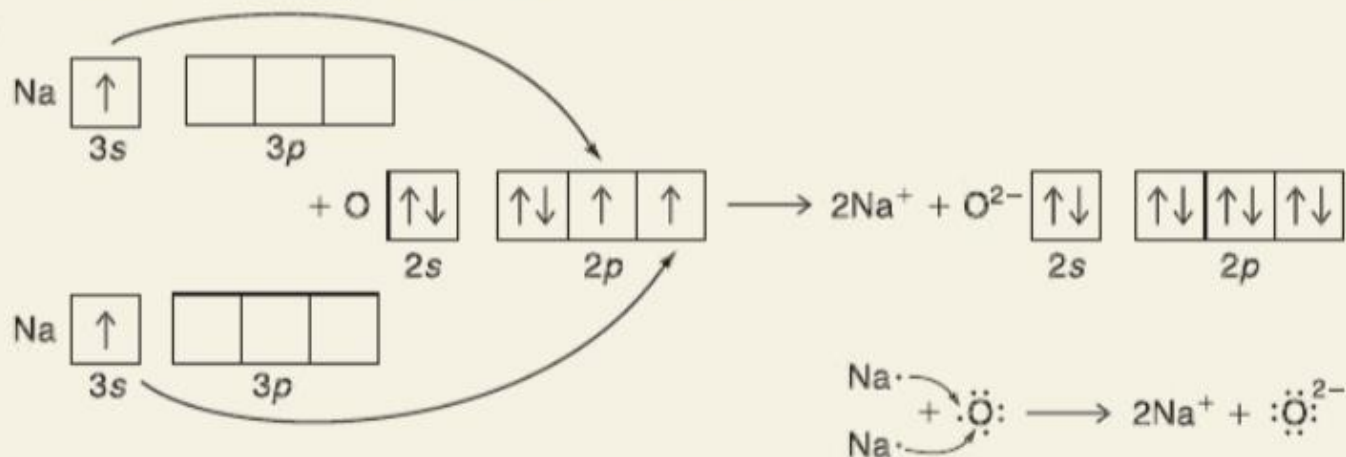
Rappresentazione della formazione degli ioni

PROBLEMA DI VERIFICA 9.1

Problema Usando i diagrammi parziali degli orbitali e i simboli di Lewis, si rappresenti la formazione degli ioni Na^+ e O^{2-} a partire dagli atomi e si determini la formula del composto.

Piano Prima disegniamo i diagrammi degli orbitali e i simboli di Lewis per gli atomi di Na e O. Per raggiungere livelli esterni pieni, Na cede un elettrone e O ne acquista due. Perciò, per fare sì che il numero degli elettroni ceduti sia uguale al numero degli elettroni acquistati, sono necessari due atomi di Na per ciascun atomo di O.

Risoluzione



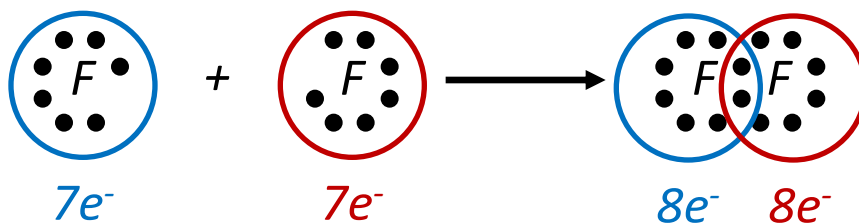
La formula è Na_2O .

PROBLEMA DI APPROFONDIMENTO 9.1 Usando le configurazioni elettroniche condensate e i simboli di Lewis, si rappresenti la formazione degli ioni Mg^{2+} e Cl^- a partire dagli atomi e si scriva la formula del composto.

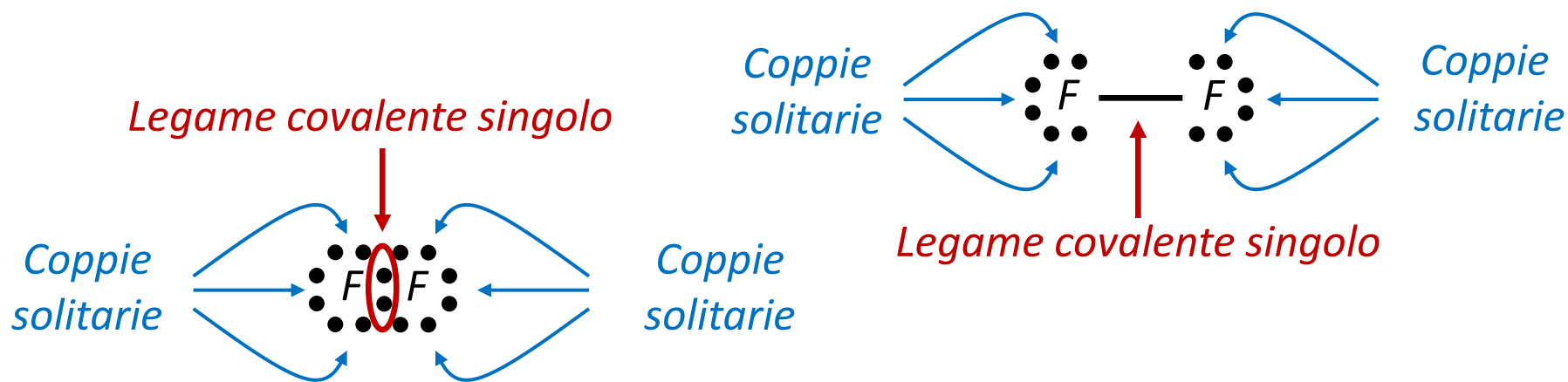
Il Legame Covalente

Legame covalente: legame in cui due o più elettroni sono **condivisi** da due atomi

Perché due atomi dovrebbero condividere elettroni?

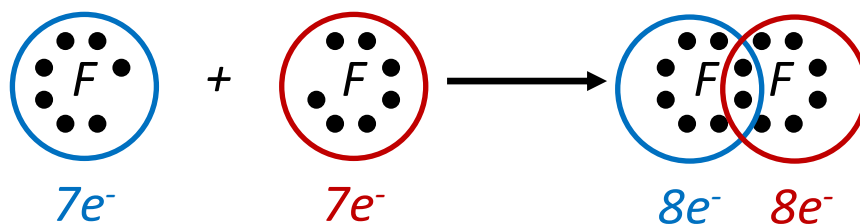


Struttura di Lewis di F_2



Il Legame Covalente *Regola dell'ottetto*

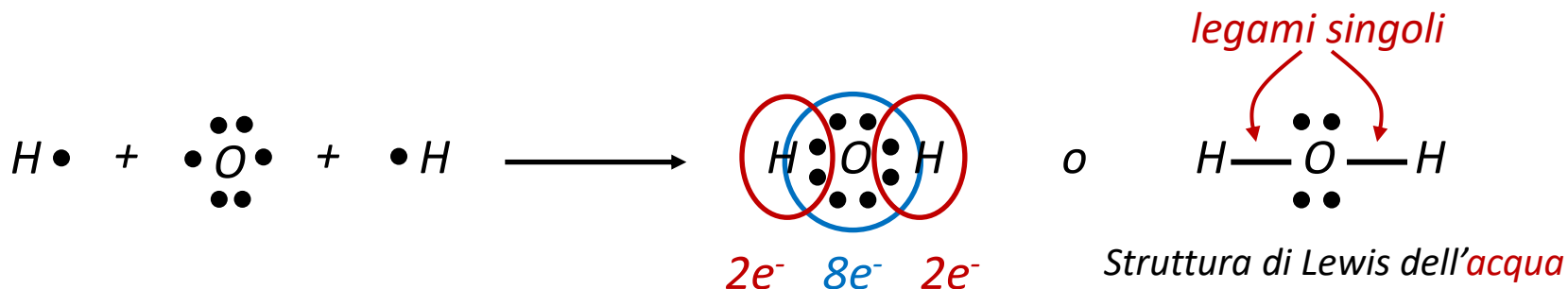
- Un atomo diverso dall'idrogeno tende a formare legami fino ad essere circondato da *otto elettroni di valenza*
- Regola valida soprattutto per elementi del *secondo periodo*



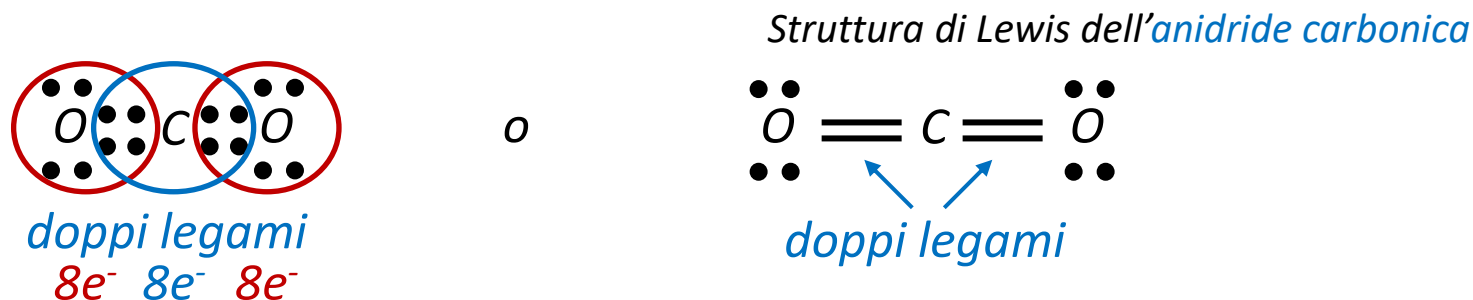
Il Legame Covalente

Legami singoli, doppi e tripli

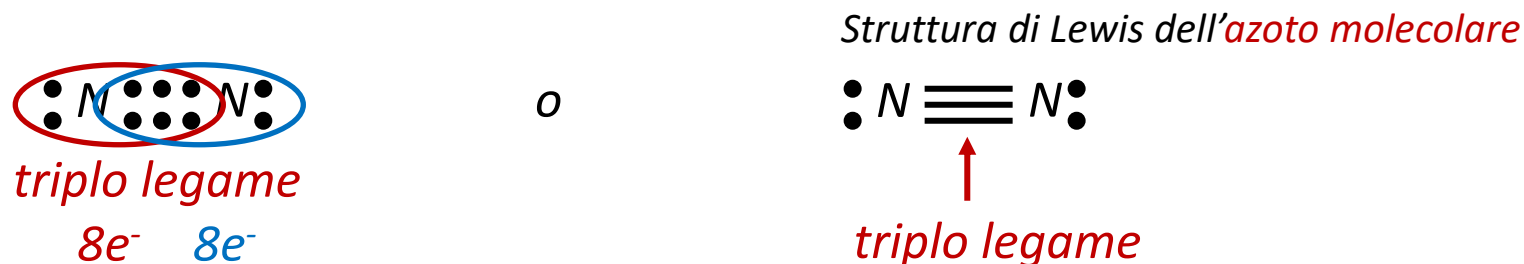
Legame singolo – due atomi condividono *una coppia* di elettroni



Legame doppio – due atomi condividono *due coppie* di elettroni



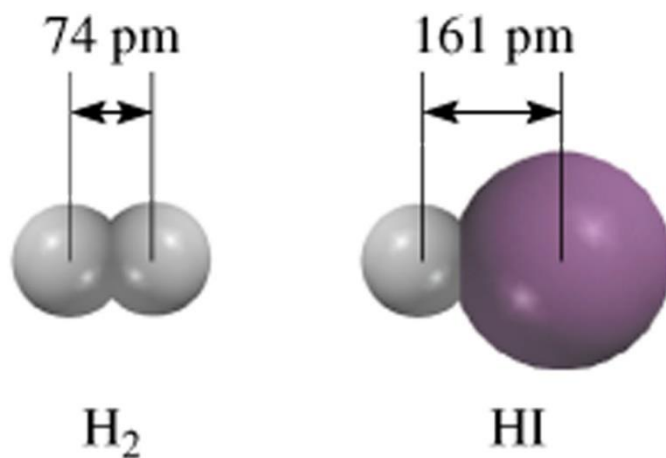
Legame triplo – due atomi condividono *tre coppie* di elettroni



Il Legame Covalente *Lunghezza dei legami*

La lunghezza del legame covalente dipende da:

- *Raggi atomici degli atomi coinvolti*
- *Ordine di legame (singolo, doppio, triplo)*



Lunghezze di legame

Triplo Legame < Doppio Legame < Legame Singolo

TABELLA 9.2

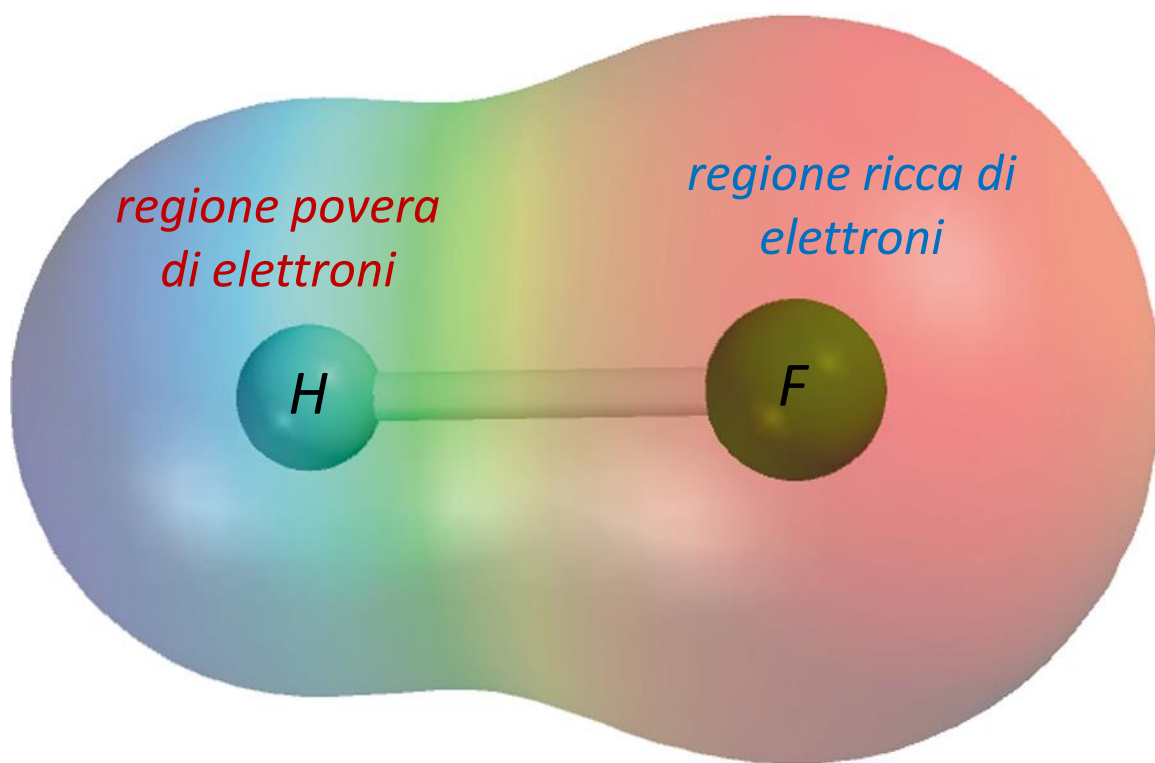
**Lunghezza di legame
media di alcuni
comuni legami
singoli, doppi e tripli**

Tipo di legame	Lunghezza di legame (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

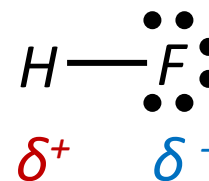
Il Legame Covalente

Legame covalente polare

Un *legame covalente polare* o *legame polare* è un legame covalente con una *elevata densità elettronica* attorno ad *uno* dei due atomi



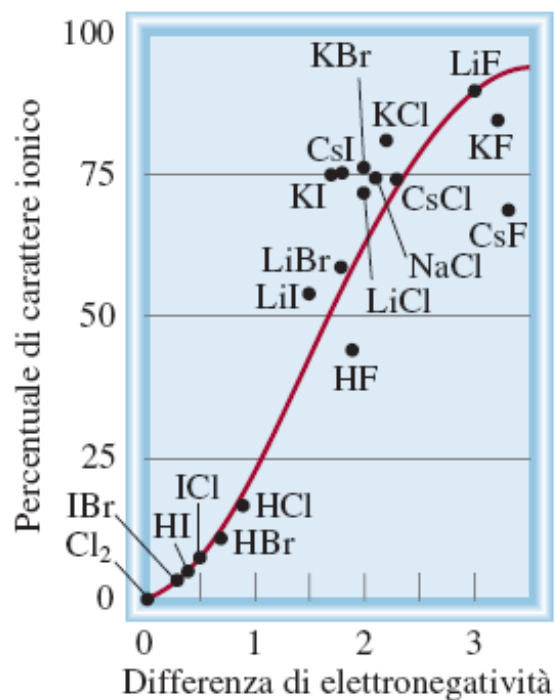
e⁻ povero *e⁻ ricco*



Il Legame Covalente

Legame covalente polare

Classificazione dei legami in base alla *differenza di elettronegatività*



*Differenza di
elettronegatività*

0

≥ 2

$0 < e < 2$

Tipo di legame

Covalente

Ionico

Covalente Polare

Aumento della differenza di elettronegatività



Covalente

Covalente Polare

Ionico

Condivisione di e^-

Parziale trasferimento di e^-

Trasferimento di e^-

Il Legame Covalente

Esempi

Classifica i seguenti legami come ionici, covalenti polari o covalenti:

Il legame in CsCl; il legame in H₂S; e il legame NN in H₂NNH₂

$$C_s = 0.7$$

Cl - 3.0

$$3.0 - 0.7 = 2.3$$

Ionico

H-2.1

S-2.5

$$2.5 - 2.1 = 0.4$$

Covalente Polare

N – 3.0

N – 3.0

$$3.0 - 3.0 = 0$$

Covalente

Esempio 9.2

Classifica i seguenti legami come ionico, covalente polare o covalente puro: (a) il legame in HCl, (b) il legame in KF e (c) il legame CC in H_3CCH_3 .

[illegible]

Le Strutture di Lewis

Scrivere le Strutture di Lewis

1. *Conta* il numero totale di *elettroni di valenza*. *Aggiungi* 1 per ogni carica *negativa*. *Sottrai* 1 per ogni carica *positiva*
2. *Scrivi la struttura di base* del composto mostrando come gli atomi sono legati gli uni agli altri. Disponi al *centro* l'elemento *meno elettronegativo*
3. *Disegna un singolo legame* tra l'atomo centrale e quelli che lo circondano. *Completa l'ottetto* per tutti gli atomi legati al centrale *tranne che per l'idrogeno*
4. *Se l'atomo centrale ha meno di 8 elettroni* provare ad aggiungere *doppi o tripli legami* tra atomo centrale e atomi circostanti usando *coppie solitarie* degli atomi circostanti, fino al raggiungere un *totale di elettroni* nella struttura *uguale* al numero totale di elettroni di valenza (punto 1). Se non è possibile, aggiungi *coppie solitarie sull'atomo centrale*

Le Strutture di Lewis

Esempi

Scrivi la struttura di Lewis del trifluoruro di azoto (NF_3)

Stadio 1 – Conta gli elettroni di valenza N: 5 ($2s^2 2p^3$) ed F: 7 ($2s^2 2p^5$)

$$5 + (3 \times 7) = 26 \text{ elettroni di valenza}$$

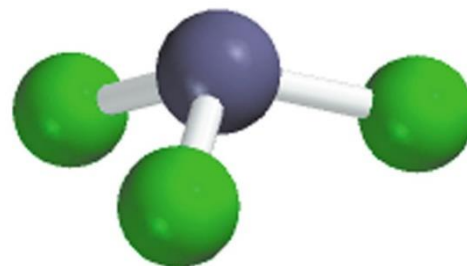
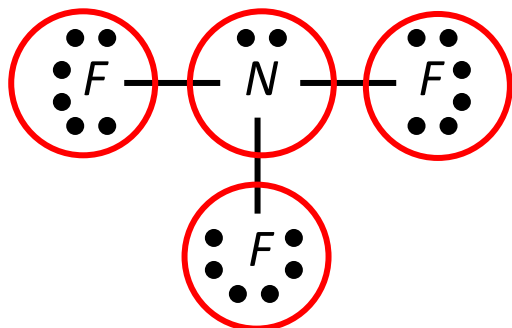
Stadio 2 – N è meno elettronegativo di F: disponi **N al centro**

Stadio 3 – Disegna i legami singoli tra gli atomi N e F
e **completa l'ottetto** sugli atomi di F.

Aggiungi una coppia di e^- **sull'atomo centrale**

Stadio 4 – Controlla: il numero di e^- nella struttura è uguale al numero di e^- di valenza?

$$3 \text{ legami singoli } (3 \times 2) + 10 \text{ coppie solitarie } (10 \times 2) = 26 \text{ elettroni di valenza}$$



Le Strutture di Lewis

Esempi

Scrivi la struttura di Lewis dello ione carbonato (CO_3^{2-})

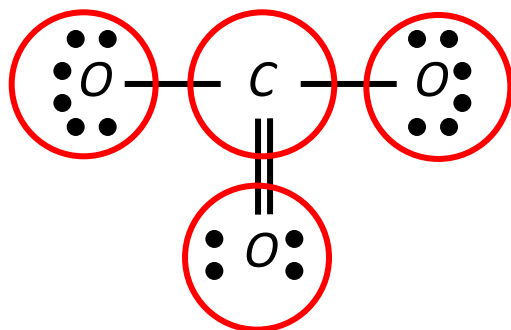
Stadio 1 – Conta gli elettroni di valenza C: 4 ($2s^2 2p^2$) O: 6 ($2s^2 2p^4$) carica -2: + $2e^-$

$$4 + (3 \times 6) + 2 = 24 \text{ elettroni di valenza}$$

Stadio 2 – C è meno elettronegativo di O, metti **C nel centro**

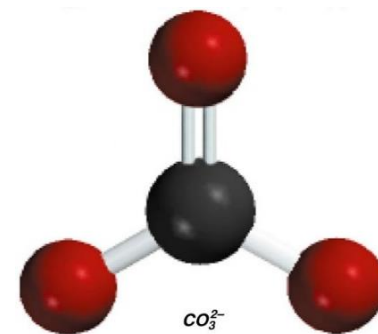
Stadio 3 – Disegna i legami singoli tra gli atomi C e O e **completa l'ottetto** sugli atomi di O

Stadio 4 – Completa l'ottetto sul carbonio aggiungendo **doppi legami**



$$\begin{aligned} 2 \text{ legami singoli } (2 \times 2) &= 4 \\ 1 \text{ doppio legame} &= 4 \\ 8 \text{ coppie solitarie } (8 \times 2) &= 16 \end{aligned}$$

$$\text{Totale} = 24$$



Le Strutture di Lewis

La carica formale

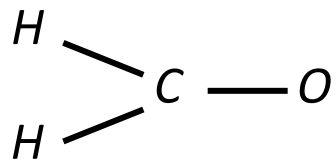
Carica formale di un atomo: differenza tra il numero degli **elettroni di valenza** in un **atomo isolato** e il numero di **elettroni assegnati** a quell'atomo nella **struttura di Lewis**

$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{dell'atomo in una} \\ \text{struttura di Lewis} \end{array} = \begin{array}{l} \text{numero totale degli} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo libero} \end{array} - \begin{array}{l} \text{numero totale} \\ \text{degli elettroni} \\ \text{non impegnati} \\ \text{in legami} \end{array} - \frac{1}{2} \begin{array}{l} \text{numero totale degli} \\ \text{elettroni di legame} \end{array}$$

IMPORTANTE: La **somma delle cariche formali** degli atomi in una molecola o in uno ione deve essere uguale alla **carica della molecola o dello ione**

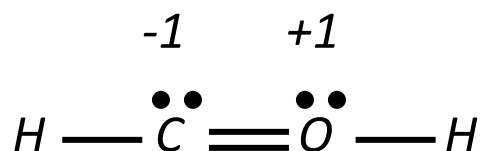
ESEMPIO:

Le due possibili strutture per la formaldeide (CH_2O)



Le Strutture di Lewis

La carica formale



$$C - 4 e^-$$

$$O - 6 e^-$$

$$2H - 2 \times 1 e^-$$

$$12 e^-$$

$$2 \text{ legami singoli } (2 \times 2) = 4$$

$$1 \text{ doppio legame} = 4$$

$$2 \text{ coppie solitarie } (2 \times 2) = 4$$

$$\text{Totale} = 12$$

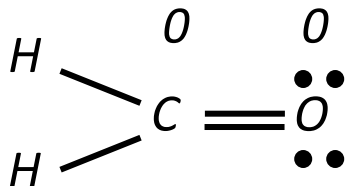
$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{dell'atomo in una} \\ \text{struttura di Lewis} \end{array} = \begin{array}{l} \text{numero totale degli} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo libero} \end{array} - \begin{array}{l} \text{numero totale} \\ \text{degli elettroni} \\ \text{non impegnati} \\ \text{in legami} \end{array} - \frac{1}{2} \begin{array}{l} \text{numero totale degli} \\ \text{elettroni di legame} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{di C} \end{array} = 4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1$$

$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{di O} \end{array} = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1$$

Le Strutture di Lewis

La carica formale



$$C - 4 e^-$$

$$O - 6 e^-$$

$$2H - 2 \times 1 e^-$$

$$12 e^-$$

$$2 \text{ legami singoli } (2 \times 2) = 4$$

$$1 \text{ doppio legame} = 4$$

$$2 \text{ coppie solitarie } (2 \times 2) = 4$$

$$\text{Totale} = 12$$

$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{dell'atomo in una} \\ \text{struttura di Lewis} \end{array} = \begin{array}{l} \text{numero totale degli} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo libero} \end{array} - \begin{array}{l} \text{numero totale} \\ \text{degli elettroni} \\ \text{non impegnati} \\ \text{in legami} \end{array} - \frac{1}{2} \begin{array}{l} \text{numero totale degli} \\ \text{elettroni di legame} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{di C} \end{array} = 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

$$\begin{array}{l} \text{carica formale} \\ \text{di O} \end{array} = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

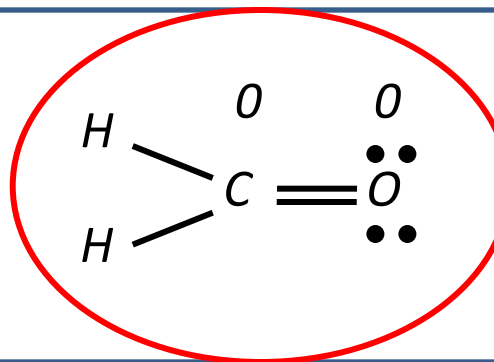
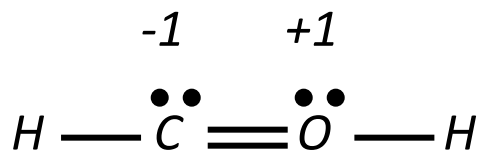
Le Strutture di Lewis

La carica formale

Carica formale e strutture di Lewis

1. Per molecole neutre, una struttura di Lewis in cui **non ci sono cariche formali** è **preferibile** ad una in cui sono presenti cariche formali
2. Le strutture di Lewis con **cariche formali grandi** sono **meno plausibili** di quelle con cariche formali piccole
3. Tra le varie strutture di Lewis con distribuzione simile di carica formale, la più plausibile è quella in cui le **cariche formali negative** sono poste **sugli atomi più elettronegativi**

Qual è la struttura di Lewis più probabile per CH_2O ?



Problema di verifica Scrivere la struttura di Lewis per il disolfuro di carbonio (CS_2).

Esempio 9.4

Scrivere la struttura di Lewis per l'acido nitrico (HNO_3) in cui i tre atomi di O sono legati all'atomo centrale N e l'atomo di H ionizzabile è legato a uno degli atomi di O.

Problema di verifica Scrivere la struttura di Lewis per lo ione nitrito (NO_2^-).

Problema di verifica Disegna la struttura di Lewis più plausibile di una molecola contenente un atomo di N, uno di C e uno di H.

Le Strutture di Lewis

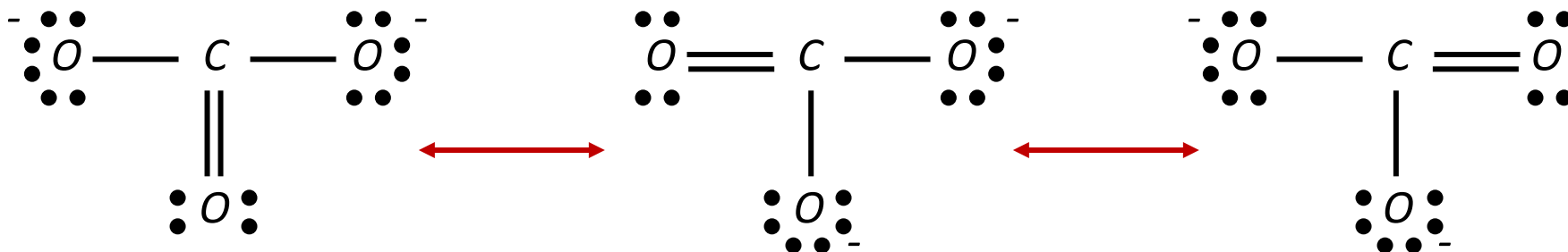
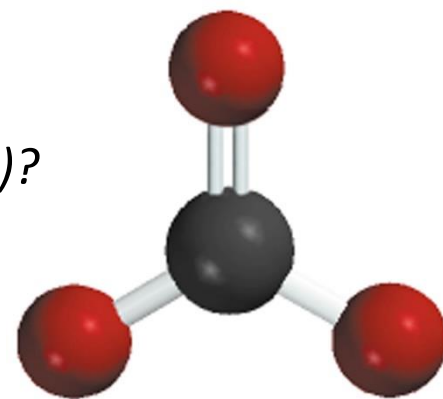
Strutture di risonanza

Struttura di risonanza: una delle **due o più strutture** di Lewis per una singola molecola che non può essere rappresentata accuratamente da una sola struttura di Lewis



ESEMPIO:

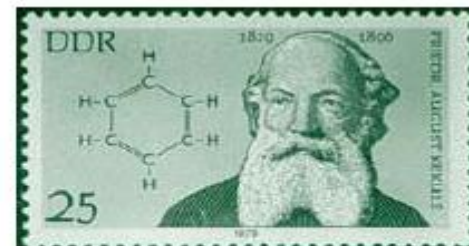
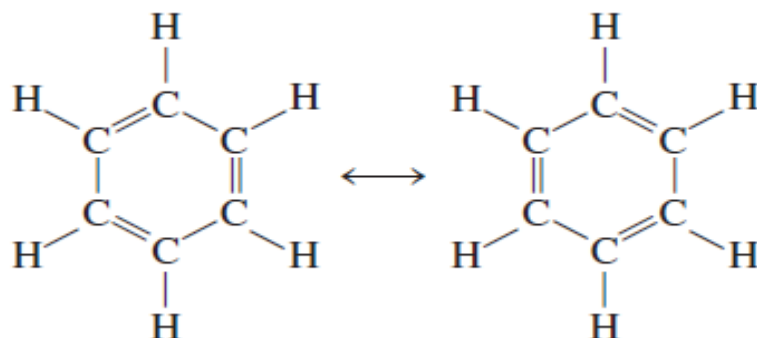
Quali sono le strutture di risonanza dello ione carbonato (CO_3^{2-})?



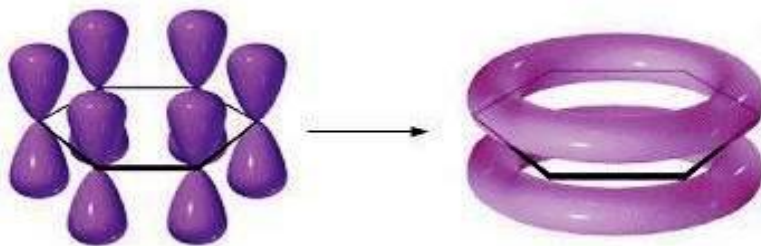
Le Strutture di Lewis

Strutture di risonanza

Il benzene, C_6H_6



The hexagonal structure of benzene was first proposed by the German chemist August Kekulé (1829–1896).



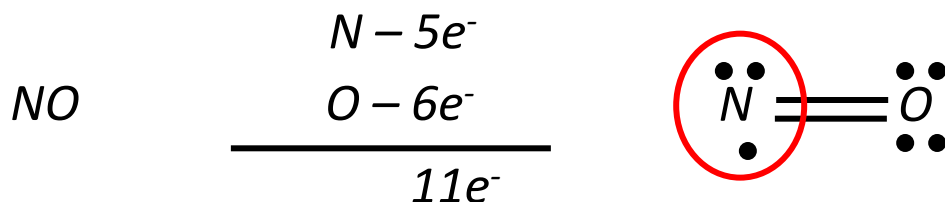
<https://www.chimica-online.it/organica/struttura-benzene.htm>

La *distanza di legame* tra atomi di carbonio nel benzene è 140 pm, *più corta* di un legame singolo C-C (154 pm), *più lunga* di un legame doppio C=C (133 pm)

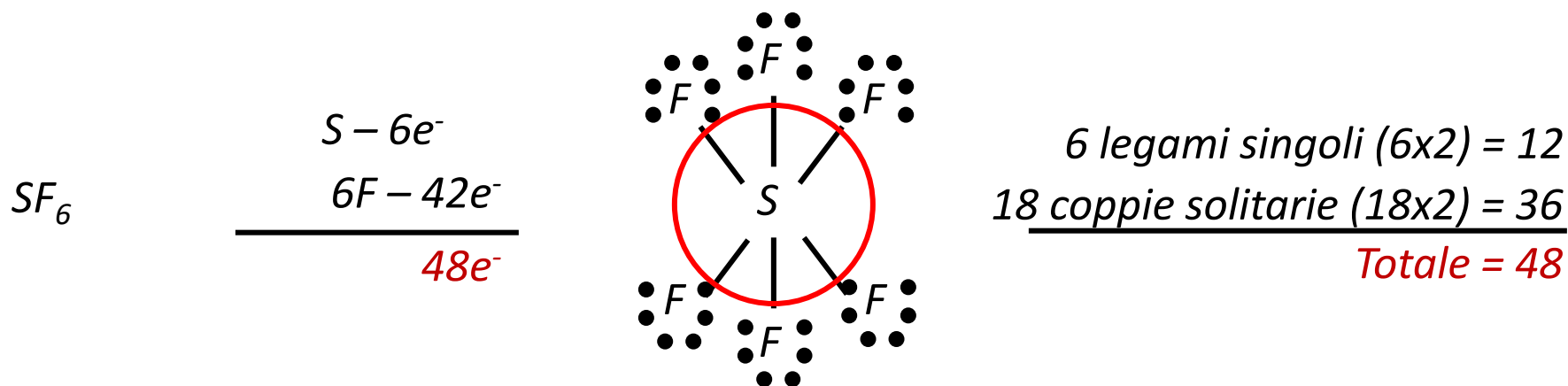
Le Strutture di Lewis

Eccezioni alla regola dell'ottetto

Molecole con elettroni dispari



L'ottetto espanso (atomo centrale con il numero quantico principale $n > 2$)



Esempio 9.9

Scrivere la struttura di Lewis per il triioduro di alluminio (AlI_3).

Problema di verifica Scrivere la struttura di Lewis per BeF_2 .

Esempio 9.10

Scrivere la struttura di Lewis per il pentafluoruro di fosforo (PF_5), in cui tutti e cinque gli atomi di F sono legati all'atomo centrale di P.

Problema di verifica Disegnare la struttura di Lewis per il pentafluoruro di arsenico (AsF_5).

Esempio 9.11

Scrivi la struttura di Lewis per il composto del gas nobile tetrafluoruro di xenon (XeF_4) in cui tutti gli atomi di F sono legati all'atomo centrale Xe.

Problema di verifica Scrivere la struttura di Lewis del tetrafluoruro di zolfo (SF_4).

Ripasso

Concetti fondamentali e parole chiave

- *Il legame ionico e l'energia reticolare*
- *Il legame covalente: la regola dell'ottetto, legami semplici e multipli*
- *Scrittura e caratteristiche delle strutture di Lewis*
- *Le strutture di Lewis e la carica formale*
- *Il concetto di risonanza*
- *Eccezioni alla regola dell'ottetto*

Ripasso

Domande ed esercizi utili

Eserciziario Chang, Overby capitolo 9

Domande

9.1-9.8

9.21-9.24

9.27-9.32

9.39-9.40

9.45-9.46

9.55-9.56

9.65-9.66

Esercizi

9.15-9.20

9.25-9.26

9.33-9.38

9.41-9.44

9.47-9.54

9.59-9.64

9.67-9.70

9.71-9.100

9.111-9.116