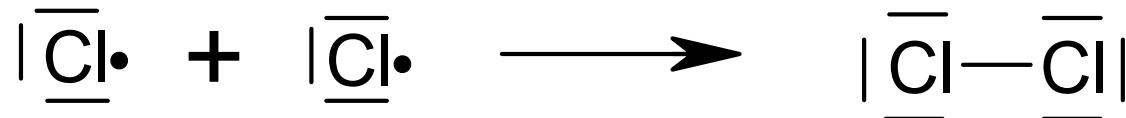


Il Legame Covalente

Quando si legano tra di loro atomi simili invece di perdere o acquistare elettroni li mettono in comune in modo da raggiungere l'ottetto.

Esempio:



una coppia di elettroni lega tra loro i due atomi

Una coppia di elettroni può essere rappresentata oltre che con due punti, anche con un trattino.

In generale si usano i due punti per i *lone pairs* ed il trattino per le coppie di legame

Il Legame Covalente

Nel legame ionico un atomo perde completamente uno o più elettroni, mentre l'altro li guadagna.

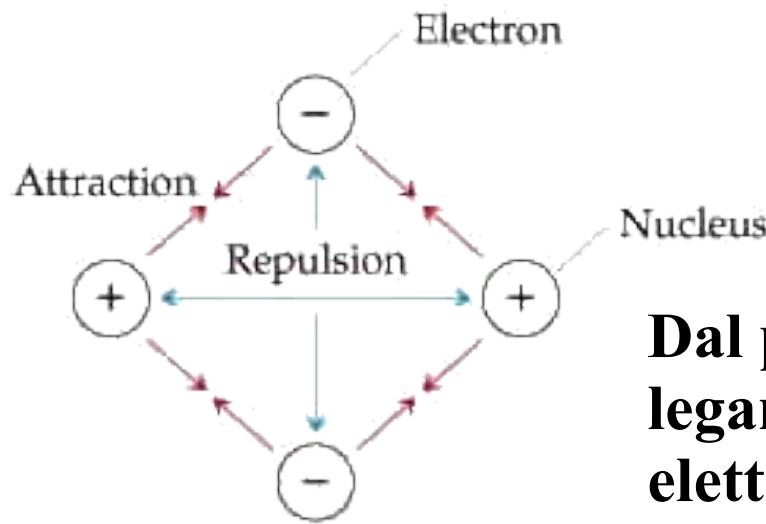
Quando due atomi simili si devono legare nessuno dei due vuole perdere o acquistare elettroni.

Allora essi mettono in comune elettroni in modo da raggiungere l'ottetto.

Ogni coppia di elettroni messa a comune costituisce un legame covalente.

Esempio: $H + H \rightarrow H_2$, i due elettroni stanno sulla linea che connette i due atomi e costituiscono il legame che tiene unita la molecola di idrogeno.

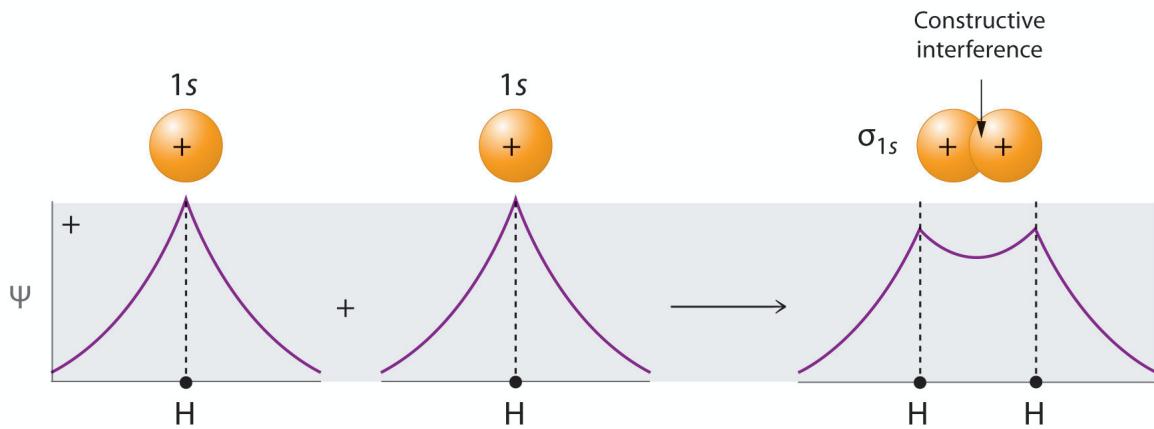
Il Legame Covalente



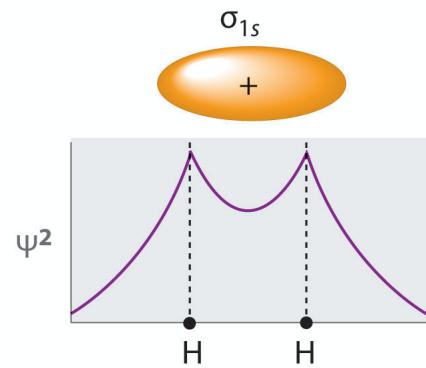
Dal punto di vista energetico il legame covalente si forma perché gli elettroni sono attratti da due nuclei contemporaneamente.

Questa attrazione è più forte delle repulsioni nucleo-nucleo ed elettrone-elettrone.

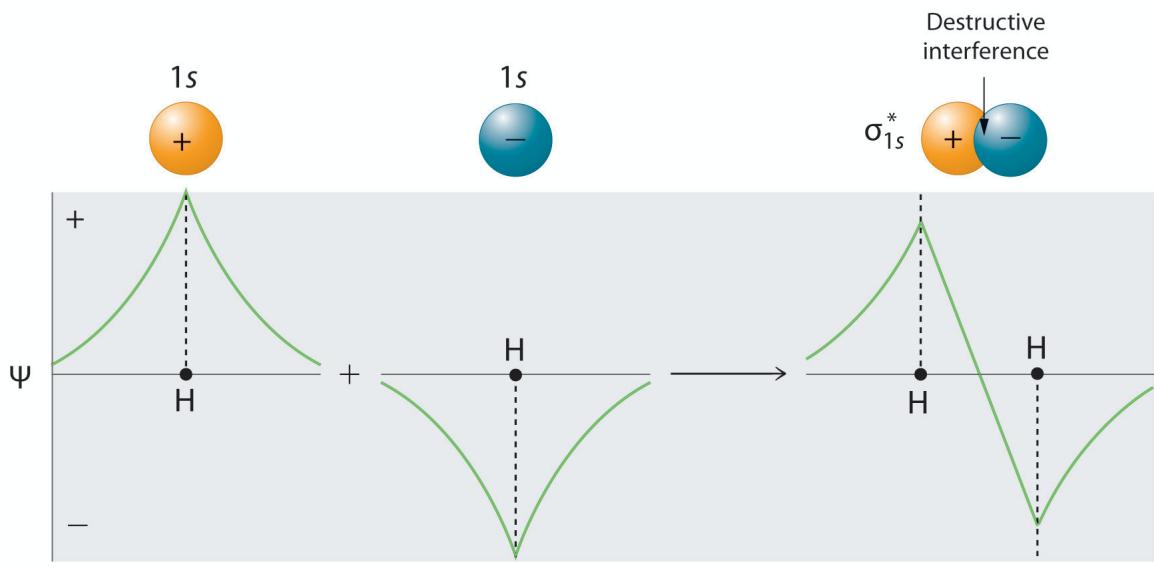
La densità elettronica nella molecola è distribuita attorno ad entrambi i nuclei.



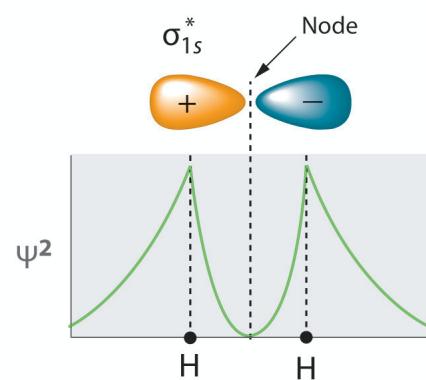
(a) Wave functions combined for σ_{1s}



(b) Bonding probability density



(c) Wave functions combined for σ_{1s}^*



(d) Antibonding probability density

OVERLAP

$$|\varphi_a + \varphi_b|^2 = |\varphi_a|^2 + |\varphi_b|^2 + \varphi_a \varphi_b$$

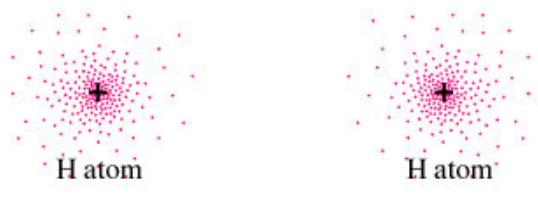
IN FASE

$$|\varphi_a - \varphi_b|^2 = |\varphi_a|^2 + |\varphi_b|^2 - \varphi_a \varphi_b$$

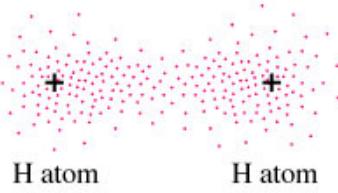
IN CONTROFASE

OVERLAP

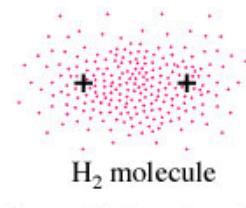
Il Legame Covalente



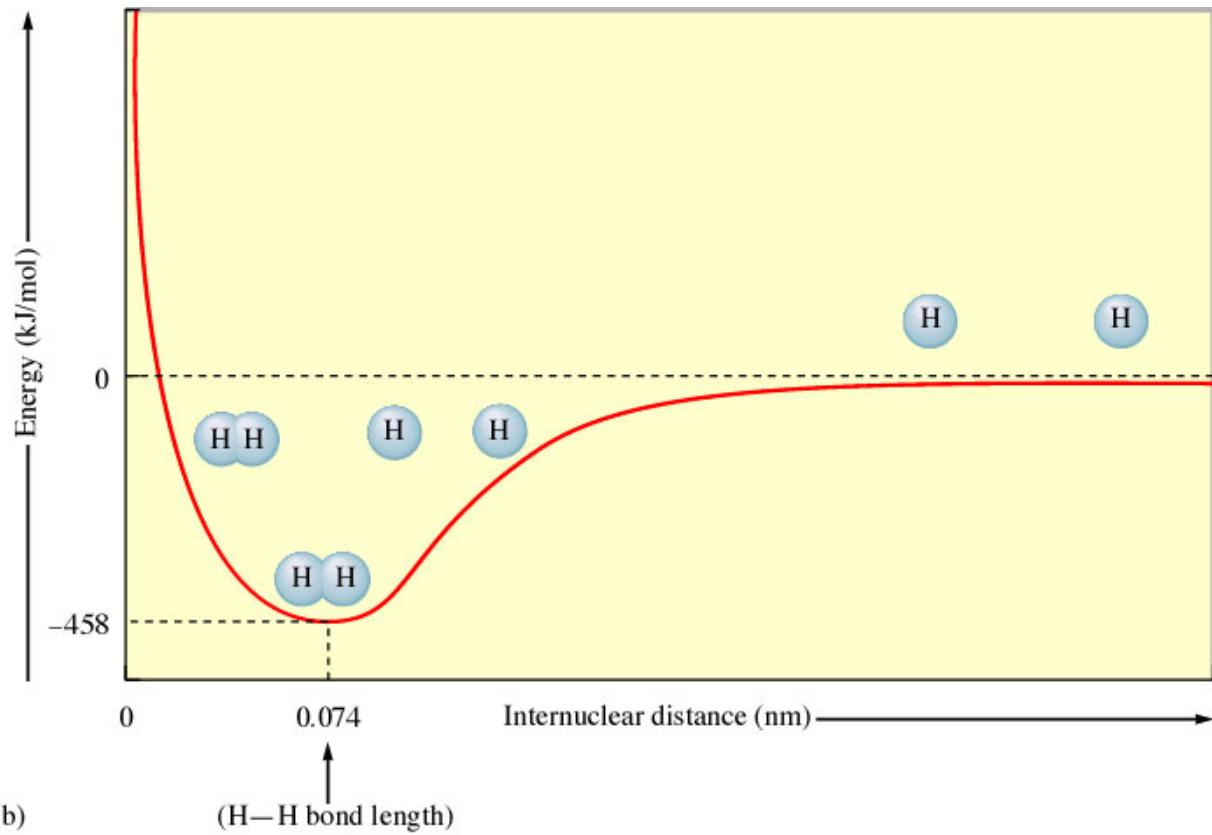
Sufficiently far apart
to have no interaction



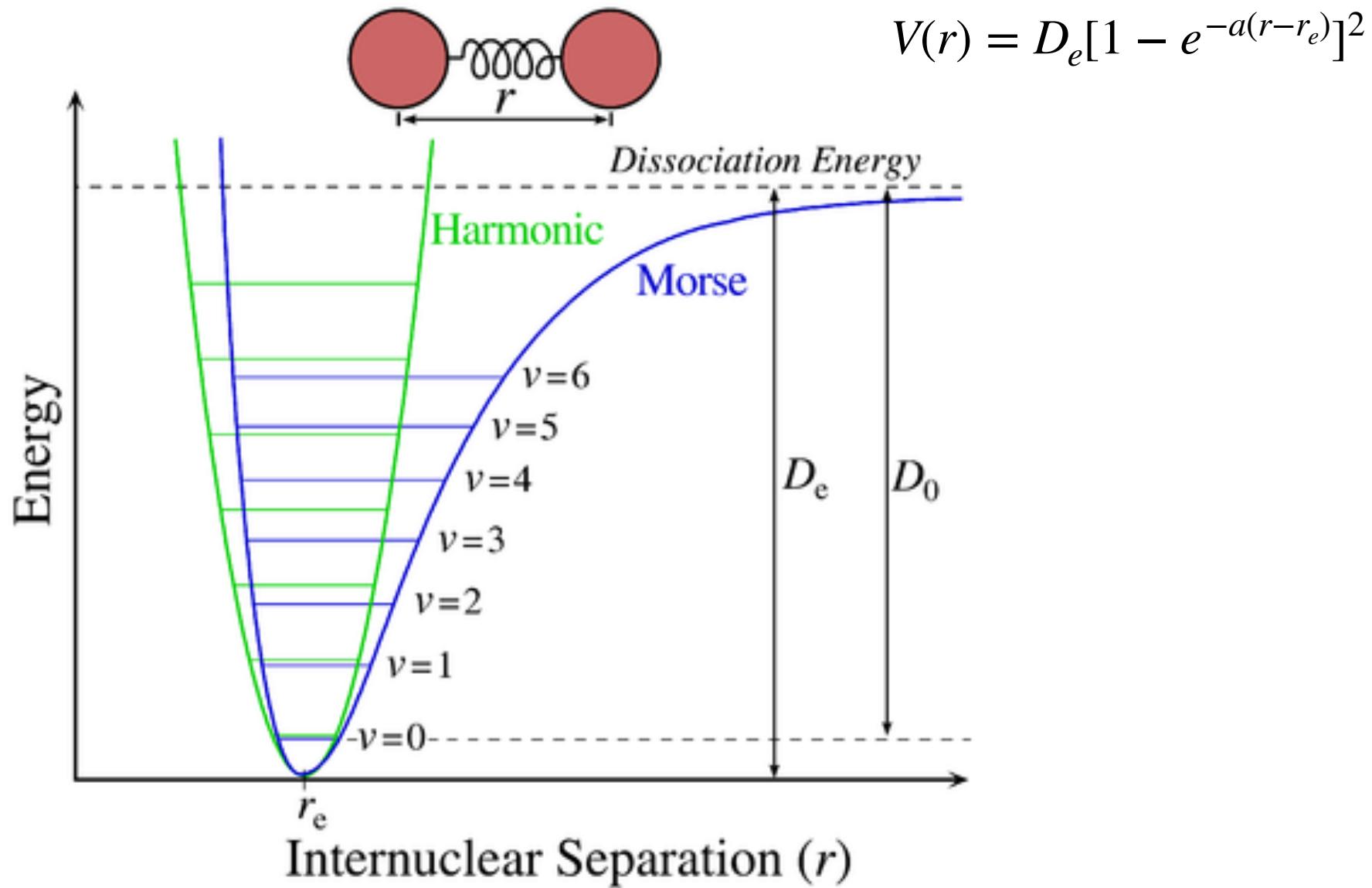
The atoms begin to interact
as they move closer together.

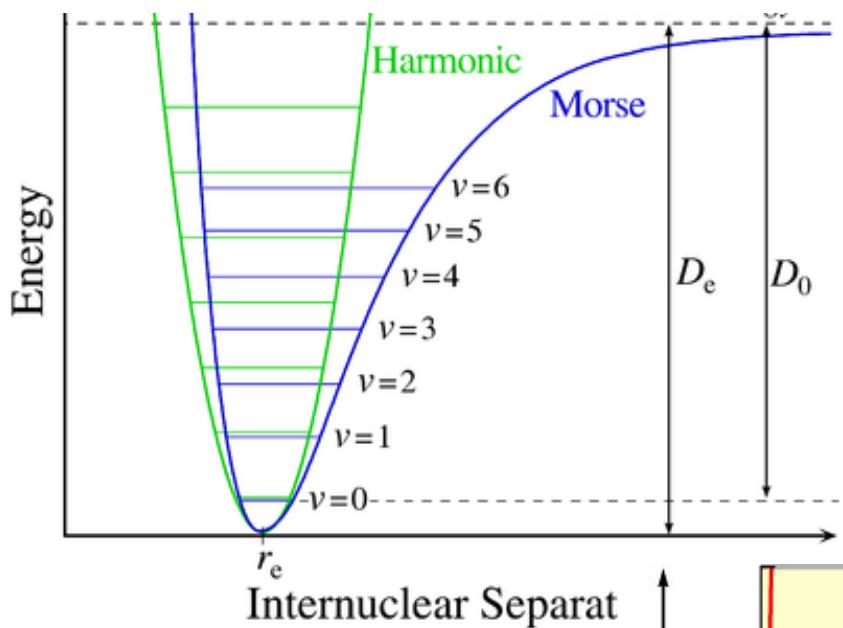


(a) Optimum distance to achieve
lowest overall energy of system



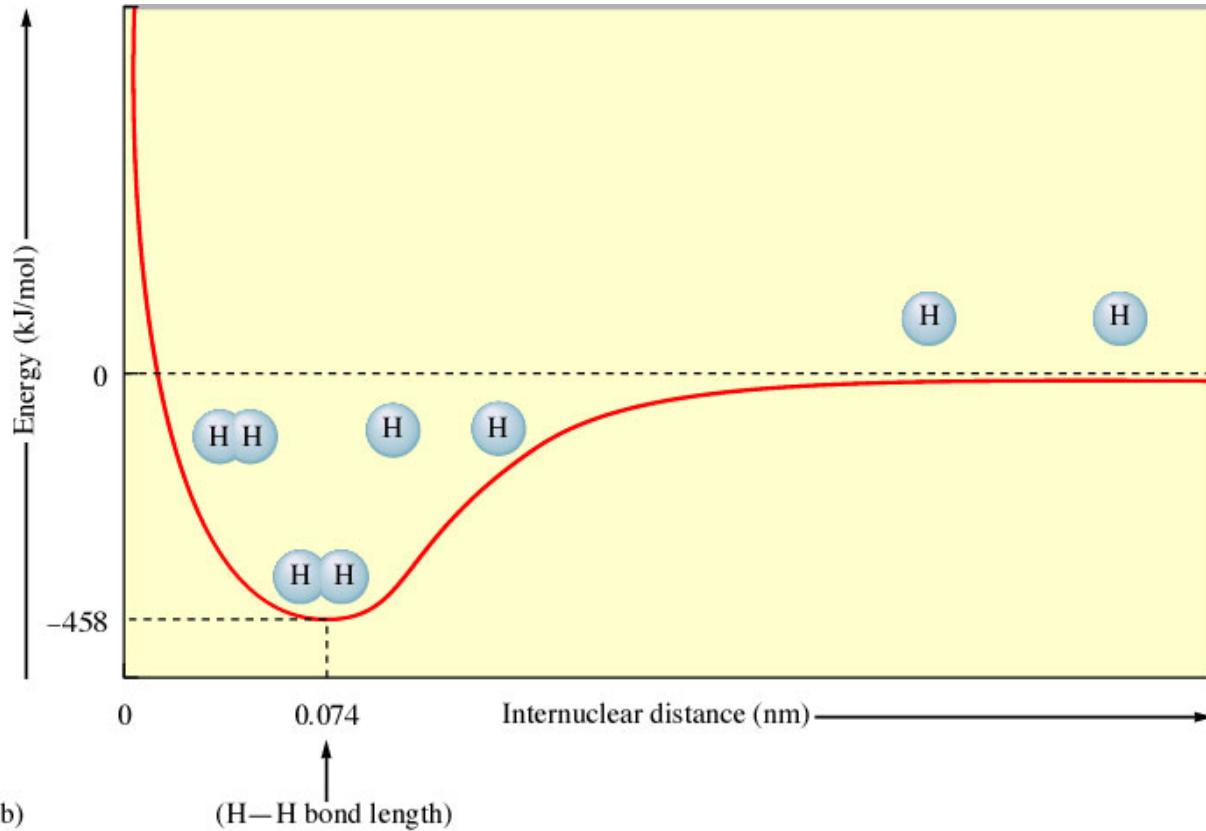
L'energia della molecola raggiunge un minimo ad una certa distanza che è detta **lunghezza di legame**.

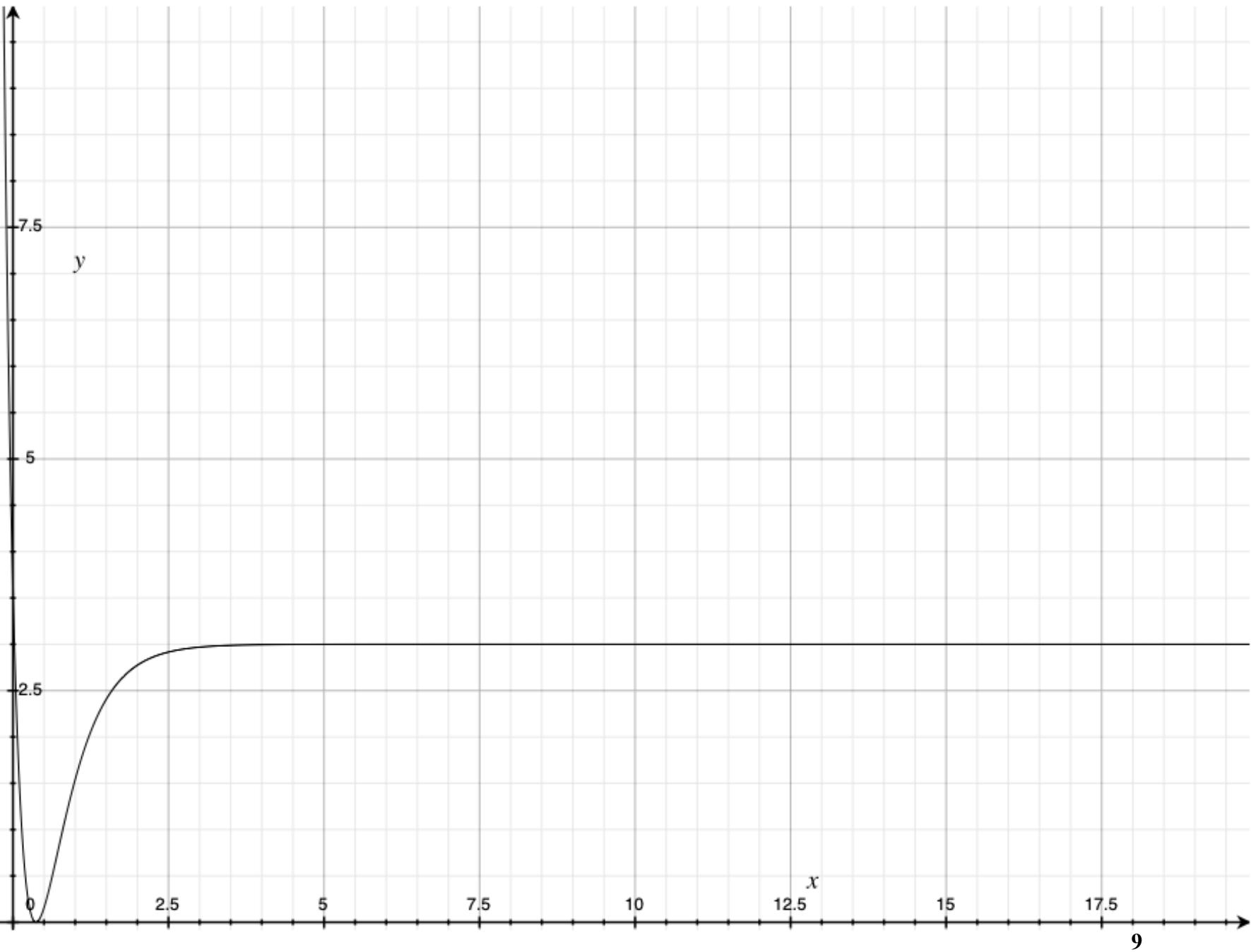




$$V(r) = D_e[1 - e^{-a(r-r_e)}]^2$$

Internuclear Separation

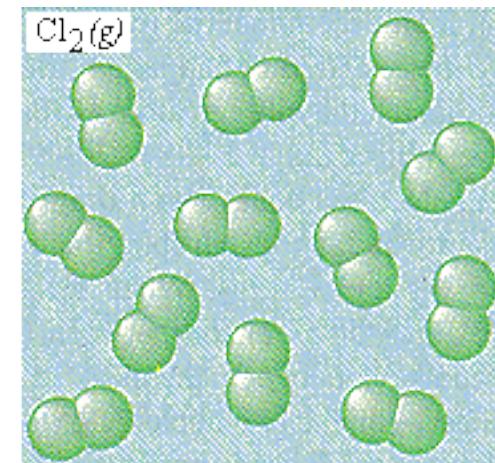
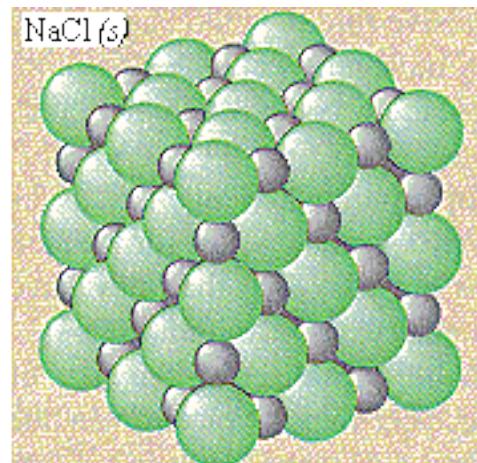




Il Legame Covalente

Differenze tra le proprietà di un **composto ionico**, NaCl ed uno **covalente**, Cl₂

	NaCl	Cl ₂
Fase a T _{ambiente}	Solid	Gas
Densità	2.165 g/cm ³	0.003214 g/cm ³
Punto di fusione	801°C	-100.98°C
Punto di ebollizione	1413°C	-34.6°C
Capacità di condurre la corrente in soluzione acquosa	Conduce	Non conduce



Il Legame Covalente

Covalenza comune

Quando un elemento forma un legame covalente, **normalmente** fornisce uno dei due elettroni di legame, mentre il secondo è fornito dall'altro atomo.

L'atomo guadagna, per ogni legame covalente, **normalmente** un elettrone che serve per completare l'ottetto.

Per questo motivo un atomo darà **normalmente** un numero di legami pari al numero di elettroni che mancano per completare l'ottetto.

Si chiama **covalenza comune** il numero di legami che un atomo dà **normalmente**.

Il Legame Covalente

Covalenza comune

L'idrogeno ha bisogno di un elettrone per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile He; per H la configurazione elettronica stabile è s^2 .

Per questo motivo l'idrogeno ha *covalenza comune* uguale a 1 e darà quindi un solo legame covalente.



Il trattino accanto al simbolo dell'elemento indica la possibilità di dare un legame covalente

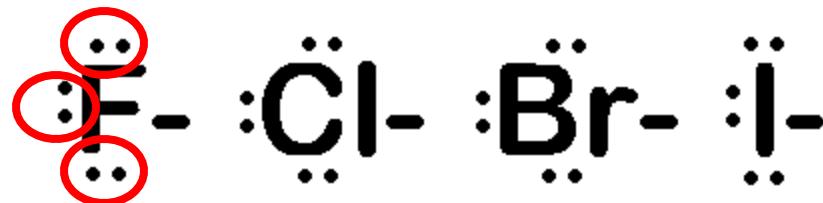
Corrisponde ad un elettrone dell'atomo che verrà messo a comune con un elettrone di un altro atomo, per dare la coppia di elettroni di legame.

Il Legame Covalente

Covalenza comune

Gli elementi del gruppo 7A hanno bisogno anch'essi di un elettrone per raggiungere la configurazione del gas nobile $s^2 p^6$.

Gli elementi del gruppo 7A, gli alogeni hanno covalenza comune uguale a 1 e daranno quindi un solo legame covalente.



Alcuni degli elettroni, tre coppie per ciascun atomo, non partecipano alla formazione di legami.

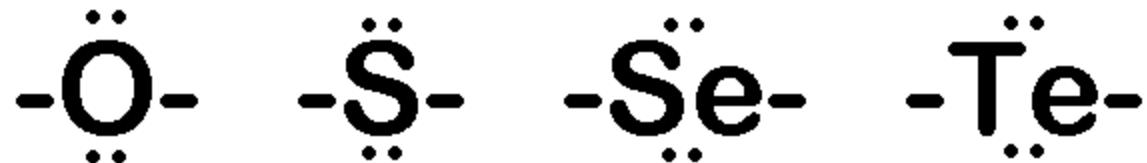
Ciascuna di queste coppie di elettroni è detta **doppietto libero** in inglese **lone pair**.

Il Legame Covalente

Covalenza comune

Gli elementi del gruppo 6A hanno bisogno di due elettroni per raggiungere la configurazione del gas nobile $s^2 p^6$.

Gli elementi del gruppo 6A hanno **covalenza comune** uguale a 2 e daranno quindi due legami covalenti.



Questi elementi presenteranno anche due **doppietti liberi**.

Il Legame Covalente

Covalenza comune

Gli elementi del gruppo 5A hanno bisogno di tre elettroni per raggiungere la configurazione del gas nobile $s^2 p^6$.

Gli elementi del gruppo 5A hanno covalenza comune uguale a 3 e daranno quindi tre legami covalenti.



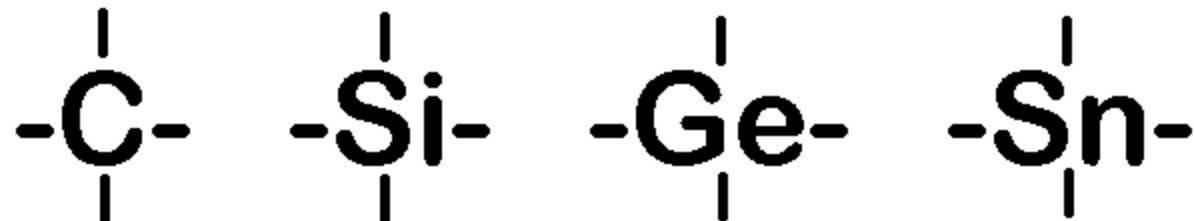
Questi elementi presenteranno anche un doppietto libero.

Il Legame Covalente

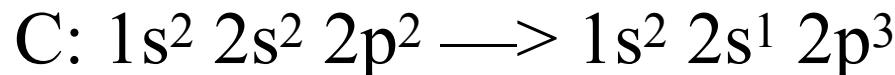
Covalenza comune

Gli elementi del gruppo 4A hanno bisogno di quattro elettroni per raggiungere la configurazione del gas nobile $s^2 p^6$.

Gli elementi del gruppo 4A hanno covalenza comune uguale a 4 e daranno quindi quattro legami covalenti.



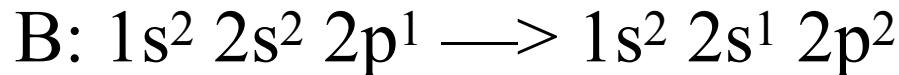
In questo caso non ci sono doppietti liberi.



Il Legame Covalente

Gli elementi del gruppo 1A, 2A e 3A raggiungono la configurazione del gas nobile perdendo elettroni, diventando cationi e dando legami ionici.

Alcuni di questi elementi possono dare legami covalenti; in tal caso, però, non riescono a completare l'ottetto.



Il Legame Covalente

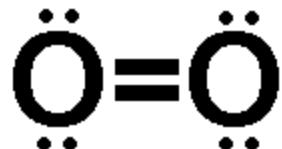
Legami multipli

Due atomi possono mettere a comune anche due o tre coppie di elettroni dando legami doppi o tripli.

una coppia di elettroni di legame – legame singolo



due coppie di elettroni di legame – legame doppio



tre coppie di elettroni di legame – legame triplo

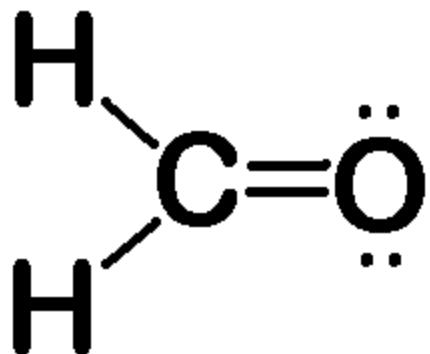


Il Legame Covalente

Legami multipli

Il legame quadruplo **non esiste**, quindi non esiste la molecola biatomica C₂.

Un atomo può dare sia legami singoli che multipli.



Aldeide formica



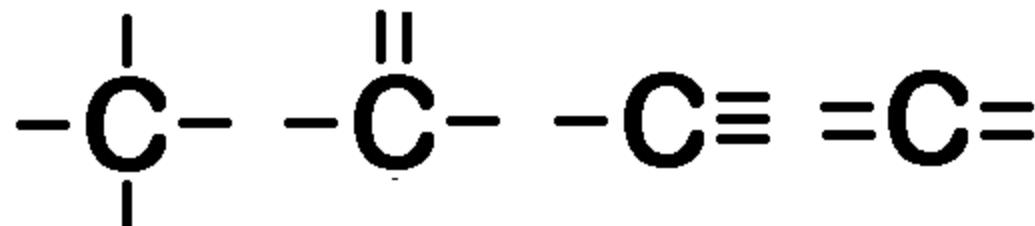
Acido cianidrico

Il Legame Covalente

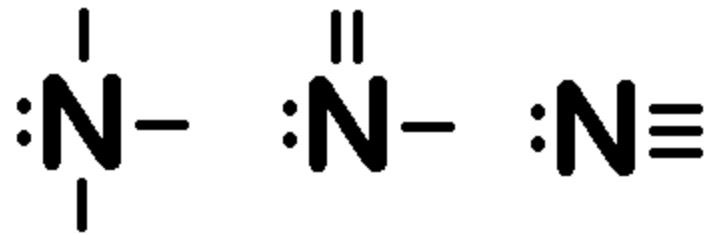
Legami multipli

Gli elementi possono completare l'ottetto in varie maniere:

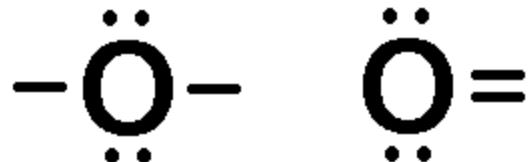
Gruppo 4A



Gruppo 5A



Gruppo 6A



Il Legame Covalente

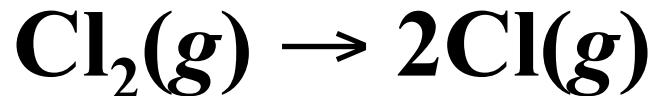
Proprietà dei legami

L'**energia di legame**.

L'**energia di legame** è definita come l'energia che occorre fornire per rompere il legame.

L'**energia di legame** è una misura della stabilità del legame.

Ad esempio l'**energia di legame** tra due atomi di cloro è l'energia che occorre perché:



Energia del legame covalente

Nel caso di molecole più complesse:



l'**energia di legame** è un quarto del ΔH dell'intera reazione:

$$D(\text{C-H}) = \frac{1}{4}\Delta H = \frac{1}{4}(1660 \text{ kJ}) = 415 \text{ kJ}.$$

Si noti che l'**energia di legame** viene misurata come *entalpia*, ΔH , che è il calore assorbito (il segno del ΔH è positivo) a pressione costante.

Energia del legame covalente

L'**energia di legame** cresce al crescere dell'ordine di legame

	kJ/ mole			kJ/ mole			kJ/ mole	
C-C	346			C=C	602		C≡C	835
N-N	167			N=N	418		N≡N	942
O-O	142			O=O	494		-	-
C-O	358			C=O	799		C≡O	1072
C-N	305			C=N	615		C≡N	887
N-O	201			N=O	607		-	-

Energia del legame covalente

La **lunghezza di legame** diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame

	kJ/ mole	Å		kJ/ mole	Å		kJ/ mole	Å
C-C	346	1.54	C=C	602	1.34	C≡C	835	1.20
N-N	167	1.45	N=N	418	1.25	N≡N	942	1.10
O-O	142	1.48	O=O	494	1.21	-	-	-
C-O	358	1.43	C=O	799	1.20	C≡O	1072	1.13
C-N	305	1.47	C=N	615	1.29	C≡N	887	1.16
N-O	201	1.40	N=O	607	1.21	-	-	-

La lunghezza di legame, misurabile più facilmente dell'energia di legame, è una misura della stabilità di quel legame.

Energia del legame covalente

Single bond enthalpies in KJ/mol of bond

	H	C	N	O	S	F	Cl	Br	I
H	436								
C	413	346							
N	391	305	163						
O	463	358	201	146					
S	347	272			226				
F	565	485	283	190	284	155			
Cl	432	339	192	218	255	253	242		
Br	366	285		201	217	249	216	193	
I	299	213		201		278	208	175	151

N-N bond

Multiple bond enthalpies in KJ/mol of bond

C=C	602	C=N	615	C=O	799
C≡C	835	C≡N	887	C≡O	1072
N=N	418	N=O	607		
N≡N	945	O=O	498		

Energia del legame covalente

I legami multipli sono più corti dei legami semplici.

I legami multipli sono più stabili dei legami semplici.

Al crescere dell'ordine di legame gli atomi stanno più vicini e sono legati più strettamente.

Tuttavia un legame doppio ha un'energia di legame che è inferiore al doppio di quella di un legame semplice.

Per questo motivo è favorita una reazione nella quale un legame doppio si rompe per dare due legami semplici.

Energia del legame covalente

Le energie di legame possono essere usate per calcolare l'energia di una reazione $\Delta H_{\text{reazione}}$

Ad esempio per la reazione del metano con il cloro:

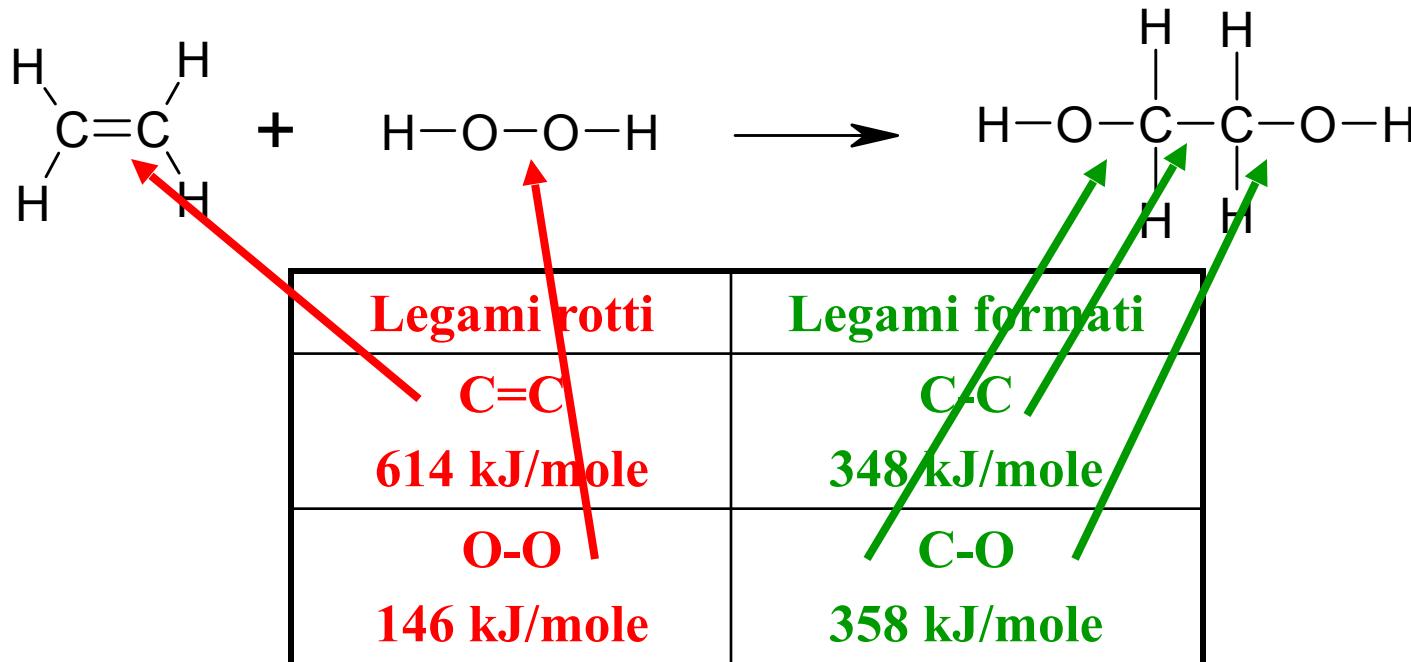


Si rompe un legame C-H ed un legame Cl-Cl e si forma un legame C-Cl ed un legame H-Cl

$$\Delta H_{\text{reazione}} = [D(\text{C-H}) + D(\text{Cl-Cl})] - [D(\text{C-Cl}) + D(\text{H-Cl})] = -104 \text{ kJ.}$$

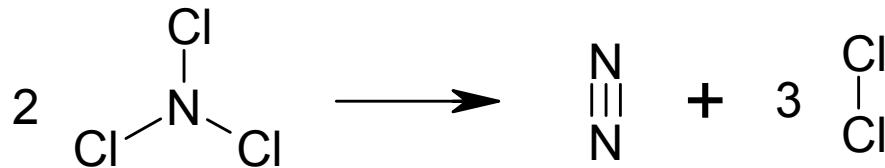
Questa reazione è esotermica.

Energia del legame covalente



$$\Delta H_{\text{reazione}} =$$
$$[1\text{mole} \times (614\text{kJ/mole}) + 1\text{mole} \times (146\text{kJ/mole})] -$$
$$[2\text{moli} \times (358\text{kJ/mole}) + 1\text{mole} \times (348\text{kJ/mole})] =$$
$$-304\text{kJ/mole} \text{ (esotermica)}$$

Energia del legame covalente



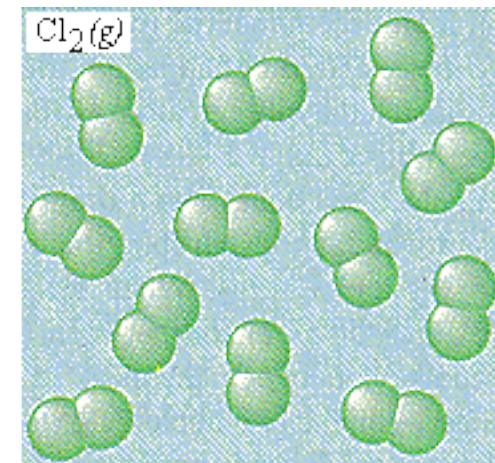
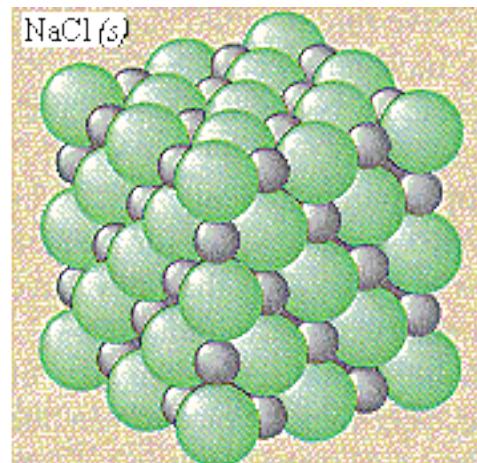
Legami rotti	Legami formati
N-Cl 200 kJ/mole	N≡N 941 kJ/mole
	Cl-Cl 242 kJ/mole

$$\Delta H_{\text{reazione}} = [2(3 \times 200 \text{ kJ/mole})] - [1 \times 941 \text{ kJ/mole} + 3 \times 242 \text{ kJ/mole}] \\ = -467 \text{ kJ}$$

Energia del legame covalente

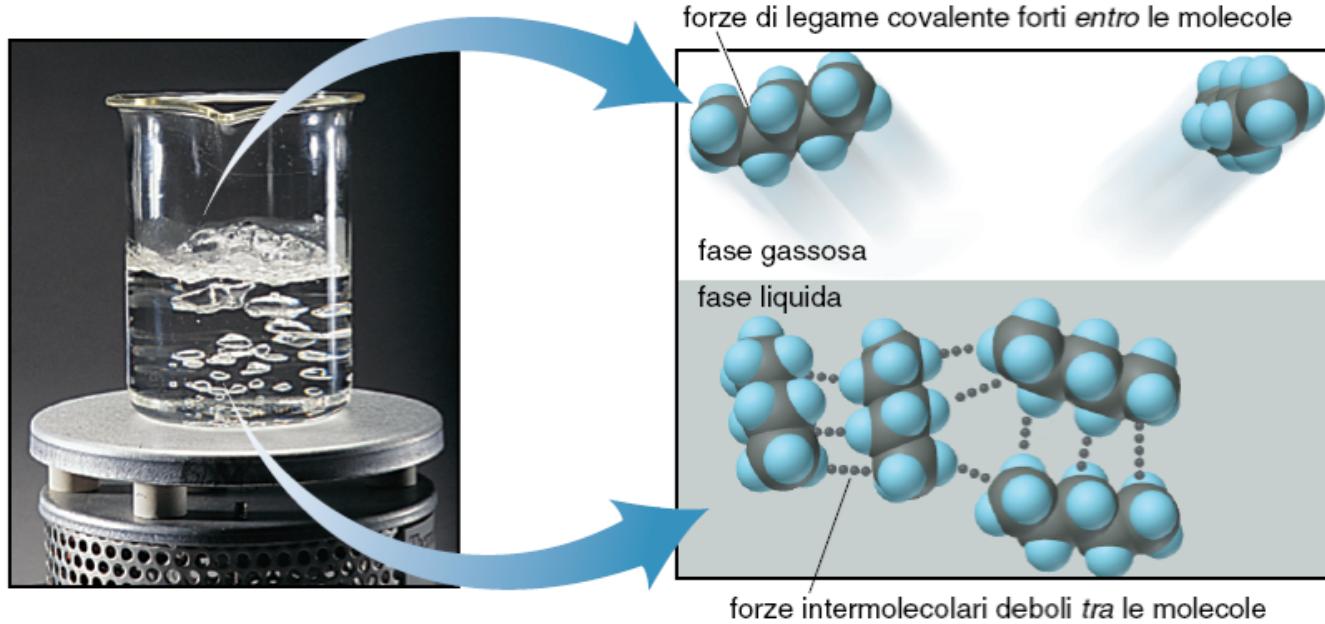
Differenze tra le proprietà di un **composto ionico**, NaCl ed uno **covalente**, Cl₂

	NaCl	Cl ₂
Fase a T _{ambiente}	Solid	Gas
Densità	2.165 g/cm ³	0.003214 g/cm ³
Punto di fusione	801°C	-100.98°C
Punto di ebollizione	1413°C	-34.6°C
Capacità di condurre la corrente in soluzione acquosa	Conduce	Non conduce



Energia del legame covalente

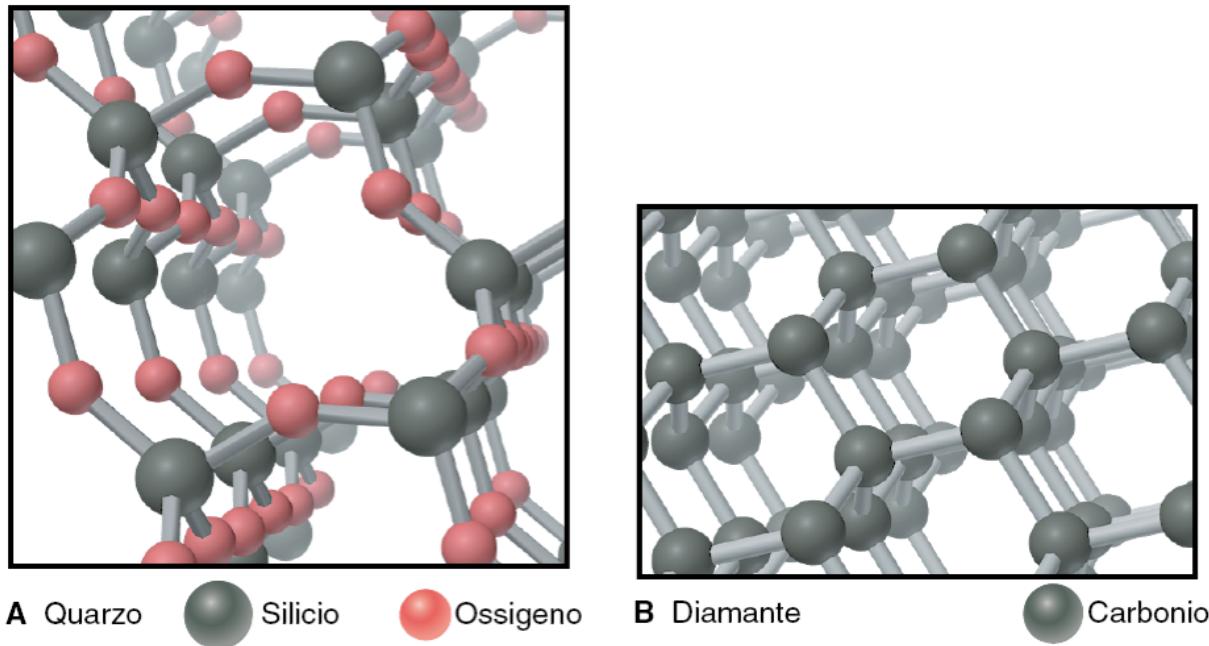
Il Pentano C_5H_{12} bolle a temperatura molto più bassa del NaCl



.... ma non si rompono legami covalenti

Energia del legame covalente

Composti a struttura covalente reticolare fondono e bollono a temperature altissime



perché in questo caso si devono rompere legami covalenti

Polarità di Legame ed Elettronegatività

La messa a comune di una coppia di elettroni da parte di due atomi non significa che questi elettroni sono a comune in maniera uguale.

Se i due atomi legati sono differenti, in generale i loro nuclei attireranno gli elettroni in maniera differente.

Si possono così trovare legami nei quali la coppia di elettroni sta più vicino ad un atomo piuttosto che all'altro.

Questa disparità nella messa a comune degli elettroni porta alla polarità dei legami.

Polarità di Legame ed Elettronegatività

Elettronegatività

La tendenza che ha un atomo ad attrarre gli elettroni di legame si chiama **elettronegatività**.

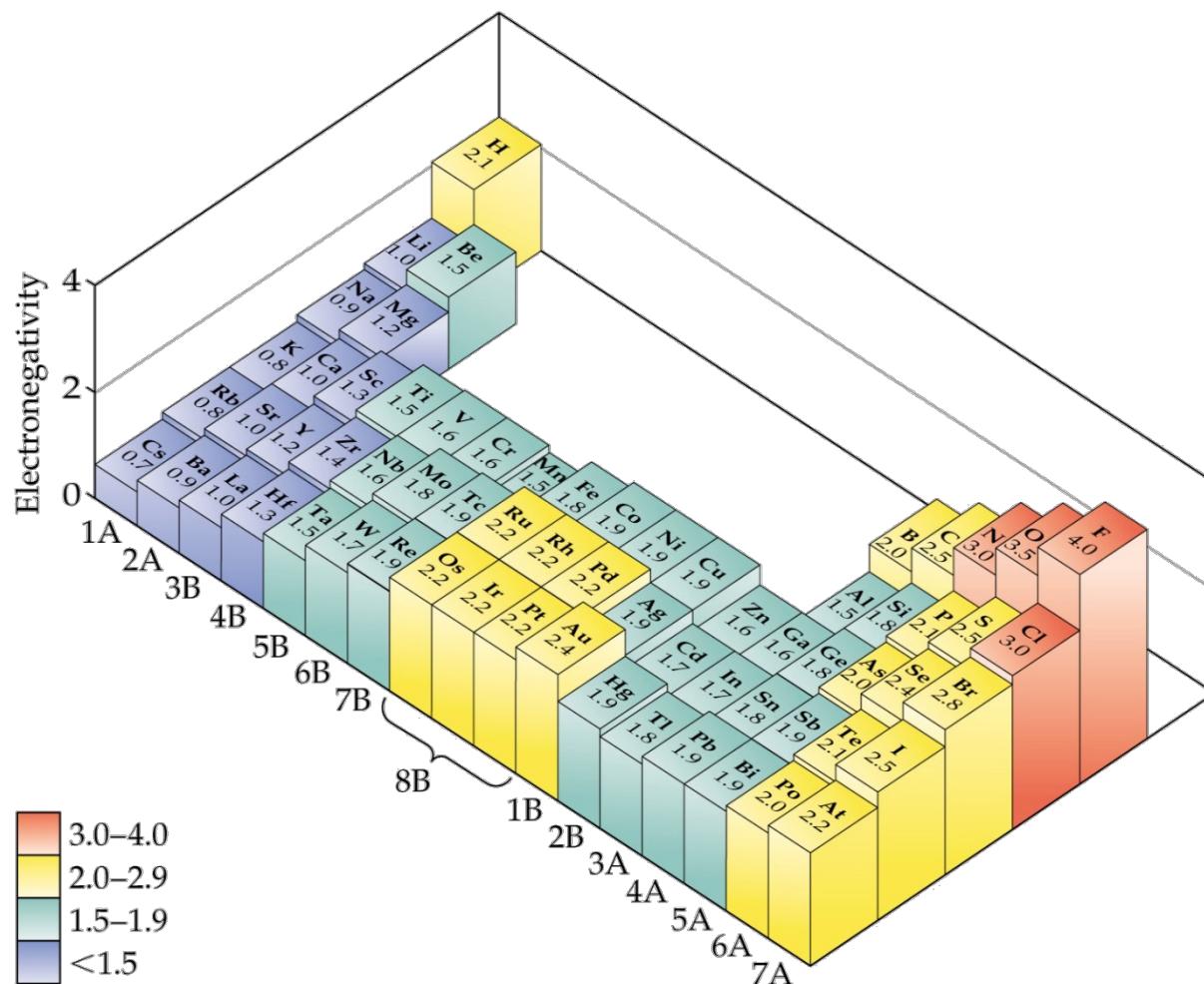
L'elettronegatività presenta valori che vanno da **0.7** per il Cesio (valore più basso) fino a **4.0** per il Fluoro (valore più alto).

Nella Tavola periodica l'elettronegatività cresce spostandosi in un periodo da sinistra a destra.

L'elettronegatività diminuisce scendendo lungo un gruppo.

Polarità di Legame ed Elettronegatività

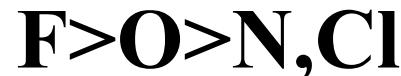
Elettronegatività



Polarità di Legame ed Elettronegatività

Elettronegatività

Gli elementi più elettronegativi sono, in ordine di elettronegatività decrescente:



L'elettronegatività è una proprietà degli atomi legati; non possiamo definire l'elettronegatività di elementi che non si legano come i gas nobili.

La scala di elettronegatività è stata definita da *Linus Pauling*.

Polarità di Legame ed Elettronegatività

Polarità di legame

In un legame chimico tra due elementi con una forte differenza di elettronegatività, gli elettroni hanno una probabilità più alta di stare vicini all'elemento più elettronegativo.

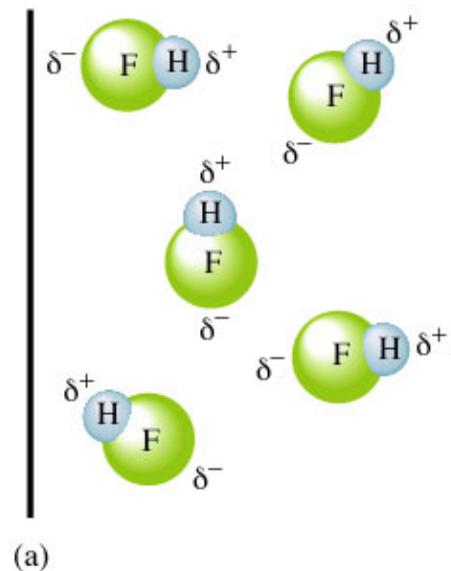
Si ha così un **legame covalente polare** caratterizzato da un dipolo elettrico.

Il polo positivo si indica con $\delta+$ e quello negativo con $\delta-$.

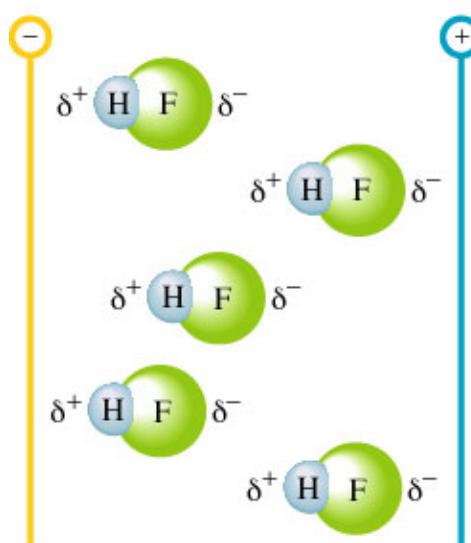
Se la differenza di elettronegatività è piccola si ha un **legame non polare**, se è grande si ha un **legame polare**.

Polarità di Legame ed Elettronegatività

Polarità di legame



(a)



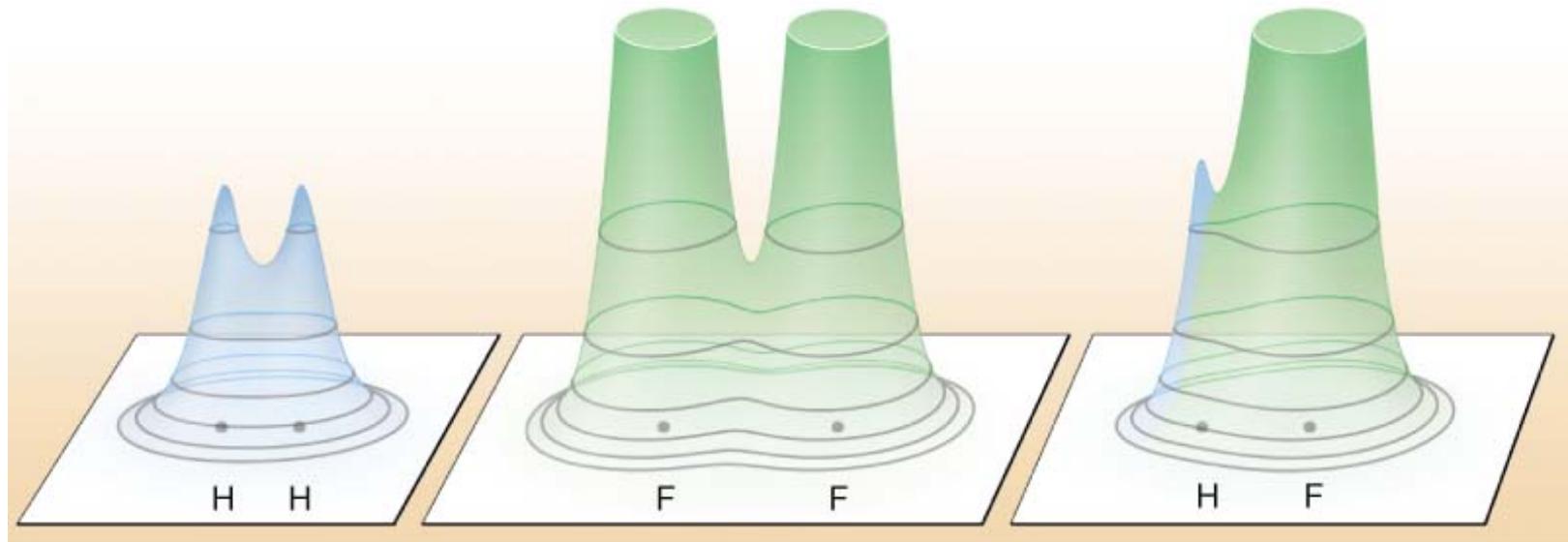
(b)

Se sottoposte all'azione di un campo elettrico le molecole polari come quelle dell'acido fluoridrico, HF, si ordinano, allineando il loro dipolo al campo elettrico.

Le molecole polari possono interagire tra loro, allineandosi in modo che i poli di segno opposto di due molecole siano vicini.

Polarità di Legame ed Elettronegatività

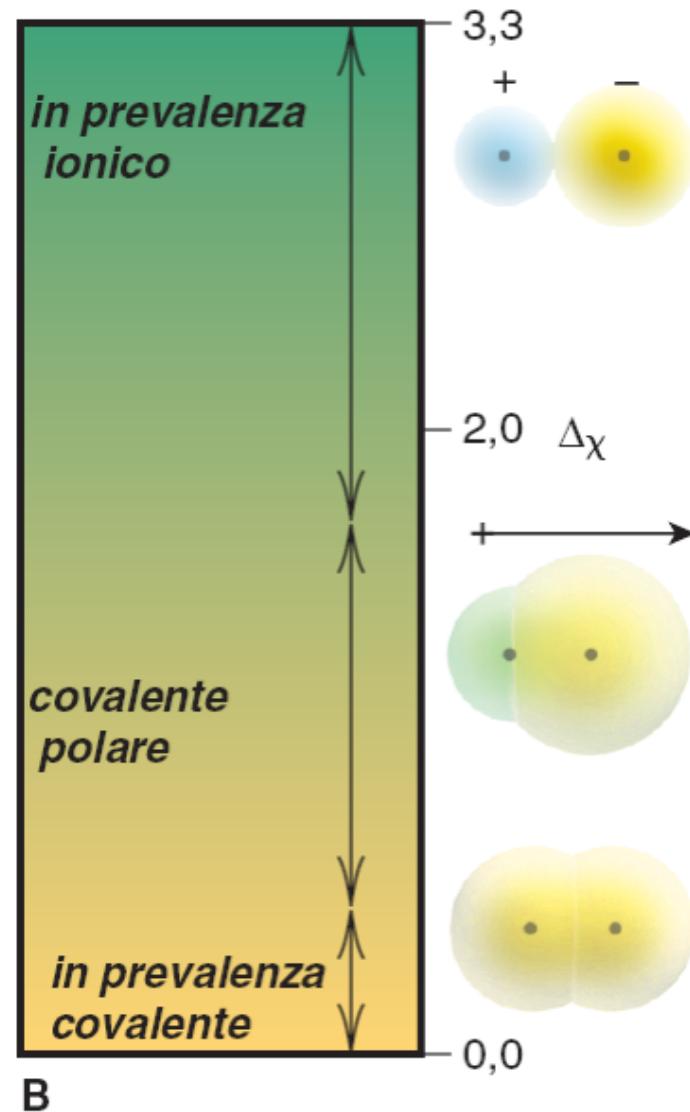
Densità elettronica



Polarità di Legame ed Elettronegatività

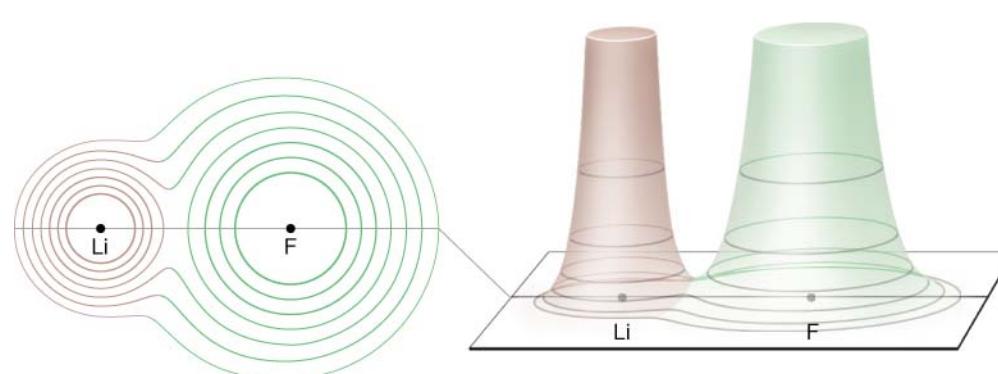
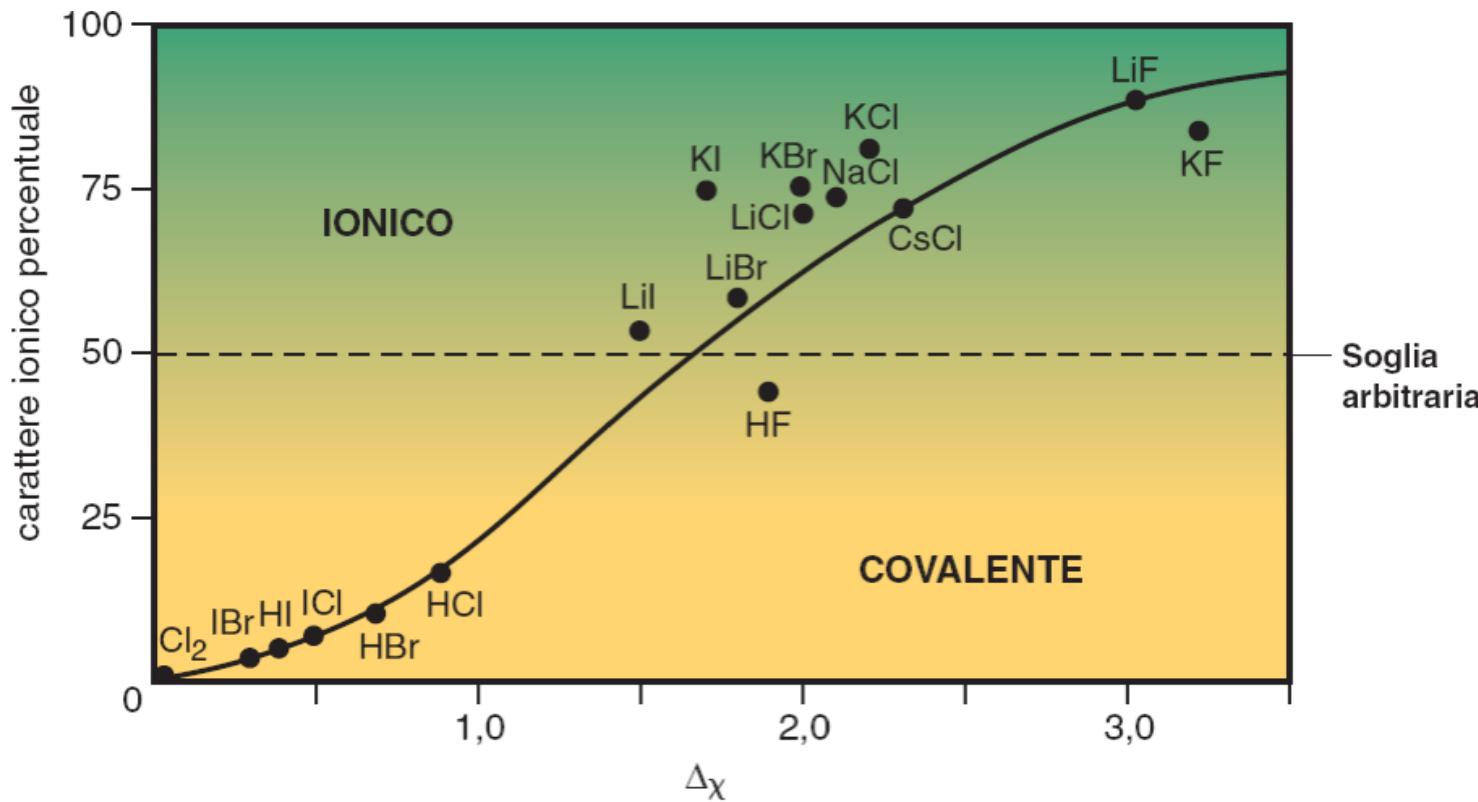
$\Delta\chi$	CARATTERE IONICO
>1,7	in prevalenza ionico
0,4÷1,7	covalente polare
<0,4	in prevalenza covalente
0	covalente apolare

A

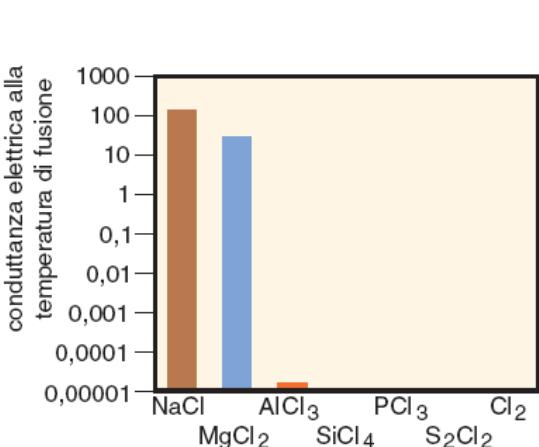
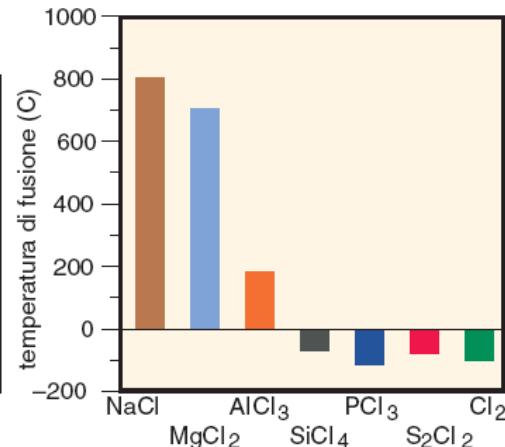
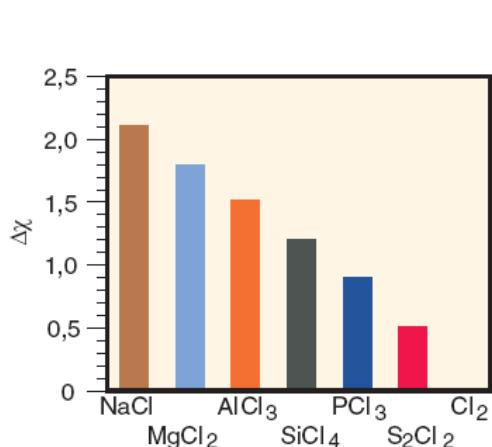
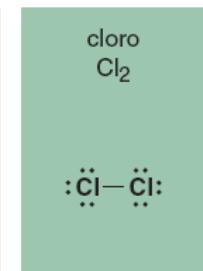
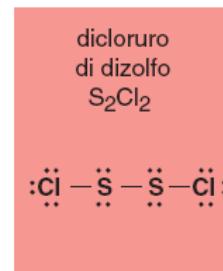
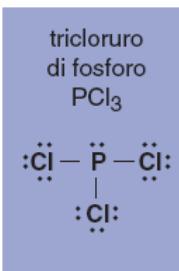
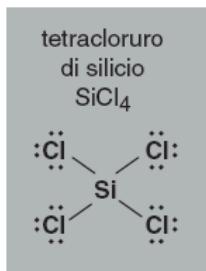
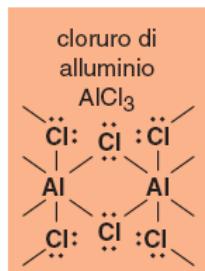
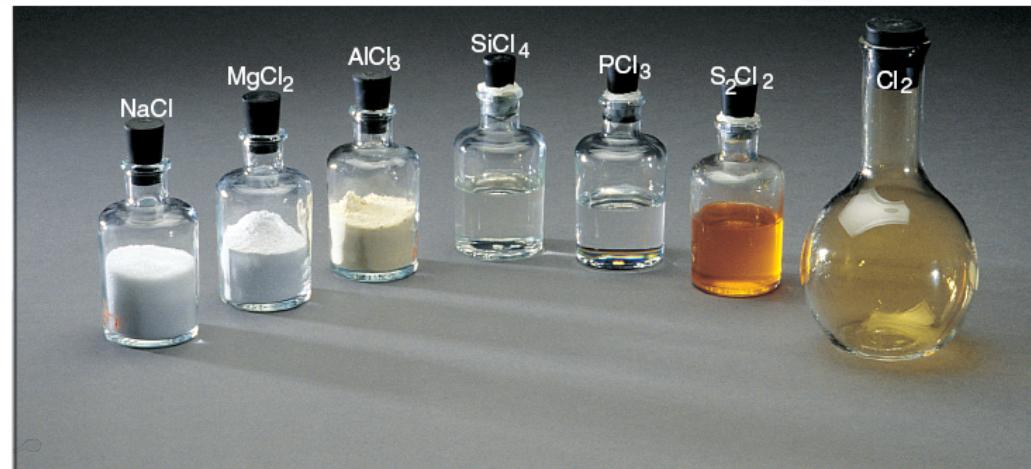


B

Polarità di Legame ed Elettronegatività



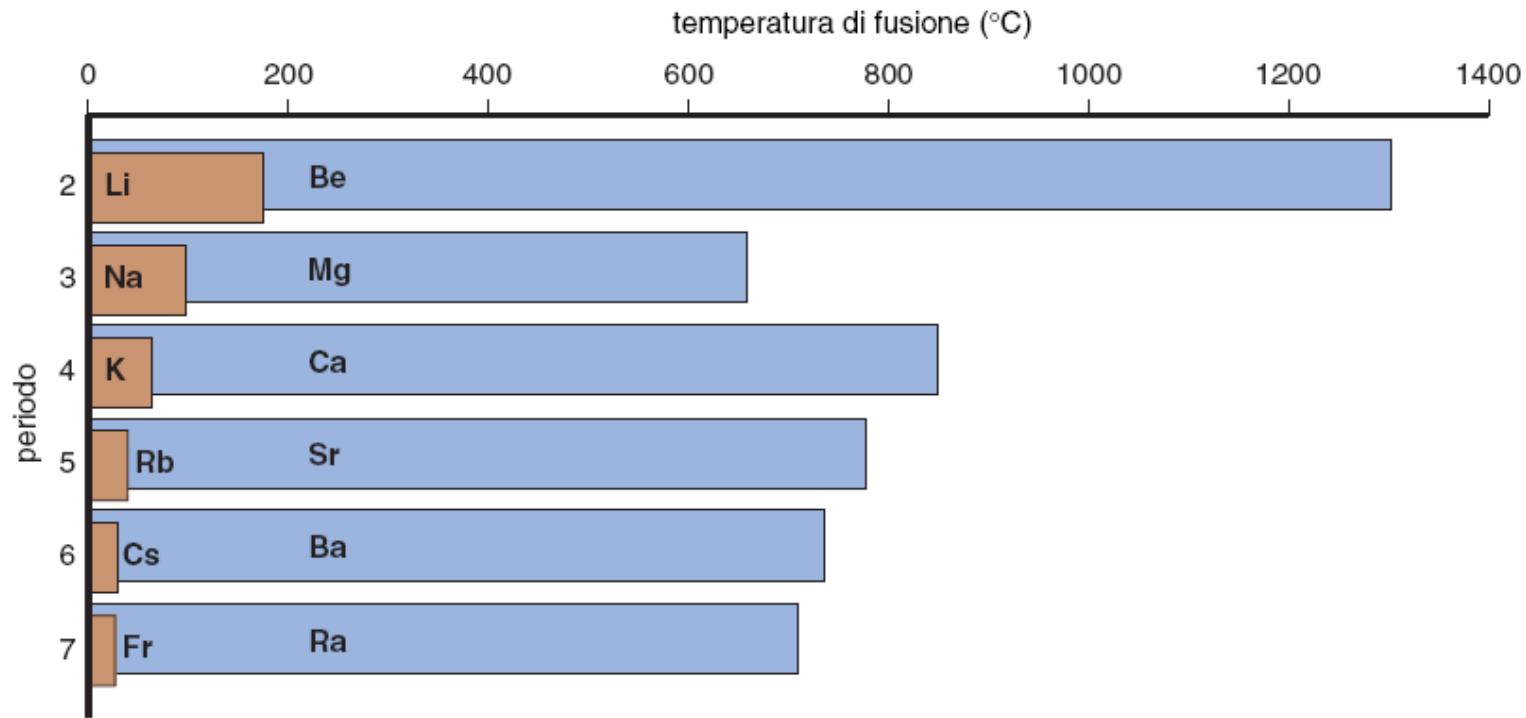
Polarità di Legame ed Elettronegatività



Legame metallico

Elemento	Temperatura di fusione (°C)	Temperatura di ebollizione (°C)
litio (Li)	180	1347
stagno (Sn)	232	2623
alluminio (Al)	660	2467
bario (Ba)	727	1850
argento (Ag)	961	2155
rame (Cu)	1083	2570
uranio (U)	1130	3930

Legame metallico

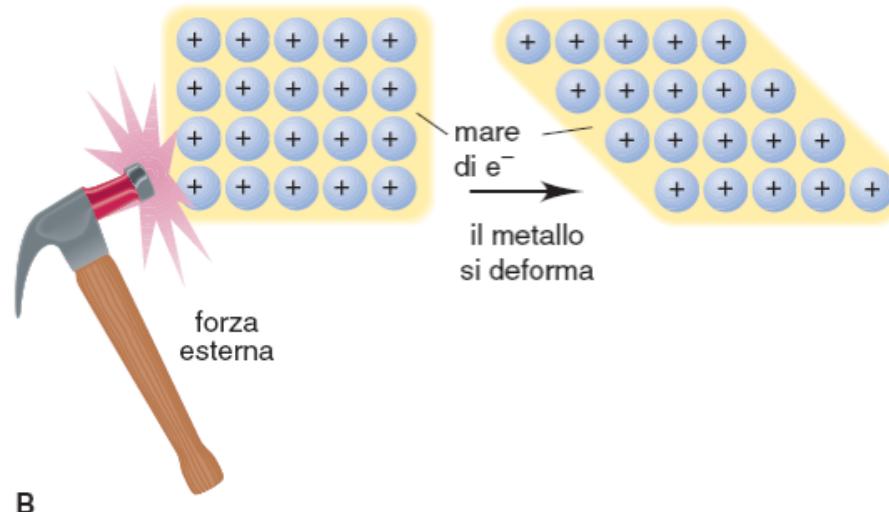


I gruppo: ioni con carica +1, un elettrone per atomo

II gruppo: ioni con carica +2, due elettroni per atomo

Attrazioni più forti per i metalli del II gruppo

Legame metallico



I metalli, se sottoposti ad una forza esterna, si deformano