

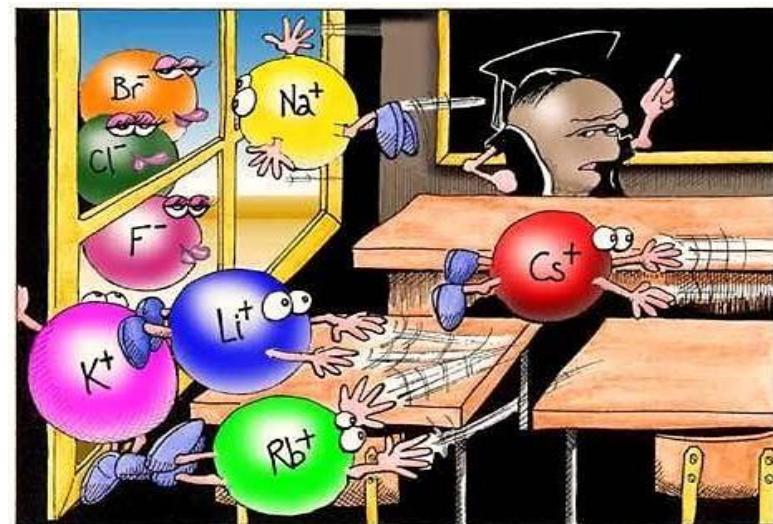
Corso di CHIMICA

Lezione 9

Il legame chimico (I)

Le sostanze come prodotto delle interazioni tra gli atomi

info: claudio.gerbaldi@polito.it



"Perhaps one of you gentlemen would mind telling me just what it is outside the window that you find so attractive...?"



Sommario della lezione

Finora si sono prese in considerazione le proprietà degli atomi isolati, cioè liberi da interazioni con altri atomi della stessa o di altre specie. A questo punto occorre definire il concetto di **legame chimico**. Vedremo ora come sia possibile prevedere il tipo di legame chimico presente in una determinata sostanza dall'analisi della configurazione elettronica esterna. La conoscenza di queste interazioni (legami) rappresenta un aspetto fondamentale della chimica.

- 1. L'energia di legame**
- 2. I gas nobili e le regole dell'ottetto**
- 3. Il legame ionico e i composti ionici**
- 4. Il legame covalente e i composti covalenti**
- 5. Strutture di Lewis, risonanza e carica formale**
- 6. Eccezioni alla regola dell'ottetto**
- 7. Il legame dativo e i composti di coordinazione**
- 8. Il legame metallico e i composti metallici**
- 9. Le forze intermolecolari**





Premessa

Gli elementi esistenti in natura sono appena una novantina... *com'è possibile che appena 90 atomi diversi producano svariati milioni di sostanze diverse?*

La risposta è che tutte le sostanze che vediamo e tocchiamo intorno a noi sono il prodotto della combinazione tra loro di alcuni dei 90 elementi esistenti in natura.

Infatti, se esaminiamo il **mondo** che ci circonda, ci accorgiamo che esso è formato quasi esclusivamente da **composti** e da **loro miscele** (sostanze formate da atomi non legati esistono in natura ma sono molto rare, e.g. Ar e He nell'atmosfera).

Gli ATOMI non SI ASSOCIANO tra di loro in modo arbitrario o caotico, bensì SECONDO MODI BEN DEFINITI DALLE PROPRIETÀ ELETTRONICHE dell'atomo stesso.

Il tipo di atomo ed il tipo di legame che si forma determinano le proprietà di un dato composto.

Il modo in cui gli atomi sono legati (i.e., il tipo di legame nelle molecole e la loro struttura) determina profondamente la reattività chimica di un dato composto, ovvero la sua capacità di rimanere inalterato o di prendere parte, modificandosi, a varie reazioni chimiche.



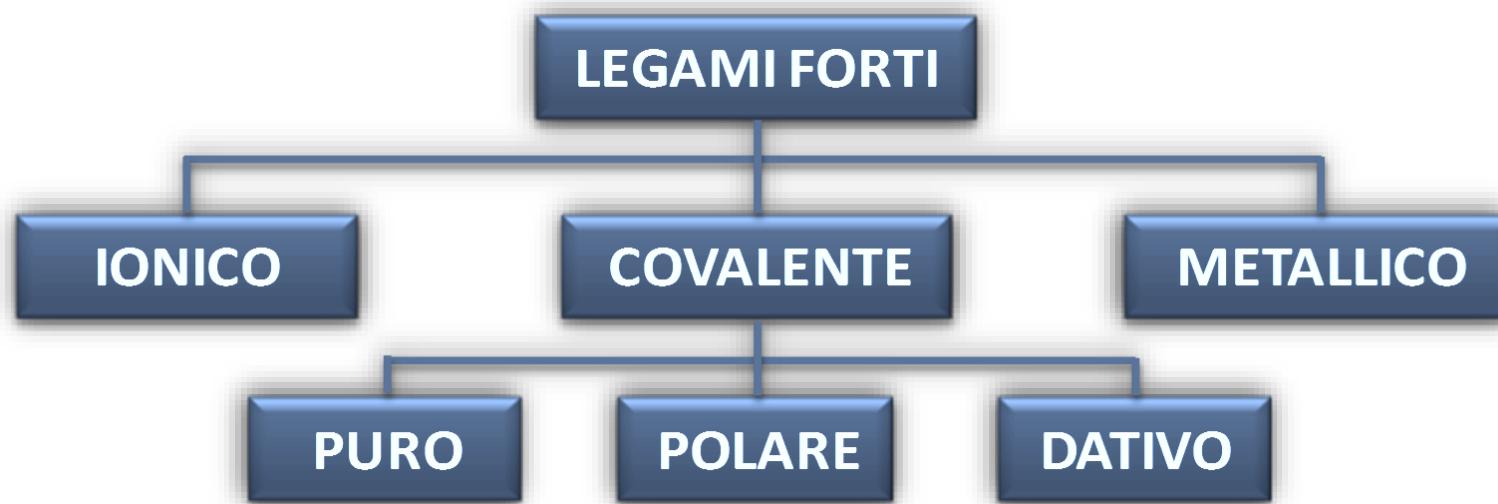


Tipi di legame chimico

Legame chimico: forza che tiene assieme gruppi di atomi e li fa agire come nuove entità.

LEGAMI INTRAMOLECOLARI

legami tra atomi con formazione di composti (molecole) → **LEGAMI FORTI**



LEGAMI INTERMOLECOLARI

legami tra molecole, stato liquido e stato solido → **INTERAZIONI DEBOLI**

Forze di van der Waals
(attrazione dipolo-dipolo e forze di dispersione)

Legame idrogeno





Xchè si forma un legame? ...l'energia di legame

In natura, **PROCESSO SPONTANEO = $E_{\text{FINALE}} < E_{\text{PARTENZA}}$**

Come detto, ci sono *90 elementi presenti in natura* che producono oltre *15 milioni di sostanze diverse*.

Nonostante l'enorme numero di **combinazioni** possibili fra gli atomi, **non tutte** sono realizzabili: **un composto si forma solo se la sua energia potenziale è minore di quella dell'insieme dei singoli atomi che lo costituiscono, quindi per rompere un legame è necessario fornire energia.**

Per una generica molecola biatomica AB, si definisce **ENERGIA DI LEGAME** (in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) la quantità di **energia che è necessario fornire** ad una mole di AB **per rompere il legame** che tiene insieme i suoi elementi, formando così i due atomi neutri A e B:



Posso ottenere informazioni sulla forza di interazione di legame misurando l'energia richiesta x romperlo, ovvero l'energia di legame.

TABELLA 4.1 Energia di legame di molecole biatomiche

Molecola	Energia di legame ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Molecola	Energia di legame ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H_2	436	Li_2	109
O_2	498	N_2	941
F_2	155	HF	565
Cl_2	244	HCl	427
Br_2	193	HBr	364
I_2	151	HI	299

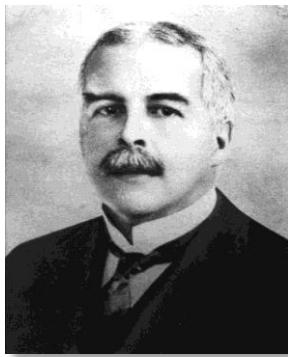


I gas nobili e la regola dell'ottetto

Ar e He sussistono nell'atmosfera come sostanze formate da atomi non legati, perché sono già sufficientemente stabili così (ottetto completo).

Quando gli atomi si avvicinano per formare un **legame**, solo gli elettroni più esterni **partecipano** all'operazione. Gli elettroni dello strato più esterno, che intervengono nella formazione dei legami, vengono chiamati **elettroni di valenza o di legame**.

REGOLA DELL' OTTETTO fu sviluppata indipendentemente W. Kossel e da **G.N. Lewis** nel 1916:



Gilbert Newton Lewis
(1875-1946)
chimico fisico americano.

Un **atomo** è **particolarmente stabile** quando ha 8 elettroni nello strato di valenza, ovvero quando raggiunge la **configurazione elettronica esterna di un gas nobile**.

Il motivo della **stabilità** dei gas nobili risiede nel fatto che la loro **configurazione elettronica** presenta **8 elettroni** (2 nel caso dell'elio) nello **strato di valenza**, che è quindi **completo**.

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

I gas nobili e la regola dell'ottetto: simboli di Lewis

Lewis rappresento ogni **e⁻ di valenza** come un **puntino** e dispose i vari puntini attorno al simbolo dell'elemento.

Un puntino solo indica un **e⁻ spaiato** in un orbitale, mentre **2 puntini** indicano un **doppietto elettronico**, ovvero 2 e⁻ appaiati nello stesso orbitale.

		Gruppo															
		IA		IIA		III A		IVA		VA		VIA		VIIA		VIII A	
Periodo		1°		2°		3°											
		H	Idrogeno												He	Elio	
1°		•													•		
2°		Li	Berillio	Be	Boro	B	Carburo	C	Argo	N	Ossigeno	O	Fioro	F	Ne	Neon	
3°		Na	Sodio	Mg	Magnesio	Mg	Aluminio	Al	Silicio	Si	Fosforo	P	Zolfo	S	Cloro	Cl	Argon

		1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
n	1	H 1							He 2
1		○							○○
2		○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○	○○○○
3		○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○	○○○○○○○○

Un atomo raggiunge il **massimo della stabilità** acquistando, cedendo o condividendo **elettroni** con un altro atomo in modo da raggiungere l'**OTTETTO** nella sua **configurazione elettronica esterna**, simile a quella del **gas nobile** nella posizione più vicina nella tavola periodica.



Legami intramolecolari

Gli elementi esistono combinati in ***COMPOSTI***.

Gli elementi si combinano in **3 MODI GENERALI**:

- I. **trasferimento** di uno o più **elettroni** dagli atomi di un elemento a quelli di un altro per formare **COMPOSTI IONICI**
- II. **condivisione** di **elettroni** tra atomi di differenti elementi per formare **COMPOSTI COVALENTI**
- III. **COMPOSTI METALLICI** (**elettroni mobili, mare di elettroni**)

Questi processi generano **legami chimici**, che sono le forze che tengono uniti gli atomi degli elementi **in un composto**.





Il legame ionico

Nelle scorse lezioni abbiamo visto come vi siano **elementi che cedono facilmente e⁻ per diventare ioni positivi** (e.g., Li → Li⁺, bassa AE) e **altri che acquistano facilmente e⁻ diventando ioni negativi** (e.g., F → F⁻, alta AE).

SE DUE SOSTANZE COME Li e F VENGONO MESSE A CONTATTO, AVVIENE UN TRASFERIMENTO DI e⁻ TRA LORO, CON FORMAZIONE DEI RISPETTIVI IONI.

Tra tali ioni si instaurano forti **INTERAZIONI DI NATURA ELETTROSTATICA** (attrazione tra particelle aventi carica di segno opposto) che portano alla **formazione di aggregati solidi di struttura ordinata** aventi sequenze alternate di ioni positivi e negativi.

Il legame che tiene ioni di carica opposta uniti gli uni agli altri, mediante forze elettrostatiche, si chiama legame ionico. Esso si forma tra atomi (o gruppi di atomi) diversi, il primo dei quali ha una forte propensione a cedere e⁻ e il secondo ad acquistarli.





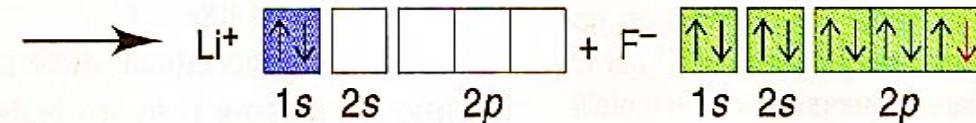
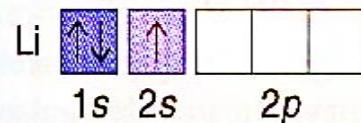
Il legame ionico

Tre modi diversi di rappresentare la formazione di Li^+ e di F^- mediante trasferimento di un e^- :

configurazioni elettroniche



diagrammi degli orbitali



simboli di Lewis



Dalla posizione sulla tavola periodica si può dedurre che: *gli elementi metallici (a sx) tendono a cedere elettroni diventando ioni positivi; i non metalli (a dx) tendono ad acquistare elettroni trasformandosi in ioni negativi.*

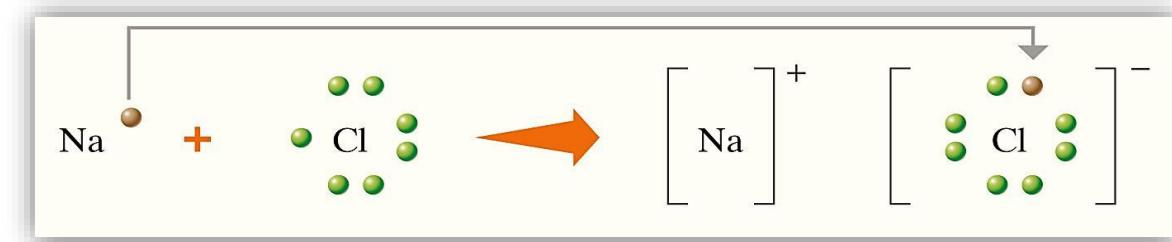
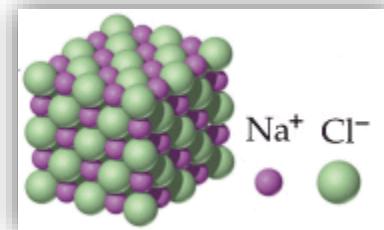
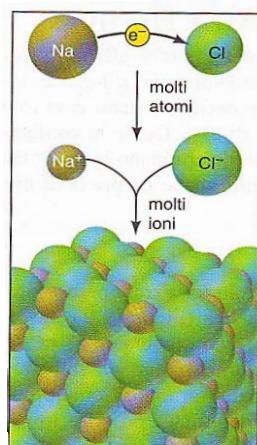
E' possibile prevedere la formula dei composti costituiti da ioni monoatomici degli elementi dei gruppi principali assumendo che i cationi abbiano ceduto tutti gli elettroni di valenza e gli anioni li abbiano acquistati, in modo che tutti abbiano conseguito un ottetto elettronico completo o, nel caso di H, un doppietto [He].



Il legame ionico

- I. Se la **DIFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ** fra i due elementi che intendono legarsi è **SUPERIORE a [~2]** avviene un **trasferimento di elettroni da un atomo all'altro**.
- II. L'atomo più elettronegativo diventa uno ione negativo, l'altro uno ione positivo.
- III. Gli ioni si attraggono per **forza elettrostatica** formando un **legame ionico**.
- IV. Una volta formatosi, lo **ione negativo** assume la **configurazione del gas nobile successivo**, mentre lo **ione positivo** assume quella del **gas nobile che lo precede** nella tavola periodica.

Caso del cloruro di sodio **(NaCl):**

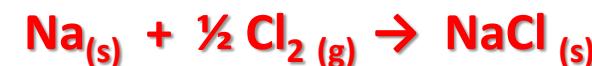


Il legame ionico: aspetti energetici

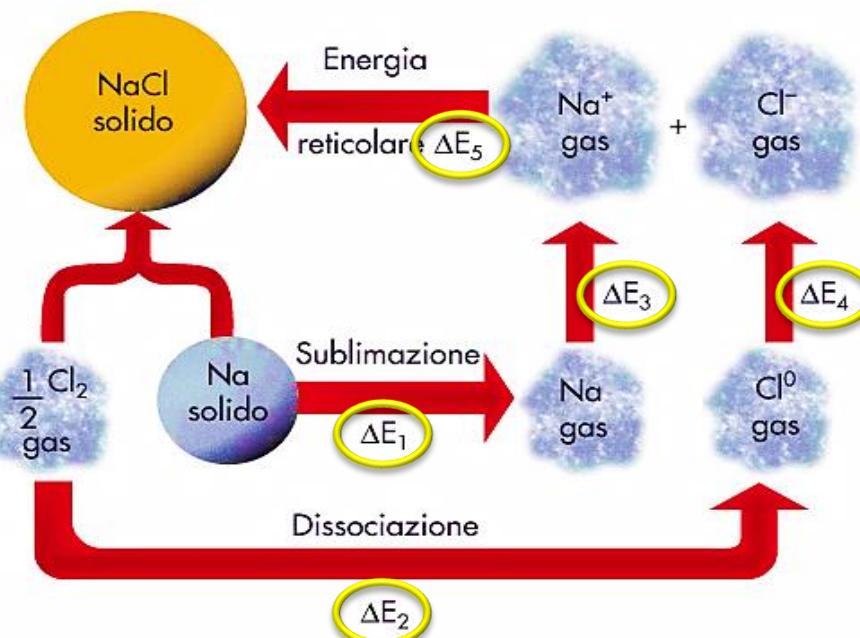
Energia è una funzione di stato!
Vedi termochimica...

Aspetti energetici relativi alla formazione del cloruro di sodio (NaCl).

Calcolare la **variazione di energia relativa alla formazione di NaCl solido a partire da Na solido e Cl molecolare gassoso**, secondo la **reazione**:



La reazione di formazione di NaCl a partire dagli elementi è la **somma di 5 processi parziali**, a ciascuno dei quali è associata una precisa variazione di energia, che possono essere rappresentati secondo il seguente schema chiamato **ciclo di Born-Haber**:



Il **ciclo di Born-Haber** è un approccio nell'analisi delle energie di reazione.

Consiste in uno **schema (anche solo ipotetico)** che rappresenta **due "cammini" ideali** che portano alla **formazione di un composto ionico** dalla reazione dei suoi componenti allo stato elementare: un **cammino diretto** ed uno che passa attraverso una **serie di reazioni intermedie**.

Lo schema è solo una costruzione mentale: per ragioni cinematiche, la formazione dei composti ionici può seguire una strada con intermedi diversi.



Il legame ionico: energia reticolare

Principio di conservazione dell'energia: la quantità di energia liberata nella reazione diretta degli elementi dev'essere uguale alla somma delle singole variazioni di energia dei vari processi:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 = (109 + 122 + 494 - 349 - 787) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quindi, nel complesso il processo comporta una notevole diminuzione di energia.

ENERGIA RETICOLARE (E_r): energia rilasciata quando un solido ionico si forma dai suoi ioni.

$$E_r = -M \frac{Nz^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

E' una misura della stabilità di un reticolo cristallino.
(non misurabile sperimentalmente).

dove **M = costante di Madelung**, sempre > 1 e
dipende solo dal **tipo di struttura cristallina** e dal
numero di coordinazione dei singoli ioni (numero di ioni di segno opposto che circondano uno ione).

TABELLA 4.2

Costanti di Madelung per diversi tipi di strutture cristalline

Struttura	Coordinazione	M
Cloruro di sodio NaCl	6:6	1,748
Cloruro di cesio CsCl	8:8	1,763
Blenda ZnS	4:4	1,638
Wurtzite ZnS	4:4	1,641
Fluorite CaF ₂	8:4	5,039
Rutilo TiO ₂	6:3	4,816

Ad esempio il rapporto 6:3 indica che il catione Ti⁴⁺ è circondato da 6 anioni O²⁻, mentre lo ione O²⁻ è circondato da 3 ioni Ti⁴⁺; analogamente per le altre strutture il primo numero del rapporto si riferisce sempre al primo elemento.

Conoscendo il valore di M e la distanza tra ioni di segno opposto nel cristallo si può calcolare il valore di E_r di tutti i composti ionici.



Il legame ionico: energia reticolare

Condizione per formazione legame ionico

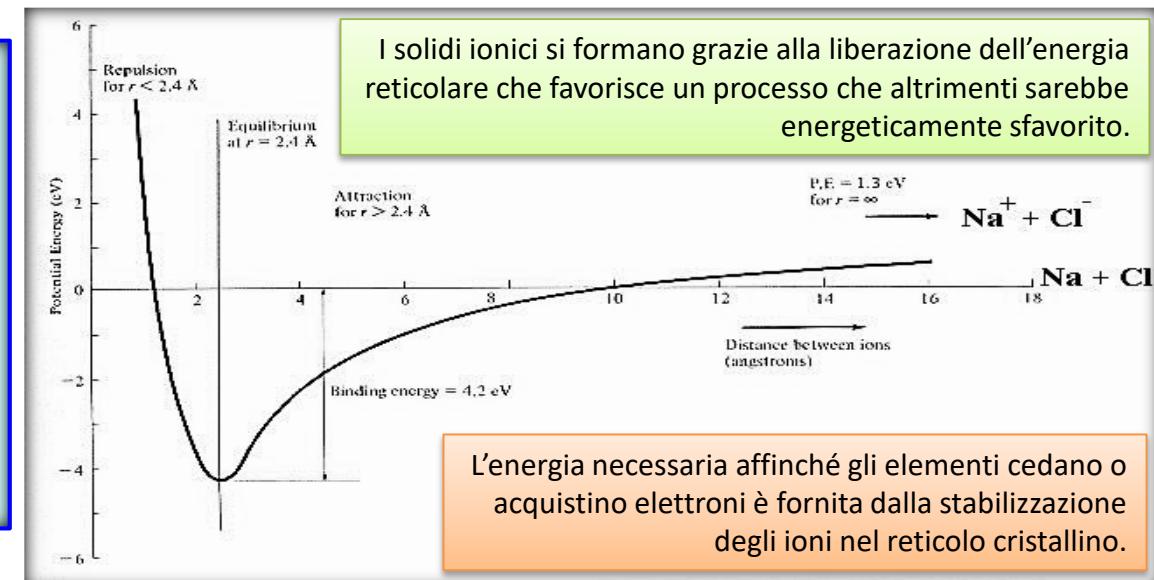
$E_r >$ **energia richiesta per formare gli ioni** che costituiscono il reticolo ...cioè elementi con bassi valori di EI (e.g., metalli) + elementi con alta AE (non metalli, gruppi 16 e 17).

Viene **spesa energia per formare gli ioni**, ma questa **energia viene più che riacquistata** (energia reticolare) quando gli ioni si attraggono reciprocamente per formare il solido.

Il **valore di E_r** indica l'**intensità delle interazioni ioniche** e **influenza le proprietà dei composti ionici** (e.g., temperatura di fusione, la durezza e la solubilità).

Energie reticolari di alogenuri metalli alcalini (kJ/mol)

	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	1036	853	807	757
Na^+	923	787	747	704
K^+	821	715	682	649
Rb^+	785	689	660	630
Cs^+	740	659	631	604



I composti ionici

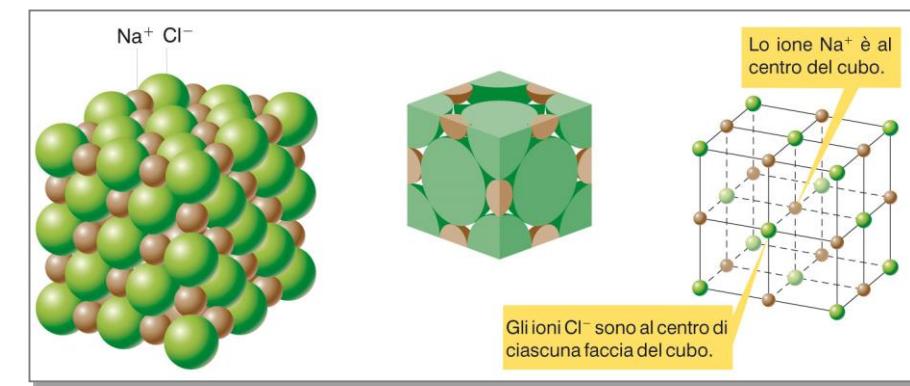
N.B.: tutti i composti ionici binari formati da metalli alcalini e da un alogeno, ad eccezione dei sali di cesio (Cs), hanno una struttura simile a quella del cloruro di sodio (NaCl).

Un composto ionico può essere definito come un **composto chimico formato da ioni, atomi o gruppi di atomi con una carica elettrica neutra**. Un **sale** è un **composto ionico** costituito da **anioni e cationi, elettricamente neutro** e generalmente **cristallino**.

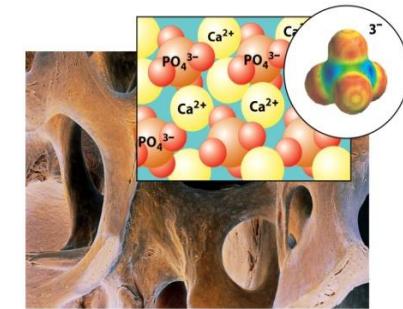
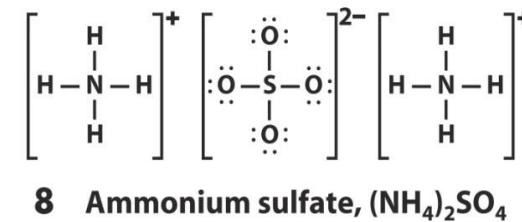
Gli **ioni** in un composto ionico sono disposti secondo uno **schema ben preciso** e possono dar luogo a un **reticolo cristallino**.

In un **composto ionico binario** ci sono generalmente **un metallo e un non-metallo**, dove il metallo di solito cede uno o più elettroni al non-metallo, caricandosi positivamente.

Ci sono poi **composti ionici** complessi, come i **ternari**, che sono i **sali degli ossiacidi**, come per esempio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.



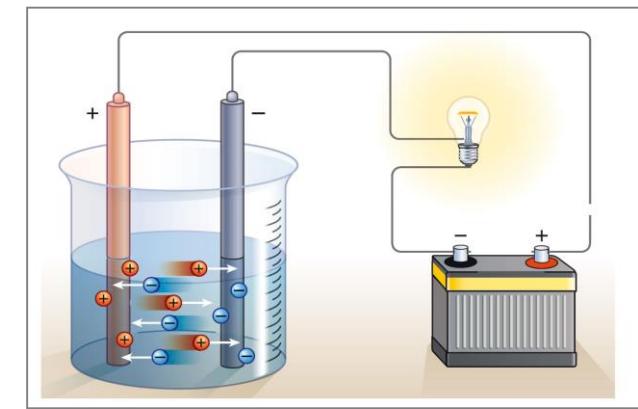
Esempi di composti con legame ionico:





I composti ionici

GENERALMENTE sono MOLTO STABILI poichè ogni ione interagisce con numerosi altri di segno opposto, hanno alti punti di fusione, sono solidi a T ambiente, sono isolanti allo stato solido, buoni conduttori di elettricità sia allo stato fuso sia in soluzione (non allo stato solido !).



Il legame ionico non dà luogo a molecole discrete perchè l'interazione si estende in tutte le direzioni e porta ad una **continua alternanza di ioni positivi e negativi sia allo stato solido che liquido** (ad esempio, composti che hanno subito una fusione), dove gli ioni sono liberi di muoversi l'uno rispetto all'altro, ma continuano ad essere circondati da ioni di segno opposto.

N.B.: allo stato liquido sono *sali fusi*, ma esistono anche i *liquidi ionici* (*particolare categoria di sali ionici che sono liquidi già alla temperatura ambiente, proposti come solventi sicuri ed ecologicamente sostenibili*). La relativa instabilità termica dei liquidi ionici, a cui si ricollega il basso punto di fusione, è dovuta in generale alla presenza di uno o di entrambi gli ioni di grandi dimensioni, alla loro asimmetria, alla delocalizzazione delle cariche, caratteristiche che determinano una stabilità energetica inferiore rispetto ai sali ordinari.

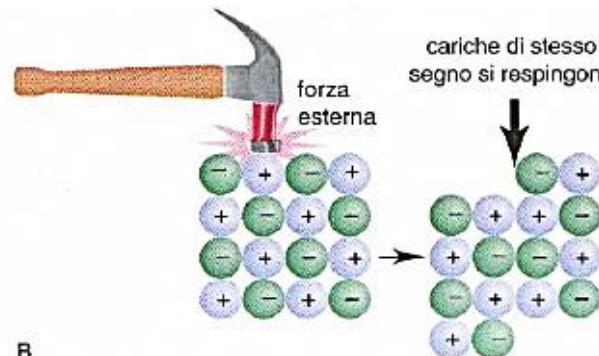
Solo allo **stato vapore** le sostanze tenute assieme da legami sono costituite da **piccoli aggregati o singole coppie di ioni di carica opposta**.



I composti ionici



A

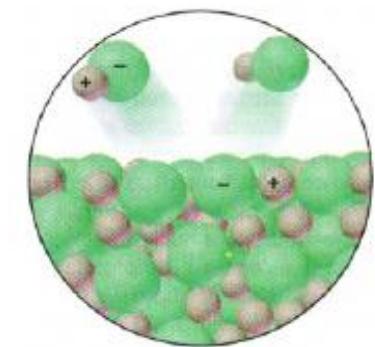


B

1) Forze elettrostatiche (= duro ma fragile)

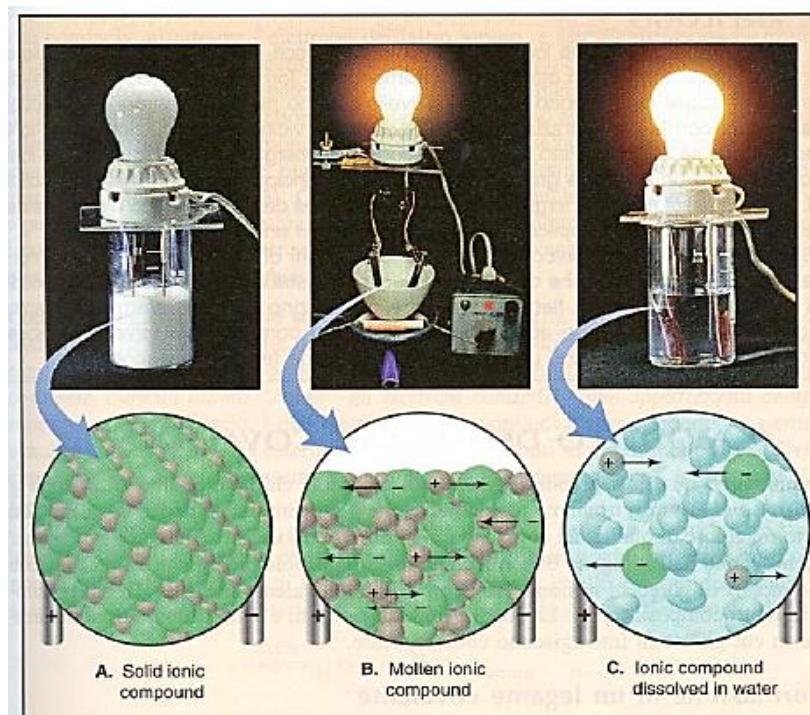
3) Vaporizzazione

(molecole discrete)



2) Conduttività

(isolanti allo stato solido)



4) Fusione ($T \gg$)

Tabella 9.1 Temperature di fusione e di ebollizione di alcuni composti ionici

Composto	Temperatura di fusione (°C)	Temperatura di ebollizione (°C)
CsBr	636	1300
NaI	661	1304
MgCl ₂	714	1412
KBr	734	1435
CaCl ₂	782	>1600
NaCl	801	1413
LiF	845	1676
KF	858	1505
MgO	2852	3600



Il legame covalente

Quando **due elementi** hanno valori non troppo diversi di EI e AE (e.g., H₂ e O₂), non ci sono le condizioni favorevoli per la formazione di ioni.

Nella maggior parte dei casi, gli atomi si combinano con atomi di altri elementi o dello stesso elemento non cedendo, ma mettendo in **compartecipazione** gli **elettroni più esterni**, quelli di valenza (elettroni di legame).

L'ipotesi di base fu *formulata nel 1916 da G.N. Lewis* e successivamente sviluppata da **I. Langmuir** nel 1919:

Il legame covalente si forma quando 2 atomi mettono in comune una coppia di elettroni.



Irving Langmuir
(1881-1957)
fisico e chimico statunitense.
Nobel per la chimica nel 1932.

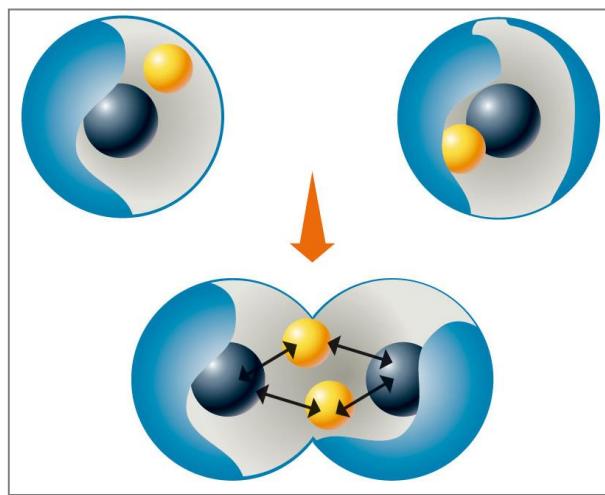
Legame covalente omopolare (covalente puro) se tra 2 atomi uguali,
legame covalente eteropolare se tra atomi differenti.

Nella maggior parte dei casi, ogni atomo fornisce uno dei 2 e⁻ della coppia condivisa, ma esistono casi in cui entrambi gli e⁻ sono forniti da un solo atomo.

Il legame covalente

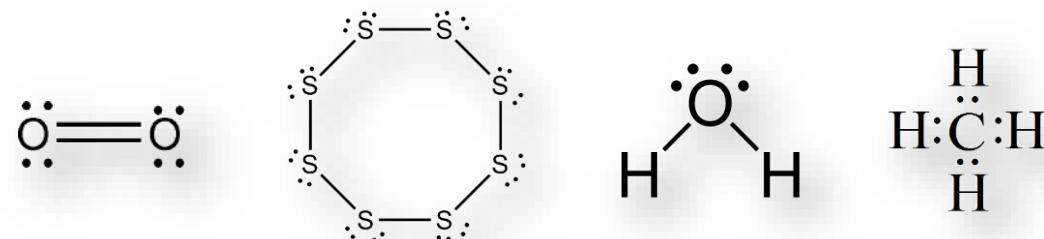
Il LEGAME COVALENTE si forma prevalentemente tra atomi di non metalli e determina comunemente la formazione di molecole. E' caratteristico delle molecole biatomiche, ma la tendenza a mettere in comune elettroni si manifesta anche tra atomi di natura diversa (e.g., HF, H₂O, NH₃, CH₄, etc.).

In un legame covalente gli e⁻ sono messi in compartecipazione per raggiungere l'OTTETTO e appartengono in contemporanea a entrambi gli atomi che li condividono.



Coppia di elettroni condivisi

I composti tra elementi non metallici sono costituiti da atomi uniti da legami covalenti, quindi sono molto numerosi: H₂, O₂, N₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂ (molecole biatomiche omonucleari); P₄, S₈ (mol. poliatom. omonucleari); H₂O, C₆H₁₂O₆, CH₄, NH₃ (mol. poliatom. eteronucleari),...





Il legame covalente

Il simbolismo di Lewis permette di descrivere facilmente il legame nelle molecole dei composti covalenti.

Nella formazione del legame covalente, gli atomi condividono e⁻ fino al raggiungimento della config. elettronica del tipo gas nobile (REGOLA dell'OTTETTO).

Ad es., l'**azoto**  ha **5 e⁻ esterni**, quindi gliene mancano **3 per raggiungere l'ottetto**.

Il **fluoro**  ha **7 elettroni esterni**, quindi gliene basta **1 per raggiungere l'ottetto**.

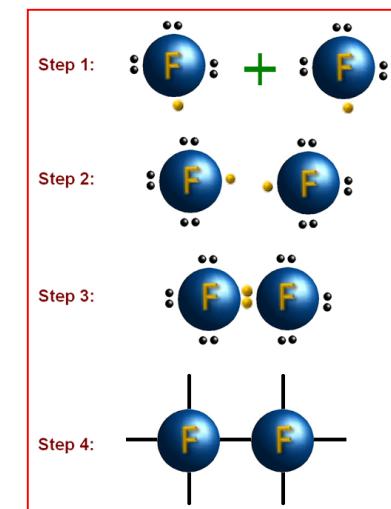
- 1) La **coppia condivisa (doppietto di legame)** è rappresentata con una coppia di puntini o con un trattino: H:H o H–H

- 2) Una coppia di e⁻ che fa parte del livello di valenza di un atomo ma non interviene nella formazione del legame è detta **coppia (doppietto) solitaria**.

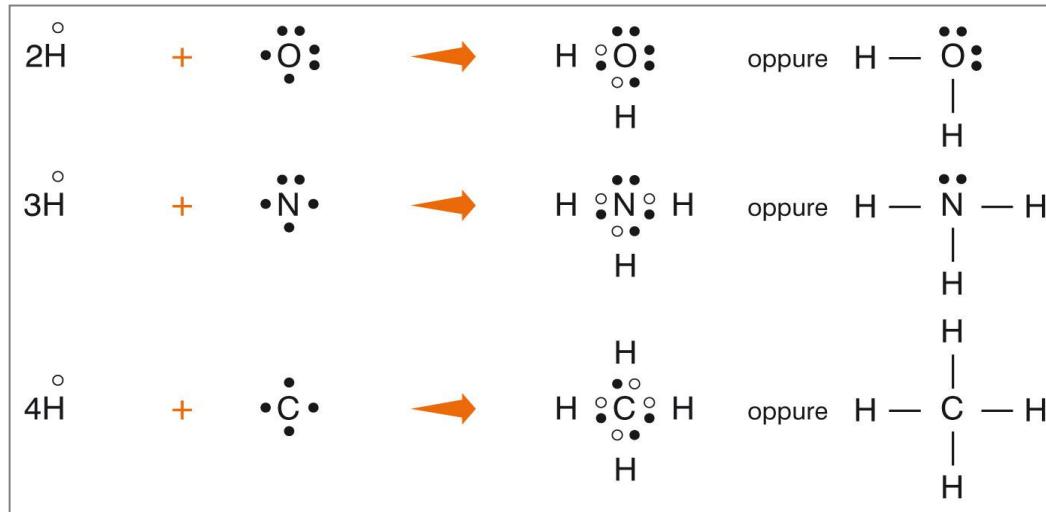


La coppia di legame e le tre coppie solitarie (lone pairs) riempiono il livello esterno di *ciascun* atomo di F.

- 3) La **formazione degli ioni** si rappresenta togliendo o aggiungendo tanti puntini quanti sono gli elettroni ceduti o acquistati.

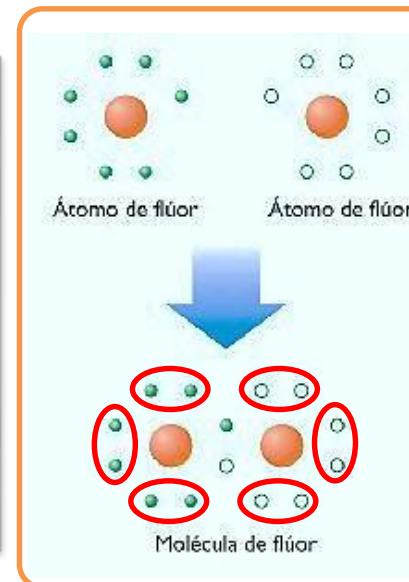
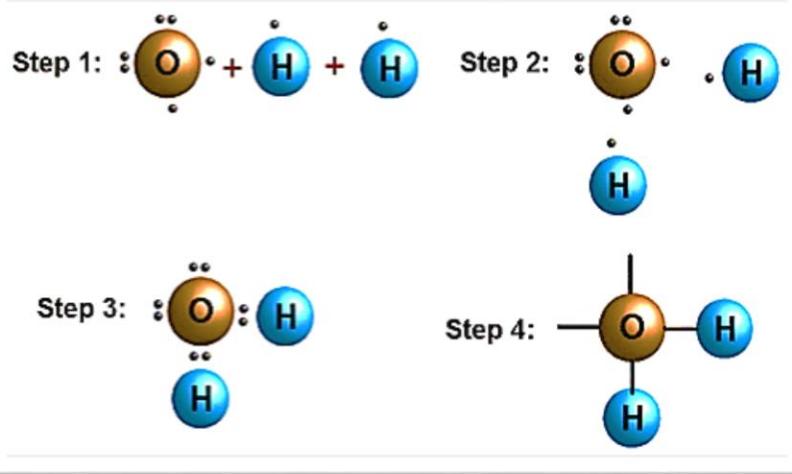


Il legame covalente



Le strutture di Lewis mostrano la disposizione degli elettroni mediante trattini (coppie leganti) e puntini (coppie solitarie).

Raramente, si rappresentano con i puntini anche gli elettroni condivisi e come trattini i doppietti non condivisi.



Nella molecola F_2 ogni F possiede anche 3 **coppie solitarie di e^-** , cioè non impegnati in legami. Tali **doppietti elettronici si respingono a vicenda** a tal punto che tali repulsioni sono quasi in grado di vincere l'attrazione della coppia impegnata nel legame: il gas F_2 è **estremamente reattivo !!!**

H_2 è l'UNICA MOLECOLA BIATOMICA A NON POSSEDERE COPPIE SOLITARIE.



Il legame covalente

Il **legame covalente** è un **legame di tipo direzionale** (*vedi lezione successiva...*).

Un legame si dice direzionale quando, perché si instauri, è **necessario che gli orbitali atomici si sovrappongano con un giusto orientamento**. Per esempio nell' H_2 , idrogeno molecolare, il legame è omopolare covalente e si è formato per sovrapposizione testa a testa degli orbitali s.

Nel **legame di natura elettrostatica (legame adirezionale)** invece, come nel **legame ionico**, **non intervengono gli orbitali** perché il legame si forma per semplice attrazione tra cariche opposte. Quindi in NaCl non si ha una vera e propria sovrapposizione di orbitali ma solo un'attrazione tra Na^+ e Cl^- .

Nota che il **legame direzionale è più difficile da rompere** proprio per via della sovrapposizione orbitalica, mentre nel legame ionico è più facile separare le cariche, basta *pensare a quando vuoi separare due calamite*. E' abbastanza facile a meno che non siano grandi come una casa!



Il legame covalente

...vedi teoria VB

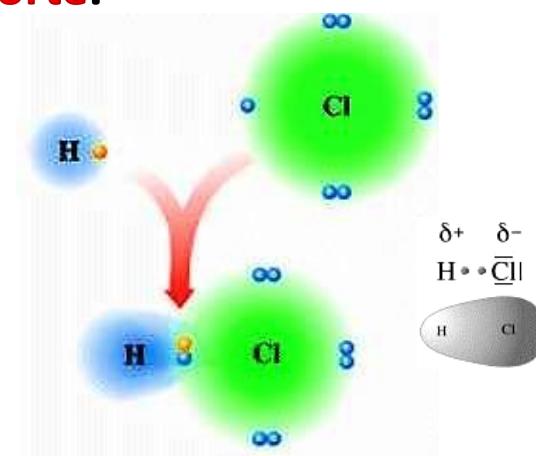
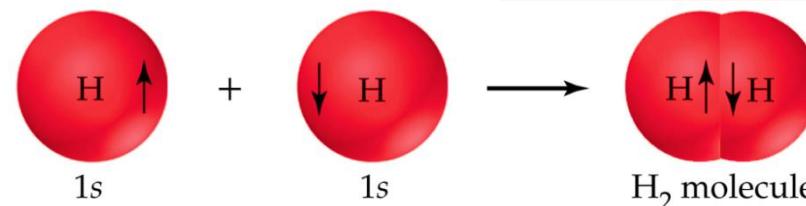
...quindi, si può rappresentare il legame covalente come **sovraposizione delle forme orbitaliche** degli orbitali spaiati (porzioni di 2 orbitali appartenenti ad atomi diversi vengono ad occupare lo stesso spazio). In questo modo, **nella zona di sovrapposizione gli e^- possono essere assegnati entrambi all'uno e all'altro atomo.**

Più è estesa la zona di sovrapposizione, più il legame è forte.

Tra i due orbitali sovrapposti possono essere **condivisi al massimo $2e^-$ di spin opposto** per non violare il principio di esclusione di Pauli.

Legame covalente omopolare:

legame neutro e apolare, **legame direzionale** (vedi dopo).



Legame covalente eteropolare

Perché il legame si forma, la sovrapposizione degli orbitali deve portare ad una **stabilizzazione del sistema** con una **diminuzione di energia** rispetto a quella degli atomi non legati.

Il legame covalente: aspetti energetici

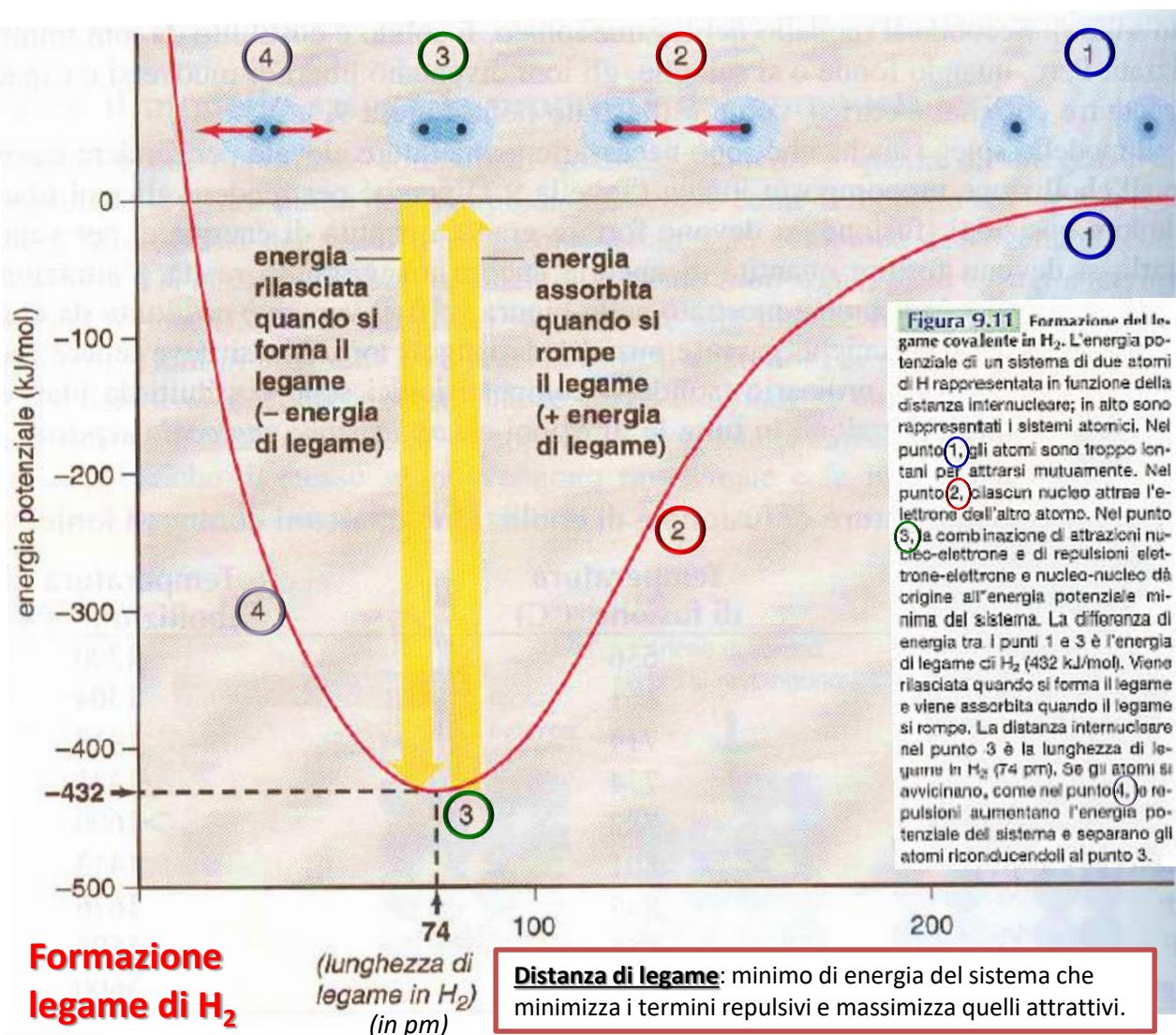


Figura 9.11 Formazione del legame covalente in H_2 . L'energia potenziale di un sistema di due atomi di H rappresentata in funzione della distanza internucleare; in alto sono rappresentati i sistemi atomici. Nel punto 1, gli atomi sono troppo lontani per attrarre mutualmente. Nel punto 2, ciascun nucleo attrae l'elettrone dell'altro atomo. Nel punto 3, la combinazione di attrazioni nucleo-elettrone e di repulsioni elettrone-elettrone e nucleo-nucleo dà origine all'energia potenziale minima del sistema. La differenza di energia tra i punti 1 e 3 è l'energia di legame di H_2 (432 kJ/mol). Viene rilasciata quando si forma il legame e viene assorbita quando il legame si rompe. La distanza internucleare nel punto 3 è la lunghezza di legame in H_2 (74 pm). Se gli atomi si avvicinano, come nel punto 4, le repulsioni aumentano l'energia potenziale del sistema e separano gli atomi riportandoli al punto 3.

Quali condizioni favoriranno il legame?

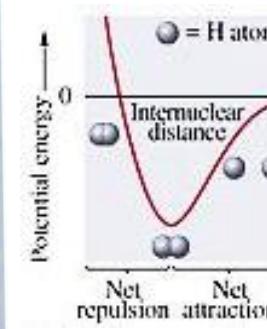
La risposta è la naturale tendenza di ogni sistema a raggiungere lo stato di minima energia. Quindi si formerà il legame se i 2 atomi di H se come entità molecolare otterranno un abbassamento della loro energia totale.

I termini di energia coinvolti sono l'energia potenziale derivante da attrazioni tra (+) e (-) e repulsioni (+ + e - -) e l'energia cinetica dovuta al moto degli elettroni.

Lo zero di energia è definito quando gli atomi sono a distanza infinita.

A distanze molto brevi l'energia aumenta rapidamente (forze repulsive prevalgono).

La distanza (lunghezza) di legame è la distanza alla quale il sistema raggiunge il minimo di energia.



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

Nella formazione di un legame covalente, OGNI ATOMO CONTA GLI e^- CONDIVISI COME APPARTENENTI COMPLETAMENTE A SE STESSO !!!



Il legame covalente: energia di legame

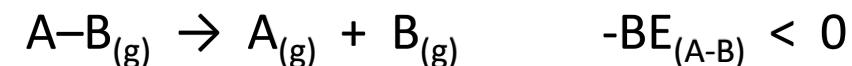
Energia di legame ($BE = Binding Energy$): energia necessaria per vincere le forze attrattive tra nuclei legati ed e^- condivisi, cioè rompere un legame.

Sempre > 0 (processo endotermico); definita per una mole di molecole in fase gassosa ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

E' la differenza di energia potenziale tra gli atomi isolati e quelli legati, nel diagramma dell'energia un potenziale:



La formazione di un legame è invece un processo esotermico ($-BE < 0$)



La FORZA del legame
aumenta con la
molteplicità, diminuisce
con il numero di coppie
solitarie e diminuisce
all'aumentare del raggio
atomico

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





Il legame covalente: tipi e ordine di legame

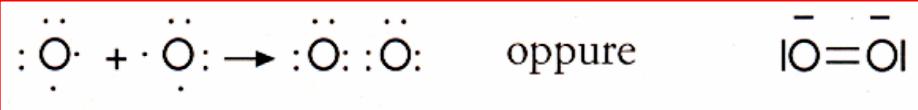
In **alcune molecole**, la **condivisione di una sola coppia di e^-** non è sufficiente per raggiungere una configurazione con otto e^- esterni (**ottetto**) per ciascun atomo.

Il legame covalente può essere: **singolo, doppio, triplo**.

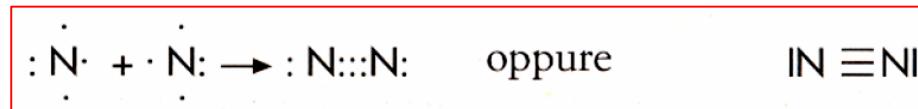
- 1) Il legame covalente in H_2 , HF , F_2 è un **legame SINGOLO**, costituito da **1 singola coppia di elettroni di legame (ordine di legame = 1)**:



- 2) Un **legame DOPPIO** è costituito da **2 coppie di legame** (4 e^- condivisi); l'**ordine di legame = 2**.



- 3) Un **legame TRIPLO** è costituito da **tre coppie di legame**, due atomi che condividono $6e^-$, quindi l'**ordine di legame = 3**.



Il legame covalente: lunghezza/energia di legame

Distanza tra i nuclei dei due atomi legati (pm). I valori rappresentano **lunghezze di legame medie**, calcolati dalla somma dei raggi atomici degli elementi (approssimazione).

- Per una data coppia di atomi, un **ordine di legame più alto** dà origine a una **lunghezza di legame più corta** e ad una **energia di legame più alta** → **un legame più corto è un legame più forte.**
- L'**energia di legame diminuisce con il numero di coppie di elettroni non condivisi su atomi contigui** (e.g., molecola F_2 è molto reattiva).
- L'**energia di legame in una serie Y-X diminuisce all'aumentare del raggio atomico dell'elemento X** (e.g., $H-F > H-Cl > H-Br > H-I$ ovvero $C-F > C-Cl > C-Br > C-I$).

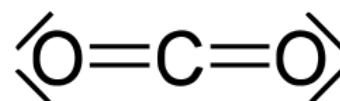


Tabella 9.4 Relazione tra ordine di legame, lunghezza di legame ed energia di legame

Legame	Ordine di legame	Lunghezza di legame media (pm)	Energia di legame media (kJ/mol)
C—O	1	143	358
C=O	2	123	745
C≡O	3	113	1070
C—C	1	154	347
C=C	2	134	614
C≡C	3	121	839
N—N	1	146	160
N=N	2	122	418
N≡N	3	110	945



I composti covalenti

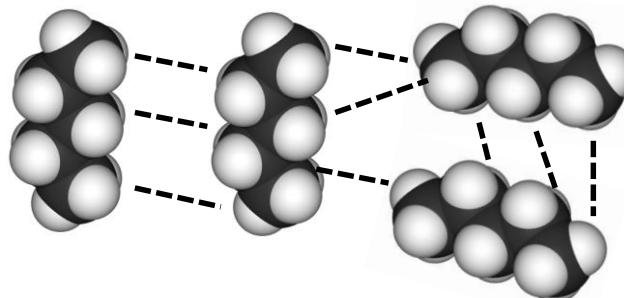
Sostanze covalenti costituite da molecole separate sono tenere e basso-fondenti a causa delle deboli forze intermolecolari

I **composti covalenti**, contrariamente a quelli ionici, nella **maggior parte** dei casi sono costituiti da **molecole singole ben distinguibili di due o più non metalli**; a loro volta si dividono in **inorganici e organici**, che rappresentano il maggior numero di composti covalenti.

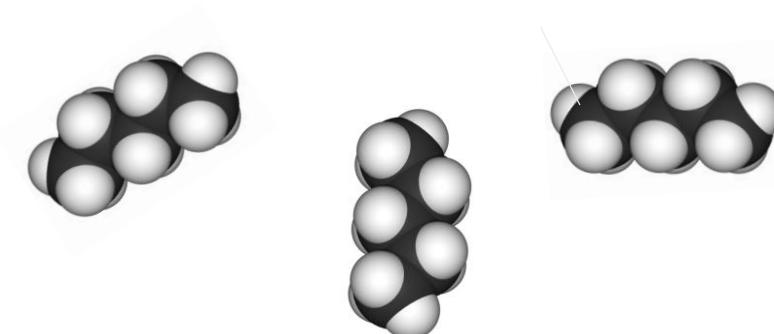
Le **forze intermolecolari** che le tengono unite e che ne determinano lo stato di aggregazione, infatti, sono **mediamente più deboli** dei legami tra gli atomi.

I composti covalenti sono **teneri** e hanno in genere **punti di fusione e di ebollizione relativamente bassi**, poiché le molecole possono essere separate molto facilmente (deboli forze intermolecolari). Sono composti covalenti **le sostanze che a temperatura ambiente si presentano in forma liquida o gassosa**.

Fase liquida: forze intermolecolari deboli entro le molecole



Fase gassosa: forze di legame covalente forti entro le molecole

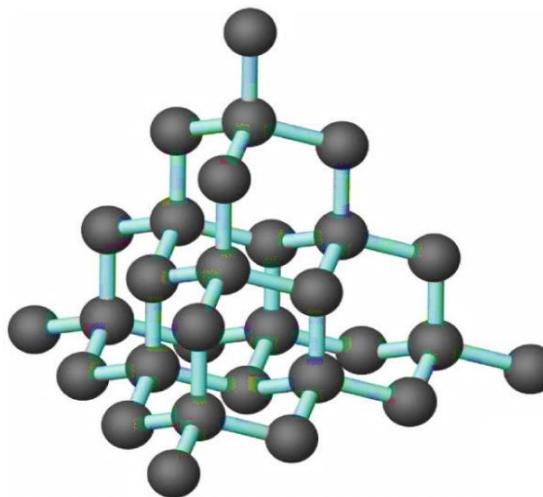


I composti covalenti

Sostanze tenute unite in tutto il campione da legami covalenti sono estremamente dure e altopondenti

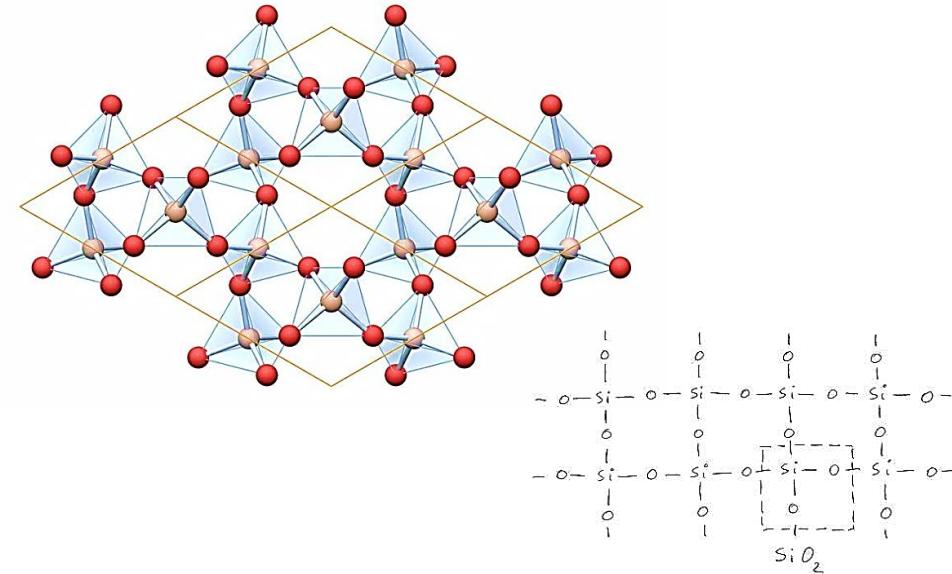
Soltanto in **alcuni casi**, i legami covalenti possono dare origine a **strutture estese con singole molecole indistinguibili**: i cosiddetti **composti solidi a struttura aperta**. Gli esempi più comuni di questo tipo di struttura sono il **diamante** e il **quarzo**, nei quali si forma un **reticolo rigido tridimensionale** che potrebbe estendersi all'infinito.

Composti di questo tipo sono **molto rigidi e duri**, e presentano **punti di fusione e di ebollizione molto elevati**.



Nel **DIAMANTE** ciascun C è legato covalentemente ad altri 4 C in tutto il cristallo. Il diamante è la sostanza naturale più dura che si conosca e ha una T di fusione estremamente alta (3550 °C).

Nel **QUARZO** gli atomi di Si e O sono connessi da legami covalenti che si estendono in tutto il campione, è molto duro e fonde a 1550 °C.



La scala dell'elettronegatività e i legami

ELETTRONEGATIVITÀ(χ): atomo legato che attrae la coppia di e^- condivisa
 (da non confondere con l'affinità elettronica !!! che si riferisce ad un atomo isolato
 nella fase gassosa il quale acquista un e^- per formare un anione gassoso)

Scala di Pauling: elettronegatività degli elementi

I non metalli sono più elettronegativi dei metalli

H 2,1														
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0												
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5												
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	Si 1,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	P 2,1
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,1-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 2,2	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	S 2,5
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np-No 1,3								Cl 3,0
														Br 2,8
														I 2,5
														At 2,2

aumenta



La scala dell'elettronegatività e i legami

Se due **atomi identici** sono uniti da legami covalenti, esercitano la stessa forza di attrazione sugli elettroni di legame. Pertanto il legame covalente sarà **COVALENTE PURO**.

Atomi di natura diversa possono mettere in partecipazione i loro elettroni di valenza, ma esercitano sugli elettroni di legame una diversa forza attrattiva (elettronegatività) e si forma così un **LEGAME COVALENTE POLARE**.

Molecole polari: distribuzione asimmetrica degli e^- di legame.

Tanto $>$ è la differenza di elettronegatività fra due atomi che formano il legame tanto più elevati sono il carattere ionico e la polarità del legame.

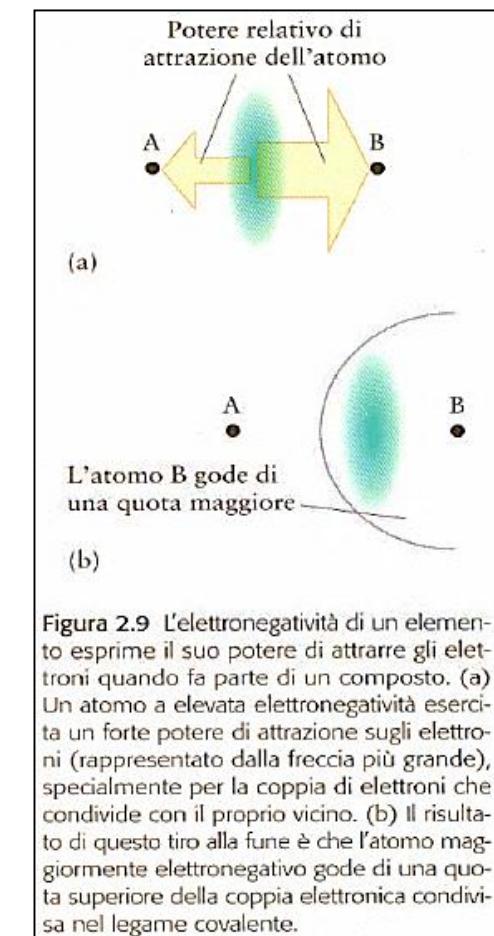


Figura 2.9 L'elettronegatività di un elemento esprime il suo potere di attrarre gli elettroni quando fa parte di un composto. (a) Un atomo a elevata elettronegatività esercita un forte potere di attrazione sugli elettroni (rappresentato dalla freccia più grande), specialmente per la coppia di elettroni che condivide con il proprio vicino. (b) Il risultato di questo tiro alla fune è che l'atomo maggiormente elettronegativo gode di una quota superiore della coppia elettronica condivisa nel legame covalente.

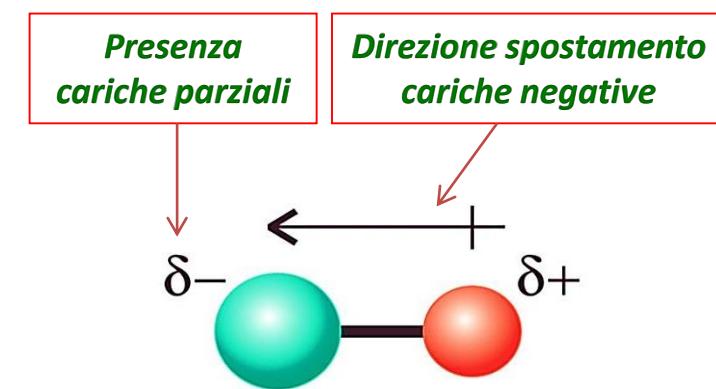
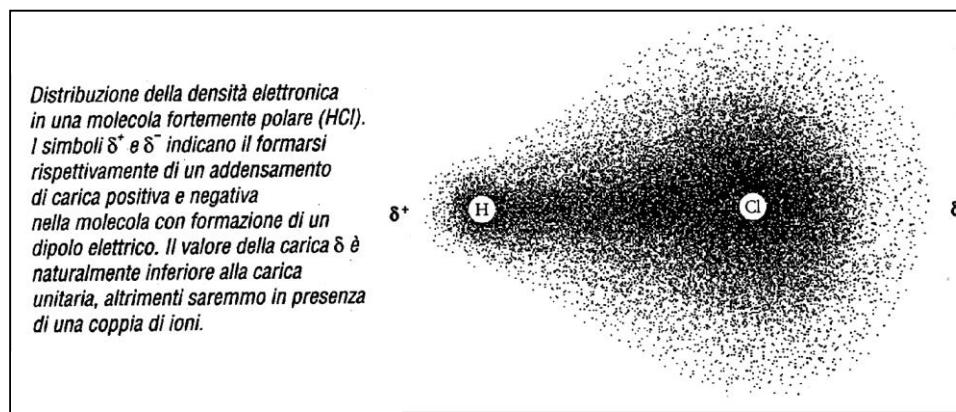
Il legame covalente polare



Molecole polari: distribuzione asimmetrica degli e⁻ di legame.

In una molecola polare, come ad es. HCl, Cl possiede una **frazione di carica negativa** δ^- mentre H ha un'equivalente **frazione di carica positiva** δ^+ .

Le 2 cariche di segno opposto costituiscono un **DIPOLO ELETTRICO**.



Momento dipolare, $M = q \cdot d$

$$1D = 3.336 \cdot 10^{-30} C \cdot m$$

Comunemente si orienta il vettore momento elettrico delle entità chimiche con il verso rivolto verso la carica negativa, che corrisponde all'elemento più elettronegativo.

Un dipolo elettrico è caratterizzato quantitativamente dal suo **momento dipolare** (grandezza vettoriale, si misura in **debye/D**); il suo valore misura la **tendenza del dipolo ad orientarsi sotto l'effetto di un campo elettrico**.

Si può determinare misurando il valore della sua **costante dielettrica** (rapporto tra la capacità del condensatore quando tra le 2 armature è posta la sostanza in esame e la capacità del condensatore nel vuoto).

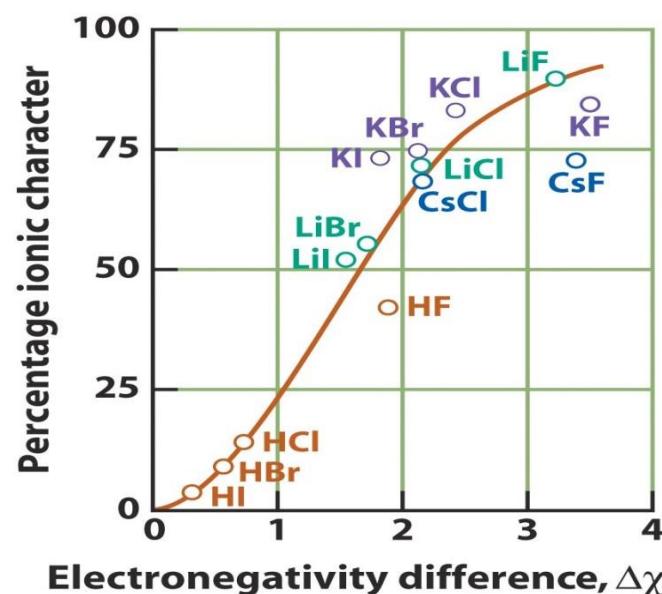


Il legame covalente polare

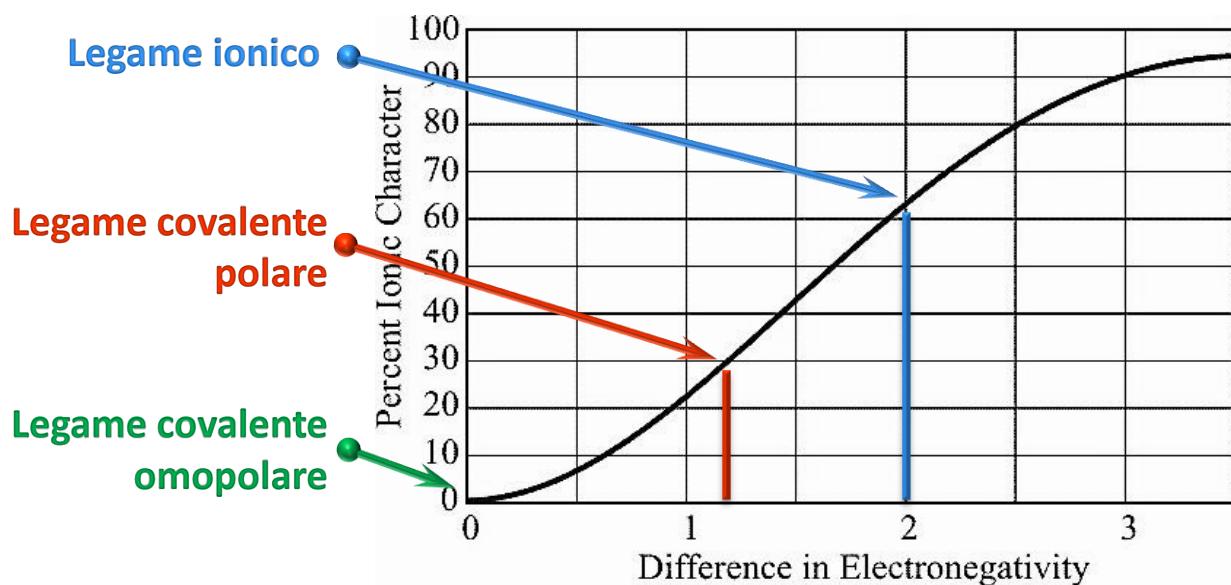
CALCOLO % CARATTERE IONICO DI UN LEGAME:

$$\% = 100 \cdot (1 - e^{-0.25(\chi_A - \chi_B)^2})$$

Se $\% > 0.6$, cioè quando $(\chi_A - \chi_B) \geq 2$, il legame si considera tipicamente ionico.

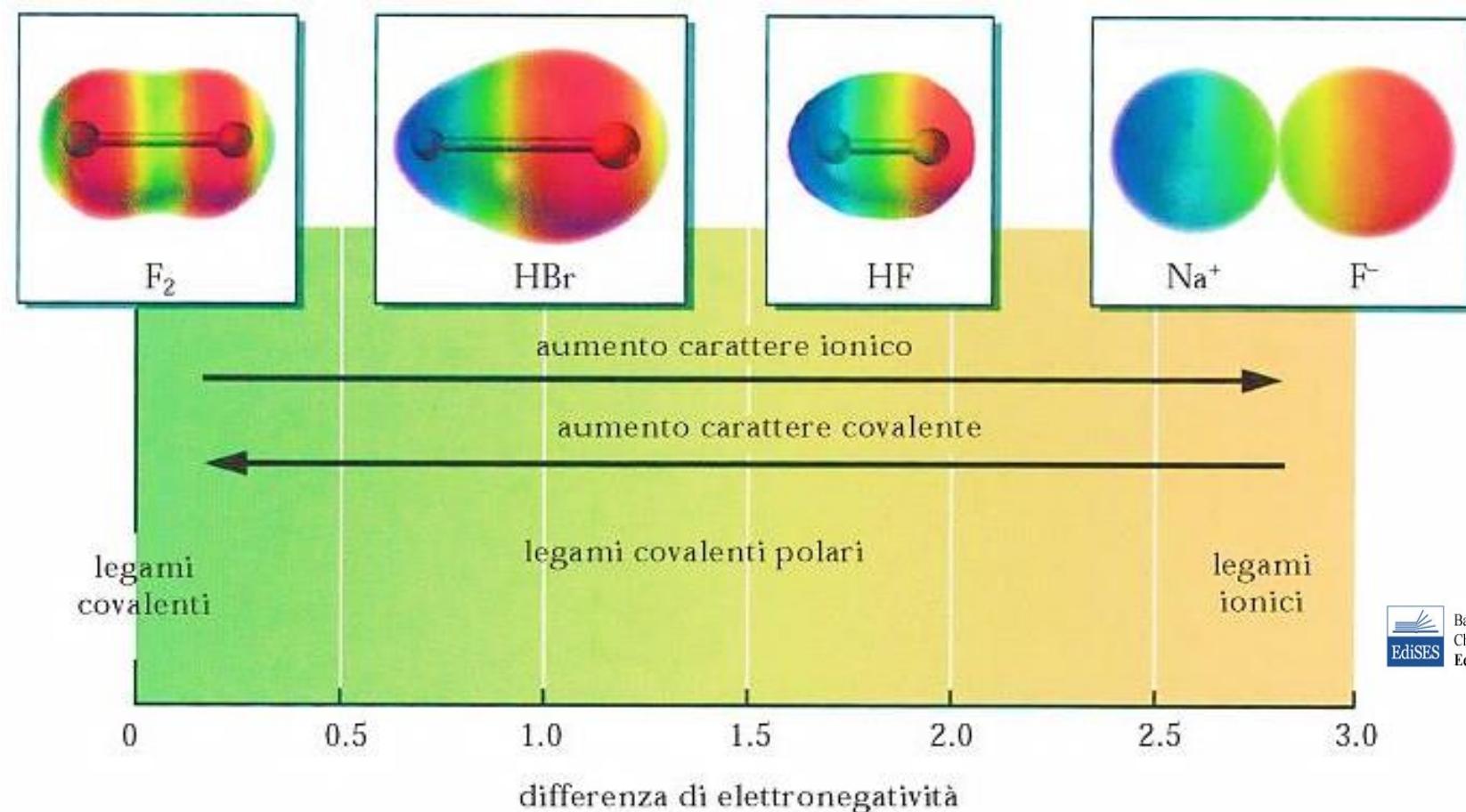


La conoscenza dei valori di elettronegatività permette di conoscere la natura del legame tra 2 atomi.



Mentre alcune molecole come Cl_2 hanno lo 0 % di carattere ionico, nessuna ha il 100 % di carattere ionico. Perciò, **in ogni legame è presente un certo grado di condivisione di elettroni.**

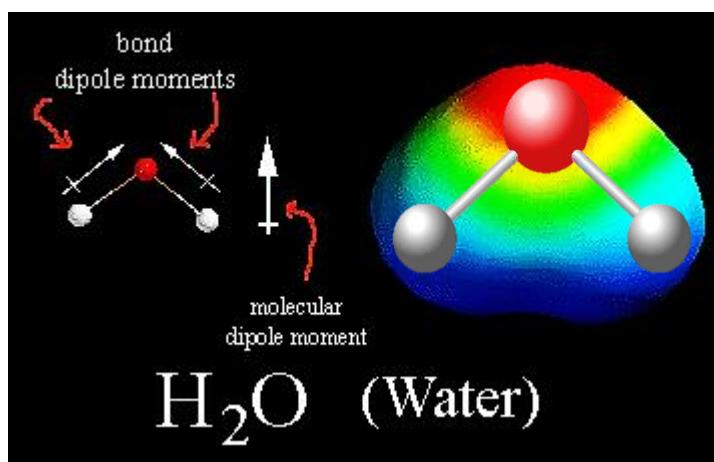
Il legame covalente polare



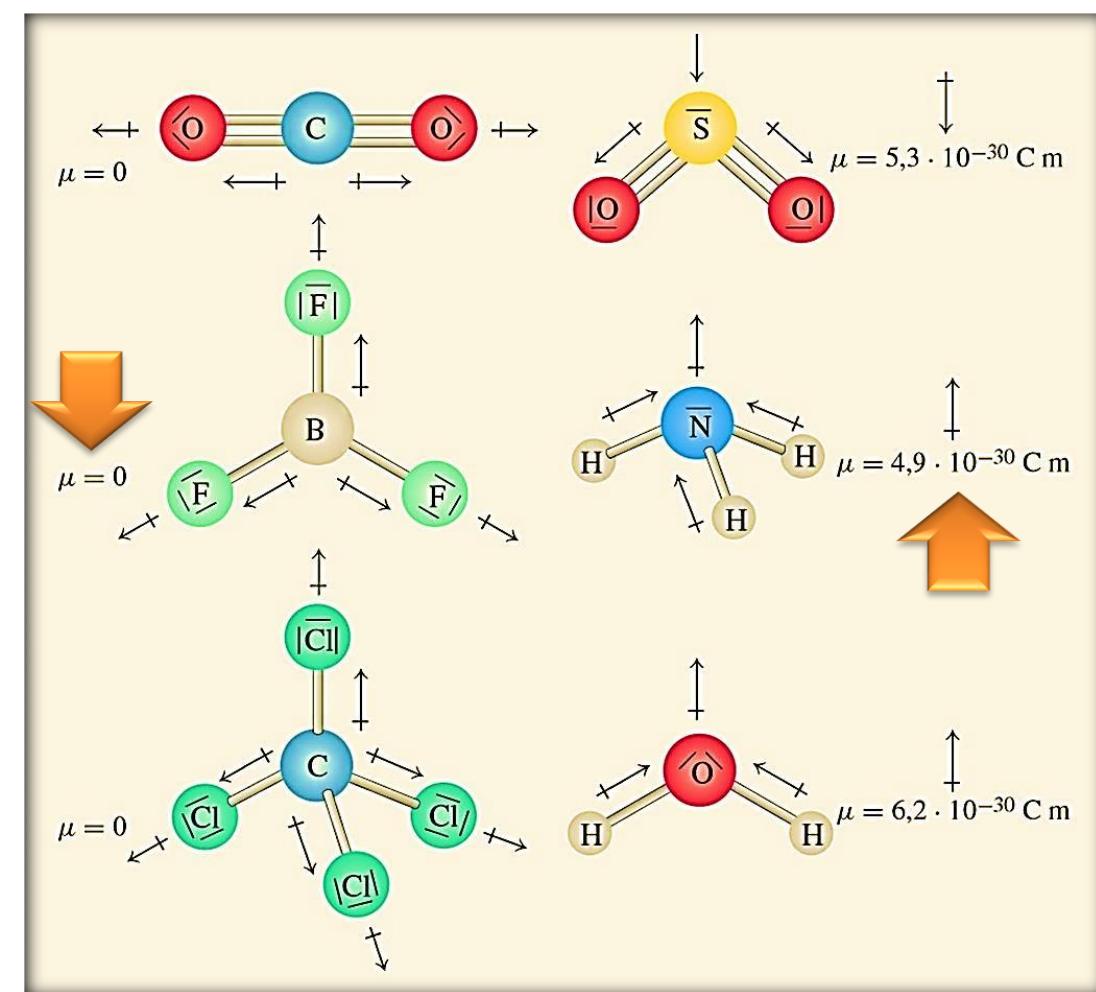
La diversa distribuzione della nube elettronica in un legame covalente (sinistra), in due legami covalenti polari (centro) ed in uno ionico (destra).

Molecole polari e molecole apolari

La **POLARITÀ** dipende dalla **differenza di ELETTRONEGATIVITÀ** e dalla **GEOMETRIA** delle molecole



La **polarità** di una molecola è una caratteristica **molto importante** da conoscere in quanto **determina** diverse **proprietà** quali, ad esempio, solubilità e reattività.





Costruire le strutture di Lewis di molecole e ioni

1) Formula molecolare

χ di N = 3,0
 χ di F = 4,0



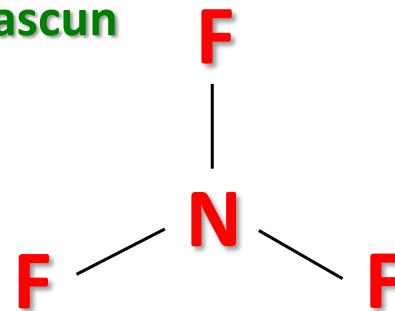
2) Collocazione degli atomi



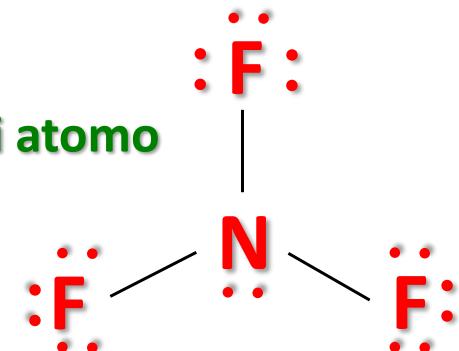
3) Somma degli e^- di valenza:

$$[1 \times \text{N}(5e^-)] + [3 \times \text{F}(7e^-)] = 5e^- + 21e^- = 26e^-$$

4) Disegnare i legami singoli e sottrarre $2e^-$ per ciascun legame



5) Assegnare a ogni atomo $8e^-$ ($2e^-$ per H)





Costruire le strutture di Lewis di molecole e ioni

Diversi passaggi:

- I. Sommare gli e⁻ di valenza (esterni) degli elementi; per gli ioni aggiungere (o togliere) e⁻.
- II. Calcolare il numero di e⁻ necessario affinché ogni atomo raggiunga l'ottetto completo (nel caso di H la configurazione di He).
- III. La differenza tra l'ottetto e gli e⁻ di valenza dà il numero di coppie di legame.
- IV. Unire i vari atomi con legami semplici; se il numero di coppie di legame è maggiore del numero di legami semplici, aggiungere legami doppi o tripli.
- V. Disporre gli e⁻ restanti come coppie (doppietti) solitarie in modo da soddisfare la regola dell'ottetto.

N.B.: l'idrogeno (H) dà un solo legame: sempre in posizione terminale (anche gli alogenii). Gli atomi di carbonio, tranne poche eccezioni, formano sempre 4 legami con gli atomi vicini. Negli acidi inorganici ossigenati, il non metallo si trova in posizione centrale, circondato dagli atomi di ossigeno ai quali sono legati gli atomi di idrogeno (in generale non metallo meno elettronegativo al centro).





Esempio: la struttura di Lewis di HCN

Cianuro di idrogeno
(acido cianidrico), HCN

- I. Calcoliamo dapprima il numero di e^- di valenza: $1 \text{ (da H)} + 4 \text{ (da C)} + 5 \text{ (da N)} = 10$
- II. Determiniamo il numero di e^- necessario affinché ogni atomo raggiunga una struttura di gas nobile:
 $2 \text{ (per H)} + 8 \text{ (per C)} + 8 \text{ (per N)} = 18$
- III. Otteniamo il numero di e^- coinvolti nei legami: $18 - 10 = 8$, per un totale di 4 legami.
- IV. Uniamo i tre atomi con dei legami semplici: $H - C - N$
- V. Avendo impiegato solo 2 coppie elettroniche di legame, usiamo gli altri 4 e^- per formare dei legami multipli. Dal momento che H può essere solo monovalente, possiamo solo unire C e N con un triplo legame:
 $H - C \equiv N$
- VI. Poiché i legami impegnano solo 8 dei 10 e^- di valenza, usiamo i rimanenti 2 e^- per soddisfare la regola dell'ottetto, attribuendo un doppietto solitario all'atomo di N:



Questa è la formula di Lewis risultante, nella quale sono stati messi in evidenza tutti gli e^- di valenza dei vari atomi.



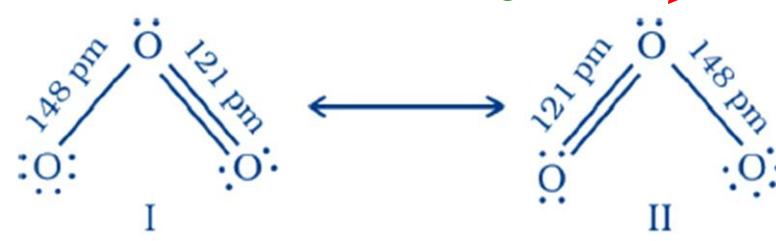
La risonanza

Il concetto di risonanza è fondamentale perché gli elettroni nella realtà non sono localizzati in posizioni fisse fra una coppia di atomi, ma sono in realtà delocalizzati su tutta la molecola e si possono muovere liberamente in essa.

Per descrivere su carta come gli atomi sono legati tra loro nelle molecole poliatomiche, che sono spesso strutture in 3 dimensioni, bisogna sovente ricorrere a delle **schematizzazioni**.

Esistono più modi per descrivere la formula di struttura di una molecola. Quando in una molecola o ione poliatomico sono **presenti dei legami multipli**, è **possibile scrivere più formule di struttura**:

Ozono, O_3 Strutture limite



Nessuna delle 2 strutture rappresenta in modo adeguato O_3 .

I due legami sono identici (=lunghezza, =BE); le proprietà di questi legami si situano tra il legame singolo e quello doppio.

STRUTTURE di RISONANZA (LIMITE): hanno la stessa posizione relativa degli atomi ma differenti posizioni delle coppie di e- di legame e di e- solitari.

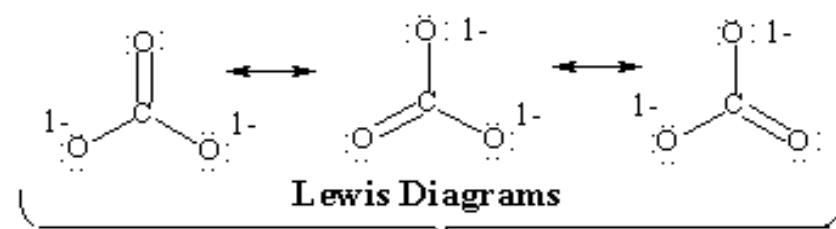
Una struttura limite sola darebbe una falsa impressione della realtà

Dato sperimentale

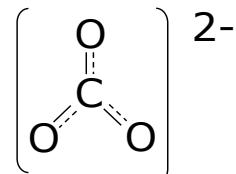
Ibrido di risonanza

Mescolanza di tutte le strutture possibili

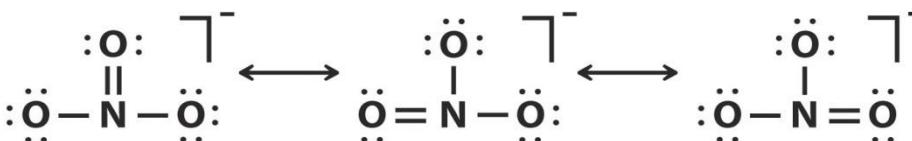
Risonanza



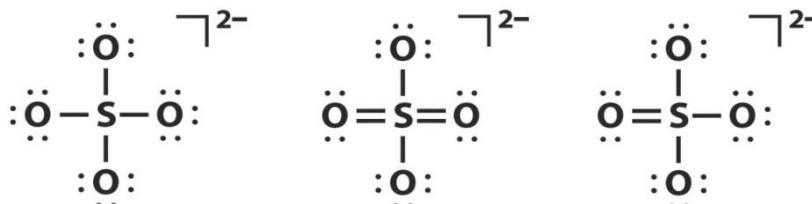
Ione carbonato,
 CO_3^{2-}



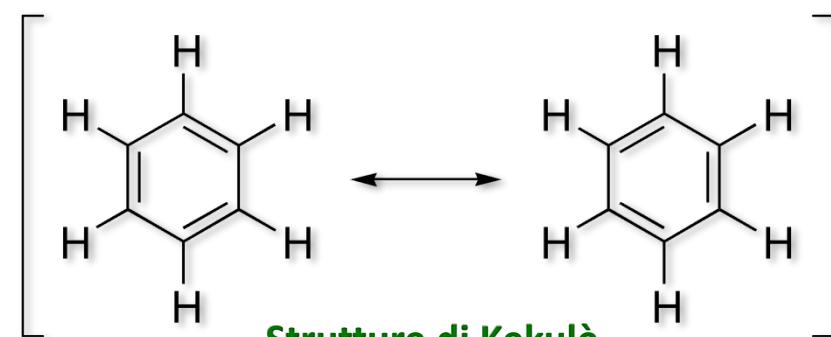
Ione nitrato, NO_3^-



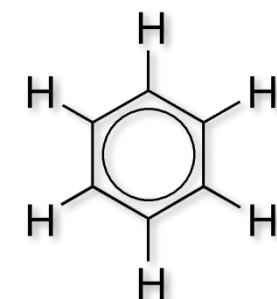
Ione solfato, SO_4^{2-}



Esempi di strutture limite delle molecole poliatomiche



Strutture di Kekulè



Benzene, C_6H_6

Anello benzenico: e^- delocalizzati sull'intero esagono



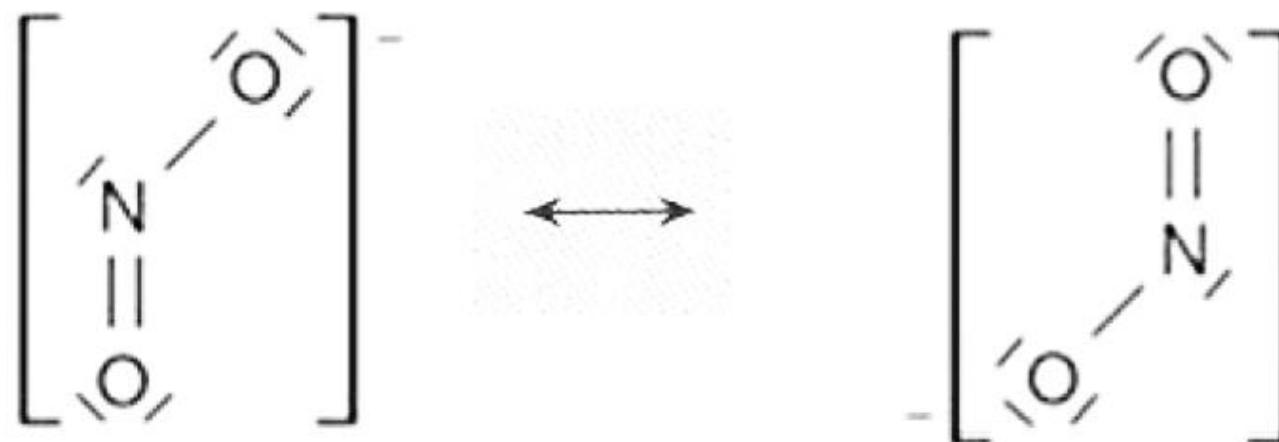
Es.: scrivere le strutture di risonanza per l'anione NO_2^-

$$1) \ 5_N + 6_O \times 2 + 1_{e^-} = 18$$

$$2) \text{ Ottetto } 8 \times 3 = 24$$

$$3) \ N^{\circ} \text{ legami} = (24-18)/2 = 3$$

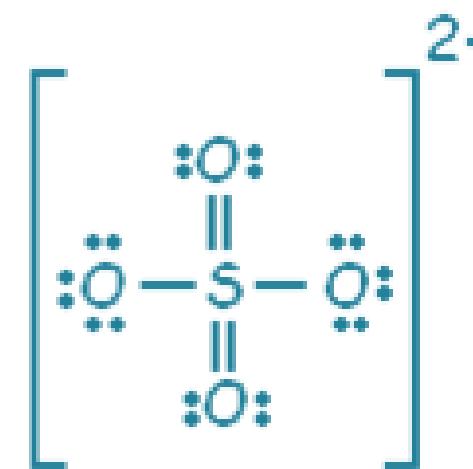
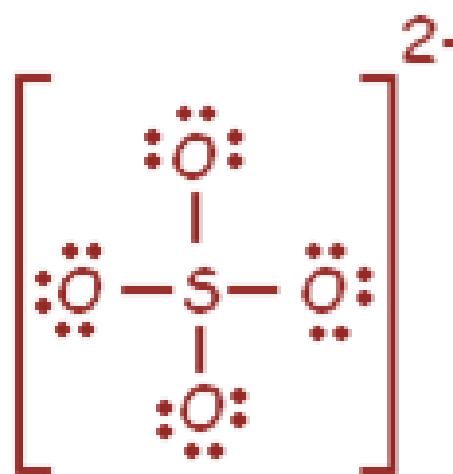
4) Al centro N (meno elettronegativo)



Come scegliere la miglior struttura di risonanza?

Molecole o ioni poliatomici che contengono atomi circondati da più di otto elettroni spesso hanno diverse strutture di Lewis non equivalenti, ma tutte valide.

Ad esempio, lo ione solfato (SO_4^{2-}) ha una struttura di Lewis in cui sono presenti solo legami semplici e parecchie strutture che contengono legami doppi.



??

Domanda: come possiamo decidere quale tra le molteplici strutture di Lewis è quella che descrive più correttamente la struttura e la situazione di legame dello ione solfato?



Come scegliere la miglior struttura di risonanza?

Quando si scrive una struttura di Lewis per una molecola o uno ione poliatomico, è possibile assegnare ai singoli elementi una **CARICA FORMALE**, che rappresenta la *differenza tra il numero di e⁻ di valenza dell'atomo neutro ed il numero di e⁻ assegnati all'atomo nella formula*.

CARICA FORMALE dell'atomo

numero e⁻ valenza – (numero di e⁻ valenza non condivisi + ½ numero di e⁻ valenza condivisi)

Per esempio, in O₃, la carica formale dell'ossigeno A (O_A) nella forma di risonanza I è

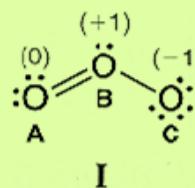
$$6 \text{ e}^- \text{ di valenza} - (4 \text{ e}^- \text{ non condivisi} + \frac{1}{2} \text{ di } 4 \text{ e}^- \text{ condivisi}) = 6 - 4 - 2 = 0$$

Le cariche formali di tutti gli atomi nelle due forme di risonanza di O₃ sono

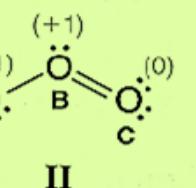
$$\text{O}_A[6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

$$\text{O}_B[6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

$$\text{O}_C[6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$



↔



$$\text{O}_A[6 - 6 - \frac{1}{2}(2)] = -1$$

$$\text{O}_B[6 - 2 - \frac{1}{2}(6)] = +1$$

$$\text{O}_C[6 - 4 - \frac{1}{2}(4)] = 0$$

N.B. La *somma delle cariche formali dev'essere uguale alla carica effettiva sulla specie: 0 nel caso di una molecola e la carica ionica nel caso di uno ione.*

Carica formale

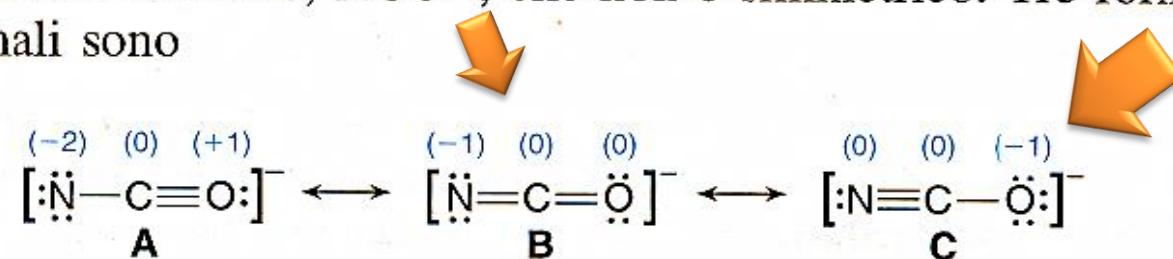
Tre criteri aiutano a scegliere le strutture di risonanza più importanti:

- Le cariche formali più piccole (positive o negative) sono preferibili a quelle più grandi.
- Non sono desiderabili cariche simili su atomi adiacenti.
- Una carica formale più negativa dovrebbe risiedere su un atomo più elettronegativo.

Applichiamo questi criteri allo ione cianato, NCO^- , che non è simmetrico. Tre forme di risonanza con cariche formali sono

cariche formali:

forme di risonanza:



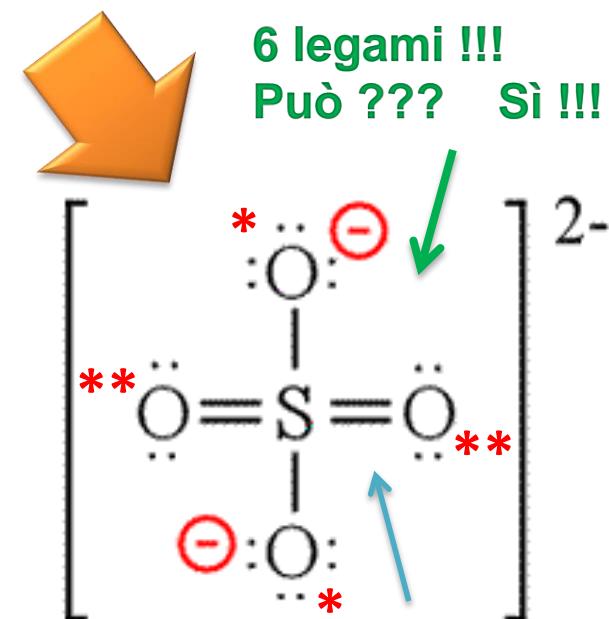
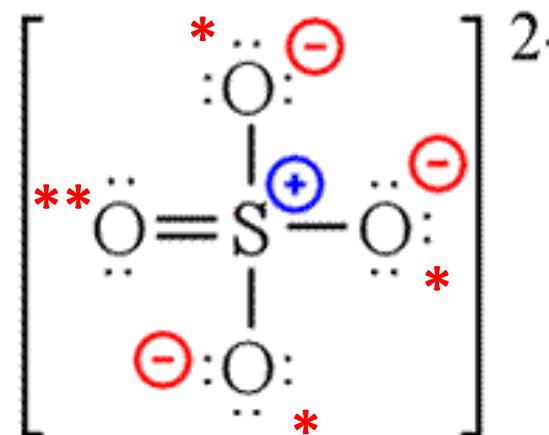
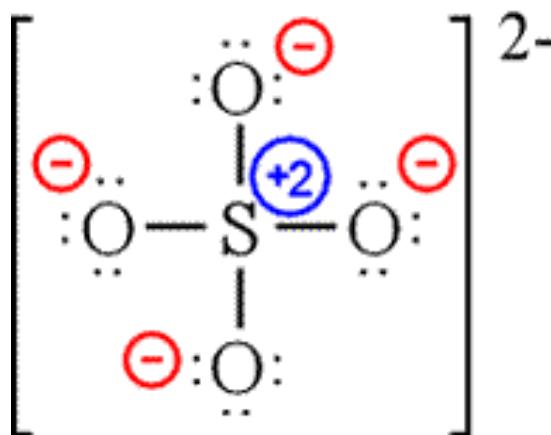
Eliminiamo la forma A perché ha cariche formali più grandi delle altre e una carica formale positiva sull'O (più elettronegativo). Le forme B e C hanno cariche formali dello stesso valore, ma la forma C ha una carica -1 su O, che è più elettronegativo di N. Perciò, B e C danno notevoli contributi all'ibrido di risonanza dello ione cianato, con C più importante.



Ritornando al solfato...

Secondo le ipotesi precedenti, la **struttura contenente i 2 doppi legami è quella da preferire** perché in essa sono presenti cariche formali minori e, inoltre, la carica negativa risiede su atomi di ossigeno.

Ed in effetti i calcoli sperimentali lo confermano...



Carica formale su O: $6 - 7 = -1$

Carica formale su S: $6 - 4 = +2$

Carica formale su O(*): $6 - 7 = -1$

Carica formale su O(**): $6 - 6 = 0$

Carica formale su S: $6 - 5 = +1$

Carica formale su O(*) : $6 - 7 = -1$

Carica formale su O(**): $6 - 6 = 0$

Carica formale su S: $6 - 6 = 0$

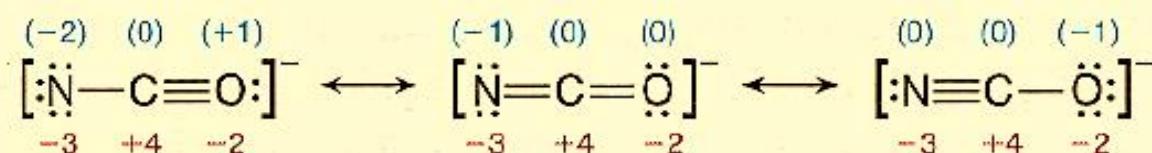


Carica formale ≠ numero di ossidazione

CARICA FORMALE: e^- valenza – (e^- coppie solitarie + $\frac{1}{2} e^-$ legame)

NUMERO DI OSSIDAZIONE: e^- valenza – (e^- coppie solitarie + e^- legame)

cariche formali:



numeri di ossidazione:

N.B. Nella determinazione del N.O., gli e^- di legame sono assegnati completamente all'atomo più elettronegativo !!!

Il **NUMERO DI OSSIDAZIONE** è un numero convenzionale, positivo o negativo o nullo, intero o frazionario, che corrisponde alla carica ipotetica che un atomo acquisterebbe in una formula attribuendo gli elettroni di legame nel seguente modo:

per la **molecola A – B**, con $A \neq B$, all'atomo più elettronegativo; per la molecola **A – A** equipartendo gli elettroni.





Riepilogo regole di risonanza

- La posizione relativa degli atomi (**connettività**) in ciascuna struttura di Lewis deve rimanere la stessa. Può variare solo la posizione degli elettroni π e degli elettroni non condivisi (doppietti solitari ed elettroni spaiati o singoletti).

- Le strutture limite devono essere tutte valide strutture di Lewis.

Quindi, l'idrogeno non può condividere più di 2 elettroni. Gli elementi del secondo periodo non possono presentare più di 8 elettroni, sommando quelli condivisi (elettroni di legame) e quelli non condivisi (doppietti solitari). Gli elementi dei periodi superiori al secondo possono superare l'ottetto (ottetto espanso). Tra questi i più comuni sono il Fosforo (10 elettroni), lo Zolfo (12 elettroni) ed il Cloro (14 elettroni).

- Ciascuna formula limite deve presentare il medesimo numero di e^- totali, lo stesso numero di e^- spaiati (se presenti) e la medesima carica netta.

- La risonanza si può verificare solo quando gli atomi coinvolti giacciono sullo stesso piano (o quasi); ogni variazione nella struttura che sia di ostacolo alla complanarità dei nuclei, impedisce o limita la risonanza (inibizione sterica della risonanza). Ciò è dovuto al fatto che la risonanza è un fenomeno di delocalizzazione elettronica.

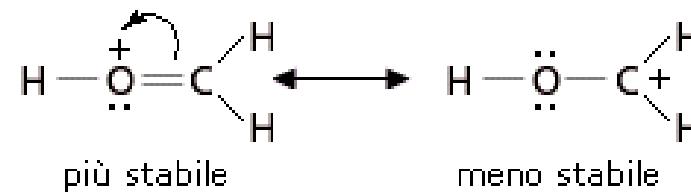


Criteri di stabilità delle strutture risonanti

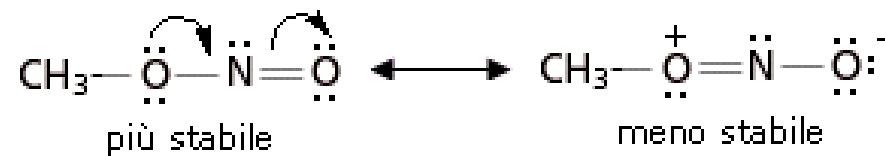
Le strutture limite più stabili contribuiscono maggiormente all'ibrido. In altre parole l'ibrido assomiglia di più alle sue strutture-limite più stabili.

Per valutare la **stabilità relativa delle diverse strutture di risonanza** si applicano, in ordine di importanza, i seguenti **4 criteri**:

- I. Sono più stabili le strutture limite che presentano il maggior numero di legami e quindi con il maggior numero di atomi che completano l'ottetto.



- II. A parità di legami sono più stabili le strutture-limite con il minor numero di cariche formali.

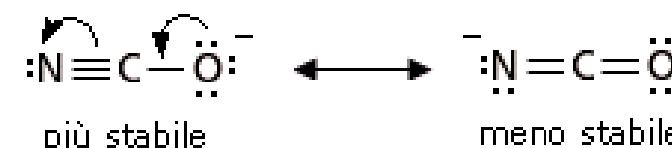


Criteri di stabilità delle strutture risonanti

III. A parità di cariche formali è più stabile la struttura-limite che presenta le cariche formali sugli elementi che meglio le “sopportano”. In questo caso si valutano principalmente l'elettronegatività, le dimensioni e l'ibridazione degli atomi che portano le cariche formali.

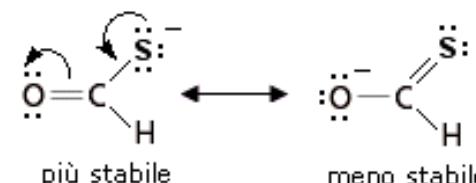
Se gli atomi non presentano forti differenze nelle loro dimensioni (elementi appartenenti al medesimo periodo) si valutano le differenze di elettronegatività. **Le strutture più stabili sono quelle in cui la carica negativa si trova sull'atomo più elettronegativo** (o la carica positiva sull'atomo meno elettronegativo).

Es., la struttura più stabile per l'anione cianato è quella di sinistra poiché la carica negativa è portata dall'ossigeno (più elettronegativo dell'azoto).



Le cariche negative sono meglio “sopportate” da atomi più grandi, che riescono a disperderle su di un maggior volume atomico diminuendo la densità di carica. **Le cariche positive sono meglio “sopportate” da atomi più piccoli**, in cui gli e^- di valenza, più vicini al loro nucleo, risultano più saldamente legati.

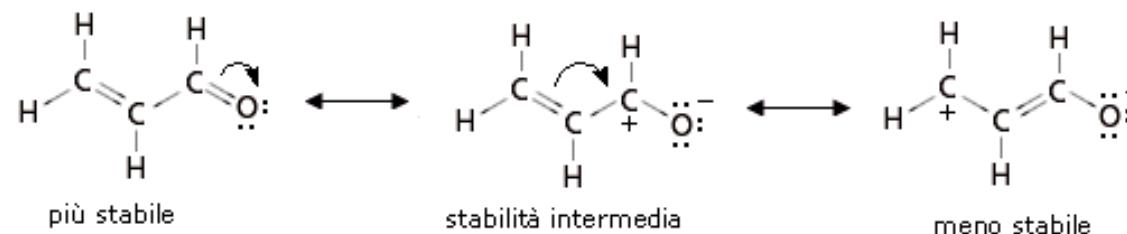
Es., la struttura più stabile per l'anione S-metantioato è quella di sinistra poiché la carica negativa è portata dallo zolfo che, pur essendo meno elettronegativo dell'ossigeno, presenta dimensioni atomiche maggiori.



Criteri di stabilità delle strutture risonanti

IV. Nel caso in cui due strutture presentino separazione di carica e le cariche siano localizzate sugli stessi tipi di atomi, la struttura più stabile è quella che presenta le cariche più vicine (minor separazione di carica).

Es., la struttura più stabile è quella di sinistra (senza cariche formali), ma tra le rimanenti due strutture la meno stabile è quella di destra che presenta la maggior separazione di carica.



Da evitare !!! Alcune configurazioni, anche se possibili, risultano talmente instabili che il loro contributo all’ibrido di risonanza risulterebbe del tutto trascurabile. Per questo motivo è opportuno evitare di prenderle in considerazione. In particolare si evitino strutture con:

- cariche dello stesso segno su atomi adiacenti
 - più di due cariche formali in più rispetto alla carica del composto
 - più di una carica formale su di un medesimo atomo
 - N e O con 6 elettroni (N ed O devono sempre completare l'ottetto, a differenza del C per il quale si accettano configurazioni con 6 elettroni)
 - più di due legami in meno rispetto alla struttura più stabile

Eccezioni alla regola dell'ottetto

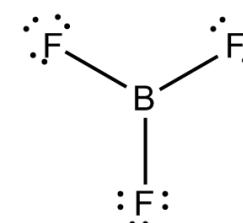
La regola dell'ottetto non è sempre soddisfatta in tutti i composti ed è possibile descrivere strutture in cui uno degli atomi è circondato da un numero di $e^- > 8$ o < 8 .

1) MOLECOLE ELETTRONDEFICIENTI (presenza di elementi dei gruppi 2 e 13)

Molecole gassose che contengono ad es. Be o B come atomo centrale hanno MENO di $8e^-$ attorno all'atomo centrale



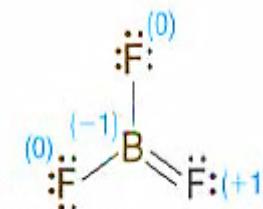
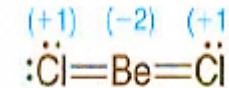
Cloruro di berillio



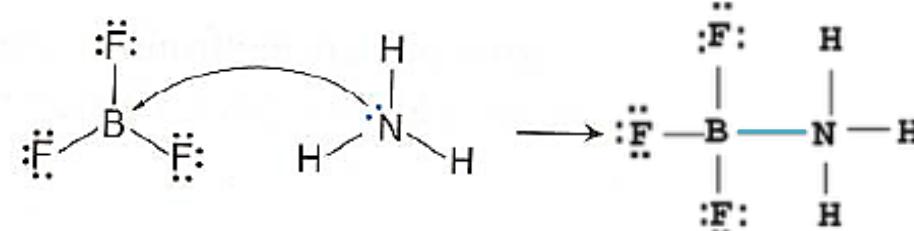
Trifluoruro di boro

Perchè non seguono la regola dell'ottetto?

Data la forte elettronegatività di F e Cl, rispetto a Be e B, non si formano strutture del tipo:



Per raggiungere l'ottetto, il B nel BF_3 deve reagire con un'altra molecola (es., NH_3), con formazione di coppie acido-base (vedasi equilibri acido-base)



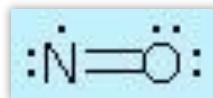
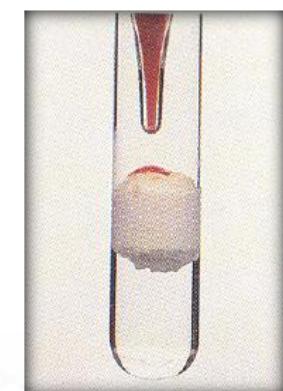
Eccezioni alla regola dell'ottetto

2) MOLECOLE CON UN NUMERO DISPARI DI ELETTRONI (dette RADICALI LIBERI)

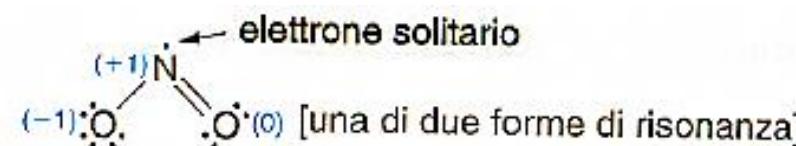
Contengono un elettrone spaiato (solitario)

Sono molecole PARAMAGNETICHE, MOLTO reattive

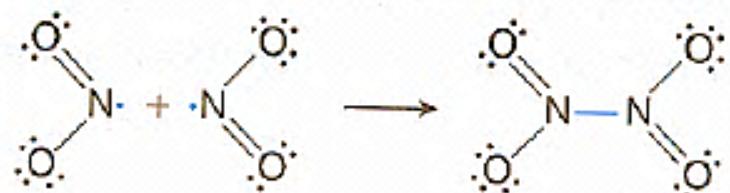
La > parte delle molecole con e⁻ DISPARI ha un atomo centrale che fa parte di un gruppo DISPARI (es. N nel gruppo 15, Cl nel gruppo 17)



Cariche formali:



Si forma NO₂ quando dai gas di scarico delle auto esce NO che reagisce con l'O₂ dell'aria e la luce solare



NO₂ : smog

per via dell'e⁻ spaiato i radicali liberi sono molto reattivi, se 2 molecole di NO₂ si incontrano reagiscono subito x dare N₂O₄

Eccezioni alla regola dell'ottetto

3) GUSCI DI VALENZA ESPANSI (espansione dell'ottetto)

Alcune molecole (o anche ioni) hanno + di 8e⁻ attorno all'atomo centrale.

L'atomo centrale espande il suo guscio di valenza x formare + legami.

Possono farlo solo quegli atomi che hanno orbitali d esterni VUOTI e orbitali s e p occupati → non metallo del periodo 3 o superiore.

Un esempio è l'**esafluoruro di zolfo** (SF_6), un gas estremamente denso e inerte impiegato come isolante negli apparecchi elettrici. L'atomo di S centrale è circondato da 6 legami covalenti per un totale di 12 e⁻.



	3s	3p	3d
(a) P (Ground state)	↑↓	↓↑↑↑↑	_____
(b) (Excited state)	↑	↑↑↑↑↑	↑↑

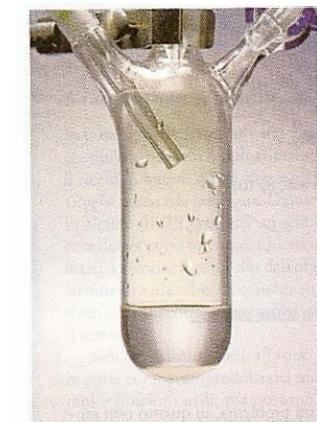
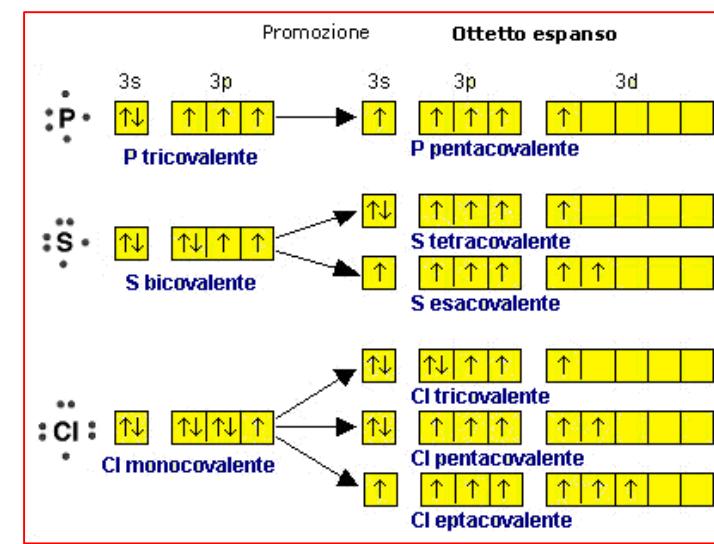
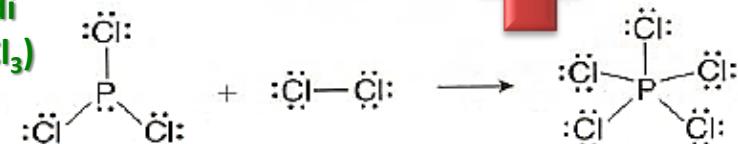


Figura 2.8 Il tricloruro di fosforo è un liquido incolore che, reagendo con il cloro (il gas giallo-verde pallido presente nel pallone) forma il solido giallo pallidissimo pentadichloruro di fosforo (in fondo al pallone).

tricloruro di fosforo (PCl_3)

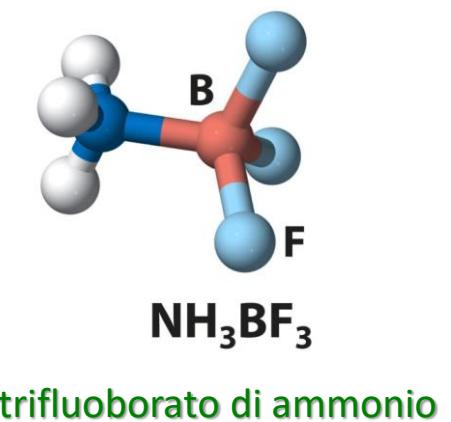
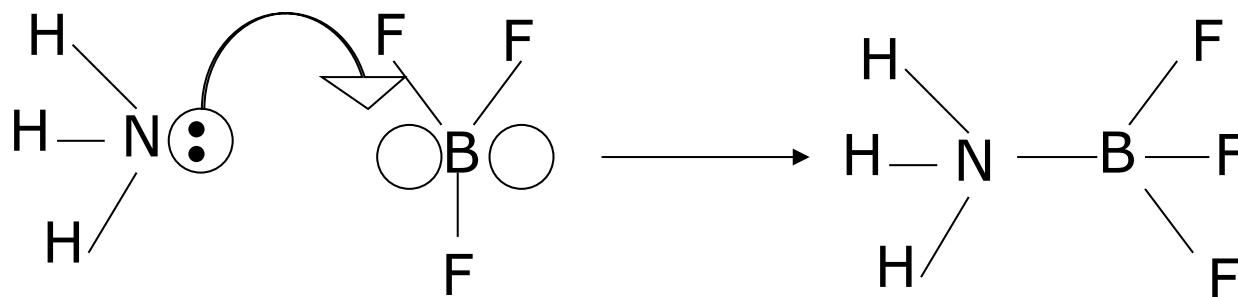


Il legame di coordinazione o covalente dativo

Un legame covalente si forma per condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi.

Il **legame covalente dativo** si forma quando la coppia di elettroni di legame è fornita da uno solo dei due atomi che partecipano al legame ad un atomo che possiede un orbitale vuoto. In questo modo entrambi gli atomi raggiungono l'ottetto completo.

L'atomo che dona gli elettroni si dice **donatore**, quello che li riceve prende il nome di **accettore**.



Il legame dativo: acidi e basi di Lewis

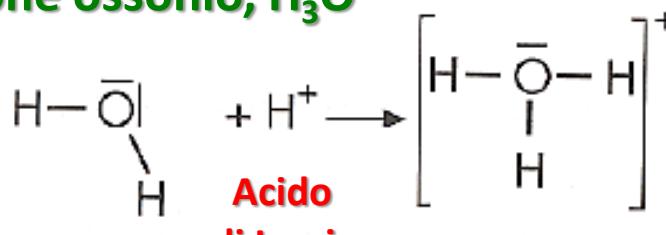
Teoria acido/base di Lewis (1920): pone alla base del comportamento acido-base il trasferimento elettronico.

Il legame dativo è sostanzialmente una reazione acido-base di Lewis, dove una specie dona una coppia di elettroni ad un'altra specie per formare un legame di tipo covalente.

Acido di Lewis: è un **accettore di una coppia elettronica** (deve possedere un orbitale vuoto).

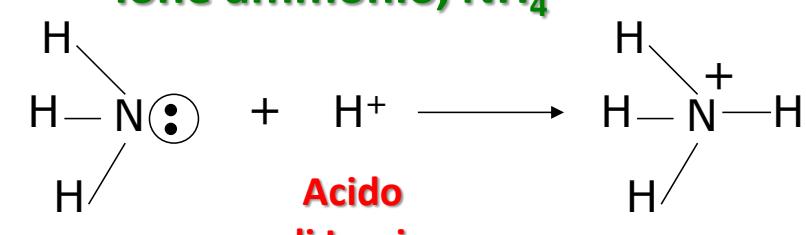
Base di Lewis: è un **donatore di una coppia elettronica** (deve possedere un orbitale occupato da un doppietto elettronico).

ione ossonio, H_3O^+



Base
di Lewis

ione ammonio, NH_4^+



Base
di Lewis



Il legame dativo: alcuni esempi

Sulla base delle configurazioni elettroniche esterne dei due elementi (S ed O)



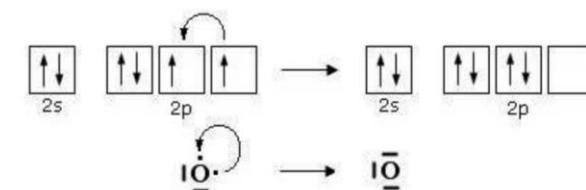
ci potremmo aspettare la formazione della molecola di S=O:



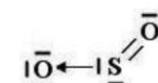
Tale struttura permetterebbe ad entrambi gli atomi una **configurazione ad otteetto**. In realtà quando zolfo e ossigeno reagiscono si forma SO₂ (anidride solforosa) ed SO₃ (anidride solforica).

Legame covalente dativo nella molecola dell'SO₂ e dell'SO₃

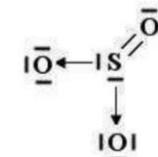
Per giustificare la formazione dell'**anidride solforosa** SO₂ si suppone che lo zolfo leghi a sè l'atomo di ossigeno attraverso una delle sue due coppie di elettroni solitarie. Tuttavia l'atomo di ossigeno nel suo **stato fondamentale** non possiede alcun orbitale vuoto su cui accogliere questa coppia di elettroni. Si ammette quindi che l'atomo di ossigeno renda libero uno degli orbitali mediante accoppiamento di due elettroni p su un unico orbitale:



L'atomo di ossigeno possiede ora un **orbitale p** vuoto ed è in grado di accettare la coppia di elettroni proveniente dall'atomo di zolfo. E' chiaro che l'accoppiamento di elettroni dell'ossigeno richiede energia, ma questa viene compensata dall'aumento di stabilità che si ottiene con la formazione di un ulteriore legame covalente.

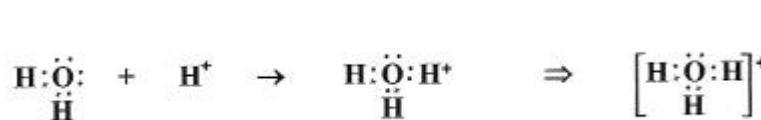


Lo zolfo possiede ancora un doppietto elettronico che può utilizzare per legare un altro atomo di ossigeno. In questo modo viene giustificata la formazione dell'**anidride solforica** SO₃.

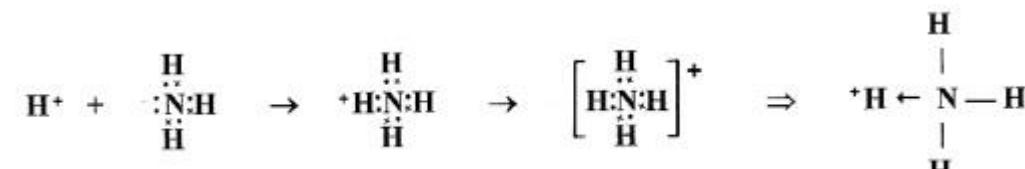




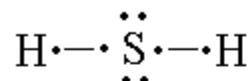
Il legame dativo: alcuni esempi



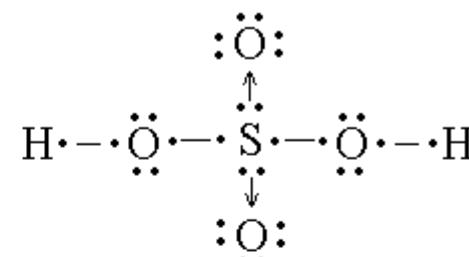
Il legame dativo nello ione idronio



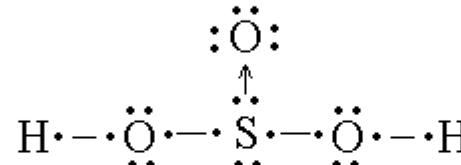
Il legame dativo nello ione ammonio



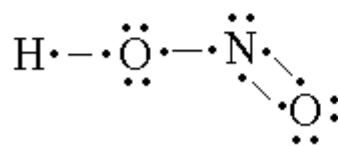
acido solfidrico



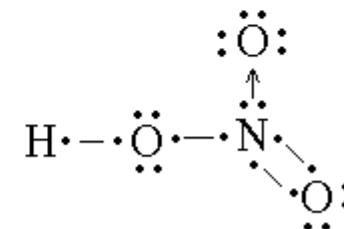
acido solforico



acido solforoso



acido nitroso



acido nitrico



I composti di coordinazione

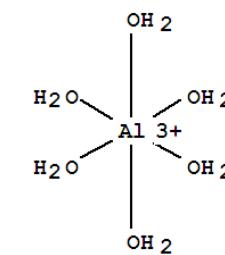
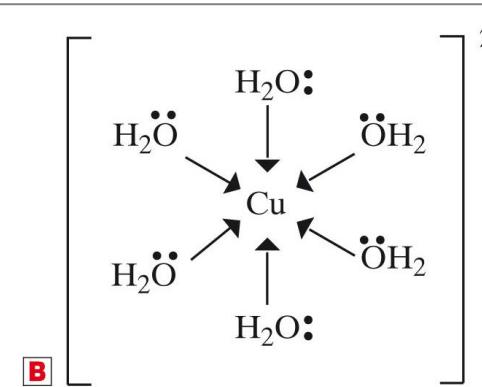
Una situazione favorevole al formarsi di molecole in cui gli atomi sono uniti da legami dativi si ha quando degli **elementi (più spesso ioni positivi)** dei metalli di transizione (blocco d) vengono a contatto con determinate **molecole (o ioni negativi)** del blocco p. Atomi e ioni del blocco d hanno spesso **orbitali vuoti**, mentre molecole o ioni come NH_3 , PH_3 , CO , NO , Cl^- , CN^- , hanno tutti dei **doppietti di } e^-** in orbitali non impegnati in legame, che possono essere utilizzati per dare legami dativi.

I composti che così si formano vengono detti **COMPLESSI** o **COMPOSTI DI COORDINAZIONE**.

Il **numero di molecole/ioni legati all'atomo centrale** si dice **NUMERO DI COORDINAZIONE** e dipende dalle caratteristiche dello ione (carica, dimensioni, etc.).

Acquoioni: complessi che si formano quando un soluto ionico viene disiolto in acqua.

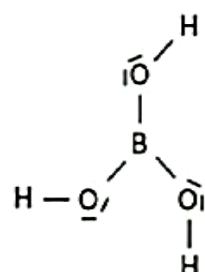
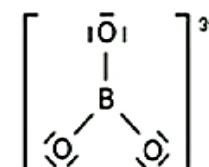
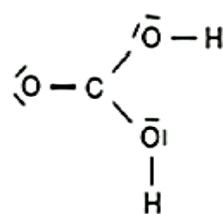
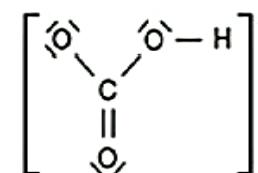
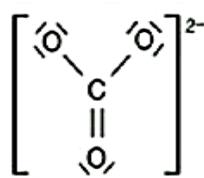
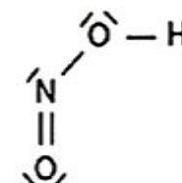
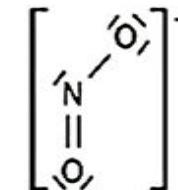
I **complessi** si formano quando un metallo, o uno ione metallico, viene circondato da atomi donatori di elettroni.



Num. Coord. = 6

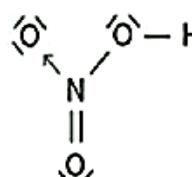
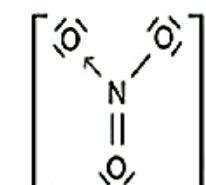
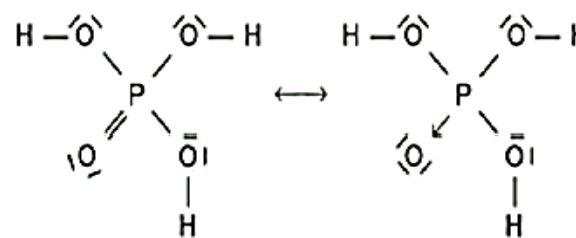
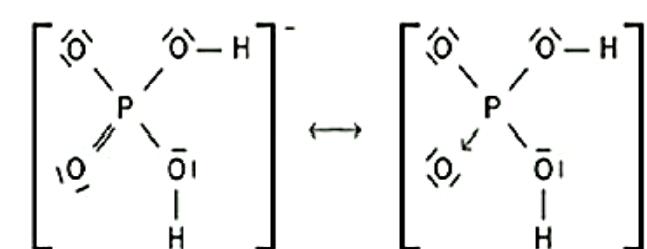
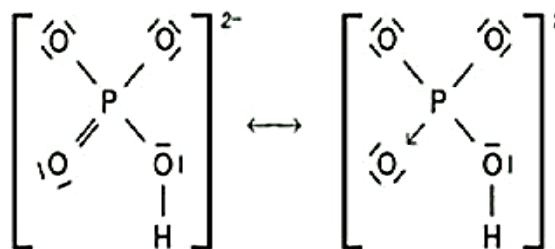
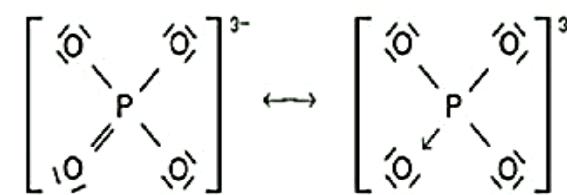


Formule di struttura di ossiacidi e loro anioni

H₃BO₃, acido (orto)borico**BO₃³⁻, ione borato****H₂CO₃, acido carbonico******HCO₃⁻, ione idrogenocarbonato****CO₃²⁻, ione carbonato****HNO₂, acido nitroso****NO₂⁻, ione nitrito**

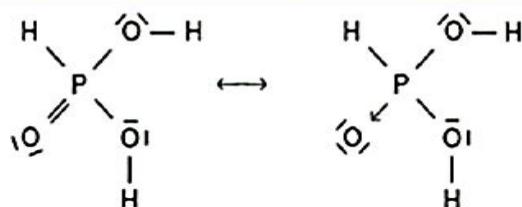


Formule di struttura di ossiacidi e loro anioni

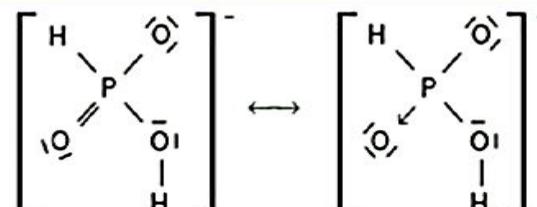
HNO₃, acido nitricoNO₃⁻, ione nitratoH₃PO₄, acido (orto)fosforicoH₂PO₄⁻, ione dildrogenofosfatoHPO₄²⁻, ione IdrogenofosfatoPO₄³⁻, ione (orto)fosfato

Formule di struttura di ossiacidi e loro anioni

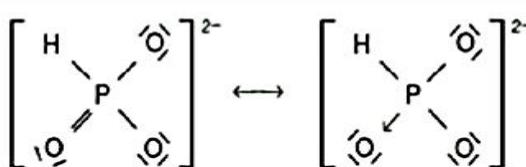
$\text{H}_2[\text{HPO}_3]$, acido fosfonico
o acido (orto)fosforoso



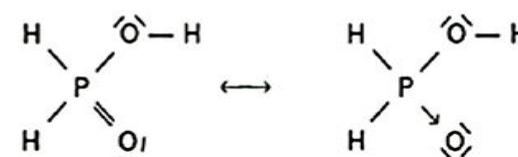
H_2PO_3^- , ione dilidrogenofosfonato
o ione dilidrogenofosfito



HPO_3^{2-} , ione idrogenofosfonato
o ione idrogenofosfito



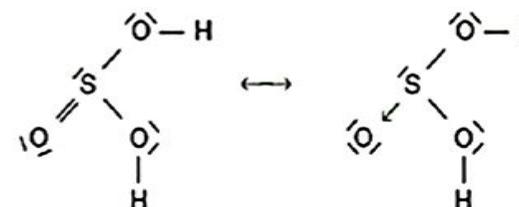
$\text{H}[\text{H}_2\text{PO}_2]$, acido fosfinico
o acido ipofosforoso



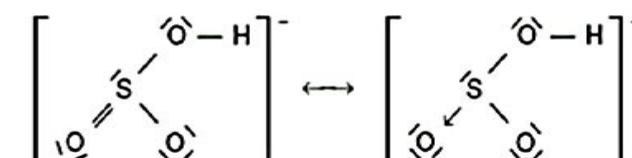
H_2PO_2^- , ione dilidrogenofosfinato
o ione dilidrogenoipofosfito



H_2SO_3 , acido solforoso**

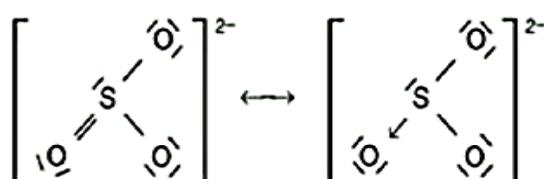


HSO_3^- , ione idrogenosolfito

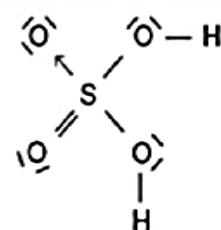


Formule di struttura di ossiacidi e loro anioni

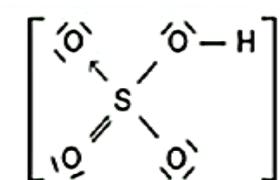
SO_3^{2-} , ione solfito



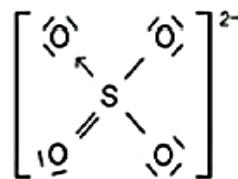
H_2SO_4 , acido solforico



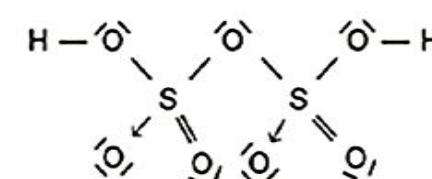
HSO_4^- , ione idrogenosolfato



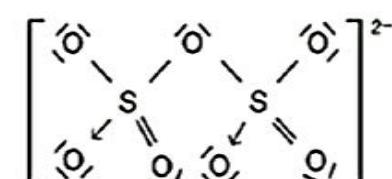
SO_4^{2-} , ione solfato



$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, acido disolforico



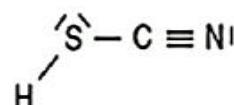
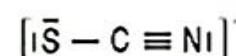
$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, ione disolfato



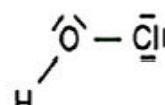
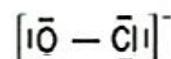
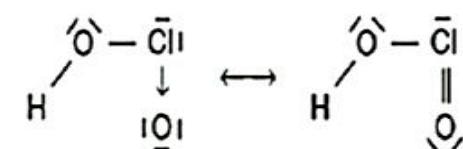
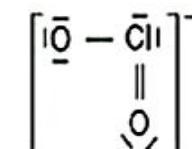
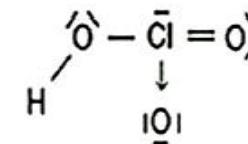
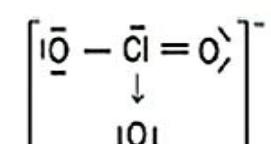


Formule di struttura di ossiacidi e loro anioni

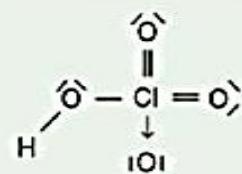
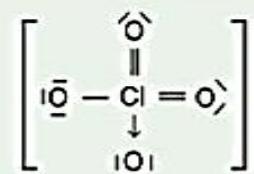
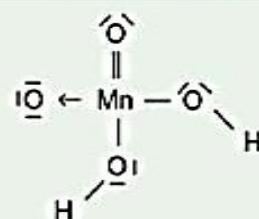
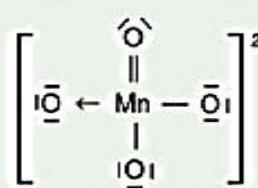
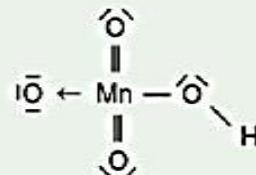
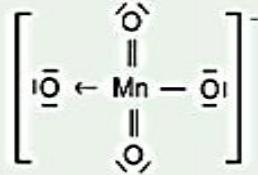
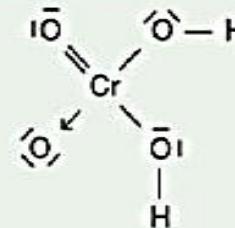
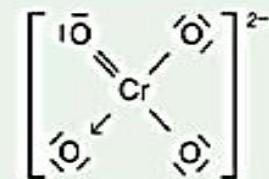
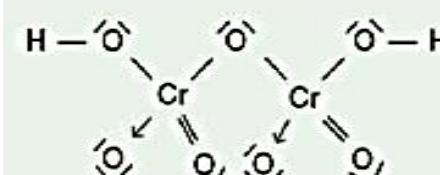
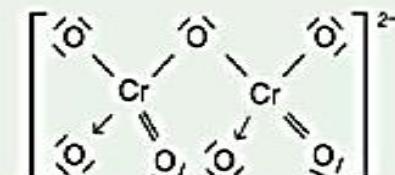
HSCN, acido tiocianico

SCN⁻, ione tiocianato

HClO, acido ipocloroso

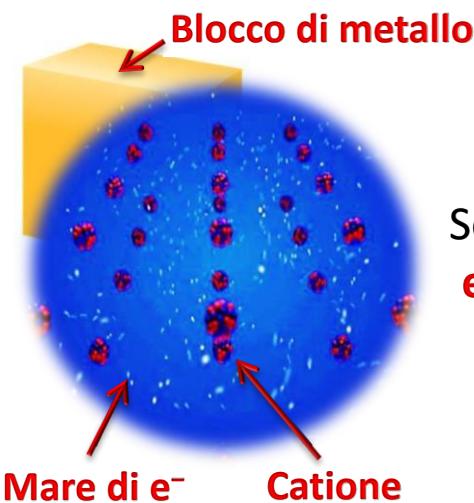
ClO⁻, ione ipocloritoHClO₂, acido clorosoClO₂⁻, ione cloritoHClO₃, acido cloricoClO₃⁻, ione clorato

Formule di struttura di ossiacidi e loro anioni

HClO₄, acido perclorico

ClO₄⁻, ione perclorato

H₂MnO₄, acido manganico

MnO₄²⁻, ione manganato

HMnO₄, acido permanganico

MnO₄⁻, ione permanganato

H₂CrO₄, acido cromico

CrO₄²⁻, ione cromato

H₂Cr₂O₇, acido dicromico

Cr₂O₇²⁻, ione dicromato


Il legame metallico

MODELLO A MARE DI ELETTRONI



La **nube negativa (definita GAS di FERMI)** circonda e trattiene gli ioni positivi realizzando il legame tra gli atomi.

> num. di e^-
↓
➤ **forza di legame**
(conta anche il raggio)

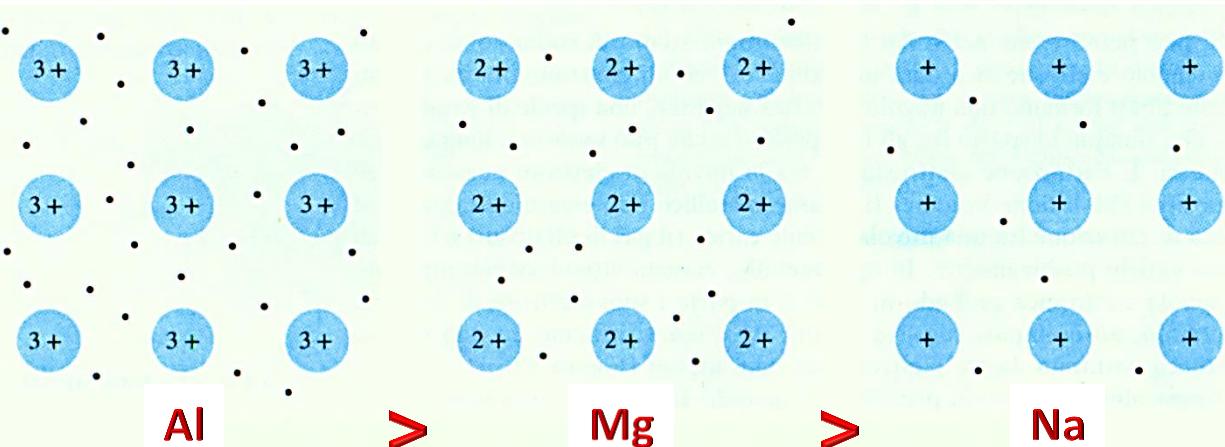
Che cosa unisce gli atomi metallici in un pezzo di metallo?

Non si tratta di un legame ionico, come ad es. in $NaCl$, ma non è neanche un legame covalente, come in un'ipotetica molecola Na_2 .

Secondo il modello a mare di e^- , **tutti gli atomi metallici forniscono i loro e^- di valenza per formare un mare di e^- delocalizzato sull'intero metallo;** gli ioni metallici sono quindi **immersi in questo mare di e^- secondo una disposizione ordinata.**

I legami metallici nel sodio, nel magnesio e nell'alluminio.

Il numero di elettroni con cui ciascun atomo contribuisce al legame metallico cresce da uno per il sodio, a due per il magnesio, a tre per l'alluminio. La forza del legame metallico cresce quindi passando dal sodio, al magnesio, all'alluminio.



I composti metallici

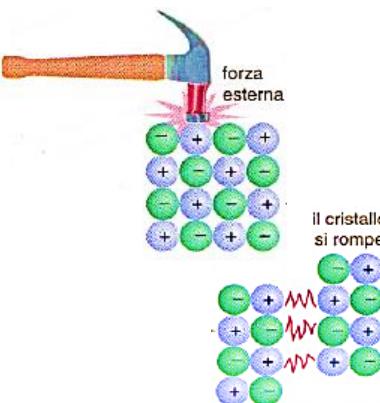
Gli e⁻ messi in comune sono liberi di muoversi all'interno di tutto lo spazio occupato dall'insieme di atomi e quindi di condurre la corrente elettrica.

A differenza di un cristallo ionico, **gli ioni metallici non sono mantenuti nelle loro posizioni in modo assai rigido** e, a differenza di quanto avviene in un legame covalente, **gli e⁻ non sono condivisi tra una coppia di atomi metallici, ma tra tutti gli atomi metallici**.

Solido metallico è tenuto insieme dalle attrazioni tra ioni metallici ed e⁻ delocalizzati.

Le proprietà dei metalli (**conducibilità elettrica e termica, lucentezza, duttilità e malleabilità**) sono diverse da quelle di altri solidi e dipendono dalla natura del legame metallico.

Solido ionico si rompe
Solido metallico si deforma



Conta anche il raggio !!!

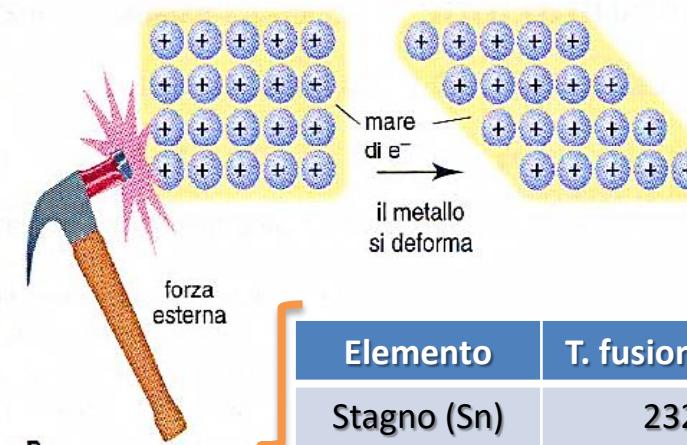


Figura 9.24 Il motivo per cui i metalli sono deformabili. A. Una forza esterna applicata a un campione di metallo lo deforma senza romperlo. B. A livello atomico, la forza fa semplicemente muovere gli ioni metallici l'uno accanto all'altro attraverso il "mare di elettroni" circostante.

Elemento	T. fusione (°C)	T. ebollizione (°C)
Stagno (Sn)	232	2623
Alluminio (Al)	660	2467
Rame (Cu)	1083	2570



Teoria delle bande (vedi anche teoria O.M.)

Il fisico svizzero **Felix Bloch** elaborò la **teoria delle bande** definendo il legame metallico sulla base di concetti fondamentali della **meccanica quantistica**. Applicando l'equazione di Schrödinger ad una quantità di atomi metallici tendente a infinito, si ottiene una successione di livelli energetici orbitalici (*approssimazione del legame forte*): i livelli più bassi contengono elettroni e sono definiti **bande di valenza**, quelli a energia maggiore sono vuoti e rappresentano le **bande di conduzione**.

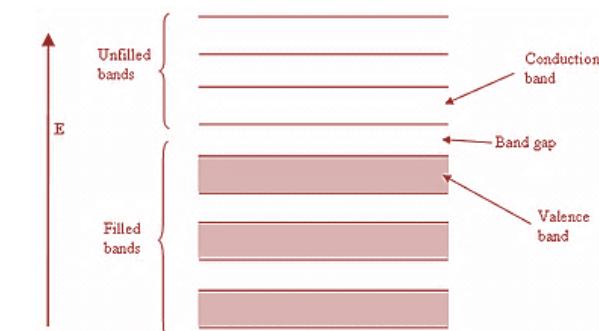
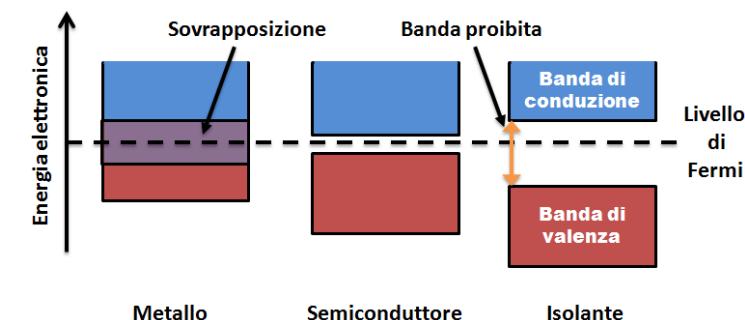
I **CONDUTTORI METALLICI** hanno una banda di valenza solo parzialmente riempita, in stretta contiguità, o addirittura sovrapposta, alla banda di conduzione: gli elettroni risultano così mobili e possono facilmente passare da un livello di energia E_1 ad un livello E_2 , generando **corrente elettrica** per imposizione di una **differenza di potenziale** o per assorbimento di un **fotone $h\nu$** (*fotoelettricità*).

Aumentando la temperatura, aumentano i moti oscillatori degli atomi lungo l'asse del nodo **cristallino**: il flusso libero di elettroni risulta così ostacolato e si spiega il perché la **conduttanza elettrica diminuisca con l'aumentare della temperatura**.

La distribuzione degli elettroni segue la **statistica di Fermi-Dirac**. L'**energia di Fermi E_F** è il **valore dell'energia che separa il più alto livello energetico occupato dal più basso livello non occupato nello stato fondamentale a 0 K**.

I **SEMICONDUTTORI** possiedono invece una distribuzione orbitalica dove la **banda di conduzione** è **separata dalla banda di valenza** da un **piccolo gap energetico**, minore di un **elettronvolt per mole** di elettroni. Con il processo di **drogaggio** è possibile rendere conduttore un siffatto metallo: inserendo **lacune** elettroniche si può arrivare ad annullare il gap mentre aumentando artificialmente il numero di elettroni questi si distribuiranno nella banda di conduzione riempiendola parzialmente e divenendo mobili. Aumentando T si fornisce energia agli elettroni che possono facilmente superare il piccolo gap energetico, tale effetto prevale sul moto oscillatorio degli atomi; la **conduttanza di un semiconduttore aumenta all'aumentare della T** .

Gli **ISOLANTI** sono caratterizzati dall'avere un **forte gap energetico** tra le **bande di valenza** e quelle di **conduzione**, dell'ordine di **qualche elettronvolt per mole** di elettroni, rendendo **impossibile il libero fluire degli elettroni**.



Teoria delle bande

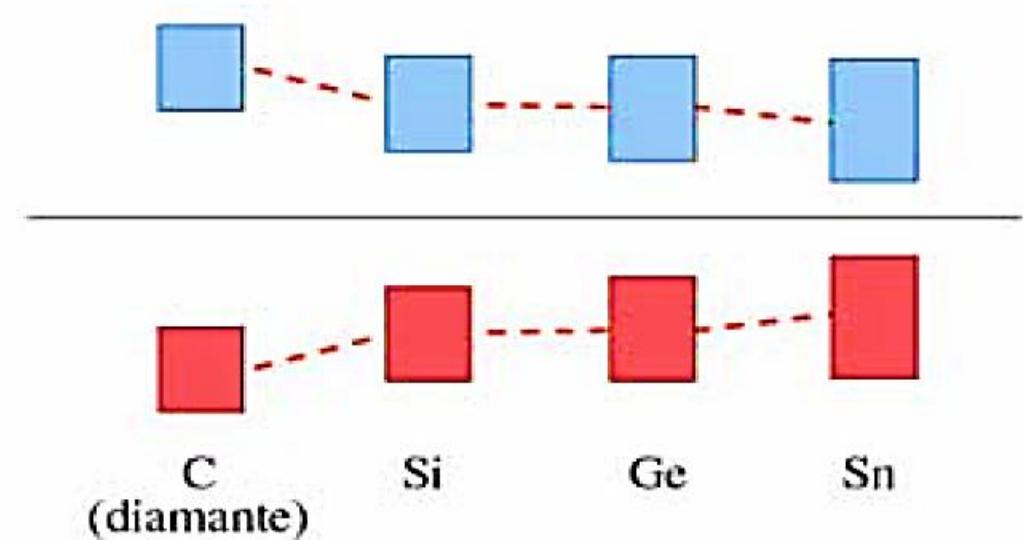
(vedi anche teoria O.M.)

Conduttori (metalli), semiconduttori (semimetalli) e isolanti (non metalli)

Le proprietà di conduzione sono fondamentalmente legate alla differenza di energia tra la banda di valenza e la banda di conduzione.

	IIIA	IVA	VA	VIA	
IIB	Boro B	Carbonio C	Azoto N	Ossigeno O	
	Aluminio Al	Silicio Si	Fosforo P	Zolfo S	
30	Zn Zincio	31 Ga Gallio	32 Ge Germanio	33 As Arsenico	34 Se Selenio
48	Cd Cadmio	49 In Indio	50 Sn Stagno	51 Sb Antimonio	52 Te Tellurio
80	Hg Mercurio	81 Ti Titanio	82 Pb Piombo	83 Bi Bismuto	84 Po Polonio

Conduttori	$\rho < 10^{-5} \Omega m$	(rame: $3 \cdot 10^{-8} \Omega m$)
Semiconduttori	$10^{-5} < \rho < 10^3 \Omega m$	(silicio: $2300 \Omega m$)
Isolanti	$\rho > 10^3 \Omega m$	(diamante: $10^{14} \Omega m$)



ΔE (kJ mol ⁻¹)	540	106	67	7,7
Λ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	10^{-14}	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-2}$	10^5





La tavola periodica e i legami tra gli elementi

Osservando la **tavola periodica** si può schematizzare:

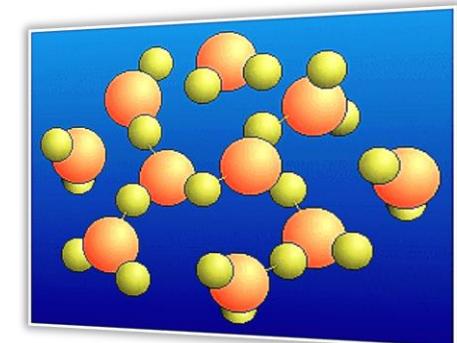
1. i **metalli** formano tra loro **legami metallici**;
2. i **non metalli** formano tra loro **legami covalenti**;
3. se gli **atomi di non metallo** sono **uguali** il legame è **covalente puro**; se sono **diversi** il legame è **covalente polare**;
4. i **metalli** e i **non metalli** formano tra loro **legami ionici**;
5. il **carattere ionico del legame aumenta** all'aumentare della differenza di **elettronegatività**.



Le forze intermolecolari

Tutte le **molecole** di un insieme tendono ad avere delle **interazioni reciproche di tipo attrattivo**, la cui natura e intensità dipendono strettamente da alcune caratteristiche delle molecole stesse.

Fondamentalmente tali interazioni sono di **2 tipi**:



- I. **FORZE DI VAN DER WAALS**, forze di attrazione di vario tipo, tra cui **forze di attrazione dipolo-dipolo** che intervengono tra molecole polari, e **forze di dispersione** che si esercitano a vari livelli tra tutte le molecole;
- II. **LEGAME A IDROGENO** che si esplica solo in alcuni casi in molecole contenenti H.

E' in base all'intensità di queste interazioni tra molecole che tutte le **sostanze molecolari**, in determinate condizioni di temperatura e pressione, possono presentarsi allo **stato solido (interazioni forti)**, **liquido (interazioni medie)** o **gassoso (interazioni deboli)**.

Le **temperature di ebollizione** e **fusione** delle varie sostanze sono **largamente influenzate dall'entità di queste forze**.





Interazioni deboli: forze di van der Waals

Legame ionico (tra ioni di segno opposto in un reticolo cristallino) e **covalente** (tra vari atomi in una molecola discreta) sono interazioni molto forti, con **energie di legame** dell'ordine di $> 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Esistono dei **legami molto più deboli che tengono assieme atomi e molecole delle sostanze covalenti** e sono responsabili dell'esistenza di queste sostanze allo stato liquido o solido.

Questi legami deboli derivano da **interazioni di tipo elettrostatico**, chiamate genericamente **forze di van der Waals** e si possono distinguere in:

- I. **interazioni dipolo permanente – dipolo permanente**
- II. **interazioni dipolo permanente – dipolo indotto**
- III. **interazioni dipolo istantaneo – dipolo indotto (forze di dispersione)**

Le **forze di van der Waals** dipendono dalla struttura delle singole molecole e la loro intensità diminuisce rapidamente con l'aumentare della distanza, raggiungono al massimo **energie di legame dell'ordine di $10^{-1} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$** .



Interazioni dipolo-dipolo



Tutte le orientazioni rappresentate sono energeticamente favorevoli

I. INTERAZIONI DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO PERMANENTE

Interazioni che si manifestano tra i dipoli permanenti delle molecole **polari**, che tendono a orientarsi con l'estremità positiva di un dipolo rivolta verso le estremità negative dei dipoli circostanti e viceversa.

Più alta è la polarità della molecola, più grande è la forza di attrazione.

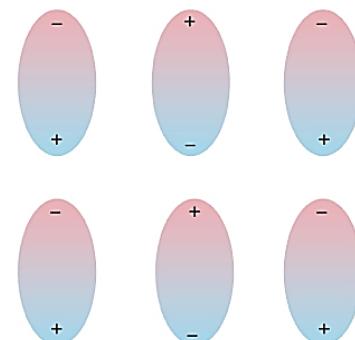


Figura 5.53

Interazioni dipolo permanente–dipolo permanente.

II. INTERAZIONI DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO INDOTTO

Il campo elettrico prodotto da ogni singolo dipolo induce delle cariche elettriche di segno opposto nelle molecole vicine. In una **miscela di molecole polari e non polari**, le nuvole elettroniche simmetriche delle molecole apolari si deformano per la vicinanza dei dipoli permanenti. Queste **deformazioni sono temporanee**.

Lo spostamento temporaneo degli elettroni crea un **dipolo indotto** nella molecola non polare che viene attratta dal dipolo permanente della molecola polare.

La facilità secondo la quale è possibile creare un **dipolo indotto** si chiama **polarizzabilità** (> col numero di e^- non legati e col PM).

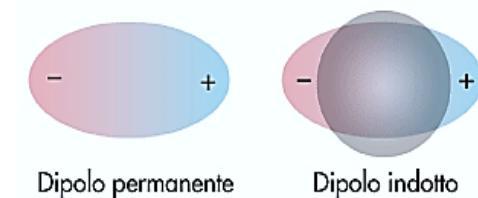


Figura 5.54

Interazione dipolo permanente–dipolo indotto (il cerchio grigio indica la nuvola elettronica originariamente simmetrica della molecola apolare).

Forze di dispersione o forze di London

Sono l'unico tipo di interazioni presenti tra le molecole che non hanno dipoli permanenti.

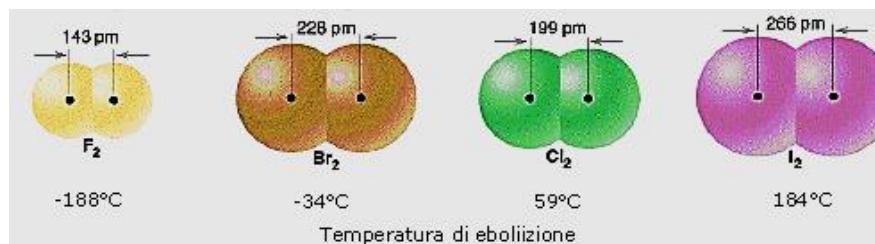
III. INTERAZIONI DIPOLO ISTANTANEO - DIPOLO INDOTTO

Se si considera la media nel tempo, la **nuvola elettronica di un atomo** è perfettamente simmetrica, ma **in un dato istante può addensarsi maggiormente da un lato** ed in un istante immediatamente successivo può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la **comparsa di un momento di dipolo elettrico istantaneo variabile nel tempo e mediamente nullo**.

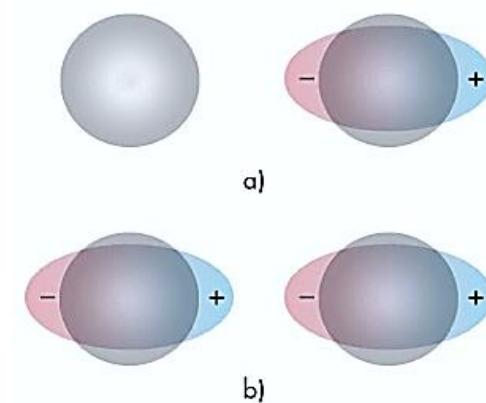
Ciascun **dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei dipoli indotti variabili continuamente. Tra il dipolo "induttore" e il dipolo "indotto" nascono così forze di attrazione.**

L'intensità delle forze di London dipende ovviamente solo dalla **polarizzabilità delle molecole**. Molecole più grandi e massicce (con e⁻ superficiali meno legati) risentono in misura maggiore delle forze di London.

Ad es., a T amb., mentre F₂ e Cl₂ sono gassosi, Br₂ è liquido e I₂ è solido.



Se anche le molecole perfettamente apolari come N₂ e Cl₂ o i gas nobili sono in grado di liquefare e solidificare a T superiori allo zero assoluto, evidentemente devono esistere anche per tali sostanze delle forze intermolecolari, seppur molto deboli, in grado di vincere l'agitazione termica.



Palmisano, Schiavello
Fondamenti di Chimica, III Ed.
EdISES

Figura 5.55

Interazione dipolo istantaneo-dipolo indotto: a) uno spostamento della carica elettronica produce un dipolo istantaneo, b) il dipolo istantaneo di sinistra produce un dipolo indotto nella molecola di destra.

Interazioni deboli: legame a idrogeno

Le **temperature di ebollizione e fusione** delle varie sostanze sono largamente influenzate dall'entità delle forze di attrazione (ad es. i composti ionici hanno punti di fusione molto elevati a causa delle forti interazioni elettrostatiche tra ioni di carica opposta).

Punti di ebollizione e fusione degli idruri dello stesso gruppo > all' > delle dimensioni molecolari, tranne...

Alcune sostanze (e.g., H_2O , HF, NH_3) presentano T di ebollizione e fusione molto più alte di quanto prevedibile in base alle forze di dispersione e dipolo-dipolo → vi sono forze particolarmente grandi che tengono unite le molecole.

Si tratta del **LEGAME A IDROGENO**, un'interazione particolare che si stabilisce tra un atomo di H, legato ad un elemento molto elettronegativo (O, F, N), e un elemento molto elettronegativo di un'altra molecola.

Le molecole interagiscono l'una con l'altra nel modo seguente:

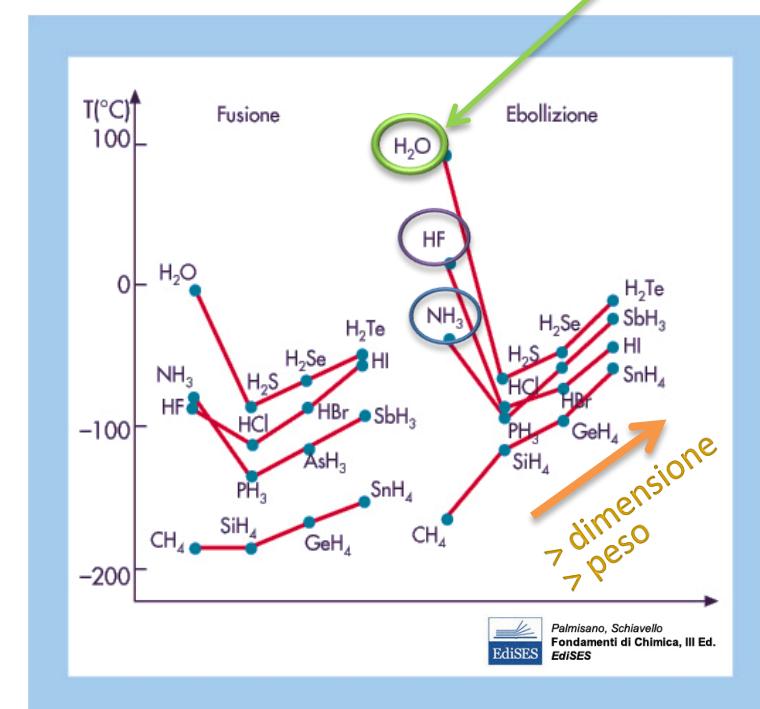
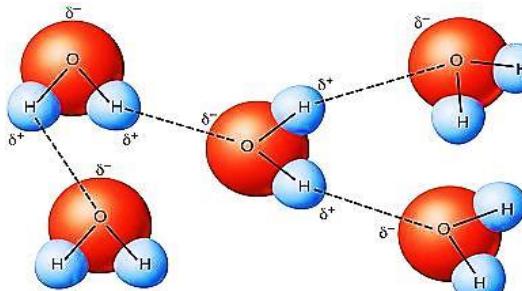
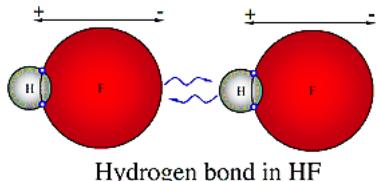


Figura 5.50

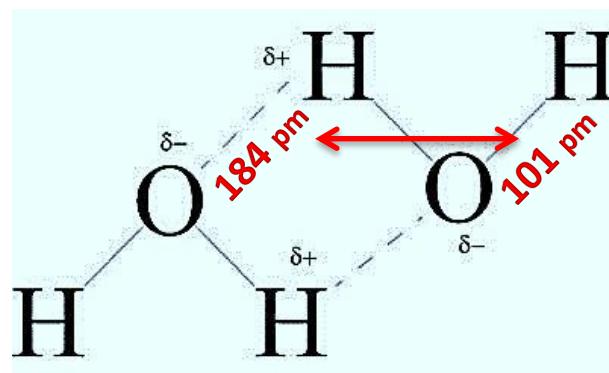
Punti di fusione e di ebollizione di alcune serie di idruri covalenti. La posizione sulla scala orizzontale dipende dall'appartenenza dell'elemento ad un dato periodo.

Interazioni deboli: legame a idrogeno

Molto più debole di un normale legame covalente, per questo si indica con dei trattini.

La chiave per comprendere l'origine del legame a idrogeno sta nella grande polarità del legame A – H, quando A (O, F, N) è molto elettronegativo e sufficientemente piccolo.

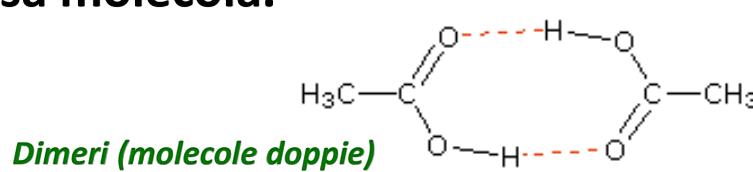
La parziale carica positiva sull'H attrae un altro atomo elettronegativo caratterizzato da forte carica negativa parziale.



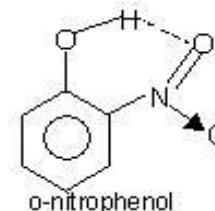
La peculiarità del legame a idrogeno è dovuta al fatto che **H è l'unico atomo sufficientemente piccolo da poter avvicinarsi molto**, con la sua carica parziale positiva di densità molto alta, **all'atomo elettronegativo**.

Il legame a idrogeno può esplicarsi **tra molecole eguali** (e.g., H₂O) o anche **tra molecole diverse**.

I legami a idrogeno possono essere **intermolecolari** (e.g., H₂O), tra due sole molecole o estesi a molte molecole, o **intramolecolari** in cui H è legato a due atomi della stessa molecola.



Dimeri (molecole doppie)



o-nitrophenol
Salicinaldehyde

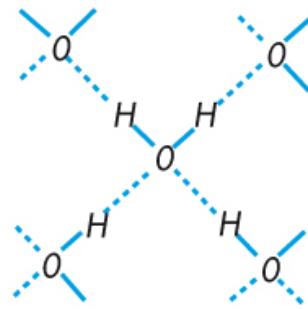
Legame a idrogeno e proprietà dell'acqua

Nel ghiaccio ogni atomo di H è legato contemporaneamente a 2 atomi di O distinti; l'atomo di O di ogni molecola è circondato tetraedricamente da 2 coppie di atomi di H.

La presenza del legame a idrogeno spiega una serie notevole di fenomeni, primo tra tutti le particolari proprietà dell' H_2O che, pur avendo una molecola piccola e leggera, è liquida a temperatura ambiente (N.B. H_2S , molecola analoga ma molto più grande e pesante, è gassosa a T ambiente perché non forma legame a idrogeno).

Inoltre, quando l'acqua cristallizza, formando legami a idrogeno tra ogni molecola del solido, diventa un solido, il **GHIACCIO** (struttura aperta, poco compatto e addirittura meno denso del liquido = volume maggiore) per cui, al contrario della maggior parte degli altri solidi, galleggia sul liquido stesso.

Il **processo di fusione** comporta la **rottura** di un certo numero di legami a idrogeno e ciò ha come conseguenza una **diminuzione del volume** e, quindi, un **aumento della densità** dell'acqua.



Legami a idrogeno tra molecole d'acqua nel ghiaccio.

