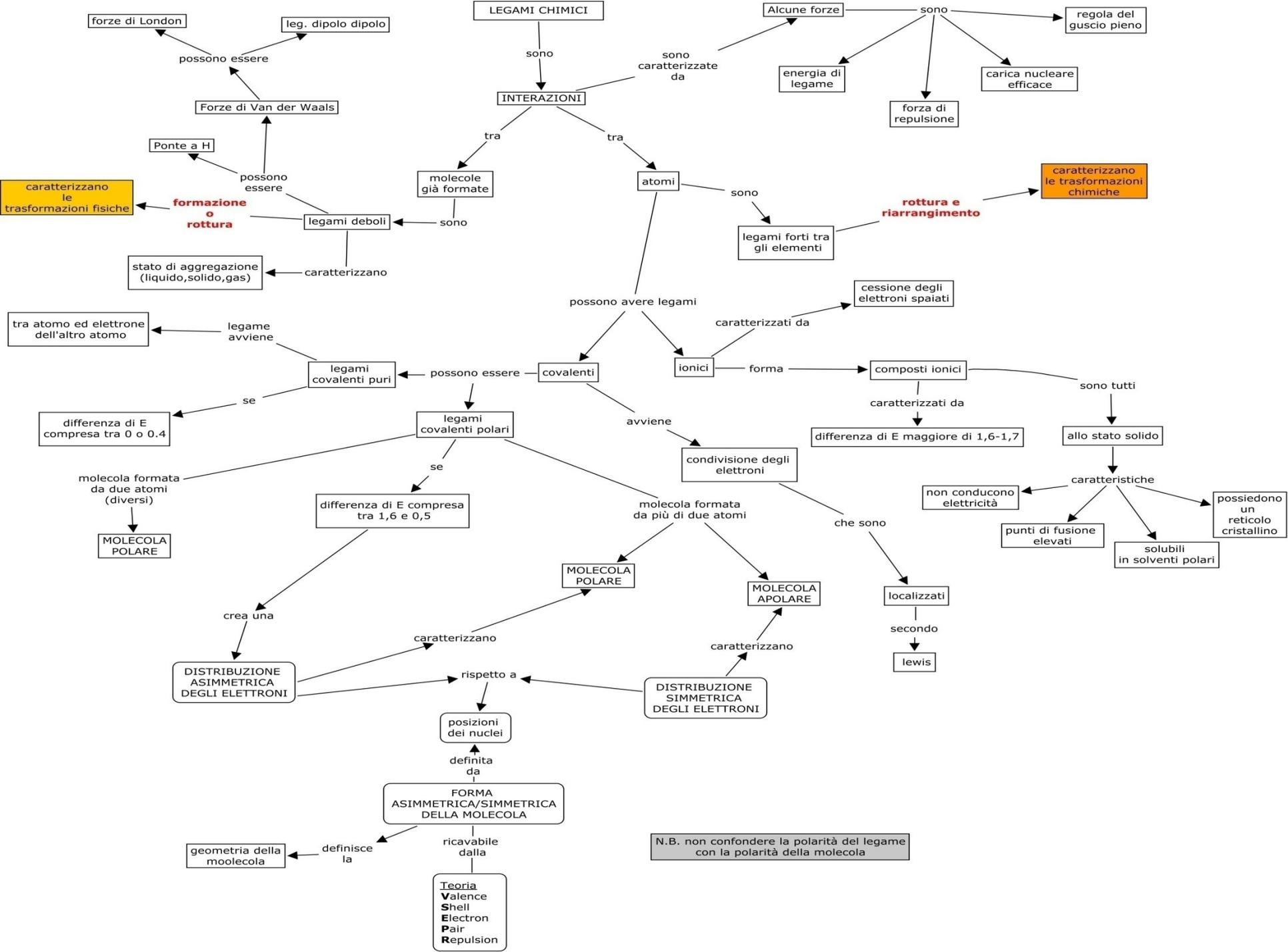
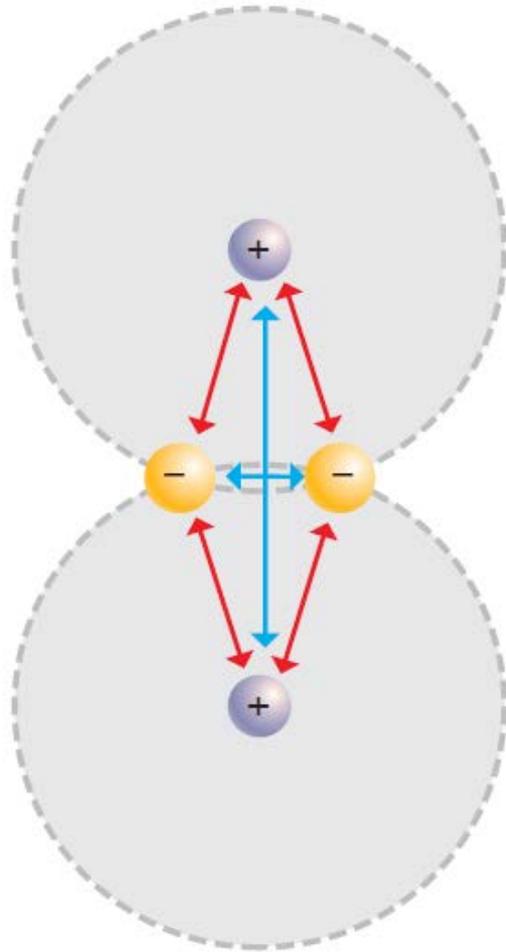


LEGAME CHIMICO

- ❖ Gli atomi e i legami chimici sono caratterizzati da uno stato energetico ben preciso
- ❖ L'energia interna è l'energia totale contenuta in un corpo materiale
- ❖ La rottura e la formazione dei legami chimici implicano assorbimento o liberazione di energia
- ❖ I legami ionici si formano per trasferimento di elettroni
- ❖ I simboli di Lewis evidenziano gli elettroni di valenza
- ❖ I legami covalenti si formano per condivisione di elettroni
- ❖ I legami covalenti possono presentare cariche parziali alle loro estremità



LA ROTTURA E LA FORMAZIONE DEI LEGAMI CHIMICI IMPLICANO ASSORBIMENTO O LIBERAZIONE DI ENERGIA



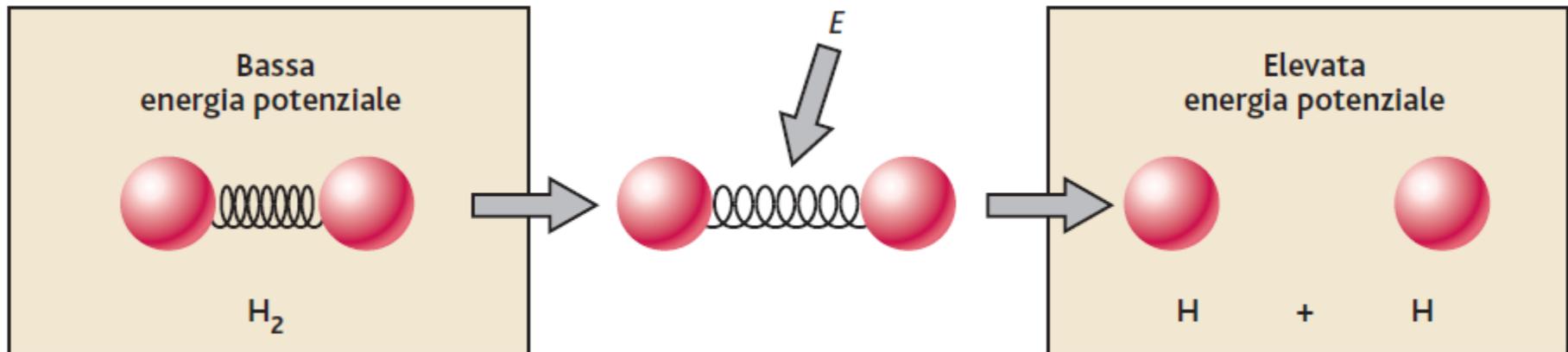
↔ forze repulsive
↔ forze attrattive

Quando due atomi si legano tra loro, essi trovano un vantaggio in termini energetici: la molecola o lo ione che si formano sono condizioni che corrispondono a un quantitativo di energia potenziale inferiore rispetto a quello dei due atomi isolati. Nelle sostanze vi sono forze di attrazione complessive che tengono uniti i nuclei atomici e gli elettroni. Gli elettroni e i nuclei all'interno delle molecole si *attraggono* reciprocamente perché hanno cariche opposte. Gli elettroni, invece, *respingono* altri elettroni così come i nuclei atomici *respingono* altri nuclei, a causa della repulsione tra cariche dello stesso segno.

LA ROTTURA E LA FORMAZIONE DEI LEGAMI CHIMICI IMPLICANO ASSORBIMENTO O LIBERAZIONE DI ENERGIA

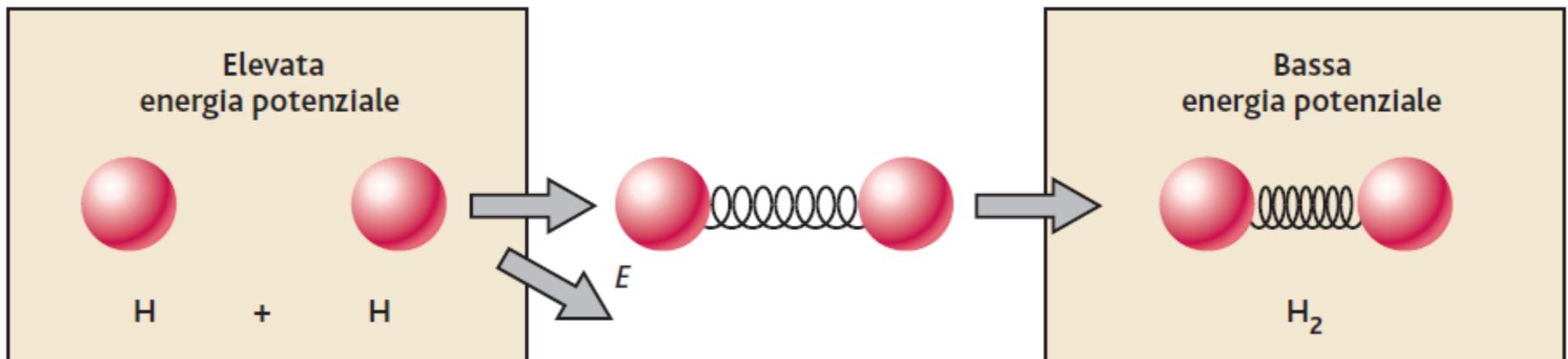
Le forze di attrazione complessive che si stabiliscono tra due atomi prendono il nome di **legame chimico**.

La molecola H_2 contiene due nuclei di idrogeno e due elettroni. L'attrazione tra gli elettroni e i nuclei è abbastanza forte da superare le repulsioni nucleo-nucleo ed elettrone-elettrone: la molecola si mantiene unita. Possiamo affermare che all'interno della molecola esiste un legame chimico. L'allontanamento reciproco dei due atomi richiede un lavoro perché bisogna vincere le forze di attrazione tra elettroni e nuclei. Sarà quindi necessario fornire energia per rompere il legame



LA ROTTURA E LA FORMAZIONE DEI LEGAMI CHIMICI IMPLICANO ASSORBIMENTO O LIBERAZIONE DI ENERGIA

D'altra parte, unendo assieme due atomi di idrogeno per formare una molecola H_2 , si ha liberazione di energia perché i singoli atomi con elevata energia potenziale divengono atomi legati con bassa energia potenziale.



In una reazione chimica, in cui si assiste alla rottura dei legami nei reagenti e alla formazione di legami nuovi nei prodotti di reazione, avrà luogo lo stesso tipo di fenomeno, con assorbimento o liberazione di energia a seconda che la reazione, nel suo complesso, sia endotermica o esotermica.

I legami sono responsabili dell'energia potenziale di un composto. L'energia potenziale contenuta nei legami chimici, che può essere liberata in una reazione chimica, prende il nome di ***energia chimica***.

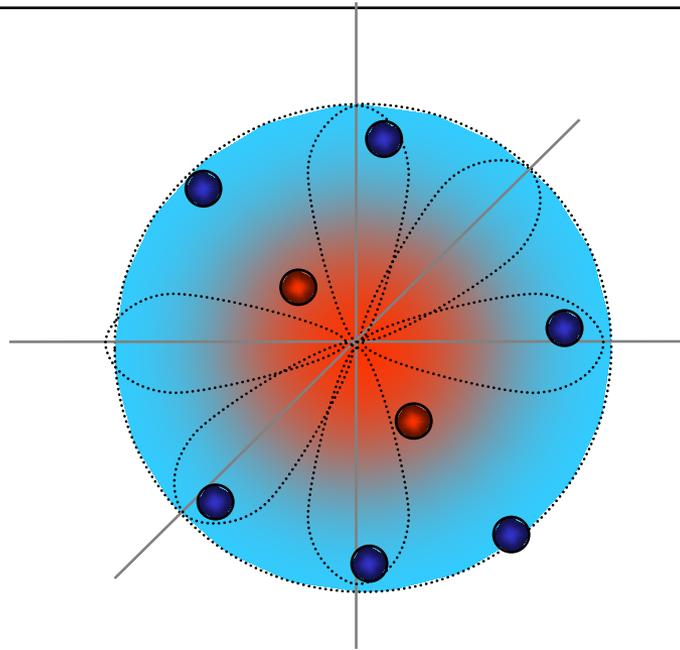
Pertanto, **l'energia chimica delle sostanze è dovuta alla presenza dei legami chimici all'interno delle stesse**



GLI ATOMI TENDONO A LEGARSI SPONTANEAMENTE
FRA DI LORO, PER FORMARE DELLE MOLECOLE,
OGNI QUAL VOLTA QUESTO PROCESSO PERMETTE
LORO DI RAGGIUNGERE UNA CONDIZIONE DI
MAGGIORE STABILITA' ENERGETICA. QUESTO
PROCESSO
DA' LUOGO AL LEGAME CHIMICO

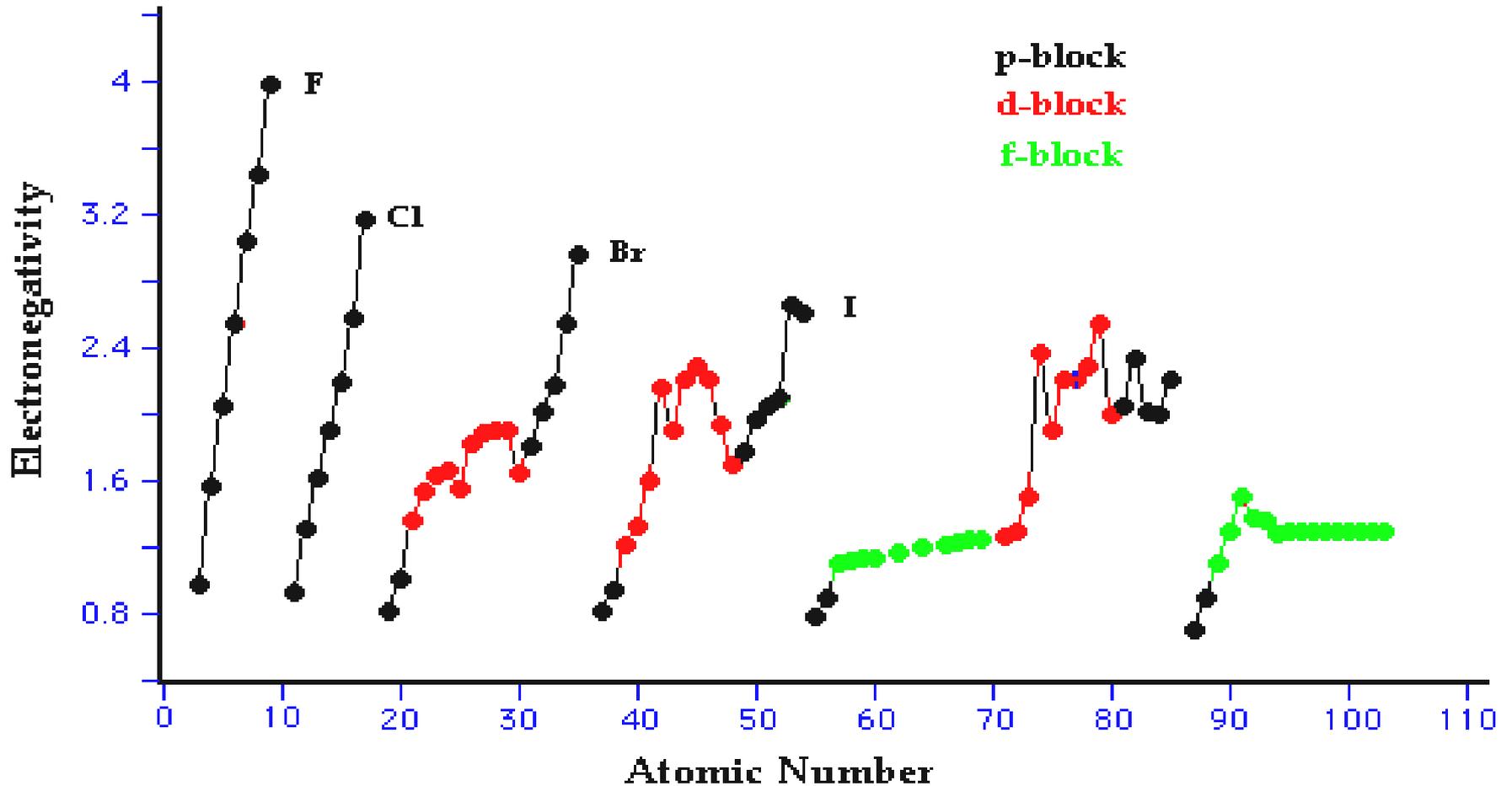


OGNI LEGAME TRA ATOMI COINVOLGE, IN UN
MODO O NELL'ALTRO, GLI ELETTRONI
PERIFERICI, DETTI ELETTRONI DI VALENZA
DELL'ATOMO STESSO



● Elettroni di valenza

Electronegatività: tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame



Svariati sono i tipi di legami chimici; esistono infatti non solo legami fra atomi, ma anche fra ioni e fra molecole.

Un modo per classificare i legami chimici potrebbe essere quello che riportiamo nella seguente tabella:

Legami
atomici

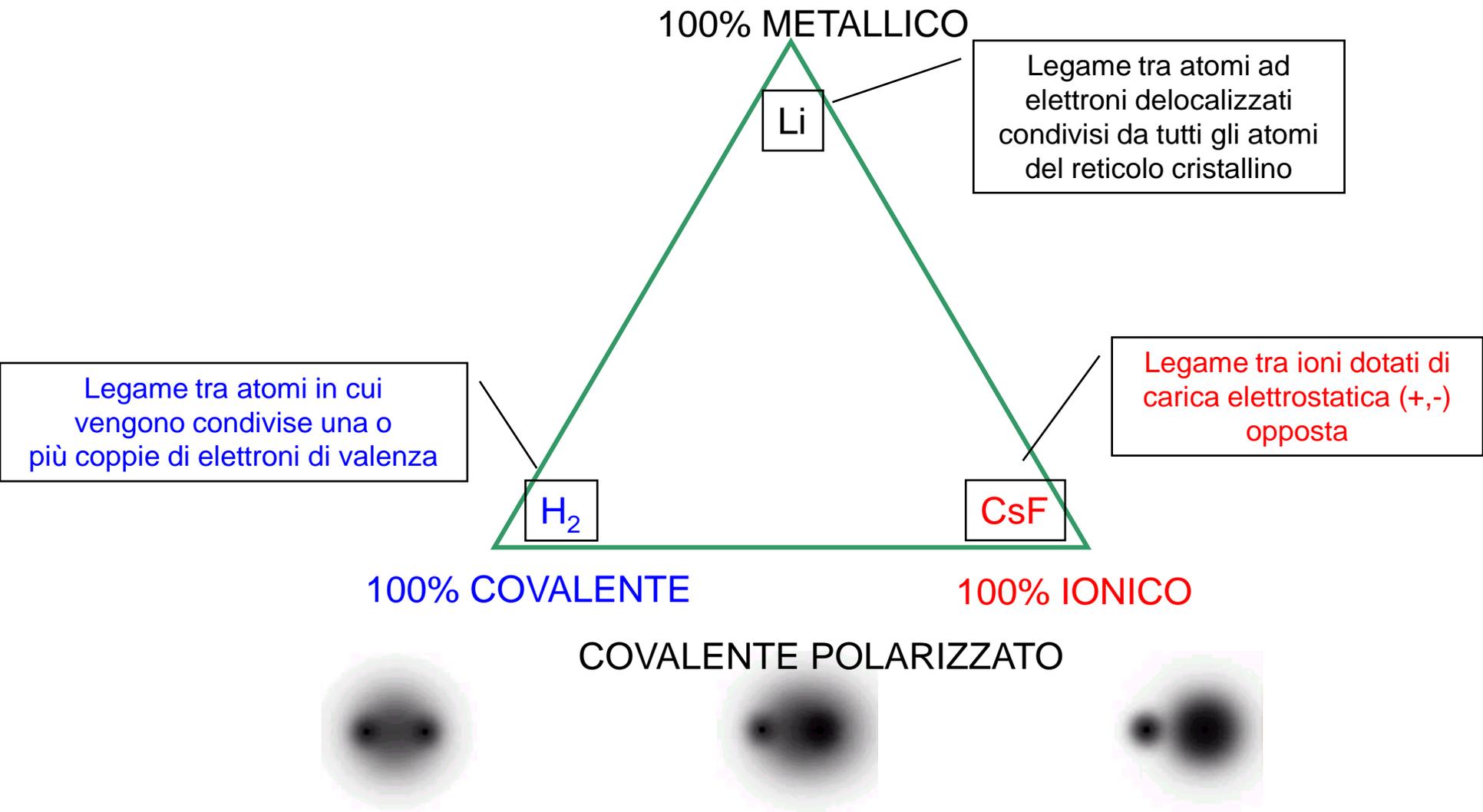
omeopolare (covalente puro)
covalente (covalente polarizzato)
(dativo)
ad elettroni delocalizzati

Legami
elettrostatici

ionico
dipolare
a idrogeno

**Legami
metallici**

CASI LIMITE IDEALI DEI TRE PRINCIPALI TIPI DI LEGAME CHIMICO



L'ELETTRONEGATIVITÀ DI UN ATOMO IMPEGNATO IN UN LEGAME COVALENTE DETERMINA L'ATTRAZIONE DEGLI ELETTRONI CONDIVISI

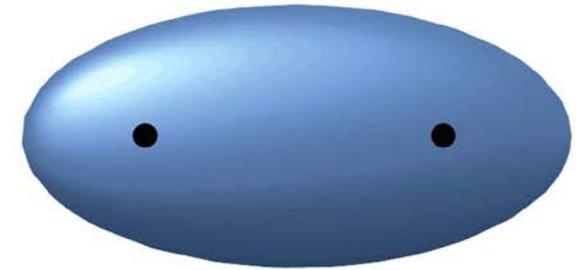
Per prevedere il carattere ionico, covalente o polare di un legame si può utilizzare la seguente tabella:

ΔE	Natura del legame	Ionicità del legame	Equa condivisione della coppia di legame
0-0,4	Covalente puro	0	100% massima
0,4 – 1,8	Covalente polare		
> 1,8	Ionico	100%	0 minima

Legame covalente puro

Legame covalente polare

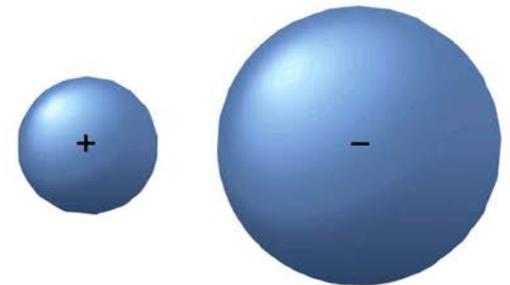
Legame ionico



(a)



(b)



(c)

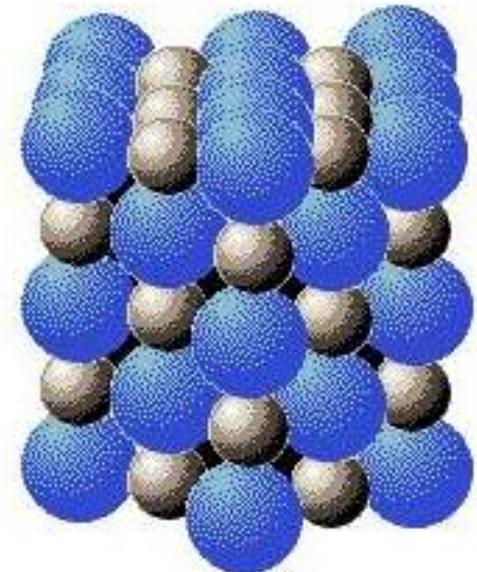
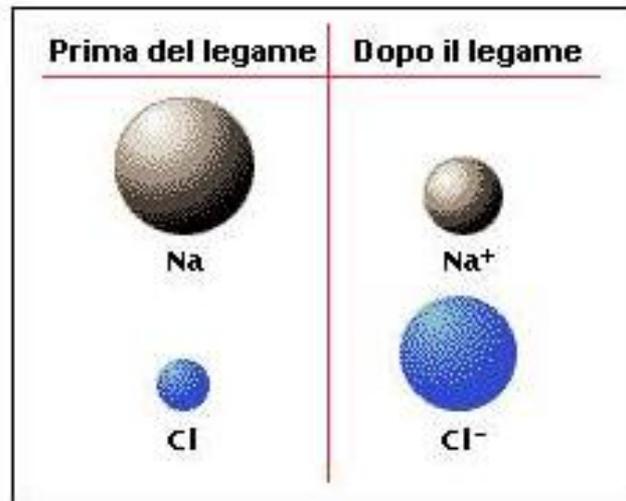
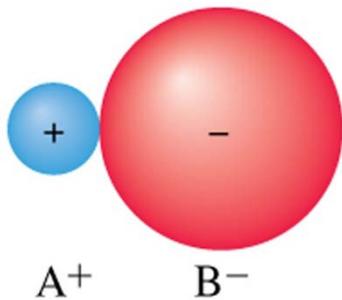
LEGAME IONICO

È il legame che si instaura tra ioni di carica opposta per effetto della forza di attrazione coulombiana.

In un composto ionico, la forza di attrazione tra cariche positive e negative è detta **legame ionico**.

$$E_{\text{pot}} = k_c (Q_A Q_B / r)$$

catione anione

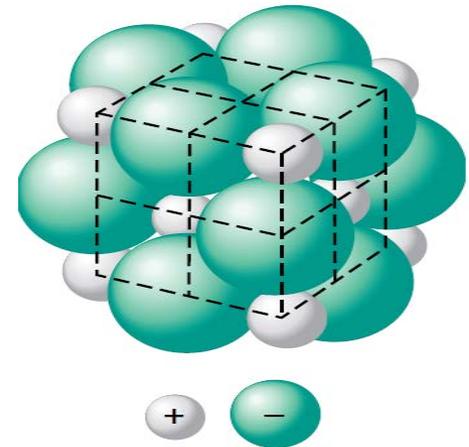
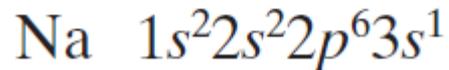
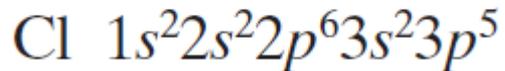
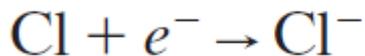


Un esempio di composto ionico è il **cloruro di sodio** (**NaCl**).

Il **sodio** (**Na**) appartiene al I gruppo e, quindi, ha un solo elettrone (e^-) esterno; la sua elettronegatività è **0.93**, un valore basso. Il **cloro** (**Cl**) appartiene al VII gruppo e ha, perciò, sette elettroni esterni; la sua elettronegatività è **3.16**, un valore alto. La differenza di elettronegatività (**$3.16 - 0.93 = 2.23$**) fra i due elementi supera il valore standard di 1.7, quindi fra i loro atomi si forma un legame ionico e l'elettrone dell'atomo di sodio passa a quello di cloro.

I LEGAMI IONICI SI FORMANO PER TRASFERIMENTO DI ELETTRONI

I composti ionici si formano quando i metalli reagiscono con i non-metalli. Un esempio è il cloruro di sodio il comune sale da tavola. Quando questo composto si forma dai suoi elementi, ciascun atomo di sodio perde un elettrone per formare lo ione sodio, Na^+ , e ciascun atomo di cloro acquista un elettrone formando lo ione cloruro, Cl^- :

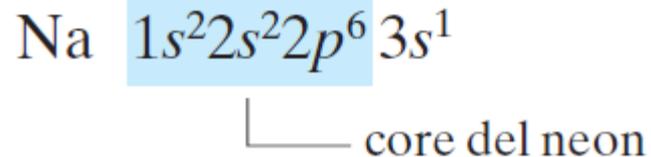


Una volta formati, i due ioni si uniscono a causa dell'attrazione che si esercita fra le loro cariche opposte.

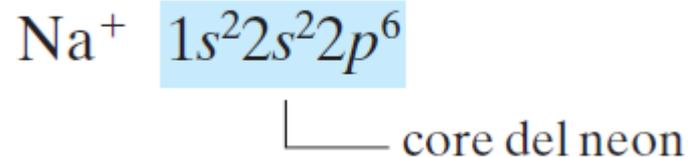
I LEGAMI IONICI SI FORMANO PER TRASFERIMENTO DI ELETTRONI

Perché il sodio forma lo ione Na^+ e non gli ioni Na^- o Na^{2+} ? Perché il cloro forma Cl^- piuttosto che Cl^+ o Cl^{2-} ? È la diminuzione dell'energia potenziale complessiva che favorisce la formazione di un composto ionico stabile dai suoi elementi. In altri termini, la reazione deve essere esotermica.

Per quanto riguarda Na la configurazione elettronica è la seguente:

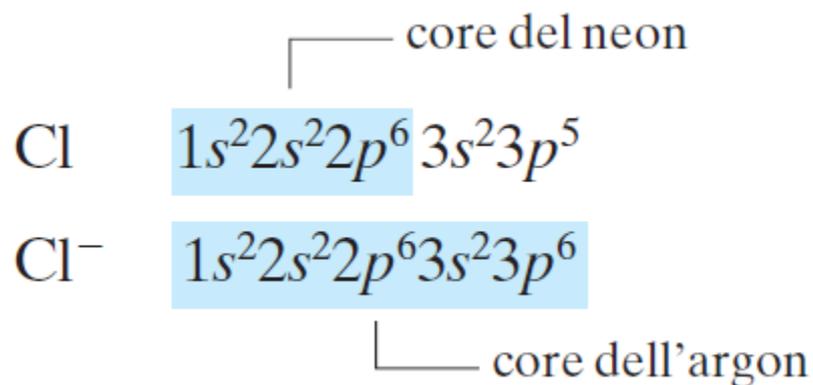


La struttura dello ione Na^+ è invece:



Ovvero quella di un gas nobile, nel caso specifico il Neon. Lo stesso vale per altri metalli come il Ca, il K ecc. ecc.

Anche per i non metalli, quando formano anioni tendono a raggiungere la configurazione elettronica esterna dei gas nobili. Per esempio, quando un atomo di cloro reagisce, acquista un elettrone e diventa uno ione cloruro:

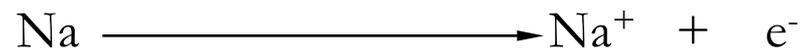
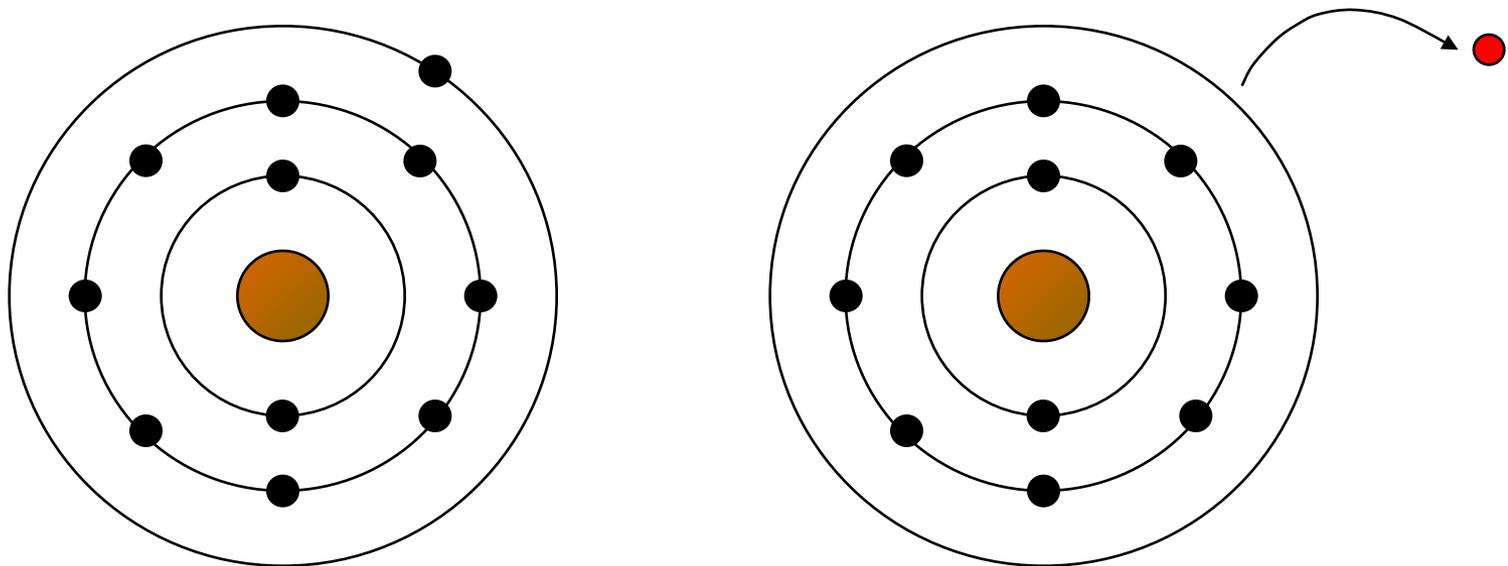


In generale, si può affermare che, *nel formare ioni, la maggior parte degli atomi degli elementi rappresentativi tende ad acquistare o a cedere elettroni in modo da raggiungere la configurazione del gas nobile più vicino.*

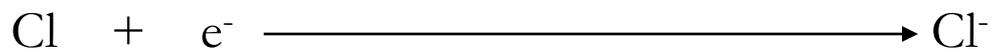
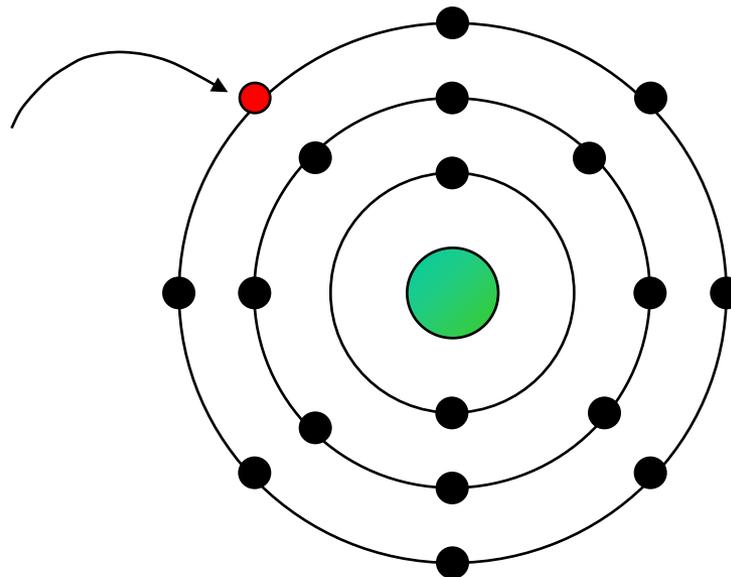
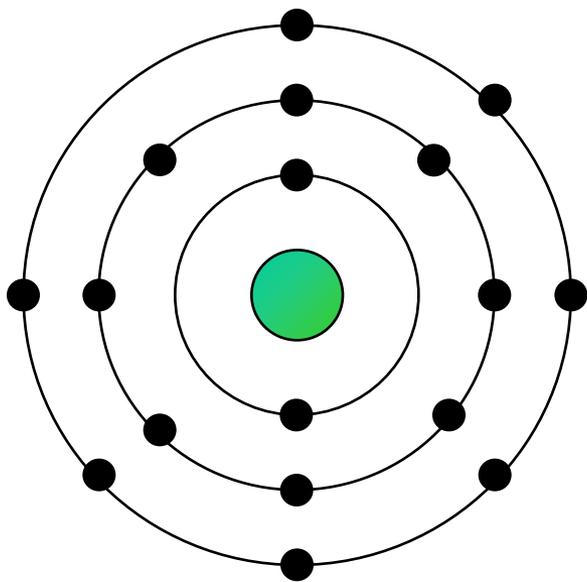
Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio (NaCl)

1 – L'atomo di sodio perde il suo elettrone esterno e diventa uno ione positivo.

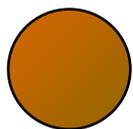
 = Atomo di sodio (Na)



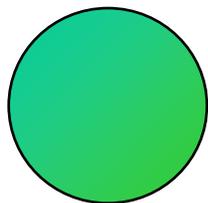
2 – L'atomo di cloro acquista l'elettrone perduto dal cloro e diventa ione negativo.



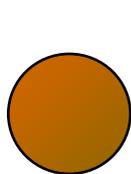
3 – I due ioni, avendo cariche elettriche di segno opposto, si attraggono e restano uniti.



= Atomo di sodio
(Na)

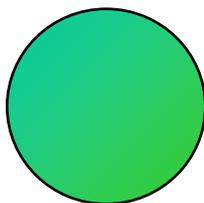


= Atomo di cloro
(Cl)

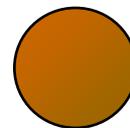


Na⁺

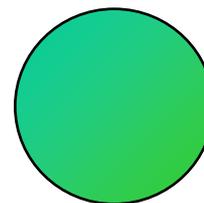
+



Cl⁻



NaCl



► L'OTTETTO ELETTRONICO È TIPICO DI TUTTI I GAS NOBILI

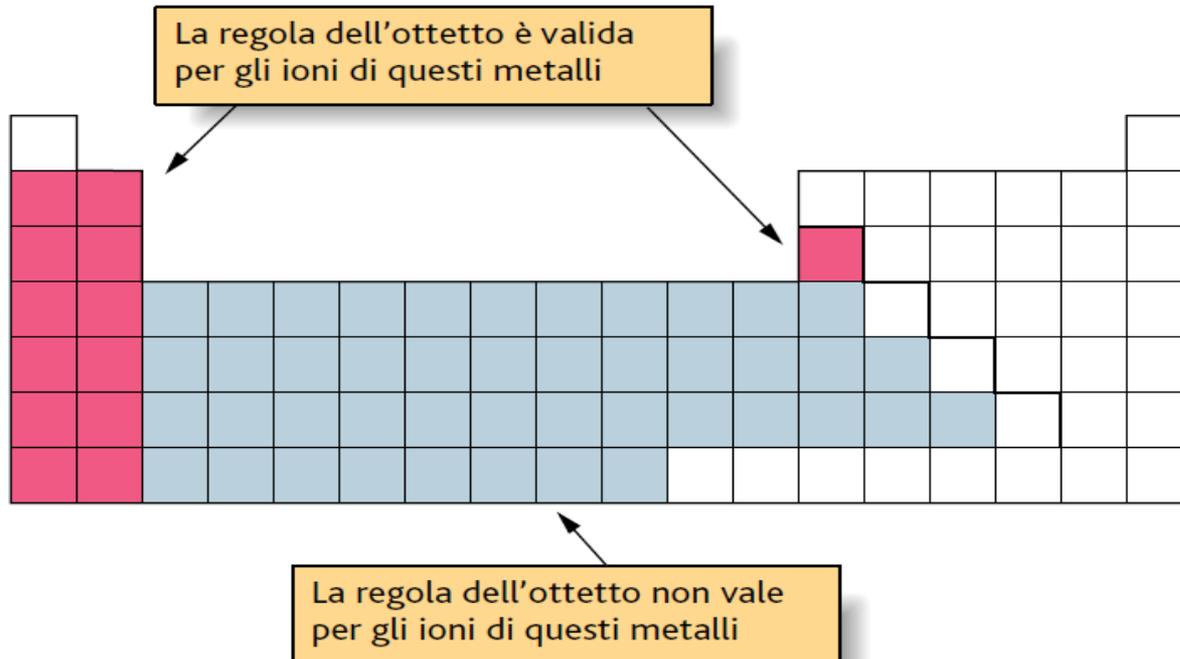
Poiché tutti i gas nobili, a parte l'elio, possiedono otto elettroni nel livello più esterno, gli elementi rappresentativi obbediscono alla cosiddetta *regola dell'ottetto*, che può essere anche espressa in questo modo:

gli atomi tendono ad acquistare o a cedere elettroni in modo da disporre nel livello più esterno di un **ottetto elettronico** (otto elettroni).

Il sodio e il calcio raggiungono l'ottetto svuotando il loro livello di valenza; al contrario, il cloro e l'ossigeno raggiungono l'ottetto acquistando elettroni fino a quando il loro livello di valenza corrisponde alla configurazione di un gas nobile.

► L'OTTETTO ELETTRONICO È TIPICO DI TUTTI I GAS NOBILI

La regola dell'ottetto, nel caso dei composti ionici, funziona bene solo per i cationi metallici dei Gruppi IA e IIA, dal terzo Periodo in poi, e per gli anioni dei non-metalli. Non vale invece per il litio e il berillio, né per l'idrogeno, che forma lo ione H^- quando reagisce con alcuni metalli. In questi tre casi, tuttavia, gli ioni assumono la configurazione elettronica dell'elio ($1s^2$) che ha solo due elettroni, nel livello più esterno.



Composti ionici binari

- È il legame tipico che si stabilisce tra elementi con basso potenziale di ionizzazione ed elementi con alta affinità elettronica. Ricordando quello è l'andamento di queste due proprietà periodiche, possiamo aspettarci che i più semplici composti **ionici binari** siano costituiti quasi esclusivamente dagli elementi dei primi tre gruppi e dei metalli di transizione (che posseggono basso potenziale di ionizzazione) e da elementi del 6° e 7° gruppo (caratterizzati da alta affinità elettronica).
- • Cationi più comuni dei composti ionici (I, II e III gruppo):
 Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+}
- • Metalli di transizione:
 Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}
- • Anioni VII e VI gruppo:
 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , Se^{2-}

Oltre agli ioni formati da un solo atomo esistono anche **ioni negativi molecolari**, cioè raggruppamenti di atomi con una o più cariche elettriche diffuse su tutto il gruppo. Esempi comuni sono gli ioni **nitrato** (NO_3^-), **solfo** (SO_4^{2-}). **Ioni positivi molecolari** sono più rari. Tra questi ritroviamo lo ione **ammonio** (NH_4^+).

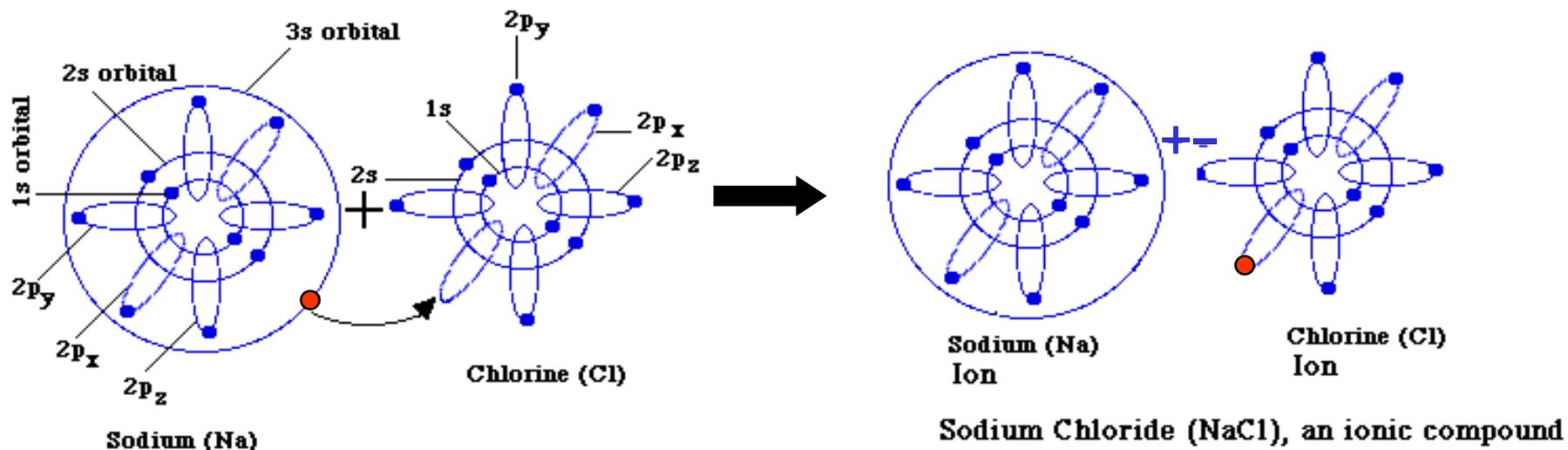
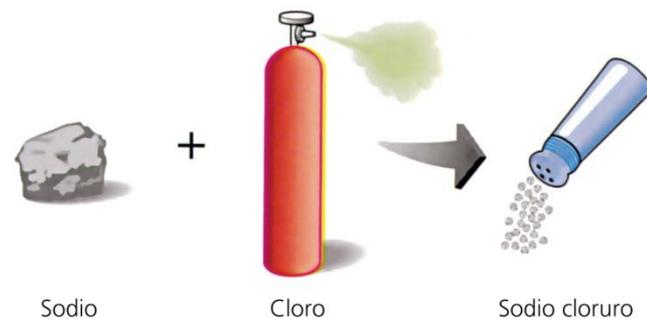
Anche questi ioni possono dare luogo a composti ionici, comportandosi esattamente come gli ioni monoatomici.

Un esempio è un composto costituito da ioni calcio e ioni nitrato che ha formula $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, dove occorrono due ioni nitrato per bilanciare le due cariche positive dello ione calcio.

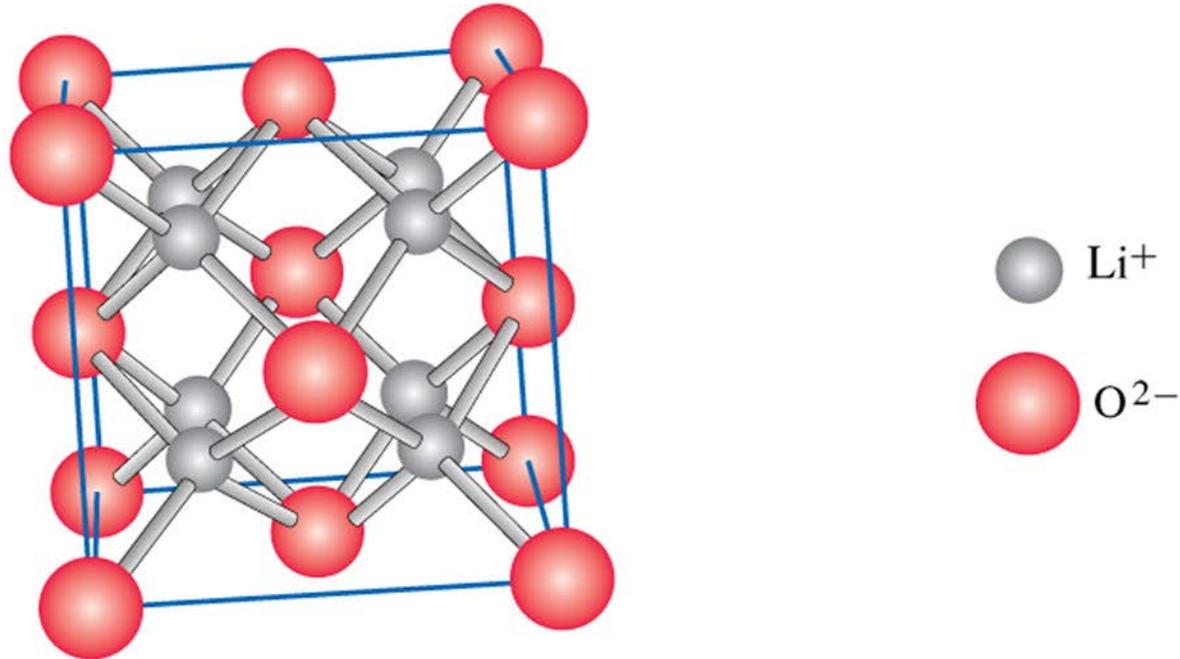
Ioni molecolari

- **ioni molecolari**, ovvero gruppi di atomi legati covalentemente che acquistando o perdendo ioni H^+ formano specie ioniche. Come vedremo, si tratta frequentemente di anioni derivati da ossiacidi: CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc.
- Quando si scrive la formula bruta di un sale ionico, si deve fare molta attenzione al *bilancio delle cariche totali*: ovvero si deve prendere un determinato numero di ioni positivi e un determinato numero di ioni negativi, in modo che la somma algebrica delle cariche risulti **zero**.
- *Ad esempio*: $NaCl$, K_2S , $CaCl_2$, $BaSO_4$, Al_2S_3 , $MgBr_2$, Na_2CO_3 , $Zn(NO_3)_2$

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	II B	IV B	V B	VII B	VIII B	VII B	IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



Il legame ionico



Il legame ionico è la risultante delle interazioni elettrostatiche fra gli ioni estese a tutto il cristallo

<i>I Gruppo</i>		<i>II Gruppo</i>		<i>III Gruppo</i>		<i>IV Gruppo</i>	
Li ⁺	74	Be ²⁺	35				
Na ⁺	102	Mg ²⁺	72	Al ³⁺	53		
K ⁺	138	Ca ²⁺	99	Ga ³⁺	62	Ge ²⁺	73
Rb ⁺	149	Sr ²⁺	112	In ³⁺	81	Sn ²⁺	93
						Sn ⁴⁺	69
Cs ⁺	170	Ba ²⁺	136	Tl ³⁺	88	Pb ²⁺	118
				Tl ⁺	150	Pb ⁴⁺	78
<i>V Gruppo</i>		<i>VI Gruppo</i>		<i>VII Gruppo</i>			
		O ²⁻	140	F ⁻	136	H ⁻	208
		S ²⁻	184	Cl ⁻	181		
				Br ⁻	195		
Sb ³⁺	76			I ⁻	216		
Bi ³⁺	102						

I Serie di transizione

Sc²⁺ 75; Ti⁴⁺ 61; V²⁺ 79; Cr³⁺ 63; Mn²⁺ 83; Fe²⁺ 64; Fe³⁺ 64; Co²⁺ 65; Co³⁺ 53; Ni²⁺ 69; Cu²⁺ 72; Cu⁺ 96; Zn²⁺ 74

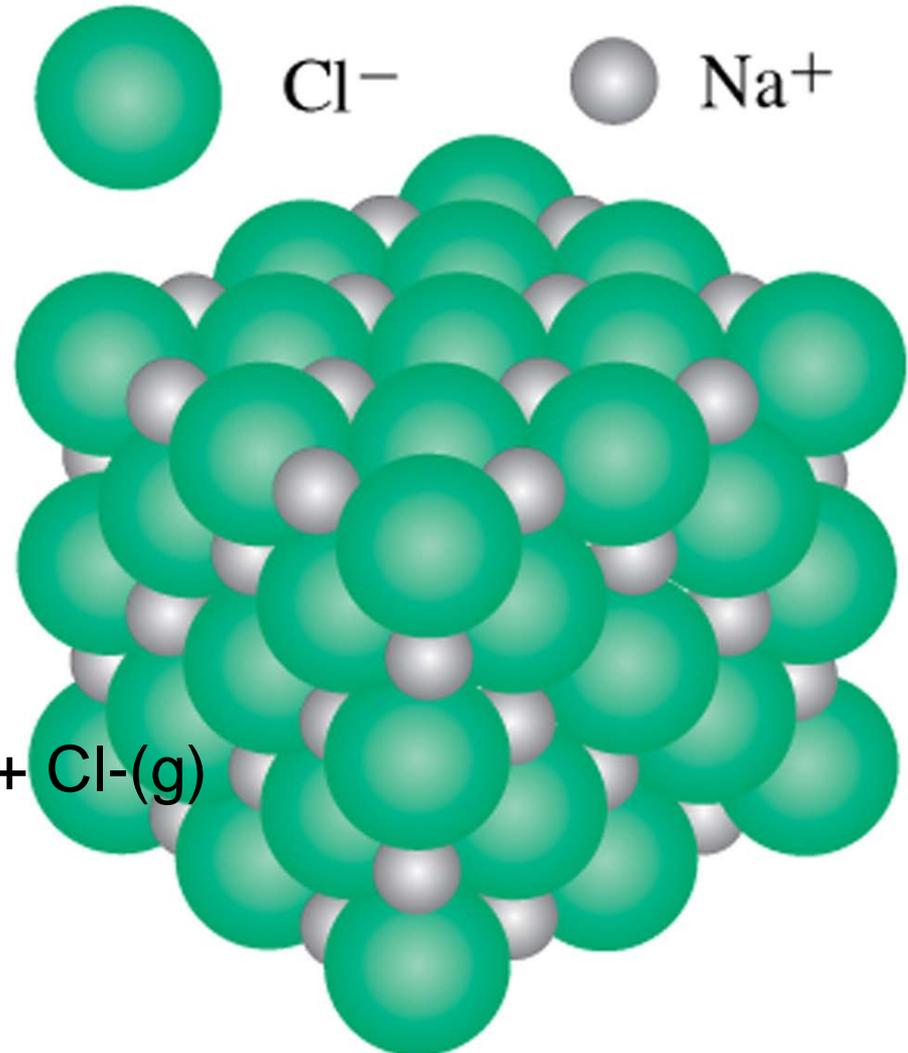
I raggi degli elementi con carica +4 sono solo formali. Essi si riferiscono a sostanze in cui i legami non possono essere considerati ionici (par. 7.3).

Reticolo cristallino

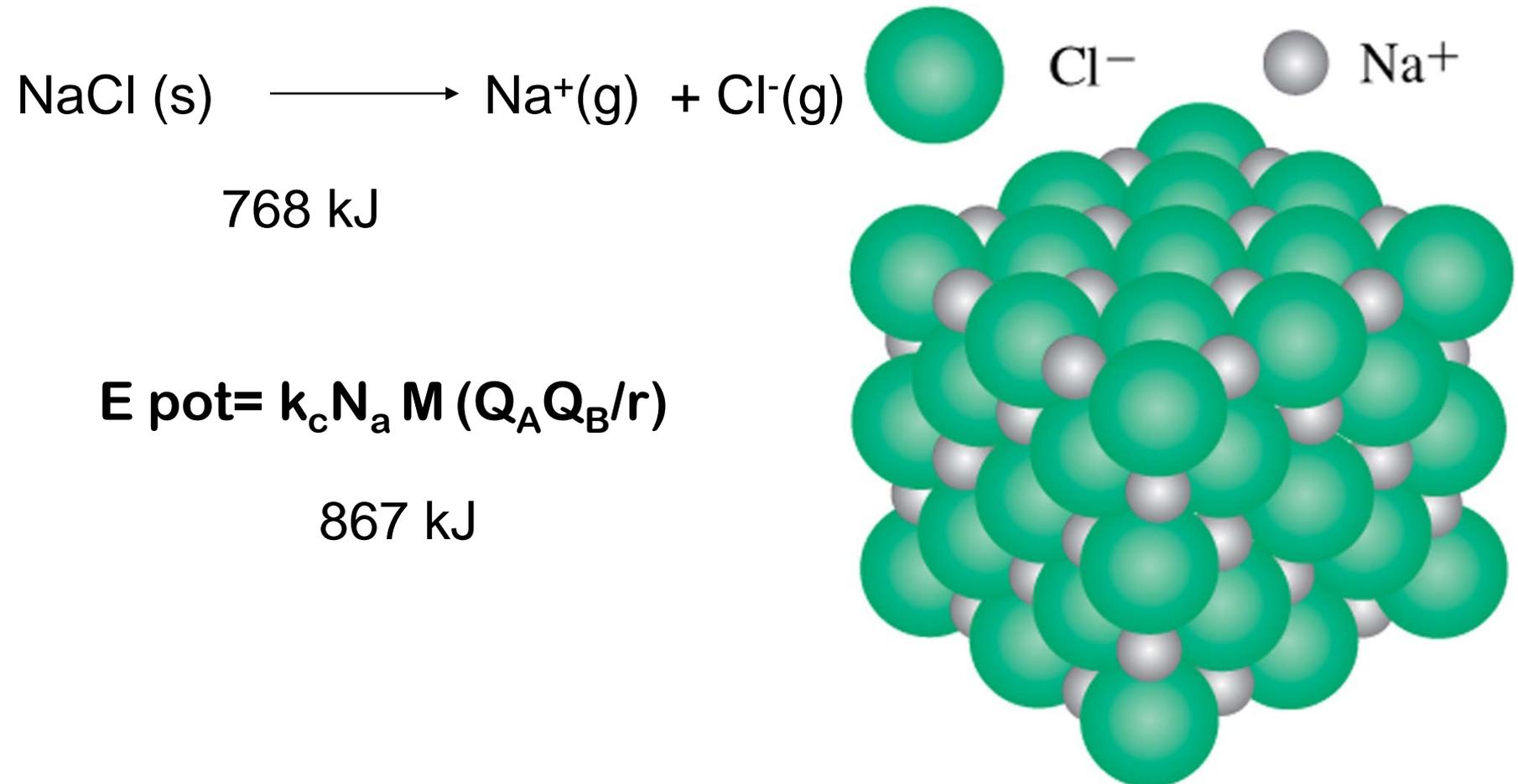
Un sistema di Na ioni positivi e di Cl ioni negativi organizzato in un reticolo cristallino è piu' stabile rispetto a Na coppie isolate di ioni

NaCl (s)

Na+(g) + Cl-(g)



Energia di dissociazione ed energia reticolare

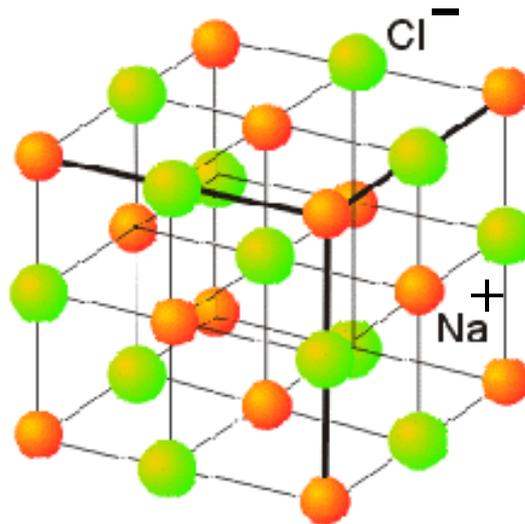


Formazione del legame in NaCl

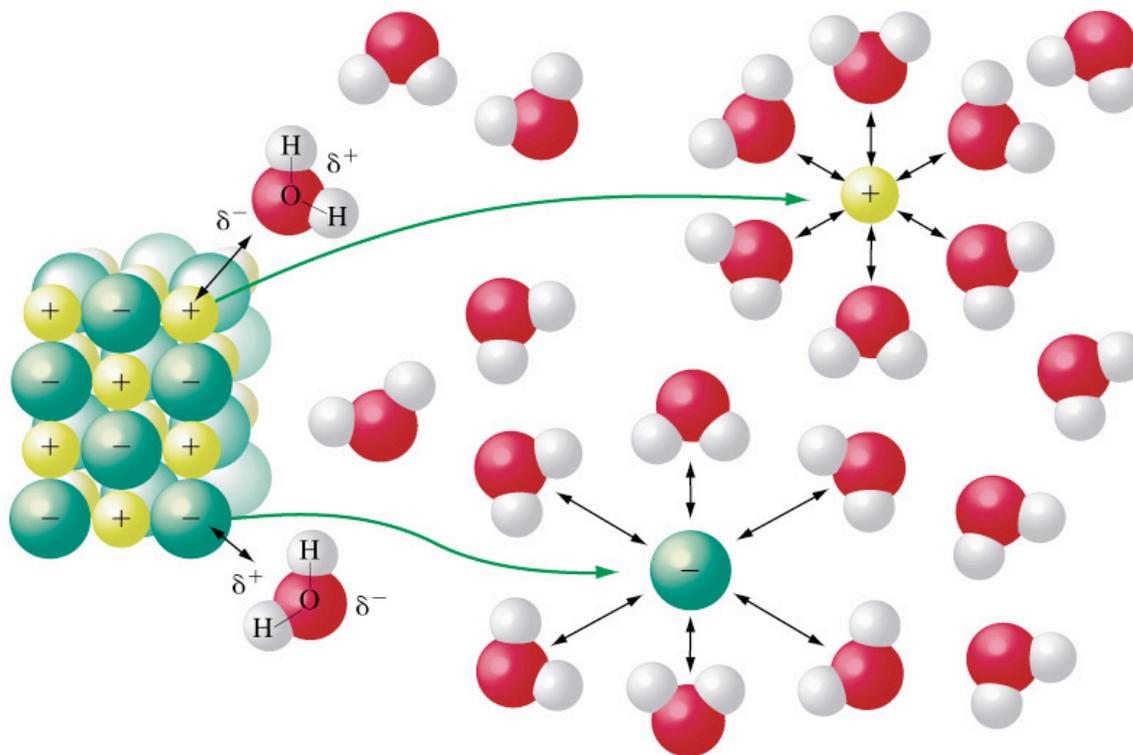


N.B. La formula NaCl fornisce solo informazioni sul rapporto tra ioni sodio e ioni cloro all'interno del solido cristallino.

Non è quindi da intendersi come formula di una molecola, intesa come entità chimica individuale. Inoltre, l'energia della singola coppia ionica non raggiunge il minimo di energia possibile.



Soluzioni acquose ioniche



I composti ionici, entro un certo limite, sono solubili in solventi polari (esempio l'acqua)

I SIMBOLI DI LEWIS EVIDENZIANO GLI ELETTRONI DI VALENZA

Nelle discussioni sui legami è utile avere sempre ben presenti gli elettroni di valenza. Il nostro compito è facilitato dall'uso di un semplice metodo di conteggio, noto come *simbologia di Lewis*, in onore del chimico americano che lo ha introdotto, Gilbert Newton Lewis (1875-1946).

Il **simbolo di Lewis** si ottiene scrivendo il simbolo chimico dell'elemento che stiamo trattando, circondato da punti che rappresentano gli elettroni di valenza dell'atomo. Per esempio, l'elemento litio, che ha un elettrone di valenza nel suo sottolivello 2s, ha il seguente simbolo di Lewis:



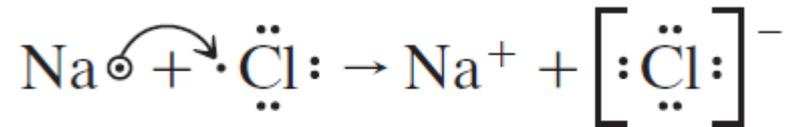
Tutti gli elementi del Gruppo IA hanno un simbolo di Lewis simile, perché ognuno di essi ha un solo elettrone di valenza.

I simboli di Lewis per gli otto elementi rappresentativi del secondo Periodo sono:

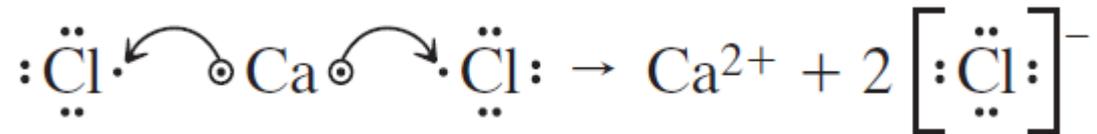
Gruppo	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Simbolo	Li·	·Be·	·Ḅ·	·C̣·	·Ṇ:	·Ọ:	·F̣:	:Ne:

All'interno di ciascun gruppo, gli elementi dei vari periodi hanno gli stessi simboli di Lewis, fatta eccezione, naturalmente, per il simbolo chimico dell'elemento. Se un atomo possiede più di quattro elettroni di valenza, gli elettroni successivi si appaiano con gli altri. Possiamo osservare che, *per gli elementi rappresentativi, il numero del gruppo è uguale al numero degli elettroni di valenza.*

Sebbene i simboli di Lewis siano soprattutto utili per seguire il destino degli elettroni di valenza quando si formano i legami covalenti, essi possono anche essere utilizzati per descrivere la formazione degli ioni. Quando un atomo di sodio reagisce con uno di cloro, per esempio, il trasferimento di elettroni può essere rappresentato come segue:

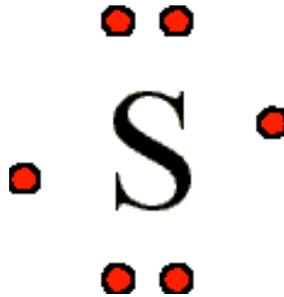


Le parentesi quadre che racchiudono lo ione cloruro servono a indicare che gli otto elettroni sono di esclusiva proprietà dello ione stesso. Possiamo schematizzare una reazione simile fra calcio e cloro:



Formalismo simbolico di Lewis

- rappresentazione conveniente degli elettroni di valenza
- permette di seguire gli elettroni di valenza durante la formazione di un legame
- consiste nel simbolo chimico dell'elemento più un puntino per ogni elettrone di valenza
- Es.: Zolfo
- Configurazione elettronica $[\text{Ne}]3s_23p_4$, quindi ci sono 6 elettroni di valenza. Il suo simbolo secondo Lewis è:



N.B. I puntini (rappresentanti gli elettroni) sono disposti ai quattro lati del simbolo atomico.

Ciascun lato può contenere sino a due puntini (elettroni).

Il numero degli elettroni di valenza corrispondono per gli elementi rappresentativi al gruppo di appartenenza nella tabella periodica degli elementi

Element	Electron config.	Electron dot symbol
Li	[He]2s ¹	Li •
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	•O•
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne•

Nonmetal Element	Periodic Group	Valence Electrons	Lewis Dot Structure	No. of Bonds	Bonding Pattern
H	I	1	$\text{H}\cdot$	1	$\text{H}-$
C	IV	4	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$	4	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ =\text{C}- \\ \end{array} \quad \equiv\text{C}- \quad (=C=)$
N	V	5	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$	3	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ -\text{N}- \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ =\text{N}- \\ \end{array} \quad \equiv\text{N}:$
O	VI	6	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$	2	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ -\text{O}- \\ \end{array} \quad =\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}$
S	VI	6	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{S}}}\cdot$	2	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ -\text{S}- \\ \end{array} \quad (= \overset{\cdot\cdot}{\text{S}})$
X*	VII	7	$:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{X}}}\cdot$	1	$:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{X}}}-$

X* = F, Cl, Br, I.

La maggior parte delle sostanze che si incontrano quotidianamente non è ionica, ma si presenta come combinazioni di atomi elettricamente neutre, le **molecole**. L'acqua, per esempio, la cui formula di una sua particella è H_2O . La maggioranza delle sostanze è però costituita da molecole molto più grandi; la formula dello zucchero da tavola, per esempio, è $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

A differenza di quanto accade nei composti ionici, quando i non-metalli si combinano con altri non-metalli per formare le molecole, la natura sceglie un modo diverso per ridurre l'energia: la condivisione di elettroni.

LEGAME COVALENTE

Teoria del legame di valenza o Valence Bond (VB)

Postulato di Lewis:

due atomi si legano ogni qual volta possono mettere in comune 2 elettroni.

Requisiti da soddisfare:

- Ognuno dei due atomi che si legano deve contribuire alla formazione del legame con un suo orbitale atomico.**
- Le energie dei due orbitali coinvolti non devono essere troppo diverse tra loro.**
- La differenza di elettronegatività dei 2 atomi non deve essere maggiore di 2 (altrimenti il legame assume carattere ionico).**
- Gli atomi devono congiungersi lungo una direzione che permette la massima sovrapposizione degli orbitali.**

Ogni legame covalente è caratterizzato da due fattori: la distanza media fra i nuclei dei due atomi che formano il legame e la quantità di energia necessaria per separarli.

Nella molecola di idrogeno i due nuclei si trovano a 75 pm l'uno dall'altro; questa distanza è chiamata ***lunghezza di legame*** (a volte, *distanza di legame*).

Energia E (in kJ/mol) e Lunghezza L (in pm) di legame

	E	L		E	L		E	L		E	L		E	L
H-H	432	74	N-Cl	313	175	C-Pb	130	230	Ge-Ge	188	241	S-S (S ₈)	226	205
H-B	389	119	P-P	201	221	C-N	305	147	Ge-N	257		S=S	425	149
H-C	411	109	P-O	335	163	C=N	615	129	Ge-F	470	168	S-F	284	156
H-Si	318	148	P=O	544	150	C≡N	887	116	Ge-Cl	349	210	S-Cl	255	207
H-Ge	288	153	P=S	335	186	C-P	264	184	Ge-Br	276	230	Se-Se	172	
H-Sn	251	170	P-F	490	154	C-O	358	143	Ge-I	212		Se=Se	272	215
H-N	386	101	P-Cl	326	203	C=O	799	120	Sn-F	414		F-F	155	142
H-P	322	144	P-Br	264		C≡O	1072	113	Sn-Cl	323	233	Cl-Cl	240	199
H-As	247	152	P-I	184		C-B	356		Sn-Br	273	250	Br-Br	190	228
H-O	459	96	As-As	146	243	C-S	272	182	Sn-I	205	270	I-I	148	267
H-S	363	134	As-O	301	178	C=S	573	160	Pb-F	331		At-At	116	
H-Se	276	146	As-F	484	171	C-F	485	135	Pb-Cl	243	242	I-O	201	
H-Te	238	170	As-Cl	322	216	C-Cl	327	177	Pb-Br	201		I-F	273	191
H-F	565	92	As-Br	458	233	C-Br	285	194	Pb-I	142	279	I-Cl	208	232
H-Cl	428	127	As-I	200	254	C-I	213	214	B-B	293		I-Br	175	
H-Br	362	141	Sb-Sb	121		Si-Si	222	233	B-O	536		Xe-O	84	175
H-I	295	161	Sb-F	440		Si-N	355		B-F	613		Xe-F	130	195
N-N	167	145	C-C	346	154	Si-O	452	163	B-Cl	456	175			
N=N	418	125	C=C	602	134	Si-S	293	200	B-Br	377				
N≡N	942	110	C≡C	835	120	Si-F	565	160	O-O	142	148			
N-O	201	140	C-Si	318	185	Si-Cl	381	202	O=O	494	121			
N=O	607	121	C-Ge	238	195	Si-Br	310	215	O-F	190	142			
N-F	283	136	C-Sn	192	216	Si-I	234	243	S=O	522	143			

In generale, a maggiore ordine di legame corrisponde maggiore energia di legame e minore distanza.

L'energia di legame dipende da tre fattori:

Le dimensioni degli atomi legati: un legame tra atomi piccoli è più forte di uno tra atomi grandi

Il tipo di legame: il legame covalente, quello ionico e quello metallico sono legami forti; i legami intermolecolari sono invece deboli

Il numero di legami esistenti tra i singoli atomi: la forza del legame covalente aumenta col numero dei legami esistenti tra gli atomi

Energia di legame in kJ/mole	
H-H	463
N≡N	941
H-F	565
H-Cl	431
H-Br	364
H-I	297
H-O	463
H...O	29
O=O	494
C=O	707
C-C	348
C-H	413
Li ⁺ H ⁻	244
Na ⁺ H ⁻	201
K ⁺ H ⁻	180

Il legame covalente si forma fra atomi la cui differenza dei valori di elettronegatività non è maggiore di 1,7. I due atomi mettono in comune un elettrone ciascuno. Gli elettroni che vengono messi in comune sono elettroni spaiati, cioè elettroni che si trovano isolati in un orbitale. Quando i due atomi si avvicinano a sufficienza, avviene una parziale sovrapposizione dei due orbitali in cui si trovano gli elettroni spaiati: i due orbitali si compenetrano l'un l'altro per una certa regione di spazio, che apparterrà contemporaneamente ad entrambi gli orbitali e di conseguenza gli elettroni che si trovano in questi orbitali apparterranno contemporaneamente ai due atomi.

Il legame covalente è il legame chimico più forte e si distinguono due tipi di legame covalente:

1 - il legame covalente puro (omeopolare);

2 - il legame covalente polare (eteropolare).

IL LEGAME COVALENTE PURO

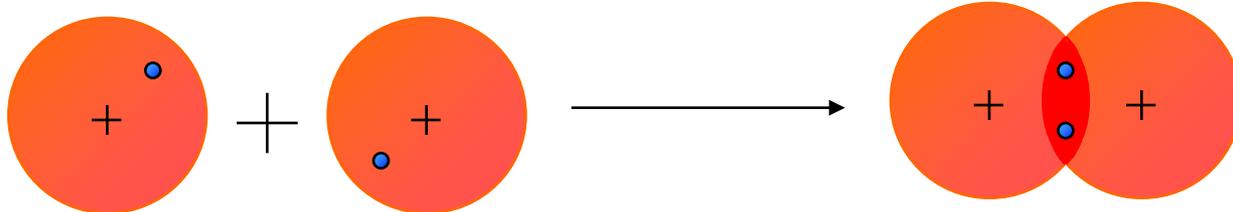
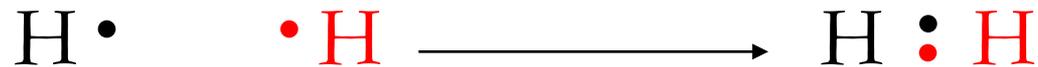
Un legame covalente è detto “puro” quando si forma fra atomi con lo stesso valore di elettronegatività, oppure valori molto vicini. In questo caso, gli elettroni che vengono messi in comune fra i due atomi vengono attratti con la stessa forza da entrambi i nuclei e, perciò, vengono ad essere condivisi in maniera uguale fra i due atomi (c'è una distribuzione simmetrica della nube elettronica). Esempi sono la molecola dell'idrogeno (H_2), del cloro (Cl_2) o dello iodio.

IL LEGAME NELLA MOLECOLA DI IDROGENO H₂

L'atomo di idrogeno ha solo un elettrone esterno e quindi spaiato. Il gas nobile più vicino all'idrogeno è l'elio (He), che ha due elettroni nel livello più esterno, cioè ha il primo livello energetico completamente occupato.

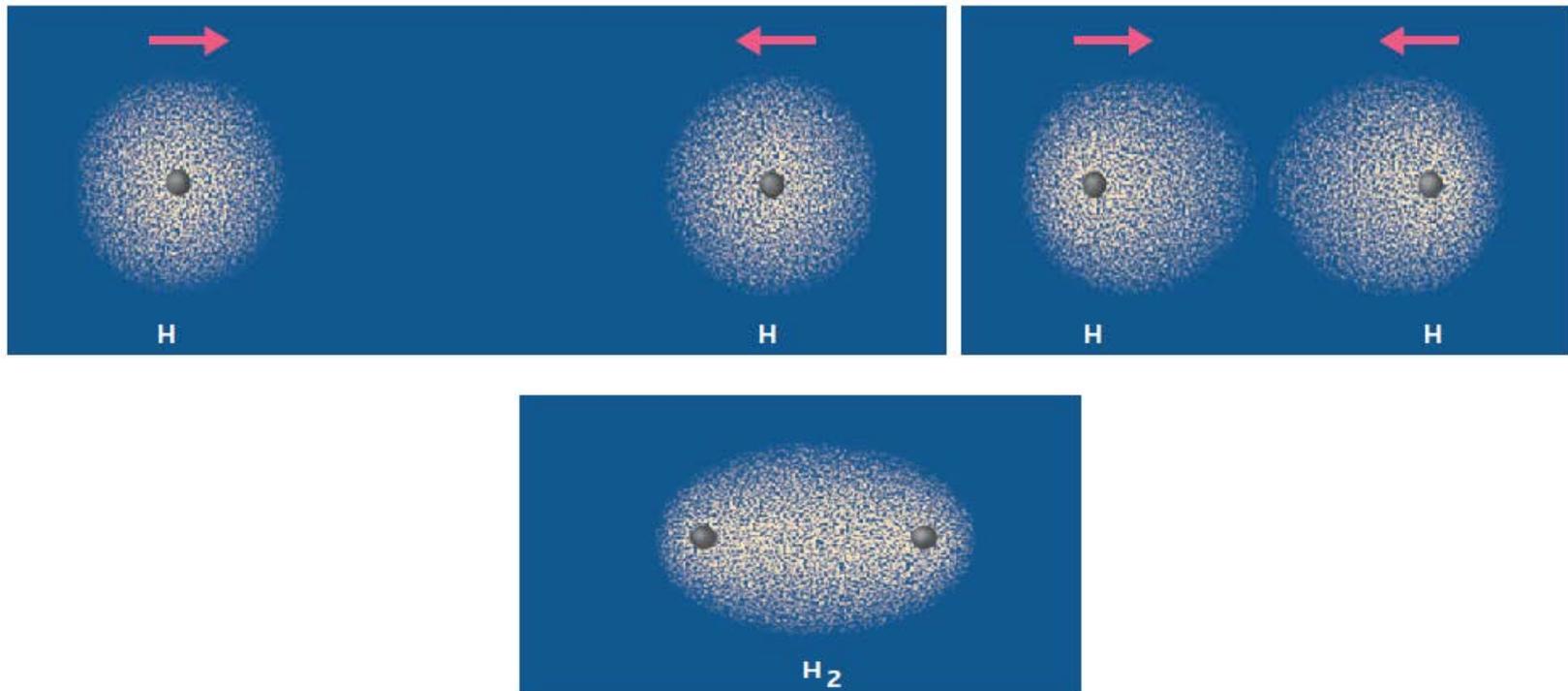
L'idrogeno tende a raggiungere la configurazione dell'elio, cioè a trovare un modo per avere due elettroni nel primo livello.

Se due atomi di idrogeno mettono in comune i loro elettroni, ognuno di essi avrà due elettroni, sia pure in comune con l'altro atomo.

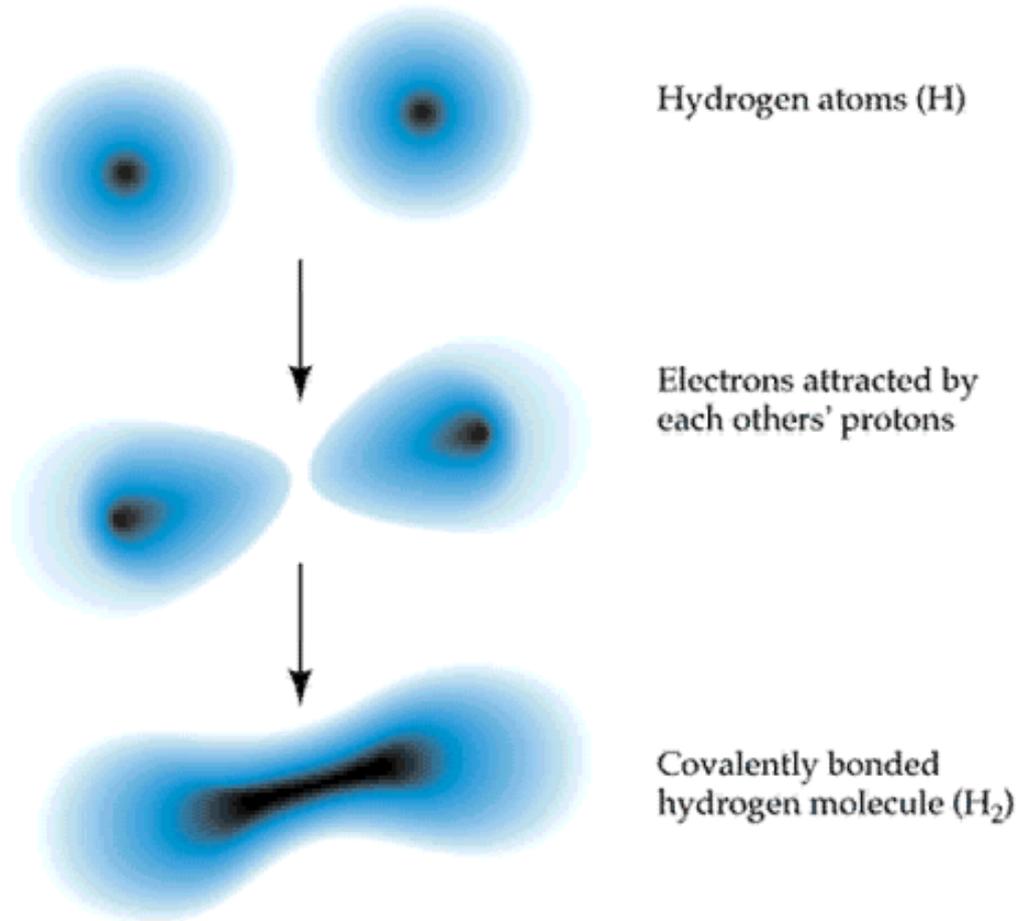


Cosa succede quando due atomi di idrogeno si uniscono per formare la molecola H_2 ?

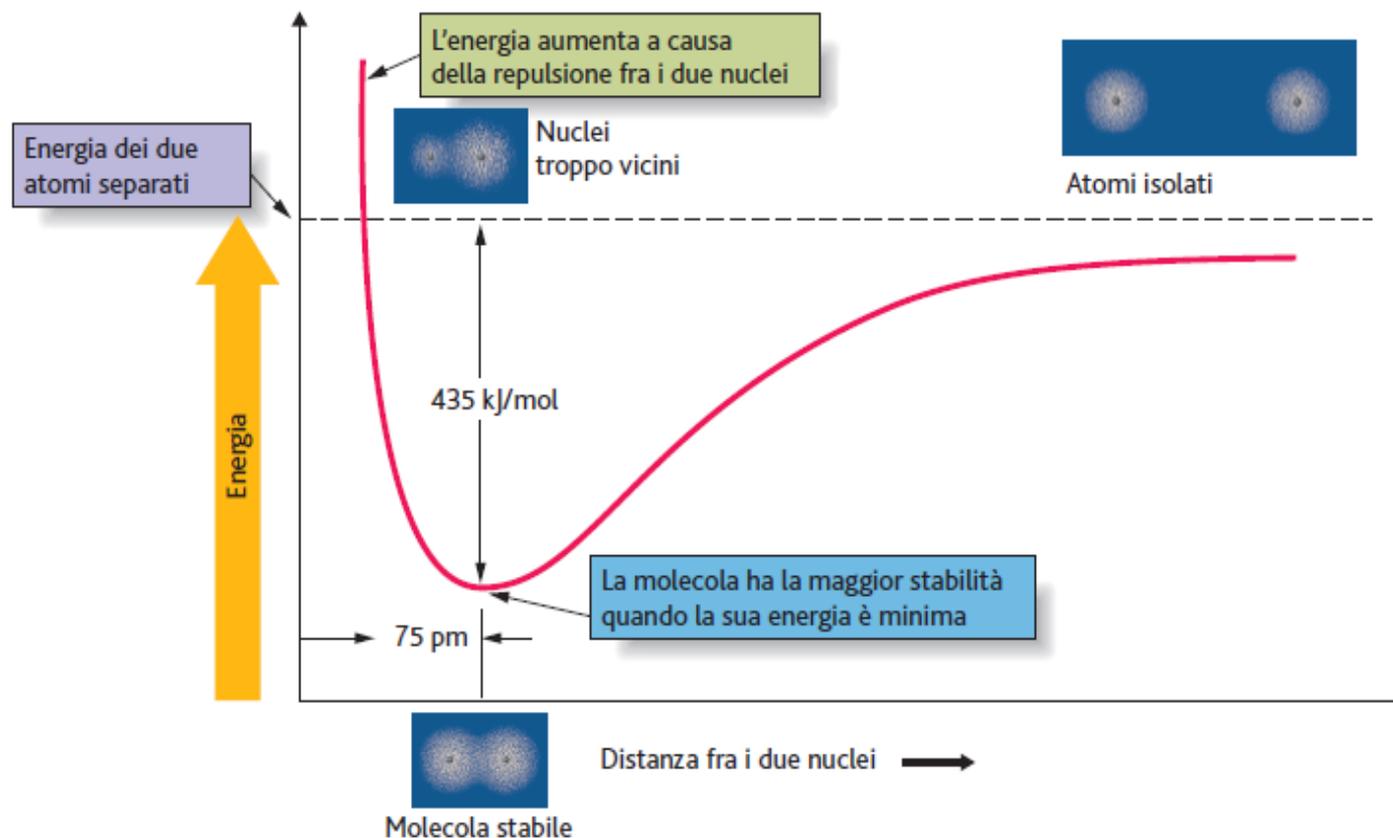
A mano a mano che si avvicinano, l'elettrone di ciascun atomo comincia a risentire dell'attrazione di entrambi i nuclei. La densità elettronica intorno a ciascun nucleo tende quindi a spostarsi nella regione compresa fra i due atomi. Al diminuire della distanza aumenta perciò la probabilità di trovare entrambi gli elettroni nello spazio compreso fra i due nuclei.

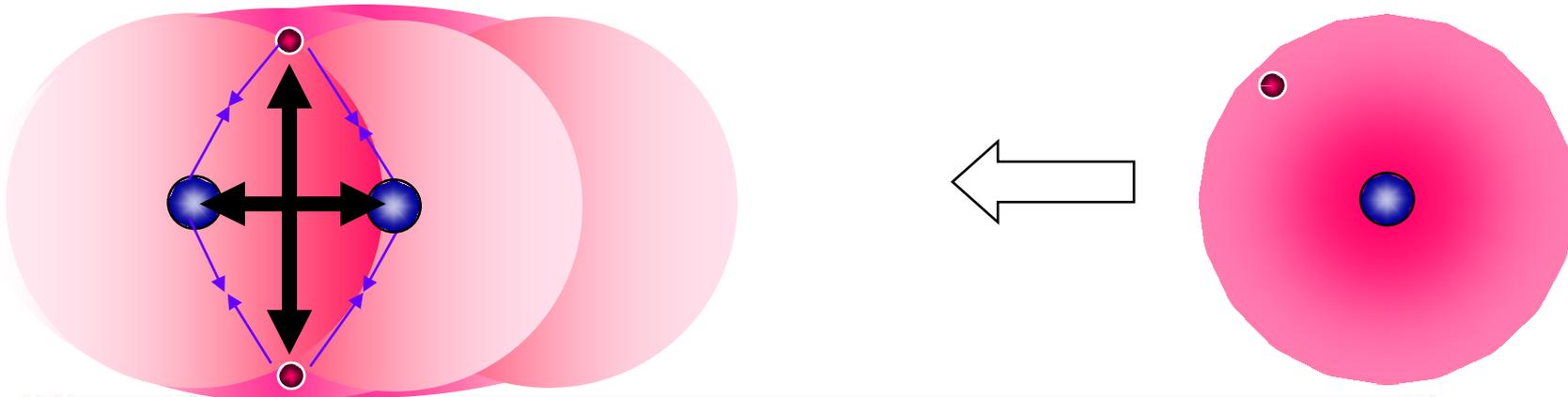


SIMULAZIONE DELLA DEFORMAZIONE
DELLE NUBI ELETTRONICHE DI DUE ATOMI DI
IDROGENO IN AVVICINAMENTO

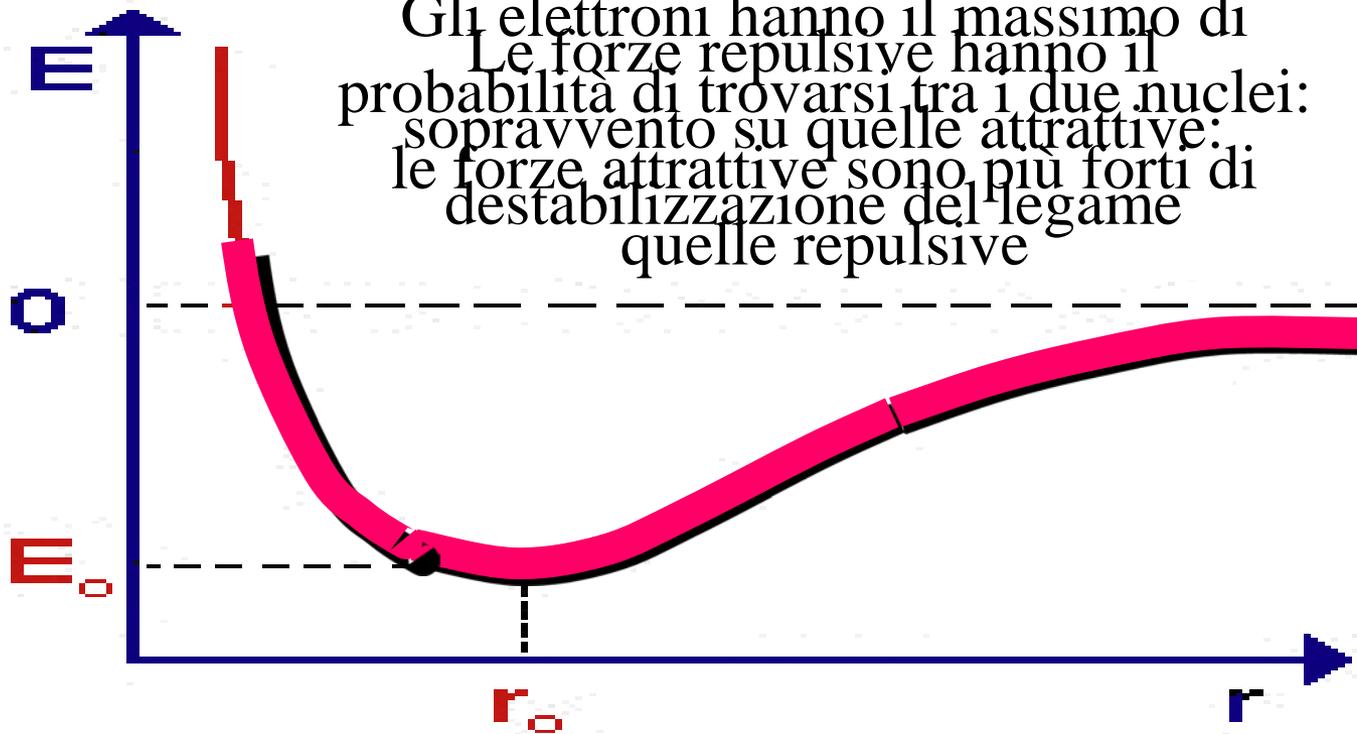


Poiché due atomi sono uniti da un legame covalente, bisogna compiere lavoro per separarli. Al contrario, quando si *forma* il legame, l'energia potenziale dei due atomi si riduce e viene liberata una quantità di energia equivalente. L'energia liberata durante la formazione del legame (o l'energia necessaria per romperlo) è detta **energia di legame**.





Gli elettroni hanno il massimo di
 probabilità di trovarsi tra i due nuclei:
 Le forze repulsive hanno il
 sopravvento su quelle attrattive:
 le forze attrattive sono più forti di
 destabilizzazione del legame
 quelle repulsive



I nuclei dei due atomi di idrogeno sono attratti l'uno verso l'altro dalla nube elettronica interposta. Avendo la stessa carica, però, i due nuclei si respingono anche, come i due elettroni.

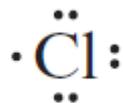
Nella molecola che si forma, quindi, gli atomi si dispongono a una distanza tale da bilanciare le forze di attrazione e repulsione..

Nel complesso, i nuclei si trattengono reciprocamente e la forza di attrazione dovuta alla condivisione di elettroni è detta **legame covalente**.

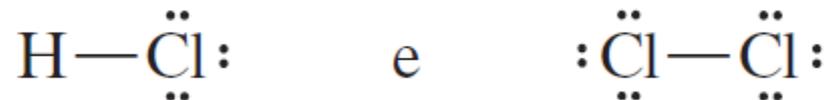
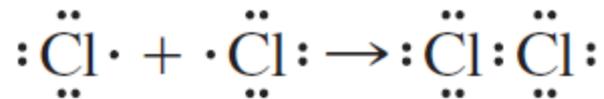
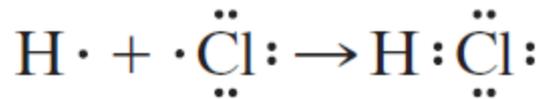
La **regola dell'ottetto** può essere utilizzata anche per i legami covalenti: *gli atomi che formano legami covalenti tendono a condividere un numero di elettroni tale da consentire il completamento del livello di valenza con otto elettroni.*

La regola dell'ottetto viene spesso usata per spiegare il numero di legami covalenti che un atomo può formare. Questo numero è generalmente pari al numero di elettroni che l'atomo deve acquistare per raggiungere l'ottetto nel suo livello di valenza.

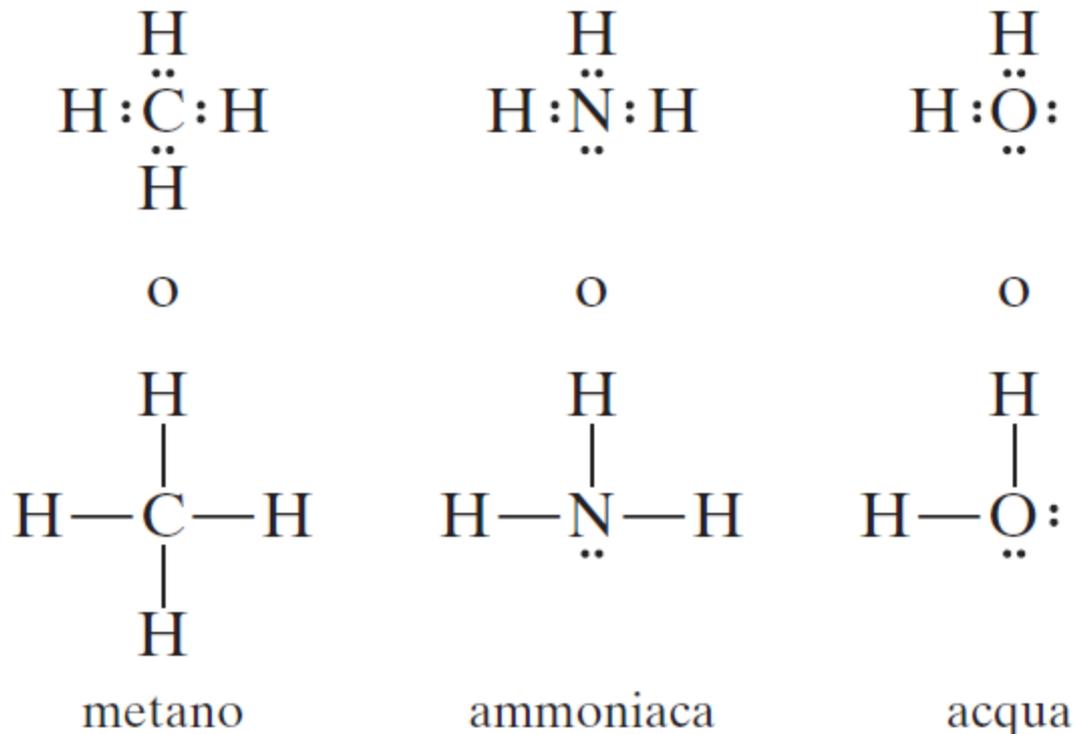
Per esempio, gli alogeni (Gruppo VIIA) possiedono tutti sette elettroni di valenza. Il simbolo di Lewis per un tipico elemento di questo gruppo, il cloro, è:



Vediamo che è sufficiente un solo elettrone per completare l'ottetto. Naturalmente, il cloro può acquistare di fatto questo elettrone e diventare uno ione cloruro, come nel cloruro di sodio (NaCl). Ma quando il cloro si combina con un non-metallo, il trasferimento di un elettrone non è energeticamente favorito. Così, in HCl e Cl₂, il cloro ottiene l'unico elettrone di cui ha bisogno attraverso la formazione di un legame covalente:



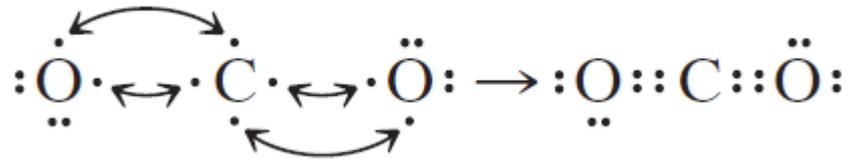
Molti non-metalli formano più di un legame covalente. Per esempio, i tre elementi più importanti nei sistemi biochimici, tipici degli organismi viventi, sono carbonio, azoto e ossigeno: I composti più semplici formati da questi elementi con l'idrogeno sono, rispettivamente, il metano, CH_4 , l'ammoniaca, NH_3 e l'acqua, H_2O , con le seguenti formule di Lewis:



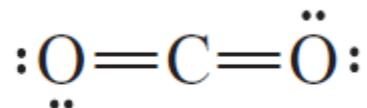
I LEGAMI MULTIPLI SONO FORMATI DA DUE O PIÙ COPPIE DI ELETTRONI

Il legame formato dalla condivisione di *una* coppia di elettroni fra due atomi è detto **legame singolo** (talvolta *legame semplice*). Finora abbiamo trattato solo questo tipo di legame; esistono tuttavia molti esempi di molecole in cui due atomi condividono più di una coppia di elettroni.

Possiamo, per esempio, rappresentare la formazione dei legami nella molecola di CO₂ nel seguente modo:

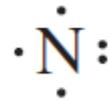


L'atomo di carbonio al centro condivide due dei suoi elettroni con ciascun atomo di ossigeno e ognuno di questi condivide due elettroni con il carbonio. Il risultato è la formazione di due **doppi legami**. Nella formula di Lewis, entrambe le coppie elettroniche condivise si trovano comprese fra i simboli dei due atomi uniti dal doppio legame. La struttura di Lewis di CO₂, usando i trattini, è



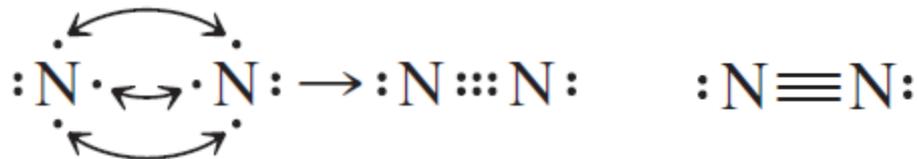
I LEGAMI MULTIPLI SONO FORMATI DA DUE O PIÙ COPPIE DI ELETTRONI

A volte, due atomi condividono tre coppie di elettroni. Per esempio, l'azoto, il gas più abbondante nell'atmosfera, forma molecole biatomiche, N₂. Il simbolo di Lewis per l'azoto è:

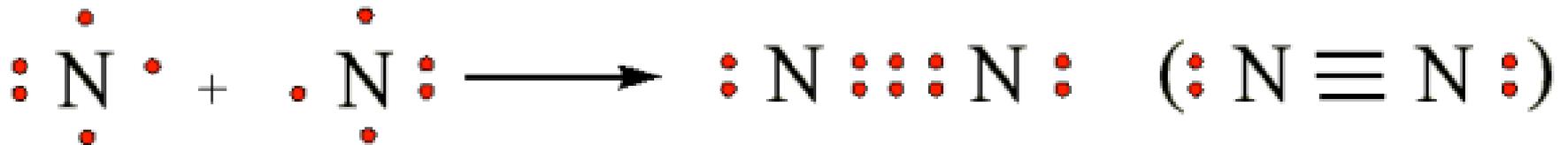
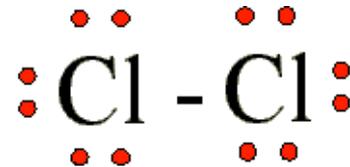
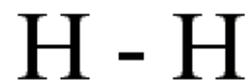
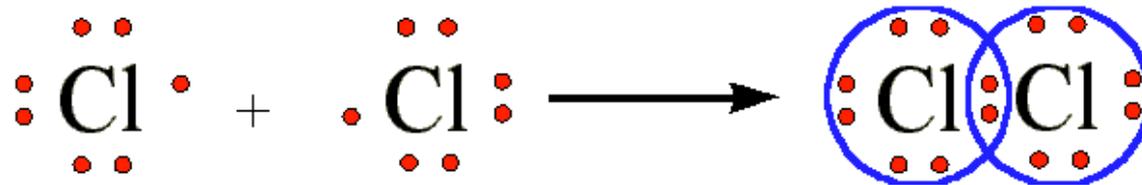
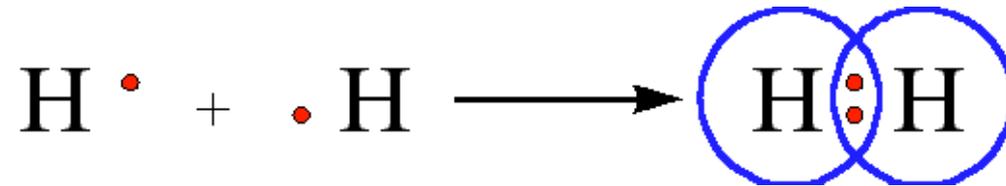


Entrambi gli atomi di azoto hanno bisogno di tre elettroni per completare l'ottetto. Quando si forma una molecola N₂, ciascuno dei due atomi di azoto condivide tre elettroni con l'altro. Si forma un **triplo legame**. Tutte le coppie elettroniche condivise si trovano comprese fra i simboli dei due atomi e vengono conteggiate come se appartenessero a entrambi.

Il triplo legame è generalmente rappresentato con tre trattini:

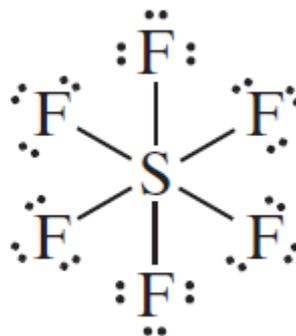
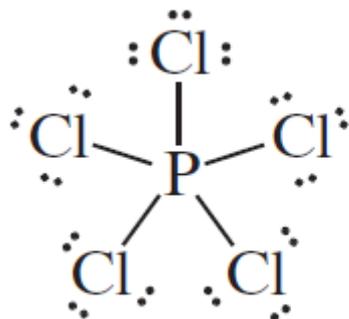


LEGAMI COVALENTI OMOPOLARI : coinvolgono atomi uguali



LA REGOLA DELL'OTTETTO NON È SEMPRE VALIDA

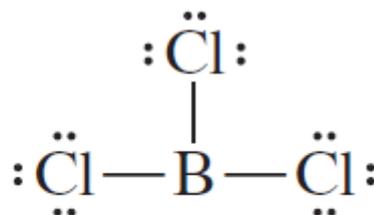
Vi sono molecole, come PCl_5 e SF_6 , in cui gli atomi possono avere più di otto elettroni nel livello di valenza:



Esistono anche molecole in cui l'atomo centrale non raggiunge l'ottetto. Gli esempi più comuni riguardano i composti di berillio e boro:



quattro elettroni
intorno a Be



sei elettroni
intorno a B

IL LEGAME COVALENTE POLARE

Polarità dei legami covalenti

- Tanto più un atomo è elettronegativo rispetto all'altro, tanto più attira a sé gli elettroni di legame.
- La densità di carica degli elettroni di legame è maggiore nelle vicinanze dell'atomo più elettronegativo.

Un legame covalente polare si forma tra atomi che hanno elettronegatività diversa, ma non tanto diversa da rendere possibile la formazione di un legame ionico (la differenza dei valori di elettronegatività è sempre minore di 1,7).

I due atomi mettono in comune i loro elettroni spaiati, tramite la sovrapposizione degli orbitali in cui si trovano questi elettroni. Tuttavia la coppia di elettroni non è equamente condivisa fra i due atomi: gli elettroni passano più tempo attorno all'atomo più elettronegativo, rendendolo parzialmente (non c'è un trasferimento completo di una carica elettrica da un atomo all'altro, quindi non si formano ioni) negativo, mentre l'altro atomo diviene parzialmente positivo.

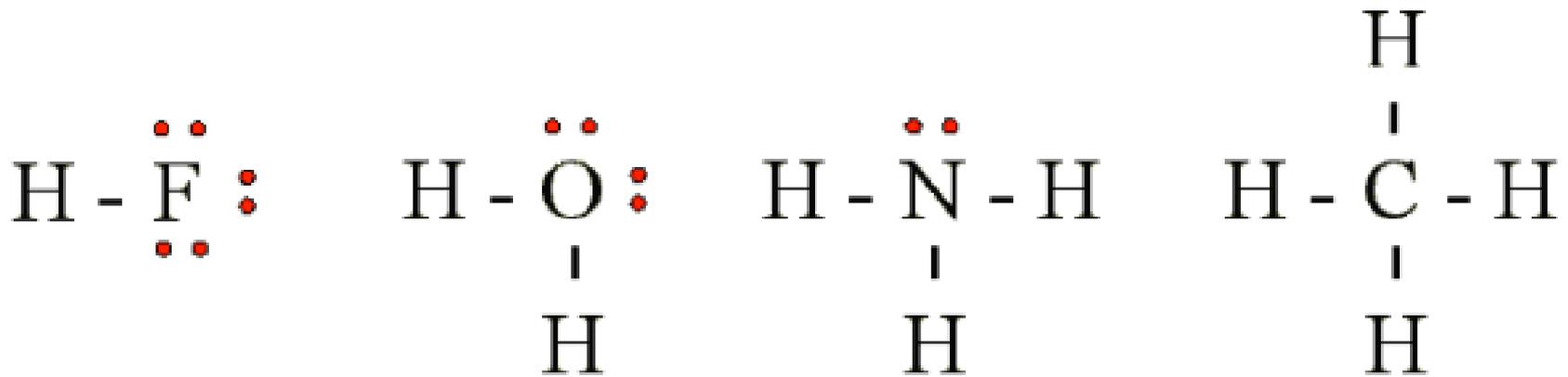
LEGAME NELLA MOLECOLA DI **CLORURO DI IDROGENO (HCl)**

Sappiamo che l'atomo di idrogeno ha un elettrone spaiato nell'orbitale **1s** e l'atomo di cloro ha un elettrone spaiato in uno degli orbitali **3p**. Quando i due atomi si avvicinano, l'orbitale 1s dell'atomo di idrogeno e l'orbitale 3p dell'atomo di cloro si sovrappongono e i due elettroni spaiati vengono messi in comune. In questo modo l'atomo di idrogeno raggiunge la configurazione del gas nobile più vicino, quindi l'elio (He), e l'atomo di cloro raggiunge l'ottetto.

L'atomo di cloro, essendo più elettronegativo dell'atomo di idrogeno, attira i due elettroni di legame più fortemente dell'atomo di idrogeno e così il cloro viene ad avere una parziale carica negativa, mentre l'idrogeno una parziale carica positiva (la carica parziale è indicata con **d(delta)** posto davanti al segno della carica). La molecola si comporta quindi da **dipolo elettrico**, cioè come un'unità che ha cariche di segno opposto alle due estremità.

Al dipolo elettrico si associa una grandezza vettoriale chiamata **momento dipolare** (spesso il dipolo viene rappresentato da un vettore che va verso l'estremità negativa).

LEGAMI COVALENTI ETEROPOLARI: coinvolgono atomi differenti



Una molecola biatomica contenente un legame polare è sempre polare, cioè ha un'estremità positiva e un'estremità negativa.

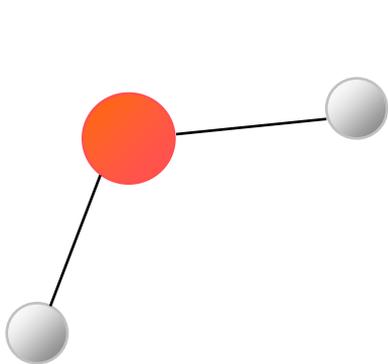
Nel caso di molecole con più di due atomi, la situazione può essere diversa, e dipende dalla geometria della molecola e dalla somma vettoriale dei momenti dipolari associati ai vari legami polari.

Possiamo considerare alcuni esempi:

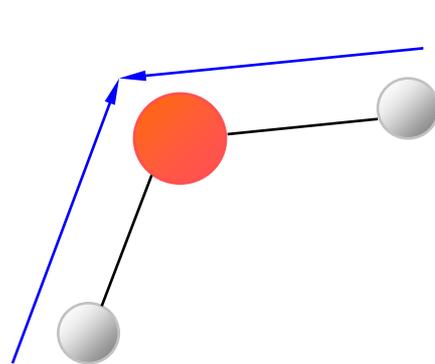
- la molecola dell'**acqua** (H_2O)
- la molecola del **biossido di carbonio** (CO_2)

MOLECOLA DELL'ACQUA (H₂O)

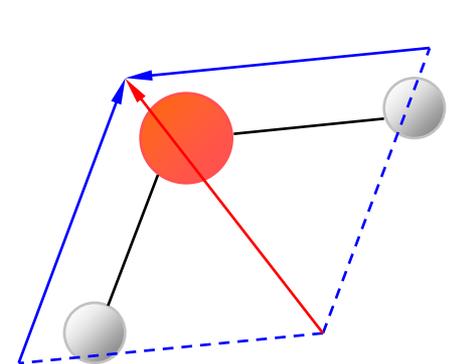
Nella molecola dell'acqua i legami O-H formano un angolo di **104,5°**. Siccome l'ossigeno è più elettronegativo dell'idrogeno, ciascuno dei due legami O-H è polare, con l'atomo di ossigeno parzialmente negativo e quello dell'idrogeno parzialmente positivo (**a**). Possiamo considerare con i vettori i momenti dipolari associati a ciascuno di questi legami (**b**). Possiamo anche considerare la somma dei due vettori (**c**) e siccome essa non è nulla, allora la molecola dell'acqua è polare.



(a)



(b)

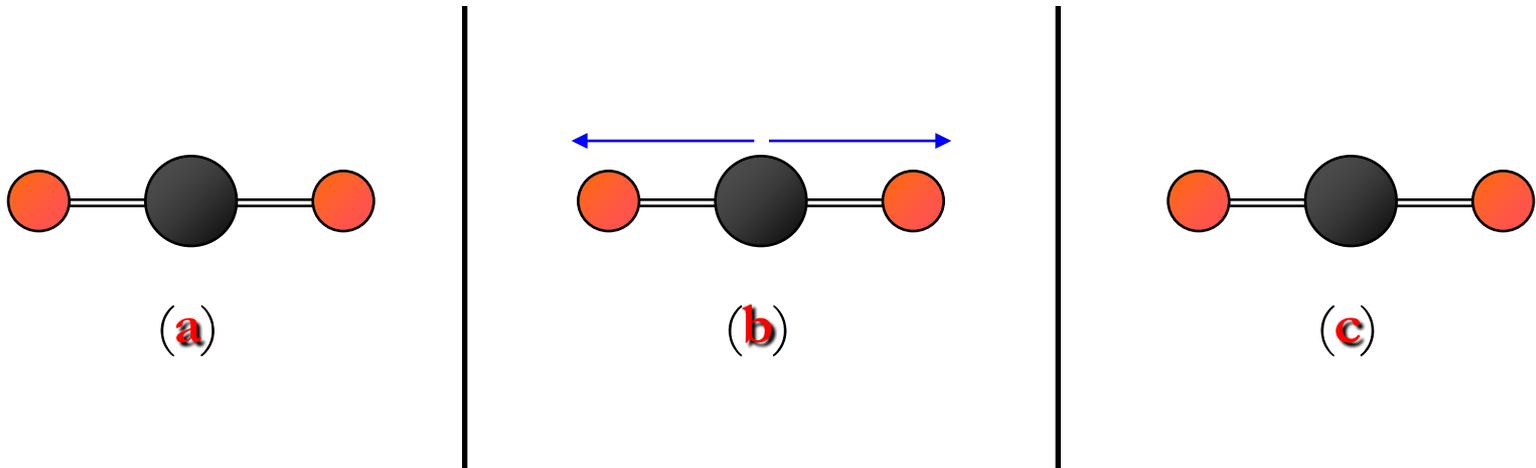


(c)

MOLECOLA DEL BIOSSIDO DI CARBONIO (CO₂)

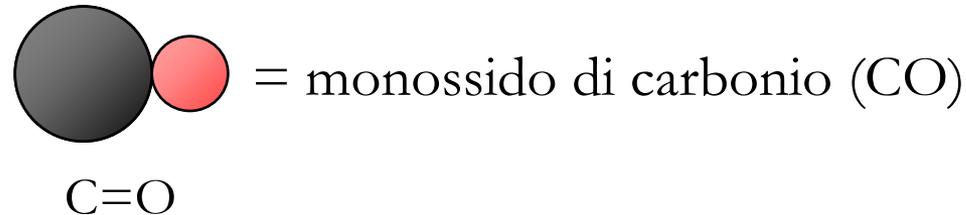
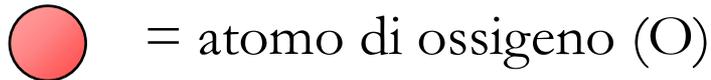
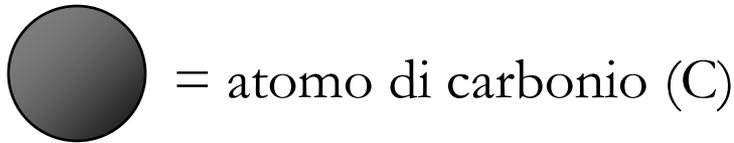
La molecola del biossido di carbonio (CO₂) è lineare, cioè i tre atomi sono allineati su una stessa retta, con l'atomo di carbonio al centro. L'atomo di ossigeno è più elettronegativo dell'atomo di carbonio: quindi, i due legami sono polari **(a)**. Se consideriamo i momenti dipolari associati ai legami O-C **(b)**, i vettori sono opposti e la loro somma è nulla, quindi non c'è nessun vettore risultante **(c)**. Pertanto la molecola del biossido di carbonio non è polare.

Altri esempi sono il **trifluoruro di boro (BF₃)** o il **tetracloruro di carbonio (CCl₄)**.

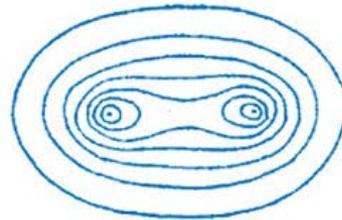


Gli atomi possono raggiungere la configurazione stabile di un gas nobile condividendo anche due o tre coppie di elettroni. Se gli elettroni scambiano 4 o 6 elettroni (due o tre coppie di elettroni), i legami covalenti che intersecano i due atomi si dicono rispettivamente **legame doppio** e **legame triplo**.

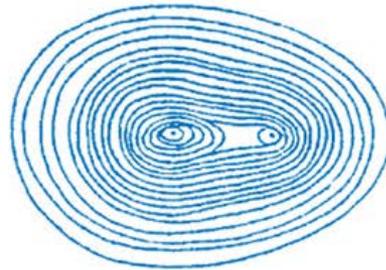
Un esempio di doppio legame lo ritroviamo nel **monossido di carbonio (CO)**.



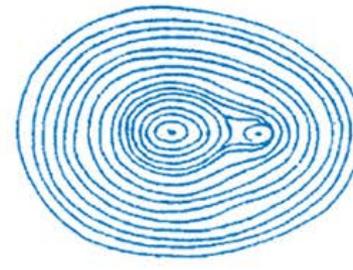
Polarità dei legami



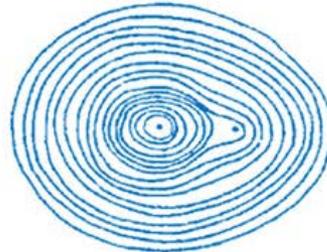
H—H



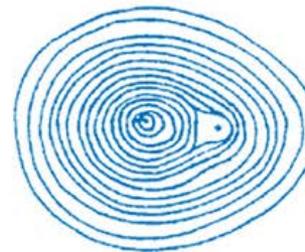
C—H



N—H



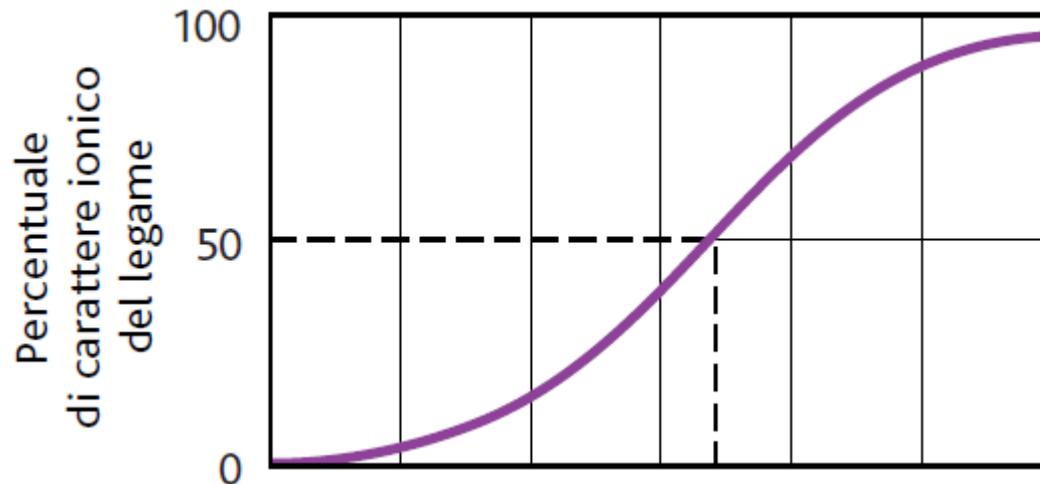
O—H



F—H

L'ELETTRONEGATIVITÀ DI UN ATOMO IMPEGNATO IN UN LEGAME COVALENTE DETERMINA L'ATTRAZIONE DEGLI ELETTRONI CONDIVISI

Il grado di polarità di un legame, che potrebbe essere interpretato come percentuale di **carattere ionico** del legame stesso, varia in modo continuo al variare della differenza di elettronegatività fra i due atomi. Il carattere ionico del legame supera il 50% quando la differenza di elettronegatività è approssimativamente **maggiore di 1,7**.



Legame covalente polare vs. legame ionico

**La polarità del legame aumenta all'aumentare della
differenza di elettronegatività**

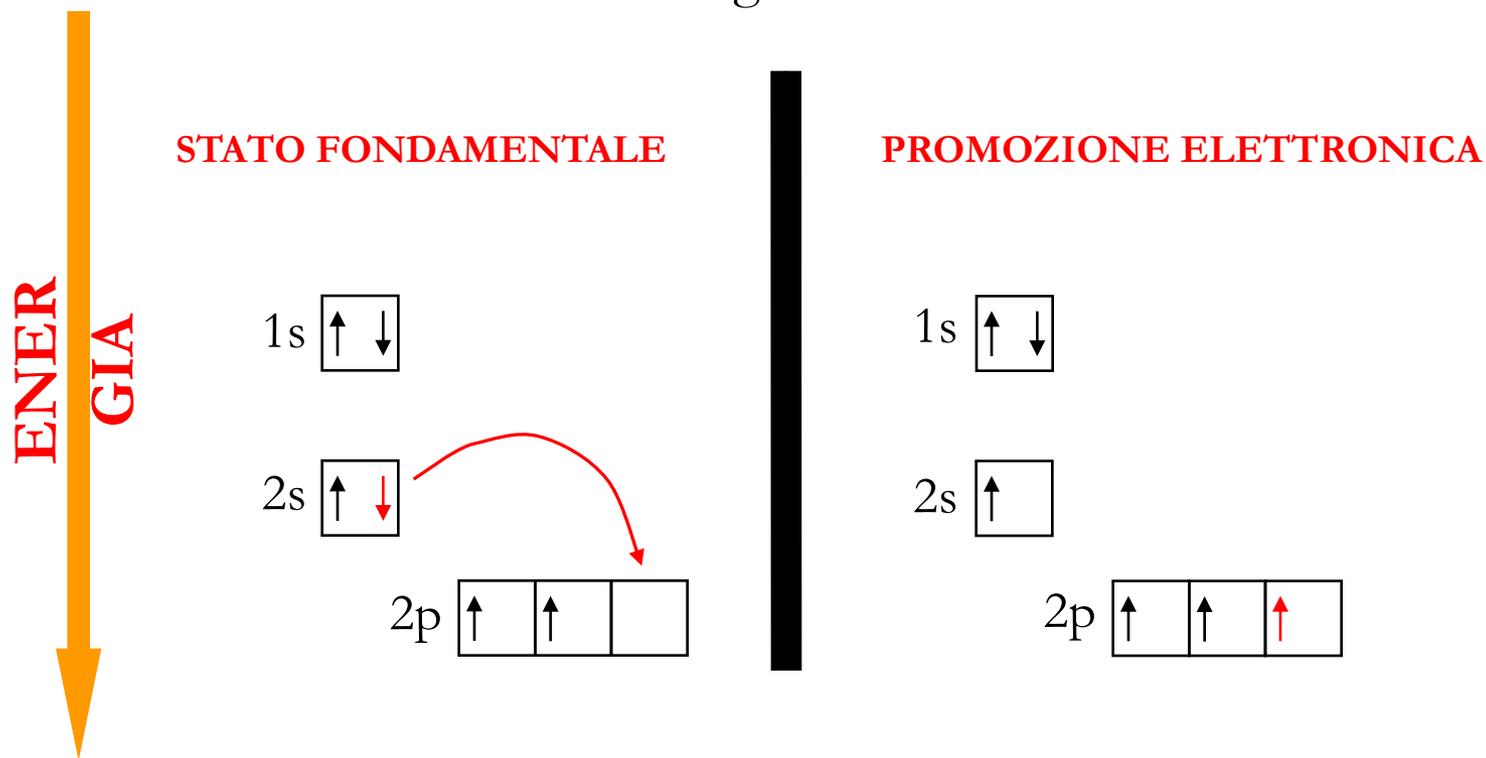
**Quando la differenza diventa molto grande (ca $\geq 1,7$) la
coppia elettronica di legame si considera
completamente localizzata sull'atomo a maggiore
elettronegatività**

Il legame diventa un legame ionico

LA PROMOZIONE DEGLI ELETTRONI

Non sempre un atomo nel suo stato fondamentale possiede abbastanza elettroni spaiati per poter formare tutti i legami che gli servirebbero per raggiungere l'ottetto. Ciò succede negli atomi dei gruppi II, III, IV, perché in questi casi l'orbitale s è completamente occupato mentre uno o più orbitali p sono vuoti. In questi casi avviene un fenomeno chimico detto, **promozione elettronica**, durante la quale un elettrone dell'orbitale di tipo s passa ad un orbitale di tipo p del livello energetico esterno, per aumentare il numero di elettroni spaiati disponibili per la formazione dei legami. La quantità energetica necessaria per la promozione dell'elettrone è minima, perché la differenza di energia fra i due sottolivelli s e p di uno stesso livello energetico non è molto alta. La maggior stabilità che si ottiene con la formazione dei legami compensa ulteriormente la piccola quantità di energia spesa nella promozione elettronica (che avviene quando l'atomo si avvicina agli atomi con cui legarsi).

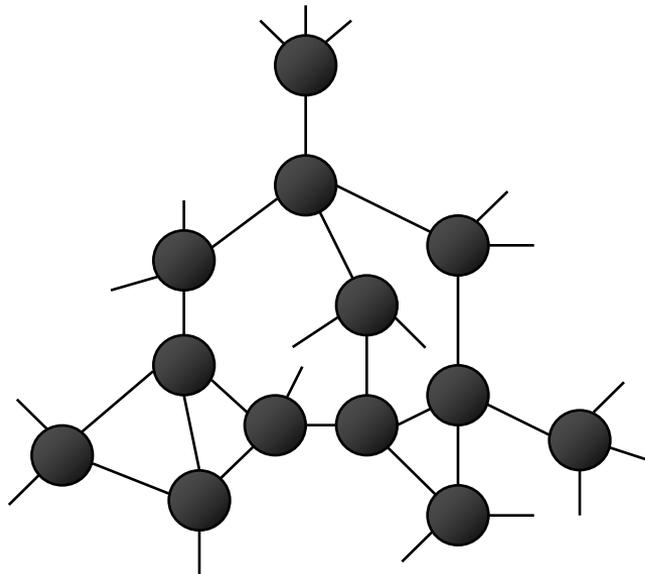
Un esempio è il caso del carbonio (C), che allo stato fondamentale può formare due legami. Allora come è possibile spiegare il caso del metano (CH_4) dove il carbonio forma quattro legami con i quattro atomi di idrogeno? Qui avviene una promozione elettronica nell'atomo di carbonio, attraverso la quale un elettrone dell'orbitale 2s passa all'orbitale 2p vuoto, in modo tale da avere un **semiriempimento** degli orbitali e quattro elettroni spaiati che si andranno poi a legare con gli atomi di idrogeno.



È necessario introdurre il concetto di **valenza**:

- per **numero di valenza** (o **elettroni di valenza**) si intende il numero di elettroni presenti nell'ultimo livello energetico;
- per **valenza base**, invece, si considera il numero di elettroni spaiati presenti nell'ultimo livello energetico.

Esistono solidi in cui gli atomi sono legati l'uno all'altro da legami covalenti e costruiscono un'unica struttura (dove non si individuano singole molecole). Un esempio è il **diamante**, costituito da carbonio puro. Ogni atomo di carbonio è legato ad altri quattro atomi di carbonio, disposti intorno ad esso secondo i vertici di un tetraedro.



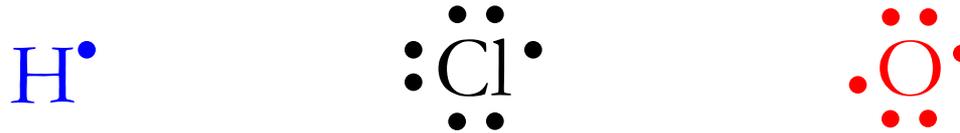
STRUTTURA DEL DIAMANTE

IL LEGAME DATIVO

Il legame dativo (o di **coordinazione**) è un legame covalente in cui due elettroni di legame provengono da uno stesso atomo.

Quindi, perché fra due atomi si possa formare un legame dativo, uno dei due deve avere una coppia di elettroni in uno stesso orbitale, non impegnata in un nessun legame, e l'altro atomo deve avere un orbitale vuoto nel quale poter "alloggiare" questa coppia. Allora la coppia di elettroni viene messa in comune fra i due atomi. I due orbitali si sovrappongono e si forma il legame. L'atomo che fornisce la coppia di elettroni si chiama **agente nucleofilo** o **donatore**, mentre l'altro atomo si chiama **agente elettrofilo** o **accettore**.

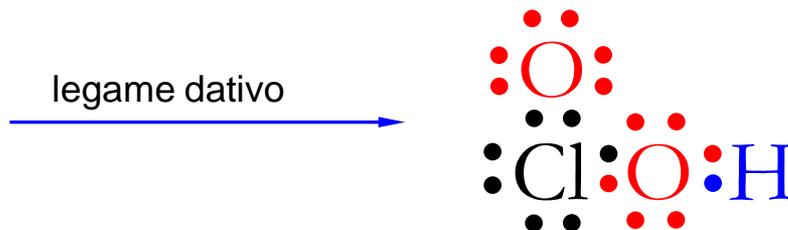
Esempi di legame dativo all'interno delle molecole li ritroviamo negli ossiacidi del cloro
(idrogeno + ossigeno + cloro):



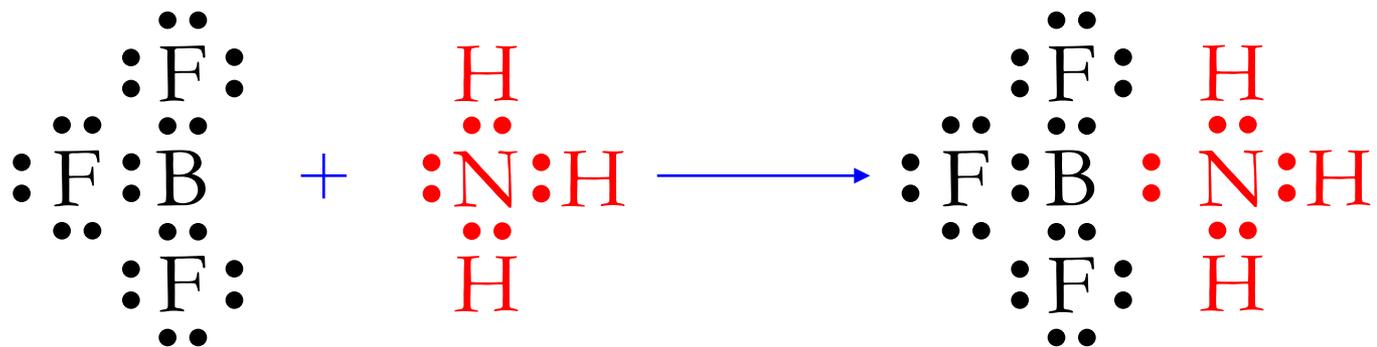
La molecola del più semplice di essi, l'acido ipocloroso (HClO), contiene due legami covalenti, uno tra l'atomo di cloro e quello di ossigeno, l'altro tra l'atomo di ossigeno e quello di idrogeno:



In questa molecola, l'atomo di cloro ha tre coppie di elettroni disponibili, cioè non impegnate in legami. Anche l'ossigeno ne ha due, ma, essendo l'ossigeno un atomo fortemente elettronegativo tende ad avere il ruolo di accettore. Se un altro atomo di ossigeno si avvicina alla molecola di HClO , esso “accoppia” i suoi due elettroni spaiati in un unico orbitale, in modo tale da avere un orbitale vuoto nel quale “alloggiare” una delle coppie di elettroni del cloro. Si forma così il legame dativo tra l'atomo di ossigeno (accettore) e l'atomo di cloro (donatore). La molecola che risulta è quella dell'acido cloroso, HClO_2 .

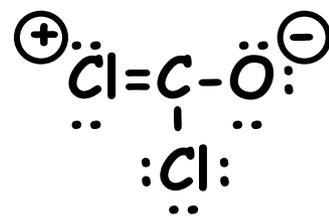
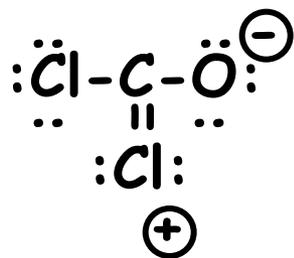
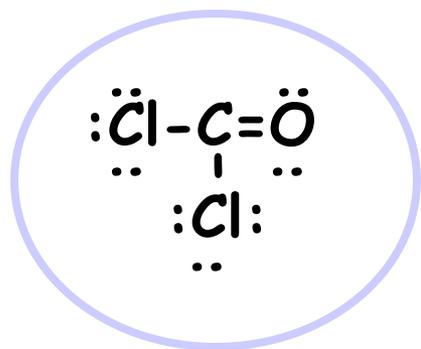


Il legame dativo si può anche stabilire fra due molecole, purché in una di esse ci sia un atomo con una coppia di elettroni disponibile, e nell'altra ci sia un atomo con un orbitale vuoto. Le due molecole restano unite e il risultato è chiamato **complesso** (o anche **composto di coordinazione**). Consideriamo come esempio il caso del **trifluoruro di boro** (BF_3) e l'**ammoniaca** (NH_3).



L'atomo di boro della molecola del BF_3 ha un orbitale vuoto, mentre l'atomo di azoto della molecola dell'ammoniaca ha una coppia di elettroni disponibile.

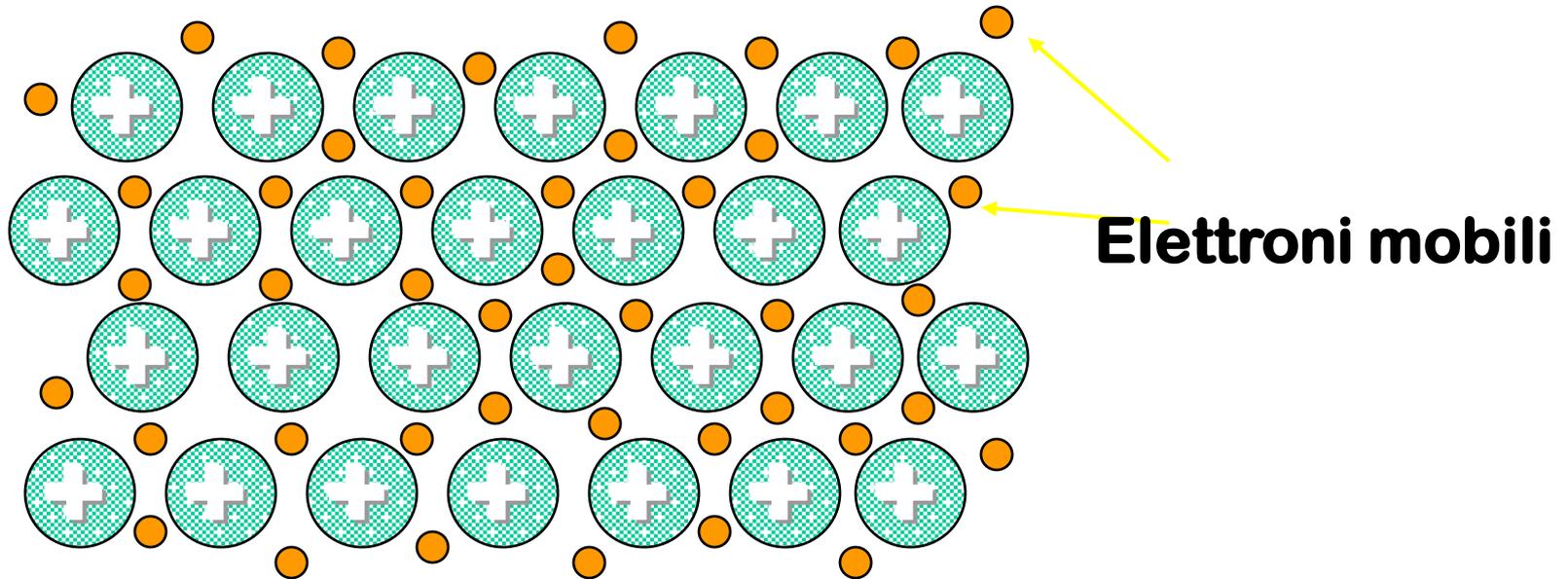
L'atomo di azoto agisce da agente nucleofilo e l'atomo di boro da agente elettrofilo e la coppia di elettroni dell'atomo di azoto viene messa in comune tra i due atomi. Si forma il legame dativo e le due molecole restano unite nel **complesso trifluoruro di boro-ammoniaca**.



Metalli e non metalli

- **Si definiscono metalli quegli elementi che hanno un numero di elettroni esterni inferiori ed in qualche caso uguale, a quello degli orbitali esterni s e p, e che hanno una energia di ionizzazione relativamente bassa.**
- **Il passaggio dai metalli ai non metalli avviene con gradualità lungo ciascun gruppo e periodo e quindi non è possibile stabilire una distinzione netta fra essi. Tuttavia i metalli hanno delle proprietà comuni anche se possedute in grado diverso. Quelle principali sono: conducibilità termica ed elettrica, strutture cristalline compatte, malleabilità e duttilità. I metalli hanno energia di ionizzazione relativamente bassa.**

Raffigurazione schematica del legame nei metalli: *reticolo di cationi immersi in un "mare" di elettroni mobili*



I legami sono delocalizzati nell'intero cristallo e gli elettroni di valenza non sono legati ad un particolare atomo ma possono muoversi liberamente da un atomo all'altro