

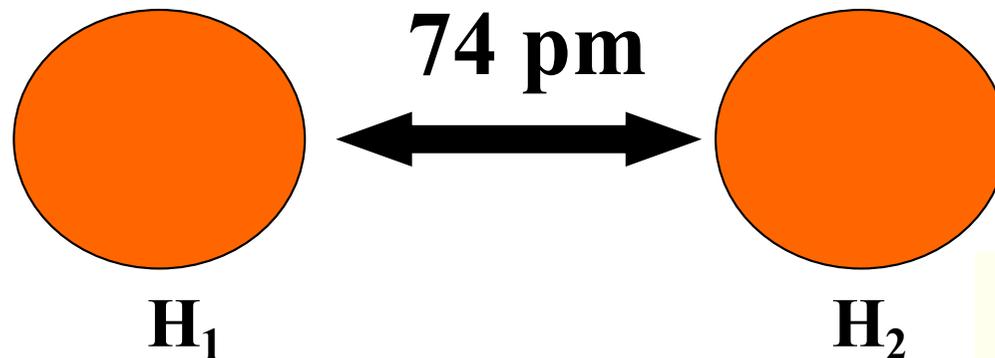
Che cosa è il Legame Chimico

- Le molecole sono aggregati stabili ed identici contenenti più atomi
- La loro geometria non cambia al cambiare dello stato di aggregazione
- Deve esistere una forma di interazione tra gli atomi.

La molecola di Idrogeno (H_2)

E' la molecola neutra più semplice che esiste in natura:

contiene due protoni (i nuclei) e due elettroni ciascuno proveniente da uno dei due atomi.



1 pm = 1×10^{-12} metri

Energia Potenziale

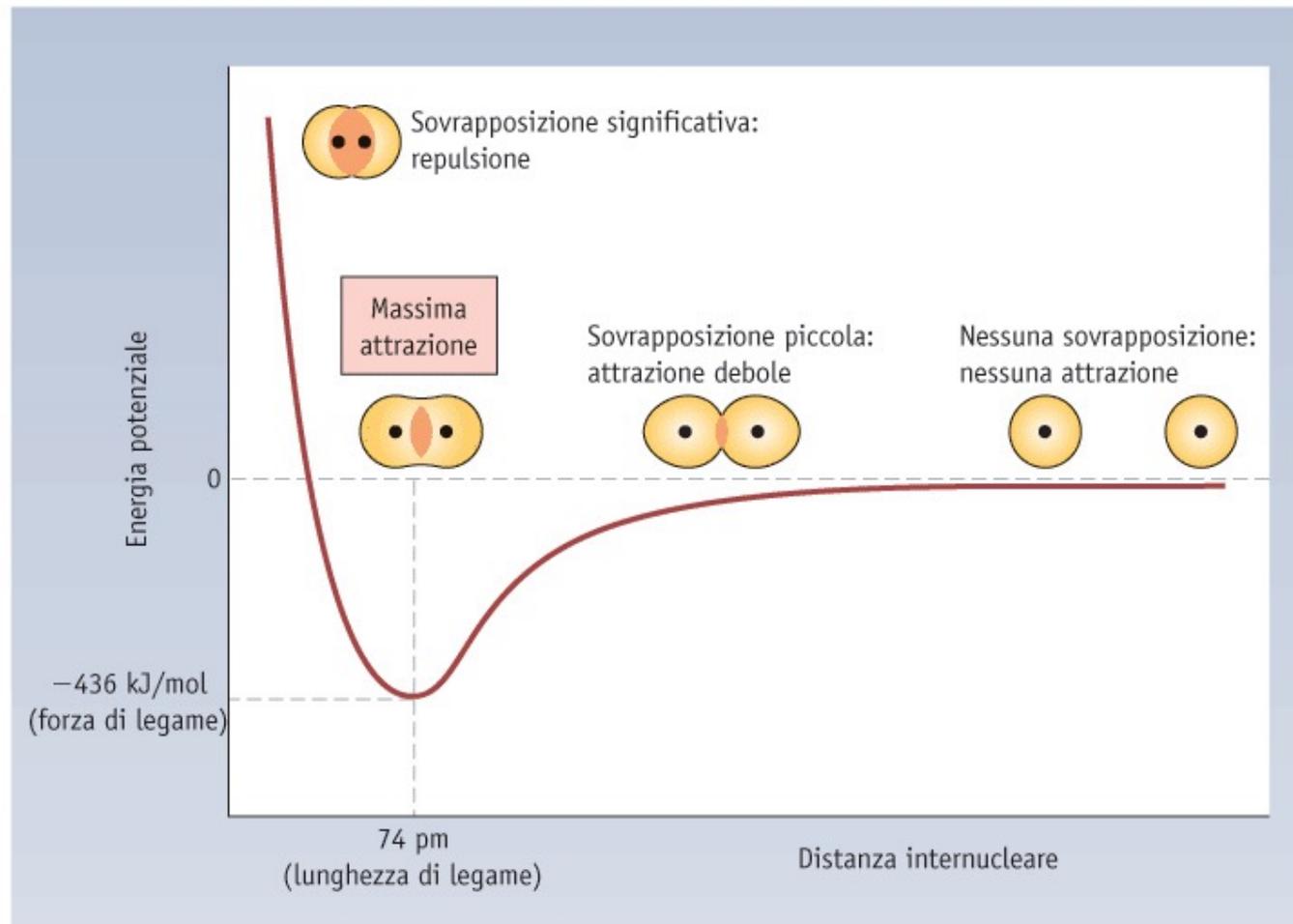


Figura 10.1 Variazione dell'energia potenziale durante la formazione del legame H—H a partire da atomi di idrogeno isolati. Il minimo dell'energia è raggiunto ad una distanza H—H di 74 pm , alla quale si ha la sovrapposizione degli orbitali $1s$. A distanze maggiori la sovrapposizione è inferiore e il legame è più debole. A distanze H—H minori di 74 pm , la repulsione fra i nuclei aumenta velocemente e la curva dell'energia potenziale mostra un brusco aumento. Pertanto ci si aspetta che la molecola di H_2 sia meno stabile quando la distanza fra gli atomi è piccola.

Le Possibili Interazioni

Se assumiamo che la variazione dell'energia dipenda dalle interazioni che nascono, in funzione della distanza, tra i due atomi, vediamo come queste interazioni possano essere solo di tipo elettrostatico.

Le interazioni attrattive stabilizzano il sistema mentre quelle di tipo repulsivo lo destabilizzano.

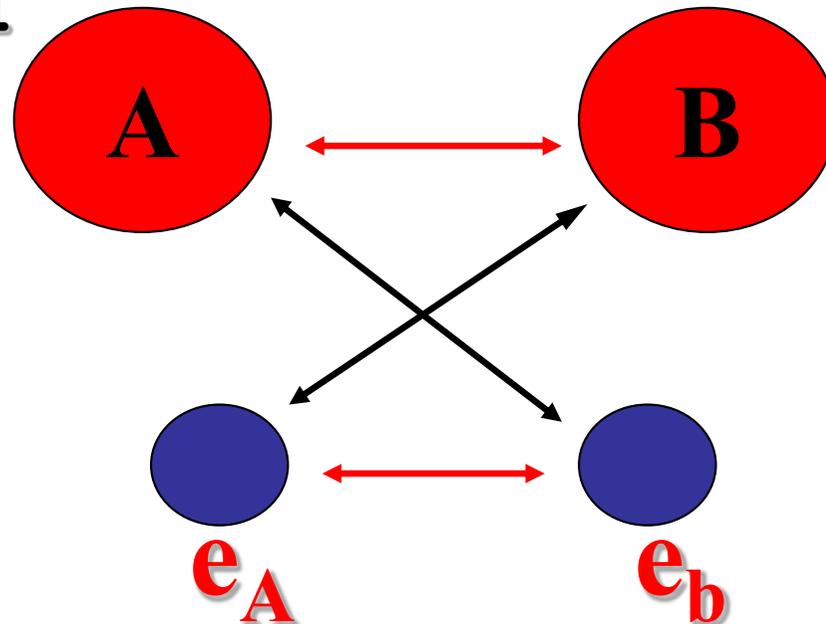
Interazioni

■ Definiti i nuclei come **A** e **B** e gli elettroni come e_A ed e_B si ha:

INTERAZIONI
ATTRATTIVE

$e_A - B$

$e_B - A$



INTERAZIONI
REPULSIVE: e_A

- e_B

$A - B$

Attrazioni e Repulsioni

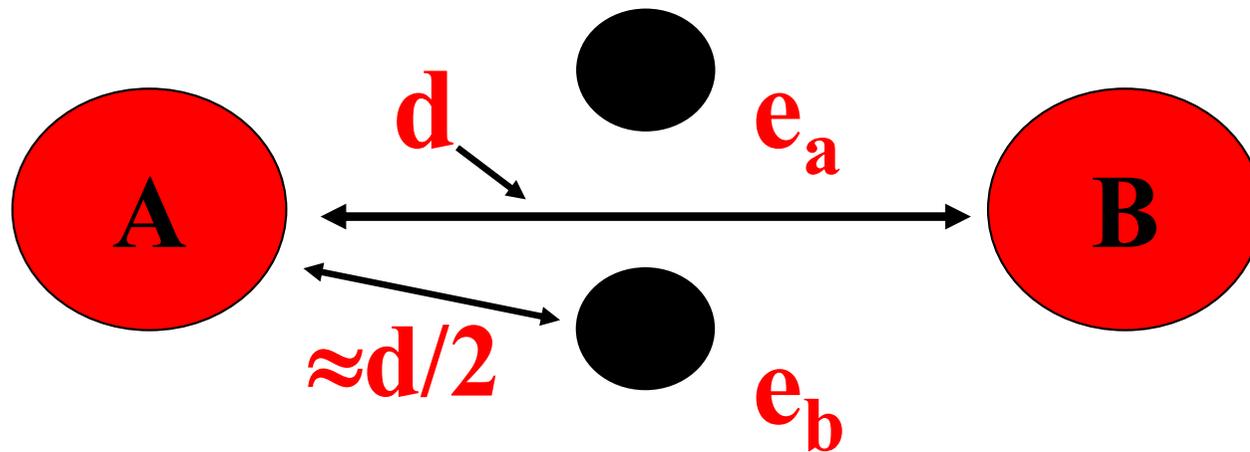
L' intensità delle interazioni segue la legge di Coulomb, indipendentemente dalla natura attrattiva o repulsiva.

Se, in ogni condizione, le forze repulsive ed attrattive si bilanciassero perfettamente la molecola H_2 non sarebbe più stabile rispetto alla coppia di atomi di idrogeno isolati.

Ci deve essere una disposizione delle particelle per la quale le attrazioni devono essere massimizzate e le repulsioni minimizzate.

Attrazioni e Repulsioni

Se si pongono i due nuclei ad una distanza fissa (d), si osserva che ponendo entrambi gli elettroni al centro della zona dello spazio tra i nuclei, il bilancio complessivo mostra una prevalenza delle attrazioni.

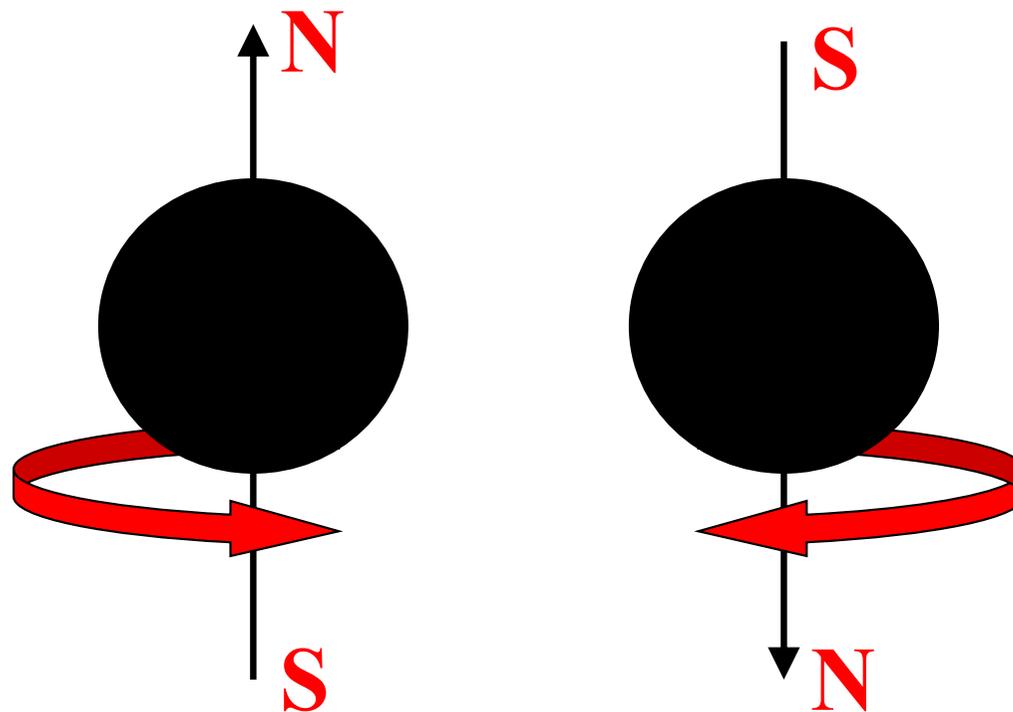


Una tale disposizione rende dunque massime le interazioni attrattive e minimizza le interazioni repulsive (effetto schermo tra i nuclei).

Tale disposizione, tuttavia, rende consistente anche la repulsione tra gli elettroni che vengono a trovarsi in una zona ridotta di spazio.

Esiste, però, un meccanismo di interazione tra gli elettroni che controbilancia questa repulsione: si tratta di un'attrazione di tipo magnetico che nasce dalla proprietà degli elettroni chiamata “**SPIN**”.

Alcuni esperimenti hanno mostrato che gli elettroni ruotano (in inglese: **To spin**) attorno ad un asse ed, essendo particelle cariche, generano un debole campo magnetico



Gli elettroni nel legame

Per minimizzare la repulsione tra gli elettroni si deve imporre la condizione che gli spin degli elettroni siano opposti.

In genere la materia non ha proprietà magnetiche a dimostrazione che la maggior parte degli elettroni sono magneticamente accoppiati.

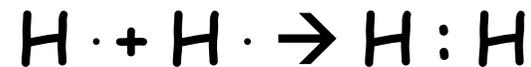
(sostanze diamagnetiche)

I casi in cui sono presenti fenomeni magnetici è possibile dimostrare la presenza di elettroni non accoppiati

(sostanze paramagnetiche)

Legame Covalente

Questo modello di legame prende il nome di “**Legame Covalente**” che può essere definito come una interazione tra due atomi originata da una coppia di elettroni che passano gran parte del loro tempo nella zona internucleare con spin antiparallelo



La coppia di elettroni condivisi assicura a ciascun atomo di H la presenza di 2 elettroni nel orbitale del guscio di valenza 1s. H₂ assume la stessa configurazione elettronica del gas nobile elio (He)

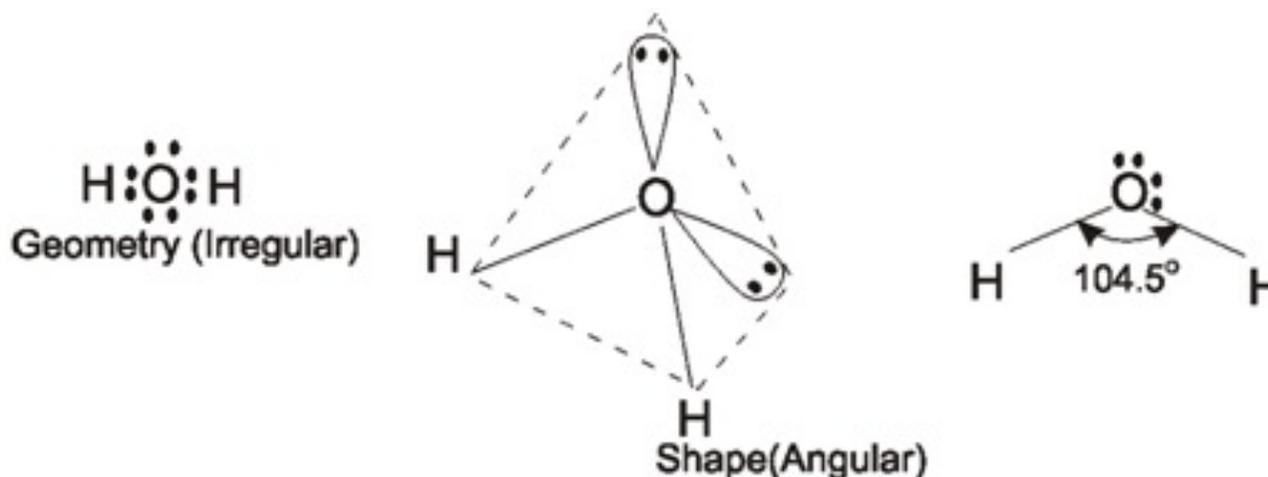
Le proprietà macroscopiche della materia dimostrano come vi sia una forte tendenza degli elettroni a formare delle coppie con il criterio dello spin opposto.

Questa tendenza non riguarda solo gli elettroni direttamente coinvolti nella formazione di legami ma anche gli altri elettroni posseduti da ciascun atomo che tendono a formare coppie dette di “**NON LEGAME**” (lone pairs).

Teoria della repulsione fra coppie elettroniche dello strato di valenza (**VSEPR**)

Tale teoria si basa sull'ipotesi che la distribuzione dei legami attorno ad un atomo dipende dal numero totale di coppie di elettroni che lo circondano, sia quelle che sono coinvolte in legami chimici sia quelle che non sono coinvolte in nessun legame chimico (dette coppie solitarie o "lone pairs").

Tali coppie di elettroni si dispongono nello spazio in modo da minimizzare le forze di repulsione reciproca.



Regola dell'ottetto

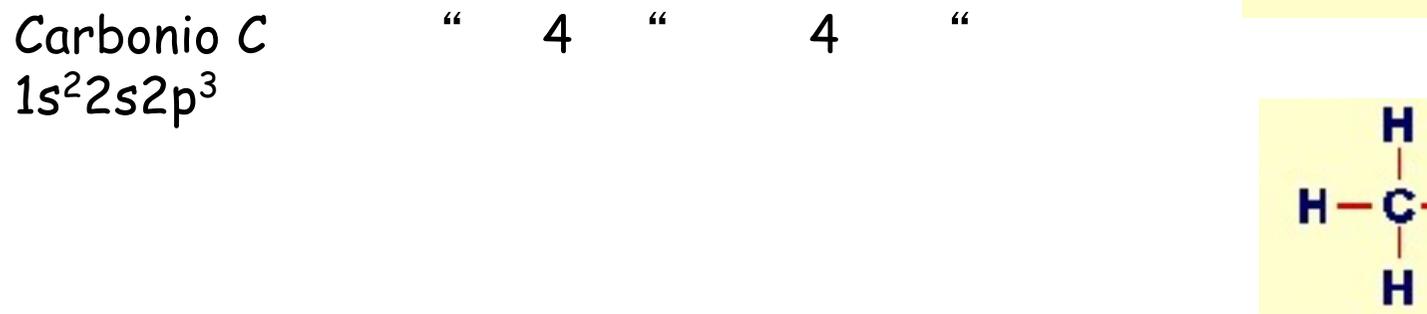
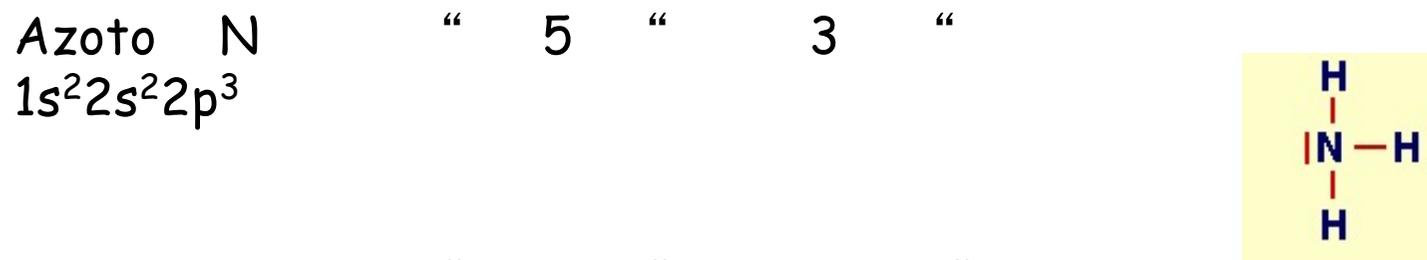
Gli atomi tendono a perdere o a guadagnare elettroni fino a raggiungere una configurazione dello strato esterno che contiene otto elettroni.

Eccezioni alla regola dell'ottetto

Atomi che hanno elettroni esterni negli orbitali d ed f.
Atomi prima del carbonio nella tavola periodica,
in particolare l'idrogeno H.

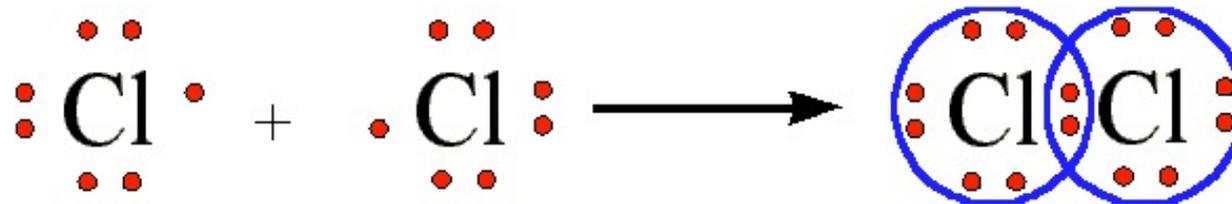
Strutture di Lewis

Nel modello di Lewis la valenza di un elemento (il numero di elettroni di valenza) corrisponde al numero del gruppo di appartenenza della tavola periodica.

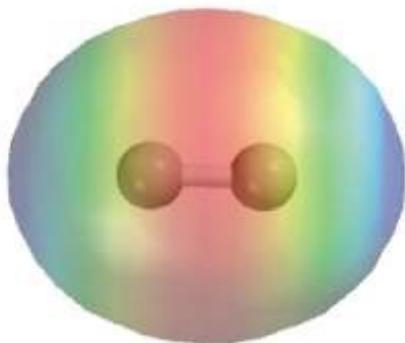
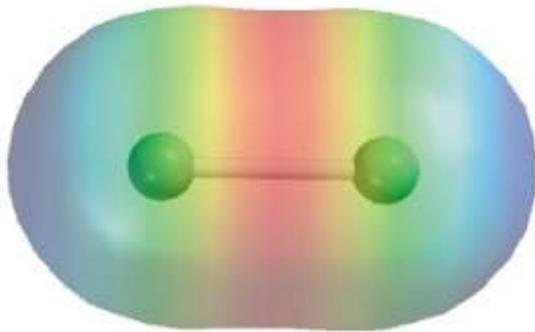
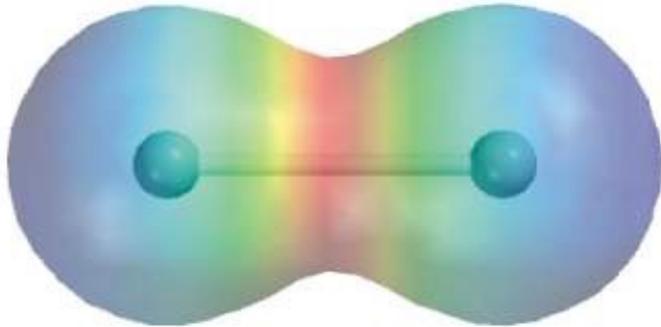
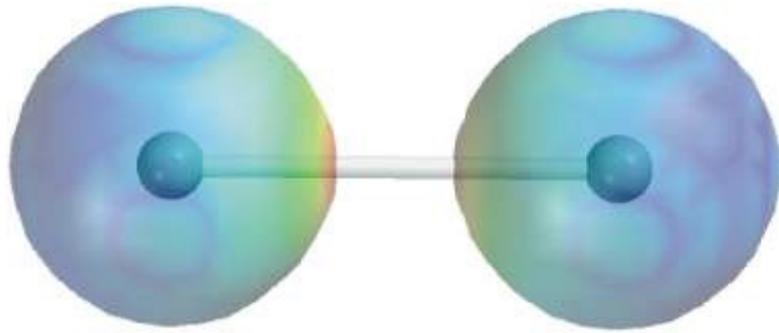


Legame covalente omeopolare

Uguale condivisione di elettroni

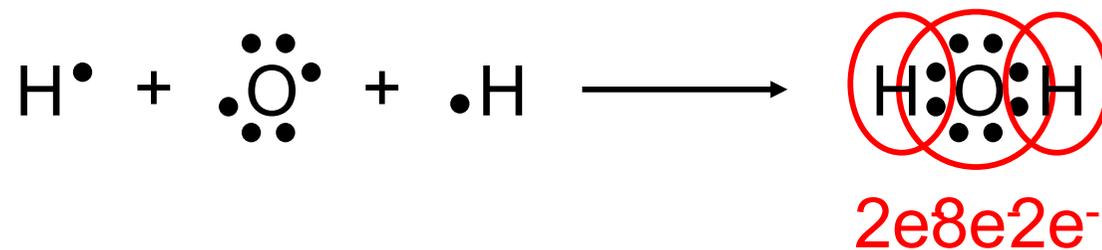


Legame covalente e regola dell'ottetto:
Gli atomi condividono elettroni
completando la loro sfera di valenza

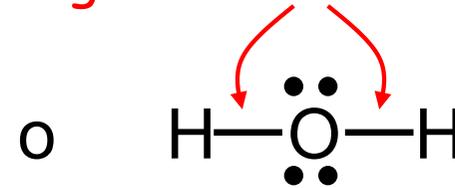


Cambiamento della
densità elettronica
all'avvicinarsi di due
atomi

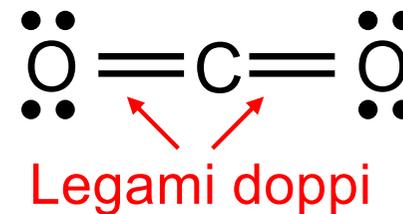
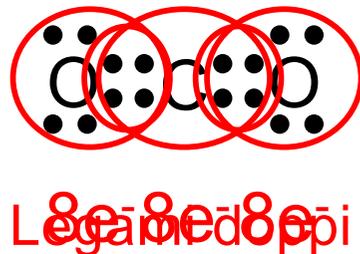
Struttura di Lewis dell'acqua



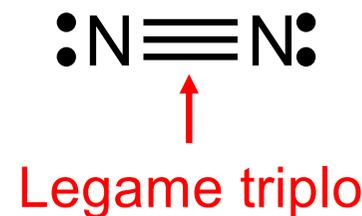
Legami covalenti singoli



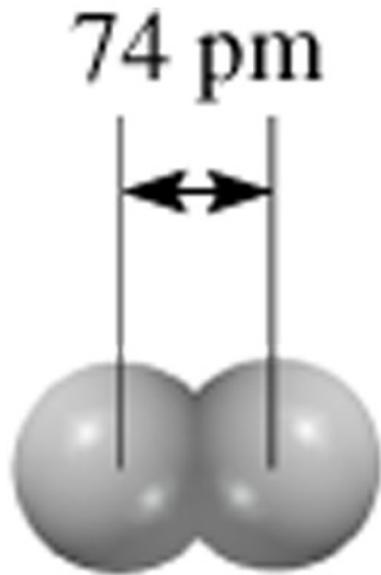
Legame doppio: due atomi condividono due coppie di elettroni



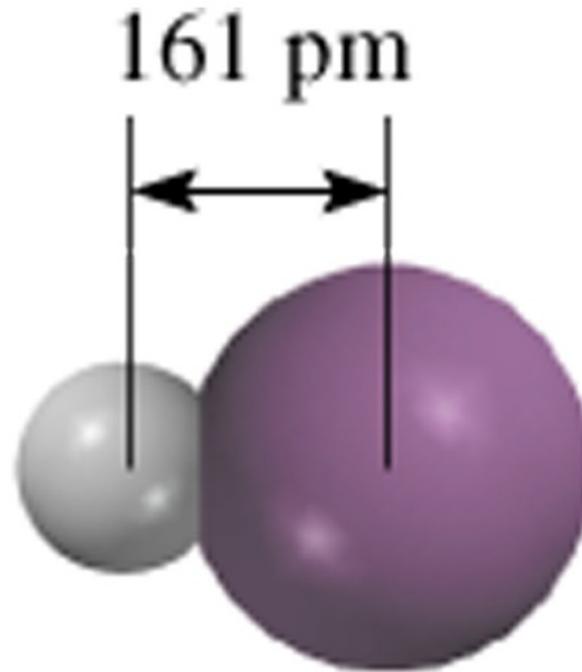
Legame triplo: due atomi condividono tre coppie di elettroni



Lunghezza dei legami covalenti



H₂



HI

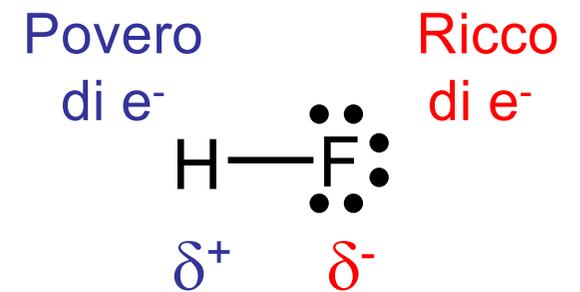
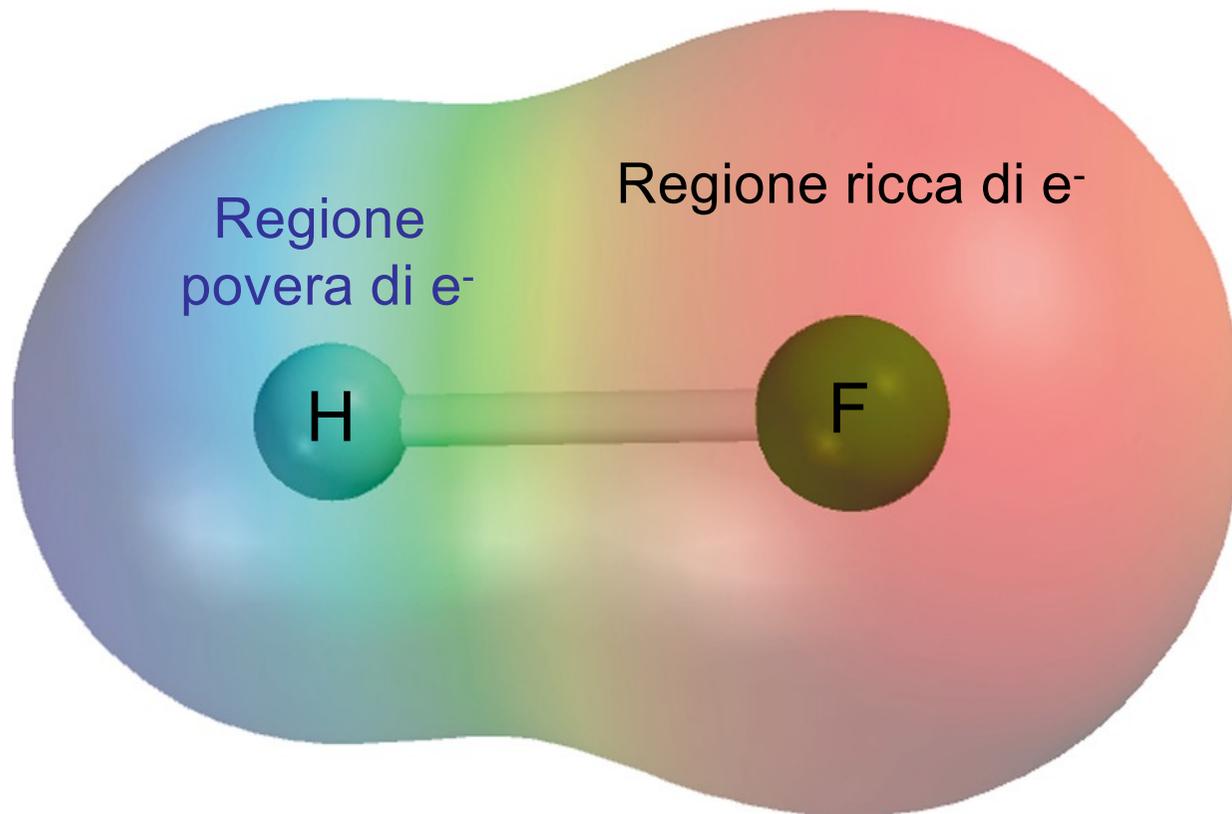
Tipo Legame	lunghezza (pm)
C-C	154
C=C	133
C≡C	120
C-N	143
C=N	138
C≡N	116

Lunghezza di legame
Triplo < Doppio < Singolo

Elettronegatività

- **Misura del potere di un atomo in una molecola di attrarre a sé gli elettroni**
- E' l'energia associata al processo di addizione di un elettrone ad un atomo o ad uno ione.
- $X + e^- \rightarrow X^-$
- $X^+ + e^- \rightarrow X$
- Per la maggior parte degli atomi e per tutti gli ioni positivi l'aggiunta di un elettrone determina una cessione di energia (E ha segno negativo).

Il legame covalente polare ha diversa densità di elettroni sui due atomi.

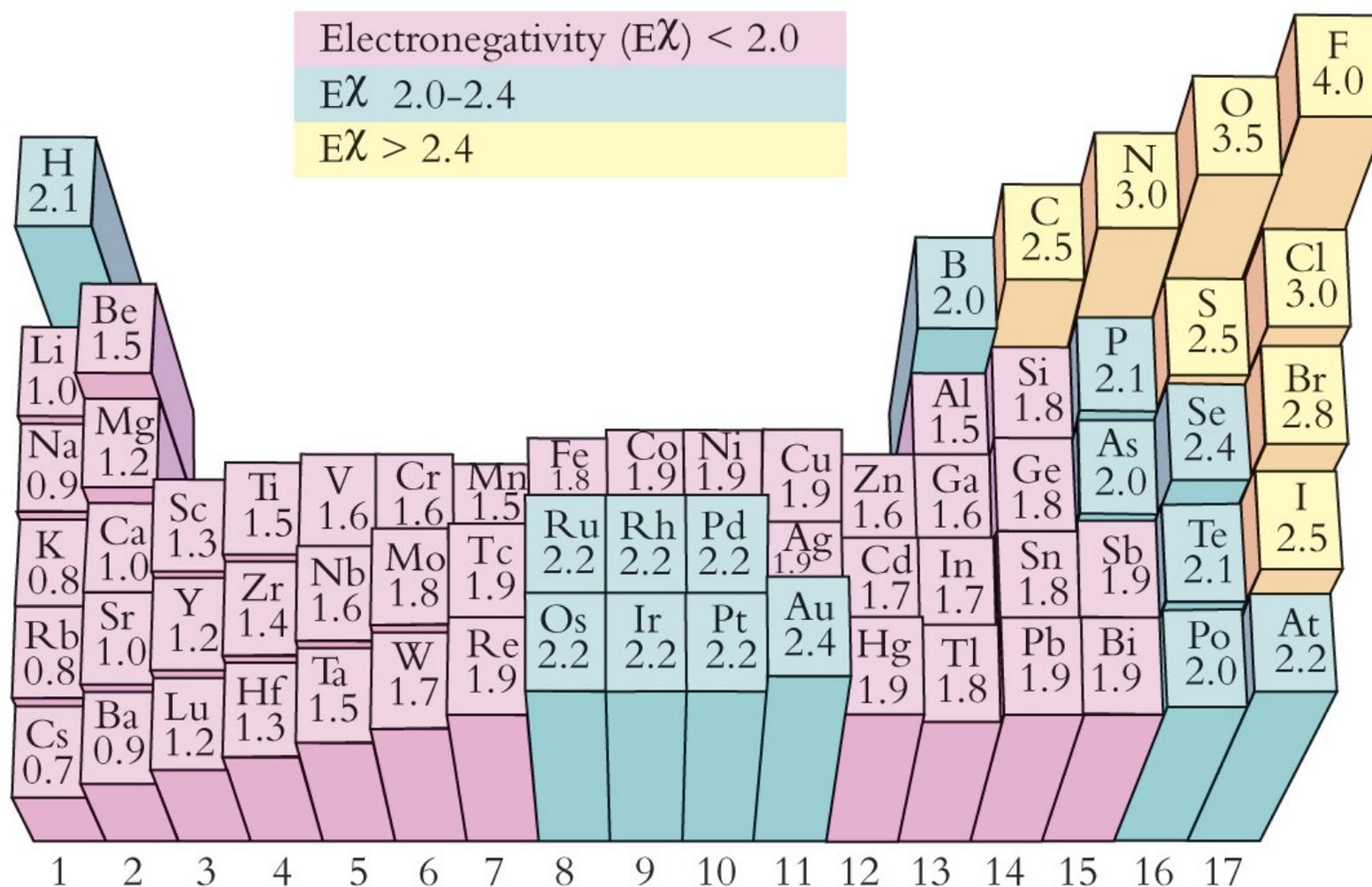


Elettronegatività

- Poiché non disponiamo dei valori di affinità elettronica per tutti gli elementi si usano criteri sperimentali diversi per misurarla.
- Il metodo più usato si basa su una scala relativa di valori che ha come valore di riferimento l' elettronegatività del F = 4.
- L' elettronegatività nella Tavola Periodica diminuisce dall' alto verso il basso e da destra a sinistra.

Elettronegatività

La capacità di un atomo di attrarre un elettrone quando forma un legame

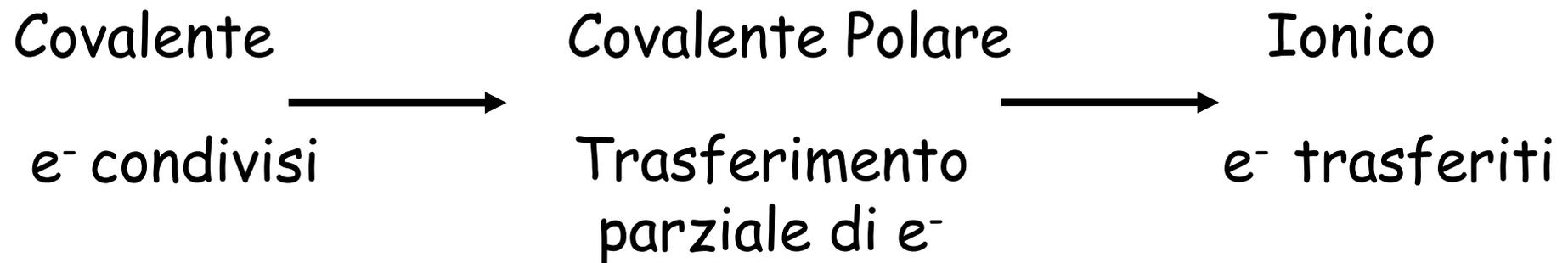


- Se in una molecola si hanno due atomi legati tra di loro che possiedono una differente elettronegatività, gli elettroni di legame non sono più egualmente condivisi dai due atomi che formano il legame.
- Statisticamente vi è una probabilità maggiore di trovarli vicini all' atomo più elettronegativo.

Classificare dei legami per la differenza di elettronegatività

<u>Differenza</u>	<u>Tipo di legame</u>
0	Covalente
≥ 2	Ionico
$0 < e < 2$	Covalente polare

Aumento della differenza di elettronegatività



Covalente
 $\Delta E = 0$

Polare
 $0 < \Delta E < 2.0$

Ionico
 $\Delta E > 1.6$

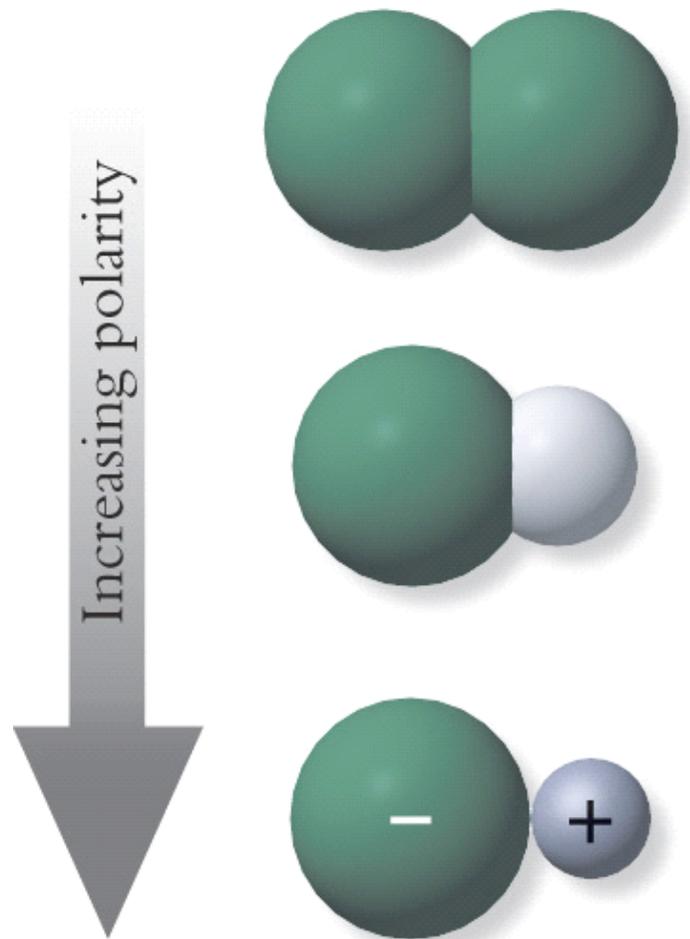
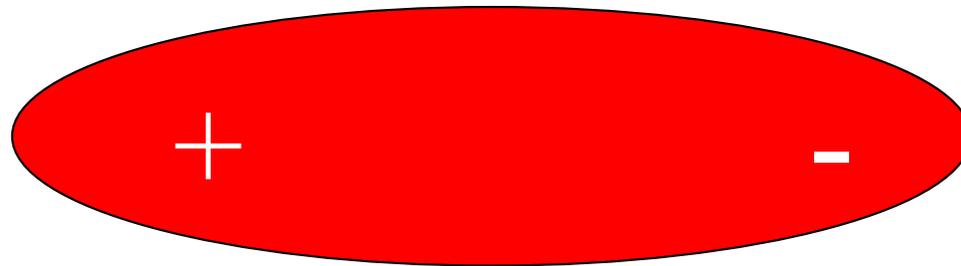


Table 8-1
Representative Electronegativity
Differences

Pg 335

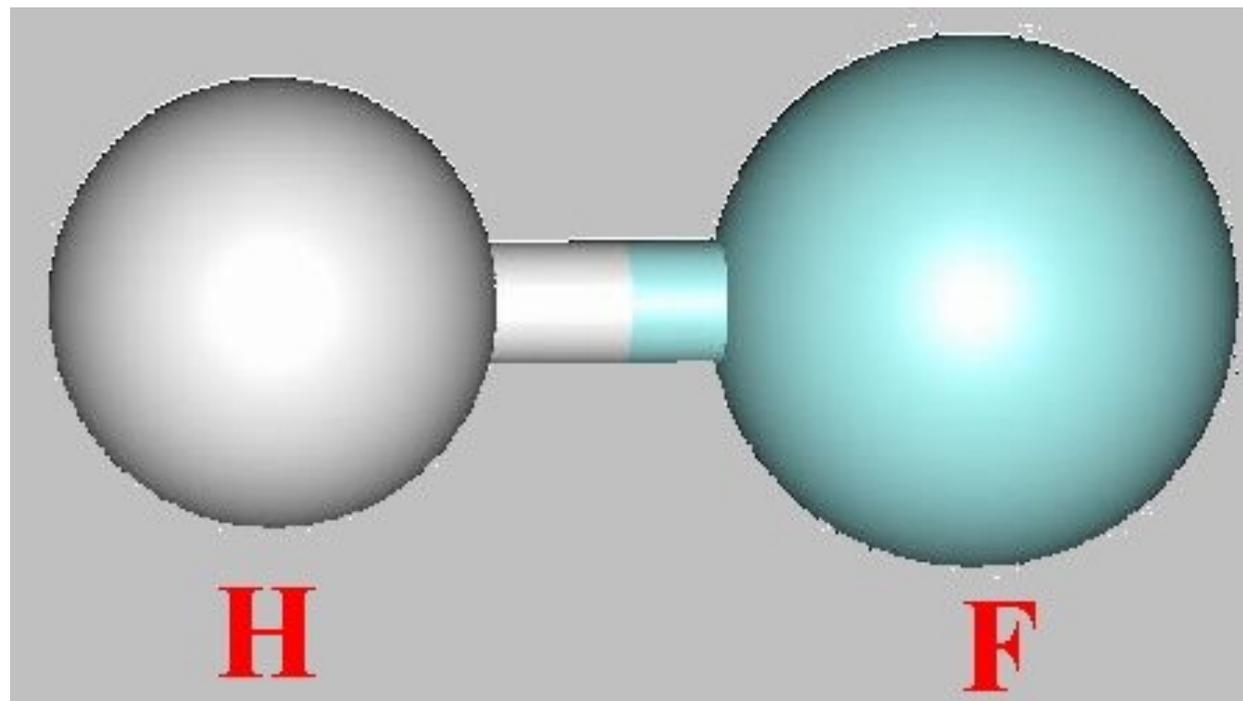
Dipoli Permanenti

- Il baricentro delle cariche positive (nuclei) non coincide più con il baricentro delle cariche negative (elettroni di legame e di non legame) : si ha la formazione di un **dipolo elettrico**.



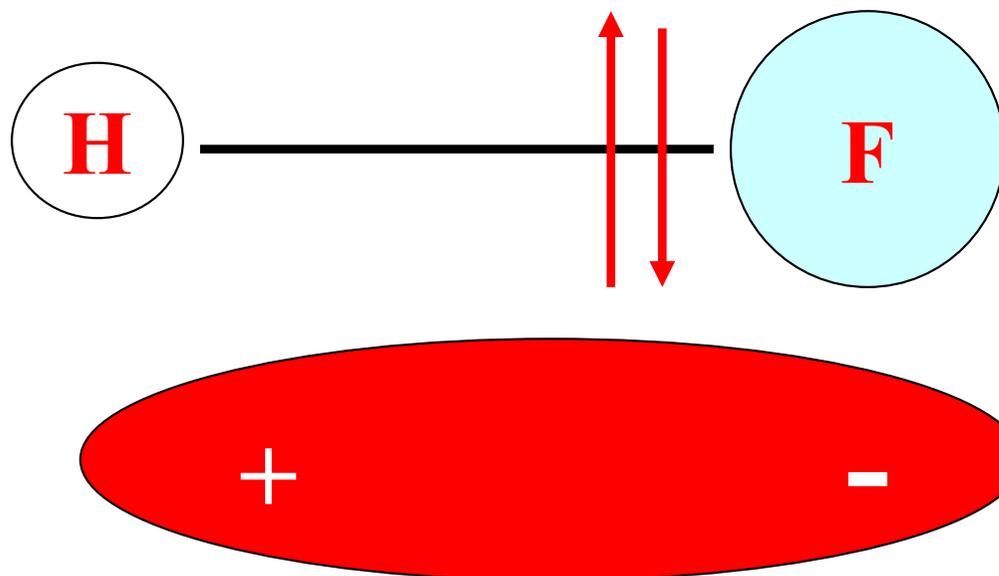
Un **dipolo elettrico permanente** è un sistema costituito da due cariche elettriche di eguale intensità ma di segno opposto poste ad una distanza fissa

Molecole polari

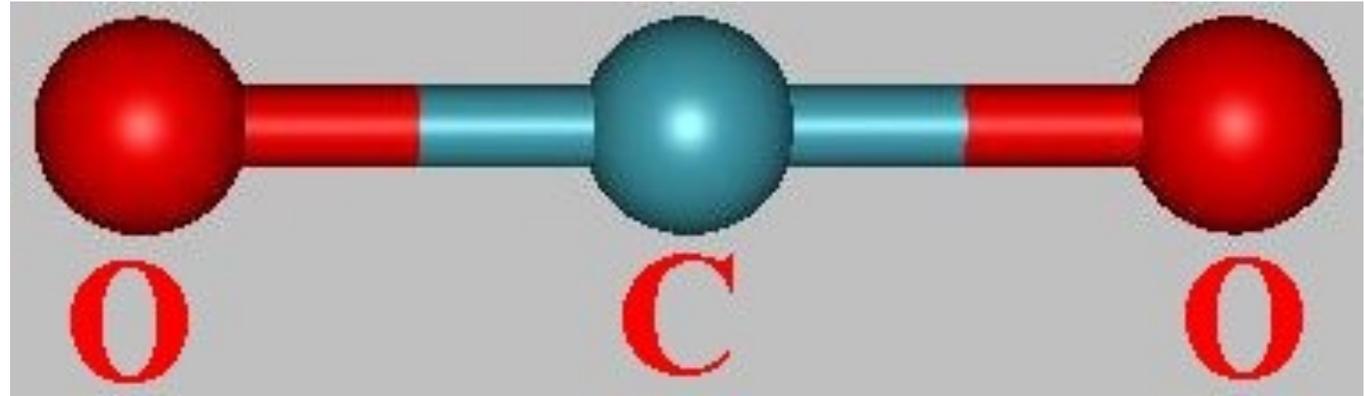


Elettronegatività: 2.1

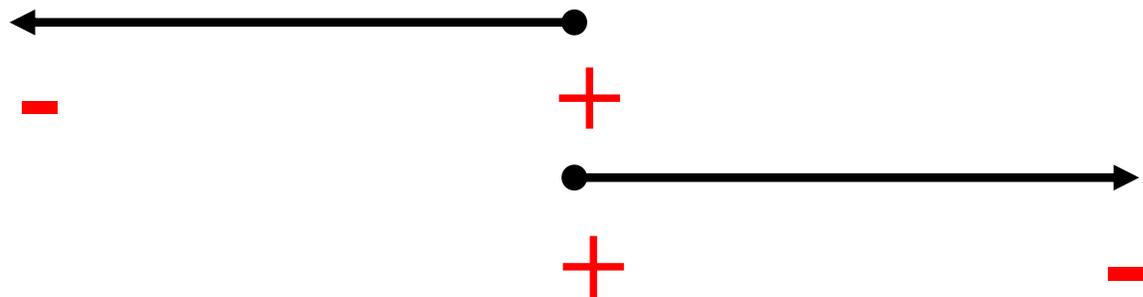
4.0



Molecole Polari ed Apolari



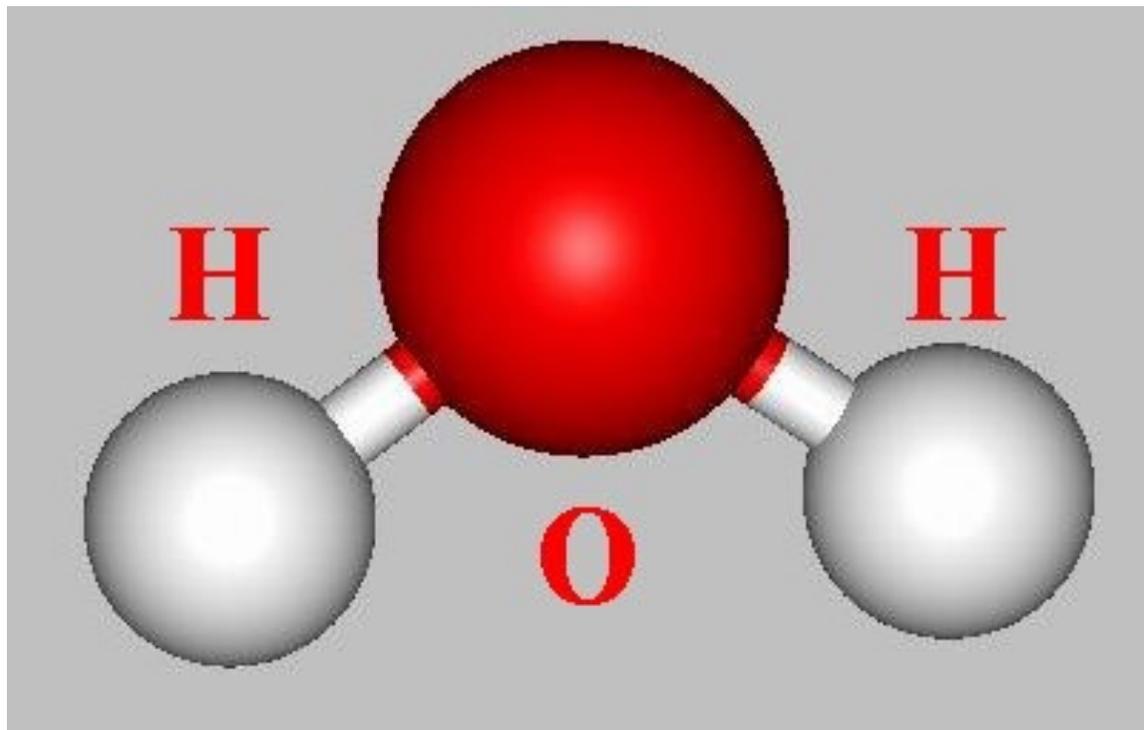
Elettronegatività: 3.5 2.1 3.5



La risultante vettoriale è eguale a **zero!**

I legami sono **polari** ma la molecola è **apolare.**

Molecole Polari ed Apolari

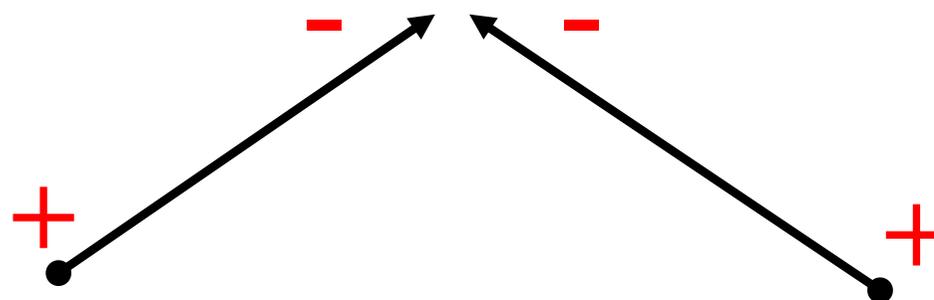


Elettronegatività:

2.1

3.5

2.1

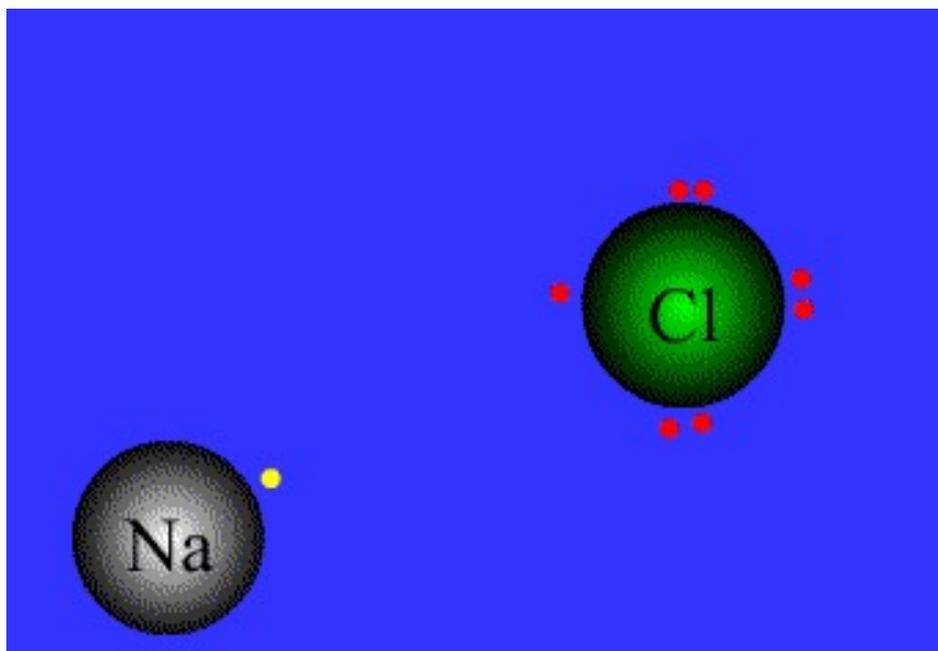


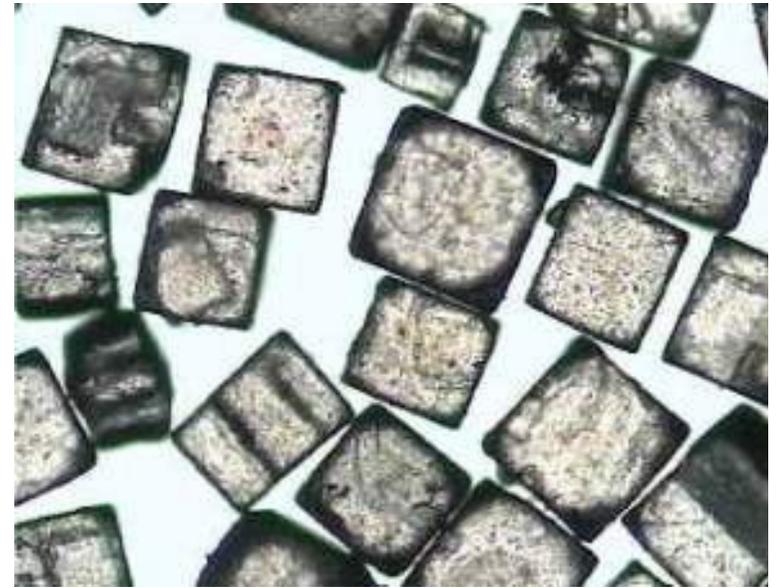
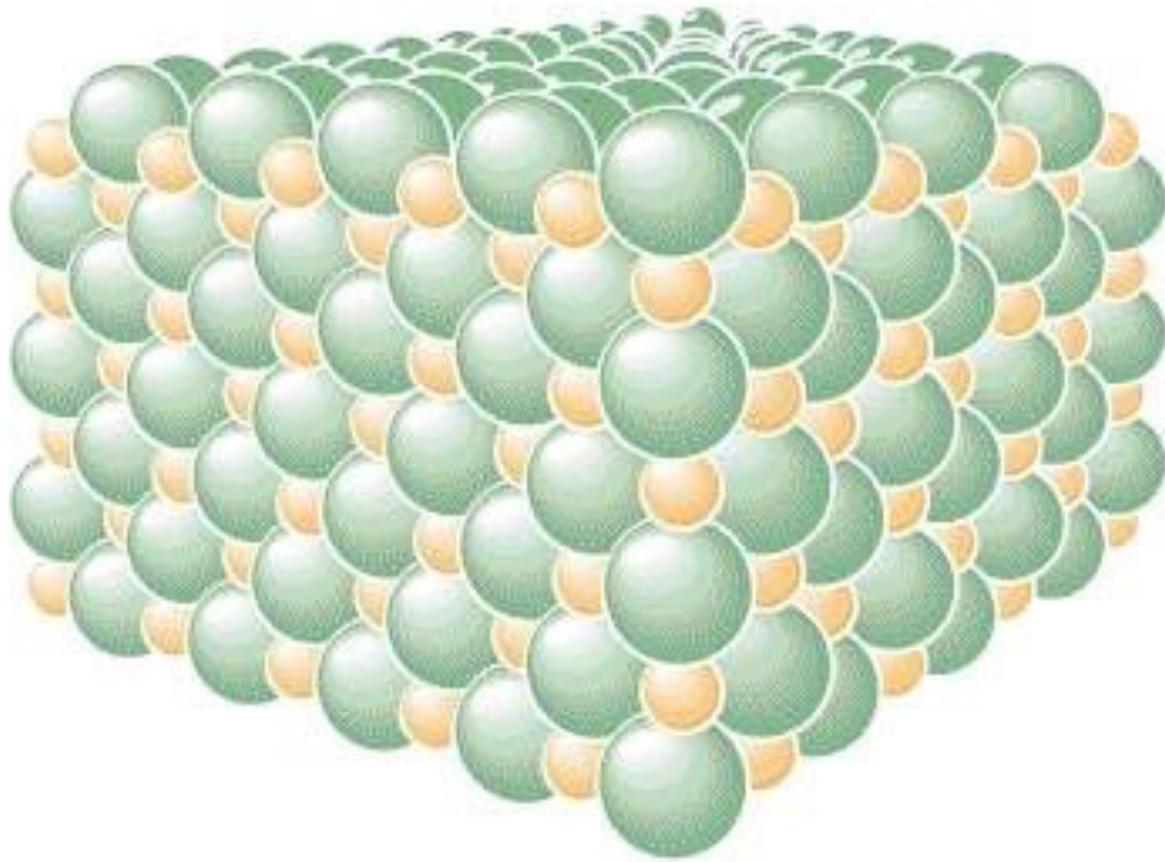
La risultante vettoriale non è eguale a **zero**!

I legami sono **polari** e la molecola è **polare**.

Legame ionico

L'espressione legame ionico si riferisce alle forze di natura elettrostatica che agiscono fra particelle di carica elettrica opposta. In generale le sostanze ioniche si formano per interazione dei metalli posti all'estremità sinistra della tavola periodica con elementi non metallici posti all'estremità destra (escludendo i gas nobili, gpo. 8A)



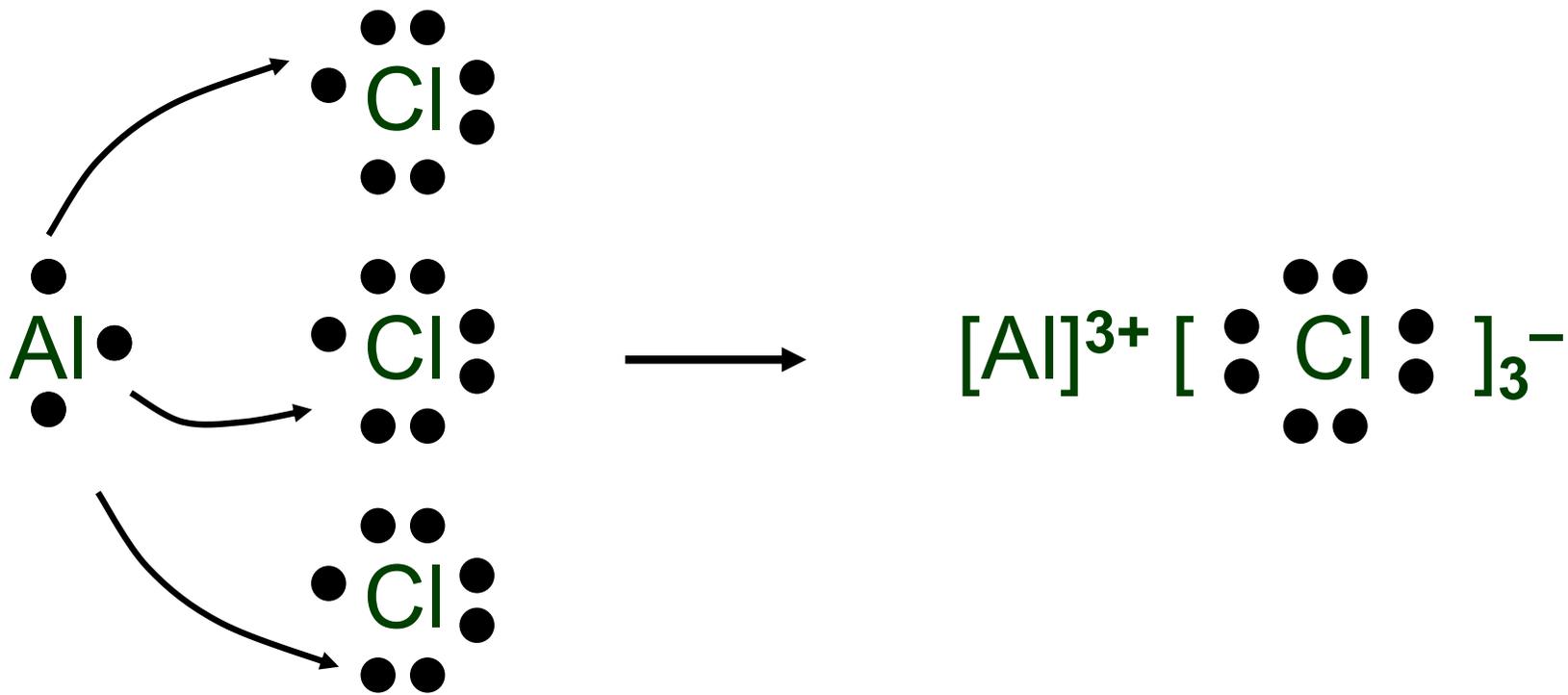


 Sodium ion (Na^+)

 Chloride ion (Cl^-)

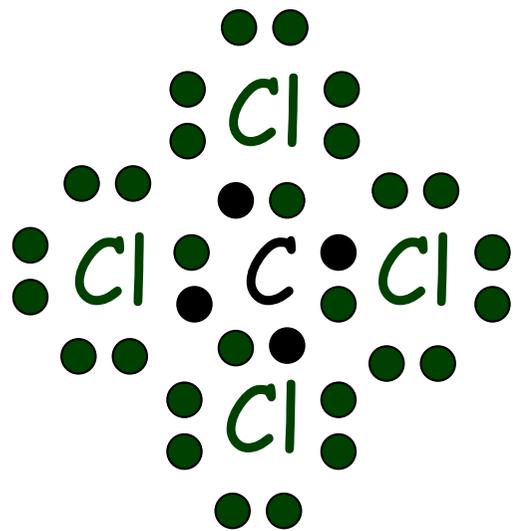
Copyright 1998 by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

Legame ionico: Al + Cl

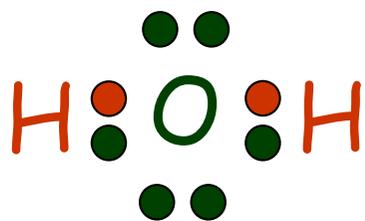


Legame covalente e ionico

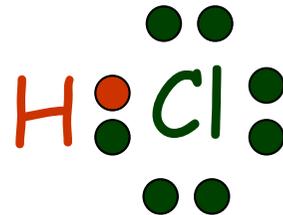
CCl_4 Covalente



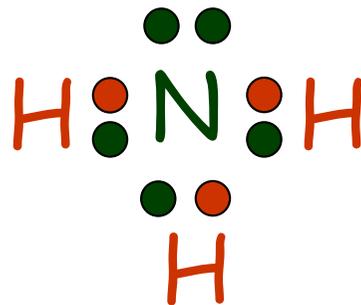
H_2O Covalente



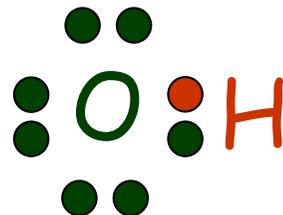
HCl Covalente



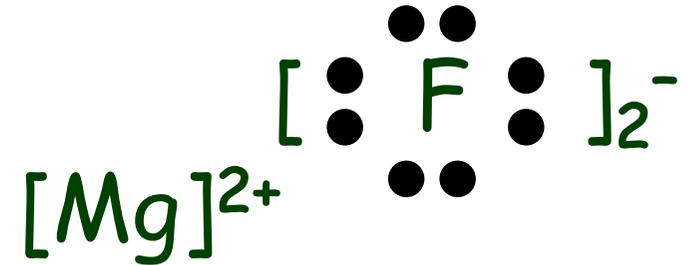
NH_3 Covalente



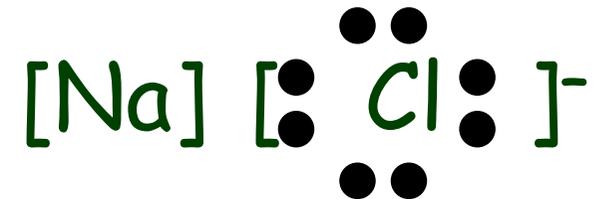
OH^- Covalente



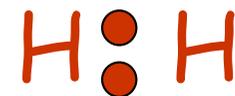
MgF_2 Ionico



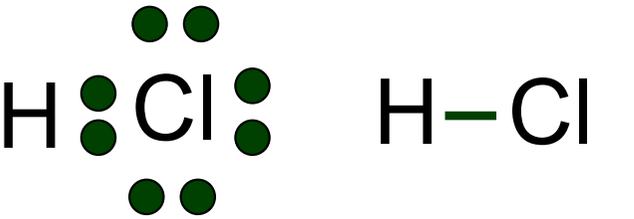
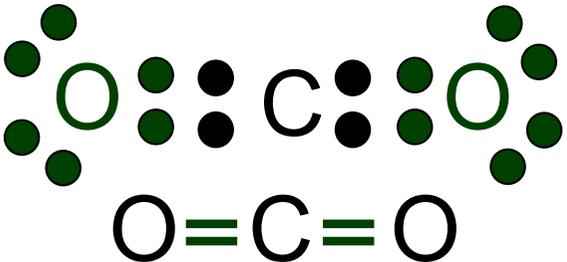
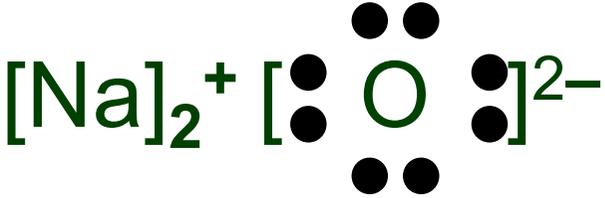
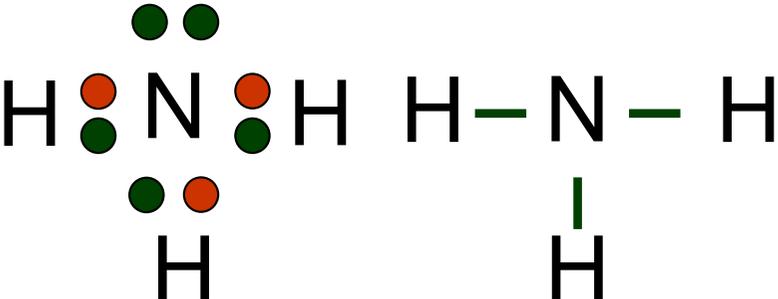
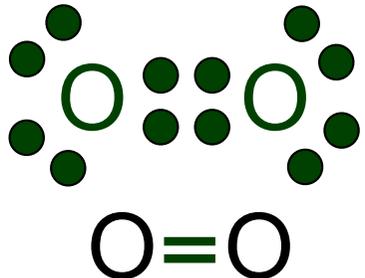
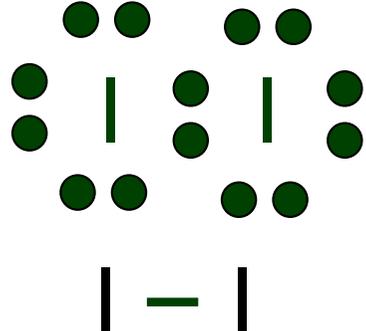
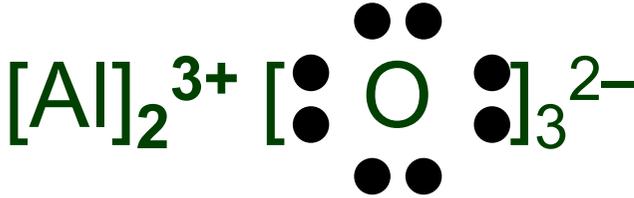
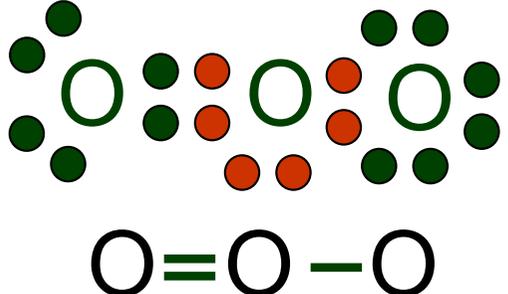
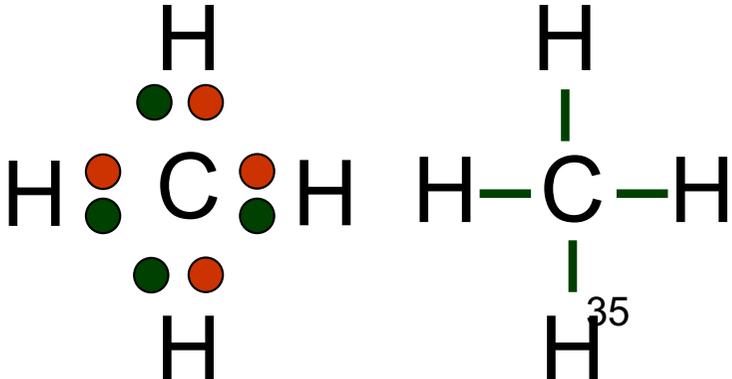
NaCl Ionico



H_2 Covalente

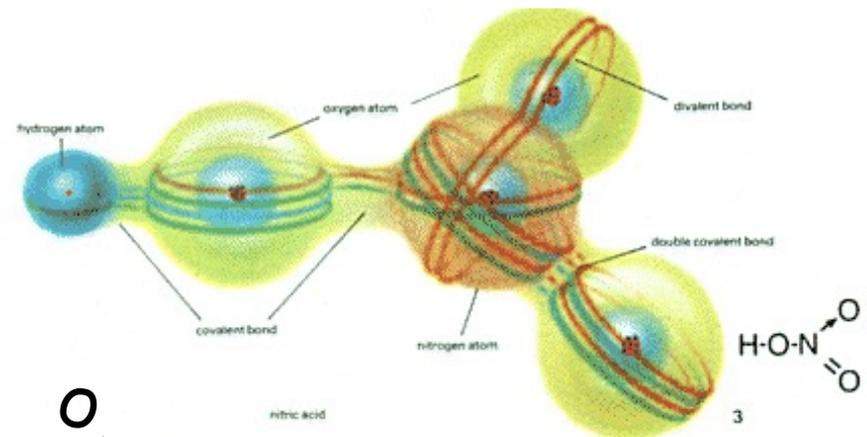
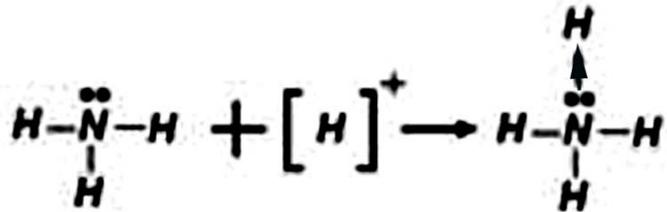
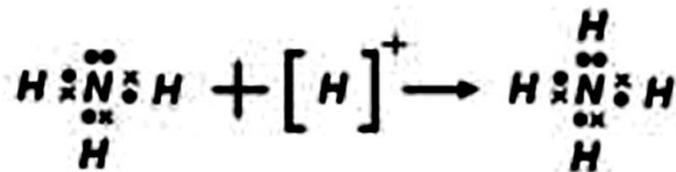


Legami multipli

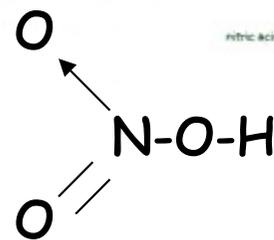
<p>HCl -Covalente</p>  <p>H—Cl</p>	<p>CO₂-Covalente</p>  <p>O=C=O</p>	<p>Na₂O - Ionico</p>  <p>[Na]₂⁺ [O]²⁻</p>
<p>NH₃ -Covalente</p>  <p>H—N—H</p> <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">H</p>	<p>O₂ -Covalente</p>  <p>O=O</p>	<p>I₂ Covalente</p>  <p>I—I</p>
<p>Al₂O₃ - Ionico</p>  <p>[Al]₂³⁺ [O]₃²⁻</p>	<p>O₃-Covalente</p>  <p>O=O—O</p>	 <p style="text-align: center;">H</p> <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">H³⁵</p>

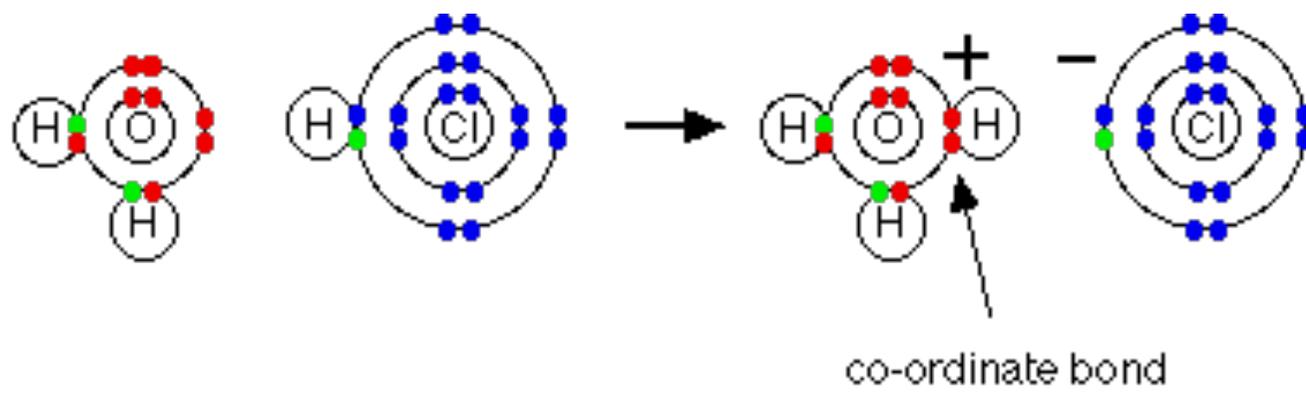
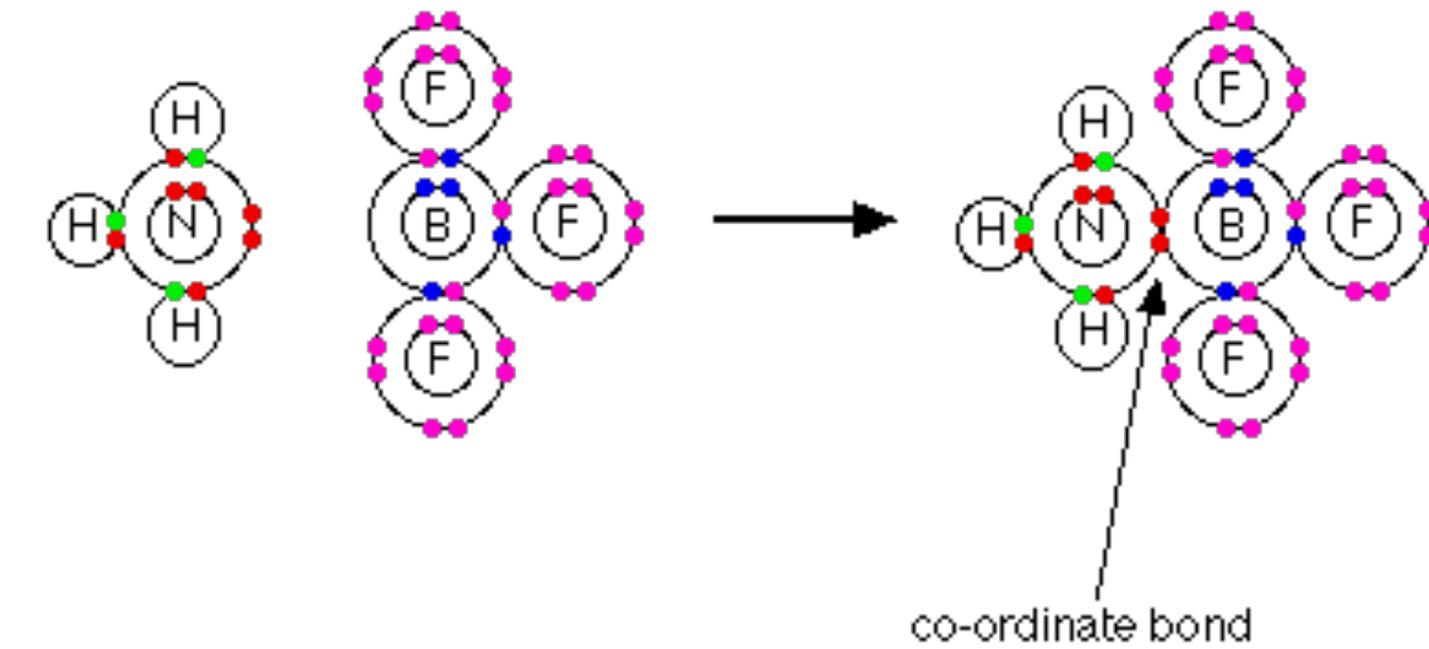
LEGAME DI COORDINAZIONE (DATIVO)

Un atomo condivide una coppia di elettroni con un altro atomo che ha un orbitale "vuoto" a disposizione

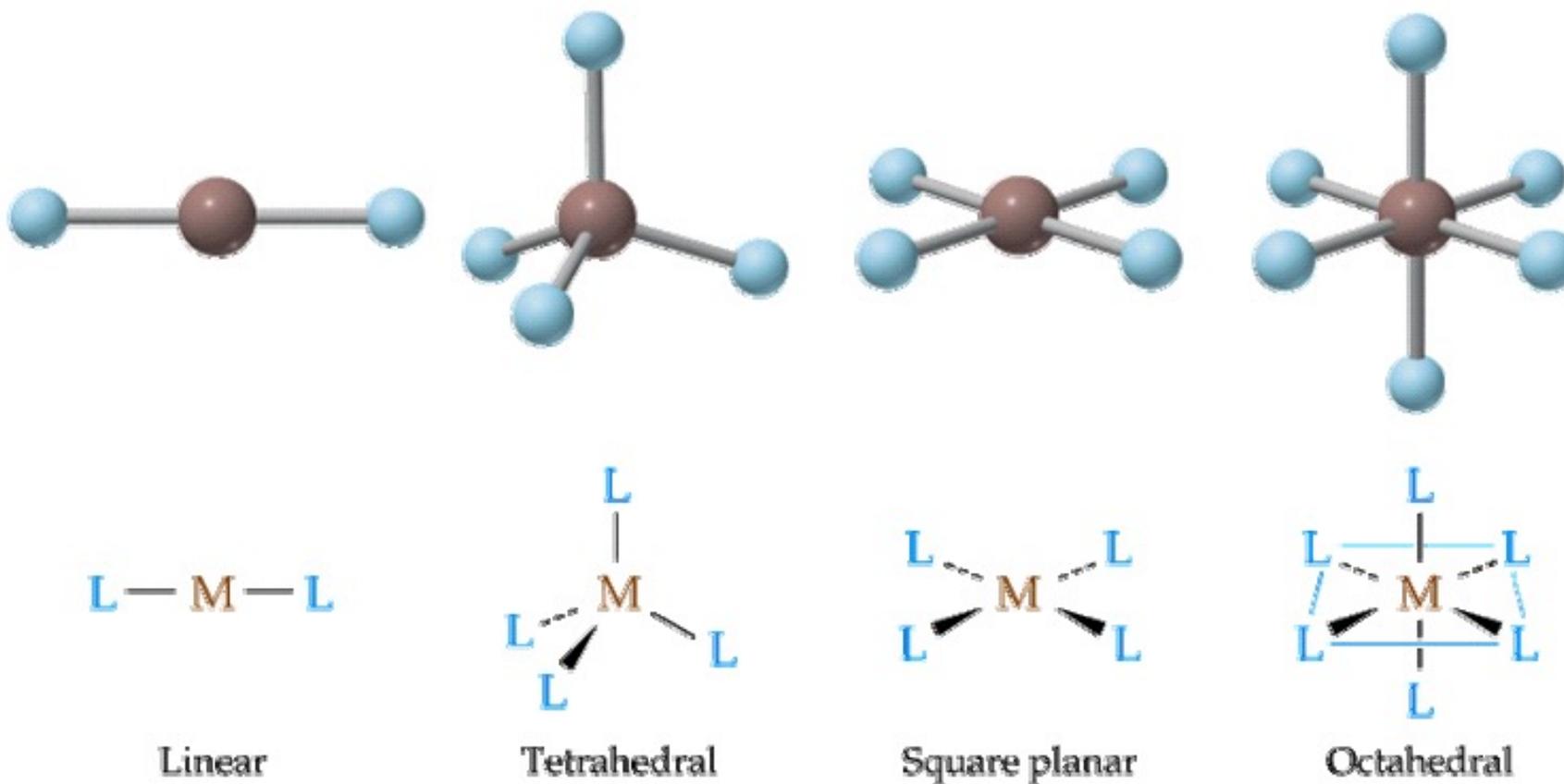


Acido nitrico



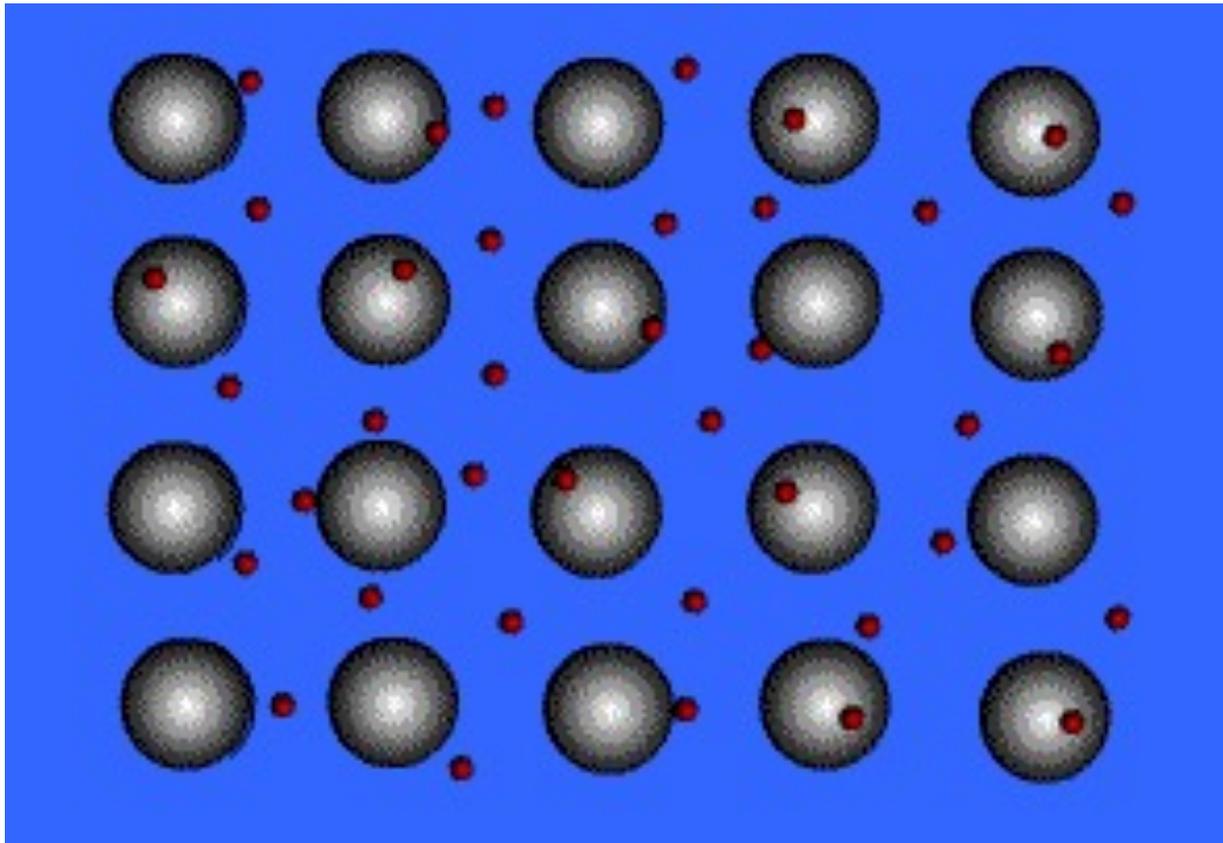


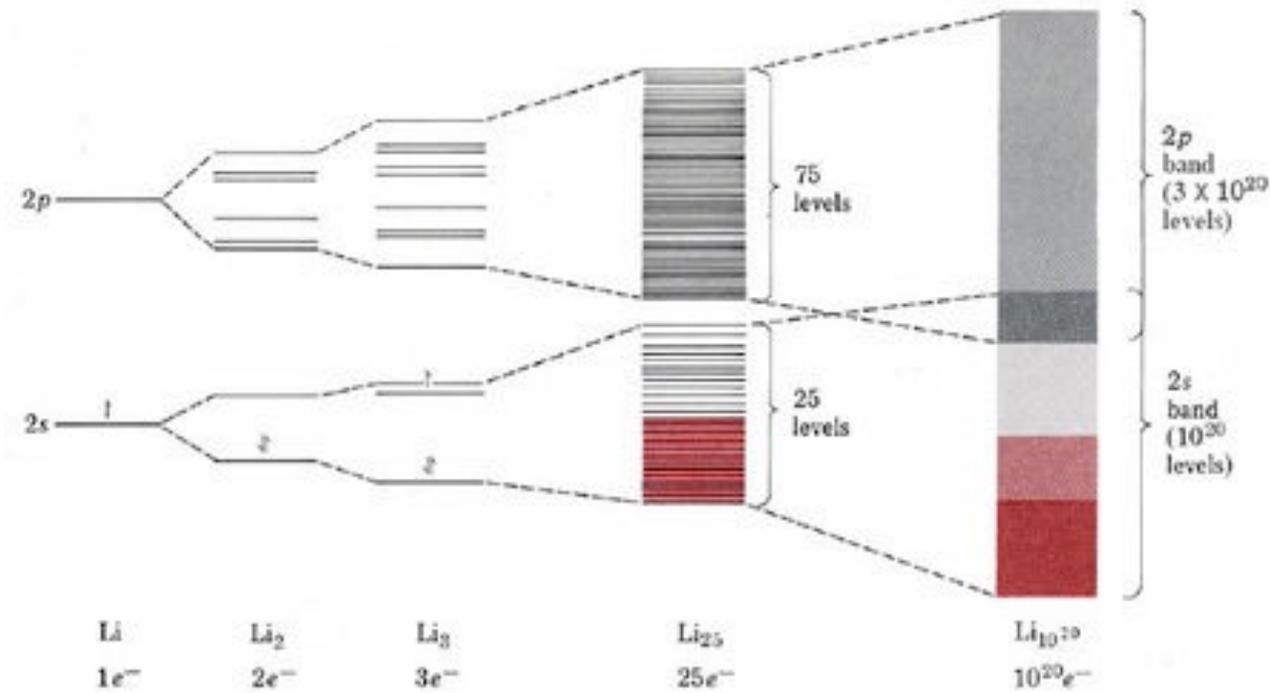
I metalli di transizione che posseggono orbitali d vuoti possono formare composti di coordinazione accettando fino a 6 coppie di elettroni.



Il legame metallico

Spiega la capacità di condurre la corrente elettrica. Gli elettroni esterni, legati debolmente, sono delocalizzati su orbitali degeneri (Na, Fe, Al, Cu, Ag).

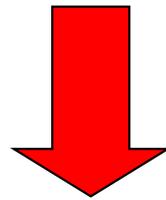




Molecular-orbital energies corresponding to delocalization of valence electrons over increasing numbers of Li atoms. A 1 mg sample of Li would contain nearly 10^{20} atoms. The corresponding orbital energies are so closely spaced that they constitute essentially continuous bands.

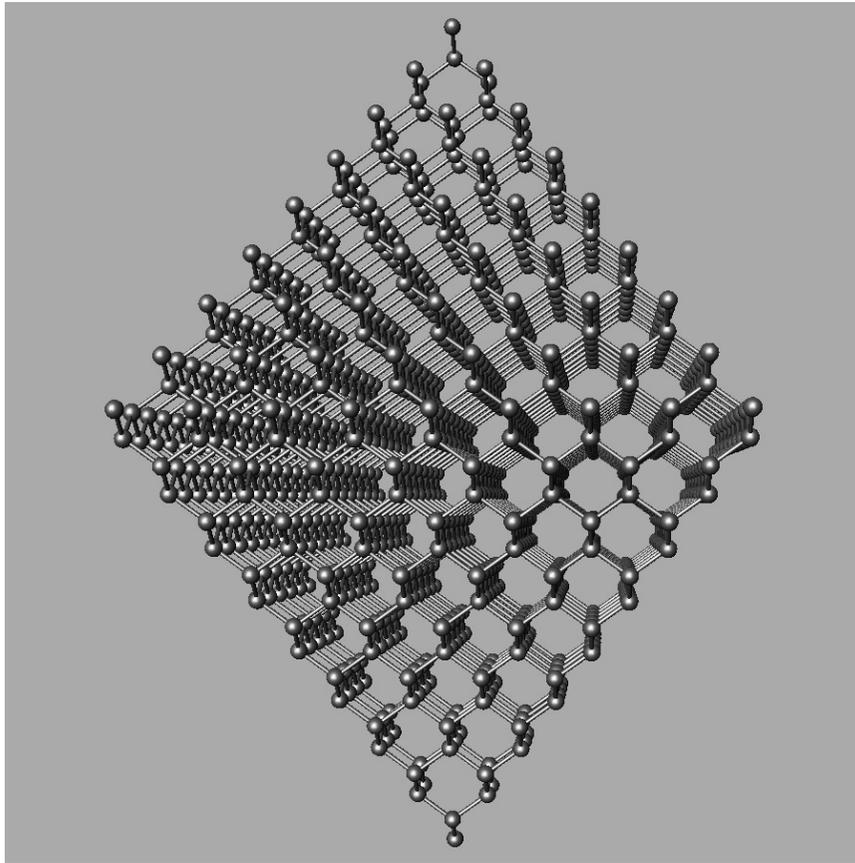
Interazioni intermolecolari

- Perchè alcuni composti sono solidi, altri liquidi ed altri ancora gassosi?
- Perchè dobbiamo fornire calore per passare a stati meno condensati?



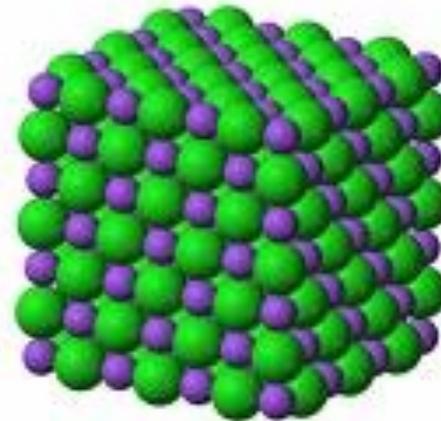
Dipende dalle interazioni tra molecole.

Interazioni forti, solidi molecolari es.: Diamante



Vaporizza a $3500^{\circ} C$

Legame ionico: cristalli di sali



NaCl fonde a $801^{\circ} C$

N.B. la forza di un legame si può misurare con l'energia necessaria per romperlo kcal/mole, kjoul/mole.

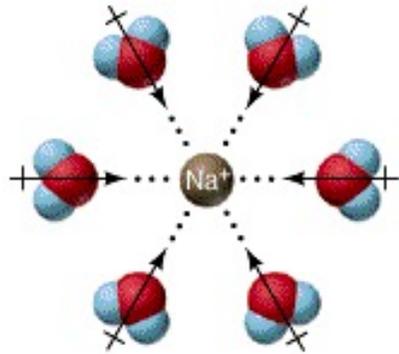
Interazioni intermolecolari deboli

Interazioni di natura elettrostatica.

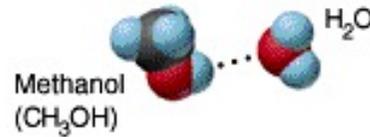
Interazioni tra dipoli (permanenti e indotti).

Legami idrogeno (Linus Pauling).

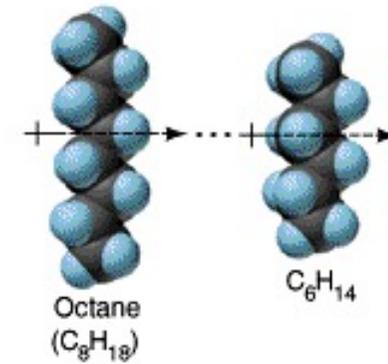
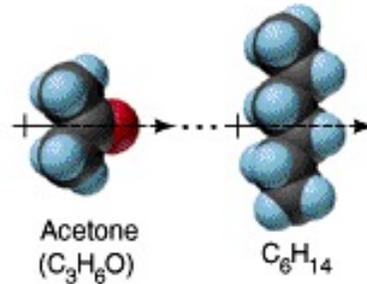
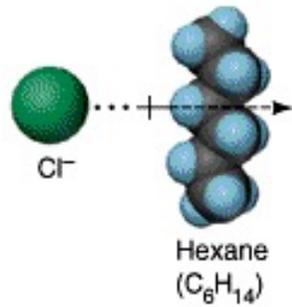
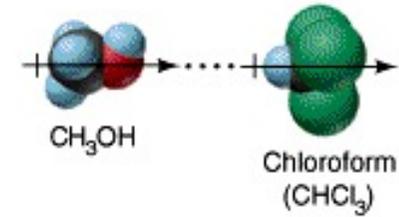
Ione-dipolo
40-600 kJ/mol



Legame idrogeno
10-40 kJ/mol



Dipolo-dipolo
5- 25 kJ/mol

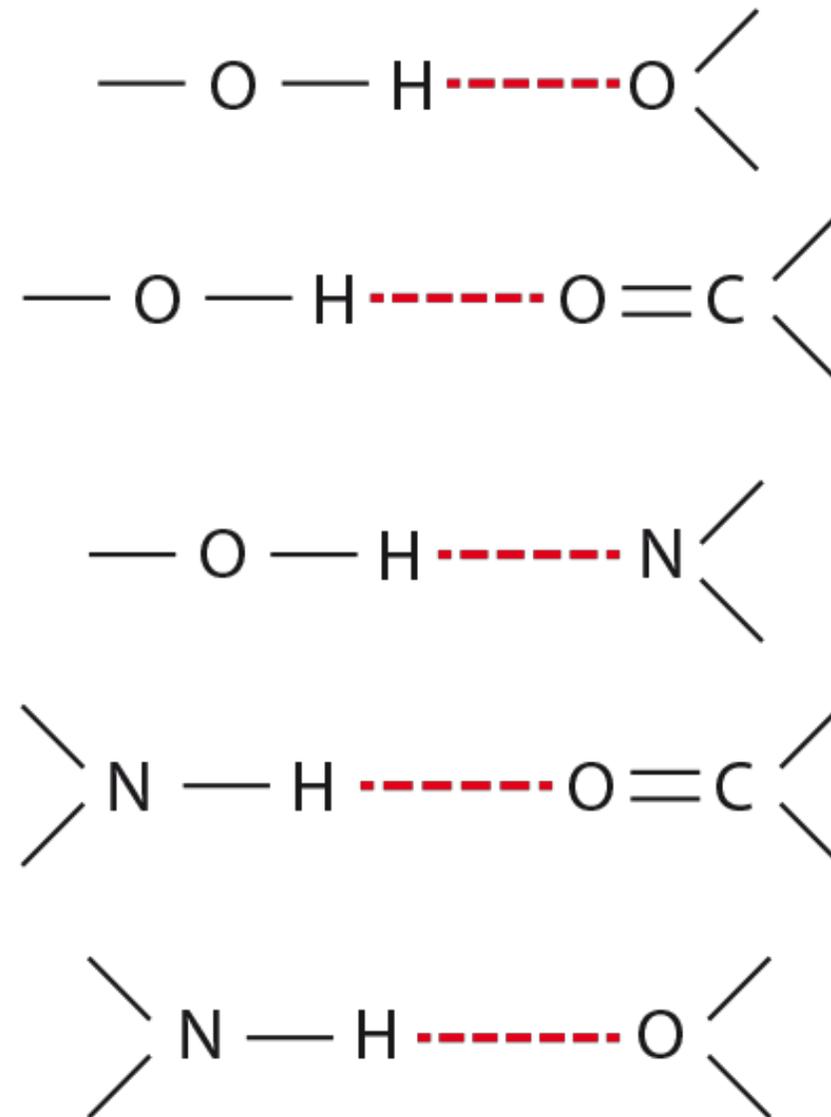


Ione-dipolo indotto
5-12 kJ/mol

Dipolo-dipolo indotto
2-10 kJ/mol

Dipolo indotto-dipolo indotto
F.D. di London 0.05-40 kJ/mol

donatore - - - - - accettore

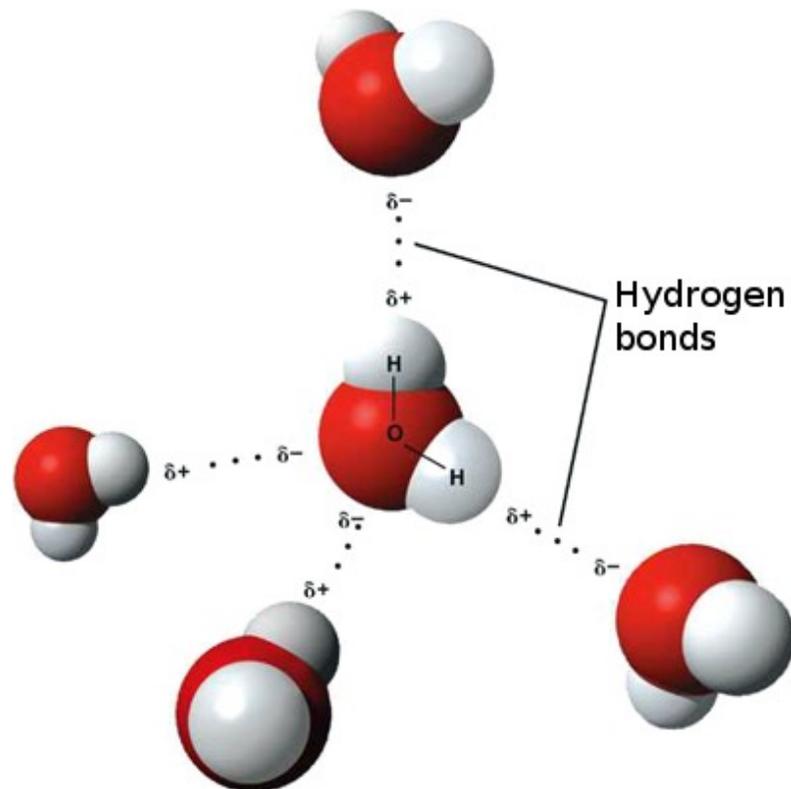


Il legame idrogeno è particolarmente importante in biologia.

Si osserva tra 1 atomo di idrogeno legato ad un atomo molto più elettronegativo (O, N, F, Cl)

e

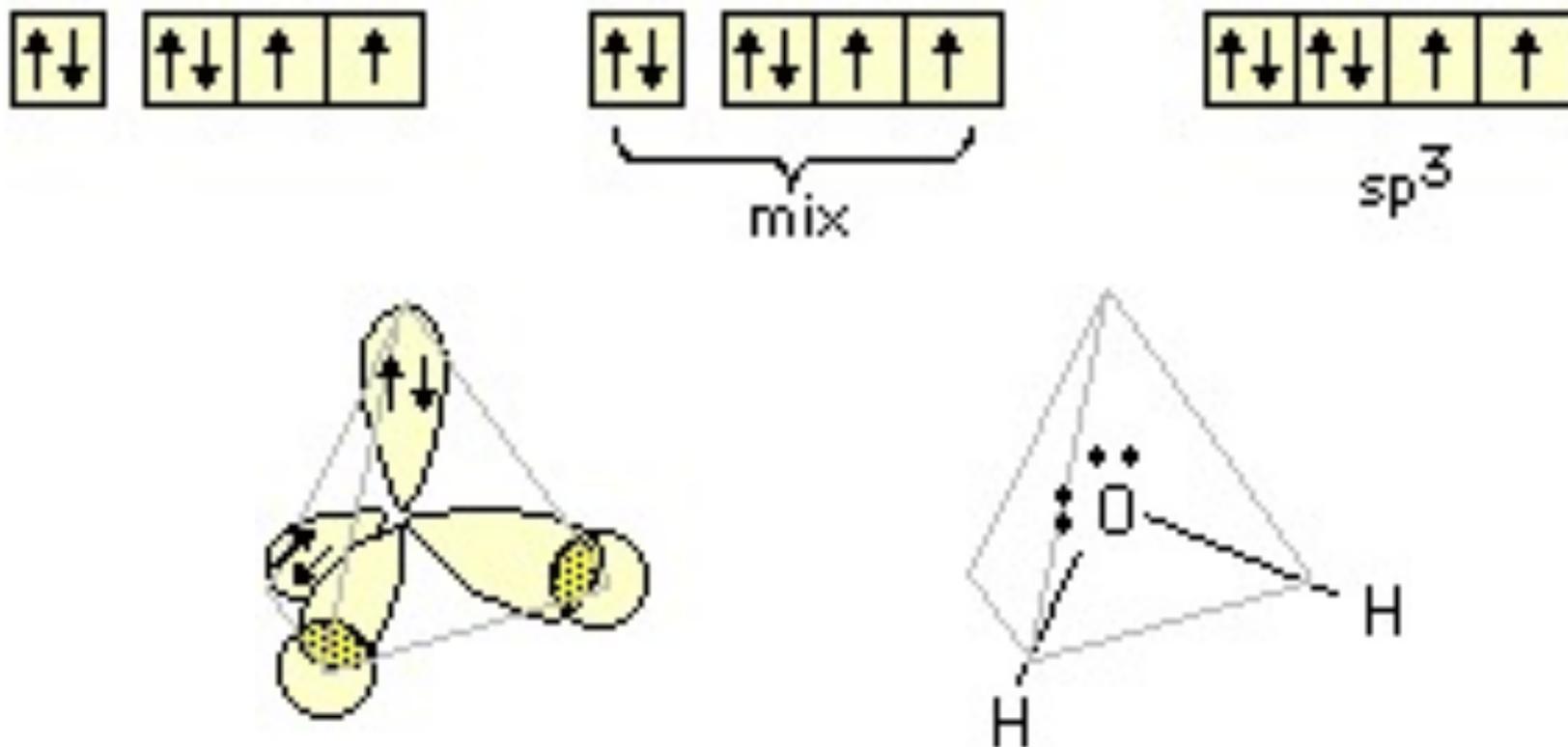
una coppia di elettroni di un altro atomo elettronegativo



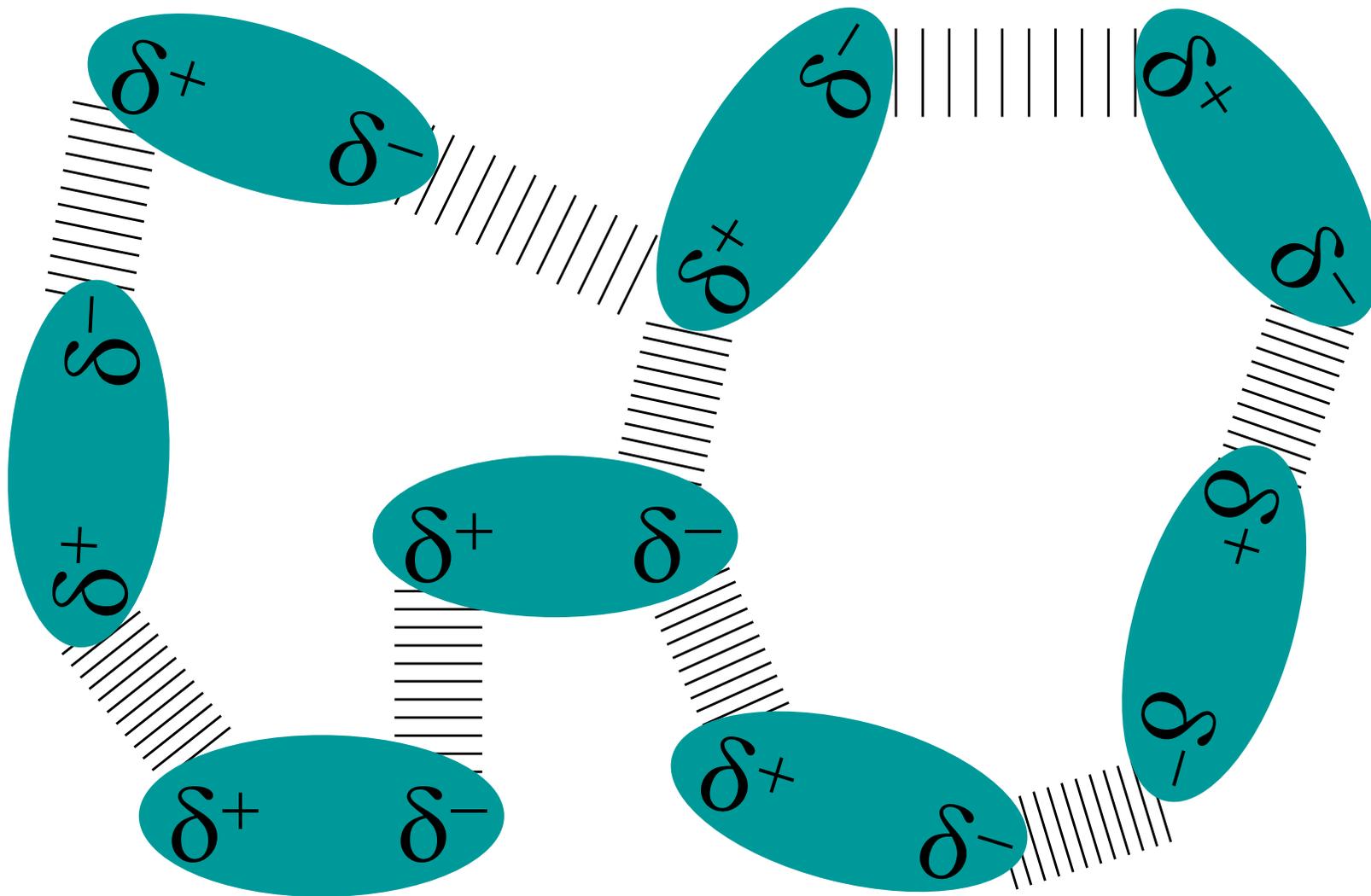
Legame idrogeno nell'acqua

Acqua e legame Idrogeno

Ibridazione sp^3 : 4 orbitali degeneri diretti ai vertici di un tetraedro, e gli elettroni che si impegnano in legame sono solamente i due spaiati. La **struttura dell'acqua è angolare** con l'atomo di ossigeno al vertice centrale legato ai due atomi di idrogeno.



Interazioni tra dipoli

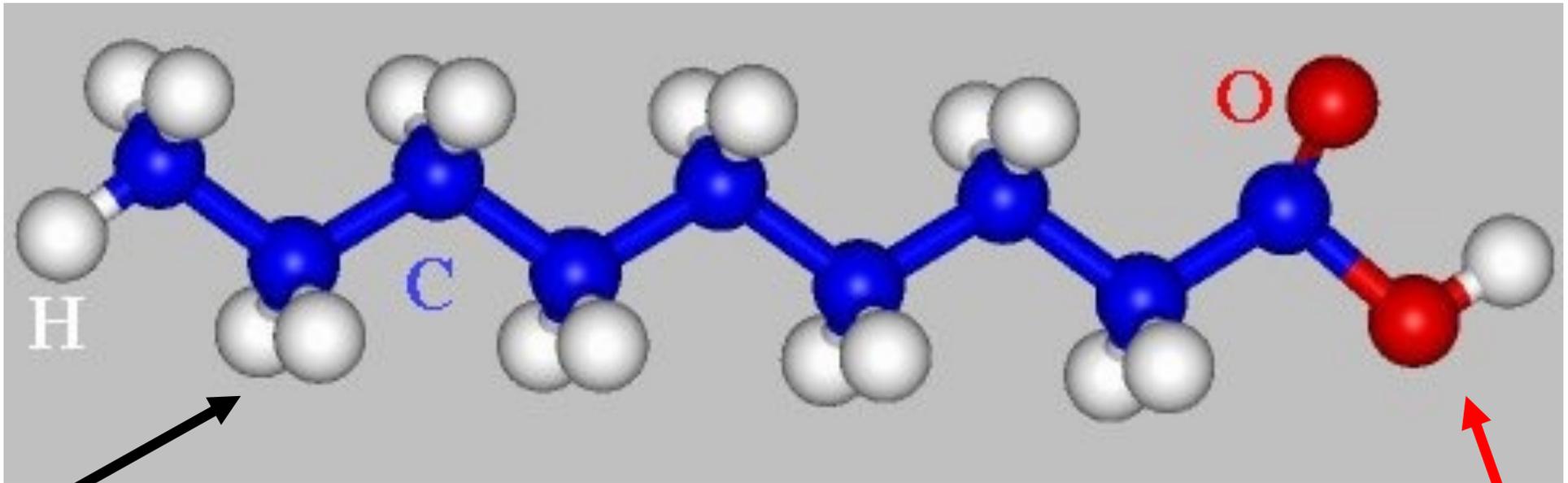


Dipoli Indotti

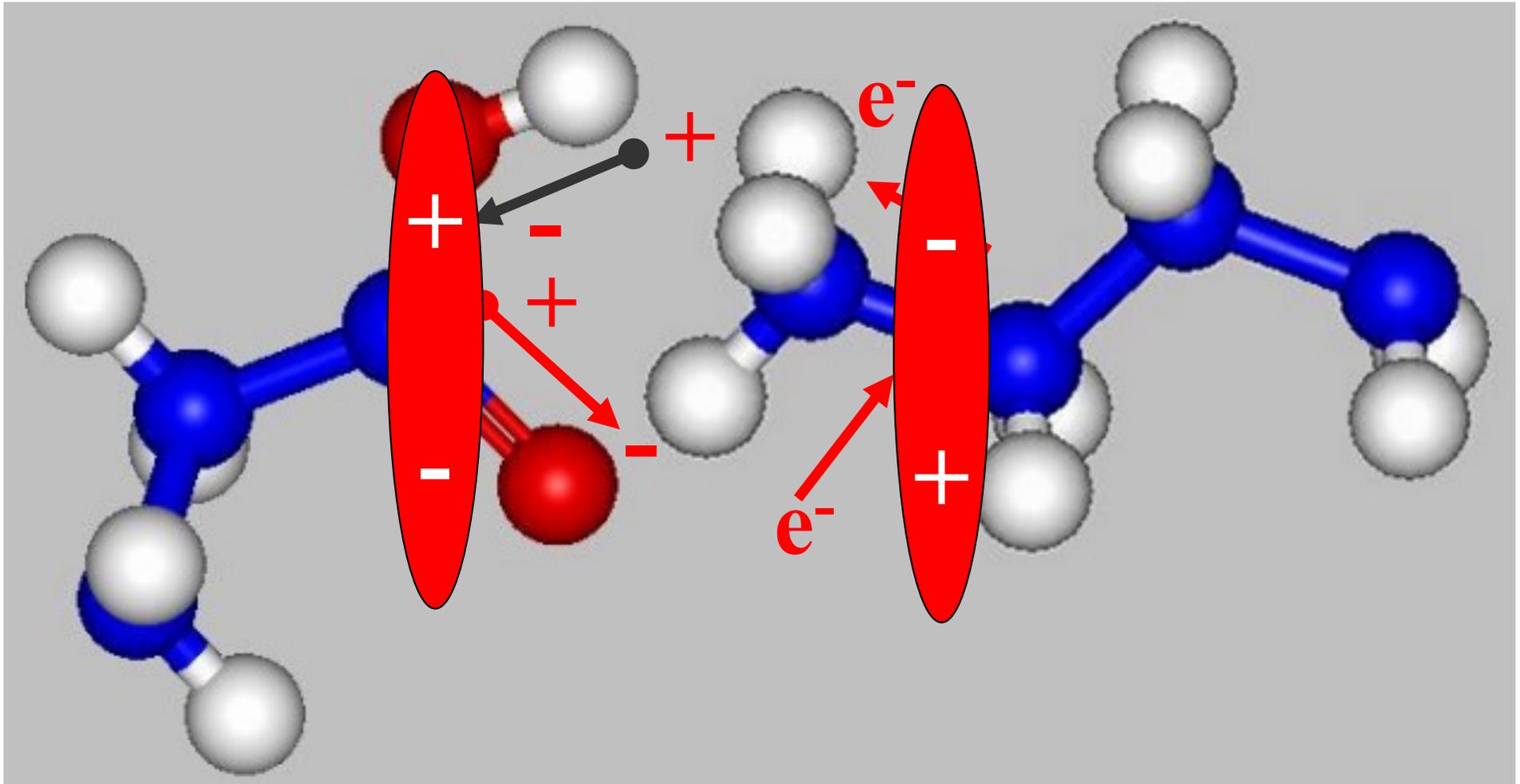
Quando una molecola con momenti dipolari permanenti si trova vicina alla parte non polare di un'altra molecola induce una asimmetria temporanea nella struttura elettronica di questa ultima.

Si forma un dipolo temporaneo con una disposizione delle cariche capace di sviluppare un'interazione attrattiva con il dipolo permanente

Dipoli Permanenti e Dipoli Indotti

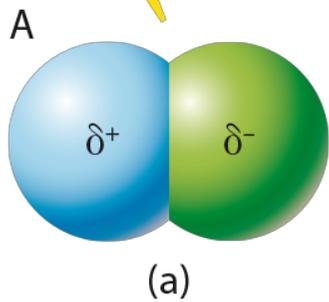


In una molecola di questo tipo sono presenti atomi con elettronegatività simile (**C** e **H**: **2,1**) ed atomi con forte elettronegatività (**O** : **3,5**). Nella molecola vi è una parte apolare ed una **polare**.

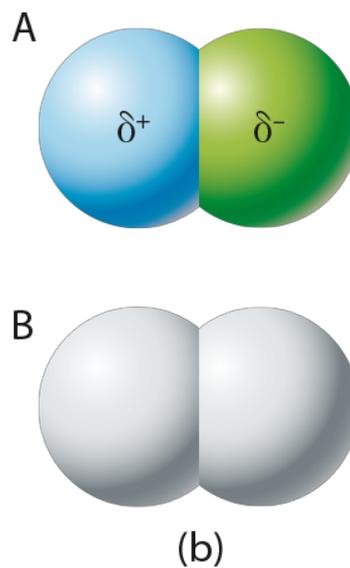


Il dipolo permanente induce (genera) nell' altra molecola un dipolo tale da generare interazioni attrattive. Se le due molecole si allontanano, il dipolo indotto sparisce.

Nella molecola A, la carica elettrica sbilanciata genera un dipolo temporaneo.



Il dipolo temporaneo della molecola A induce un dipolo nella molecola vicina, B.



Si instaura una forza di Van der Waals tra i dipoli temporanei di A e B.

