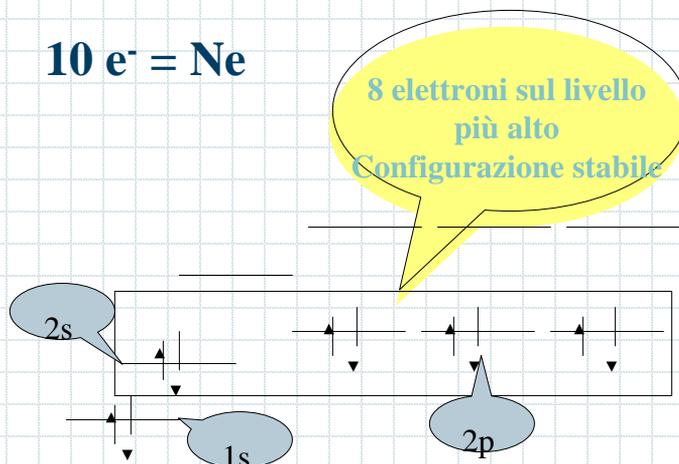


Gli elettroni ed il legame chimico

✓ È al livello degli elettroni di frontiera (elettroni collocati a più *alta energia* nell'atomo) che avvengono gli *scambi* e le *condivisioni* tali da generare il legame interatomico.

✓ La Chimica si rivolge essenzialmente allo studio del comportamento di questi elettroni di frontiera.

Orbitali dello strato di valenza



Regola dell'ottetto

- ✓ Gli atomi tendono a raggiungere la configurazione elettronica del più vicino gas nobile inerte (regola di Lewis-Pauling). La particolare stabilità dei gas nobili è evidenziata dalla loro elevata energia di ionizzazione, dalla bassissima affinità elettronica e dalla generale assenza di reattività chimica.
- ✓ Per fare ciò possono:
 - perdere/acquistare elettroni (formazione di ioni)
 - formare legami condividendo elettroni

Simbologia di Lewis

Possiamo descrivere lo strato più esterno dell'atomo (n più grande) come una serie di puntini (elettroni di valenza) attorno al simbolo dell'elemento.

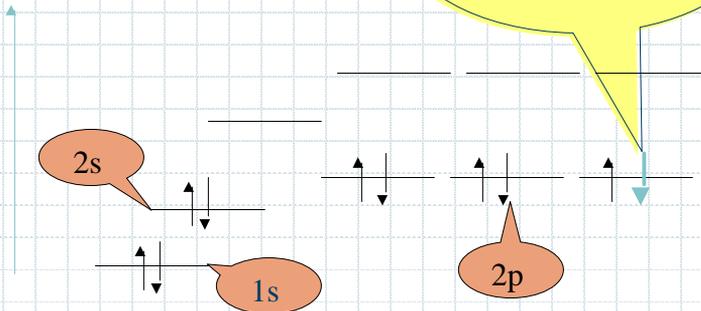
Questo permette di raffigurare semplicemente il raggiungimento dell'ottetto e la formazione di ioni

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•

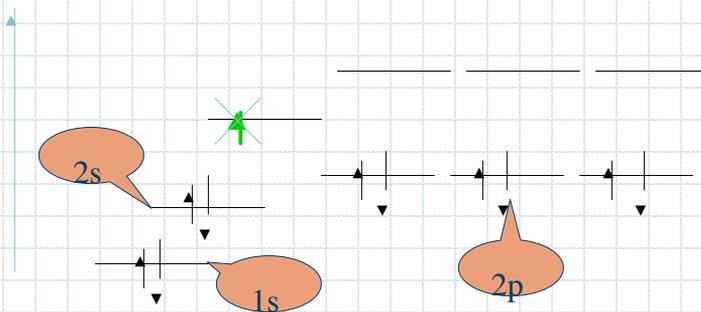
Completamento degli orbitali di frontiera



8 elettroni sul livello più alto
Configurazione stabile



Rimozione di elettroni dagli orbitali di frontiera



Il legame ionico

- ✓ Le specie cariche positivamente (**Na⁺**) sono definite cationi
- ✓ Le specie cariche negativamente (**F⁻**) sono definite anioni

Il legame ionico si forma attraverso scambi di elettroni tra 2 specie:

una che **cede** elettroni (diventa **cationica**)

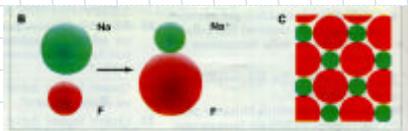
una che **acquisisce** elettroni (diventa **anionica**)

Legame ionico



L'interazione elettrostatica dà origine al legame ionico

Questo legame è tipico dei sali

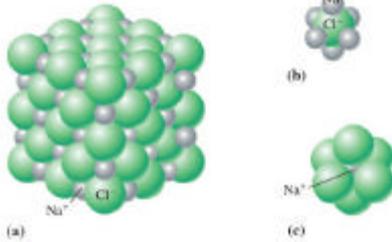


Grandi forze elettrostatiche fra cationi ed anioni stabilizzano il solido cristallino

(ad es., NaCl fonde a 1075 K)

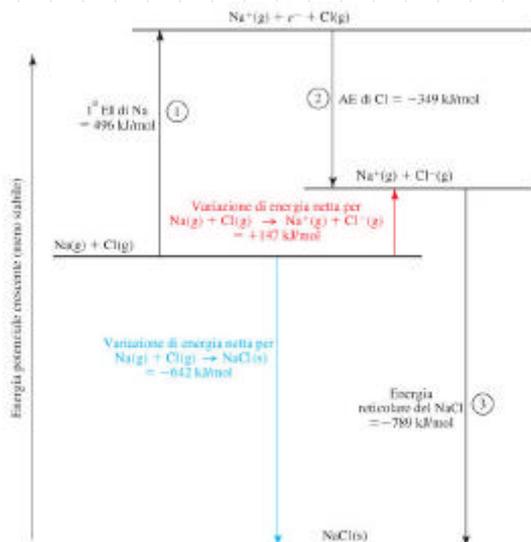
Legame ionico

L'interazione + <-> - non è direzionale, ma un catione è attratto da tutti gli anioni vicini, quindi respinto da tutti i cationi prossimi e via così.



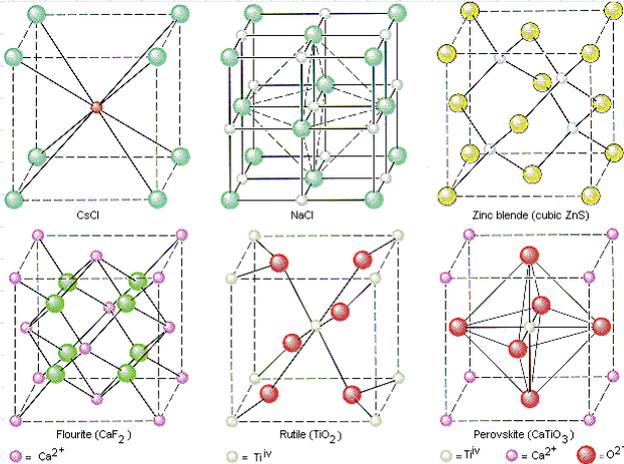
Si definisce una struttura di equilibrio fortemente ordinata e energeticamente favorita: l'abbassamento di energia per formazione del cristallo ionico (energia reticolare) è molto maggiore di quella richiesta per la formazione degli ioni. L'energia reticolare è l'energia che deve essere fornita ad una mole di sale per trasformarlo negli ioni costituenti.

Legame ionico



Strutture ioniche

A seconda della carica degli ioni e del loro raggio, l'ottimizzazione delle interazioni attrattive e repulsive porta a strutture cristalline differenti



Solidi ionici

Si generano

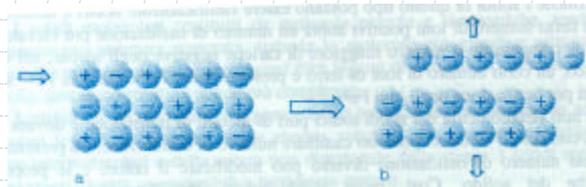
- **solidi cristallini** (organizzati nello spazio secondo schemi geometrici regolari)
- **fragili** (se facciamo scorrere un blocco di ioni sopra un altro mandiamo in frantumi il cristallo per via delle forti attrazioni e repulsioni)
- **alto punto di fusione** (all'aumentare della T gli ioni si muovono sempre di più dalle loro posizioni di equilibrio fino a che viene vinta l'energia reticolare e la struttura collassa)

Se l'energia reticolare è molto alta i cristalli saranno particolarmente stabili (ad esempio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ costituente delle ossa)

Solidi ionici

Sono contraddistinti essenzialmente dalle seguenti proprietà:

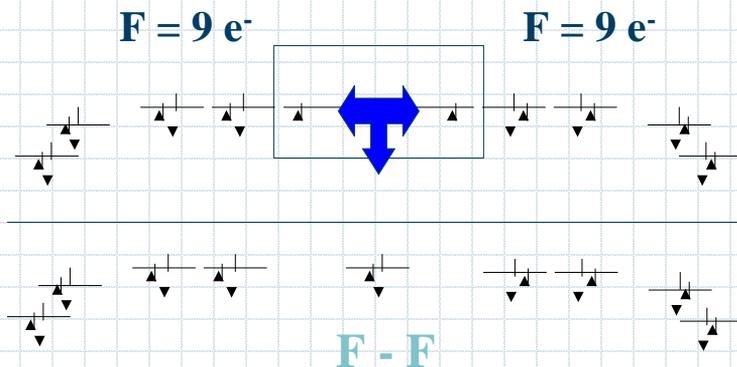
- ✓ **Cristallini**
- ✓ **Fragili**
- ✓ **Altobollenti**
- ✓ **Isolanti**



Le grandi forze elettrostatiche fra cationi ed anioni impediscono per un sale allo stato solido lo scorrimento reciproco dei piani reticolari

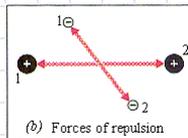
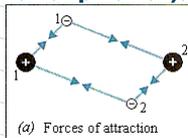
Legame covalente

Il legame covalente consiste nella condivisione degli elettroni mancanti al completamento dello strato orbitalico di valenza



Legame covalente

In due atomi vicini abbiamo (a) due nuove forze di attrazione (tra l'elettrone di un atomo ed il protone di un altro) e (b) due nuove forze di repulsione (rispettivamente tra i due elettroni ed i due protoni).

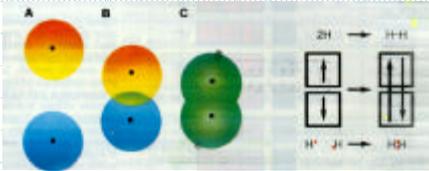


Per far sì che la molecola H_2 sia più stabile di una coppia di atomi di H isolati, le forze di attrazione devono essere maggiori delle forze di repulsione:

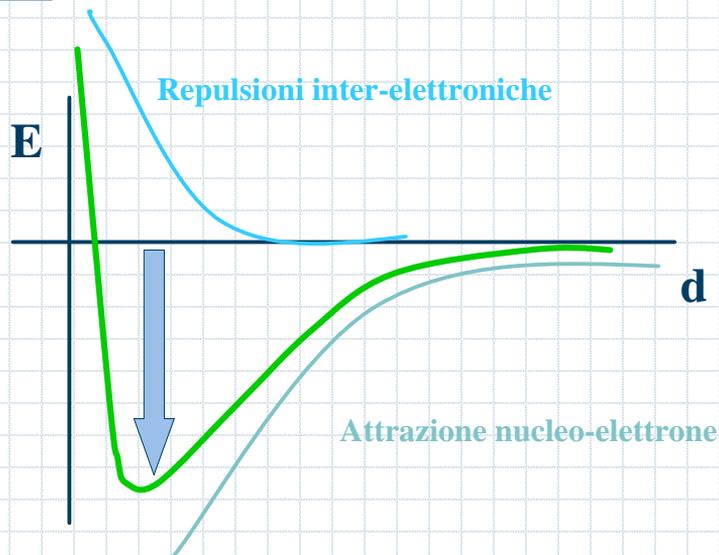


- gli elettroni hanno spin (-) e minore repulsione elettronica

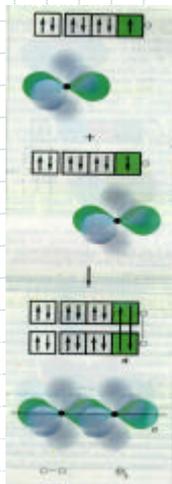
- gli elettroni sono posizionati tra i due nuclei e minore repulsione nucleare.



Legame covalente

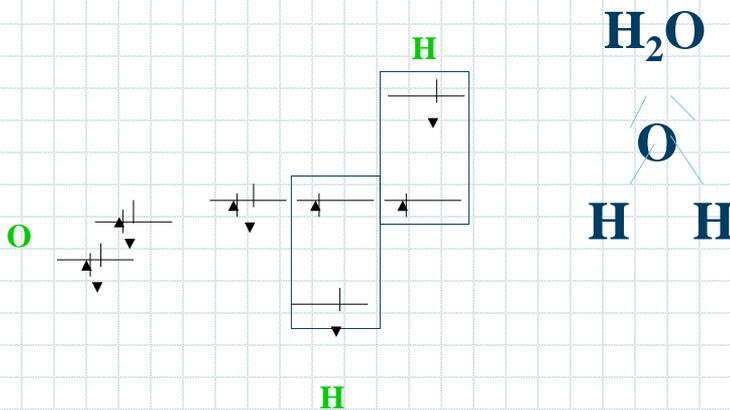


Legame covalente



Le coppie elettroniche che non vengono condivise in un legame, ma restano sui rispettivi atomi vengono chiamate *coppie solitarie* o *isolate*.

Legame covalente



Legami multipli

All'aumentare dell'ordine di legame diminuisce la distanza tra i nuclei degli atomi legati (*distanza o lunghezza di legame*)

PERO':

Le coppie elettroniche di legame si respingono e possono indebolire il legame stesso. Un doppio legame non è due volte più forte di un legame semplice.

Forza di un legame chimico

L'*energia di legame* è l'energia necessaria a rompere il legame (*dissociazione*) nella reazione:



Una energia di legame elevata significa che occorre fornire una notevole quantità di energia per scindere il legame. Una molecola con forti legami tenderà meno a reagire.

Forza di un legame chimico

- **aumenta all'aumentare del numero di legami, perchè aumentano gli elettroni che congiungono gli atomi;**

legame	distanza di legame (Å)	energia di legame (kJ/mol)
C-C	1.54	347
C=C	1.34	522
C≡C	1.20	961

- **diminuisce con l'aumentare delle coppie solitarie poste sugli atomi contigui, perchè coppie solitarie si respingono ed allontanano gli atomi;**

molecola		energia di legame (kJ/mol)
H ₂		436
F ₂		158

Forza di un legame chimico

- **diminuisce con l'aumentare delle coppie solitarie poste sugli atomi contigui, perchè coppie solitarie si respingono ed allontanano gli atomi;**

molecola		energia di legame (kJ/mol)
H ₂		436
F ₂		158

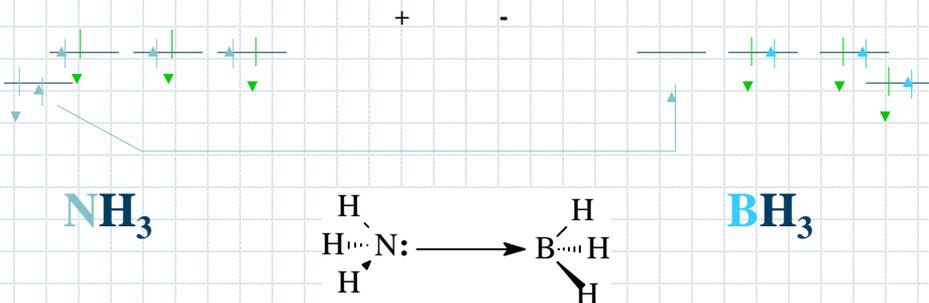
Forza di un legame chimico

diminuisce con l'aumentare dei raggi atomici, perchè gli atomi legati non riescono ad avvicinarsi in maniera efficace.

molecola	energia di legame (kJ/mol)
O-H	463
S-H	338
Se-H	312
Te-H	267
H-F	565
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	299

Legame dativo

Gli orbitali vuoti dello stato di valenza negli elementi possono essere riempiti da doppietti elettronici disponibili di altri elementi che condividono gli elettroni in modo che entrambi gli elementi raggiungano l'ottetto:



Regola dei 18 elettroni per il blocco d

La saturazione elettronica dello strato di valenza per i metalli del blocco d comporta l'occupazione di 9 orbitali, per un totale di 18 e⁻



Per completare lo strato di valenza dei metalli del blocco f (lantanidi, attinidi), occorrono 32 elettroni. Effetti sterici ed elettronici tendono qui a “sfumare” il valore di questa regola

Elettroni e la valenza degli elementi

Sono qui di seguito dati, per i più comuni elementi della tavola periodica, il numero di elettroni che possono essere utilizzati per formare **legami chimici**. Questi numeri, caratteristici per ogni elemento, determinano quindi le **valenze chimiche**, ossia il n° tipico di legami chimici che un elemento può instaurare con altri all'interno di una struttura molecolare. Elettroni di legame e le relative valenze sono pertanto ricavabili dall'analisi della **configurazione elettronica esterna** dell'elemento considerato.

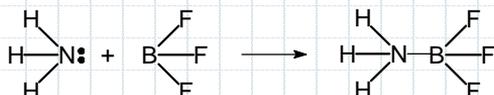
- ✓ metalli del I gruppo, H ® 1 e⁻;
- ✓ metalli del II gruppo ® 2 e⁻;
- ✓ F ® 1 e⁻; Cl, Br, I ® 1, 3, 5, 7 e⁻;
- ✓ O ® 2 e⁻; S ® 2, 4, 6 e⁻;
- ✓ N ® 3 (5) e⁻; P, As, Sb ® 3, 5 e⁻;
- ✓ C, Si, Ge ® 4 e⁻; Sn, Pb ® 2, 4 e⁻

Eccezioni alla regola dell'ottetto

composti con meno di otto elettroni di valenza

alcuni composti presentano meno di quattro coppie di elettroni di valenza (a parte l'idrogeno che può possedere solo due elettroni di valenza formando un solo legame covalente).

trifluoruro di boro BF_3 (molecola planare): Il boro ha attorno a se solo 6 elettroni P un orbitale di valenza vuoto e disponibile ad accettare una coppia di elettroni non condivisi P *legame covalente coordinato o dativo*



Eccezioni alla regola dell'ottetto

composti con numero dispari di elettroni

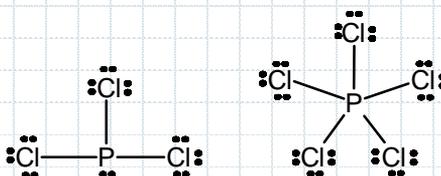
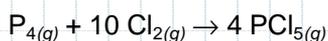
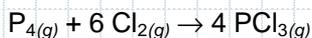
nella grande maggioranza delle molecole il numero di elettroni è pari, con gli spin appaiati. In molecole come ClO_2 , NO ed NO_2 il numero di elettroni è dispari, ovvero qualcuno dei loro atomi non raggiunge l'ottetto P *radicali*, molecole generalmente molto reattive.



Eccezioni alla regola dell'ottetto

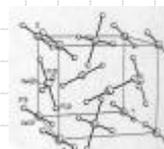
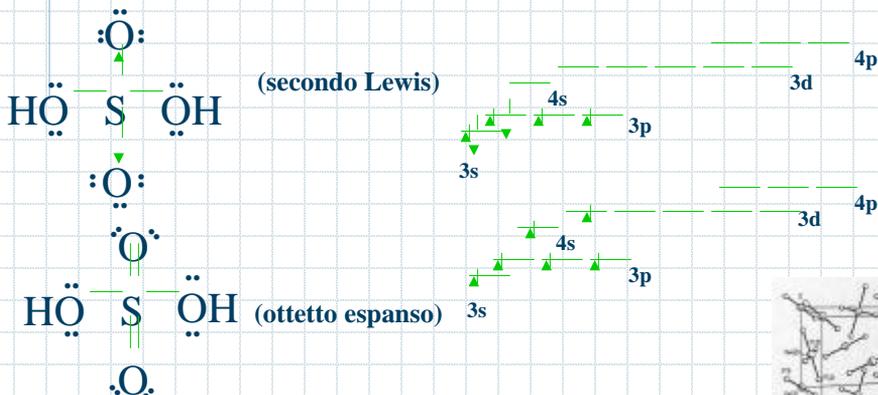
composti con più di otto elettroni di valenza

se l'atomo centrale possiede orbitali d vuoti (a partire dal 3° periodo) ad energia non troppo elevata sarà in grado di fare posto a 10 elettroni e più \neq *ottetto espanso*. Siamo in presenza di *covalenza variabile*, ovvero attitudine a dare legami in numero variabile.



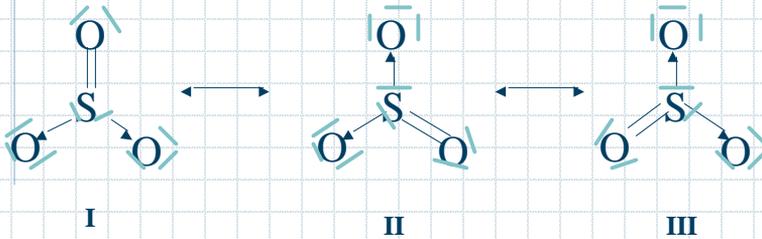
L'espansione dell'ottetto

Talvolta, per elementi non-metallici del blocco p, legati ad elementi più elettronegativi (per esempio, H_2SO_4 , PF_5 , SF_6 , $HClO_4$), è possibile formare legami risultanti dalla promozione di alcuni elettroni negli orbitali dello strato successivo:

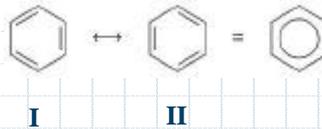


La Risonanza

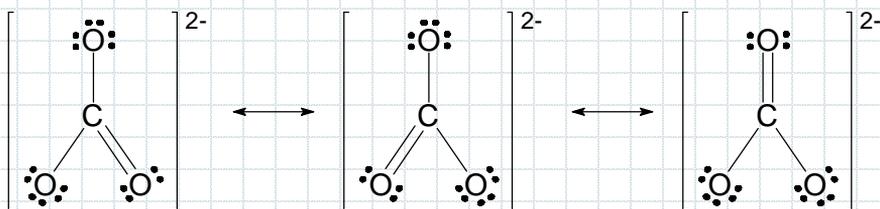
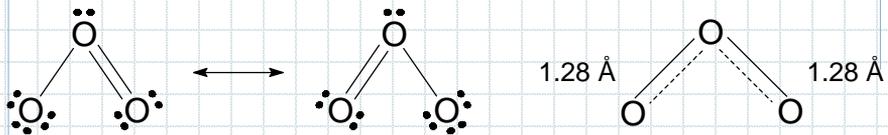
Una struttura chimica può far “risuonare” i suoi legami su differenti configurazioni



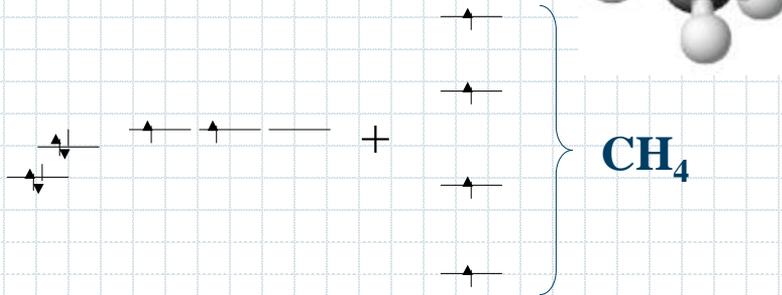
Il più celebre esempio di risonanza di legame è quello della molecola organica del benzene (Kekulé)



La Risonanza

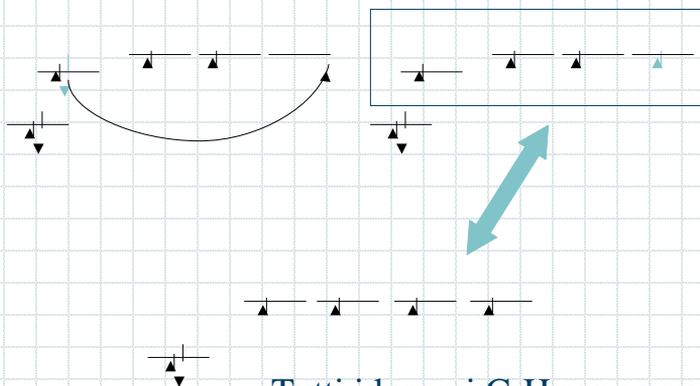


Legami e struttura



Sperimentalmente, si verifica che tutti i legami C-H sono uguali!!!

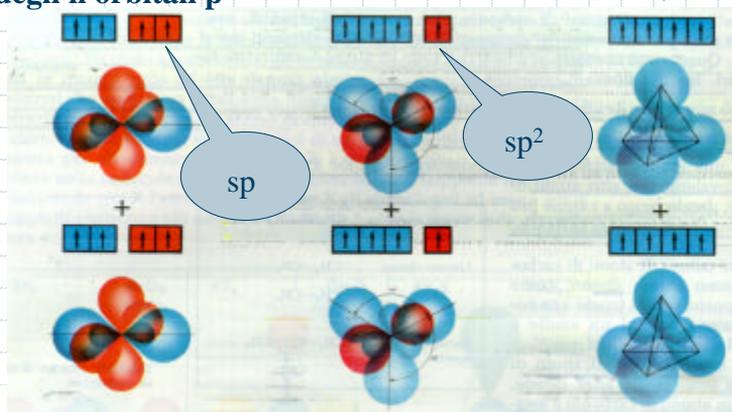
Orbitali ibridi



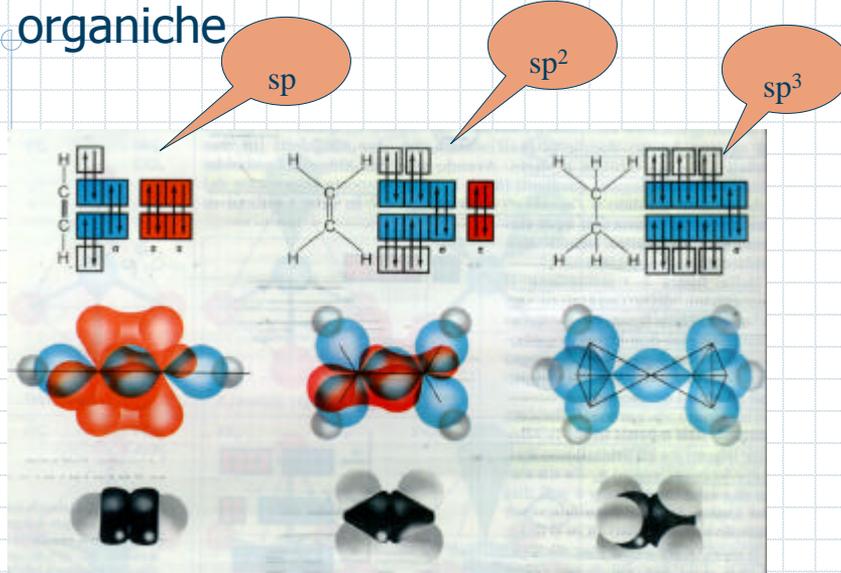
Tutti i legami C-H sono uguali,
Avviene una “mescolanza” tra
l’orbitale s e i 3 orbitali p

Ibridizzazioni

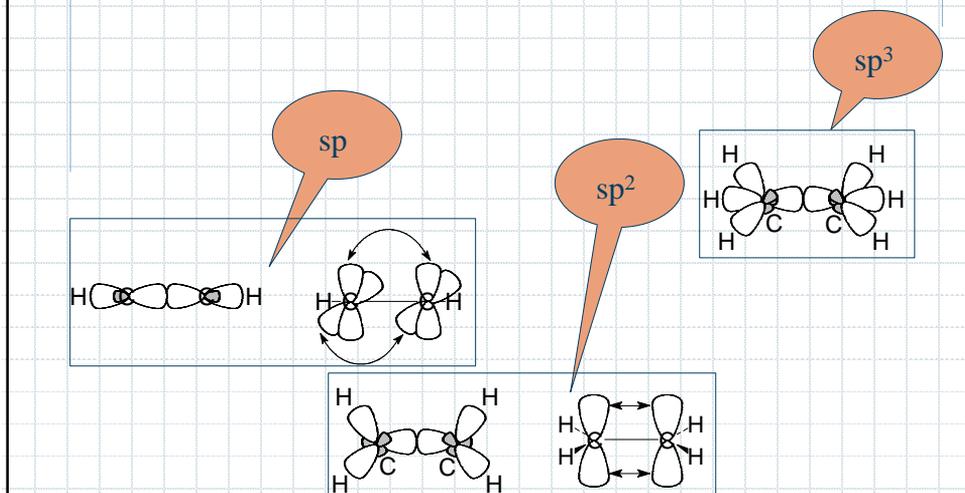
sp^n indica il mescolamento dell'orbitale s e degli n orbitali p



Ibridizzazioni del carbonio e strutture organiche



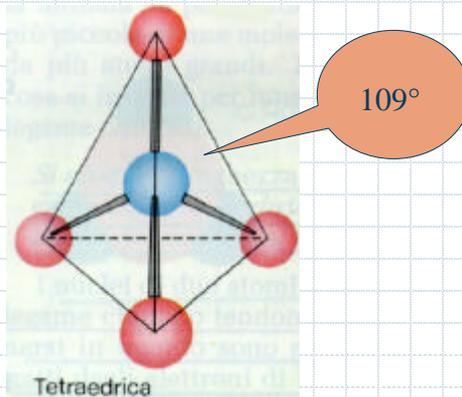
Ibridizzazioni del carbonio e strutture organiche



La forma delle molecole

- ✓ Gli atomi si dispongono in modo da conseguire la massima stabilità strutturale:
 - ✓ ad una certa distanza di legame
 - ✓ con un certo angolo di legame
- ✓ Vengono rese massime:
 - ✓ la sovrapposizione tra gli orbitali del legame
 - ✓ la distanza tra atomi legati
 - ✓ la distanza tra orbitali pieni e di non legame

Legami ibridi e struttura

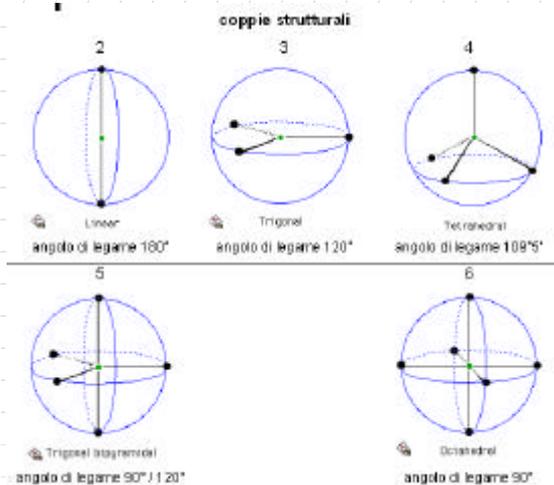


L'ibridizzazione permette l'esplicazione del massimo numero di legami energeticamente stabili e la loro collocazione spaziale energeticamente più stabile

Il modello VSEPR

La geometria delle molecole può essere sorprendentemente descritta in modo estremamente realistico da un semplice modello teorico, il **Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR)**. Sostanzialmente, questo modello prevede che gli elettroni dei doppietti elettronici (legami e coppie solitarie) tendano a minimizzare le loro repulsioni. Pertanto, la loro presenza tende a **distorcere** le geometrie strutturali della molecola, in modo da *minimizzare* le loro repulsioni elettrostatiche interelettroniche

Il modello VSEPR



Il modello VSEPR

coppie strutturali	coppie di legame	coppie isolate	distribuzione elettronica	geometria molecolare	esempio
2	2	0	lineare	lineare	BeF ₂ F—Be—F
3	3	0	trigonale planare	trigonale planare	BF ₃ 
	2	1	trigonale planare	piegata	O ₃ 

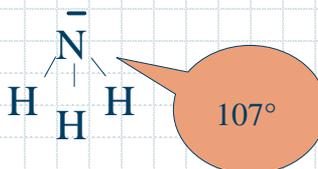
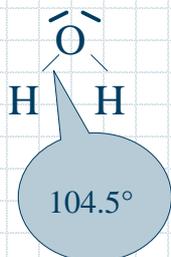
Il modello VSEPR

coppie strutturali	coppie di legame	coppie isolate	distribuzione elettronica	geometria molecolare	esempio
4	4	0	tetraedro	tetraedro	CH ₄ 
	3	1	tetraedro	piramide trigonale	NH ₃ 
	2	2	tetraedro	piegata	H ₂ O 

Il modello VSEPR

coppie strutturali	coppie di legame	coppie isolate	distribuzione elettronica	geometria molecolare	esempio
5	5	0	bipiramide trigonale	bipiramide trigonale	PF ₅ 
6	6	0	ottaedro	ottaedro	SF ₆ 

Esempi di strutture



La polarità

- ✓ I legami covalenti eteronucleari "spostano" la carica del legame sull'atomo più **elettronegativo**
- ✓ L'elettronegatività è il parametro di riferimento utilizzato per valutare il trasferimento di carica elettronica
- ✓ Le molecole, a seconda della loro **geometria** e **composizione**, assumono una determinata **polarità** (momento di dipolo)

La polarità

Le coppie elettroniche condivise tra atomi differenti non lo sono necessariamente in egual misura. In un *legame apolare* gli elettroni sono ugualmente condivisi tra gli atomi, mentre in un *legame (covalente) polare* uno dei due atomi li attrae più fortemente, al limite di dare un legame ionico \Rightarrow **elettronegatività (c)**.

La coppia elettronica condivisa risiederà di preferenza sull'atomo più elettronegativo.

La polarità

L'entità del dipolo elettrico si riporta come *momento di dipolo m* , espresso in debye, ed una freccia con punta verso la carica negativa.

Se la somma vettoriale dei momenti dipolari dei vari legami componenti la molecola non è nulla, la molecola sarà polare.

- *Molecole biatomiche sono polari se lo è il legame (praticamente sempre nel caso di molecole eteronucleari);*

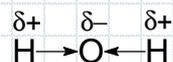
Molecole poliatomiche sono polari se lo sono i legami e se questi sono disposti nello spazio in maniera da non potersi elidere.

La polarità

La differenza di elettronegatività tra due atomi misura la polarità del legame: maggiore è la differenza, maggiore è la polarità.

H elettronegatività = 2.2

O elettronegatività = 3.5



Δ elettronegatività = 1.3

Il legame sarà polare, con una parziale carica (δ) positiva sull'H ed una parziale carica negativa sul O. La freccia punta verso l'atomo più elettronegativo.

La polarità

