

ZANICHELLI

James E. Brady
Neil D. Jespersen
Alison Hyslop
Maria Cristina Pignocchino

Chimica.blu

seconda edizione

ZANICHELLI

Capitolo 9

I legami chimici

ZANICHELLI

Sommario

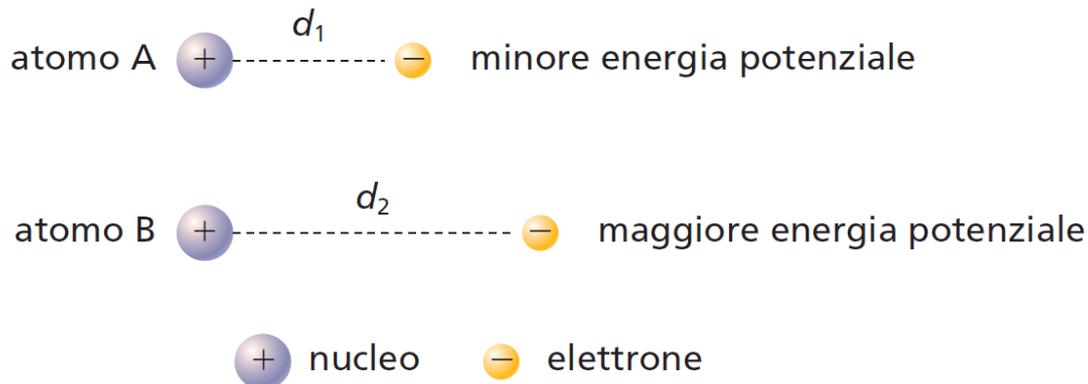
1. I legami e l'energia interna dei corpi
2. Rottura e formazione dei legami
3. I legami ionici
4. I simboli di Lewis
5. I legami covalenti
6. Le formule delle molecole
7. I legami covalenti polari
8. La teoria del legame di valenza
9. La teoria dell'orbitale molecolare

I legami e l'energia interna dei corpi

Ogni elettrone in un atomo possiede:

- *energia cinetica* → dipende dal moto intorno al nucleo;
- *energia potenziale* → dipende dall'attrazione che il nucleo esercita sull'elettrone.

Entrambe aumentano all'aumentare della distanza dal nucleo, compensandosi.



I legami e l'energia interna dei corpi

L'**energia interna** (E) di un corpo è la somma delle energie (cinetica + potenziale) di tutte le particelle in esso contenute.

Quando avvengono trasformazioni fisiche o chimiche, l'energia interna del sistema considerato varia.

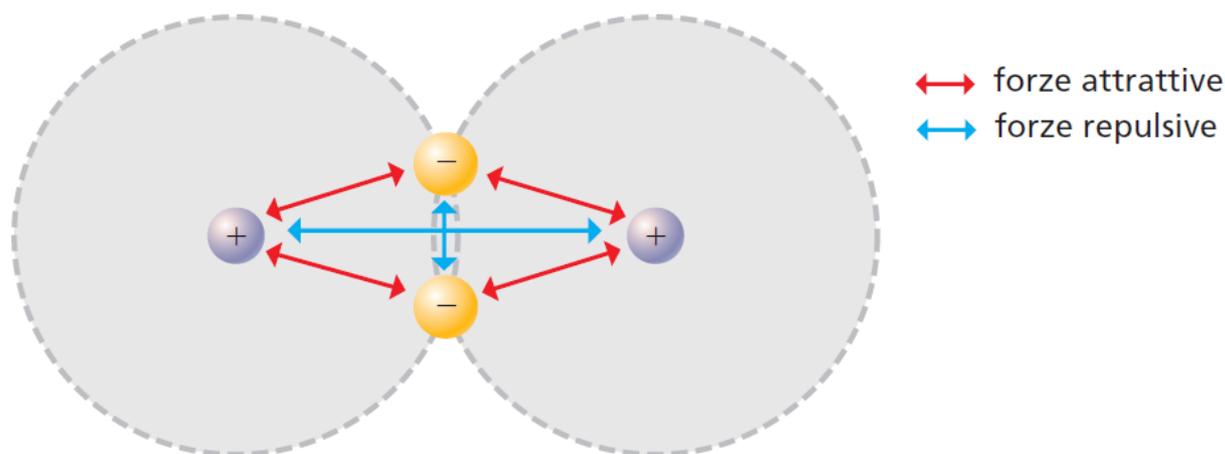
$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$$

Gli atomi o gli ioni si uniscono solo se il sistema a cui danno origine ha meno energia totale degli atomi o degli ioni separati.

Rottura e formazione dei legami

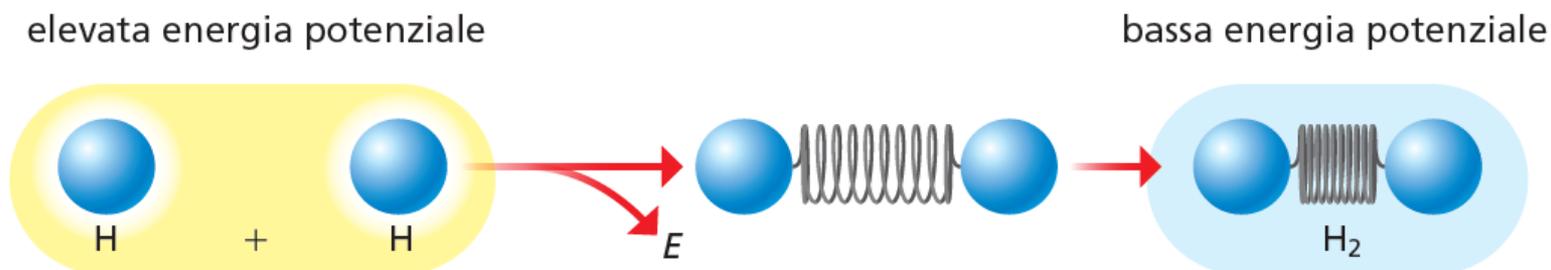
Il **legame chimico** è l'attrazione elettrica che si instaura tra atomi, oppure tra ioni o molecole.

Quando due atomi si avvicinano si generano *attrazioni* e *repulsioni*. La molecola si forma se le forze di attrazione superano quelle di repulsione.

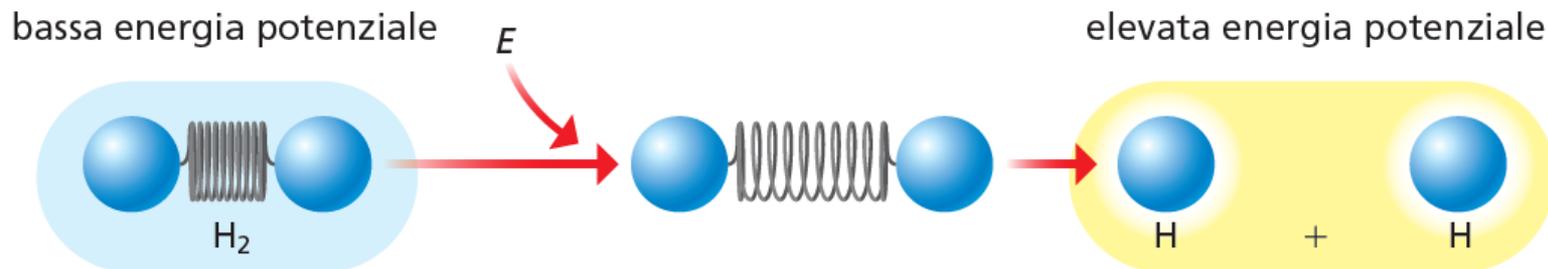


Rottura e formazione dei legami

- La *formazione* di un legame libera energia (processo **endoergonico**).



- La *rottura* di un legame richiede energia (processo **esoergonico**).



Rottura e formazione dei legami

L'energia potenziale contenuta nei legami chimici, che può essere liberata in una reazione chimica, prende il nome di **energia chimica**.

L'energia chimica delle sostanze, quindi, è dovuta alla presenza dei legami chimici al loro interno.

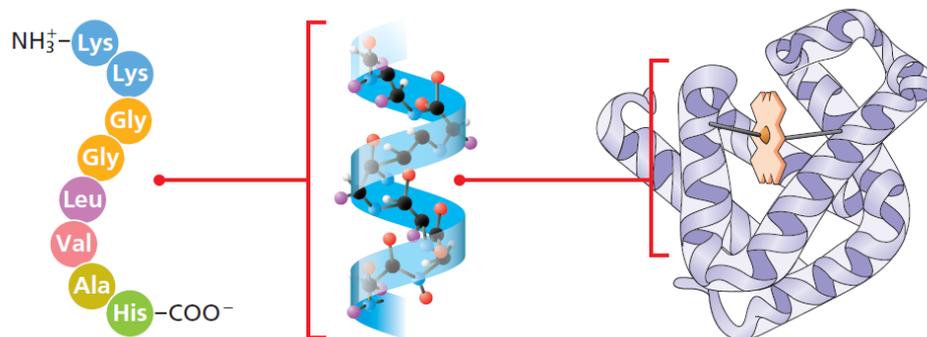
Rottura e formazione dei legami

In base all'energia coinvolta nel legame si distinguono:

- **legami chimici forti** → responsabili delle formule delle sostanze (ioniche o molecolari) e della forma delle singole molecole;
- **legami chimici deboli** → responsabili delle interazioni fra molecole uguali o diverse tra loro, o anche fra parti diverse della stessa molecola.

Le proteine sono costituite da molecole (amminoacidi) unite da legami forti.

La sequenza di amminoacidi si ripiega grazie ai legami deboli.

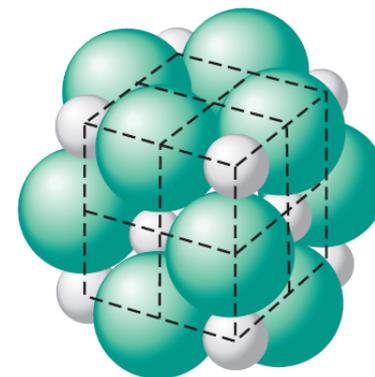
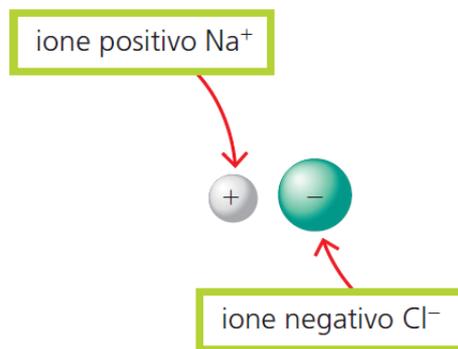
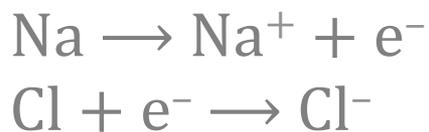


I legami ionici

Legame ionico → forza di attrazione elettrostatica tra ioni positivi e negativi.

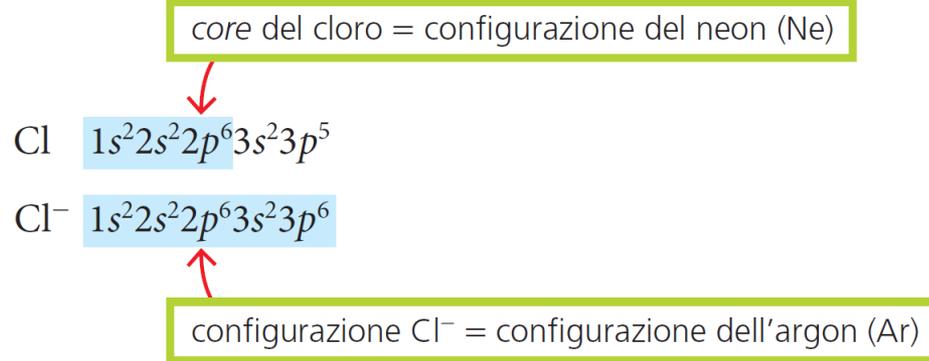
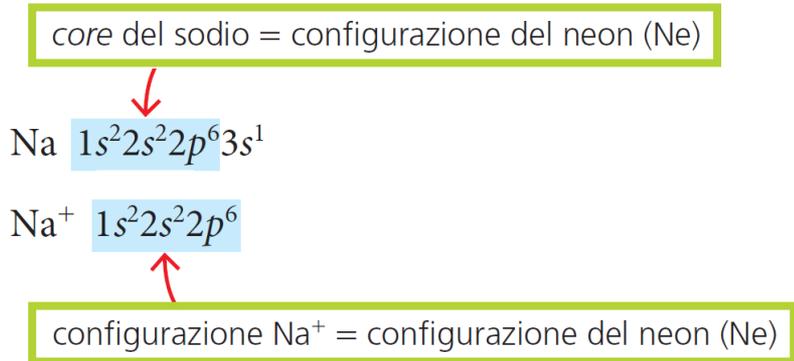
Quando si forma un composto ionico, si ha un trasferimento di elettroni tra gli atomi che lo costituiscono:

- un atomo perde un elettrone e si trasforma in catione;
- l'altro atomo lo accetta e si trasforma in anione.



I legami ionici

Nel formare ioni, gli atomi degli **elementi dei blocchi s e p** tendono ad *acquistare* o a *cedere* elettroni in modo da raggiungere la configurazione elettronica del **gas nobile più vicino** nella tavola periodica.



I legami ionici

Tutti i gas nobili, a parte l'elio, hanno otto elettroni nel livello più esterno, quindi:

Regola dell'ottetto → gli atomi degli elementi dei blocchi *s* e *p* tendono ad *acquistare* o a *cedere* elettroni in modo da disporre **otto elettroni** nel livello più esterno.

Numero del gruppo						
I (1)	II (2)	III (13)	IV (14)	V (15)	VI (16)	VII (17)
Li ⁺	Be ²⁺		C ⁴⁻	N ³⁻	O ²⁻	F ⁻
Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁻	P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻
K ⁺	Ca ²⁺				Se ²⁻	Br ⁻
Rb ⁺	Sr ²⁺				Te ²⁻	I ⁻
Cs ⁺	Ba ²⁺					

Alcuni ioni formati dagli elementi rappresentativi

I legami ionici

Per i **metalli dei blocchi *d* e *p*** la regola dell'ottetto non funziona: possono formare più ioni, con cariche differenti, in base agli elementi con cui interagiscono.

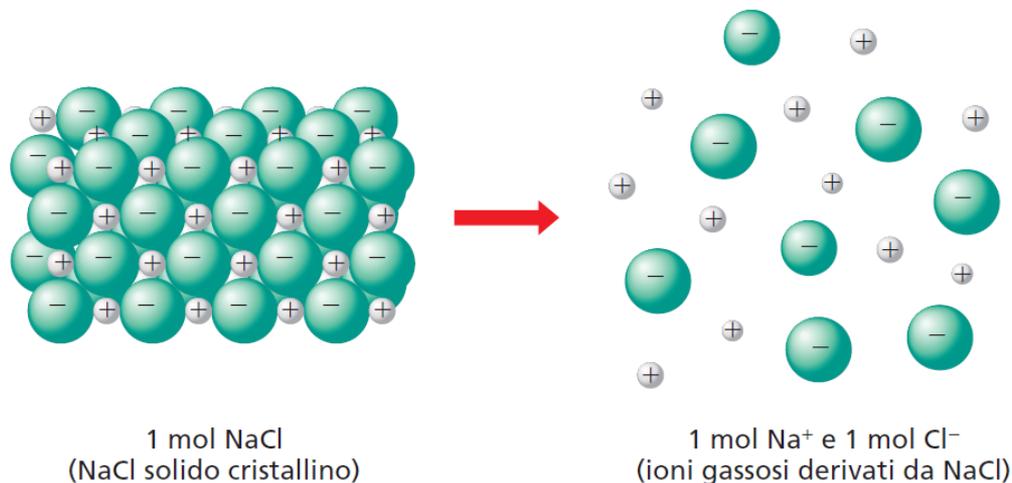
Metalli di transizione		Metalli di post-transizione	
Cromo	Cr ²⁺ , Cr ³⁺	Stagno	Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺
Manganese	Mn ²⁺ , Mn ³⁺	Piombo	Pb ²⁺ , Pb ⁴⁺
Ferro	Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Bismuto	Bi ³⁺
Cobalto	Co ²⁺ , Co ³⁺		
Nichel	Ni ²⁺		
Rame	Cu ⁺ , Cu ²⁺		
Zinco	Zn ²⁺		
Argento	Ag ⁺		
Cadmio	Cd ²⁺		
Oro	Au ⁺ , Au ³⁺		
Mercurio	Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺		

Ioni di alcuni metalli di transizione e post-transizione

I legami ionici

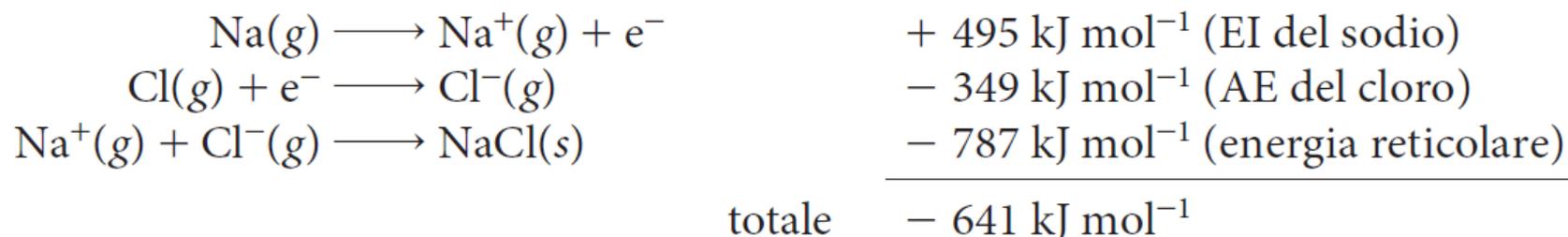
L'**energia reticolare** è l'energia necessaria per separare gli ioni presenti in una mole di un composto, in modo da formare una nube di ioni allo stato gassoso.

Corrisponde quindi alla differenza di energia tra gli ioni nel solido e quelli allo stato gassoso.



I legami ionici

Per valutare la stabilità del cloruro di sodio, dobbiamo quindi tenere conto di energia di ionizzazione, affinità elettronica ed energia reticolare:



L'energia reticolare dà il principale contributo alla stabilità dei composti ionici, poiché consente di superare la spesa energetica necessaria per la formazione degli ioni dagli elementi.

I simboli di Lewis

Il **simbolo di Lewis** (Lewis, 1916) si ottiene scrivendo il simbolo chimico dell'elemento circondato da puntini, che rappresentano gli elettroni di valenza dell'atomo.

Gruppo	I (1)	II (2)	III (13)	IV (14)	V (15)	VI (16)	VII (17)	VIII (18)
Simbolo	Li·	·Be·	·B·	·C·	·N:	·O:	·F:	:Ne:

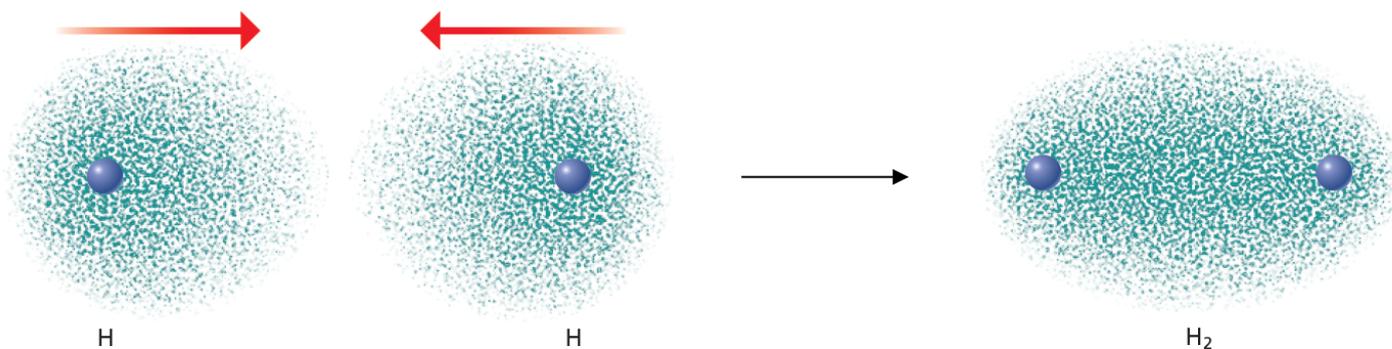


I legami covalenti

Legame covalente → forza di attrazione dovuta alla condivisione di elettroni.

Quando si forma una molecola, l'elettrone di ciascun atomo comincia a risentire dell'attrazione di entrambi i nuclei.

Al diminuire della distanza aumenta la probabilità di trovare entrambi gli elettroni di legame nello spazio compreso fra i due nuclei (densità elettronica).



I legami covalenti

La **lunghezza di legame** (o **distanza di legame**) è la distanza che intercorre tra i nuclei di due atomi uniti da un legame covalente.

L'energia liberata durante la formazione del legame (o necessaria per romperlo) è detta **energia di legame**.

L'energia potenziale della molecola raggiunge un valore minimo quando le forze di attrazione e di repulsione si equivalgono.

I legami covalenti

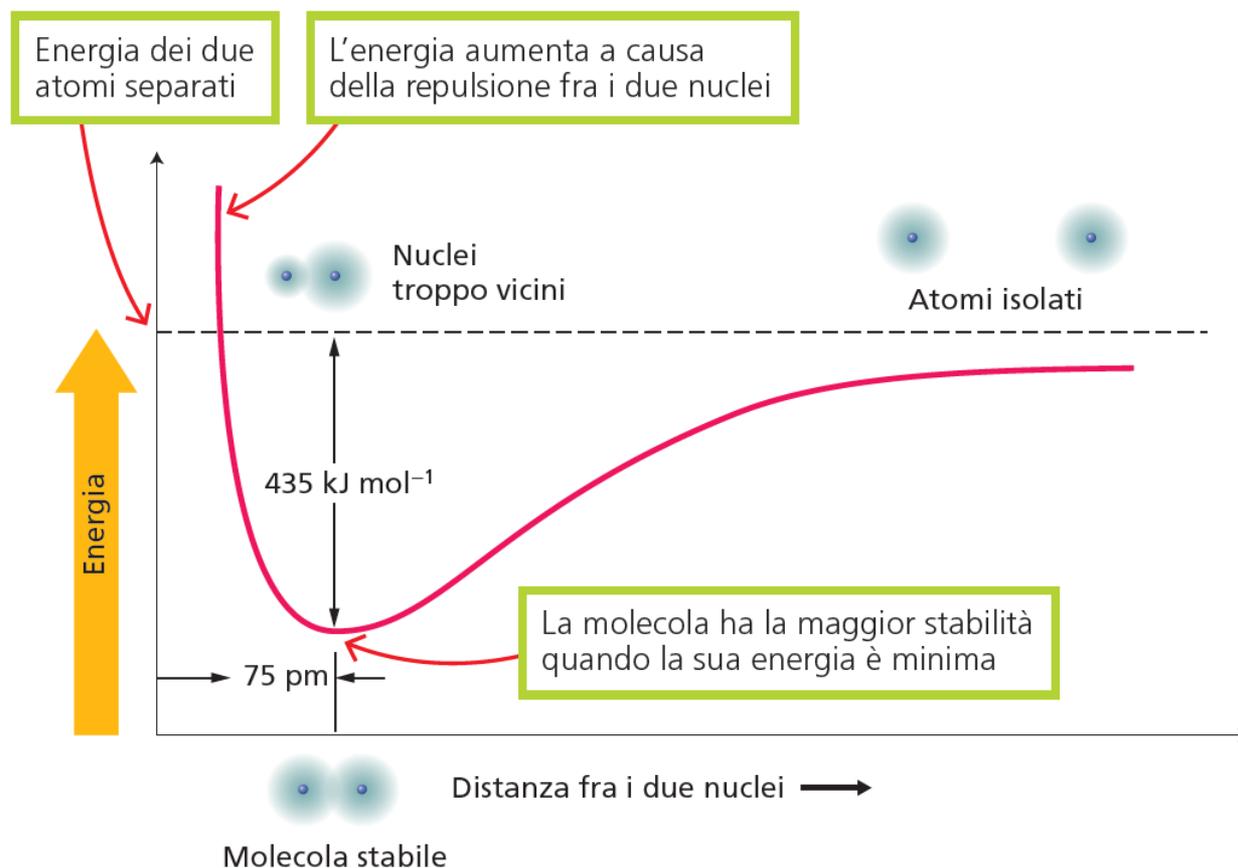


Grafico dell'energia potenziale di due atomi di idrogeno che formano una molecola H₂.

LA CHIMICA CON METODO

- ▶ **Come si scrive il simbolo di Lewis per uno ione?**

Come varia la configurazione elettronica quando un atomo di azoto forma lo ione nitruro N^{3-} e quando l'alluminio forma lo ione Al^{3+} ?
Assegna agli ioni i simboli di Lewis.

- ▶ **Come si determinano, con i simboli di Lewis, la carica e il numero di ioni coinvolti nella formazione dei legami ionici?**

Usa i simboli di Lewis per schematizzare la reazione fra gli atomi di sodio e ossigeno che dà origine agli ioni Na^+ e O^{2-} .

Le formule delle molecole

Una **molecola** è un aggregato di atomi uniti da legami covalenti.

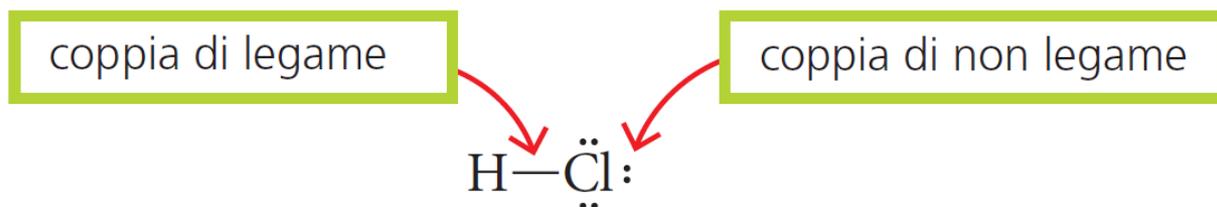
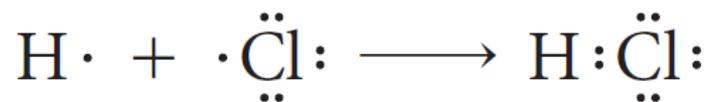
Le combinazioni di atomi che generano legami con minore energia potenziale, ossia legami più stabili, sono favorite.

Regola dell'ottetto → gli atomi degli elementi dei blocchi *s* e *p* tendono a *condividere* un numero di elettroni tale da consentire il completare il livello di valenza con **otto elettroni**.

Le coppie elettroniche condivise vengono conteggiate come se appartenessero a entrambi gli atomi.

Le formule delle molecole

La coppia di elettroni di un legame covalente si indica con un trattino singolo:

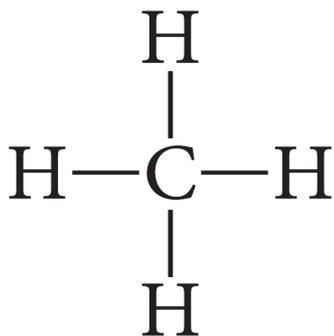


Una formula descritta con i simboli di Lewis è chiamata **formula di Lewis** o **struttura di Lewis**.

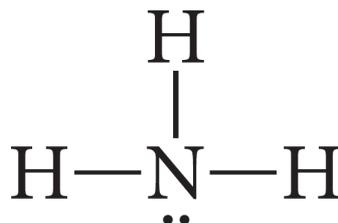
Le formule delle molecole

Molti non metalli formano più di un legame covalente.

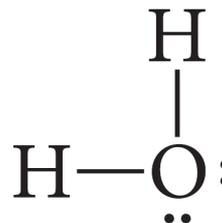
Consideriamo carbonio, azoto e ossigeno.



Metano



Ammoniaca



Acqua

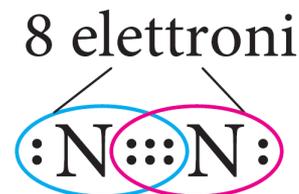
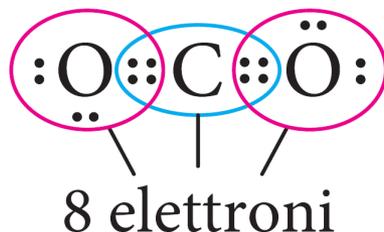
Le formule delle molecole

Legame singolo → formato dalla condivisione di *una* coppia di elettroni fra due atomi.

Legame doppio → formato dalla condivisione di *due* coppie di elettroni fra due atomi.

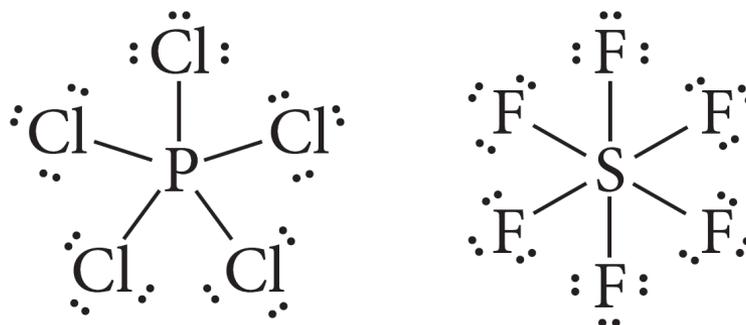
Legame triplo → formato dalla condivisione di *tre* coppie di elettroni fra due atomi.

Tutte le coppie elettroniche condivise vengono conteggiate come se appartenessero a entrambi gli atomi.



Le formule delle molecole

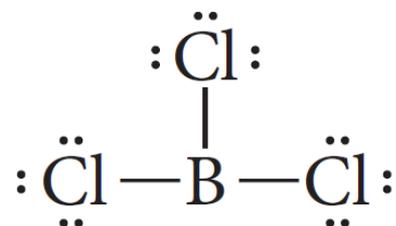
Vi sono molecole in cui gli atomi possono avere più di otto elettroni nel livello di valenza.



Esistono anche molecole in cui l'atomo centrale non raggiunge l'ottetto.



quattro elettroni intorno a Be

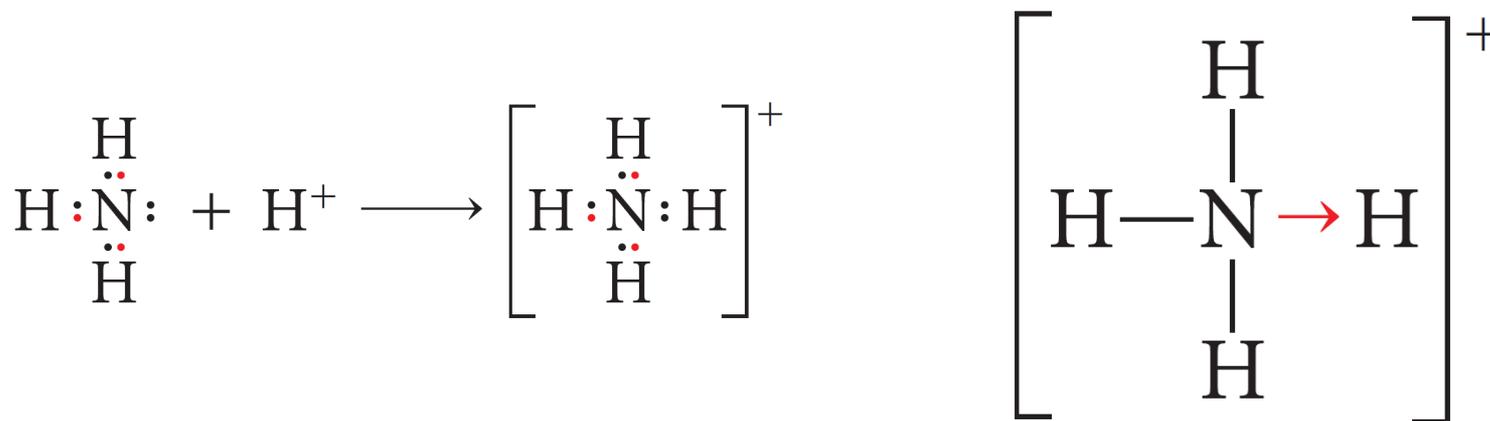


sei elettroni intorno a B

Le formule delle molecole

Legame covalente di coordinazione (o legame dativo): entrambi gli elettroni della coppia condivisa provengono da uno solo dei due atomi.

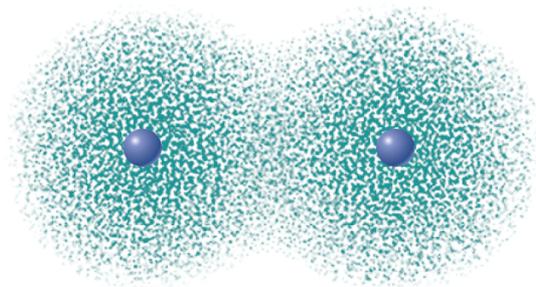
Per indicare la coppia di elettroni che corrisponde al legame covalente di coordinazione si usa una freccia che punta verso l'atomo a cui sono stati donati gli elettroni.



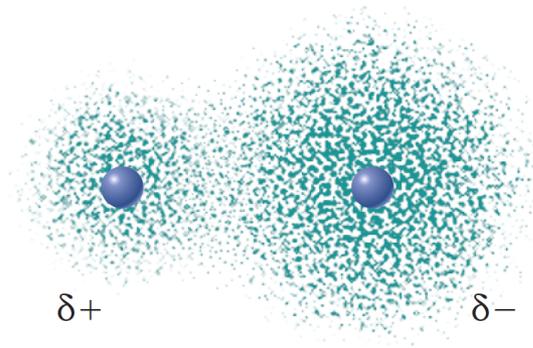
I legami covalenti polari

Un legame che ha cariche parziali positive e negative alle sue estremità si dice **legame covalente polare**.

Queste cariche non hanno mai un valore intero di $1+$ e $1-$ e perciò sono **cariche parziali** che si indicano con la lettera greca δ .



Legame covalente non polare

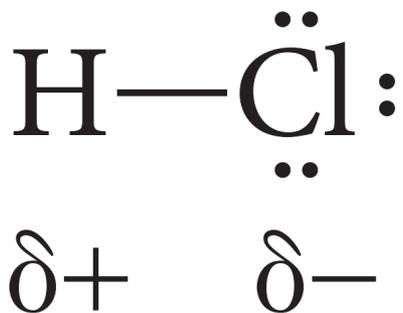


Legame covalente polare

I legami covalenti polari

Poiché si tratta di *due poli* elettrici, il legame è anche un **dipolo elettrico**.

Il grado di polarità di un legame covalente dipende dalla differenza fra le tendenze dei due atomi legati ad attrarre elettroni.



I legami covalenti polari

L'**elettronegatività** esprime la capacità di un atomo, all'interno di una molecola, di attrarre gli elettroni del legame in cui è coinvolto.

Nella scala di Pauling, l'elettronegatività è un numero senza unità di misura, che *aumenta in un gruppo dal basso verso l'alto e lungo un periodo da sinistra a destra*.

Ai gas inerti viene assegnata elettronegatività pari a zero.

In un legame ionico la differenza di elettronegatività fra i due atomi è molto grande: l'atomo più elettronegativo acquista il controllo completo degli elettroni di legame.

I legami covalenti polari

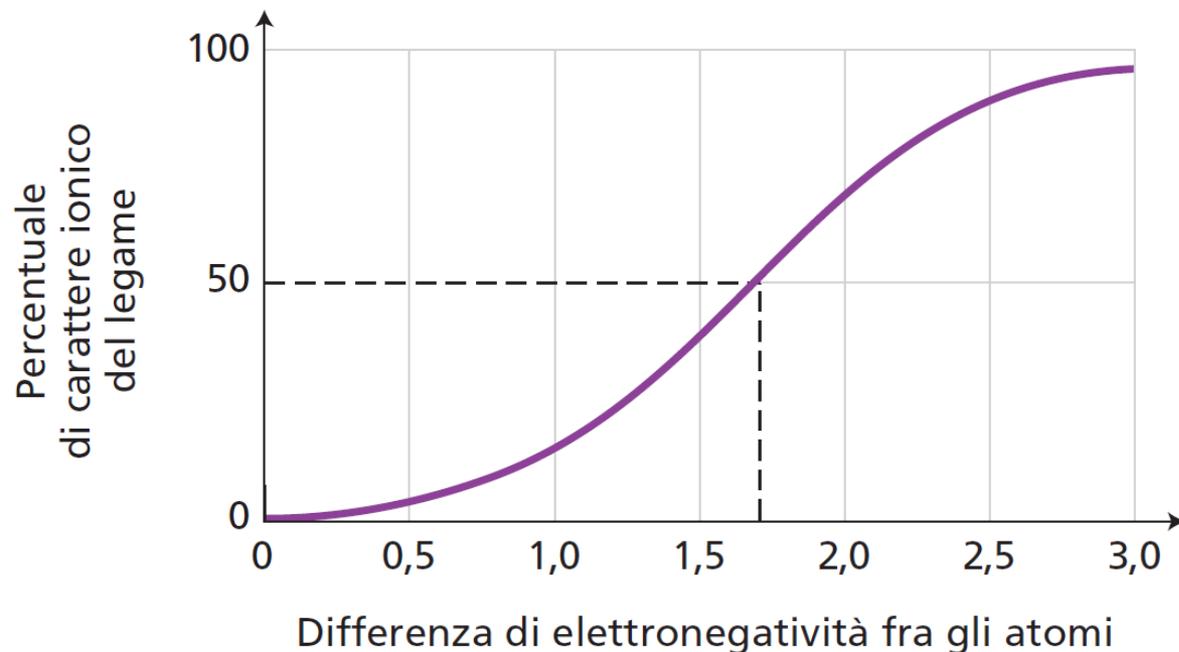
idrogeno 1 H 2,20																	boro 5 B 2,04	carbonio 6 C 2,55	azoto 7 N 3,04	ossigeno 8 O 3,44	fluoro 9 F 3,98	
litio 3 Li 0,98	berillio 4 Be 1,57																	alluminio 13 Al 1,61	silicio 14 Si 1,90	fosforo 15 P 2,19	zolfo 16 S 2,58	cloro 17 Cl 3,16
sodio 11 Na 0,93	magnesio 12 Mg 1,31	potassio 19 K 0,82	calcio 20 Ca 1,00	scandio 21 Sc 1,36	titanio 22 Ti 1,54	vanadio 23 V 1,63	cromo 24 Cr 1,66	manganese 25 Mn 1,55	ferro 26 Fe 1,83	cobalto 27 Co 1,88	nicel 28 Ni 1,91	rame 29 Cu 1,90	zinco 30 Zn 1,65	gallio 31 Ga 1,81	germanio 32 Ge 2,01	arsenico 33 As 2,18	selenio 34 Se 2,55	bromo 35 Br 2,96				
rubidio 37 Rb 0,82	stronzio 38 Sr 0,95	ittrio 39 Y 1,22	zirconio 40 Zr 1,33	niobio 41 Nb 1,60	molibdeno 42 Mo 2,16	tecnizio 43 Tc 1,90	rutenio 44 Ru 2,20	rodio 45 Rh 2,28	palladio 46 Pd 2,20	argento 47 Ag 1,93	cadmio 48 Cd 1,69	indio 49 In 1,78	stagno 50 Sn 1,96	antimonio 51 Sb 2,05	tellurio 52 Te 2,10	iodio 53 I 2,66						
cesio 55 Cs 0,79	bario 56 Ba 0,89	lantanio 57 La 1,10	afnio 72 Hf 1,30	tantalio 73 Ta 1,50	tungsteno 74 W 2,36	renio 75 Re 1,90	osmio 76 Os 2,20	iridio 77 Ir 2,20	platino 78 Pt 2,28	oro 79 Au 2,54	mercurio 80 Hg 1,90	tallio 81 Tl 2,04	piombo 82 Pb 2,33	bismuto 83 Bi 2,02	polonio 84 Po 2,00	astato 85 At 2,20						
francio 87 Fr 0,70	radio 88 Ra 0,90	attinio 89 Ac 1,10																				

numero atomico

elettronegatività (secondo Pauling)

Lantanidi: 1,12-1,27
Attinidi: 1,30-1,50

I legami covalenti polari



- $\Delta E < 0,4 \rightarrow$ legame covalente puro;
- $0,4 < \Delta E < 1,7 \rightarrow$ legame covalente polare;
- $\Delta E > 1,7 \rightarrow$ legame ionico.

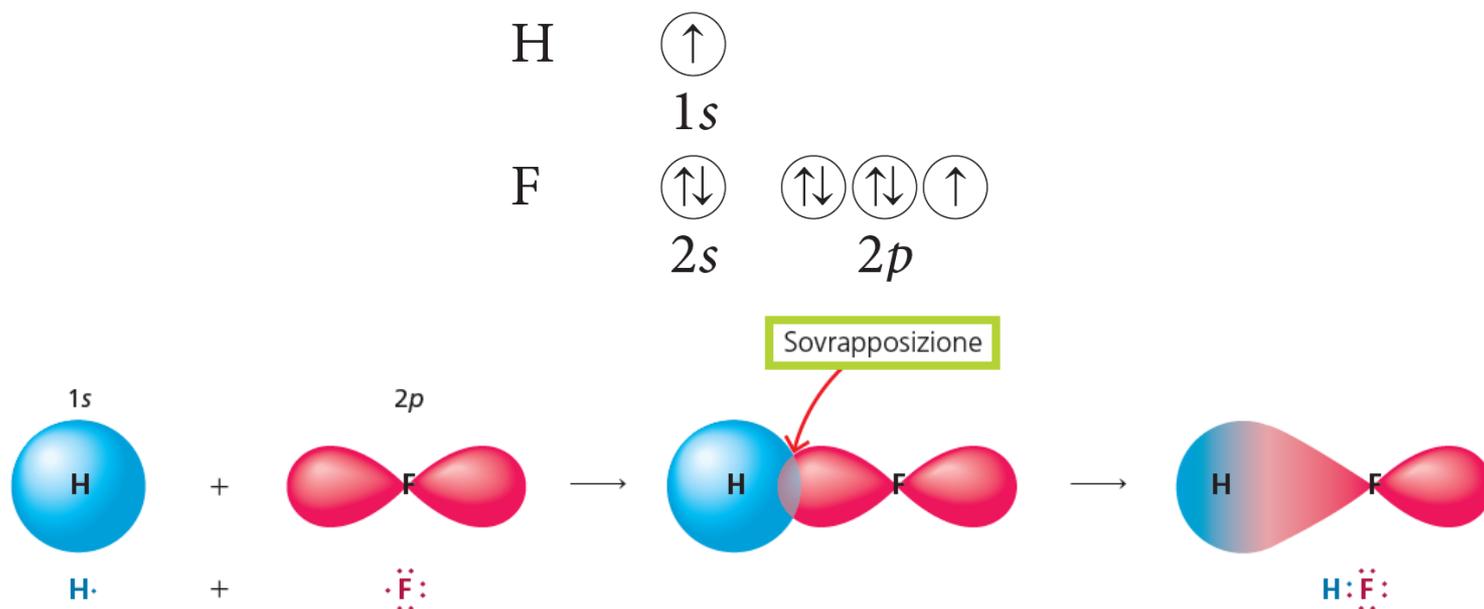
La teoria del legame di valenza

Per comprendere la ragione per la quale i legami covalenti si formano e come gli elettroni sono condivisi fra gli atomi possiamo ricorrere a due teorie:

- **teoria del legame di valenza** (o teoria VB);
- **teoria dell'orbitale molecolare** (o teoria MO).

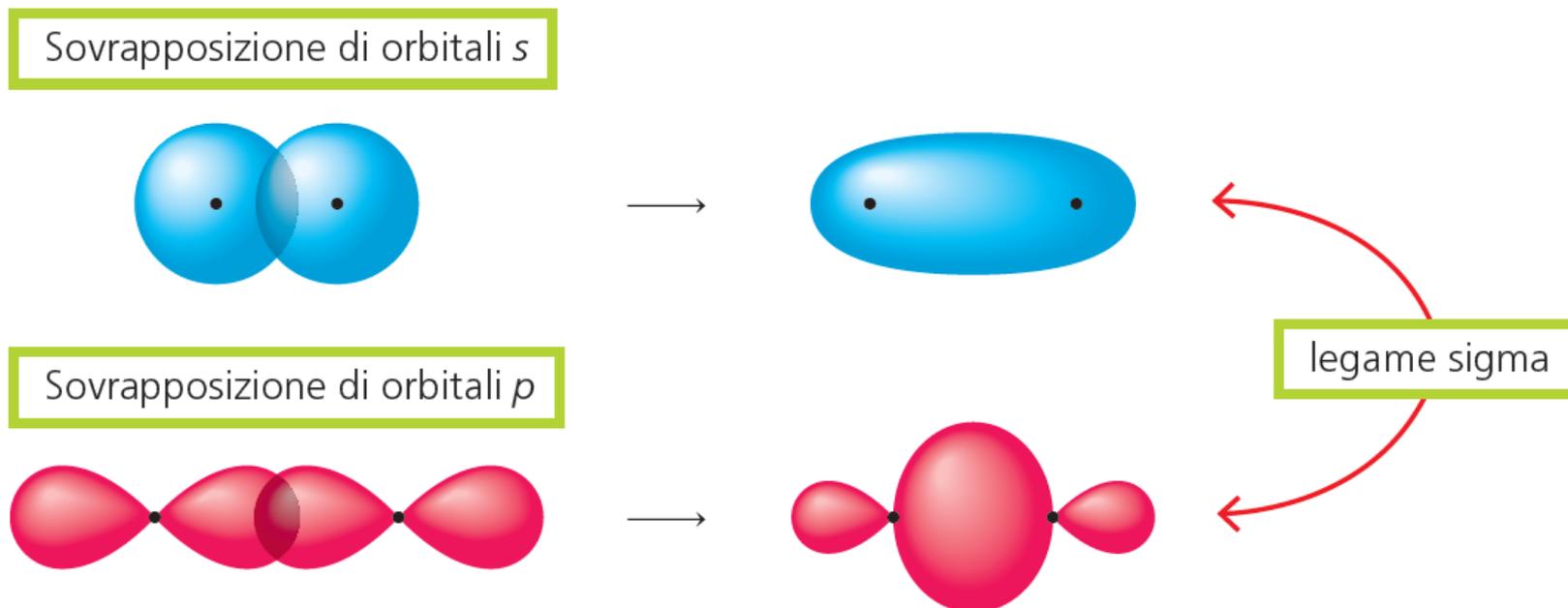
La teoria del legame di valenza

Secondo la **teoria del legame di valenza**, fra due atomi si forma un legame quando una coppia di elettroni con spin appaiati (antiparalleli) viene condivisa per sovrapposizione di due orbitali atomici, uno per ciascuno dei due atomi legati.



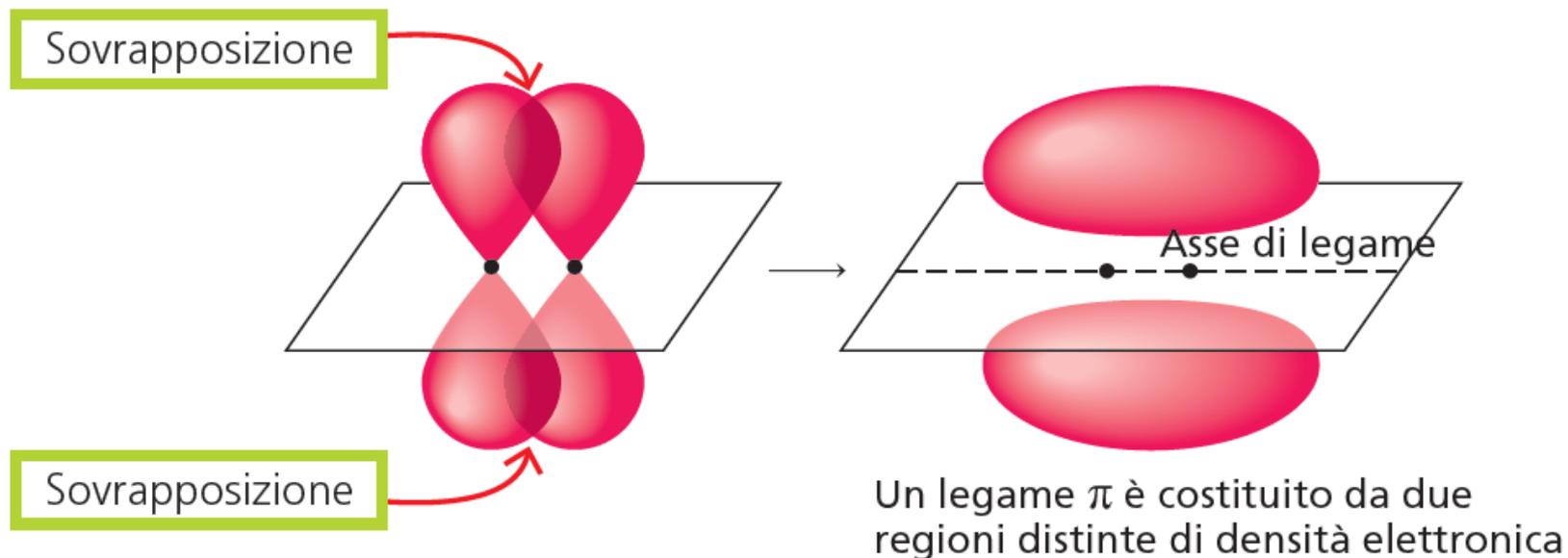
La teoria del legame di valenza

I legami che si formano per sovrapposizione frontale di orbitali s , di orbitali p o di orbitali s e p si dicono **legami sigma (legami σ)**.



La teoria del legame di valenza

I legami che si formano per sovrapposizione laterale di orbitali p si chiamano **legami pi greco (legami π)**.



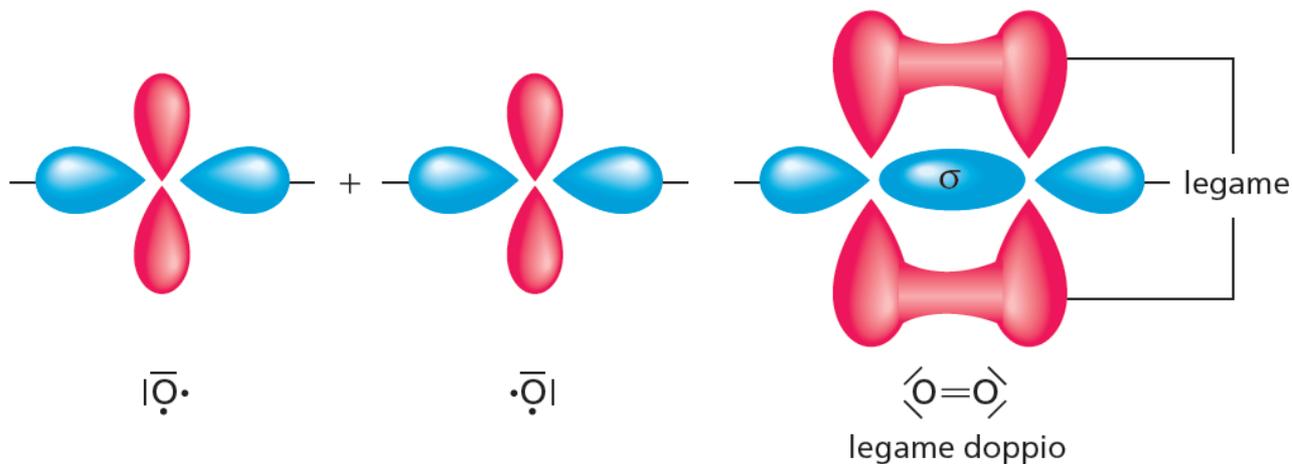
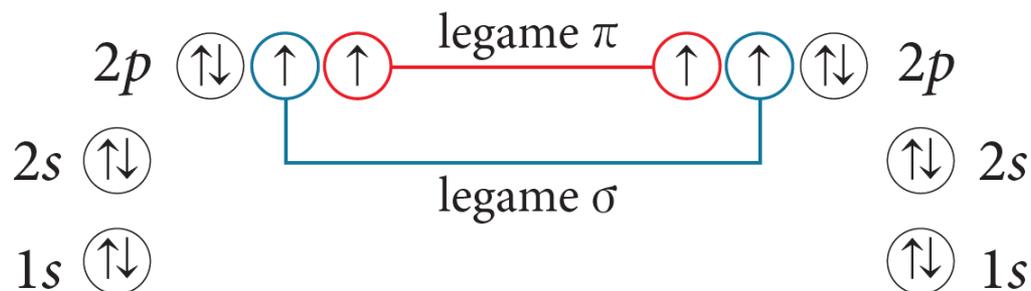
La teoria del legame di valenza

In generale:

- ogni legame semplice è un legame σ ;
- ogni legame doppio è costituito da un legame σ e da un legame π ;
- ogni legame triplo è costituito da un legame σ e da due legami π .

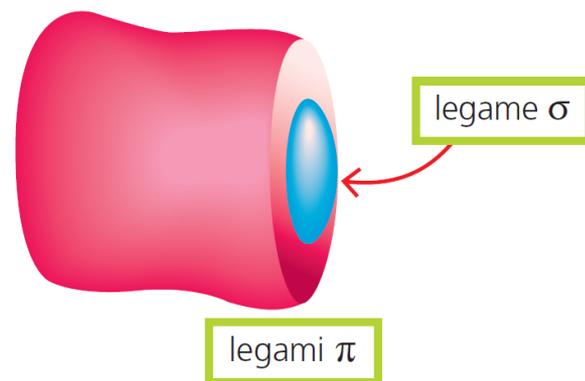
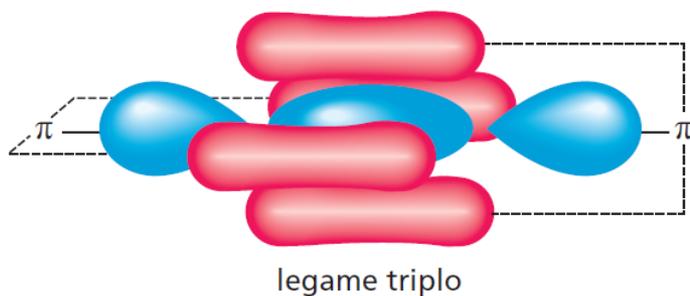
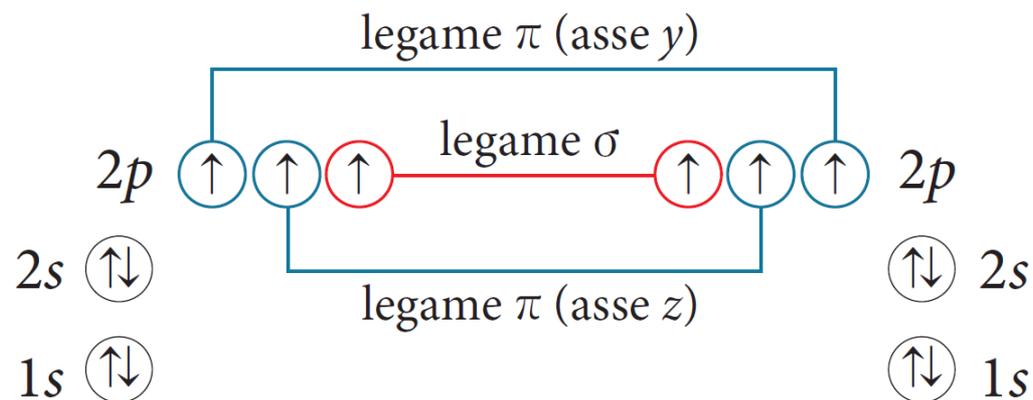
La teoria del legame di valenza

Molecola di ossigeno, O_2 :



La teoria del legame di valenza

Molecola di azoto, N_2 :



La teoria dell'orbitale molecolare

La **teoria dell'orbitale molecolare** considera le molecole come un insieme di nuclei circondati da elettroni che occupano una serie di *orbitali molecolari*.

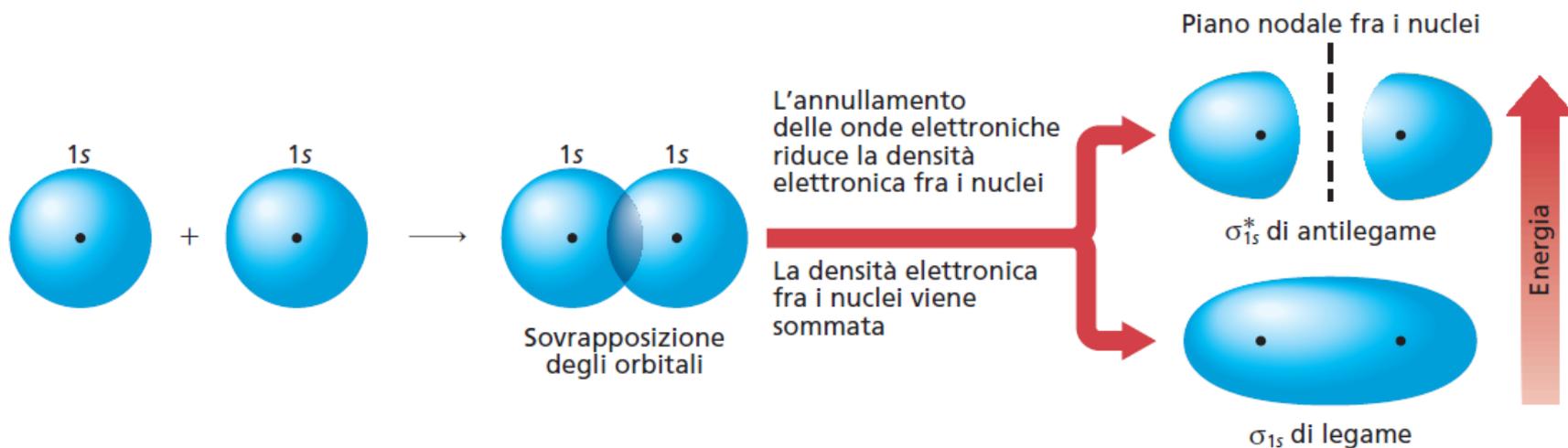
Se si combinano le onde elettroniche degli orbitali atomici degli atomi che formano la molecola, queste interferiscono:

- in modo costruttivo → **orbitali molecolari leganti**;
- in modo distruttivo → **orbitali molecolari antileganti**.

La teoria dell'orbitale molecolare

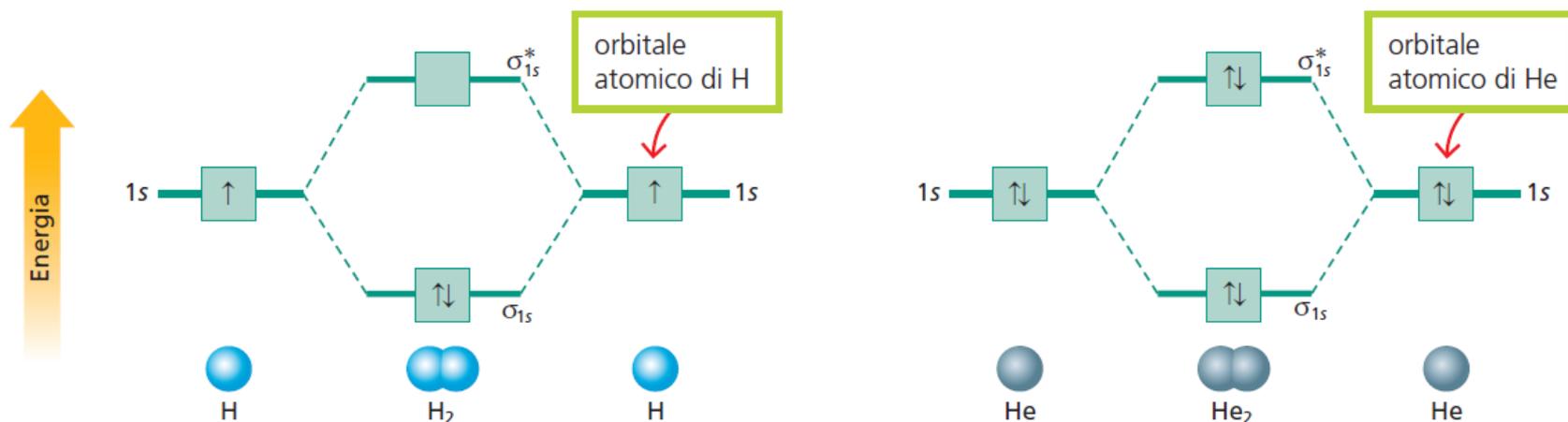
Il numero di orbitali molecolari (MO) formati è sempre uguale al numero di orbitali atomici che si combinano.

Gli elettroni si distribuiscono fra gli orbitali con la stessa energia (regola di Hund); due elettroni possono occupare lo stesso orbitale solo se hanno spin appaiati (principio di esclusione di Pauli).



La teoria dell'orbitale molecolare

La teoria dell'orbitale molecolare spiega perché solo alcune molecole possono formarsi: gli effetti degli elettroni di antilegame annullano gli effetti di un ugual numero di elettroni di legame, quindi le molecole che hanno lo stesso numero di elettroni di legame e di antilegame sono instabili.



Si forma la molecola H_2 ma non la molecola He_2 .

La teoria dell'orbitale molecolare

Ordine di legame → numero di coppie di elettroni condivise fra due atomi.

Per descrivere gli MO in termini analoghi, l'ordine di legame si calcola:

$$\text{ordine di legame} = \frac{(\text{numero di } e^- \text{ di legame}) - (\text{numero di } e^- \text{ di antilegame})}{2}$$

Per He_2 l'ordine di legame è zero: ciò significa che non esiste alcun legame.



La chimica in Agenda

Lo sviluppo dell'agricoltura è strettamente legato alla chimica dell'azoto. Tra i principali fertilizzanti azotati ci sono il nitrato di ammonio (NH_4NO_3) e l'urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), spesso usati insieme. Questi composti liberano nel terreno ioni ammonio che, grazie all'azione di batteri nitrificanti, si trasformano in ioni nitrato (NO_3^-). Gli ioni nitrato possono essere assorbiti dalle piante. L'ammoniaca, tuttavia, può disperdersi nell'aria. Questo ha una serie di effetti negativi, tra cui ridurre la concentrazione di fertilizzante utile per le coltivazioni e ricadere con le precipitazioni per accumularsi nelle acque. L'accumulo nelle acque di questo fertilizzante, favorisce la proliferazione di microrganismi e alghe, che a loro volta sottraggono ossigeno alle altre specie che popolano i bacini idrici (eutrofizzazione).



Chemistry in English

Declining oxygen in the global ocean and coastal waters

«Oxygen concentrations in both the open ocean and coastal waters have been declining since at least the middle of the 20th century.

- In the open ocean, global warming is considered the primary cause of ongoing deoxygenation.
- In estuaries and other coastal systems, oxygen declines have been caused by increased loadings of nitrogen and phosphorus and organic matter, primarily from agriculture; sewage; and the combustion of fossil fuels.

Expansion of low-oxygen zones can increase production of N_2O , a potent greenhouse gas; reduce eukaryote biodiversity; alter the structure of food webs; and negatively affect food security.»

(Adapted by: Science, 2018, doi: 10.1126/science.aam7240)