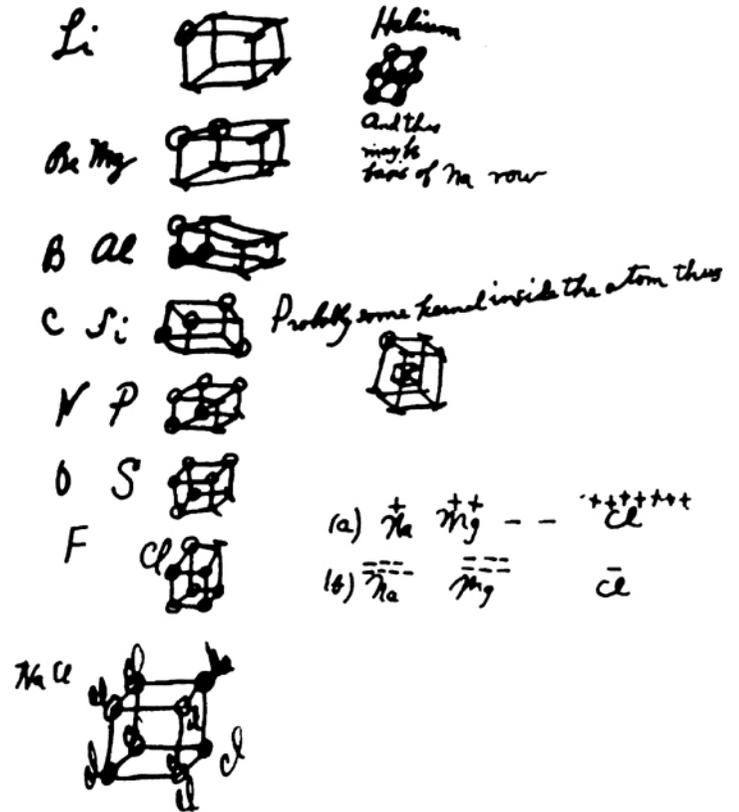


Il legame chimico I: il legame covalente

Capitolo 9



Gli elettroni di valenza sono gli elettroni del livello più esterno di un atomo. Gli elettroni di valenza sono quelli che partecipano alla formazione del legame.

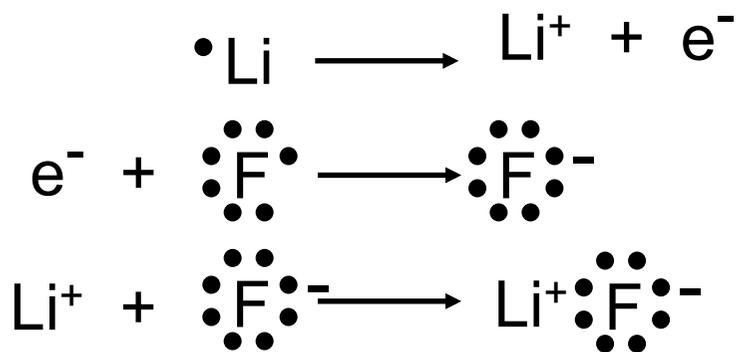
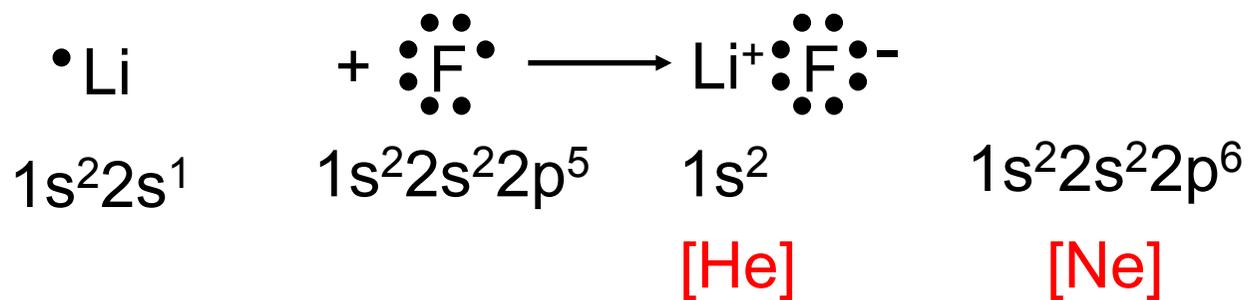
<u>Gruppo</u>	<u>Config. Elettr.</u>	<u>n° di e⁻ di valenza</u>
1A	ns^1	1
2A	ns^2	2
3A	ns^2np^1	3
4A	ns^2np^2	4
5A	ns^2np^3	5
6A	ns^2np^4	6
7A	ns^2np^5	7

Simbologia di Lewis per gli elementi rappresentativi ed i gas nobili

1 1A	2 2A	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8 8B	9	10	11 1B	12 2B	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
•H																	He:
•Li	•Be•											•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•
•Na	•Mg•											•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•
•K	•Ca•											•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr•
•Rb	•Sr•											•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe•
•Cs	•Ba•											•Tl•	•Pb•	•Bi•	•Po•	•At•	•Rn•
•Fr	•Ra•																



Il Legame Ionico



Energia Reticolare

L'energia reticolare (E) è l'energia richiesta per separare completamente una mole di un solido ionico nei suoi ioni allo stato gassoso

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

Q_+ è la carica del catione

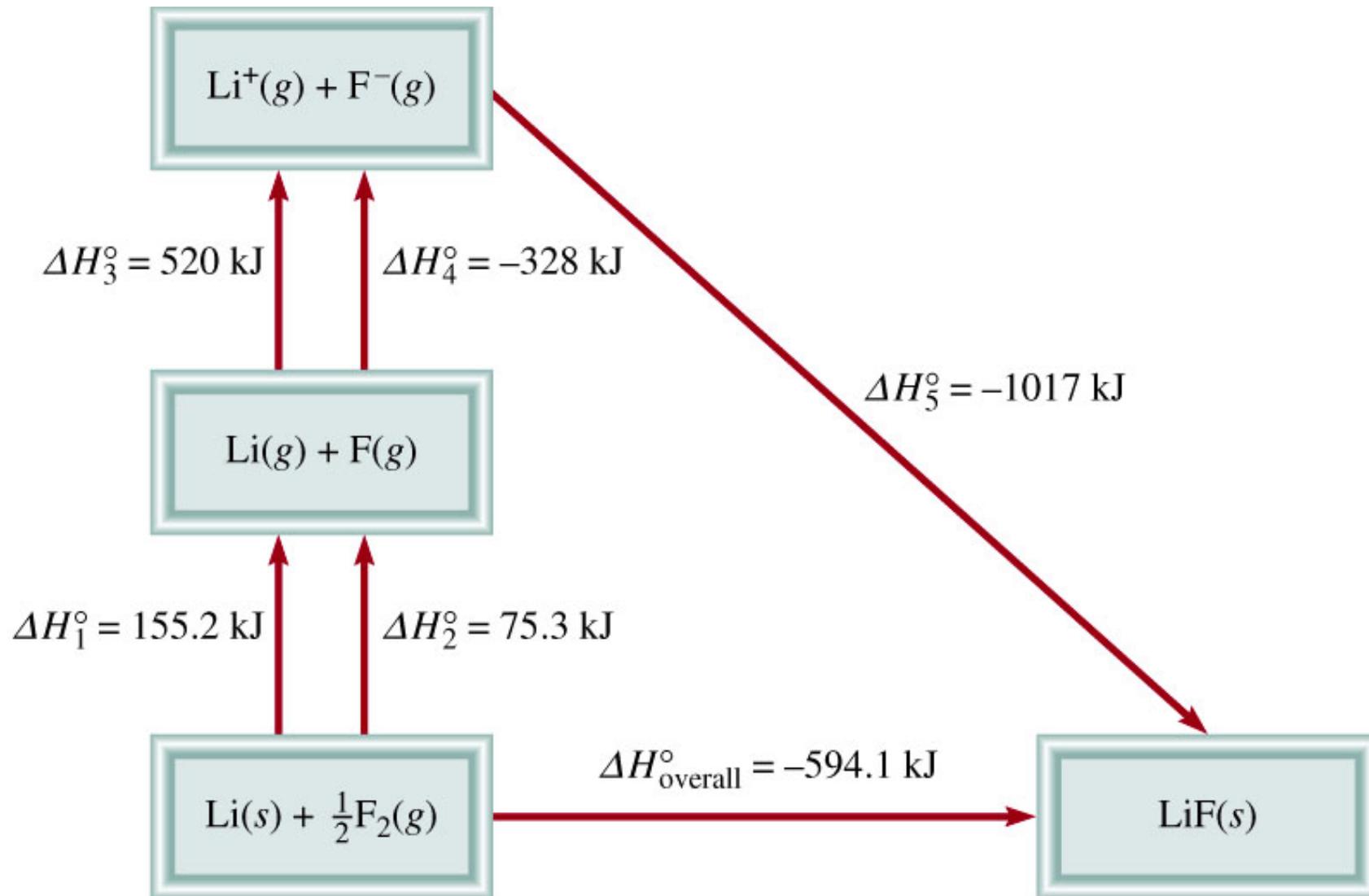
Q_- è la carica dell'anione

r è la distanza tra gli ioni

L'energia reticolare (E)
aumenta all'aumentare di Q
e/o
al diminuire di r.

<u>comp</u>	<u>Energia reticolare</u>	
MgF ₂	2957	Q= +2,-1
MgO	3938	Q= +2,-2
LiF	1036	$r F^- < r Cl^-$
LiCl	853	

Ciclo di Born-Haber per la determinazione dell'energia reticolare



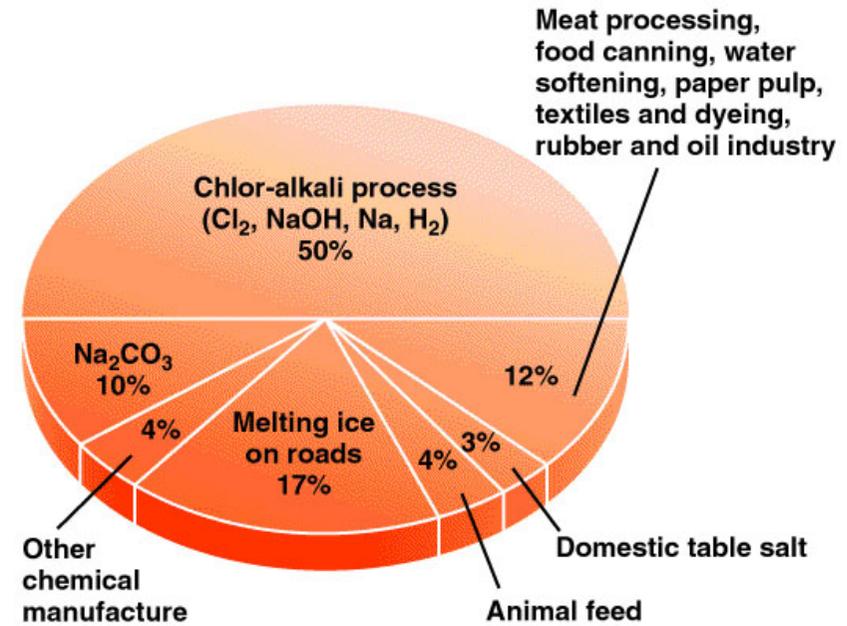
$$\Delta H_{\text{totale}}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$$

TABELLA 9.1**Energia reticolare e punto di fusione di alcuni composti ionici**

	Energia reticolare (kJ/mol)	Punto di fusione (°C)
LiF	1017	845
LiCl	828	610
NaCl	788	801
NaBr	736	750
MgCl ₂	2527	714
MgO	3890	2800
CaO	3414	2580

Chimica in azione:

Cloruro di sodio



Miniera di sale



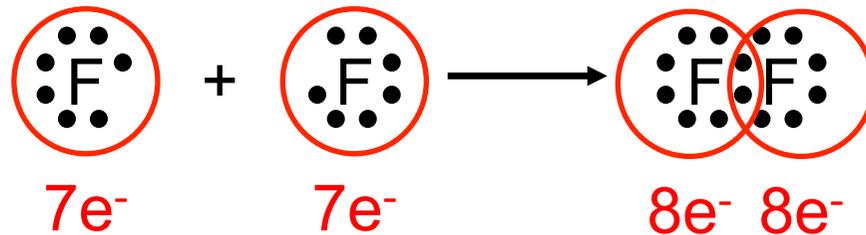
Sale da evaporazione



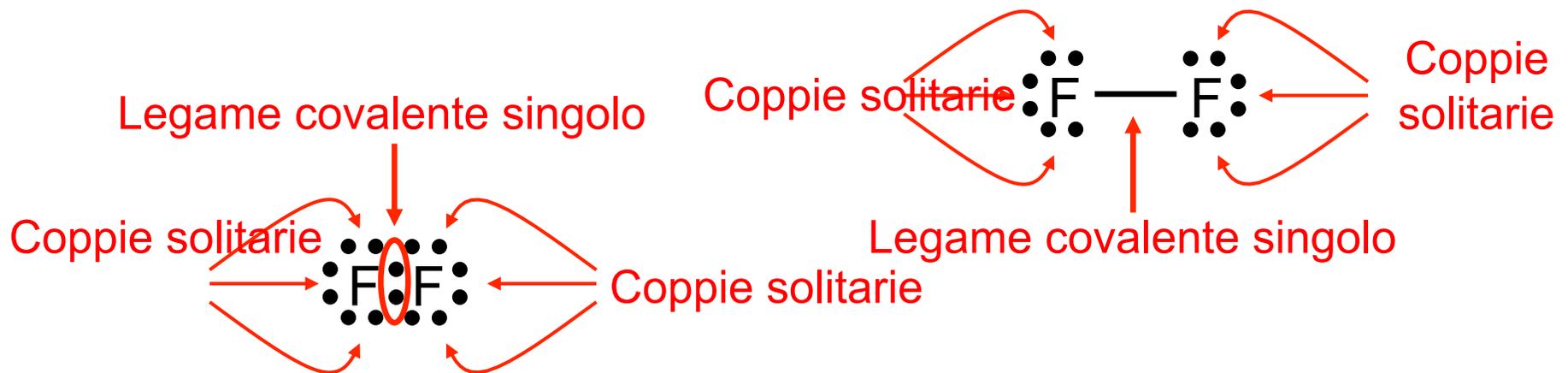
Un **legame covalente** è un legame in cui due o più elettroni sono condivisi da due atomi



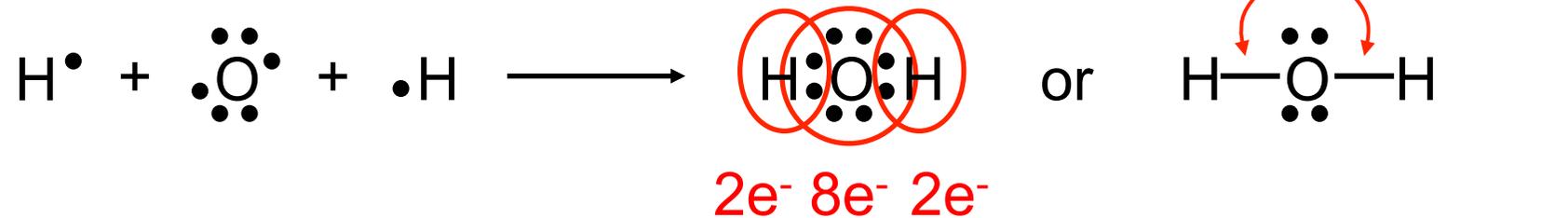
Perché due atomi dovrebbero condividere elettroni?



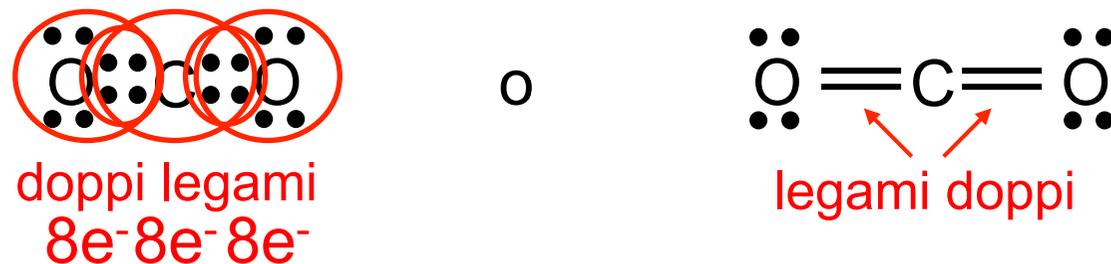
Struttura di Lewis di F_2



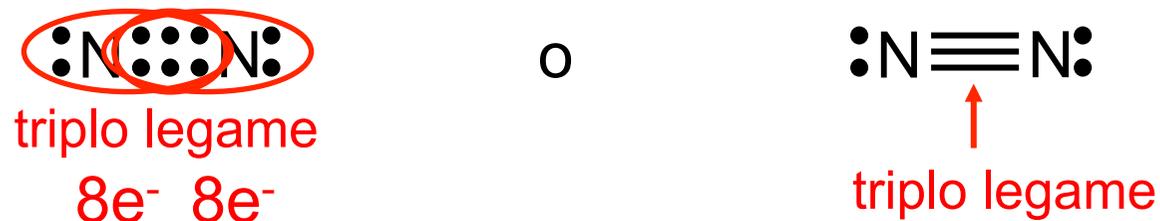
Struttura di Lewis dell' acqua



Legame doppio – due atomi condividono due coppie di elettroni



Triple bond – two atoms share three pairs of electrons



Lunghezze di legami covalenti

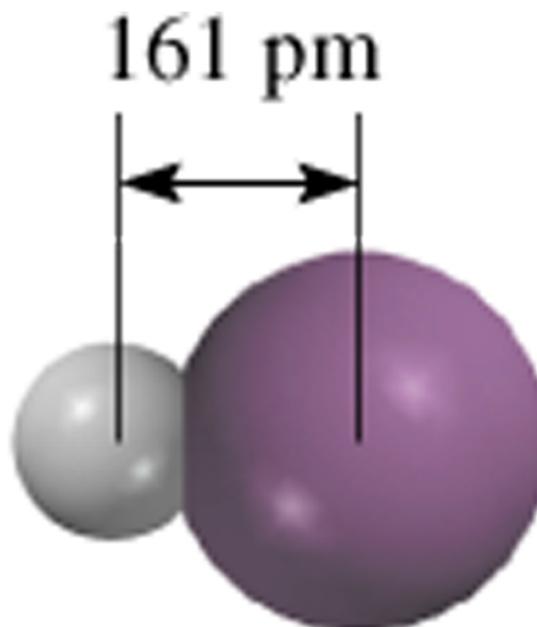
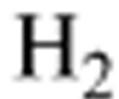
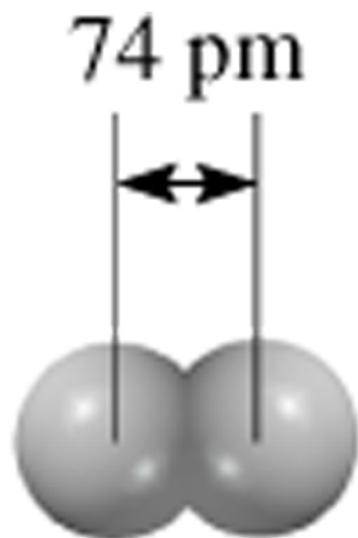


TABELLA 9.2

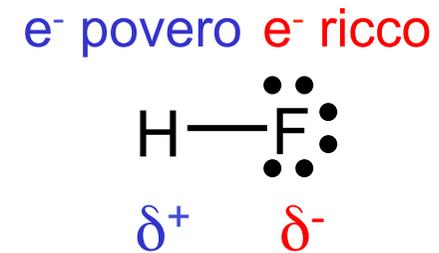
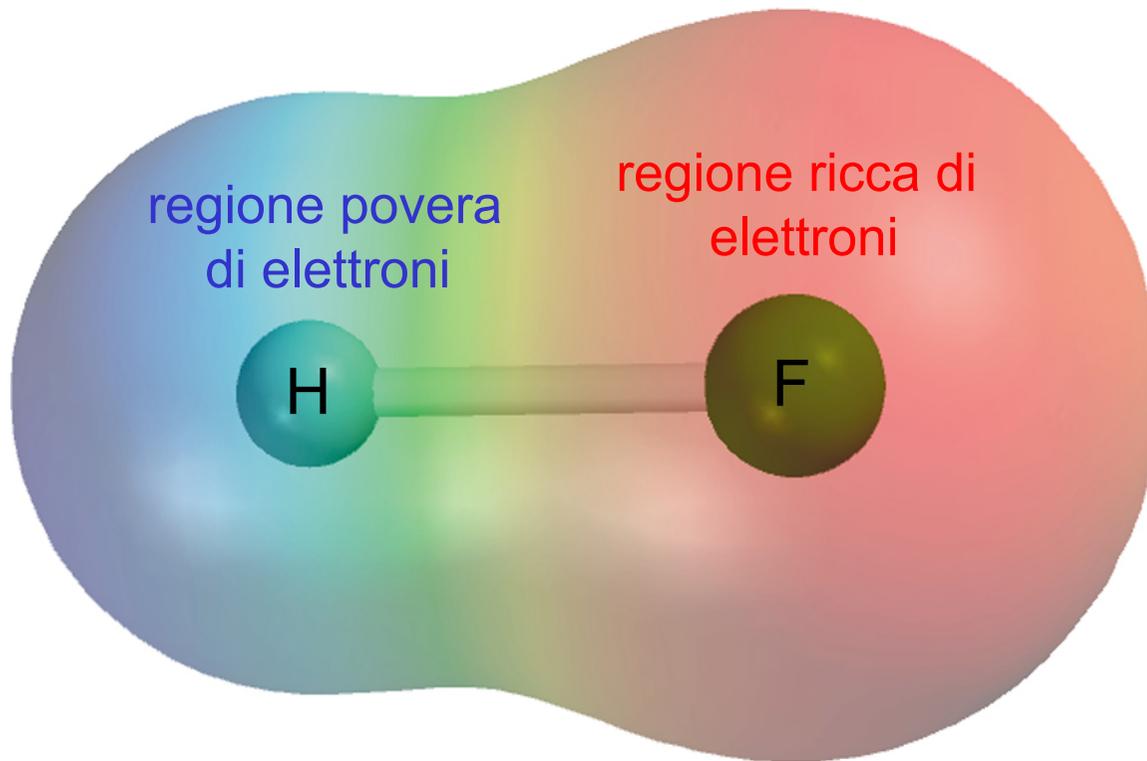
Lunghezza di legame
media di alcuni
comuni legami
singoli, doppi e tripli

Tipo di legame	Lunghezza di legame (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

Lunghezze di legame

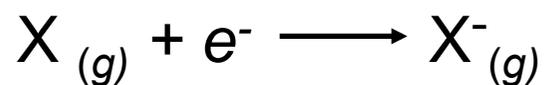
Triplo Legame < Doppio Legame < Legame Singolo

Un ***legame covalente polare*** o ***legame polare*** è un legame covalente con una elevata densità elettronica attorno ad uno dei due atomi

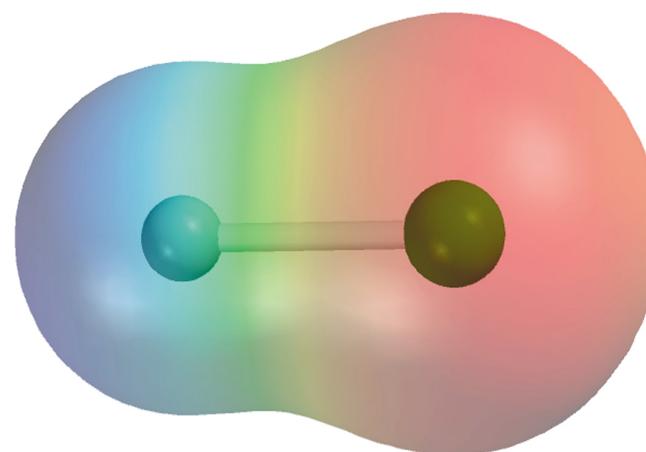


L' Eletttronegatività è la capacità di un atomo di attrarre verso se stesso gli elettroni di legame

Affinità elettronica - **misurabile**, più alta per Cl



Eletttronegatività - **relativa**, più alta per F



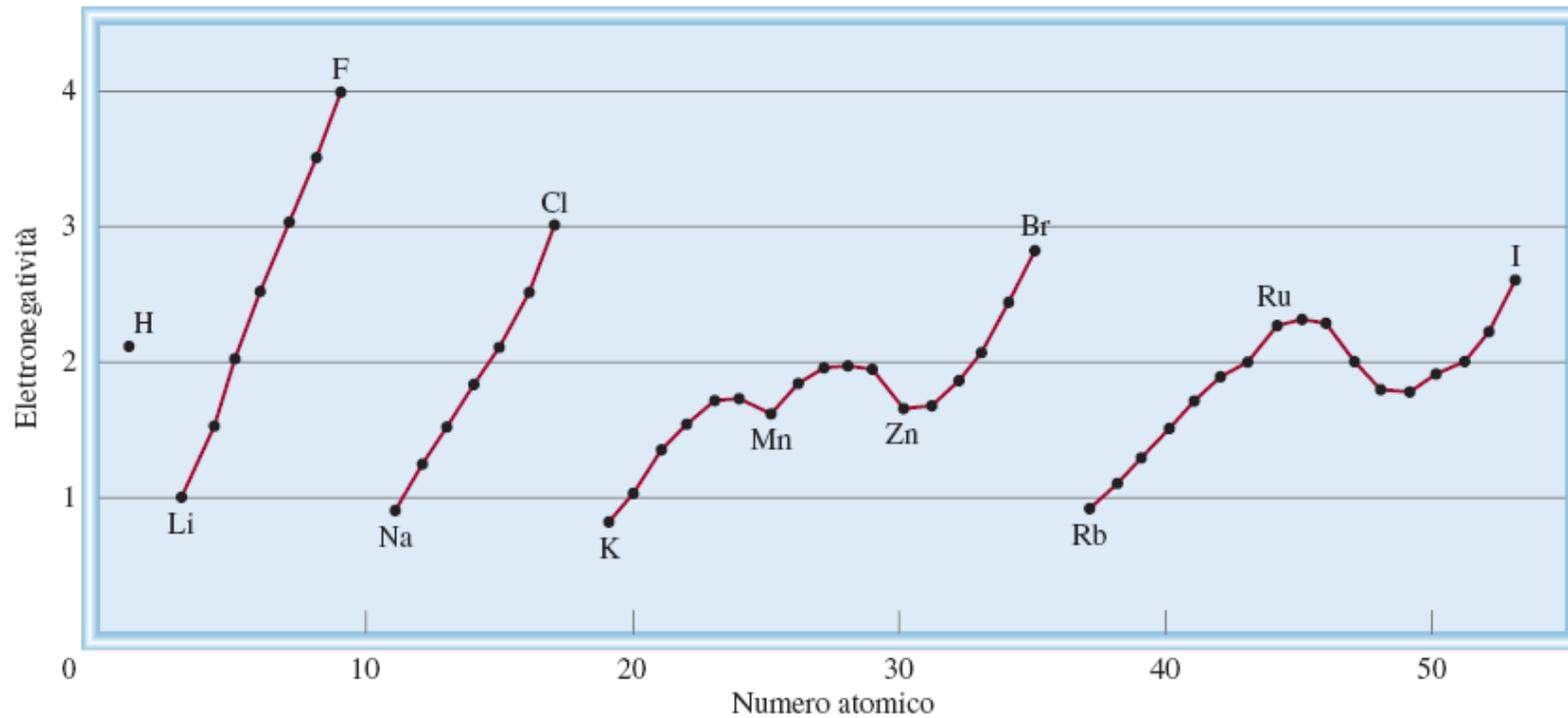
L' elettronegatività degli elementi più comuni

Aumento dell'elettronegatività

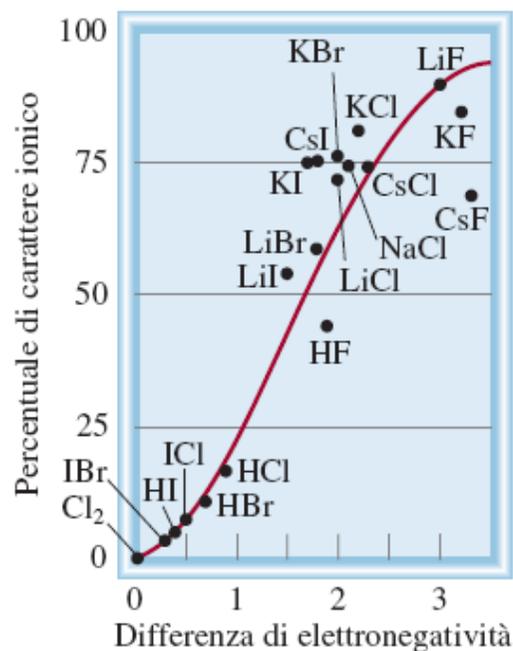
Aumento dell'elettronegatività																		
1A																8A		
H 2.1	2A												3A	4A	5A	6A	7A	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A		
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr 3.0	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe 2.6	
Cs 0.7	Ba 0.9	La-Lu 1.0-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2		
Fr 0.7	Ra 0.9																	

Aumento dell'elettronegatività

Variazione dell' elettronegatività con il numero atomico



Classificazione dei legami in base alla differenza di elettronegatività



Differenza

0

≥ 2

$0 < e < 2$

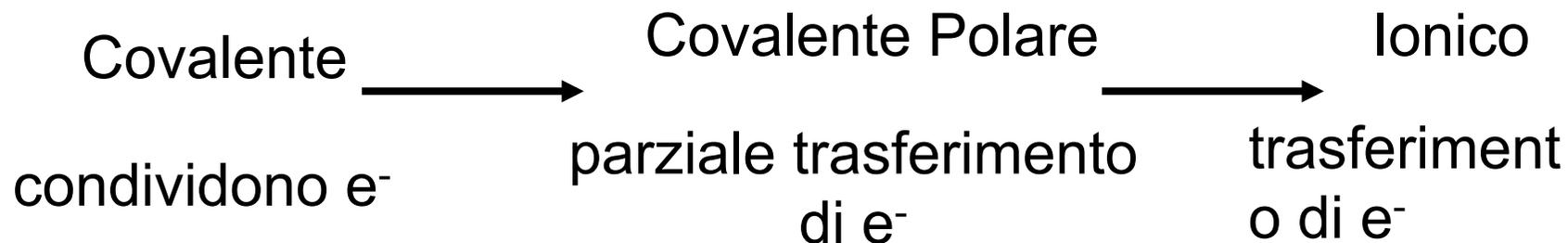
Tipo di legame

Covalente

Ionico

Covalente Polare

Aumento della differenza di elettronegatività





Classifica i seguenti legami come ionici, covalenti polari o covalenti: Il legame in CsCl; il legame in H₂S; e il legame NN in H₂NNH₂.

Cs – 0.7

Cl – 3.0

$$3.0 - 0.7 = 2.3$$

Ionico

H – 2.1

S – 2.5

$$2.5 - 2.1 = 0.4$$

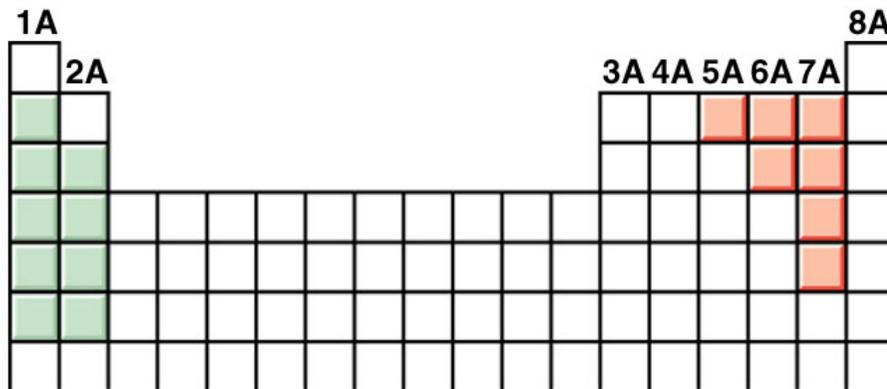
Covalente Polare

N – 3.0

N – 3.0

$$3.0 - 3.0 = 0$$

Covalente



Scrivere le Strutture di Lewis

1. Scrivere la strutture di base del composto mostrando come gli atomi sono legati gli uni agli altri. Disponi al centro l' elemento meno elettronegativo.
2. Conta il numero totale di e^- di valenza. Aggiungi 1 per ogni carica negativa. Sottrai 1 per ogni carica positiva.
3. Completa l' ottetto per tutti gli atomi **tranne** che per l' idrogeno
4. Se le strutture contengono troppi elettroni formare doppi o tripli legami con l' atomo centrale.



Scrivi la struttura di Lewis del trifluoruro di azoto (NF_3).

Stadio 1 – N è meno elettronegativo di F, metti N al centro

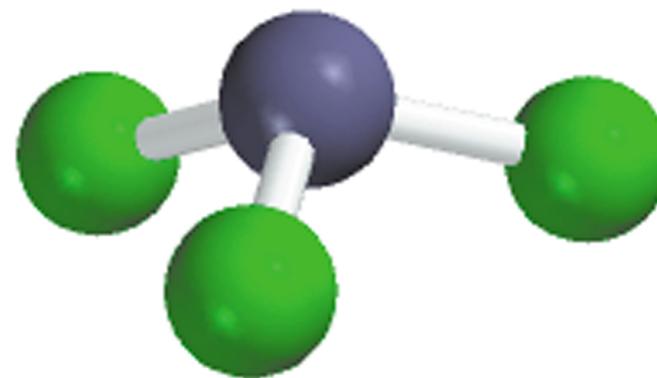
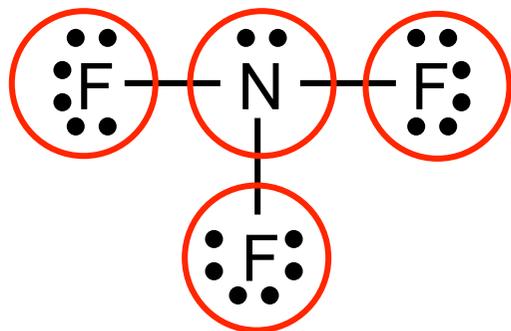
Stadio 2 – Conta gli elettroni di valenza N - 5 ($2s^2 2p^3$) and F - 7 ($2s^2 2p^5$)

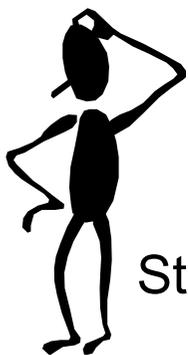
$$5 + (3 \times 7) = 26 \text{ elettroni di valenza}$$

Stadio 3 – Disegna i legami singoli tra gli atomi N e F e completa gli ottetti sugli atomi N e F.

Stadio 4 - Controlla, il n° degli e⁻ nella struttura è uguale al numero degli e⁻ di valenza?

$$3 \text{ legami singoli } (3 \times 2) + 10 \text{ coppie solitarie } (10 \times 2) = 26 \text{ elettroni di valenza}$$





Scrivi la struttura di Lewis dello ione carbonato (CO_3^{2-}).

Stadio 1 – C è meno elettronegativo di O, metti C nel centro

Stadio 2 – Conta gli elettroni di valenza C - 4 ($2s^2 2p^2$) and O - 6 ($2s^2 2p^4$)
-2 cariche – $2e^-$

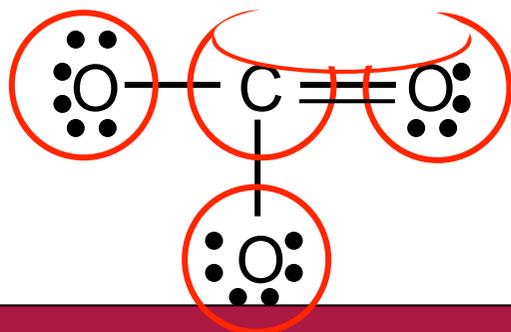
$$4 + (3 \times 6) + 2 = 24 \text{ elettroni id valenza}$$

Stadio 3 – Disegna I legami singoli tra gli atomi C e O e completa l'ottetto sugli atomi C e O.

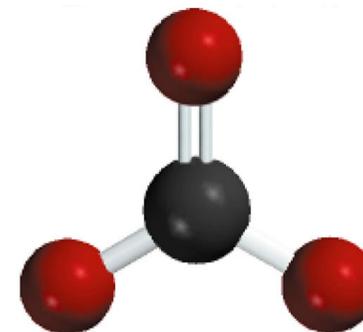
Stadio 4 - Controlla, il n° degli e^- nella struttura è uguale al numero degli e^- di valenza?

$$3 \text{ legami singoli } (3 \times 2) + 10 \text{ coppie solitarie } (10 \times 2) = 26 \text{ elettroni di valenza}$$

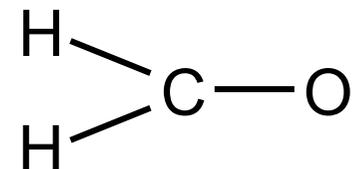
Stadio 5 - troppi elettroni, forma i doppi legami e controlla ancora il n° di e^-



$$\begin{aligned} 2 \text{ legami singoli } (2 \times 2) &= 4 \\ 1 \text{ doppio legame} &= 4 \\ \underline{8 \text{ coppie solitarie } (8 \times 2)} &= 16 \\ \text{Totale} &= 24 \end{aligned}$$



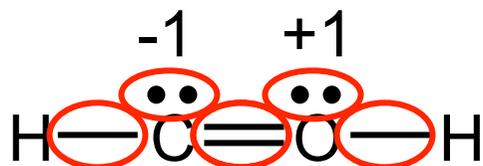
Le due possibili strutture per la formaldeide (CH_2O)



La **carica formale** di un atomo è la differenza tra il numero degli elettroni di valenza in un atomo isolato e il numero di elettroni assegnati a quell' atomo nella struttura di Lewis

$$\begin{array}{l} \text{carice formale} \\ \text{dell' atomo in} \\ \text{una struttura} \\ \text{di Lewis} \end{array} = \begin{array}{l} \text{numero totale} \\ \text{degli elettroni} \\ \text{di valenza} \\ \text{nell' atomo} \\ \text{libero} \end{array} - \begin{array}{l} \text{numero totale} \\ \text{degli elettroni} \\ \text{non legati} \end{array} - \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{numero totale} \\ \text{degli elettroni} \\ \text{di legame} \end{array} \right)$$

La somma delle cariche formali degli atomi in una molecola o in uno ione deve essere uguale alla carica della molecola o dello ione.



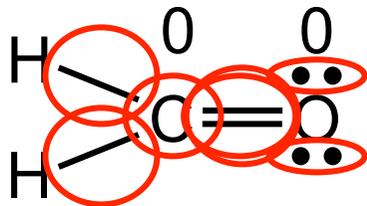
$$\begin{array}{r}
 \text{C} - 4 e^- \\
 \text{O} - 6 e^- \\
 \hline
 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\
 \hline
 12 e^-
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ legami singoli } (2 \times 2) = 4 \\
 1 \text{ doppio legame} = 4 \\
 \hline
 2 \text{ coppie solitarie } (2 \times 2) = 4 \\
 \hline
 \text{Totale} = 12
 \end{array}$$

carica formale di un atomo in una struttura di Lewis = numero degli elettroni di valenza nell' atomo libero - numero degli elettroni non legati - $\frac{1}{2}$ (numero degli elettroni di legame)

$$\begin{array}{l}
 \text{carica formale di C} \\
 = 4 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = -1
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{carica formale di O} \\
 = 6 - 2 - \frac{1}{2} \times 6 = +1
 \end{array}$$



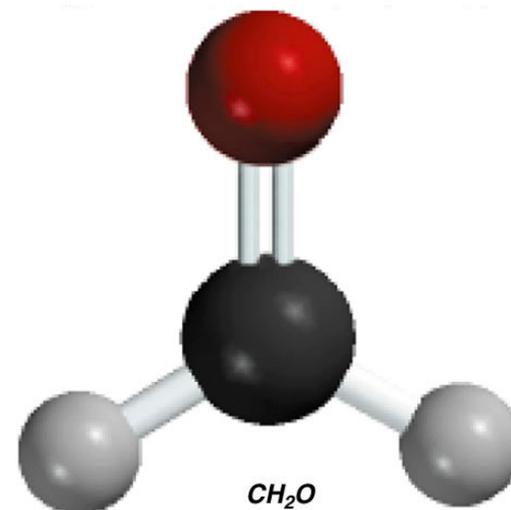
$$\begin{array}{r}
 \text{C} - 4 e^- \\
 \text{O} - 6 e^- \\
 \hline
 2\text{H} - 2 \times 1 e^- \\
 \hline
 12 e^-
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 2 \text{ legami singoli } (2 \times 2) = 4 \\
 1 \text{ doppio legame} = 4 \\
 \hline
 2 \text{ coppie solitarie } (2 \times 2) = 4 \\
 \hline
 \text{Totale} = 12
 \end{array}$$

carica formale di un atomo in una struttura di Lewis = numero degli elettroni di valenza nell'atomo libero - numero degli elettroni non legati - $\frac{1}{2}$ (numero degli elettroni di legame)

$$\text{carica formale di C} = 4 - 0 - \frac{1}{2} \times 8 = 0$$

$$\text{carica formale di O} = 6 - 4 - \frac{1}{2} \times 4 = 0$$

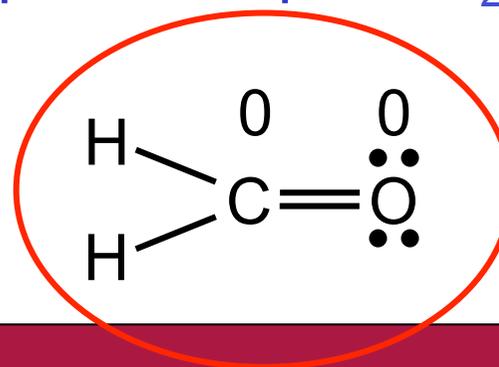
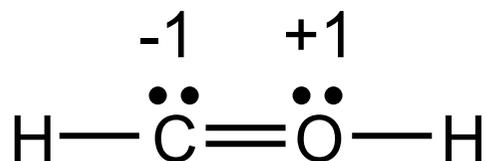


Carica formale e strutture di Lewis

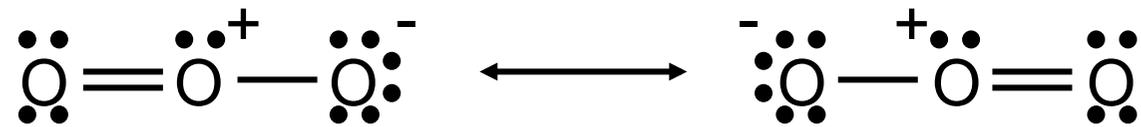
1. Per molecole neutre, una struttura di Lewis in cui non ci sono cariche formali è preferibile ad una in cui sono presenti cariche formali.
2. Le strutture di Lewis con cariche formali grandi sono meno plausibili di quelle con cariche formali piccole.
3. Tra le varie strutture di Lewis con distribuzione simile di carica formale, la più plausibile è quella in cui le cariche formali negative sono poste sugli atomi più elettronegativi.



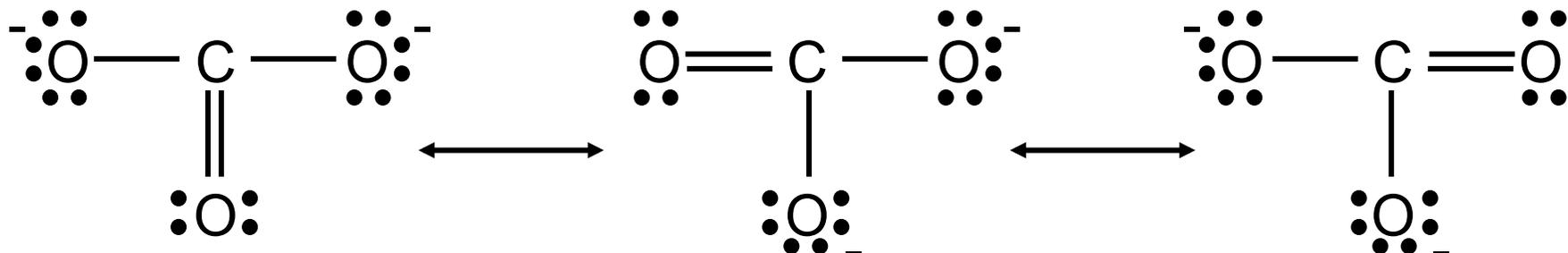
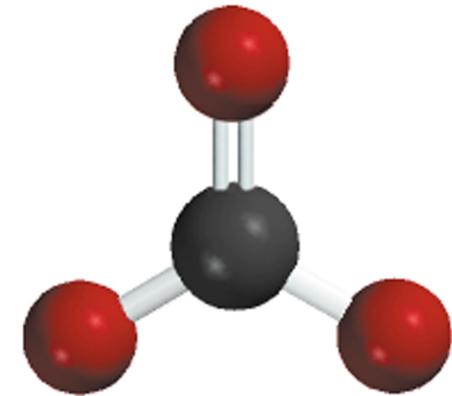
Qual è la struttura di Lewis più probabile per CH₂O?



Una struttura di risonanza è una delle due o più strutture di Lewis per una singola molecola che non può essere rappresentata accuratamente da una sola struttura di Lewis.

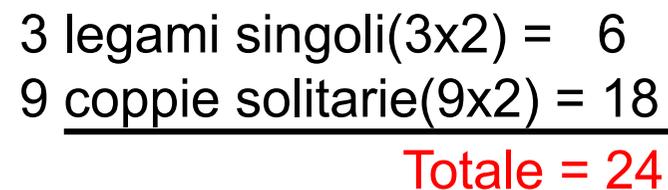
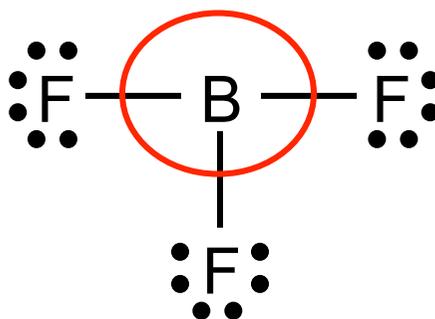
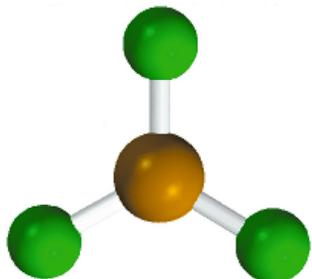
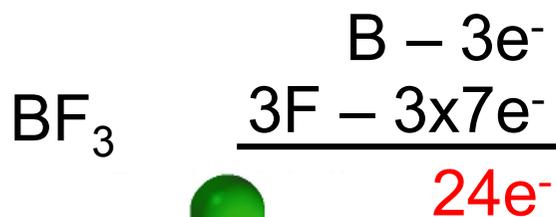
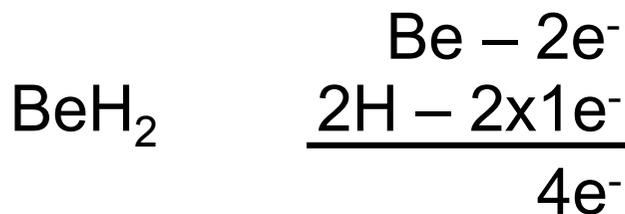


Quali sono le strutture di risonanza dello ione carbonato (CO_3^{2-}) ?



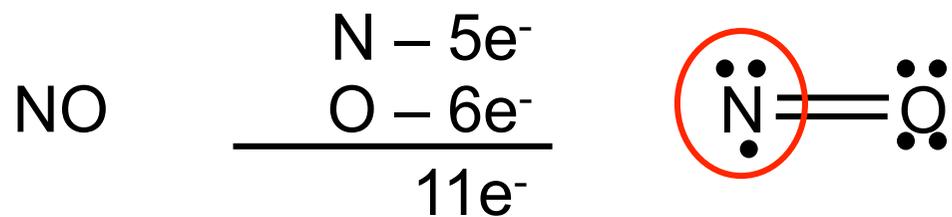
Eccezioni alla regola dell' ottetto

L' ottetto incompleto

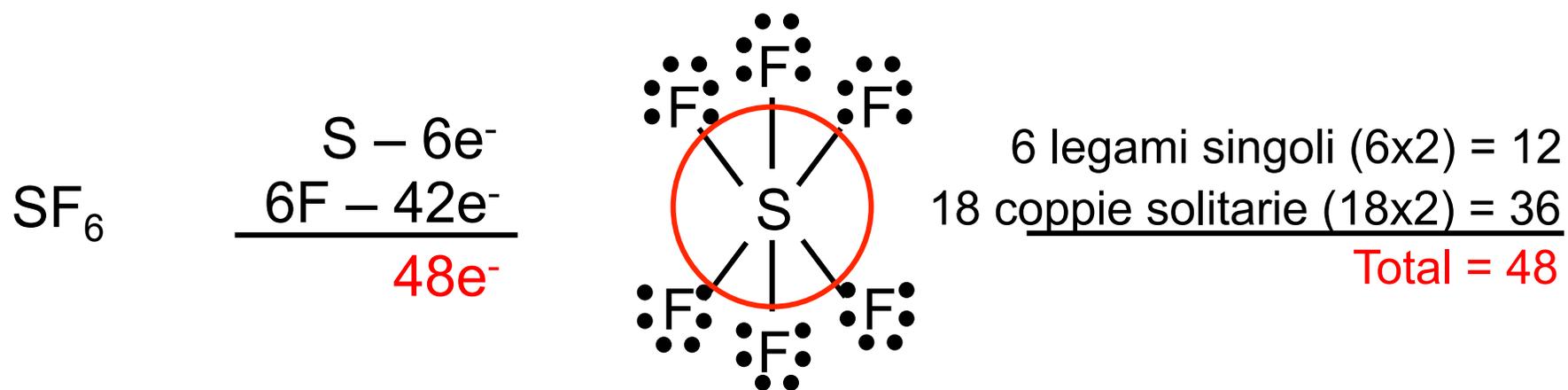


Eccezioni alla regola dell'ottetto

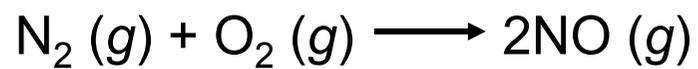
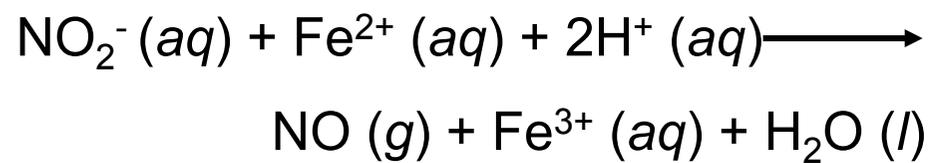
Molecole con elettroni dispari



L'ottetto espanso (atomo centrale con il numero quantico principale $n > 2$)

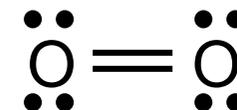


Chimica in azione: Just Say NO (Ho detto NO)



La variazione di entalpia richiesta per rompere un particolare legame in una mole di molecole gassose è detta ***energia di legame***.

Energia di Legame



Energia di legame

Legame singolo < Legame doppio < Legame triplo

Energia di legame media nelle molecole poliatomiche



$$\text{Energia media di legame di OH} = \frac{502 + 427}{2} = 464 \text{ kJ}$$

TABELLA 9.3 Alcune entalpie di legame di molecole diatomiche* ed entalpie di legame medie per i legami nelle molecole poliatomiche

Legame	Entalpia di legame (kJ/mol)	Legame	Entalpia di legame (kJ/mol)
H—H	436.4	C—S	255
H—N	393	C=S	477
H—O	460	N—N	193
H—S	368	N=N	418
H—P	326	N≡N	941.4
H—F	568.2	N—O	176
H—Cl	431.9	N=O	607
H—Br	366.1	O—O	142
H—I	298.3	O=O	498.7
C—H	414	O—P	502
C—C	347	O=S	469
C=C	620	P—P	197
C≡C	812	P=P	489
C—N	276	S—S	268
C=N	615	S=S	352
C≡N	891	F—F	156.9
C—O	351	Cl—Cl	242.7
C=O [†]	745	Br—Br	192.5
C—P	263	I—I	151.0

* Le entalpie di legame per le molecole diatomiche (colore rosso) hanno più cifre significative rispetto alle entalpie di legame delle molecole poliatomiche, perché le entalpie delle molecole diatomiche sono quantità misurabili direttamente e non sono il risultato di una media ottenuta da molti composti.

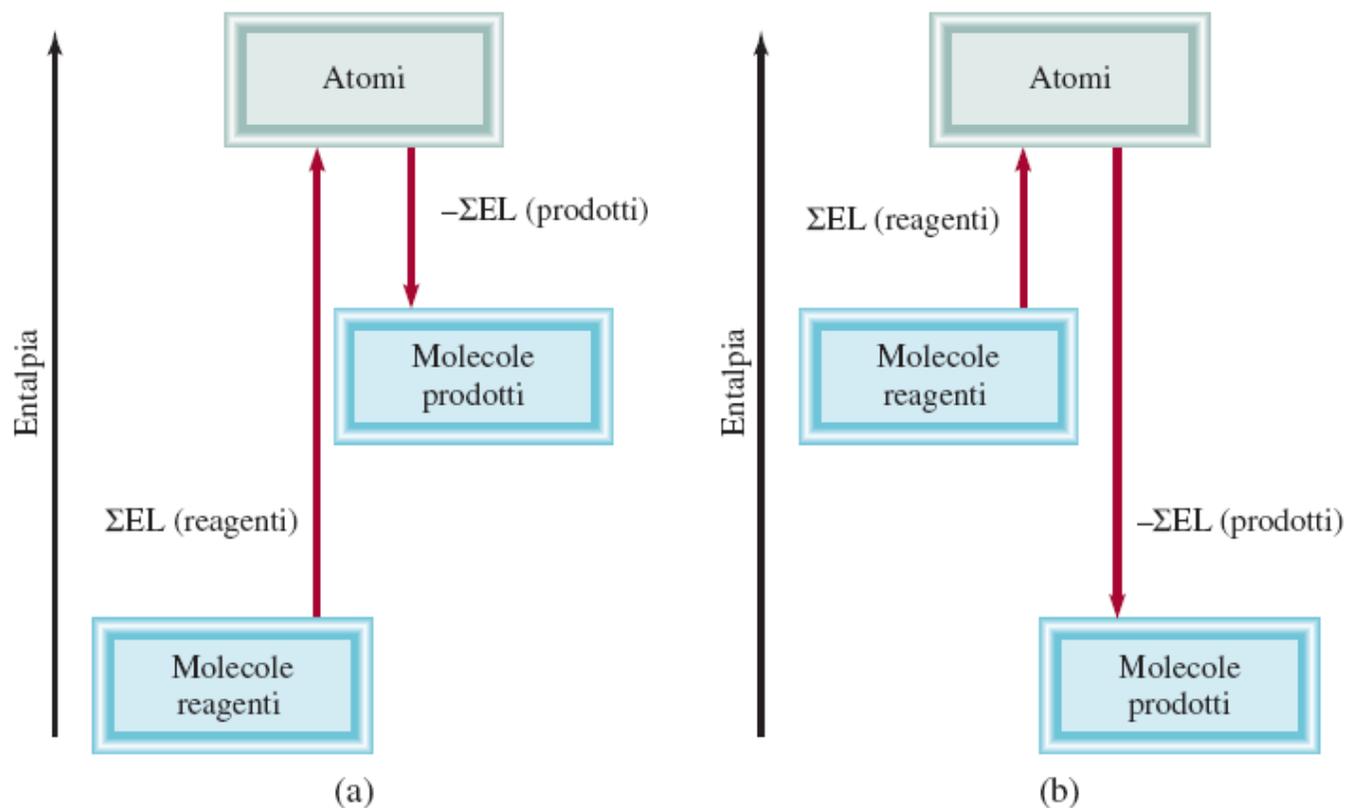
[†] L'entalpia di legame del legame C=O nella CO₂ è di 799 kJ/mol.

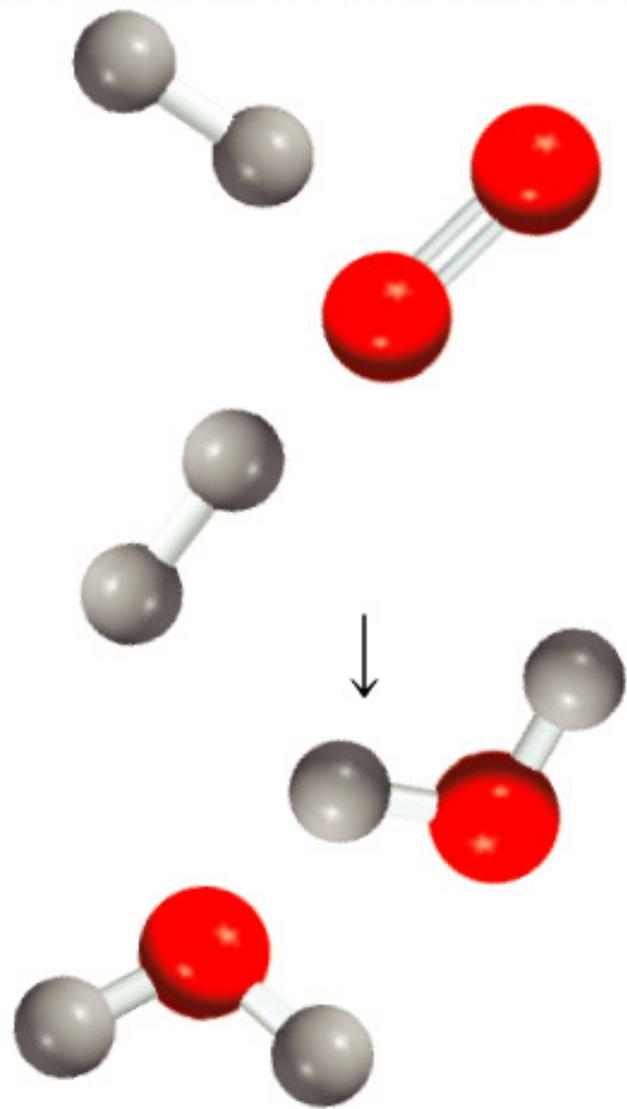
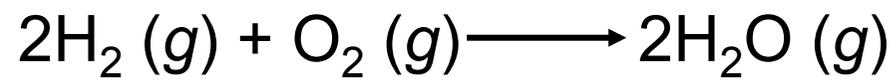
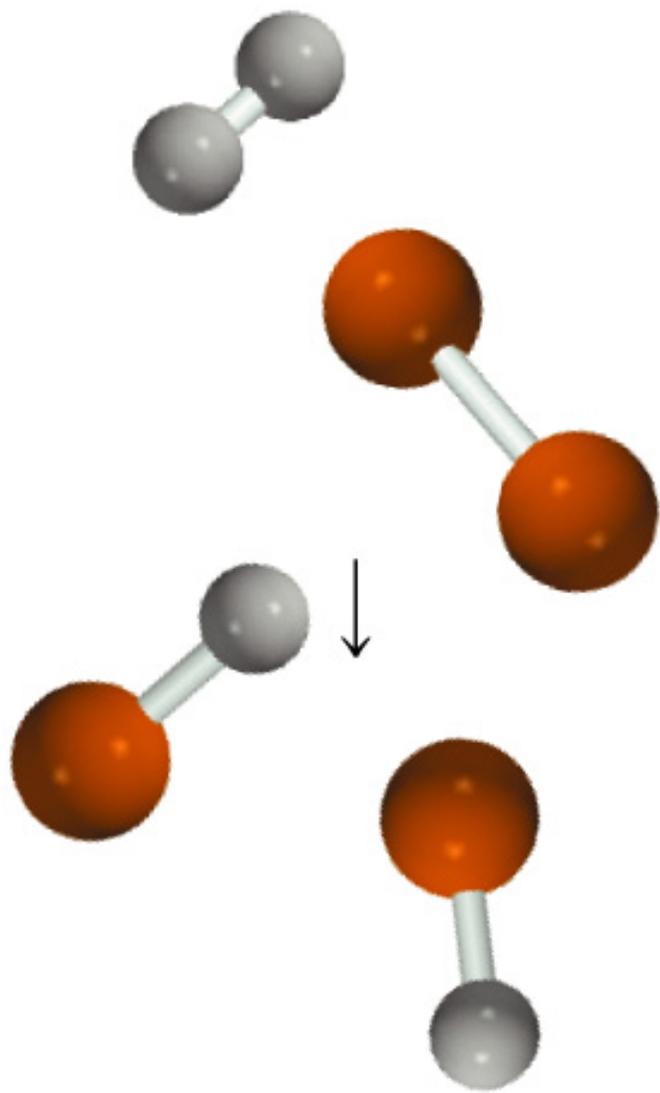
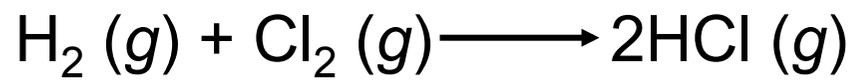
Energie di Legame (EL) e variazione di entalpia nelle reazioni



Immagina che la reazione proceda attraverso la rottura di tutti i legami nei reagenti e quindi usare gli atomi gassosi per formare tutti i legami nei prodotti.

$$\Delta H^0 = \text{energia totale fornita} - \text{energia totale rilasciata}$$







Usa le energia di legame per calcolare le variazioni di entalpia per: $\text{H}_2(g) + \text{F}_2(g) \rightarrow 2\text{HF}(g)$

$$\Delta H^0 = \Sigma \text{EL}(\text{reagenti}) - \Sigma \text{EL}(\text{prodotti})$$

Legami rotti	Numero di legami rotti	Energia di legame (kJ/mol)	Variazione di energia (kJ)
H—H	1	436.4	436.4
F—F	1	156.9	156.9
Legami formati	Numeri di legami formati	Energia di legame (kJ/mol)	Variazione di energia (kJ)
H—F	2	568.2	1136.4

$$\Delta H^0 = 436.4 + 156.9 - 2 \times 568.2 = -543.1 \text{ kJ}$$