

Dall'atomo alle molecole: i legami chimici

Ersilia Conte

Legame chimico (L.Pauling)

- Tra due atomi o gruppi di atomi esiste un legame chimico se le forze agenti tra essi danno luogo alla formazione di un aggregato di atomi sufficientemente stabile da consentire di svelarne l'esistenza.

Aspetti storici APPROFONDIMENTO

La prima teoria di legame chimico risale a J.J.Berzelius che agli inizi del XIXsec. enunciò *“la teoria dualistica”* o *“teoria elettrochimica”*:

- per cui ogni composto è costituito da una parte elettricamente positiva e una parte elettricamente negativa che si attraggono con più o meno forza generando un legame più o meno stabile.
- Questa teoria, nel XXsec., con lo sviluppo della chimica organica manifestò pesanti insufficienze.

Energia di legame

L'energia di legame è misurata dall'energia necessaria per rompere il legame stesso, quindi è determinabile sperimentalmente e si esprime in :

$$\text{Kcal/mol} \dots\dots 1\text{Kcal} = 4,184 \cdot 10^3 \text{Joule}$$

$$\text{eV/mol} \dots\dots\dots 1\text{eV} = 23,06\text{Kcal}$$

1. L'ordine di grandezza delle energie dei comuni legami chimici va da poche Kcal a qualche centinaio di Kcal/mol.
2. Se un atomo forma più legami con atomi uguali, come H_2O , ciascun di tali legami ha la stessa energia.

elettronVolt APPROFONDIMENTO

- Energia acquistata da 1elettrone che si muove sotto la differenza di potenziale di 1Volt

$$1eV = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

Per 1mole di elettroni

$$\begin{aligned} 1eV &= 1,602 \cdot 10^{-12} \text{erg} \times 6,022 \cdot 10^{23} = \\ &9,649 \cdot 10^{11} \text{erg} = 9,649 \cdot 10^4 \text{Joule} = \\ &23,06 \text{Kcal/mol} \end{aligned}$$

Regola dell'ottetto (Kossel)

L'aggruppamento di 8 elettroni



che prende il nome di ottetto, è una configurazione di *grande stabilità*, quindi di basso *contenuto energetico*.

Gli atomi tendono a realizzare tale configurazione elettronica esterna, cedendo o acquistando o mettendo in comune elettroni con altri atomi.

Regola dell'ottetto CONTINUA

- Questa regola viene meno nei numerosi casi in cui l'atomo impegna anche gli orbitali d oltre che quelli s e p per formare legami.

PCl_5 l'atomo di P ha 10 elettroni esterni

SF_6 l'atomo di S ha 12 elettroni esterni

Con le sue numerose eccezioni la regola dell'ottetto resta utile nello studio elementare dei legami chimici.

Potenziale di ionizzazione

Il Potenziale di ionizzazione di un dato e^- di un atomo, esprime il valore dell'energia necessaria per togliere quell' e^- *dall'atomo isolato* e portarlo a distanza infinita, a stato di energia cinetica nulla.

1. E' riferito ad 1mole di e^- ,
2. È dato in eV/mol o Kcal/mol
3. *Atomo isolato* = atomo non legato ad altri atomi, ad es. un gas rarefatto.

Se ad un atomo vengono sottratti, un primo, un secondo, un terzo... e^- , si parla di energia di 1°, 2°, 3°...ionizzazione.

I valori di potenziali crescono passando da un elettrone al successivo.

Affinità per l'elettrone

Alcuni atomi tendono ad acquistare 1 e⁻ dando ioni - (anioni), più stabili di dell'atomo neutro da cui provengono:

F = 1s²2s²2p_x²2p_y²2p_z¹, acquista facilmente 1e⁻, liberando 85,3Kcal/mol.

L'energia liberata è tanto maggiore quanto maggiore è la tendenza dell'atomo ad acquistare l'e⁻ e misura la sua affinità elettronica.

Affinità elettronica = energia che una mole di atomi libera nell'acquisto di una mole di e⁻

Carattere metallico di un elemento

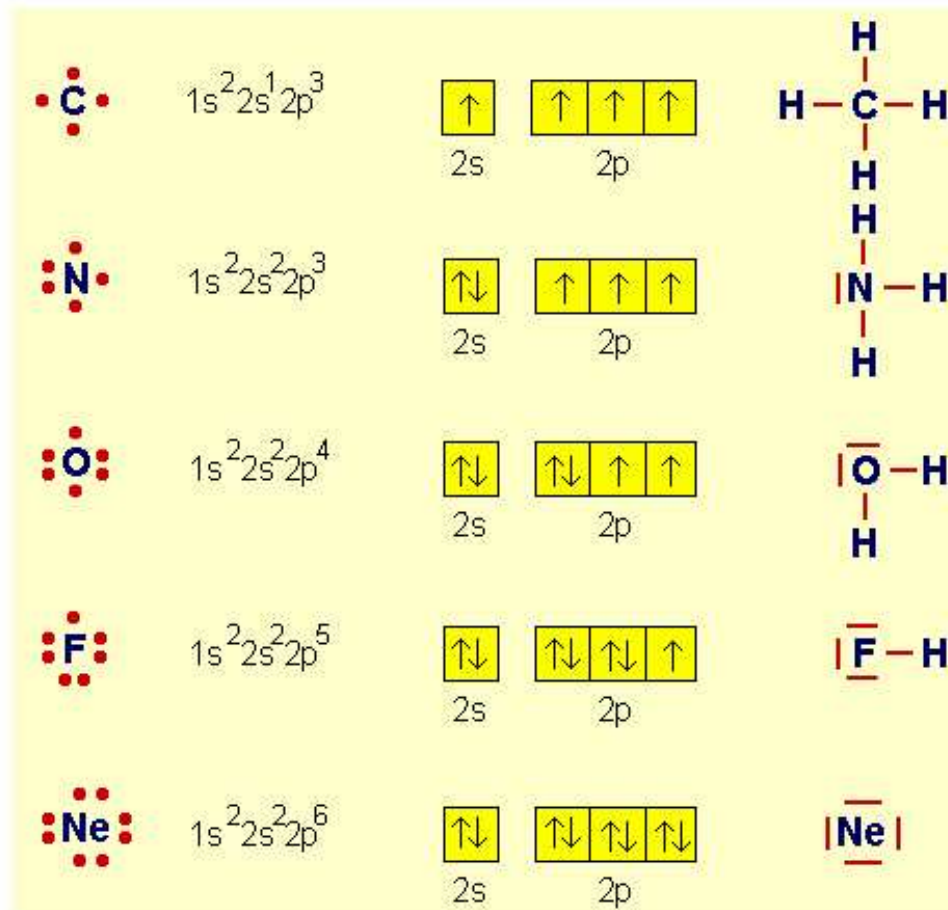
APPROFONDIMENTO

- Trova una sua misura del Potenziale di ionizzazione: tanto maggiore è il suo valore (difficoltà a perdere e^-) tanto maggiore è il suo carattere metallico.

Rappresentazione degli atomi

Gli e⁻ esterni i responsabili principali delle proprietà chimiche di un atomo e quindi della natura dei legami chimici che vengono a stabilirsi fra esso ed altri atomi.

Perciò si usa rappresentare gli atomi in modo da far subito emergere la configurazione più esterna.



Formazione di legami chimici

La tendenza di 2 o più atomi a formare legami chimici esprime la tendenza a trovare per i loro e^- la configurazione con minor contenuto di energia: ciò si manifesta

- *col mettere in comune e^-*
- *col passaggio di 1 o più e^- da un atomo all'altro*

Formazione di legami chimici

Continua

Alla base della formazione di ogni legame chimico esistono sempre azioni elettriche, dovute:

- *Alle azioni attrattive fra ciascun nucleo (+) e l'atmosfera elettronica dell'altro nucleo (-)*
- *Alle azioni repulsive fra i nuclei di due atomi e fra le loro atmosfere elettroniche*

I legami si manifestano

- *fra atomi, uguali o diversi, a dare una molecola*
- *Fra molecole, uguali o diverse, a dare aggregati di molecole.*

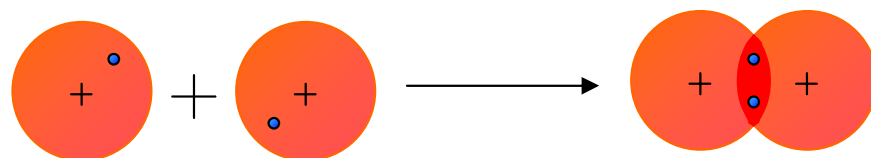
Classificazione dei legami

- Legami atomici (omeopolare, covalente, dativo)
- Legami elettrostatici (ionico, dipolare, legame a idrogeno)
- Legame metallico

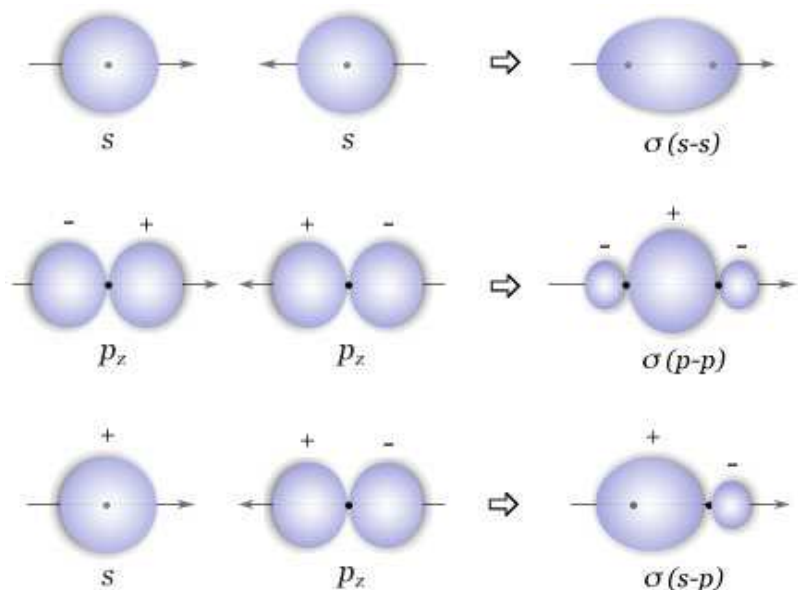
Legami atomici: omopolari

- Ogni tipo di legame in cui esistono e^- condivisi fra due atomi.
 - Condividere una coppia elettronica, vuol dire formare un orbitale molecolare, che si estende ad ambedue i nuclei coinvolti.
- Il legame atomico esistente in una molecola costituita da atomi uguali è detto OMEOPOLARE , per indicare che non esistono polarità elettriche permanenti nella molecola.

Studiamo la formazione di una molecola di H_2



Nella molecola **H-H** il legame che si forma è di tipo σ cioè l'orbitale molecolare che si forma è direzionato lungo l'asse congiungente i due nuclei.

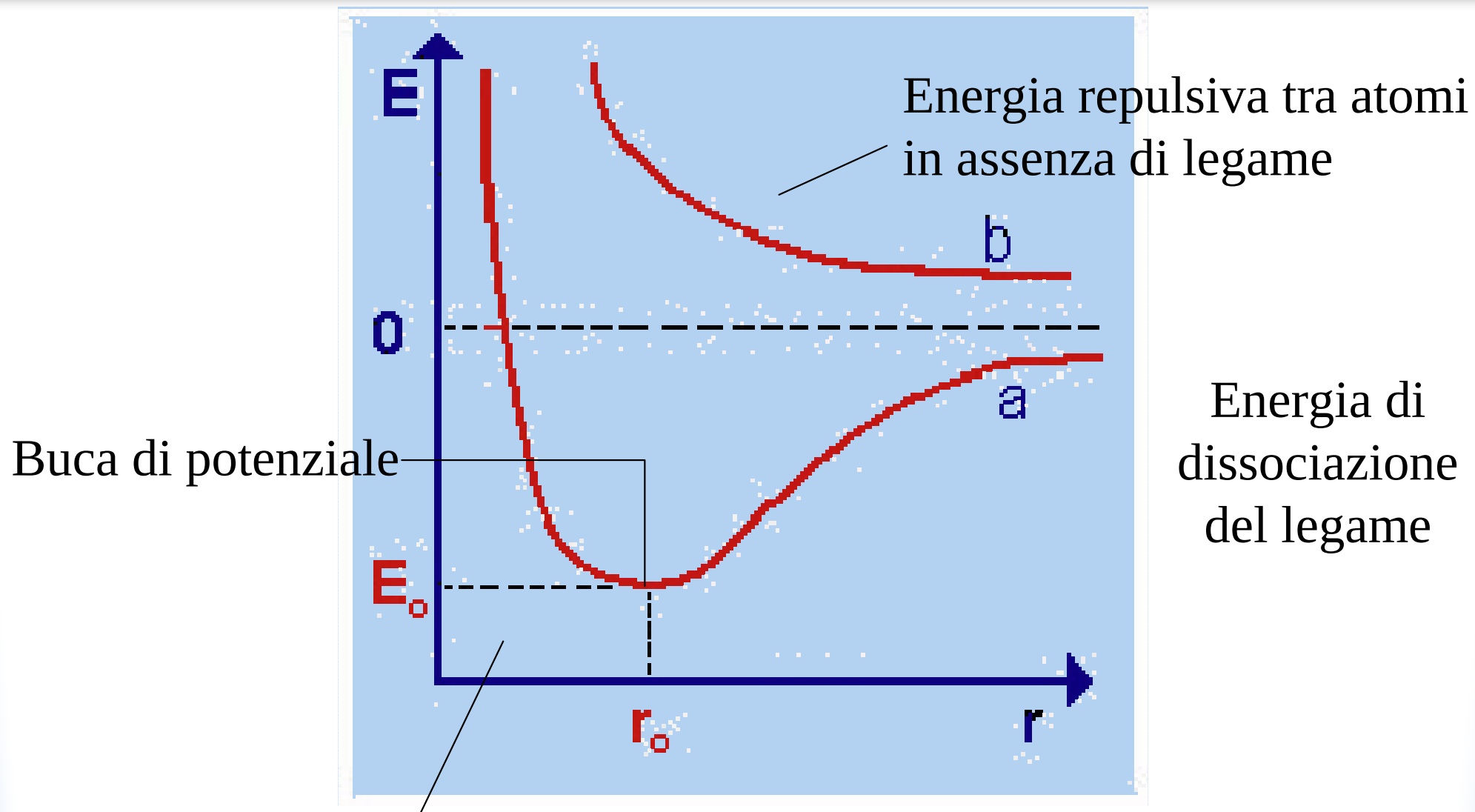


Anche nel caso della molecola di Cl_2 si forma un legame di tipo σ fra orbitali p.

Ogni volta che tra due atomi si forma un legame semplice, questo è di tipo σ .

Curve di energia potenziale (E) di un sistema biatomico in funzione della distanza interatomica r

APPROFONDIMENTO



Distanza media di legame

Legame covalente

- Il legame atomico esistente in una molecola costituita da atomi diversi è detto **COVALENTE** , per indicare che esistono polarità elettriche permanenti nella molecola, dovute alla diversa elettronegatività dei due atomi. Tale differenza provoca un'addensamento di carica su uno dei due atomi.

Legame covalente CONTINUA

Studiamo la molecola di HCl, il legame è costituito da due elettroni messi in comune, uno dall'H e l'altro dal Cl, con formazione dell'ottetto nella configurazione del Cl e completando l'orbitale s dell'H.

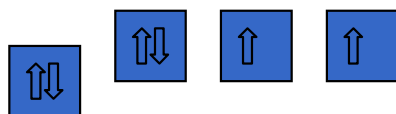


Poiché tra i due atomi vi è una differente capacità di attrarre Gli e- di legame, si ha la formazione di un dipolo

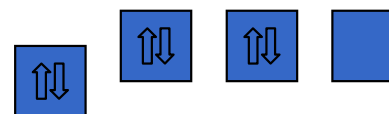
Legami atomici: dativi o di coordinazione

Gli e⁻ vengono condivisi da due atomi ma uno dei due (datore) mette in comune il un doppietto elettronico con l'altro (accettore) che dispone di un orbitale vuoto di energia adatta o deve essere in grado di disporne, accoppiando in un unico orbitale due e⁻ distribuiti in due orbitali.

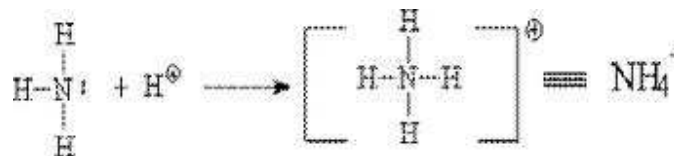
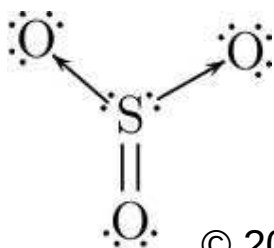
Ciò avviene per l'atomo di O, che con un dispendio di 45 Kcal/mol libera un orbitale.



Stato fondamentale



Stato eccitato



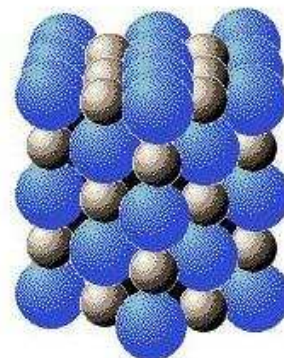
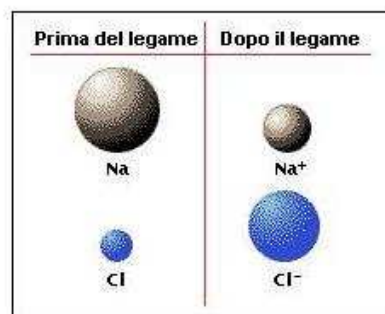
Legami elettrostatici: legami ionici

Tanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra due atomi che formano il legame tanto più elevati sono il carattere ionico e la polarità del legame

Se questa differenza è superiore a 1,9 avviene un trasferimento di elettroni da un atomo all'altro.

L'atomo più elettronegativo diventa uno ione negativo, (non metallo) l'altro uno ione positivo (metallo).

I composti ionici si formano spontaneamente, perché il passaggio di $1e^-$ da un atomo all'altro è accompagnata da produzione di energia elettrostatica - processo esoenergetico.



Elettronegatività APPROFONDIMENTO

Tendenza di un atomo ad attrarre la coppia di elettroni di legame

Mulliken: $\chi = k(E_I + A)$

La media tra la Energia di prima ionizzazione e la Affinità elettronica
E' una proprietà periodica

Tanto più sono alte queste energie, tanto maggiore sarà la “resistenza” di un atomo a perdere elettrone, ovvero la sua tendenza ad acquisirli.

Espressa in funzione di un indice arbitrario tra 0 e 4

Legami elettrostatici: legami dipolari

Oltre al legame ionico si incontrano in chimica altri tipi di legami elettrostatici, dovuti a interazioni tra dipoli: **legami di van der Waals** o **legami a Idrogeno**

- sono interazioni di natura elettrostatica che si stabiliscono tra molecole della stessa specie, o di specie diverse.
- Le loro energie sono molto più basse rispetto a quelle dei legami forti, ma sono importanti nel determinare le proprietà fisiche dei composti.

Forze di van der Waals

sono interazioni di natura elettrostatica se ne distinguono tre tipi diversi secondo la natura delle molecole coinvolte.

1. L'interazione dipolo-dipolo avviene tra molecole polari:



2. L'interazione dipolo-dipolo indotto avviene tra molecole polari e molecole inizialmente apolari, che subiscono una separazione di carica per effetto induttivo:



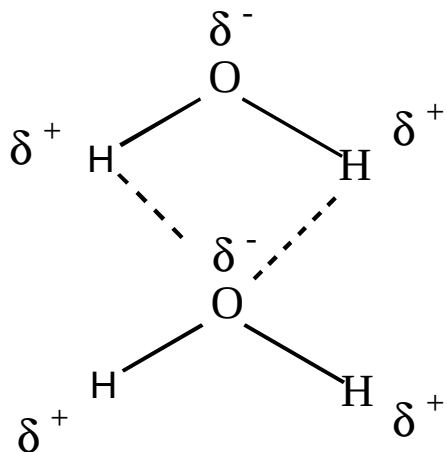
3. L'interazione dipolo istantaneo - dipolo indotto avviene tra molecole apolari: una risulta temporaneamente polarizzata per effetto del moto degli elettroni, l'altra diventa polare per induzione. Queste interazioni si chiamano anche **forze di London:**



Legame a Idrogeno

è caratteristico dell'acqua: l'atomo di ossigeno, parzialmente negativo, è in grado di legare i due atomi di idrogeno di un'altra molecola.

Il legame idrogeno spiega, per esempio, l'elevata temperatura di ebollizione dell'acqua rispetto a sostanze di struttura simile. Per passare allo stato vapore è infatti necessario rompere i legami idrogeno.

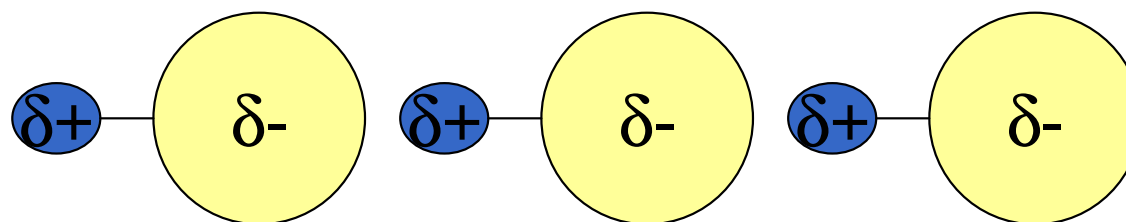


Il legame a idrogeno, a ponte di idrogeno, è un legame che si forma fra molecole che contengono un atomo di idrogeno legato ad un altro atomo più elettronegativo e di piccole dimensioni.

Legame a Idrogeno APPROFONDIMENTO

Legami a idrogeno nella molecola di fluoruro di idrogeno (FCl)

- L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra l'atomo di idrogeno di una molecola e l'atomo di fluoro di un'altra molecola. Si formano così catene di molecole di fluoruro di idrogeno (o acido fluoridrico).



Legame metallico

Nei metalli il legame è dovuto alla dislocazione di tutti gli e^- di valenza. In pratica gli ioni metallici occupano posizioni fisse all'interno del reticolo, mentre gli elettroni di valenza sono liberi di muoversi.

La mobilità della nube elettronica che avvolge i cationi spiega molte proprietà dei metalli come la conducibilità termica ed elettrica e la lavorabilità.

