

Legame covalente

Cap. 9 del TRO



N. J. Tro
Chimica - II Ed.
EdiSES

La maggior parte delle sostanze sono composti:
in essi gli elementi si combinano in proporzioni fisse e definite.

«si combinano» significa che gli atomi degli elementi sono tenuti insieme da

LEGAMI CHIMICI

Tipo di atomi	Tipo di legame	Caratteristica del legame
Metalli e non metalli	Ionico	Trasferimento di elettroni
Non metalli e non metalli	Covalente	Condivisione di elettroni
Metalli	Metallico	Delocalizzazione di elettroni

- Il legame chimico si forma perchè comporta un abbassamento dell'energia potenziale fra le particelle cariche che costituiscono gli atomi
- A seguito della condivisione (legame covalente) o del trasferimento (legame ionico) di elettroni, gli atomi coinvolti ottengono **configurazioni elettroniche stabili**, di solito quelle corrispondenti al **guscio esterno completo** (come nei gas nobili; **regola dell'ottetto**)

Elemento	Config. elettronica	Struttura di Lewis
H	1s ¹	H•
He	1s ²	He:
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:
Na	[Ne]3s ¹	Na•

→ I punti rappresentano gli **elettroni di valenza**

→ Config. stabile = duetto

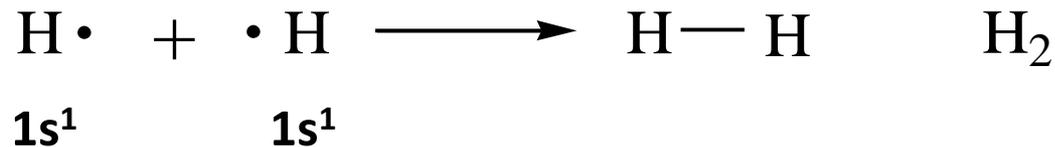
→ Config. stabile = **OTTETTO**

, etc...

Legame covalente singolo in molecole biatomiche

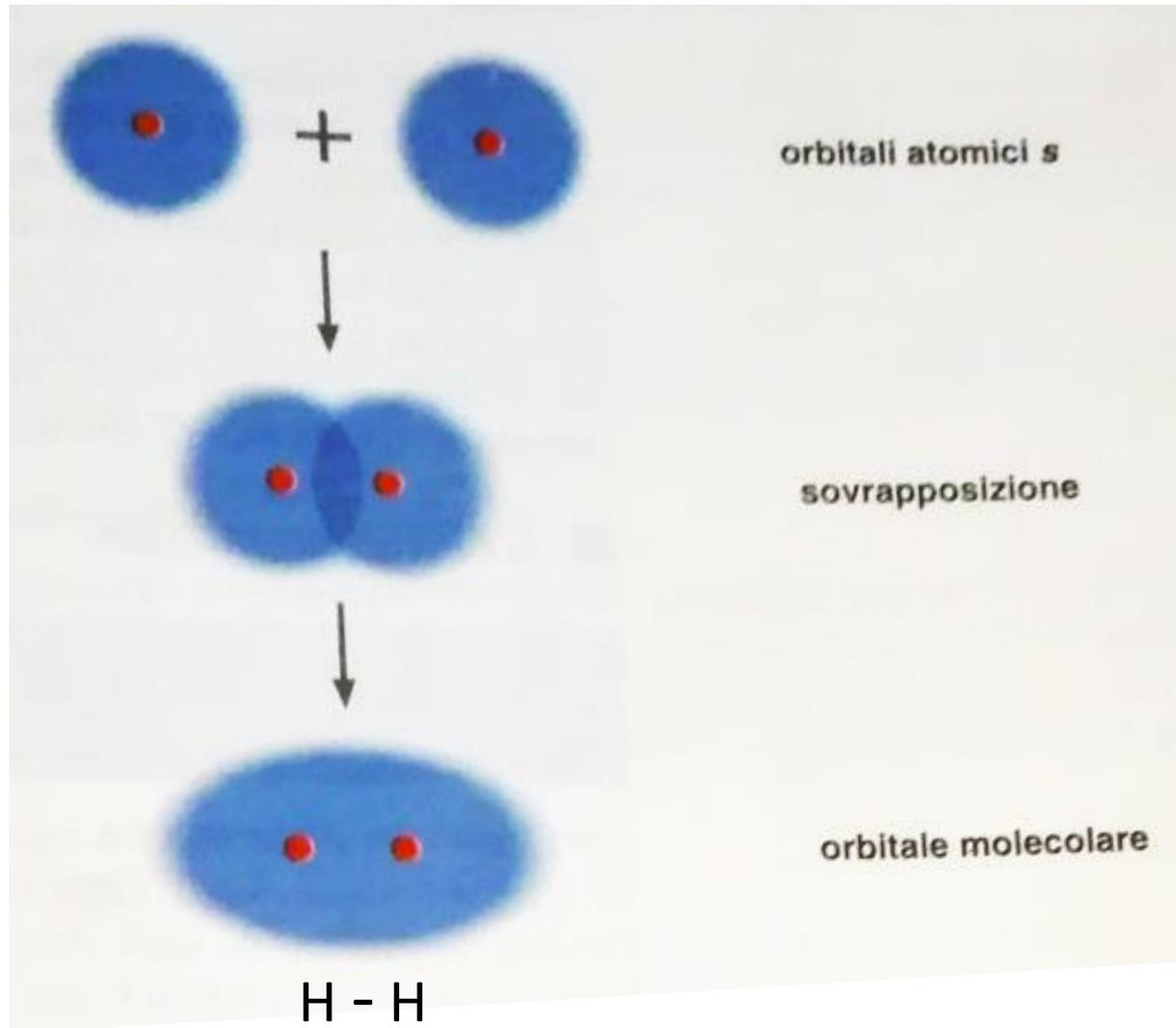
Es: Molecola di idrogeno (H₂)

Il legame covalente dipende dalla sovrapposizione di orbitali atomici semioccupati



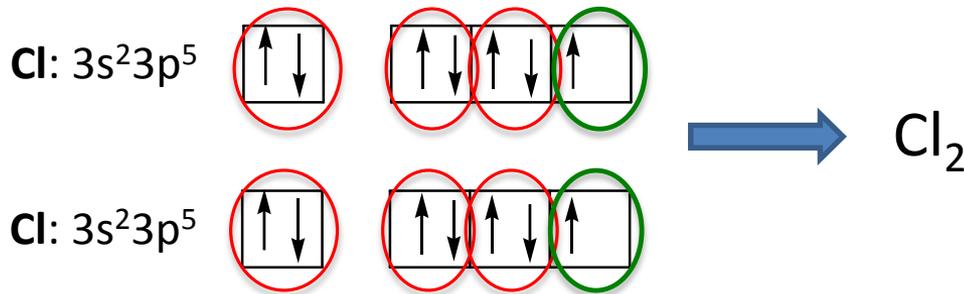
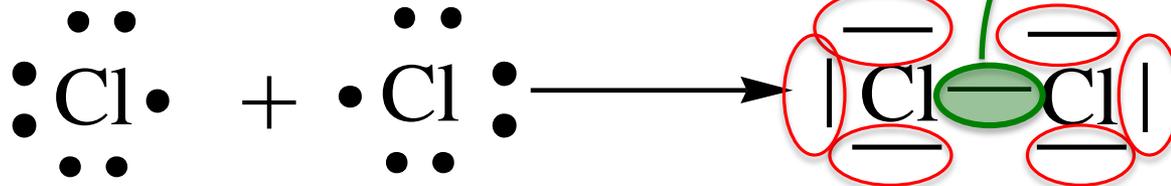
- L'elettrone spaiato di ciascun atomo di H è messo in condivisione tra i due atomi, con formazione di un legame covalente singolo, indicato con una lineetta tra i due atomi
- Gli orbitali atomici si sovrappongono lungo la congiungente dei due nuclei, dando luogo a un legame covalente di tipo σ
- Gli elettroni del legame covalente sono localizzati nello spazio fra i due atomi

Es. H_2



Legame covalente singolo in molecole biatomiche

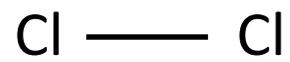
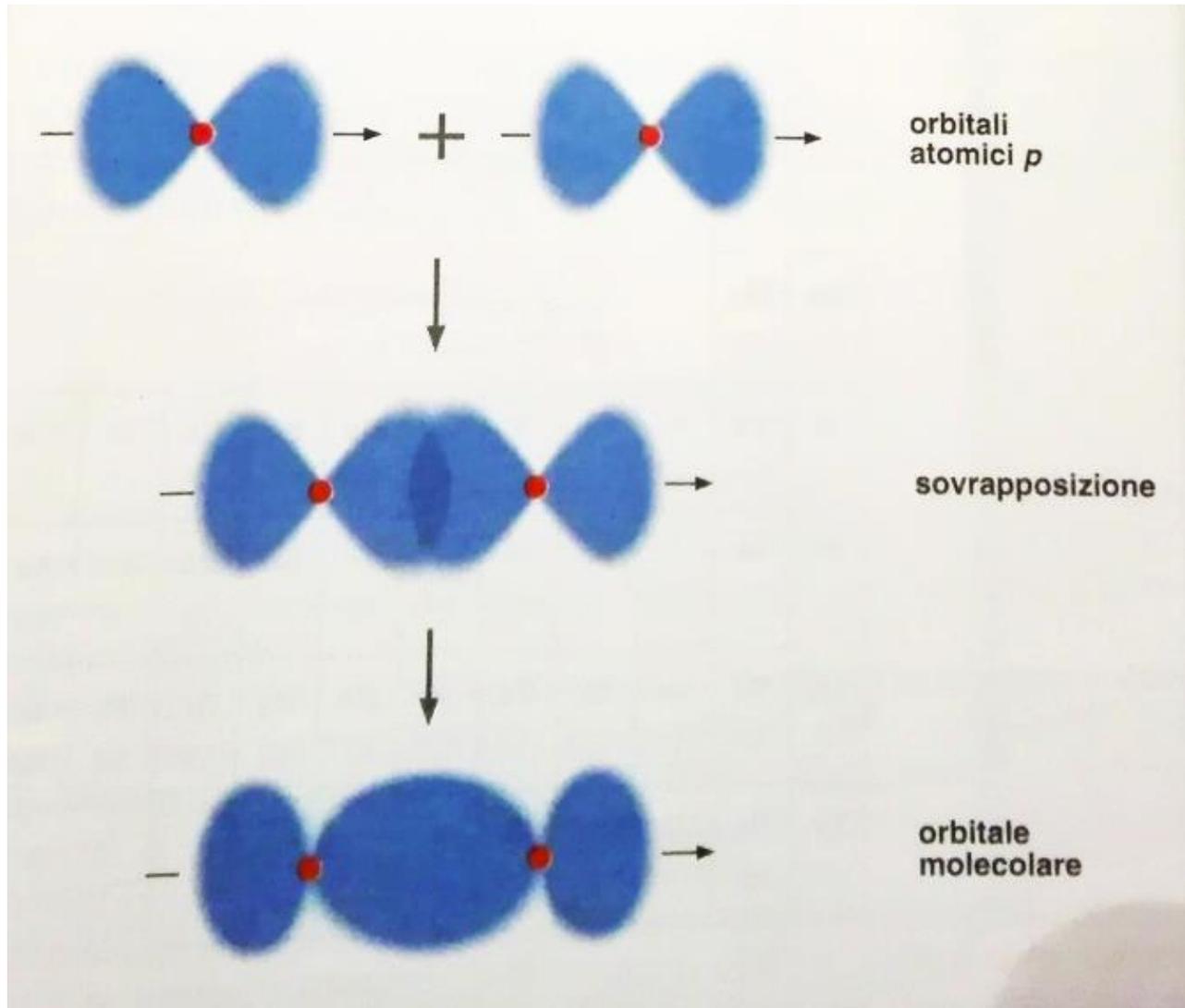
Es: Molecola di cloro (Cl_2)



Una coppia di elettroni attribuita ad un solo atomo e non coinvolta nel legame si chiama **COPPIA SOLITARIA O DI NON LEGAME.**

- L'elettrone spaiato di ciascun atomo di Cl è messo in condivisione tra i due atomi, con formazione di un legame covalente singolo

Es. Cl_2

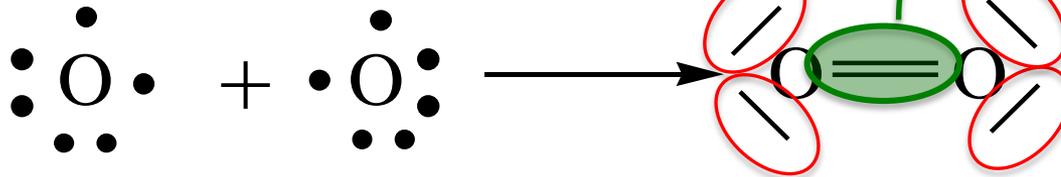


NB. Il raggiungimento dell'ottetto può richiedere la formazione di **due o tre legami covalenti tra la stessa coppia di atomi**

 **Legame covalente doppio o triplo**

Es di legame doppio in una molecola biatomica:

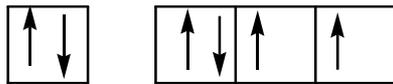
Molecola di O₂



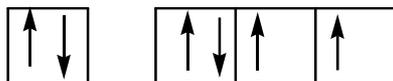
**2 COPPIE DI LEGAME
CONDIVISE TRA I 2 ATOMI
=> LEGAME DOPPIO**

**COPPIE SOLITARIE
(o DI NON LEGAME)**

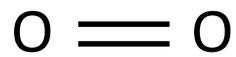
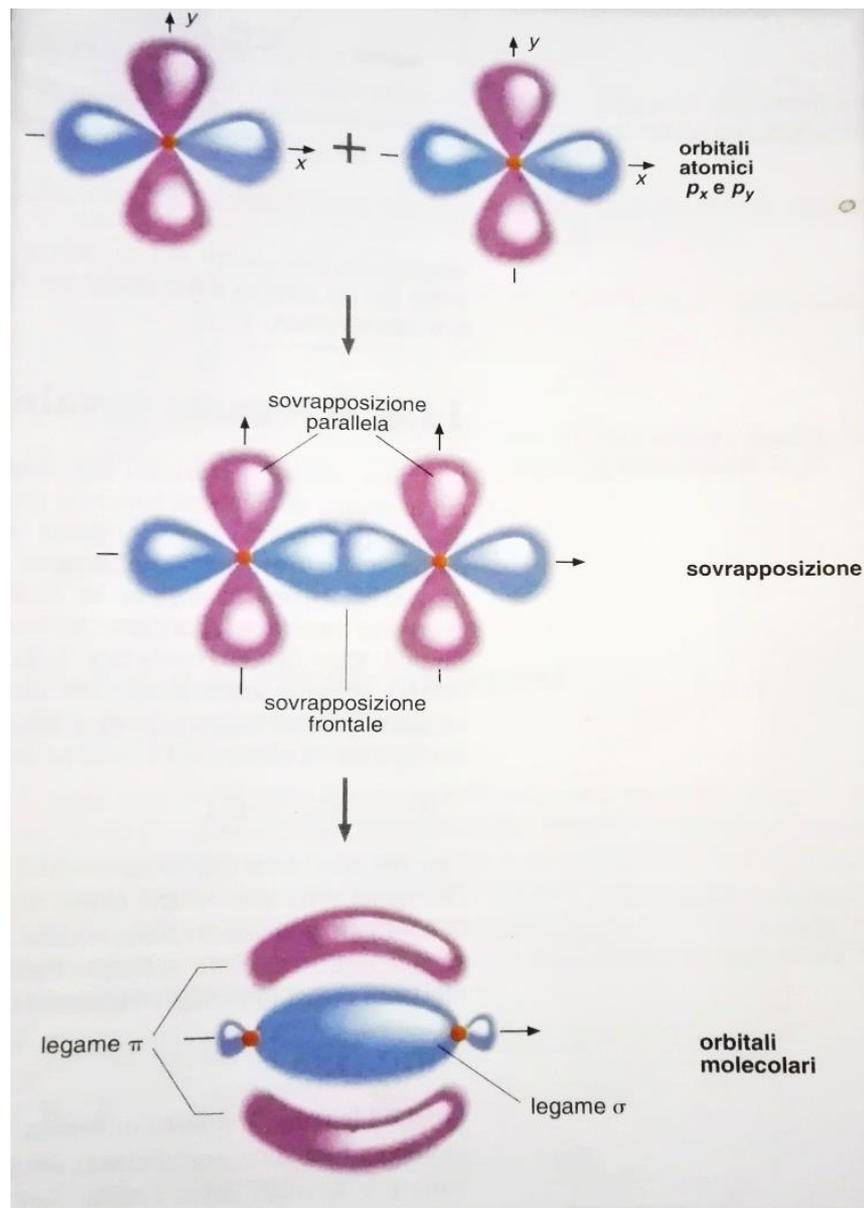
O: 2s²2p⁴



O: 2s²2p⁴

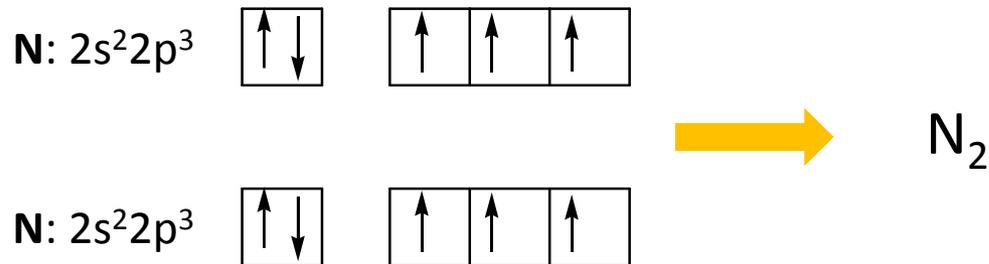
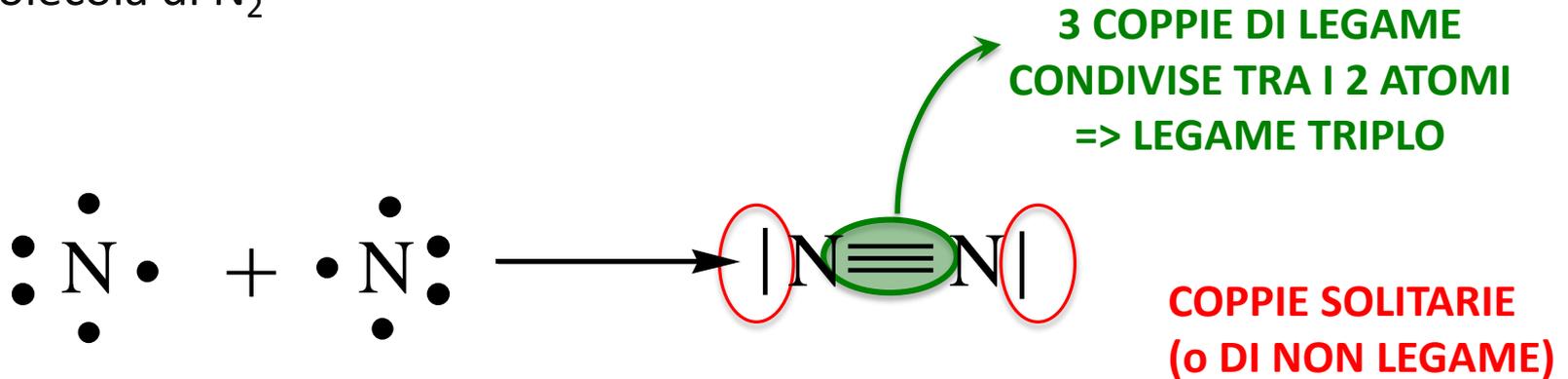


Es. O_2

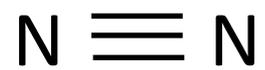
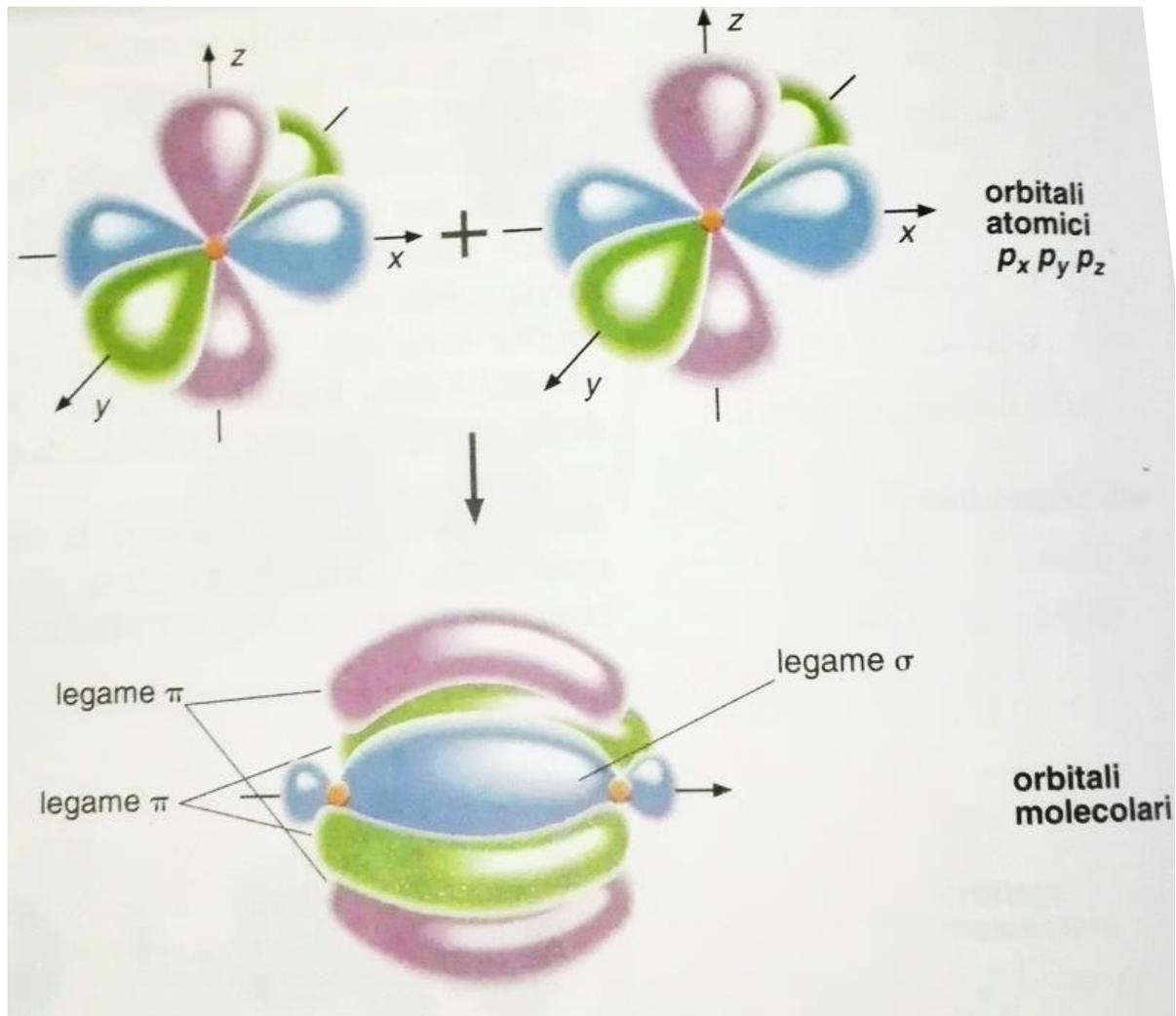


Es di legame triplo in una molecola biatomica:

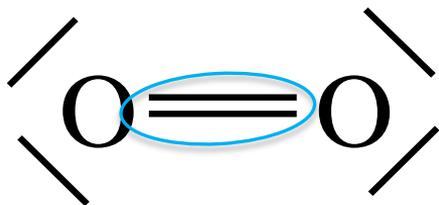
Molecola di N_2



Es. N_2

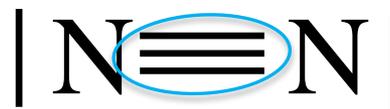


- La formazione di un legame covalente si ha a seguito della sovrapposizione di orbitali atomici semioccupati.
- Quando il legame covalente è multiplo, la prima coppia di elettroni condivisa dà luogo a un legame di **tipo σ** (sovrapposizione orbitalica lungo la congiungente dei due nuclei), la/e successiva/e ad uno/due legame/i di **tipo π** (con sovrapposizione orbitalica in direzione perpendicolare all'asse che unisce dei due nuclei)



Legame DOPPIO =

1 legame di **tipo σ** +
1 legame di **tipo π**



Legame TRIPLIO =

1 legame di **tipo σ** +
2 legami di **tipo π**

- La distanza tra i due nuclei degli atomi legati è detta **lunghezza di legame**.
Essa diminuisce all'aumentare della forza del legame =>

Un legame singolo è più lungo di uno doppio, che è più lungo di uno triplo
(siamo nell'ordine degli Ångström, ossia del centinaio di pm ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$,
cfr. alcuni valori in Tabella 9.4 del Tro, Edises)

QUINDI

Un legame singolo è più debole di uno doppio, che è più debole di uno triplo
(nell'ordine delle centinaia di kJ/mol; alcuni valori in Tab. 9.3 del Tro, Edises)

Gli elettroni di un legame covalente sono **condivisi** fra gli atomi coinvolti.

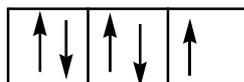
SONO **EQUAMENTE** CONDIVISI?

Es. HF, Acido fluoridrico

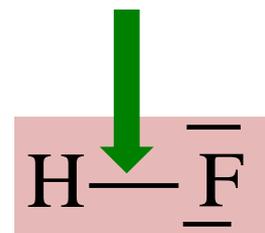
H $1s^1$



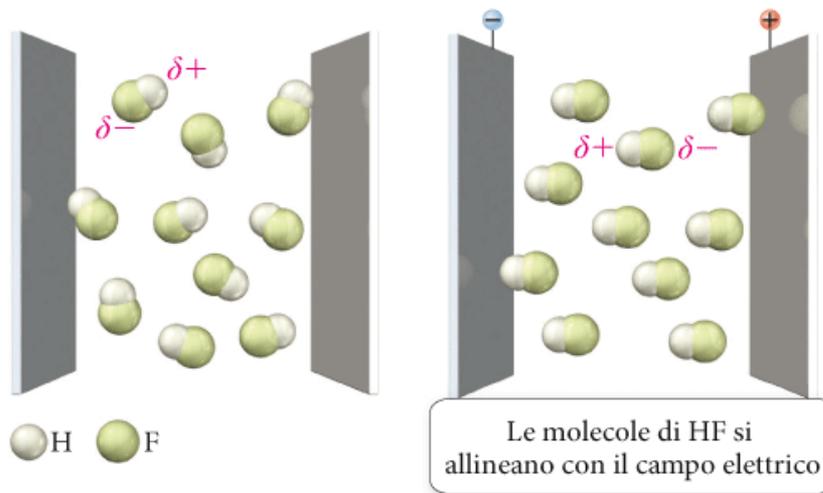
F $2s^2 2p^5$



Legame covalente σ

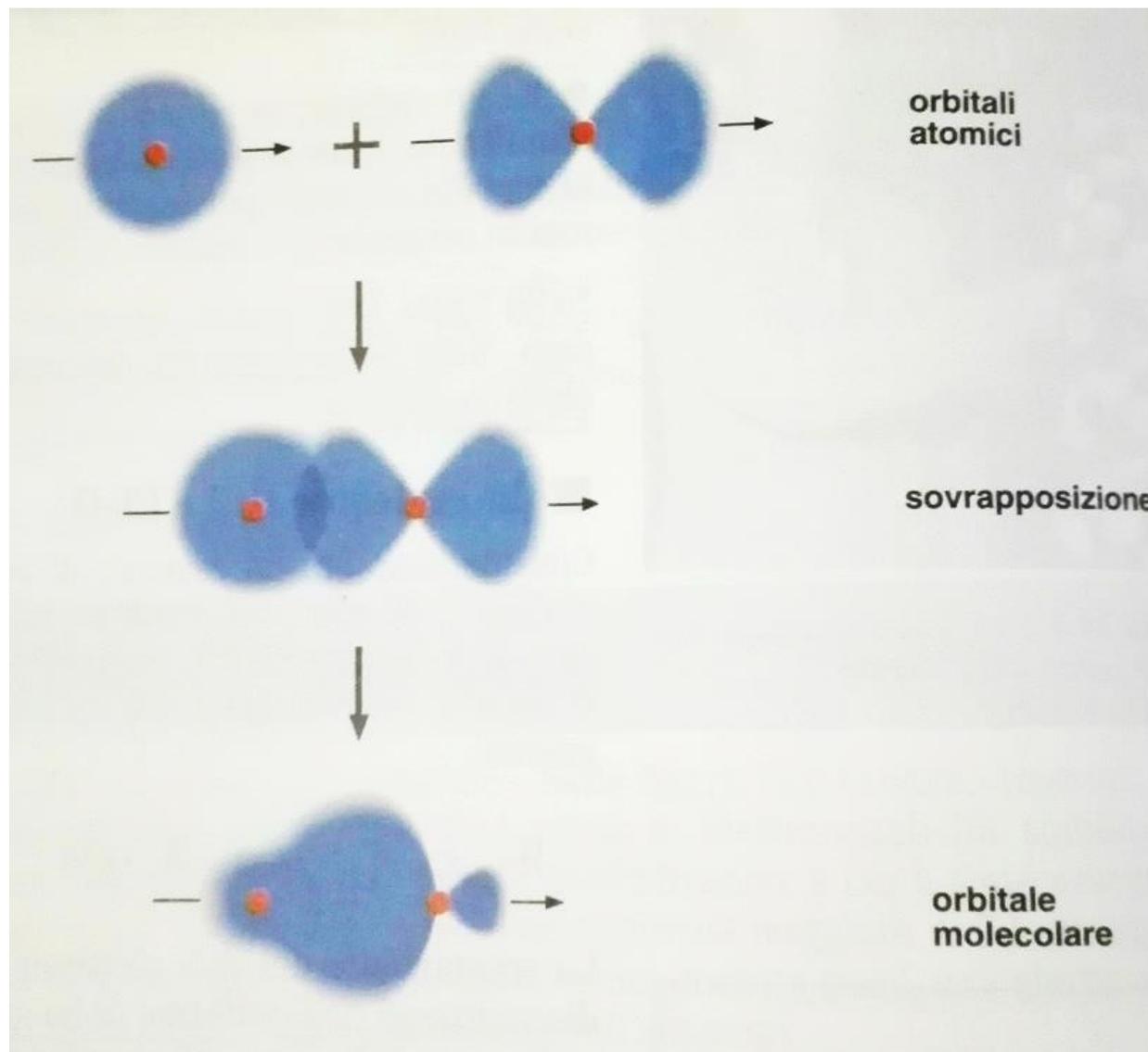


► **FIGURA 9.6** Il fluoruro di idrogeno gassoso si orienta in un campo elettrico Poiché un lato della molecola HF ha una leggera carica positiva e l'altro lato una leggera carica negativa, le molecole si allineano con un campo elettrico esterno.



Come HF anche HCl, HBr, HI

Es. HF



Come HF anche HCl, HBr, HI

Quando la condivisione non è equamente distribuita si dice che il **legame covalente è polare**

Si ha quando gli atomi che si legano sono diversi



La polarità di un legame si collega al concetto di

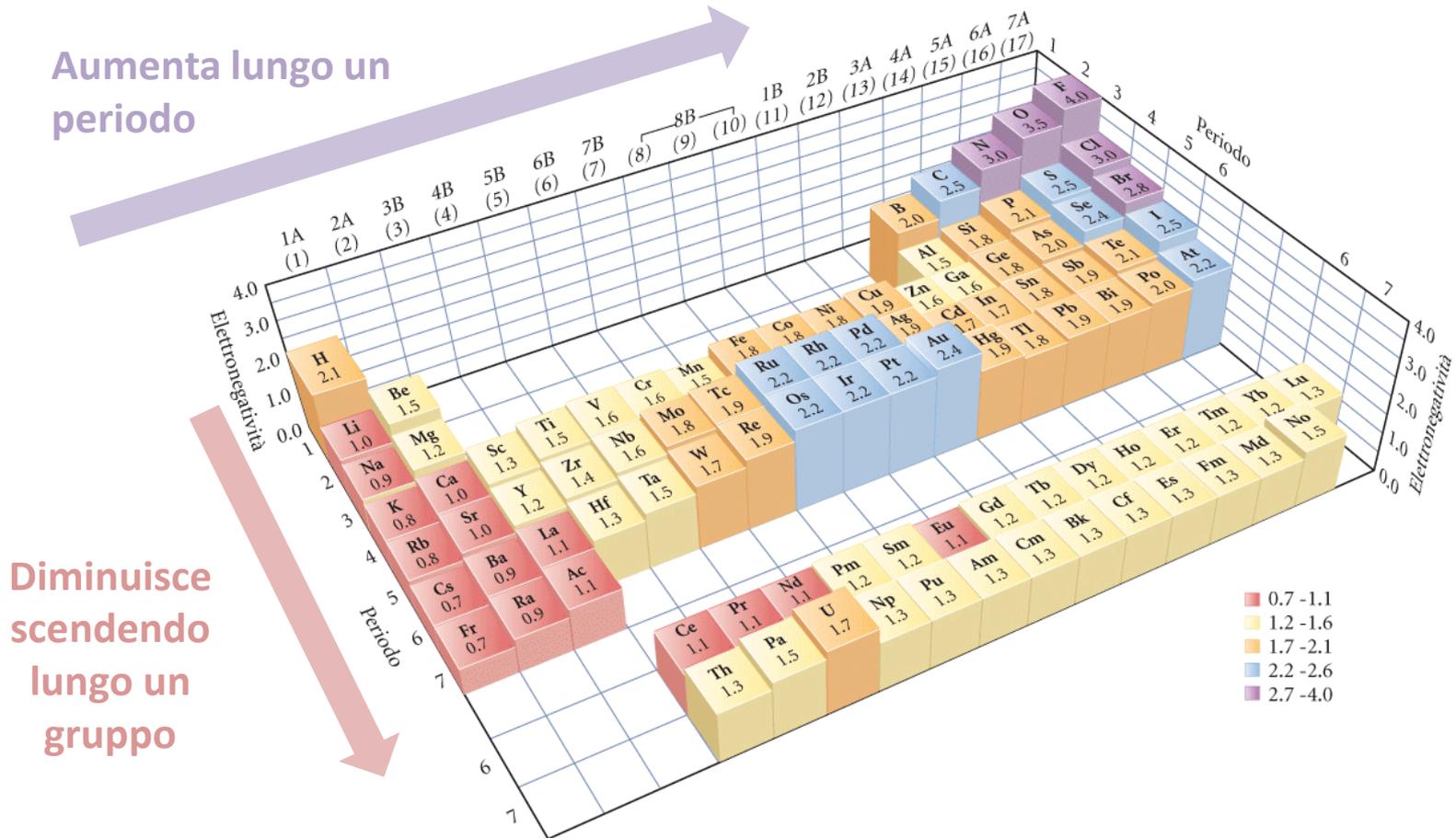
Elettronegatività

ossia la capacità di un atomo in una molecola di attrarre verso di sé gli elettroni di un legame covalente.

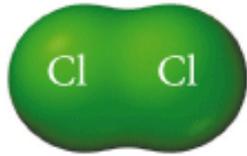
L'elettronegatività varia in modo periodico

anna.

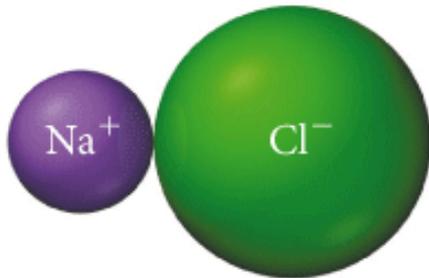
Andamenti dell'elettronegatività



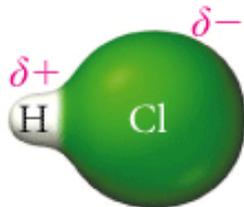
Gli elementi con elevata affinità elettronica sono anche quelli più elettronegativi. F è il più elettronegativo, Fr è il meno elettronegativo



Quando gli atomi sono uguali e la differenza di elettronegatività è nulla, il legame covalente si dice **puro** (o apolare) e gli elettroni sono **equamente condivisi** dai due atomi



Quando la differenza di elettronegatività fra gli atomi del legame è molto elevata, l'elettrone del metallo è **trasferito** al non metallo e si forma un **legame ionico**.



Quando la differenza di elettronegatività fra gli atomi del legame è intermedia (come fra due non metalli diversi) il legame è covalente **polare**.

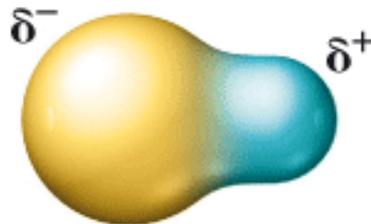
Classificazione dei tipi di legame

Legame covalente
puro (non polare)



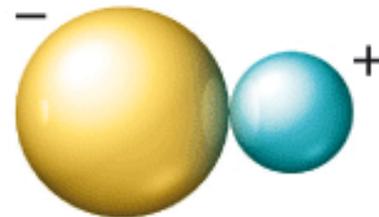
Gli elettroni sono
condivisi equamente

Legame
covalente polare

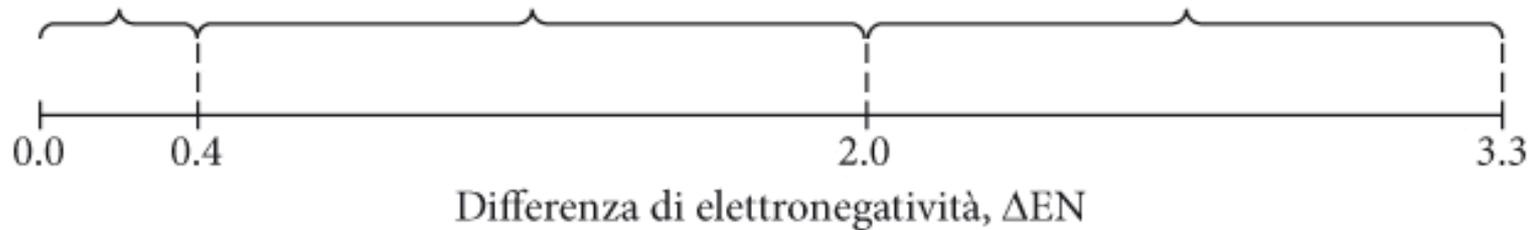


Gli elettroni sono condivisi
in maniera non uguale

Legame ionico



Gli elettroni
sono trasferiti



È una scala qualitativa

L'elettronegatività di un atomo impegnato in un legame covalente consente di stabilire il numero di ossidazione dell'elemento in quel composto

In una molecola, il **numero di ossidazione** di un elemento nella molecola è la carica che tale elemento assumerebbe se si assegnassero gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo



Quando H è combinato con un alogeno, il composto risultante è un **ACIDO alogen-IDRICO**

HF → acido **fluoridrico**
HCl → acido **cloridrico**

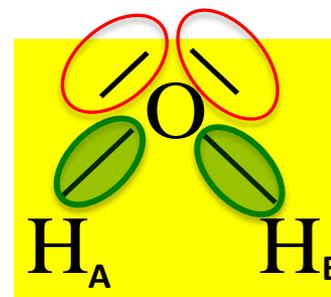
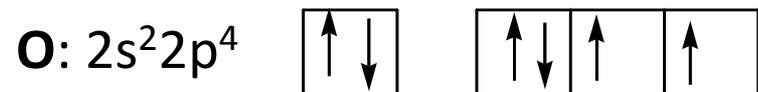
HBr → acido **bromidrico**
HI → acido **iodidrico**

In questi composti l'alogeno ha sempre n.o. -1 e l'idrogeno sempre +1

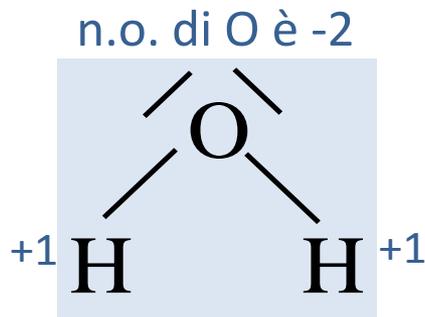
Quando si hanno più di due atomi, per **scrivere lo scheletro corretto della molecola** occorre seguire le seguenti linee guida:

- Gli atomi di idrogeno sono sempre terminali, ossia sono legati ad un solo altro atomo (al contrario degli atomi centrali che sono legati a 2 o più atomi)
- Gli elementi più elettronegativi vanno posizionati verso le estremità della molecola, mentre quelli meno elettronegativi (diversi dall'idrogeno) nella posizione centrale

Acqua, H₂O

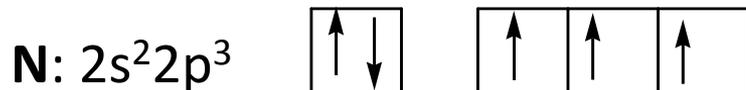
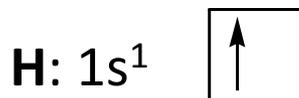
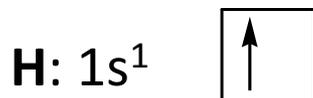


Numeri di ossidazione

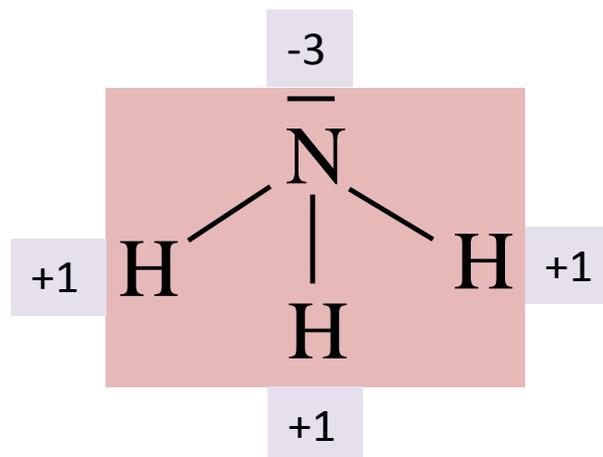


- 2 legami covalenti σ (ossia i legami lungo la congiungente dei nuclei O-H_A e O-H_B)
- 2 coppie di non legame su O

Ammoniaca, NH₃



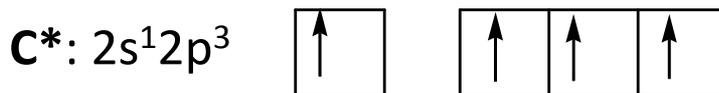
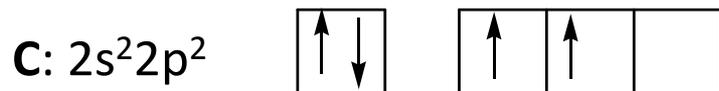
3 legami covalenti σ ;
1 coppia di non legame su N



N.B. le formule di struttura costruite NON danno nessuna informazione sulla effettiva geometria della molecola.

Negli esempi riportati le molecole sono rappresentate comunque con la geometria corretta.

Il caso del carbonio

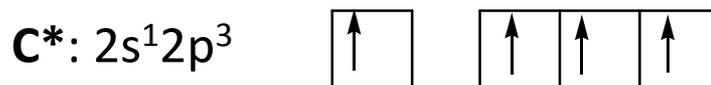


C consuma un po' di energia per passare ad uno stato eccitato C* che gli consente di **formare 4 legami covalenti** e di soddisfare così la regola dell'ottetto.

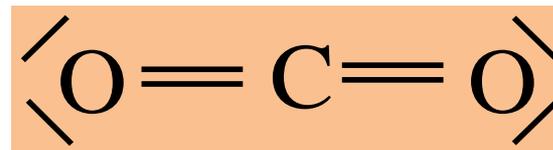
Anidride carbonica, CO₂

Non-metallo (C) + ossigeno \longrightarrow ANIDRIDE

Quando il legame covalente è multiplo, il primo legame è σ , i successivi sono π



n.o. -2 n.o. +4 n.o. -2



Acido nitroso, HNO_2

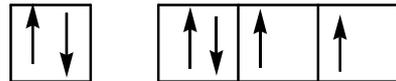
H: $1s^1$



N: $2s^2 2p^3$

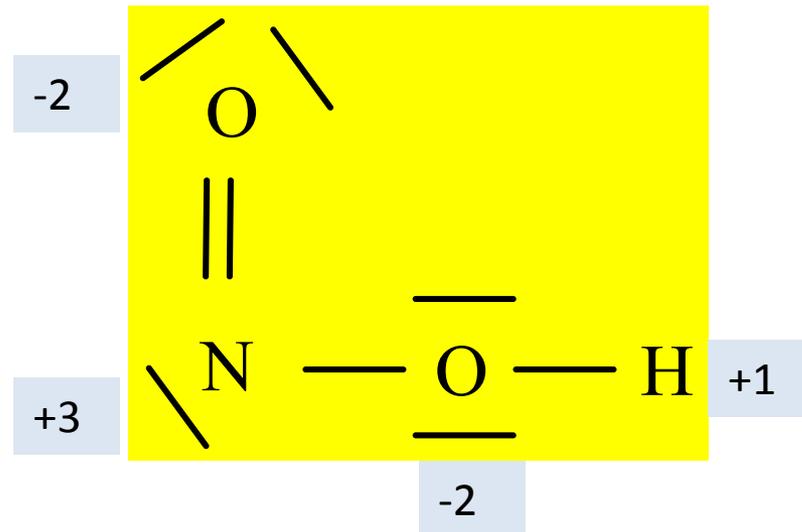


O: $2s^2 2p^4$

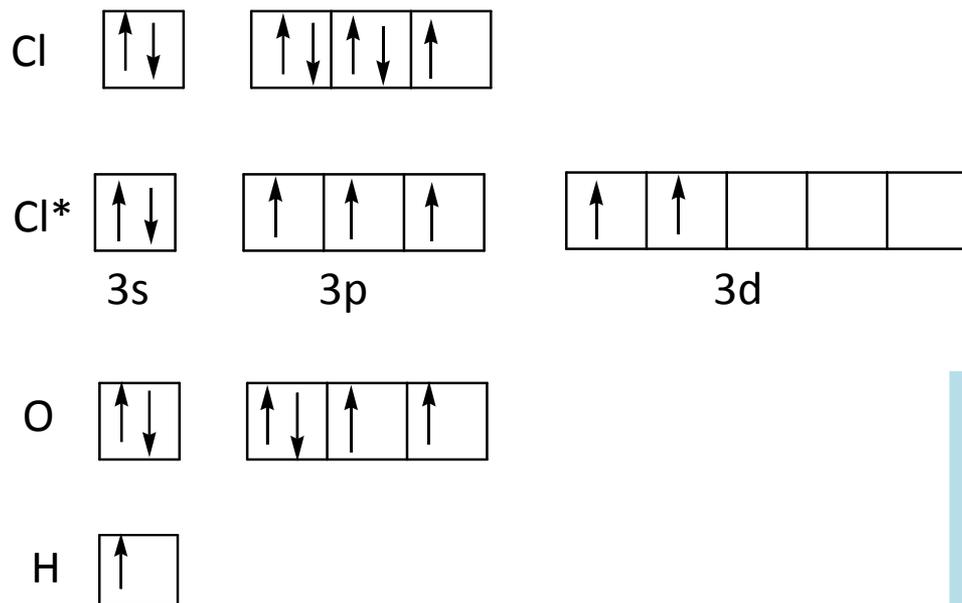


2 ossigeni che in totale devono fare 4 legami.
Uno di essi è con l'H.

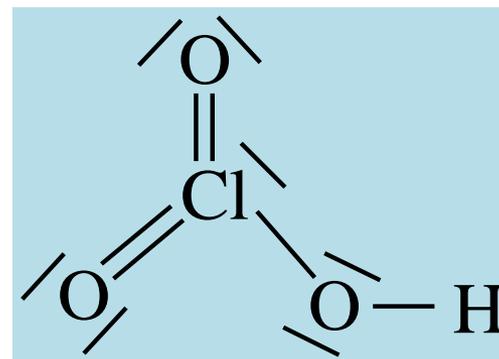
Restano 3 legami da fare tra N e O.



Acido clorico, HClO_3



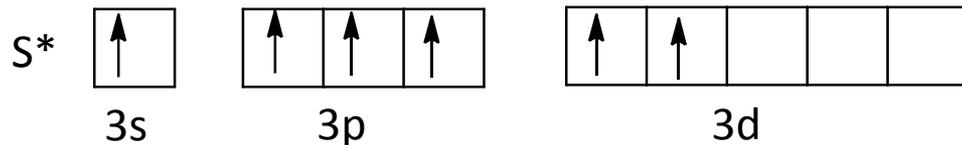
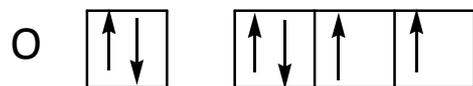
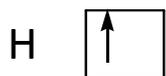
Cl è un elemento è del **terzo periodo**
=> può promuovere elettroni nei 3d,
energeticamente accessibili (non
lontani in energia dagli orbitali
occupati dagli elettroni di valenza)



Atomo centrale ha più di 4 coppie di elettroni: eccezione alla regola dell'ottetto
In questo caso si dice che il Cl mostra un **ottetto espanso**

L'espansione dell'ottetto non si verifica MAI per gli elementi del secondo periodo

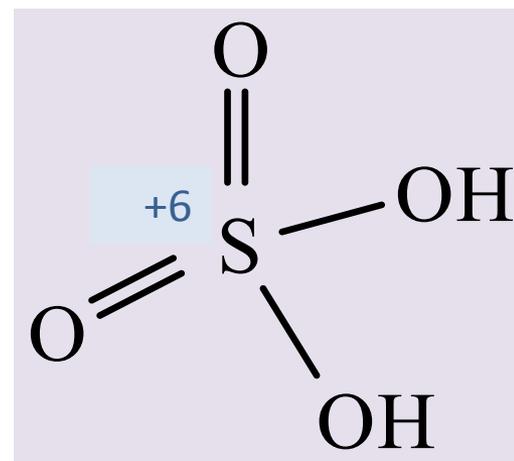
Acido solforico, H_2SO_4



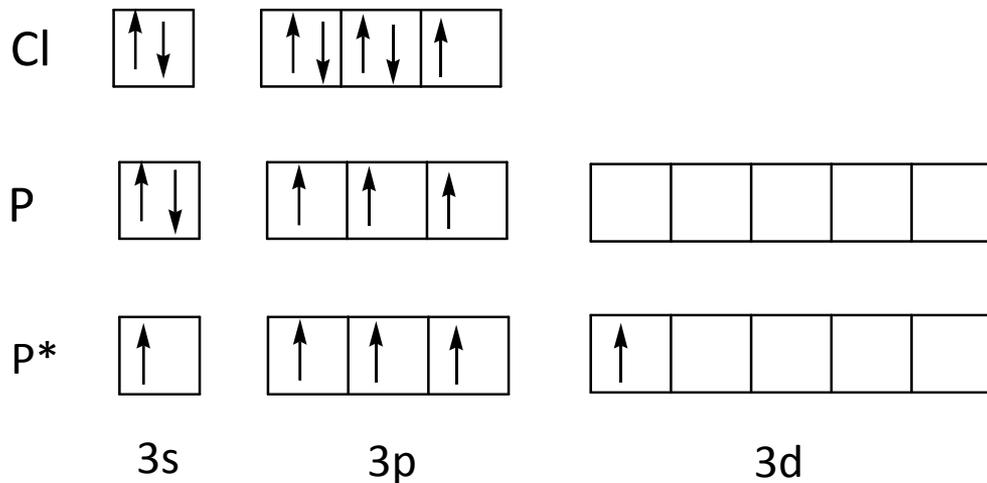
4 O devono fare 8 legami.

Due li fanno con i due H.

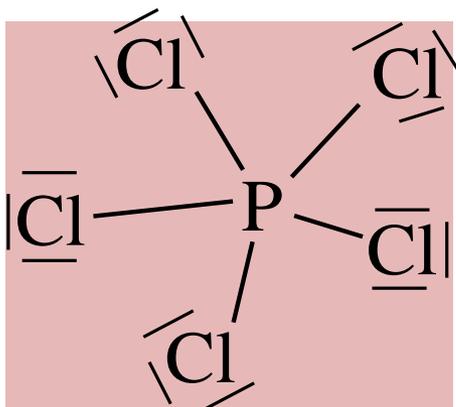
Ne restano 6 da fare con **S** che deve essere esavalente, ossia deve **espandere l'ottetto**



Pentacloruro di fosforo, PCl_5



Gli orbitali 3d sono vicini in energia
 \Rightarrow P può promuovere elettroni nei
 3d senza spendere troppa energia
 \Rightarrow P diventa pentavalente
 (espande l'ottetto)



Ogni Cl ha 3 doppietti solitari

PCl_5 esiste, NCl_5 NON esiste!!!!

Le cariche formali nelle formule di struttura

Dati sperimentali indicano che la distanza tra C e O nella molecola di **monossido di carbonio (CO)** è quella tipica di un triplo legame tra i due atomi.

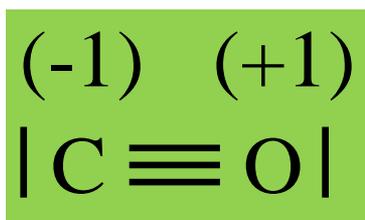
Come spiego questo triplo legame partendo dalla configurazione elettronica?



Bisogna assumere che carbonio e ossigeno modifichino le loro configurazioni elettroniche! Per formare 3 legami covalenti devono avere entrambi 3 elettroni spaiati, quindi l'O deve perdere **formalmente** un elettrone e C deve formalmente acquistarlo dall'ossigeno.



Queste due specie hanno **entrambe 3 elettroni spaiati**, quindi possono **formare un triplo legame** tra loro, mantenendo ciascuna un doppietto solitario

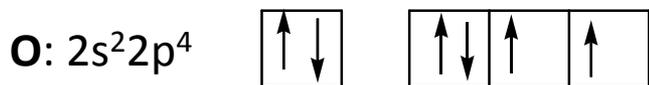
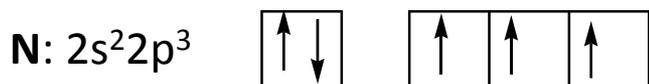


N.B. non si tratta di cariche effettive, ma formali;
Si tiene così conto che la distribuzione delle cariche non è uniforme all'interno della molecola

Non confondiamo numeri di ossidazione con cariche formali!

	Interpretazione	Commenti
Numero di ossidazione	La carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di legame in ciascun legame venissero <i>trasferiti</i> verso l'atomo più elettronegativo.	<ul style="list-style-type: none">• Il concetto di stato di ossidazione tende ad esagerare il carattere ionico del legame tra gli atomi.• Gli stati di ossidazione si usano per prevedere e razionalizzare le proprietà chimiche dei composti.
Carica formale	La carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di legame in ciascun legame fossero <i>equamente suddivisi</i> tra i due atomi coinvolti.	<ul style="list-style-type: none">• Il concetto di carica formale tende ad esagerare il carattere covalente del legame tra gli atomi.• Le cariche formali si usano per verificare quale struttura di Lewis sia la rappresentazione migliore della struttura reale.

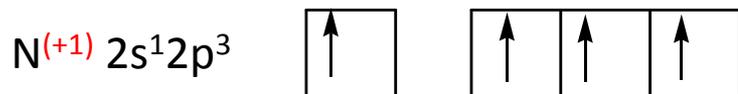
Acido nitrico, HNO₃



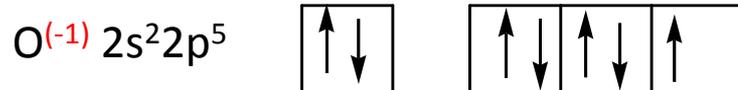
3 ossigeni che in totale devono fare 6 legami.
Un legame sarà con H.

Restano 5 legami da fare con N.

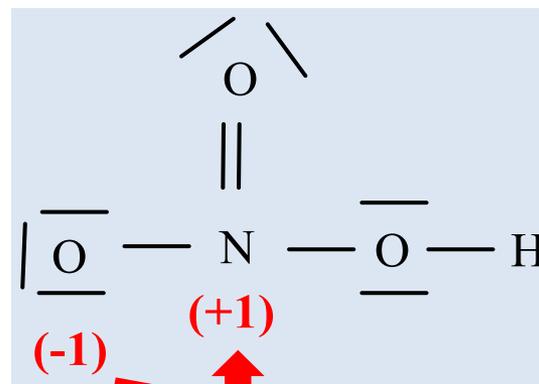
MA N non può fare 5 legami! (non può espandere l'ottetto perché è del secondo periodo), quindi...



tetravalente



monovalente



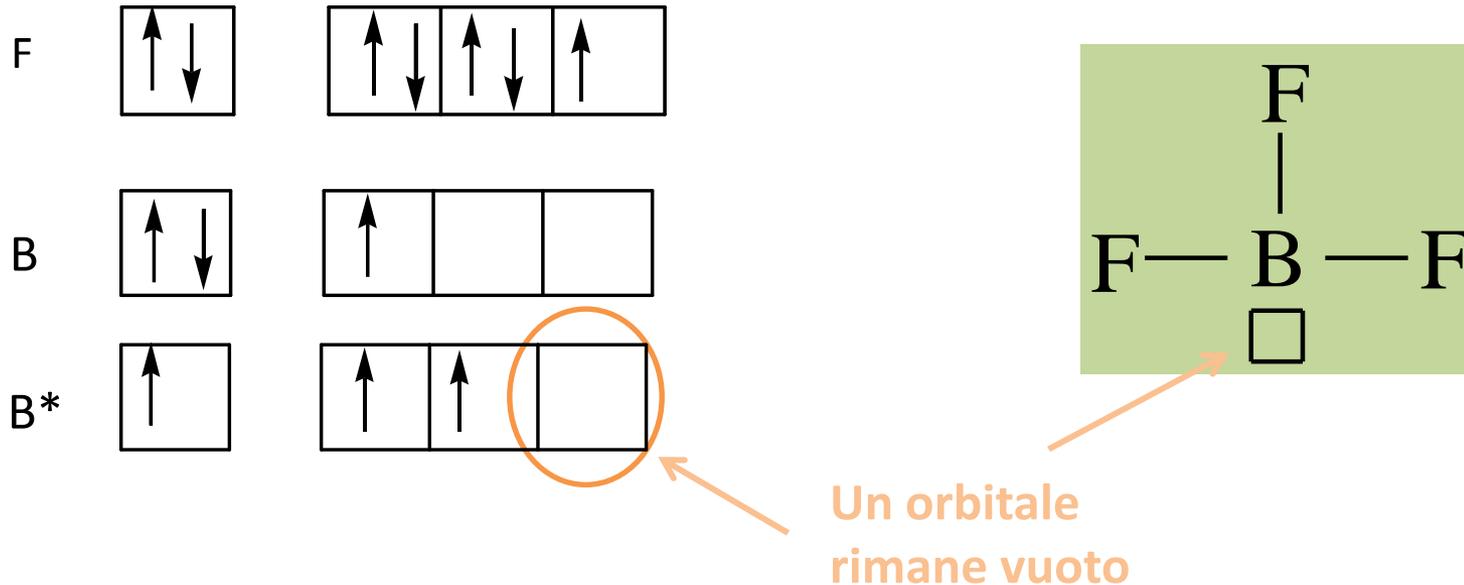
Il n.o di N è sempre +5 e quello degli O sempre -2

Cariche formali

Altre eccezioni alla regola dell'ottetto: Ottetti incompleti

Atomo centrale con meno di 4 coppie di elettroni

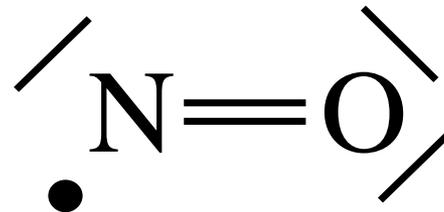
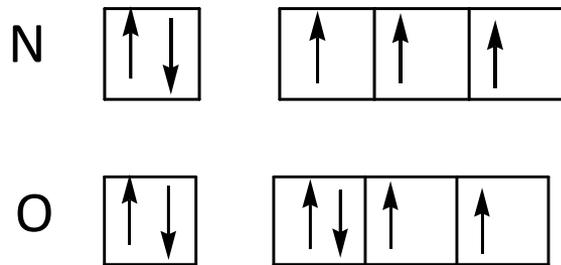
Trifluoruro di boro, BF_3



⇒ L'atomo centrale (B) NON ha 8 elettroni, quindi non ha l'ottetto completo

Altre eccezioni alla regola dell'ottetto: Molecole o ioni con numero dispari di elettroni

Monossido di azoto, NO

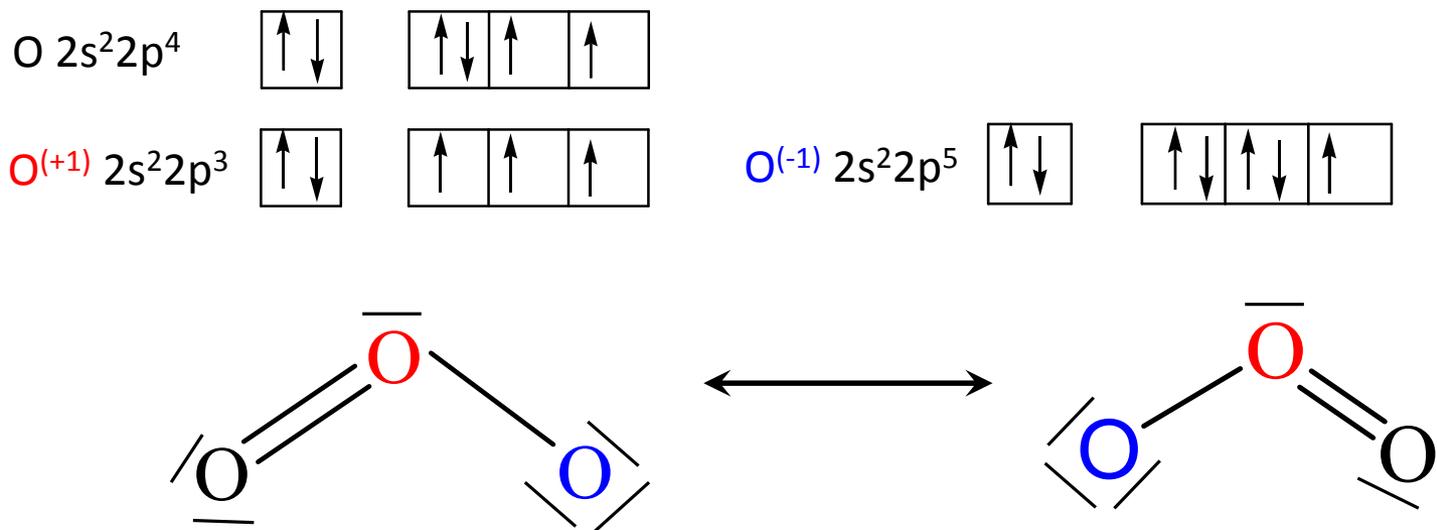


La molecola ha un elettrone spaiato (indicato con un puntino)
ed è paramagnetica.

Si dice anche che NO è un **radicale**

Formule di risonanza

Ozono, O₃



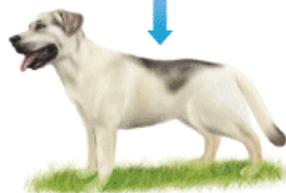
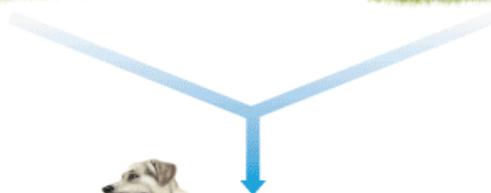
Dati sperimentali indicano che i legami sono lunghi uguali (127.8 pm).

Tale lunghezza è intermedia tra il corrispondente legame singolo (132 pm) e doppio (121 pm).

Nessuna delle due strutture descrive correttamente la molecola reale.

La struttura reale è una combinazione (o **ibrido di risonanza**) delle due strutture equivalenti disegnate sopra.

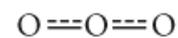
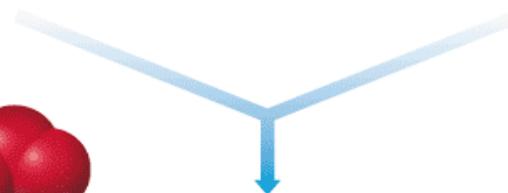
Concetto chiave in chimica organica



Ibrido
(a)



$\text{O}_3(\text{g})$



Struttura di risonanza ibrida
(b)

▲ **FIGURA 9.11 Ibridazione** Proprio come i cuccioli di due razze canine diverse è un ibrido che è intermedio tra le due razze (a), così la struttura di un ibrido di risonanza è intermedia tra quella delle strutture di risonanza che contribuiscono ad essa (b).

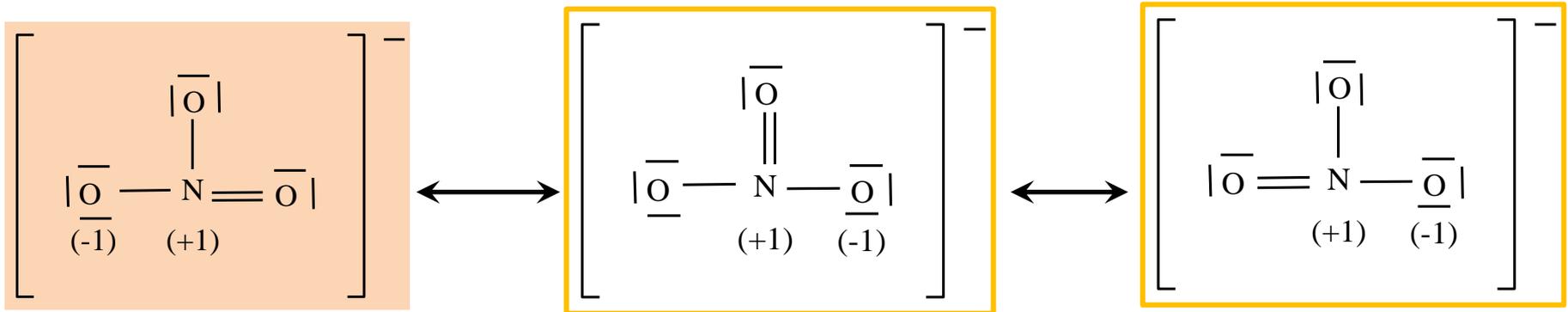


Nivaldo J. Tro
Chimica - Un approccio molecolare
EdiSES

Formule di risonanza

In molti casi è possibile scrivere più di una struttura per lo stesso composto, lasciando inalterate le posizioni degli atomi.

Ad esempio per lo ione nitrato, NO_3^- si possono scrivere altre forme equivalenti:



Se solo una di queste strutture rappresentasse la molecola, dovrei trovare sperimentalmente che un legame N-O è più corto (legame doppio) rispetto agli altri due (legami semplici).

In realtà i legami risultano tutti della stessa lunghezza, intermedia tra il valore del legame semplice e doppio. La vera struttura è quindi rappresentata contemporaneamente dalla combinazione di tutte quelle possibili.

↔ Significa che nessuna struttura singola è pienamente rappresentativa, ma tutte contribuiscono. La struttura si chiama **ibrido di risonanza**.