

Formule chimiche

Formula chimica: indica il numero di atomi dei differenti elementi presenti in una molecola.

Si scrive al piede del simbolo di ciascun elemento presente un coefficiente numerico intero che indica quanti suoi atomi sono contenuti nella molecola, si omette quando l'indice è 1.

1- La formula che esprime i rapporti tra i numeri di atomi dei diversi elementi presenti nella molecola di una sostanza è chiamata **formula minima o empirica**.

I rapporti sono espressi utilizzando i numeri interi più piccoli possibili.

Esempio: la formula empirica del benzene è CH. Ciò significa che il rapporto tra gli atomi di carbonio e di idrogeno è di 1:1.

2- La **formula molecolare** esprime il numero di atomi dei diversi elementi **realmente** contenuti in una molecola del composto considerato e risulta uguale alla formula minima o ad un suo multiplo.

Esempio: la formula molecolare del benzene è C_6H_6 e significa che ogni molecola di benzene è costituita da 6 atomi di C e 6 di H. **Basta moltiplicare la formula minima per 6.**

3- La **formula di struttura** indica in quale modo gli atomi sono legati tra loro e come essi sono disposti nello spazio.

Rapporti ponderali nei composti chimici

Dato un composto di formula chimica nota è utile poter ricavare la composizione percentuale in peso dei singoli elementi in esso contenuti.

La **percentuale in peso** viene calcolata moltiplicando per cento il rapporto tra la massa atomica (m.a.) dell'elemento, moltiplicando per il numero dei suoi atomi presenti nella formula chimica, e la massa molecolare (m.m.) del composto.

Esempio: $A_aB_bC_c$

$$\% \text{ di A} = a \times MA_A / MM_{A_aB_bC_c} \times 100$$

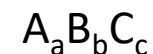
$$\% \text{ di B} = b \times MA_B / MM_{A_aB_bC_c} \times 100$$

$$\% \text{ di C} = c \times MA_C / MM_{A_aB_bC_c} \times 100$$

Composizione elementare percentuale

Nota la formula chimica è possibile calcolare la composizione percentuale degli elementi.

Esercizi numerici:



Calcolare la percentuale degli elementi nel sale KMnO_4 .

$$\% \text{ di A} = a \times MA_A / MM_{A_a B_b C_c} \times 100$$

$$\% \text{ di B} = b \times MA_B / MM_{A_a B_b C_c} \times 100$$

$$\% \text{ di C} = c \times MA_C / MM_{A_a B_b C_c} \times 100$$

MA = massa atomica

MA (O) = 16 g/mol MA (K) = 39.10 g/mol MA (Mn) = 59.94 g/mol

$$MM (\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + (4 \times 16) = 158.04 \text{ g/mol}$$

1 mole di KMnO_4 pesa 158.04 g

$$\% \text{ K} = (39.10 / 158.04) \times 100 = 24.74 \%$$

$$\% \text{ Mn} = (54.94 / 158.04) \times 100 = 34.76 \%$$

$$\% \text{ O} = (4 \times 16 / 158.04) \times 100 = 40.50 \%$$

Composizione elementare percentuale

Conoscendo la formula elementare di un composto chimico si può determinare la percentuale di ciascun elemento in esso presente (dalla formula alle percentuali in peso):

Esempio: NH_3

$$\text{MA (H)} = 1.01 \text{ g/mol} \quad \text{MA (N)} = 14.01 \text{ g/mol} \quad \text{MM (NH}_3\text{)} = 17.04 \text{ g/mol}$$

1 mole di NH_3 pesa 17.04 g

$$\% \text{ H} = (3 \times 1.01 / 17.04) \times 100 = 17.78 \%$$

$$\% \text{ di A} = a \times \text{MM}_A / \text{MM}_{\text{AaBbCc}} \times 100$$

$$\% \text{ N} = (14.01 / 17.04) \times 100 = 82.22 \%$$

Dalla percentuale in peso è possibile ricavare la formula minima o empirica: $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$

Un composto ha la seguente composizione percentuale: % C = 72.58% % H = 13.21% % N = 14.21%.

Ricavare la formula minima.

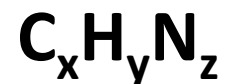
Si suppone abbiamo a disposizione 100 g di sostanza, quindi le percentuali diventano grammi:

72.58 g di C 13.21 g di H 14.21 g di N

$$\text{Moli C} = 72.58 \text{ g} / 12.01 \text{ g/mol} = 6.043 \text{ mol}$$

$$\text{Moli H} = 13.21 \text{ g} / 1.01 \text{ g/mol} = 13.079 \text{ mol}$$

$$\text{Moli N} = 14.21 \text{ g} / 14.01 \text{ g/mol} = 1.014 \text{ mol}$$



Composizione elementare percentuale

Dalla percentuale in peso è possibile ricavare la formula minima o empirica: $C_xH_yN_z$

$$\% C = 72.58\% \quad \% H = 13.21\% \quad \% N = 14.21\%$$

Si suppone abbiamo a disposizione 100 g di sostanza, quindi le percentuali diventano grammi:

$$72.58 \text{ g di C} \quad 13.21 \text{ g di H} \quad 14.21 \text{ g di N}$$

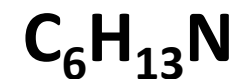
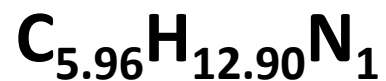
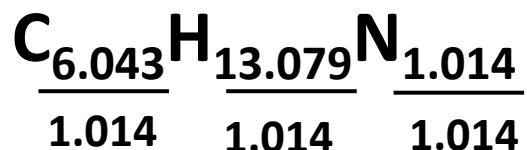
$$\text{Moli C} = 72.58 \text{ g} / 12.01 \text{ g/mol} = 6.043 \text{ mol}$$

$$\text{Moli H} = 13.21 \text{ g} / 1.01 \text{ g/mol} = 13.079 \text{ mol}$$

$$\text{Moli N} = 14.21 \text{ g} / 14.01 \text{ g/mol} = 1.014 \text{ mol}$$



Per ottenere numeri interi si dividono tutti per il più piccolo trovato:



Composizione elementare percentuale

- 1- Moli (mol) = massa (g) / MM (g/mol)
- 2- massa (g) = moli (mol) x MM (g/mol)
- 3- MM (g/mol) = massa (g) / moli (mol)

Esercizi numerici:

Un solfato di un metallo di formula M_2SO_4 contiene il 10.28% di zolfo. Determinare la massa atomica del metallo.

MA (O) = 16 g/mol MA (S) = 32.06 g/mol considerando 100 g di composto, 10.28 g sono di zolfo

$$\text{Moli S} = 10.28 \text{ g} / 32.06 \text{ g/mol} = 0.3206 \text{ mol}$$

Dalla formula risulta che le moli di O sono 4 volte quelle dello S

$$\text{Moli O} = 4 \times 0.3206 \text{ mol} = 1.2826 \text{ mol}$$

La massa dell'O sarà: $\text{mol} \times \text{MA (O)} = 1.2826 \text{ mol} \times 16 \text{ g/mol} = 20.52 \text{ g}$

La massa del metallo di ottiene $(100 - 10.28 - 20.52) \text{ g} = 69.20 \text{ g}$

Dalla formula risulta che le moli di M sono il doppio di quelle dello zolfo

$$\text{Moli M} = 2 \times 0.3206 \text{ mol} = 0.6412 \text{ mol}$$

La massa atomica si trova $\text{MA (g/mol)} = \text{massa (g)} / \text{moli (mol)}$

$$\text{MA (g/mol)} = 69.20 \text{ g} / 0.6412 \text{ mol} = 107.92 \text{ g/mol}$$



Composizione elementare percentuale

Un composto organico contenente gli elementi C, H, N e F ha dato all'analisi elementare il seguente risultato: C, 50.01%, H, 4.19%, N, 19.45%. Calcolare la massa molecolare del composto sapendo che nella molecola vi sono 2 atomi di fluoro.

$$\text{MA (H)} = 1.01 \text{ g/mol} \quad \text{MA (C)} = 12.01 \text{ g/mol} \quad \text{MA (N)} = 14.01 \text{ g/mol} \quad \text{MA (F)} = 19.00 \text{ g/mol}$$

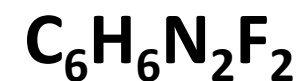
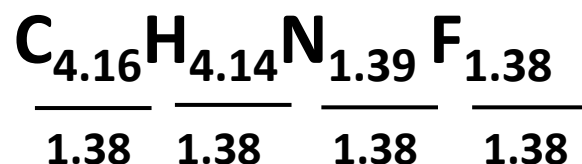
$$\text{Moli C} = 50.01 \text{ g} / 12.01 \text{ g/mol} = 4.16 \text{ mol}$$

$$\text{Mol H} = 4.19 \text{ g} / 1.01 \text{ g/mol} = 4.14 \text{ mol}$$

$$\text{Mol N} = 19.45 \text{ g} / 14.01 \text{ g/mol} = 1.39 \text{ mol}$$

La massa del fluoro si calcola per differenza $(100 - 50.01 - 4.19 - 19.45) \text{ g} = 26.35 \text{ g}$ di F

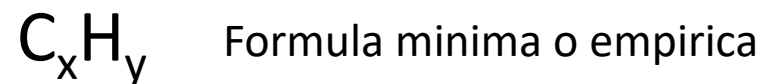
$$\text{Moli F} = 26.35 \text{ g} / 19 \text{ g/mol} = 1.38 \text{ mol}$$



$$\text{MM} = 144.14 \text{ g/mol}$$

Composizione elementare percentuale

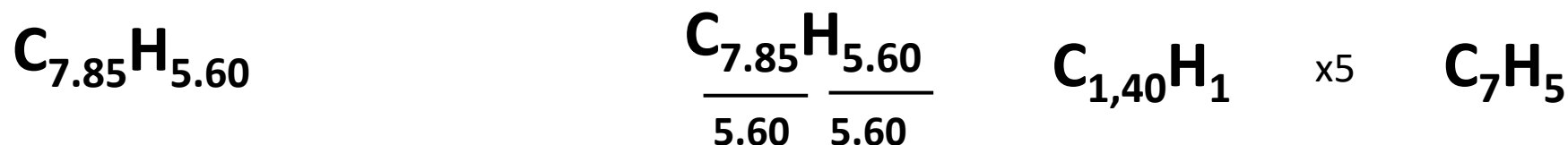
Un composto di carbonio e idrogeno contiene il 94.34% di C e il 5.66% di H in massa. La massa molecolare risulta essere 178 g/mol. Qual è la sua formula molecolare?



$$\text{MA (H)} = 1.01 \text{ g/mol} \quad \text{MA (C)} = 12.01 \text{ g/mol} \quad \text{MM (C}_x\text{H}_y) = 178 \text{ g/mol}$$

$$\text{Moli C} = 94.34 \text{ g} / 12.01 \text{ g/mol} = 7.85 \text{ mol}$$

$$\text{Mol H} = 5.66 \text{ g} / 1.01 \text{ g/mol} = 5.60 \text{ mol}$$



$$\text{MM (formula minima C}_7\text{H}_5) = 89.11 \text{ g/mol}$$

$$\text{MM (formula molecolare)} = a \times \text{MM (formula minima)}$$

$$178 \text{ g/mol} = a \times 89.11 \text{ g/mol} \quad a = 178 \text{ g/mol} / 89.11 \text{ g/mol} = 1.99$$



I legami chimici

Si chiama **legame chimico** ciò che tiene unito un atomo ad un altro e si forma sempre fra almeno due atomi.

Per indicare che due atomi sono legati, si interpone un trattino fra i loro simboli (C-C, H-H, ecc).

Gli atomi formano legami chimici per raggiungere una configurazione elettronica più stabile, generalmente la configurazione elettronica del gas nobile più vicino, quindi l'ottetto.

Due o più atomi si legano tra loro quando l'aggregato che si forma ha un contenuto energetico minore di quello dell'insieme dei singoli atomi isolati.

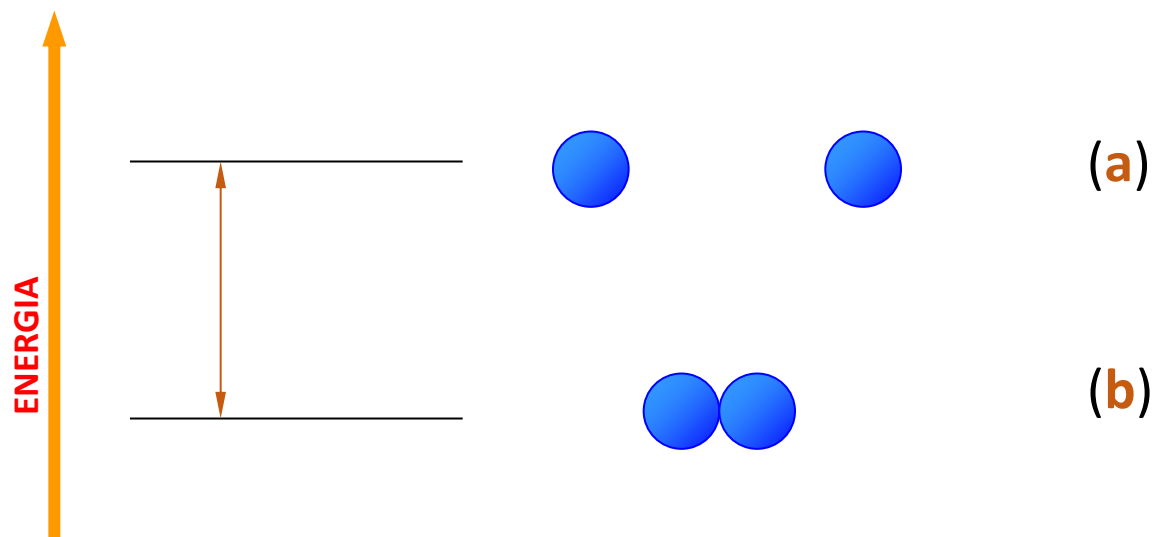
LEGAME CHIMICO ED ENERGIA

Quando si formano legami chimici, gli atomi raggiungono una situazione di maggiore stabilità.

Questo significa che l'energia totale del sistema costituito dai due atomi legati insieme (**b**) è minore dell'energia totale del sistema costituito dai due atomi separati (**a**).

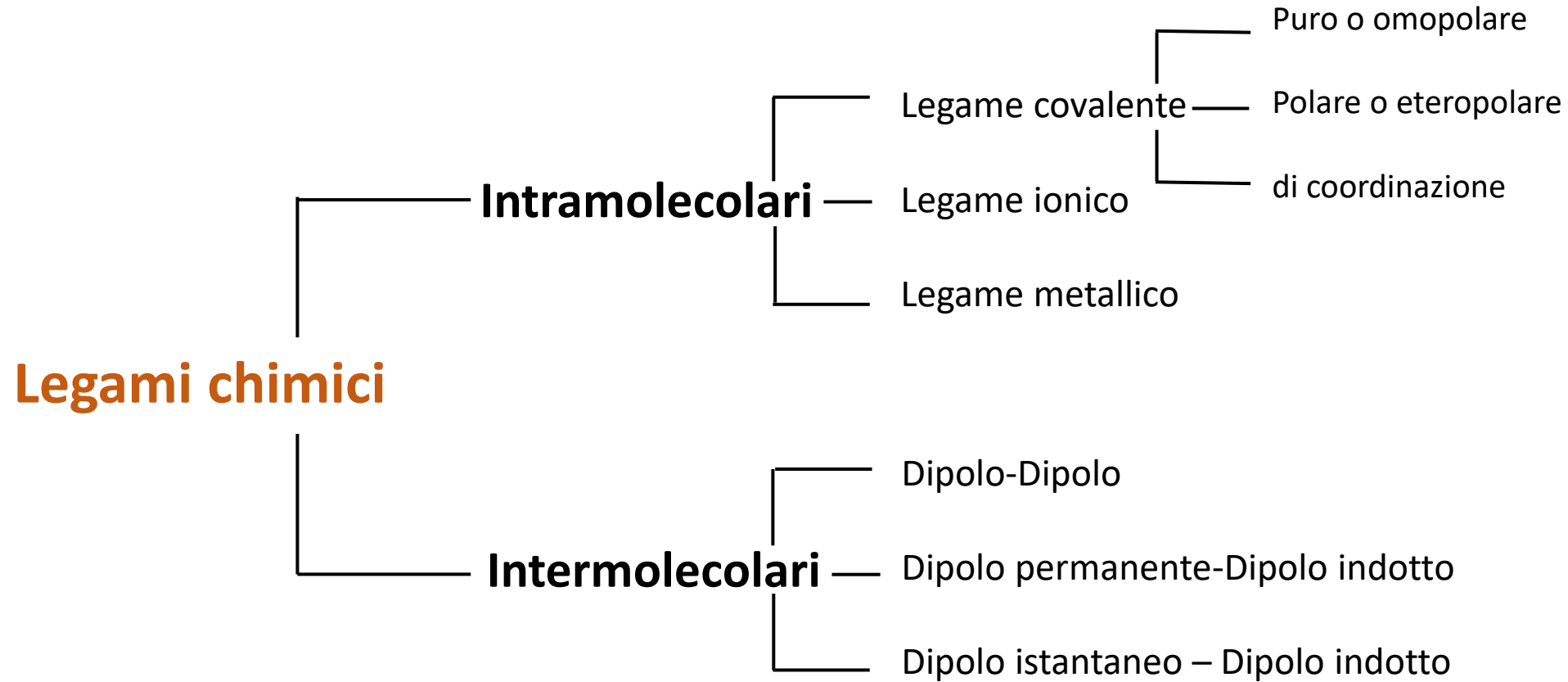
Quando si forma un legame chimico si libera una certa quantità di energia, mentre se si vuole **rompere** un legame un legame chimico è necessario spendere una certa quantità di energia.

È detta **energia di legame** la quantità di energia necessaria per rompere una mole di legami del tipo considerato. Tale energia è misurata in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.



La scissione del legame comporta una spesa di energia: **energia di legame**.

Legami chimici



Legame ionico

Si forma fra atomi che hanno una forte differenza di elettronegatività (tendenza di un atomo ad attrarre a se gli elettroni di legame), cioè la cui differenza dei valori di elettronegatività è superiore a **1,7**.

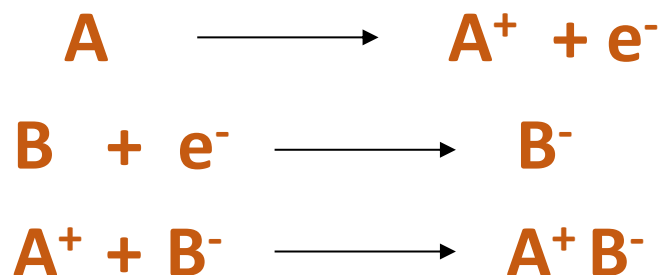
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8
H ⁺													C ⁴⁻	N ³⁻	O ²⁻	H ⁻	
Li ⁺												Al ³⁺		P ³⁻	S ²⁻	F ⁻	
Na ⁺	Mg ²⁺	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B					Cl ⁻	
K ⁺	Ca ²⁺		Ti ²⁺		Cr ²⁺ Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺ Fe ³⁺	Co ²⁺ Co ³⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺ Cu ²⁺	Zn ²⁺				Se ²⁻	Br ⁻	
Rb ⁺	Sr ²⁺									Ag ⁺	Cd ²⁺		Sn ²⁺		Te ²⁻	I ⁻	
Cs ⁺	Ba ²⁺										Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺		Pb ²⁺	Bi ³⁺			

Figura 3.10 Cariche di alcuni cationi e anioni monoatomici comuni. Si noti che i metalli formano usualmente cationi in cui la carica positiva corrisponde per i metalli dei gruppi principali (colorati in blu) al numero del gruppo. Per i metalli di transizione (colore blu più scuro), la carica positiva è variabile e sono possibili altri ioni oltre quelli rappresentati. I non metalli formano generalmente anioni con una carica negativa uguale a 8 meno il numero del gruppo.

Legame ionico

Quando due atomi si avvicinano (un metallo e un atomo di un elemento degli ultimi gruppi), gli elettroni del livello più esterno dell'atomo meno elettronegativo passano all'atomo più elettronegativo. Quest'ultimo diviene quindi uno **ione negativo**, mentre l'altro atomo diviene uno **ione positivo**. Fra i due ioni con cariche elettriche opposte si stabilisce un'attrazione di tipo elettrostatico che li tiene uniti: quest'attrazione costituisce il legame.

I composti contenenti legami ionici sono chiamati **composti ionici** (NaCl, MgCl₂, ecc).



Formazione NaCl

Un esempio di composto ionico è il **cloruro di sodio (NaCl)**.

Sodio (Na) appartiene al I gruppo e, quindi, ha un solo elettrone (e^-) esterno; la sua elettronegatività è **0.93**, un valore basso.

Cloro (Cl) appartiene al VII gruppo e ha, perciò, sette elettroni esterni; la sua elettronegatività è 3.16, un valore alto.

Differenza di elettronegatività ($3.16 - 0.93 = 2.23$) legame ionico

1 – L'atomo di sodio perde il suo elettrone esterno e diventa uno ione positivo



2 – L'atomo di cloro acquista l'elettrone perduto dal sodio e diventa ione negativo



3 – I due ioni, avendo cariche elettriche di segno opposto, si attirano e restano uniti



Formazione NaCl

Il valore di $\Delta E = 145 \text{ kJ mol}^{-1}$ indica un processo sfavorito energeticamente.

Energia potenziale dell'attrazione elettrostatica

$$E_p = Z_{\text{Na}^+} Z_{\text{Cl}^-} / 4\pi\epsilon_0 d = -9.67 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Z_{Na^+} carica dello ione sodio Z_{Cl^-} carica dello ione cloro $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

ϵ_0 costante $8.55 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$

d distanza tra i due ioni 238 pm

Moltiplicando per il numero di Avogadro si ottiene il valore dell' E_p dovuta all'attrazione tra una mole di ioni sodio e una mole di ioni cloro:

$$\Delta E = -582 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La variazione di energia complessiva sarà

$$\Delta E_{\text{tot}} = (145 - 582) \text{ kJ mol}^{-1} = -437 \text{ kJ mol}^{-1}$$

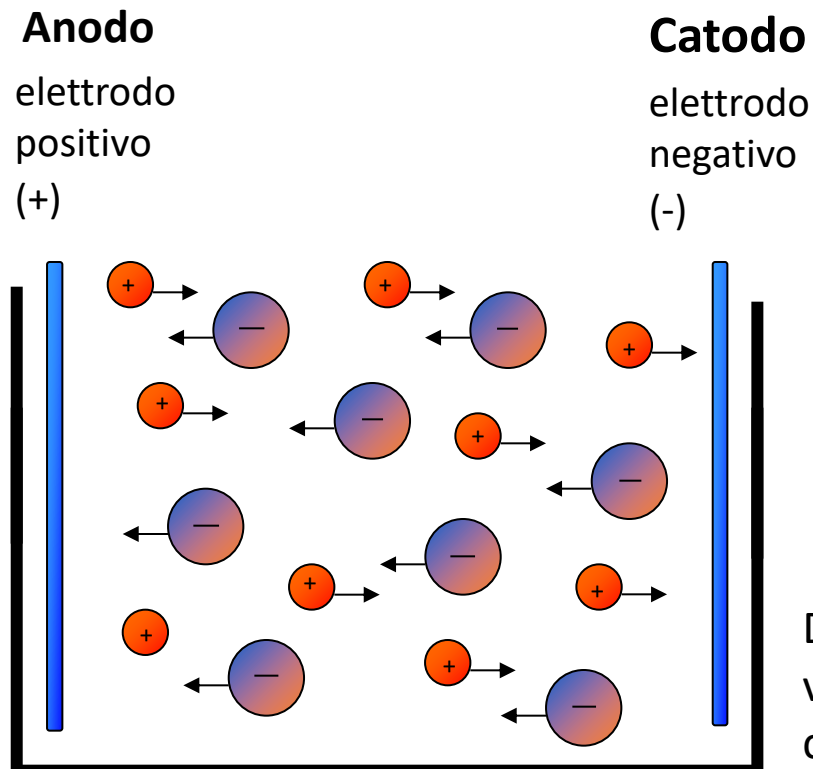
Il valore vero è di -411 kJ mol^{-1} questo perché in gioco ci sono ulteriori energie da tener conto: energia di sublimazione del sodio, quella di dissociazione del cloro e l'energia reticolare che rappresenta l'energia rilasciata quando si forma un solido ionico a partire dai suoi ioni isolati allo stato gassoso.

CARATTERISTICHE DEI COMPOSTI IONICI

I composti ionici sono tutti solidi a temperatura ambiente. Hanno in genere punti di fusione elevati e punti di ebollizione ancora più elevati, per cui è difficile farli passare allo stato di vapore. Ciò indica che l'attrazione fra gli ioni è forte, per cui occorre molta energia per separarli.

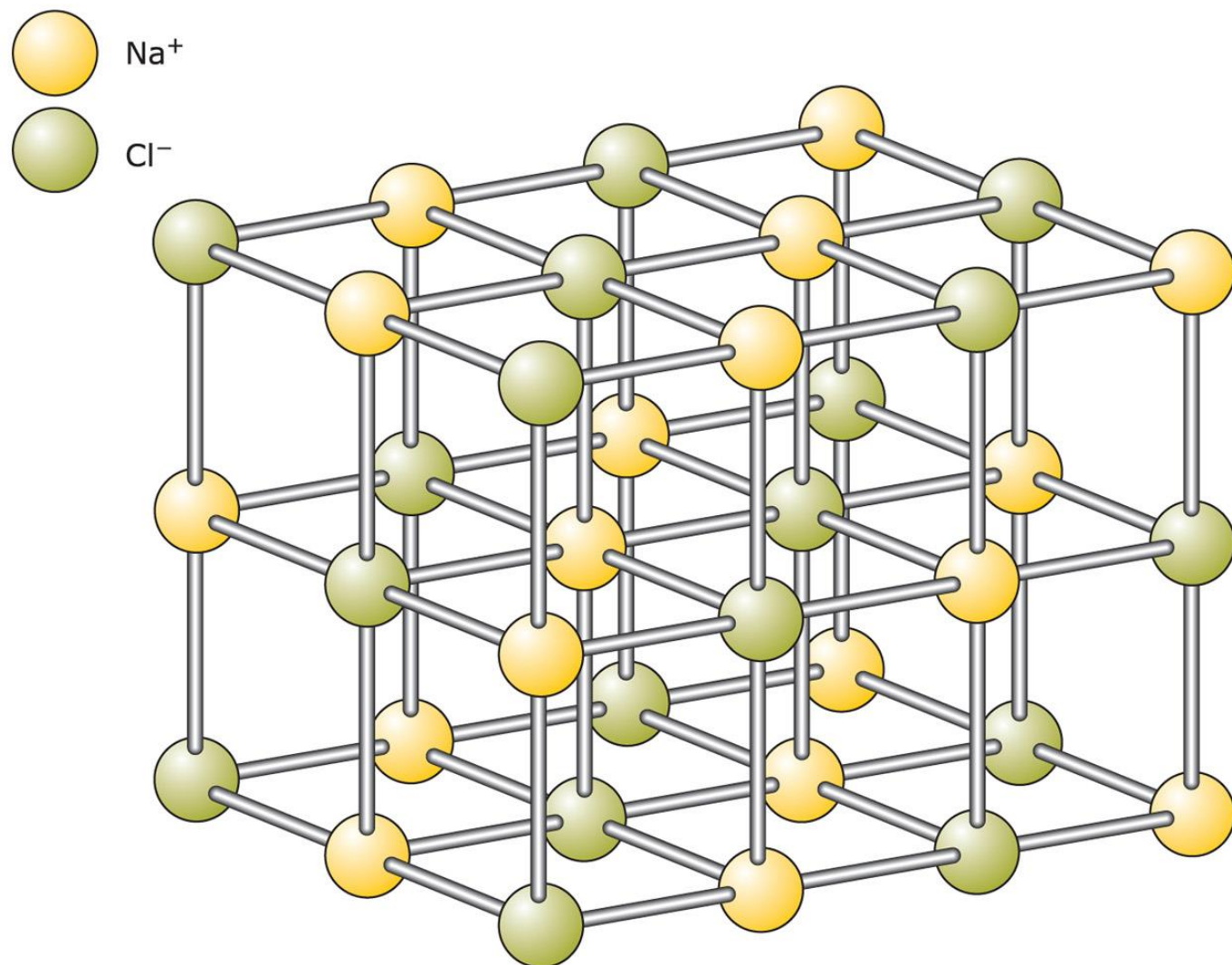
Caratteristiche dei composti ionici allo stato liquido

Quando il composto ionico è allo stato liquido, ogni ione è circondato da ioni di segni opposto; per le caratteristiche proprie dei liquidi, gli ioni non sono vincolati a posizioni fisse, ma possono muoversi attraverso il liquido. Ciò spiega perché i **composti ionici** allo stato liquido sono in grado di **condurre corrente elettrica**. Si ha, perciò, un passaggio di corrente quando delle particelle cariche si muovono. Se nel liquido si immergono due elettrodi aventi cariche di segno opposto, gli ioni positivi migrano verso l'elettrodo negativo, mentre gli ioni negativi vanno verso l'elettrodo positivo.



Direzione di migrazione degli ioni
verso i due elettrodi immersi in un
composto ionico allo stato fuso.

Legame ionico



Strutture di Lewis

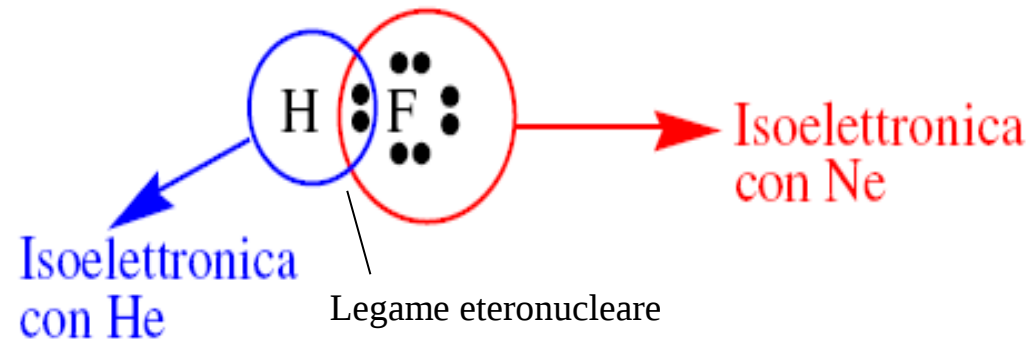
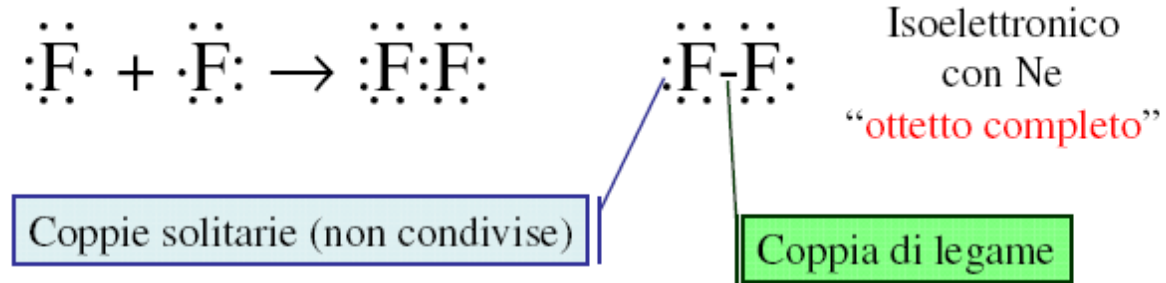
Il simbolismo di Lewis mette in evidenza la configurazione elettronica esterna: **elettroni di valenza**.

Formule di **Lewis** $\Rightarrow$ elettroni di valenza sono indicati come punti e coppie elettroniche come trattini

Le coppie non utilizzate nel legame si chiamano **doppietti solitari**.

Le formule di Lewis non danno nessuna indicazione circa la disposizione spaziale o geometria dei legami.

Strutture di Lewis



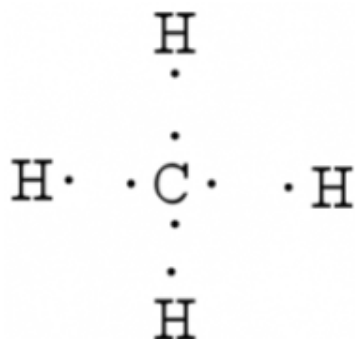
Strutture di Lewis

- 1- Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi.
- 2- Identificare l'atomo(i) centrale (di solito quelli con minore elettronegatività) ed atomi terminali.
- 3- Scrivere una plausibile struttura legando insieme gli atomi.
- 4- Per ogni legame nella struttura sottrarre due dal numero totale di elettroni di valenza.
- 5- Con gli elettroni di valenza restanti, *primo* completare gli ottetti degli atomi terminali. Poi, per quanto possibile, completare gli ottetti degli atomi centrali. Se gli elettroni sono sufficienti a completare tutti gli ottetti si ha a questo punto una struttura di Lewis.
- 6- Se uno o più degli atomi centrali hanno ancora l'ottetto incompleto, dopo lo stadio 5, spostare coppie solitarie dagli atomi terminali per formare legami covalenti multipli con gli atomi centrali.

Esempio: CH₄

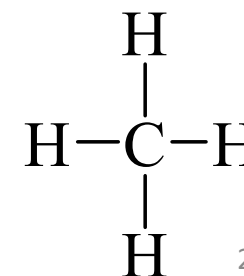
- 1- C 4 elettroni esterni
H 1 elettrone esterno → 4
Tot = 4+4=8 elettroni

- 3- legare il C con l'H



4- $8 - (2 \times 4) = 0$

- 5- non ci sono altri elettroni da sistemare



Strutture di Lewis per specie elettron-deficienti

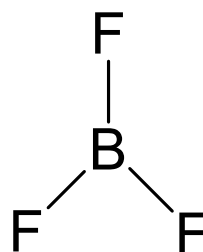
- 1- Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi.
- 2- Identificare l'atomo(i) centrale (di solito quelli con minore elettronegatività) ed atomi terminali.
- 3- Scrivere una plausibile struttura legando insieme gli atomi.
- 4- Per ogni legame nella struttura sottrarre due dal numero totale di elettroni di valenza.
- 5- Con gli elettroni di valenza restanti, *primo* completare gli ottetti degli atomi terminali. Poi, per quanto possibile, completare gli ottetti degli atomi centrali. Se gli elettroni sono sufficienti a completare tutti gli ottetti si ha a questo punto una struttura di Lewis.
- 6- Se uno o più degli atomi centrali hanno ancora l'ottetto incompleto, dopo lo stadio 5, spostare coppie solitarie dagli atomi terminali per formare legami covalenti multipli con gli atomi centrali.

Esempio: BF_3

- 1- B 3 elettroni esterni
F 7 elettroni esterni $3 \times 7 \rightarrow 21$
Tot = $3 + 21 = 24$ elettroni

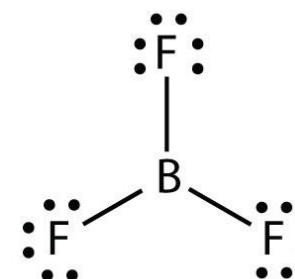
2- B atomo centrale

3- legare il B con il F



4- $24 - (2 \times 3) = 24 - 6 = 18$

5- completare gli ottetti degli atomi terminali



Strutture di Lewis per specie sovra-abbondanti

Esempio: PF_5

1- P 5 elettroni esterni
F 7 elettroni esterni $\rightarrow$ 35
Tot = 40 elettroni

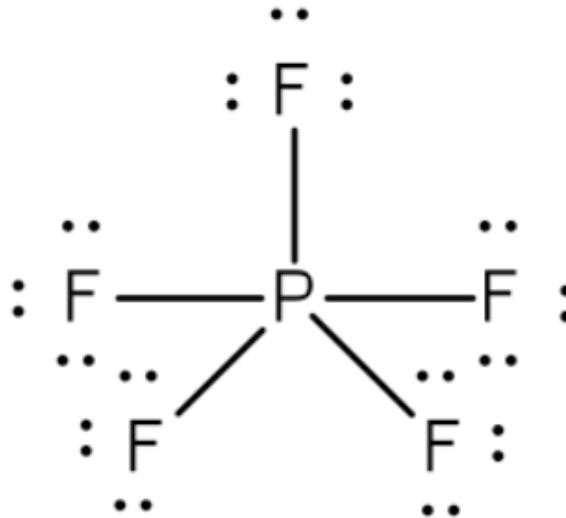
2- P 10 elettroni necessari
F 40 elettroni necessari
Tot = 50 elettroni

3- $50 - 40 = 10 / 2 = 5$ coppie di elettroni

4- $40 - 10 = 30$ elettroni



15 coppie di elettroni sistemati sugli atomi di F



Strutture di Lewis per specie ioniche

1- Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi.

1_{bis}- Nel caso di specie ionica carica positivamente la carica **positiva va sottratta** agli elettroni di valenza, nel caso di carica **negativa** la carica va **addizionata**.

2- Identificare l'atomo(i) centrale (di solito quelli con minore elettronegatività) ed atomi terminali.

3- Scrivere una plausibile struttura legando insieme gli atomi.

4- Per ogni legame nella struttura sottrarre due dal numero totale di elettroni di valenza.

5- Con gli elettroni di valenza restanti, *primo* completare gli ottetti degli atomi terminali. Poi, per quanto possibile, completare gli ottetti degli atomi centrali. Se gli elettroni sono sufficienti a completare tutti gli ottetti si ha a questo punto una struttura di Lewis.

6- Se uno o più degli atomi centrali hanno ancora l'ottetto incompleto, dopo lo stadio 5, spostare coppie solitarie dagli atomi terminali per formare legami covalenti multipli con gli atomi centrali.

Esempio: NH_4^+

1- N 5 elettroni esterni

H 1 elettroni esterni $\rightarrow 4 \times 1 = 4$

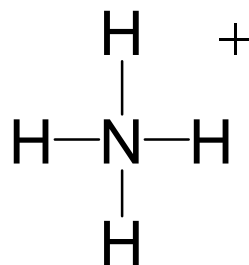
Tot = $5 + 4 = 9$ elettroni

1_{bis} A questa bisogna **sottrarre** la carica dello ione (1)

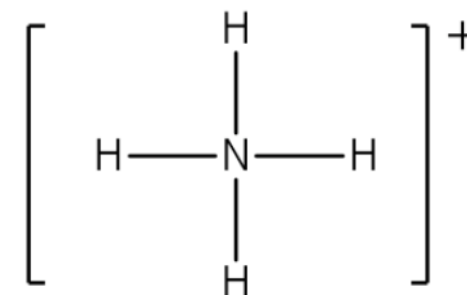
$9 - 1 = 8$ elettroni

2- N atomo centrale

3- legare l'N con gli H



4- $8 - 8 = 0$



Strutture di Lewis per specie ioniche

Esempio: OH⁻

1- O 6 elettroni esterni
H 1 elettrone esterno
Tot = 7 elettroni

1_{bis} A questa bisogna
aggiungere la carica dello
ione (-1)
7+1 = 8 elettroni

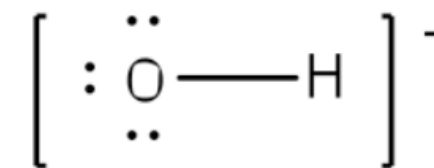
2- ione biatomico

3- legare l'O con l'H



4- 8-2 = 6

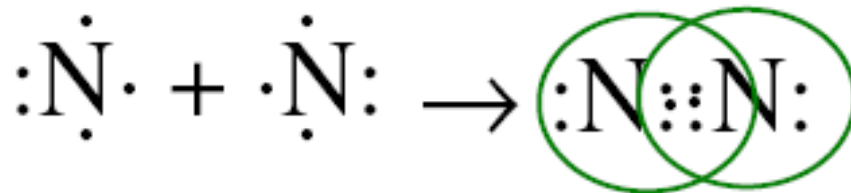
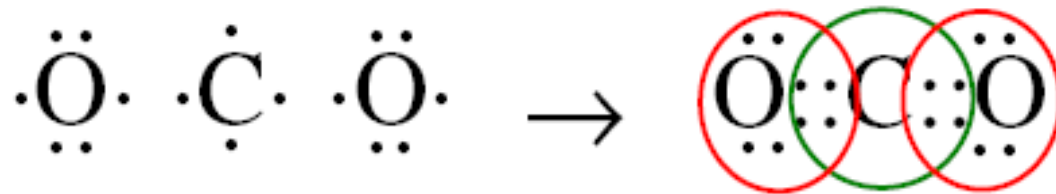
5- completare gli ottetti degli atomi terminali



Legami multipli: condivisione di più di elettroni

Due coppie di elettroni = **DOPPIO** LEGAME

Tre coppie di elettroni = **TRIPLO** LEGAME



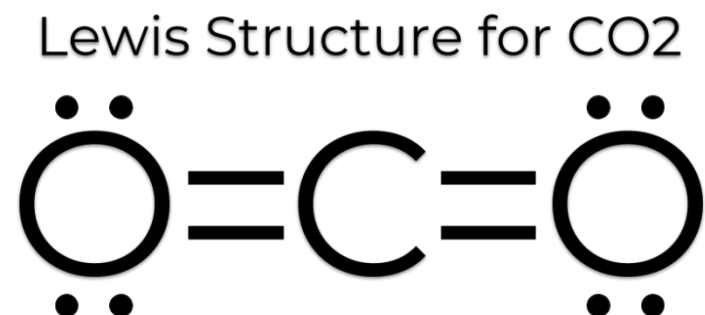
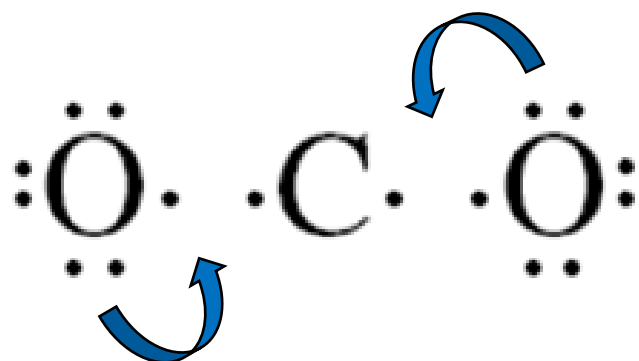
Strutture di Lewis

Esempio: CO₂

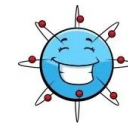
1- C 4 elettroni esterni
O 6 elettroni esterni -> 12
Tot = 16 elettroni

2- C 8 elettroni necessari
O (2x8)=16 elettroni necessari
Tot = 24 elettroni

3- $24 - 16 = 8$ 4 elettroni impegnati in legami semplici
4- $16 - 8 = 8$ elettroni 4 elettroni impegnati in legami doppi
↓
8 elettroni sistemati sugli atomi di O

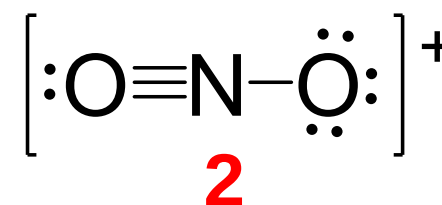
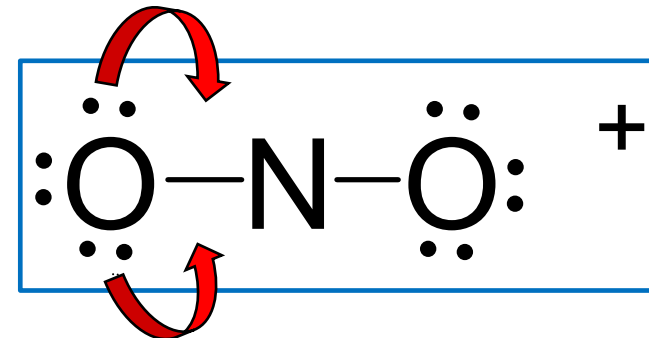
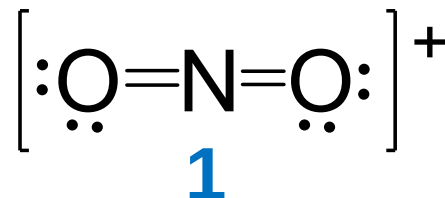
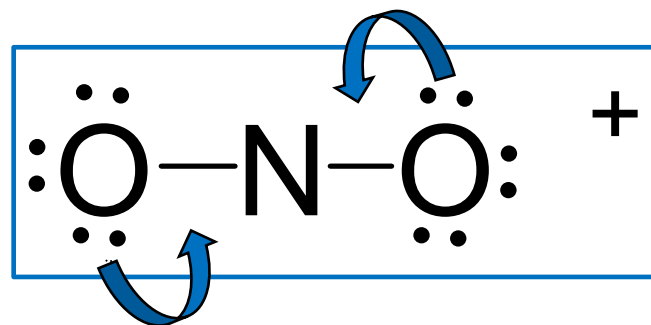


...ogni atomo raggiunge l'ottetto



Strutture di Lewis per specie ioniche

Ione nitronio NO_2^+



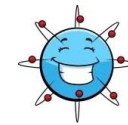
Per lo ione nitronio sono possibili entrambe le strutture.

Carica formale

La **carica formale** (FC) di un atomo in una struttura di Lewis è il numero degli elettroni di valenza nell'atomo libero (non combinato) meno il numero di elettroni a quell'atomo assegnati nella struttura di Lewis, indipendentemente dalla loro elettronegatività.

Risulta utile per stabilire quale struttura rappresenta i legami della molecola e per poter prevedere la reattività.

Carica formale = n° di elettroni di valenza – n° di elettroni delle coppie solitarie – $\frac{1}{2} n^\circ$ degli elettroni condivisi

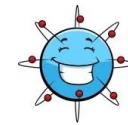


Carica formale

Carica formale = n° di elettroni di valenza – n° di elettroni delle coppie solitarie – $\frac{1}{2} n^\circ$ degli elettroni condivisi

Regole generali per formulare una struttura di Lewis plausibile:

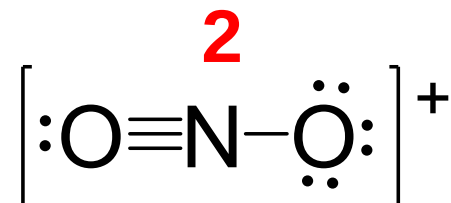
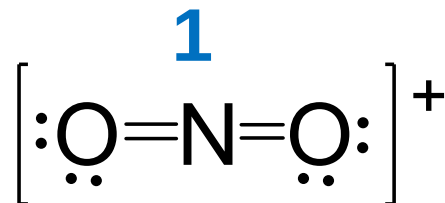
- 1-** In una molecola neutra la somma delle varie cariche formali deve essere uguale a 0, mentre in uno ione la somma delle cariche formali deve essere uguale alla carica dello ione.
- 2-** Quando sono richieste, le cariche formali debbono essere le più piccole possibili.
- 3-** Le cariche formalmente negative di solito compaiono sugli atomi più elettronegativi, quelle formalmente positive sui meno elettronegativi.
- 4-** Strutture con cariche dello stesso segno su atomi adiacenti sono improbabili.



Carica formale

Carica formale = n° di elettroni di valenza – n° di elettroni delle coppie solitarie – $\frac{1}{2} n^\circ$ degli elettroni condivisi

Ione nitronio NO_2^+



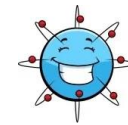
$$\begin{aligned} \textcolor{blue}{1} \quad \text{O} &\rightarrow \text{FC} = 6 - 4 - (4/2) = 0 \\ \text{N} &\rightarrow \text{FC} = 5 - 0 - (8/2) = +1 \\ \text{O} &\rightarrow \text{FC} = 6 - 4 - (4/2) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcolor{red}{2} \quad \text{O} &\rightarrow \text{FC} = 6 - 2 - (6/2) = +1 \\ \text{N} &\rightarrow \text{FC} = 5 - 0 - (8/2) = +1 \\ \text{O} &\rightarrow \text{FC} = 6 - 6 - (2/2) = -1 \end{aligned}$$

In uno ione la somma delle cariche formali deve essere uguale alla carica dello ione

La struttura **2** non soddisfa la quarta regola, ovvero l'O e l'N adiacenti hanno una carica dello stesso segno.

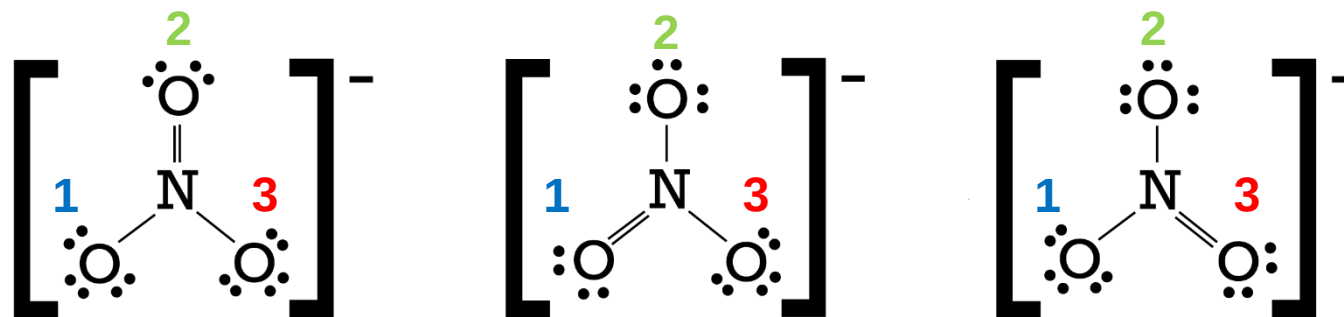
La struttura **1** segue perfettamente le regole ed è la struttura di Lewis più soddisfacente.



Legami chimici: risonanza

La struttura di alcune molecole non si presta ad essere espressa correttamente da un'unica struttura di Lewis.

Esempio: ione nitrato NO_3^-



Sono tutte strutture valide ed hanno la stessa energia.

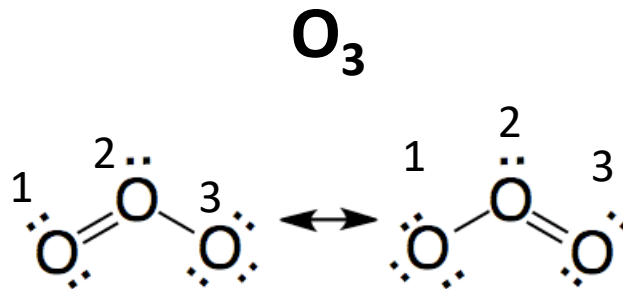
Se una sola di esse fosse corretta dovremmo prevedere nella realtà due legami semplici lunghi e uno doppio più breve. Le prove sperimentali invece dicono che i tre legami sono lunghi uguali (124 pm) e risultano più lunghi di un doppio legame $\text{N}=\text{O}$ (120 pm) e più corti di un semplice legame $\text{N}-\text{O}$ (140 pm).

Risonanza

Con il termine risonanza si intende la descrizione di quelle molecole (o ioni) che vengono rappresentate da più strutture di Lewis, dette STRUTTURE LIMITE DI RISONANZA. Queste differiscono per la diversa localizzazione degli elettroni, NON DEGLI ATOMI.

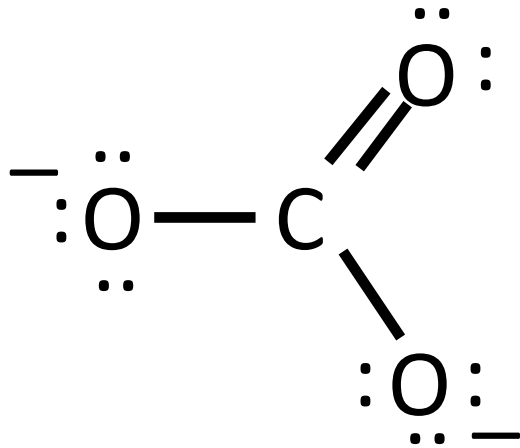
La molecola (o ione) reale si dice **IBRIDO di RISONANZA**.

Per le specie risonanti, non esiste una singola struttura di Lewis che le descriva correttamente.



Risonanza nello ione carbonato

Le caratteristiche di uno ione carbonato non vengono spiegate da una sola struttura di Lewis



Questo è un sistema non simmetrico

Tipiche lunghezze di legame

C=O	1.22 Å	corto
C—O	1.43 Å	lungo

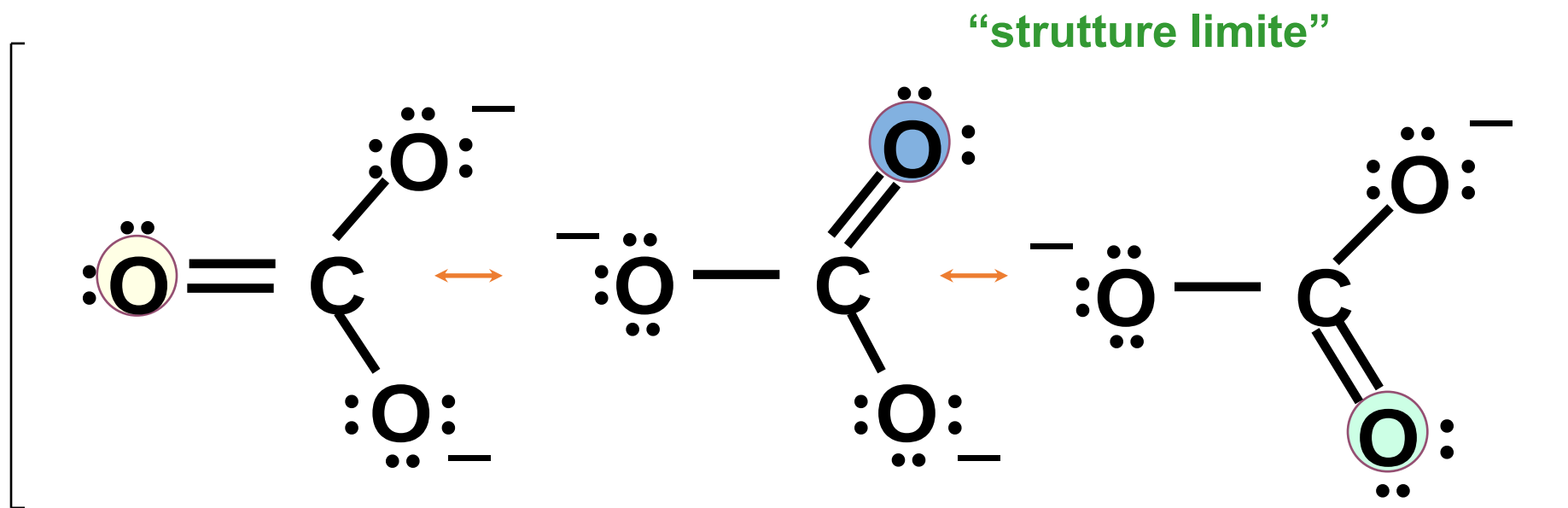
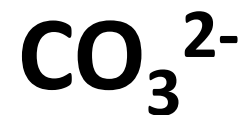
ma

determinate dalla cristallografia
raggi-X di cristalli di CaCO_3

Tutte le lunghezze di legame sono uguali
nello ione carbonato (1.30 Å)

La carica negativa è equidistribuita sui 3 ossigeni.

Risonanza nello ione carbonato

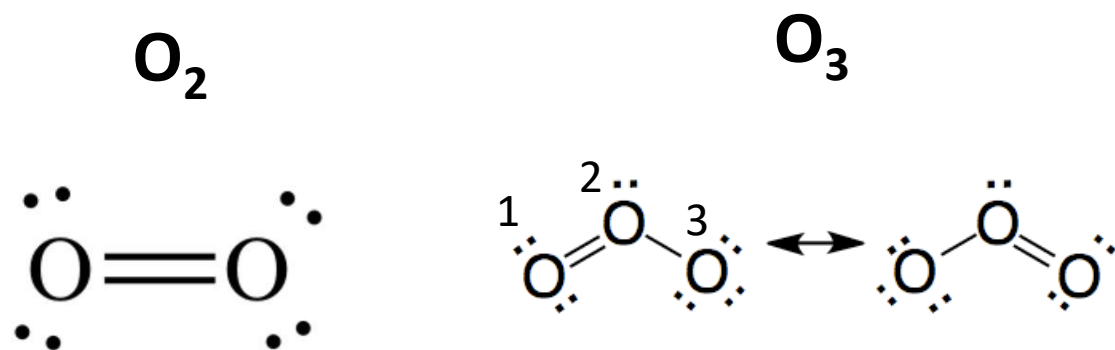


SI POSSONO DISEGNARE TRE STRUTTURE LIMITE EQUIVALENTI

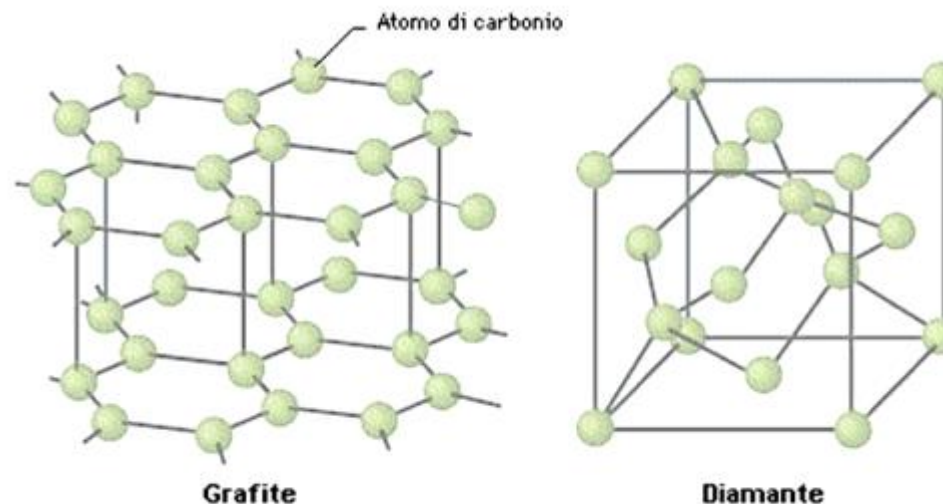
Allotropia

Un elemento può esistere in due o più forme fisiche che differiscono per la struttura molecolare o per il modo in cui sono legati gli atomi nel reticolo cristallino. L'ossigeno esiste sotto forma di molecola biatomica O_2 e sotto forma di ozono O_3 . Questo fenomeno prende il nome di **allotropia**:

Forme allotropiche dell'ossigeno



Forme allotropiche del carbonio



Legame covalente

Il legame covalente si forma fra atomi la cui differenza dei valori di elettronegatività non è maggiore di 1,7. I due atomi mettono in comune un elettrone ciascuno. Gli elettroni che vengono messi in comune sono **elettroni spaiati**, cioè elettroni che si trovano isolati in un orbitale.

Quando i due atomi si avvicinano a sufficienza, avviene una parziale **sovrapposizione dei due orbitali** in cui si trovano gli elettroni spaiati: i due orbitali si compenetrano l'un l'altro per una certa regione di spazio, che apparterrà contemporaneamente ad entrambi gli orbitali e di conseguenza gli elettroni che si trovano in questi orbitali apparterranno contemporaneamente ai due atomi.

Il legame covalente è il legame chimico più forte e si distinguono due tipi di legame covalente:

1 - il legame covalente puro;

2 - il legame covalente polare.

Legame covalente puro

Un legame covalente è detto “**puro**” quando si forma fra **atomi con lo stesso valore di elettronegatività**, oppure valori molto vicini.

In questo caso, gli elettroni che vengono messi in comune fra i due atomi vengono attratti con la stessa forza da entrambi i nuclei e, perciò, vengono ad essere condivisi in maniera uguale fra i due atomi

(distribuzione simmetrica della nube elettronica).

Esempi sono:

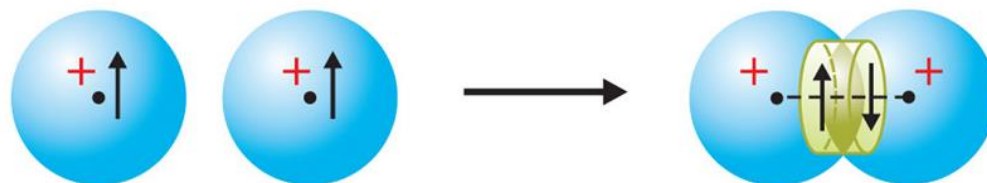
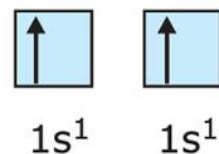
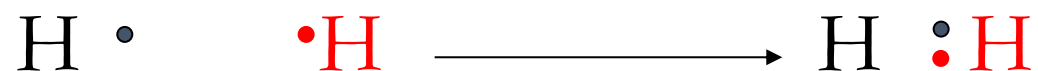
la molecola dell'**idrogeno** (H-H) o

del **cloro** (Cl-Cl).

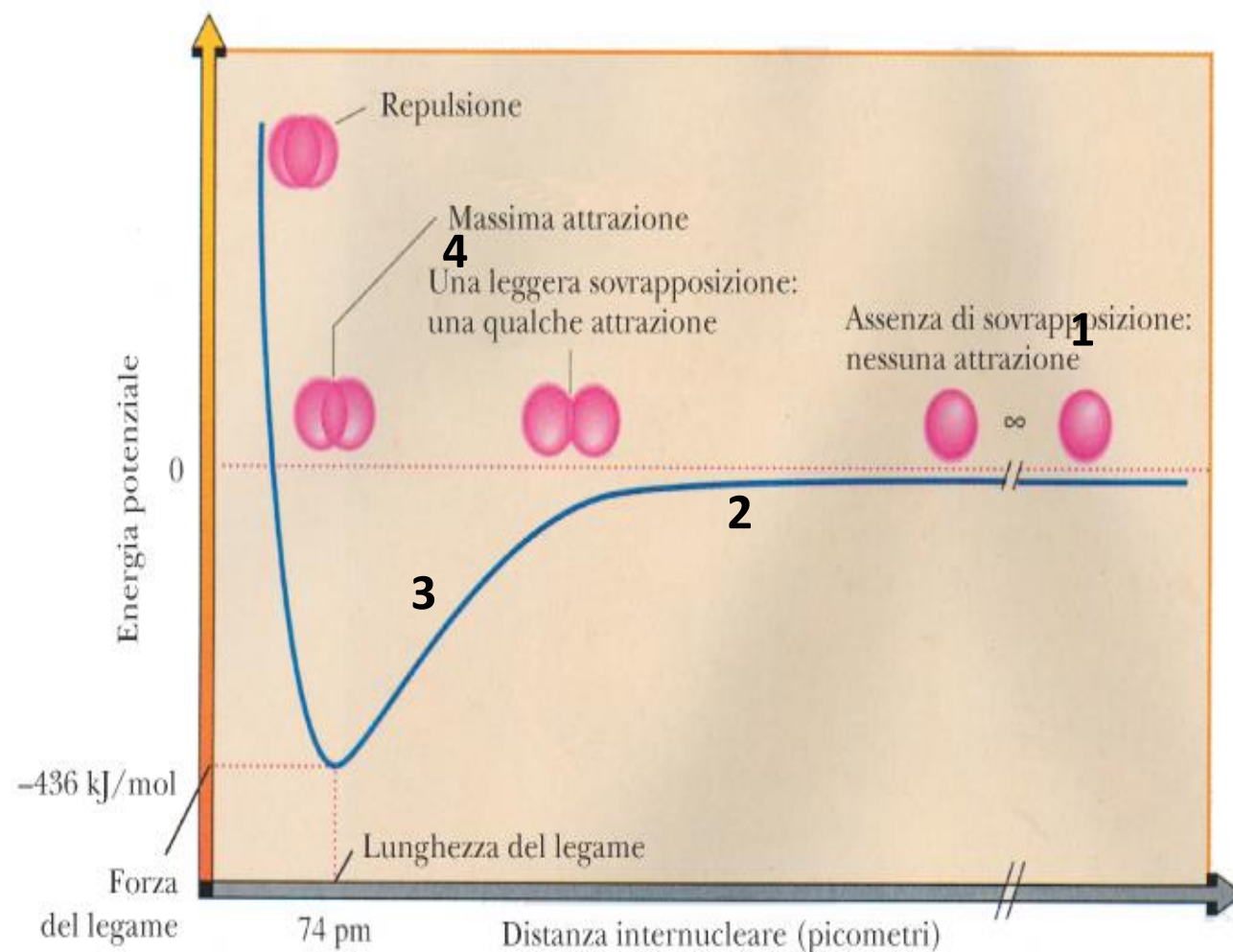
MOLECOLA DI IDROGENO H₂

L'atomo di idrogeno ha solo un elettrone esterno e quindi spaiato. Il gas nobile più vicino all'idrogeno è l'**elio (He)**, che ha due elettroni nel livello più esterno, cioè ha il primo livello energetico completamente occupato. L'idrogeno tende a raggiungere la configurazione dell'elio, cioè a trovare un modo per avere due elettroni nel primo livello.

Se due atomi di idrogeno mettono in comune i loro elettroni, ognuno di essi avrà due elettroni, sia pure in comune con l'altro atomo.



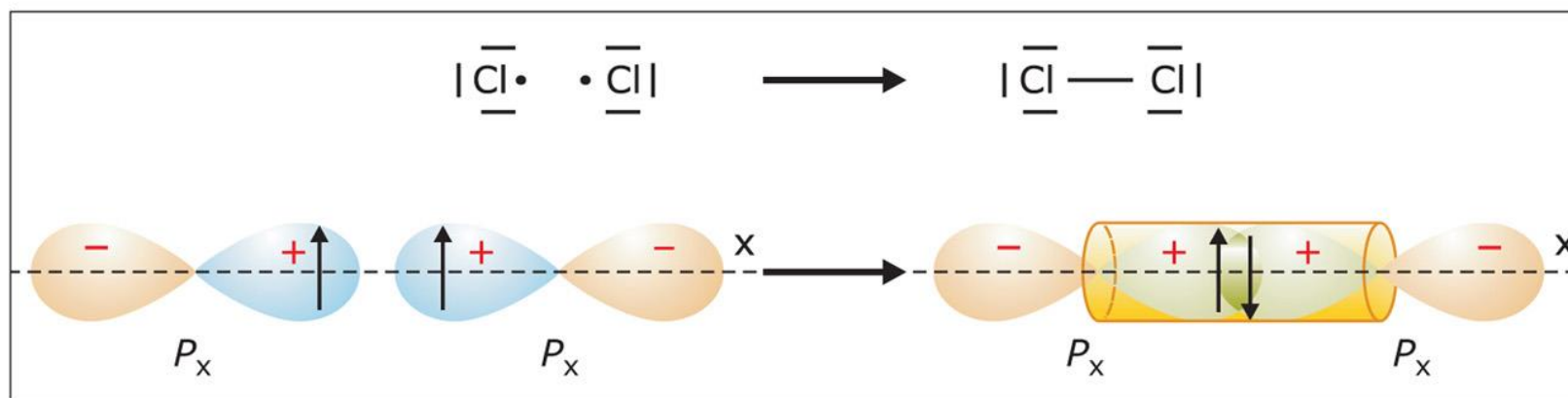
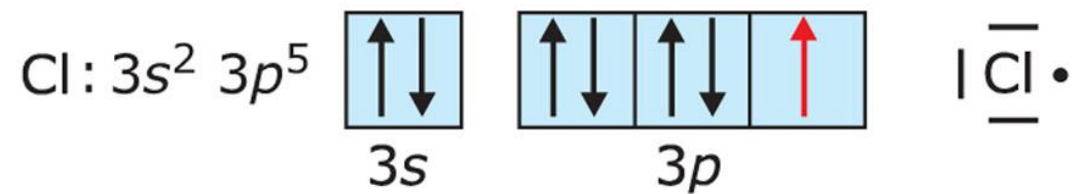
MOLECOLA DI IDROGENO H_2



- 1- Gli atomi a grande distanza non interagiscono.
- 2- Man mano che si avvicinano: l'elettrone di un atomo viene attratto dal nucleo dell'altro atomo e l'attrazione aumenta al diminuire della distanza tra i due atomi.
- 3- Il legame covalente H-H si forma quando le forze attrattive bilanciano le forze repulsive
La distanza di legame per H_2 è 74 pm ed il valore di energia potenziale è pari a -436 kJ/mol.
- 4- Se si costringono gli atomi a stare vicino l'energia potenziale aumenterebbe tantissimo, ci sarebbero intense forze repulsive.

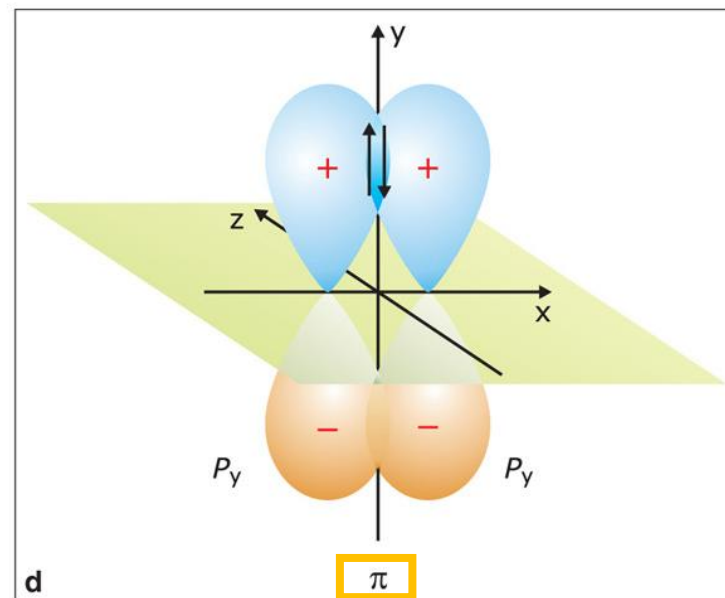
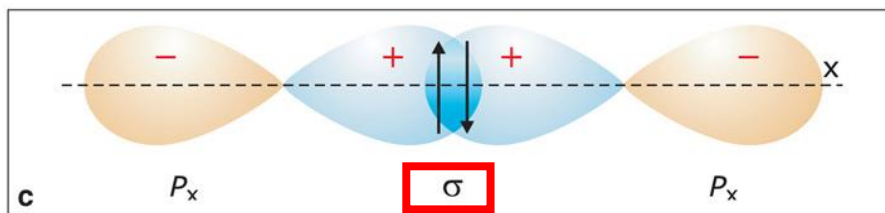
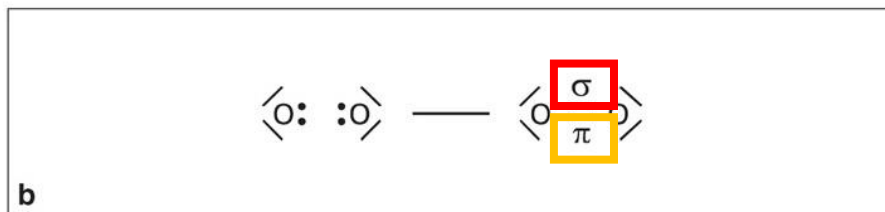
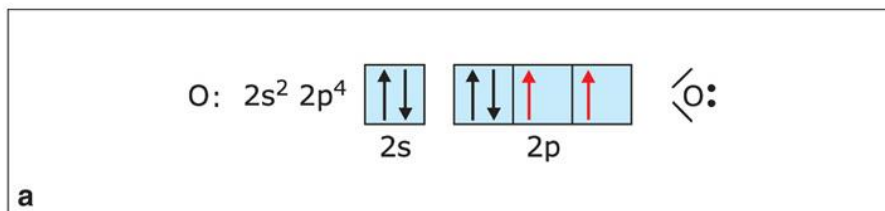
L'energia di legame per una molecola biatomica A-B è l'energia necessaria per rompere omoliticamente il legame covalente, ottenendo così due atomi A e B nel loro stato energetico più basso (stato fondamentale dell'atomo).

MOLECOLA di cloro Cl_2



1 legame σ

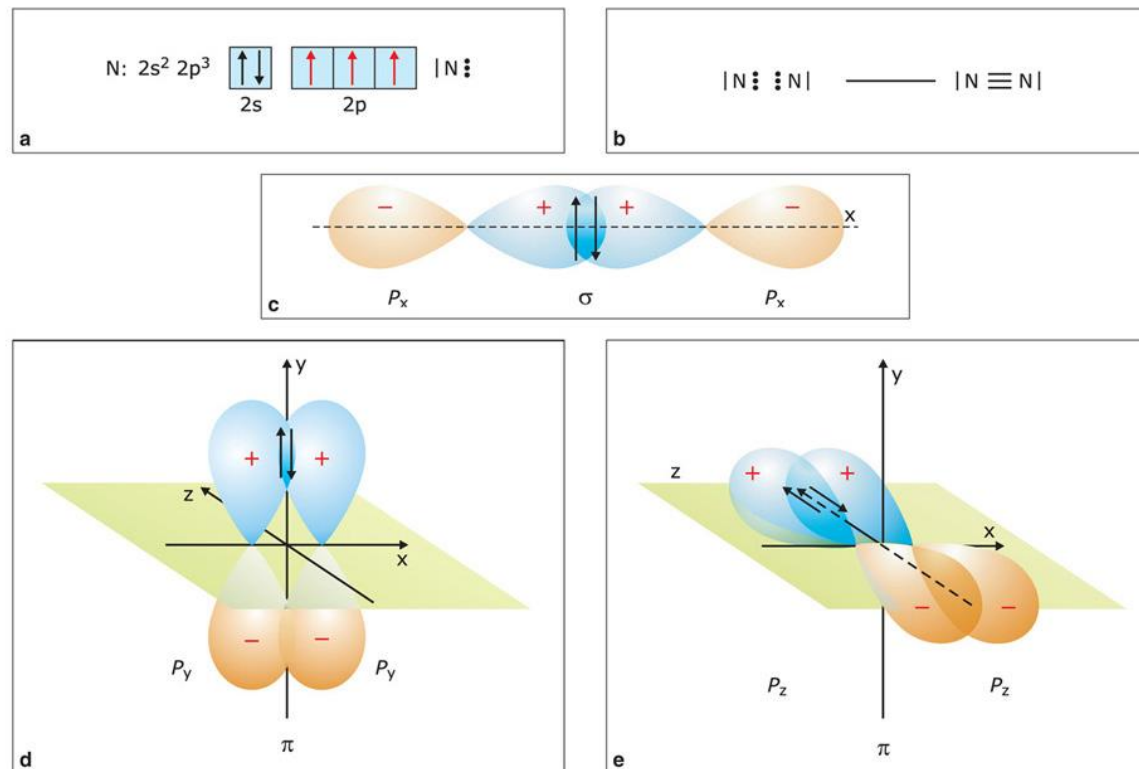
MOLECOLA di O₂



1 legame σ

1 legame π

MOLECOLA di N₂

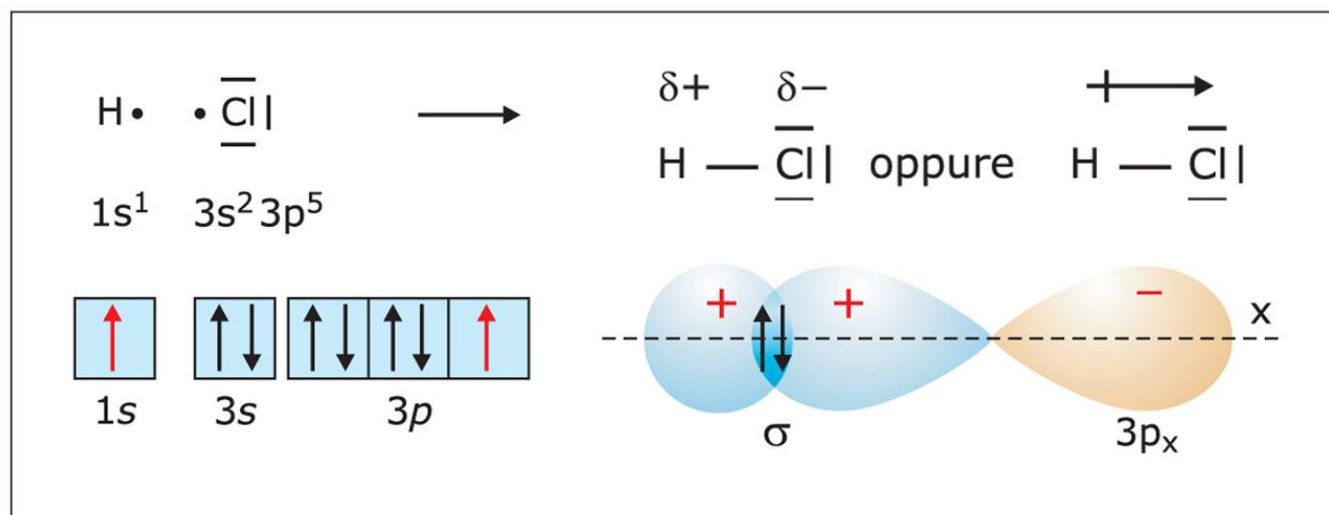


1 legame σ
2 legami π

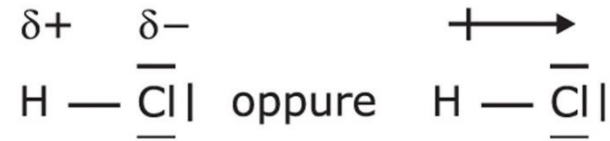
Legame covalente polare

Un legame covalente polare si forma tra atomi che hanno elettronegatività diversa, ma non tanto diversa da rendere possibile la formazione di un legame ionico (la differenza dei valori di elettronegatività è sempre minore di 1,7).

La coppia di elettroni non è equamente condivisa fra i due atomi: gli elettroni passano più tempo attorno all'atomo più elettronegativo, rendendolo parzialmente negativo, mentre l'altro atomo diviene parzialmente positivo.



Legame covalente polare



Dipolo elettrico

Momento dipolare
 $\mu = q \times d$ debye (D)

$$d_{\text{H-Cl}} = 1.27 \text{ \AA} = 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\mu = 3.6 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$$\partial q = 3.6 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} / 1.27 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2.8 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

Poiché la carica dell'elettrone vale $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

$$\% i = 100 \cdot 2.8 \cdot 10^{-20} \text{ C} / 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 17$$

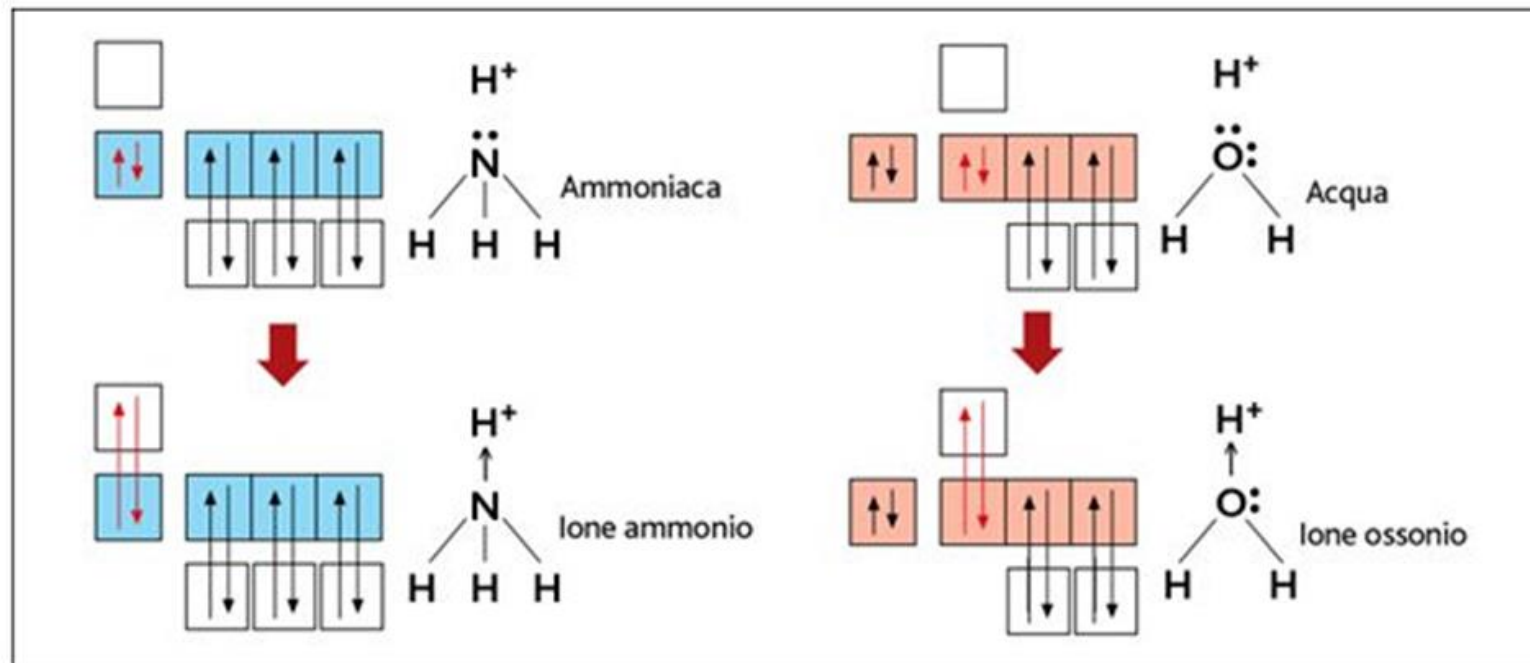
La disposizione spaziale influenza il momento di dipolo della molecola e quindi la polarità totale della molecola.

Legame di coordinazione o dativo

E' un tipo particolare di legame covalente detto, in passato dativo, in quanto i due elettroni coinvolti nel legame provengono da uno solo dei due atomi detto **donatore**, mentre l'altro, che deve essere in grado di mettere a disposizione un orbitale esterno vuoto viene detto accettore.

Un atomo che ha già raggiunto l'ottetto, può condividere un suo doppietto elettronico non impegnato

In legami con un altro atomo che ha bisogno di due elettroni per raggiungere l'ottetto.



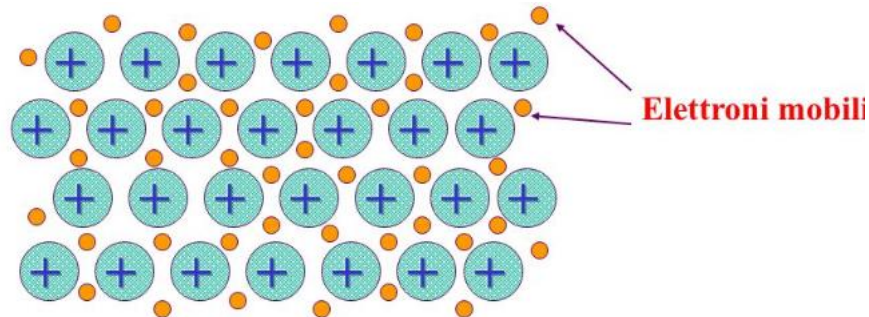
Legame metallico

Metalli: tutti gli elementi che fanno parte del blocco d della tavola periodica

Possono possedere più stati di ossidazione perché possono perdere uno, due o più elettroni, mantenendo sempre l'orbitale d parzialmente occupato.

Esempio: manganese, che conta ben cinque stati di ossidazione (+2, +3, +4, +6 e +7).

Il legame metallico che consiste nell'attrazione elettrostatica tra gli elettroni di valenza e gli ioni positivi metallici. Gli elettroni di valenza sono delocalizzati, cioè non legati ad uno specifico atomo: essi si distribuiscono lungo la superficie del metallo, come a formare una 'nube elettronica' che avvolge tutti gli ioni dell'elemento.



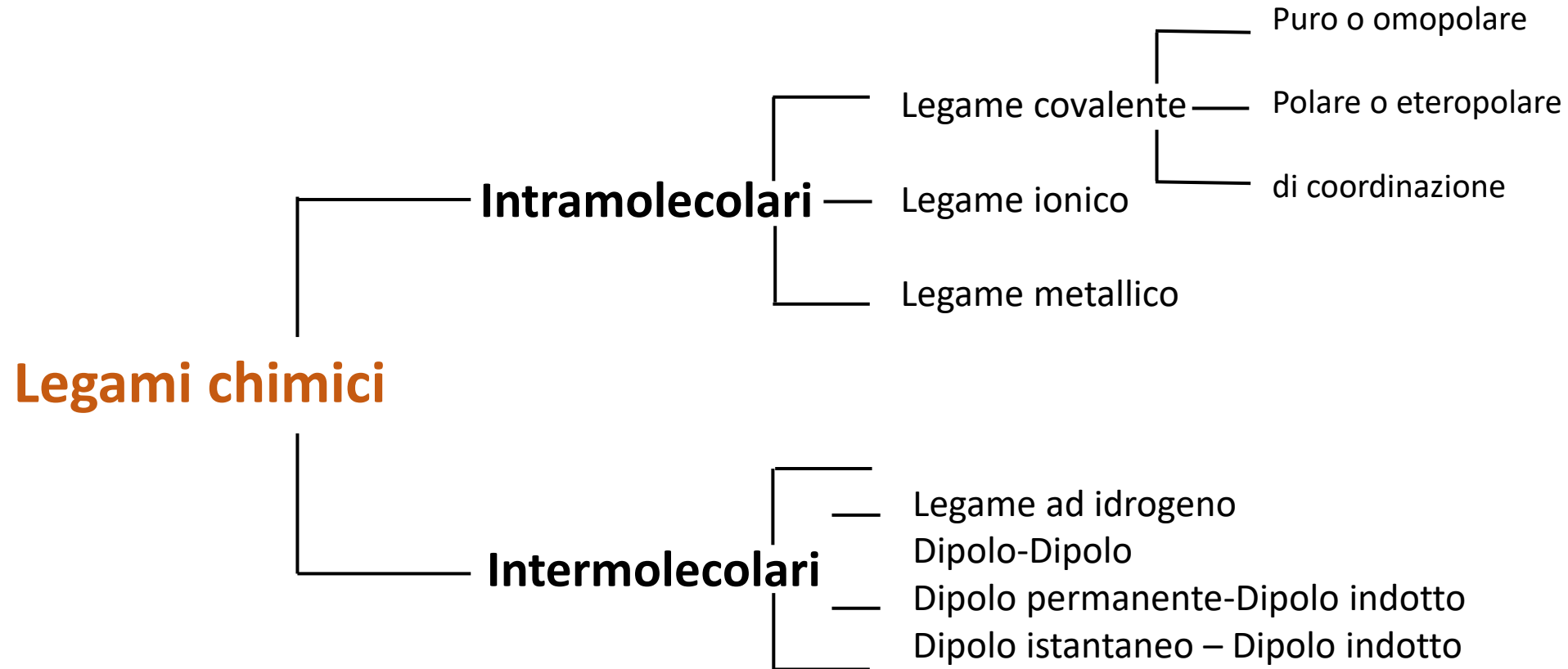
Gli elettroni mobili spiegano proprietà quali l'elevata conducibilità termica ed elettrica: poiché sono liberi di muoversi, essi facilitano i processi di diffusione del calore e di energia elettrica.

È un legame forte -> alte temperature di fusione ed ebollizione.

Legame metallico

Tabella 2. Temperature di fusione e di ebollizione di alcune sostanze		
SOSTANZE	TEMPERATURA DI FUSIONE (E DI SOLIDIFICAZIONE)	TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (E DI CONDENSAZIONE)
Rame	1085 °C	2595 °C
Tungsteno	3410 °C	ca. 5900 °C
Ferro	1536 °C	ca. 3000 °C
Piombo	327 °C	ca. 1740 °C
Zolfo	119 °C	444 °C
Acqua	0 °C	100 °C
Mercurio	-39 °C	357 °C
Alcol	-130 °C	78,3 °C
Ammoniaca	-78 °C	-33 °C

Legami chimici



LEGAMI SECONDARI

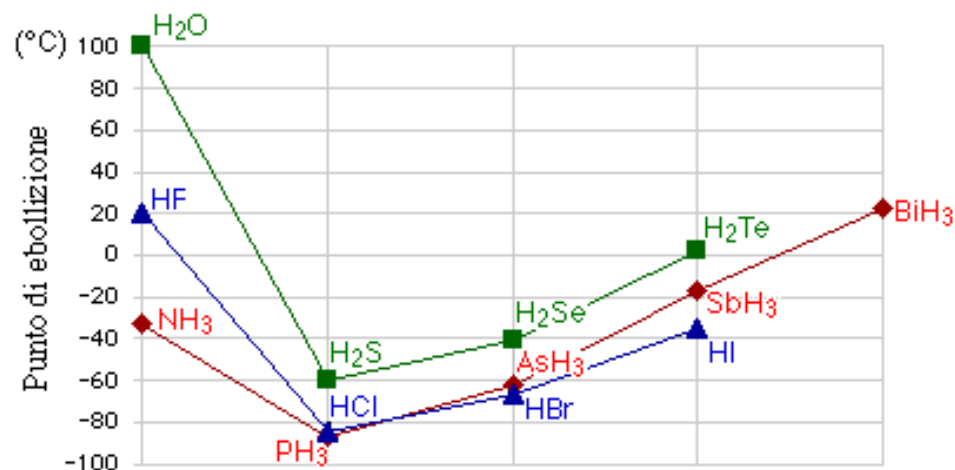
I legami secondari includono le interazioni tra molecole, sia polari sia apolari, genericamente indicate come **forze di van der Waals** che comprendono:

- il legame a idrogeno (dipolo-dipolo);
- le interazioni dipolo permanente/dipolo permanente;
- le interazioni dipolo permanente/dipolo indotto;
- le interazioni dipolo istantaneo/dipolo indotto (forze di London).

Il punto di fusione e di ebollizione di una sostanza sono strettamente legate alle forze di attrazione tra le particelle.

Composti ionici -> alti punti di fusione

Composti molecolari -> bassi punti di ebollizione

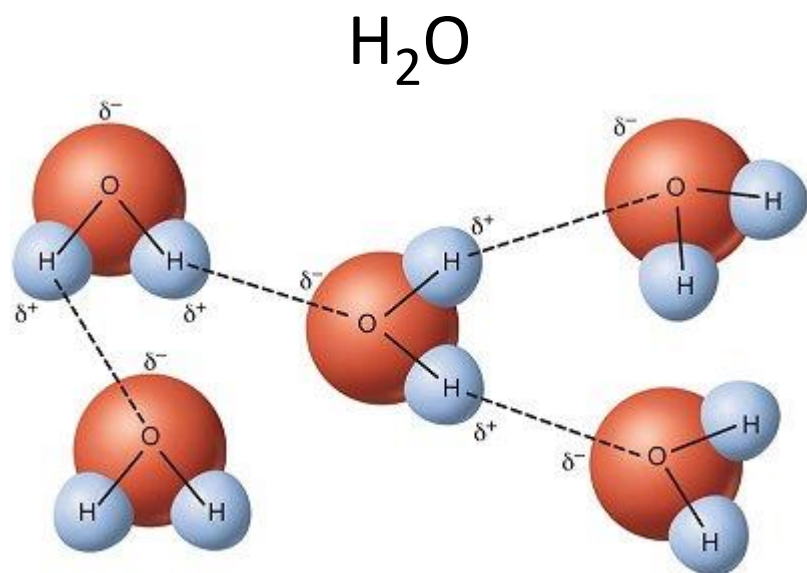


Il punto di ebollizione degli idruri degli elementi dello stesso gruppo aumentano abbastanza regolarmente all'aumentare delle dimensioni molecolari, ad eccezione degli idruri degli elementi più elettronegativi: HF, H₂O e NH₃.

LEGAMI SECONDARI

Legame a idrogeno

Per HF, H₂O e NH₃ si verifica un particolare tipo di interazione fra le molecole: legame ad idrogeno. Tale interazione si forma quando un atomo di idrogeno è legato ad atomi di piccole dimensioni e molto elettronegativi come N, O e F.



Legame ad idrogeno 184 pm
Legame covalente 101 pm



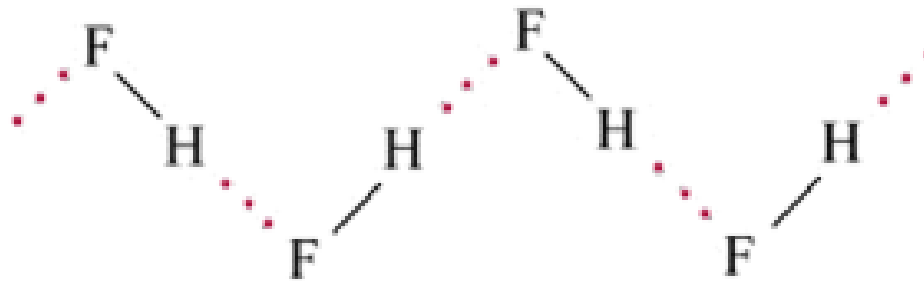
L'O è circondato tetraedricamente da due coppie di atomi di H. Ha una struttura aperta -> densità del ghiaccio è < della densità dell'acqua liquida. Il ghiaccio galleggia sull'acqua.

Legame a idrogeno

L'energia dei legami ad idrogeno è compresa tra 10 e 40 kJ·mol⁻¹.

I punti di ebollizione e di fusione dell'acqua sono più alti di quelli di HF, questo si spiega col fatto che ogni molecola di acqua può formare 4 legami ad idrogeno, mentre ogni molecola di HF ne può formare solo due.

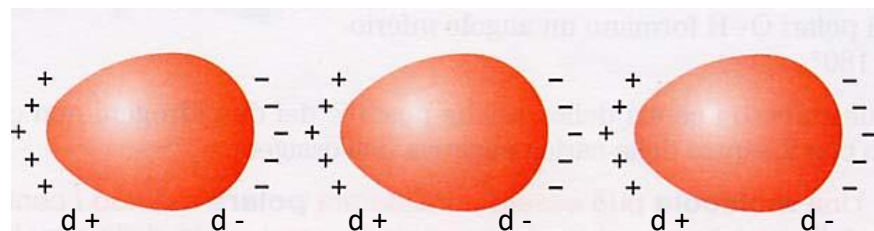
Temperatura di ebollizione di HF: 19,5 °C



LEGAMI SECONDARI

Interazione dipolo permanente/dipolo permanente: forza di attrazione tra il polo positivo di una molecola e quello negativo della molecola vicina.

Molecole polari



Interazione dipolo permanente/dipolo indotto

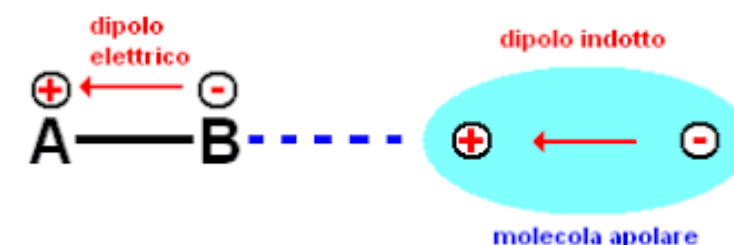
Una molecola polare può indurre un momento di dipolo in una molecola apolare. Sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$

Ciò determina uno spostamento del baricentro della carica negativa rispetto a quello della carica positiva nella molecola di ossigeno e quindi induce una polarità.

La molecola di ossigeno polarizzata interagisce con la molecola di acqua polare come nelle interazioni sopra descritte.

Le interazioni dipolo permanente-dipolo indotto sono generalmente più deboli di quelle dipolo permanente-dipolo permanente.

Miscela: molecole polari e apolari

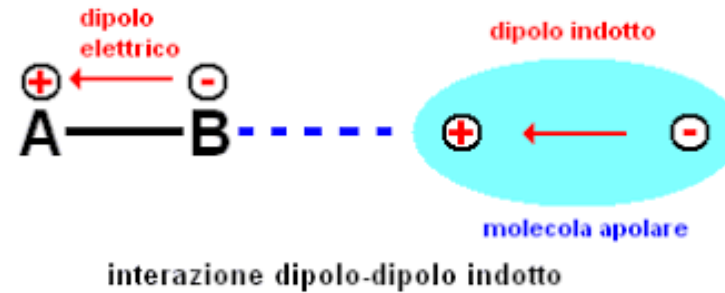


interazione dipolo-dipolo indotto

LEGAMI SECONDARI

Interazione dipolo permanente/dipolo indotto

Miscela: molecole polari e apolari



Grazie ad esse che molti gas apolari (come N_2 , O_2 , CO_2) mostrano una discreta solubilità in acqua.

La tendenza di un atomo, ione o molecola a manifestare una polarità per induzione si chiama polarizzabilità.

La polarizzabilità aumenta al crescere del numero di elettroni presenti e quindi al crescere del peso molecolare.

LEGAMI SECONDARI

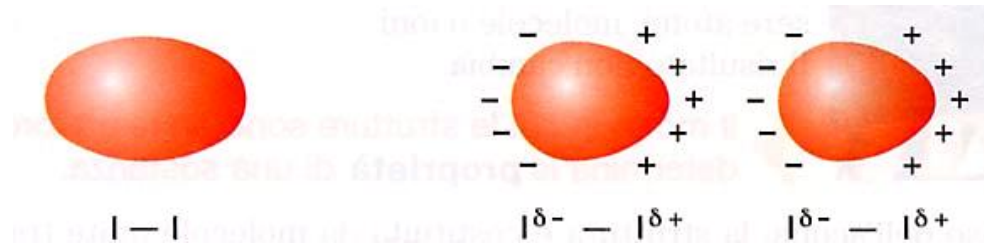
Interazione dipolo istantaneo/dipolo indotto (Forze di London o di dispersione): in una molecola apolare il movimento degli elettroni determina la formazione di un dipolo istantaneo che determina una piccolissima forza di attrazione tra le molecole.

Sono originate da fluttuazioni momentanee nella distribuzione di carica in specie chimiche apolari: tali fluttuazioni determinano momenti di dipolo istantanei che a loro volta possono indurre momenti di dipolo in molecole vicine.

Le forze di dispersione sono particolarmente importanti nei composti apolari. Grazie al loro contributo, ad esempio, lo iodio è un solido a temperatura ambiente.

Nei gas nobili, l'energia associata alle attrazioni intermolecolari è dell'ordine di pochi decimi di $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Molecole apolari



Teoria del legame di valenza

La **teoria del legame di valenza** (Valence Bond) costituisce l'interpretazione quantomeccanica della teoria di Lewis.

Nell'approccio di Lewis il legame covalente è dovuto alla condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi. Anche la teoria del legame di valenza (VB) è strettamente collegata al concetto di accoppiamento elettronico, con ogni coppia di elettroni che lega appunto due nuclei.

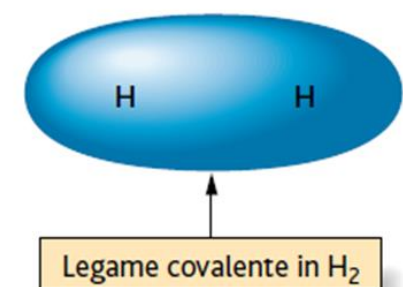
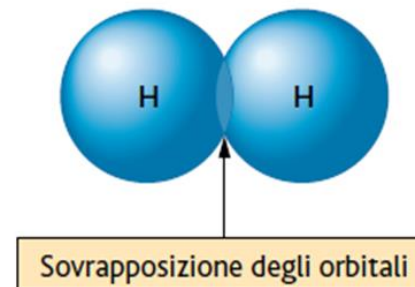
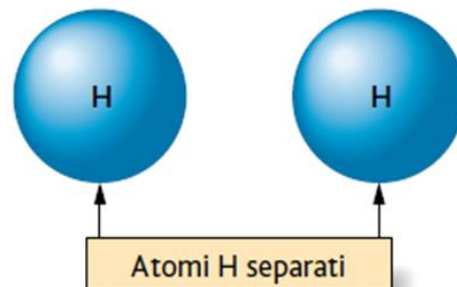
Secondo la teoria VB un legame tra due atomi si forma se sono verificate le seguenti due condizioni:

- 1- un orbitale di un atomo ed un orbitale dell'altro atomo si sovrappongono;
- 2- il numero complessivo di elettroni contenuti nei due orbitali sovrapposti non è maggiore di due.

La forza del legame dipende dal grado di sovrapposizione: maggiore è la sovrapposizione più forte è il legame.

Configurazione elettronica

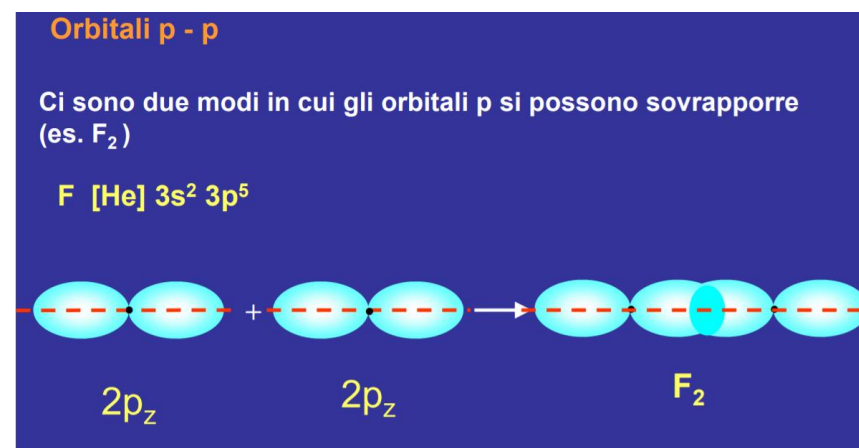
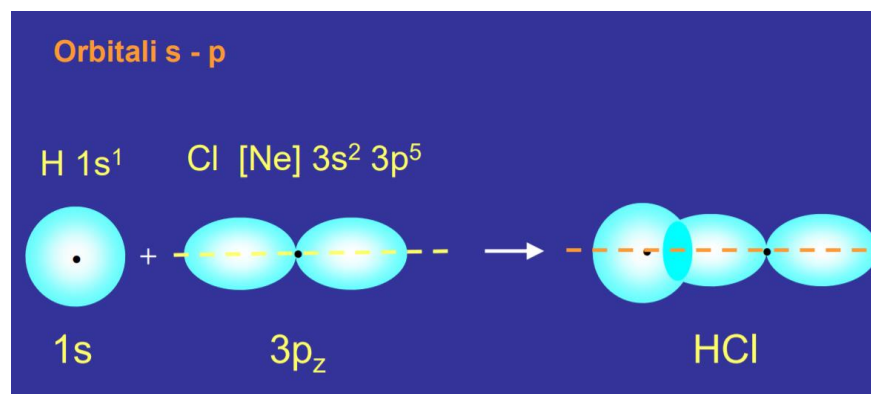
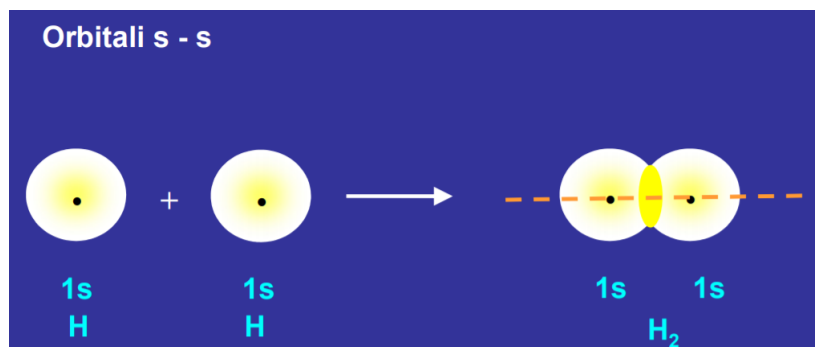
$1s^1$



Teoria del legame di valenza: legame σ

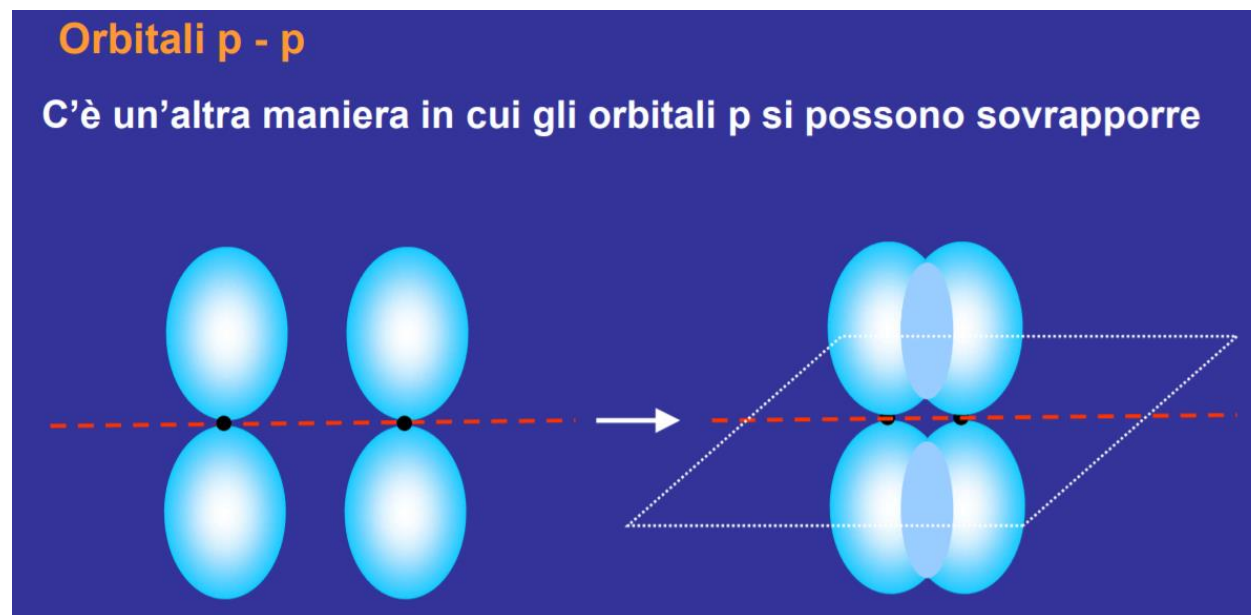
Il legame σ è un legame con simmetria di rotazione lungo l'asse che congiunge i due nuclei (simmetria cilindrica) ed è caratterizzato da un aumento di densità elettronica lungo questo asse.

Il legame tra i due atomi di idrogeno nella molecola di H_2 , originato dalla sovrapposizione di due orbitali s, è di tipo σ .



Teoria del legame di valenza: legame π

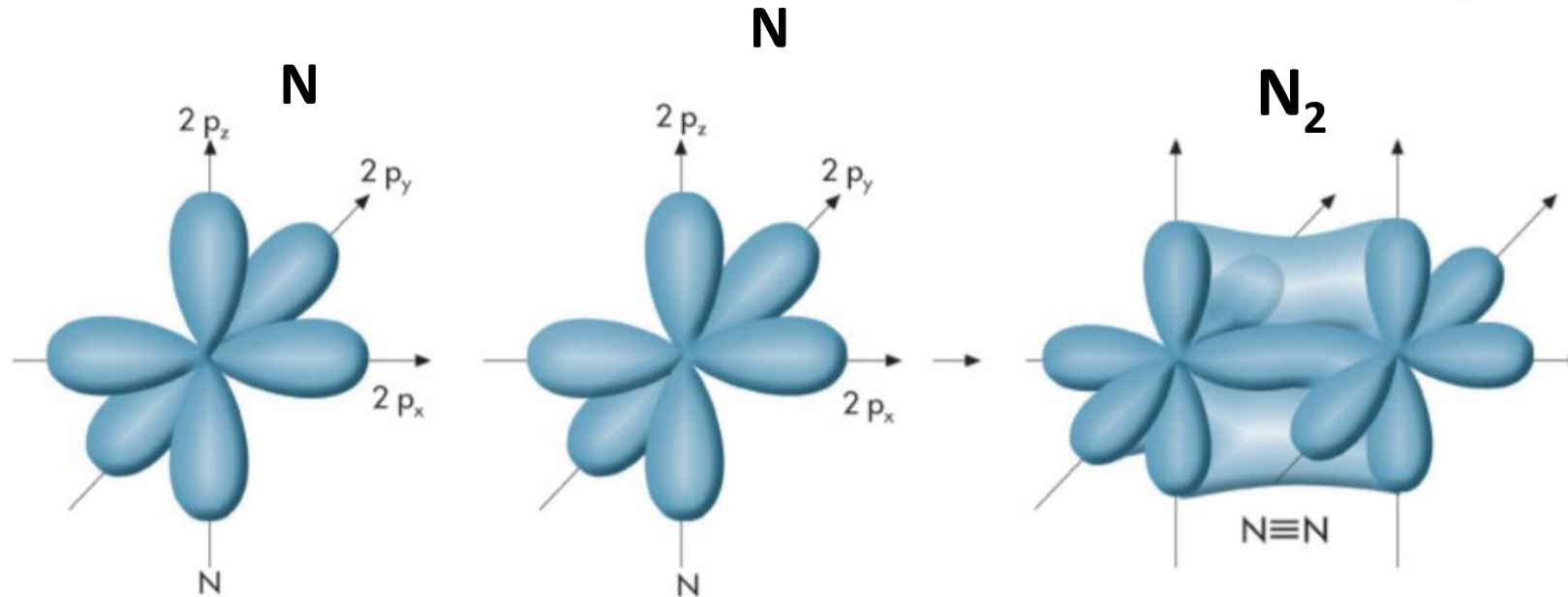
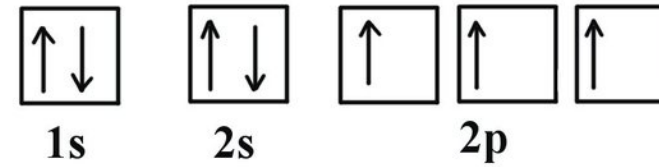
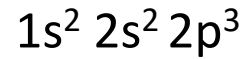
Se però si sovrappongono due orbitali p che hanno assi paralleli tra loro e perpendicolari all'asse che congiunge i due nuclei, si genera un orbitale che non ha simmetria cilindrica rispetto alla congiungente i nuclei: si tratta di un legame π



In questo caso, la nuvola elettronica non si concentra sull'asse di legame tra i due nuclei. La densità elettronica è nulla sul piano perpendicolare agli assi dei due orbitali p e passante per la congiungente i due nuclei (piano nodale). La densità elettronica si concentra in due lobi sopra e sotto questo piano nodale.

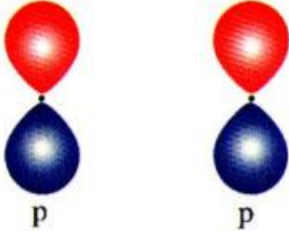
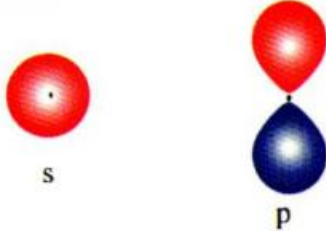
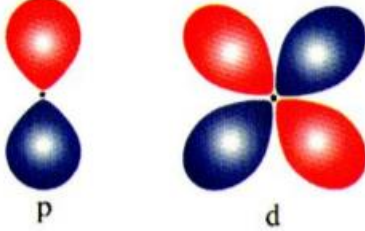
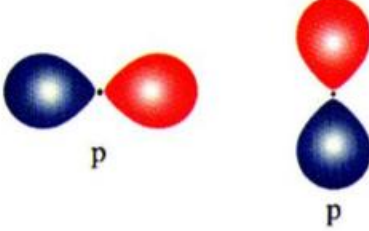
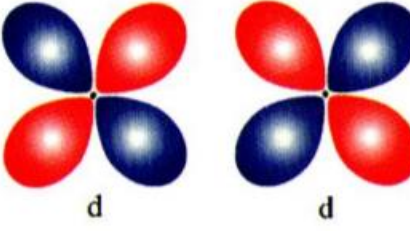
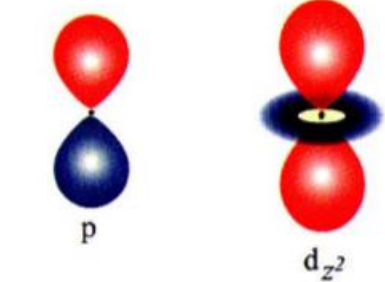
Teoria del legame di valenza: legame π

Configurazione elettronica dell'azoto



1 legame σ e 2 legami π
Triplo legame

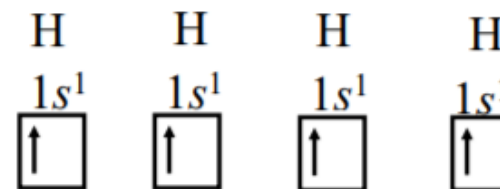
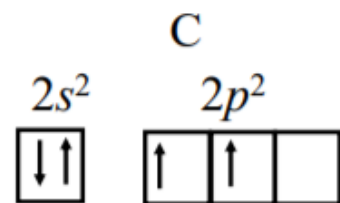
Teoria del legame di valenza

Legame σ	Legame π	Nessun legame
 s s	 p p	 s p
 s p	 p d	 p p
 p p	 d d	 p d_{z^2}

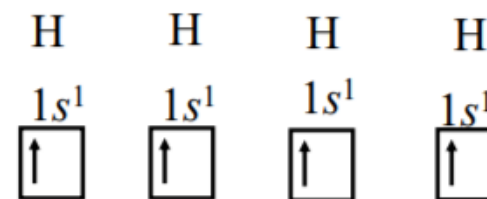
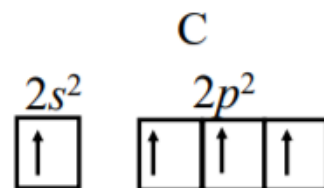
Ibridazione sp^3

Metano

CH_4



La molecola CH_2
Non esiste



Si potrebbe pensare che i 4 elettroni di valenza dell'atomo di carbonio si ridistribuiscono negli orbitali 2s e 2p in maniera da occuparli tutti singolarmente, in maniera tale che ogni orbitale dell'atomo di carbonio si possa sovrapporre con un orbitale 1s di un atomo di idrogeno. Ciò porterebbe in effetti alla formazione di 4 legami, 3 uguali tra loro (generati ciascuno dalla sovrapposizione di un orbitale 2p del carbonio ed un orbitale 1s dell'idrogeno) ed uno differente, generato dalla sovrapposizione dell'orbitale 2s del carbonio con l'orbitale 1s di un atomo di idrogeno.

In realtà il metano presenta 4 legami C-H uguali tra loro.

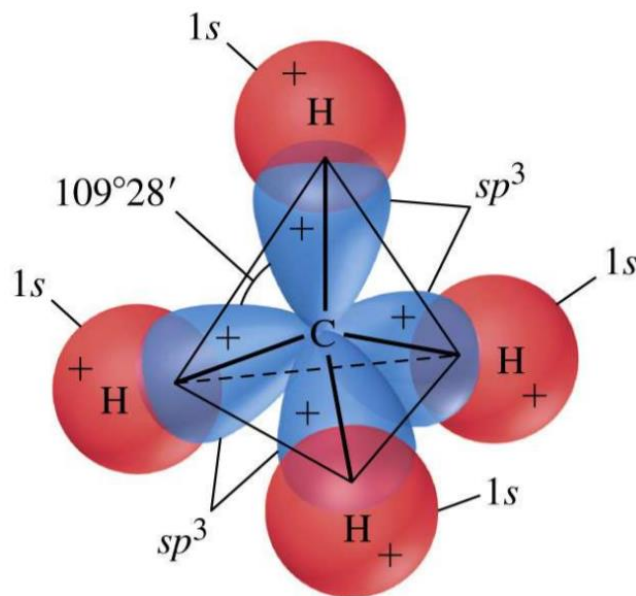
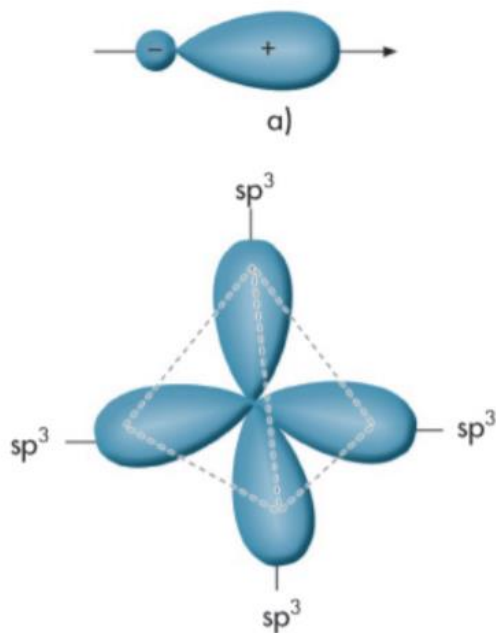
Ibridazione sp^3

Nella teoria del legame di valenza, questo tipo di problemi viene risolto introducendo il concetto di orbitali ibridi: che si ottengono mediante la combinazione di due o più orbitali atomici di tipo s, p, d ed f appartenenti allo stesso atomo.

Il numero di orbitali ibridi è uguale al numero di orbitali che vengono combinati.

Nel caso del metano **1** orbitale **s** si combina con **3** orbitali **p** per formare **4** orbitali ibridi **sp^3**

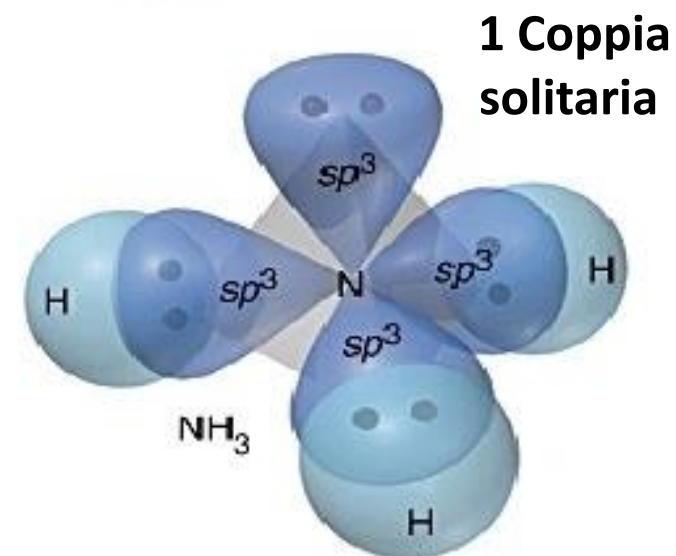
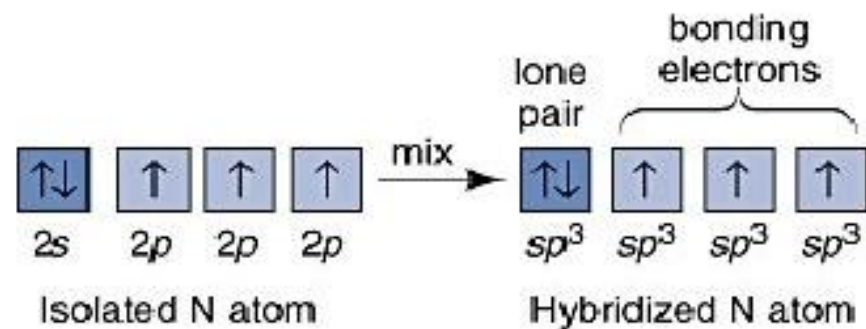
Gli orbitali ibridi formati sono degeneri (tutti alla stessa energia).



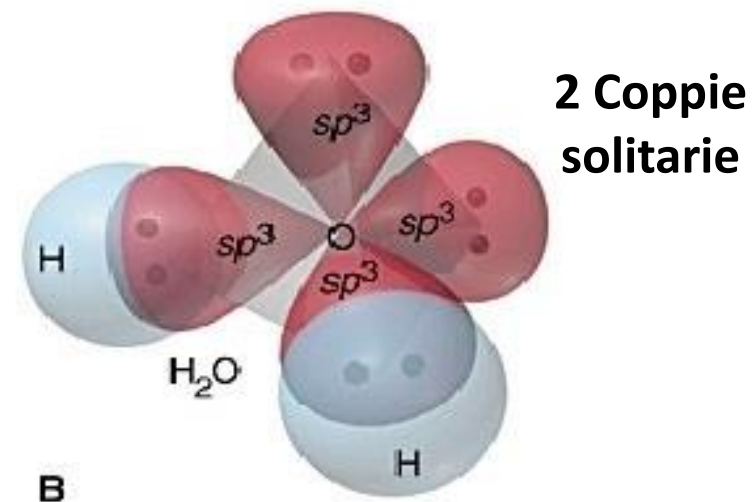
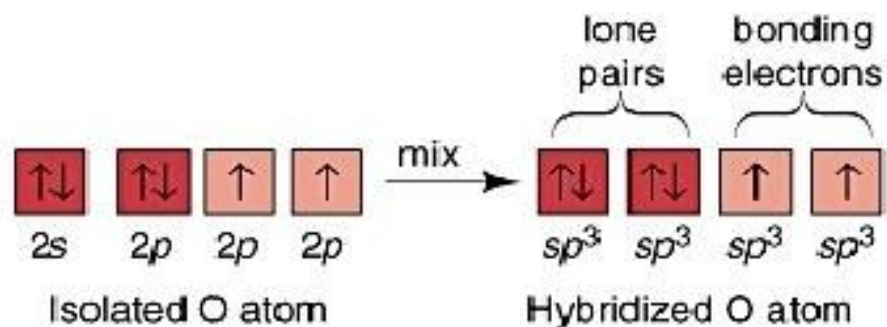
Distanze di legame: 1.09 Å
Angoli di legame: 109.5 °
Geometria: tetraedrica

Orbitali ibridi sp^3 in NH_3 e H_2O

Ammoniaca
 NH_3



Acqua
 H_2O



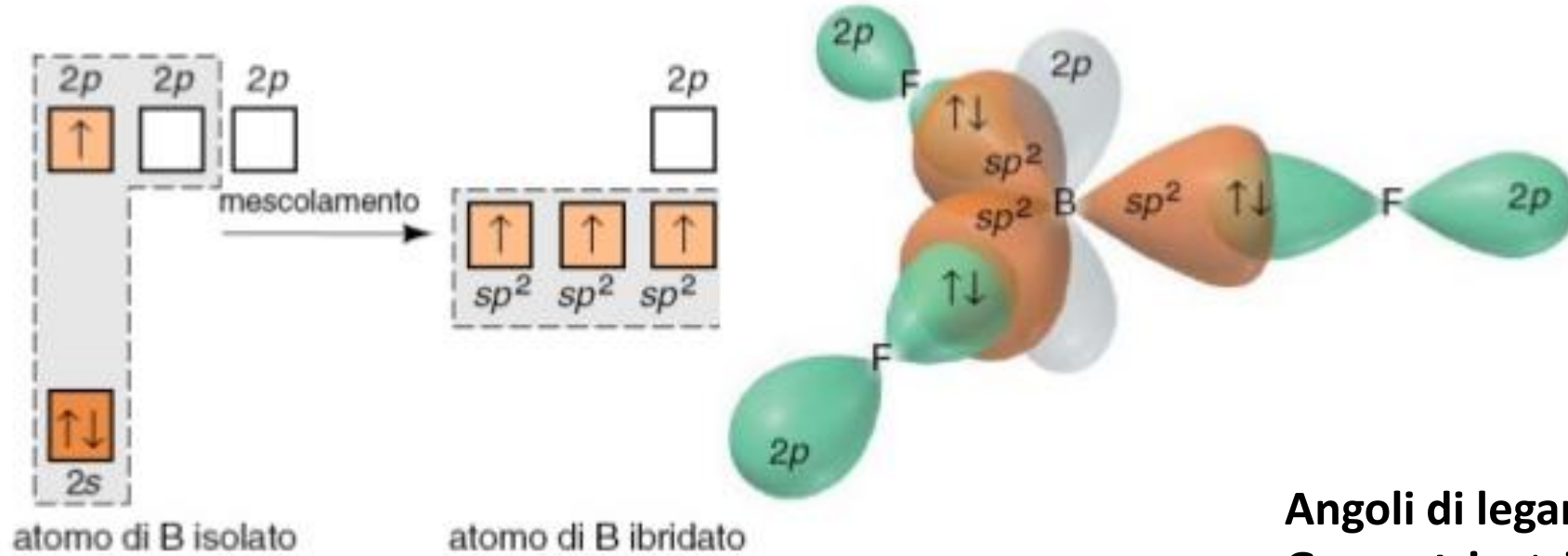
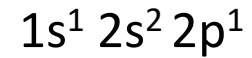
A

B

Ibridazione sp^2

Trifluoruro di boro BF_3

Configurazione elettronica del boro



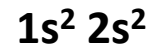
Angoli di legame: 120°
Geometria: trigonale piana

Ibridazione sp

Difluoruro di berillio

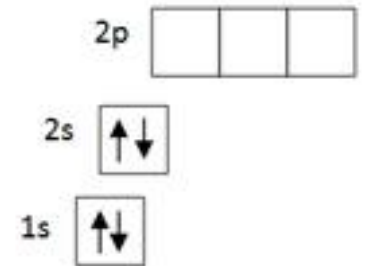


Configurazione elettronica del Be



Be - Berillio

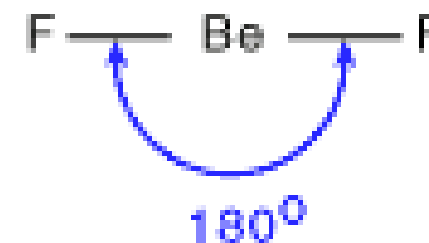
configurazione elettronica:
 $1s^2 2s^2$



Per poter formare 2 legami con il fluoro deve necessariamente promuovere un elettrone nell'orbitale 2p
Si formeranno così **2** orbitali ibridi **sp**



sp-hybrid orbitals



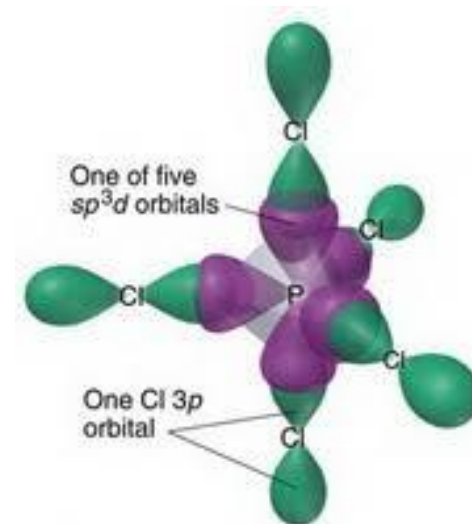
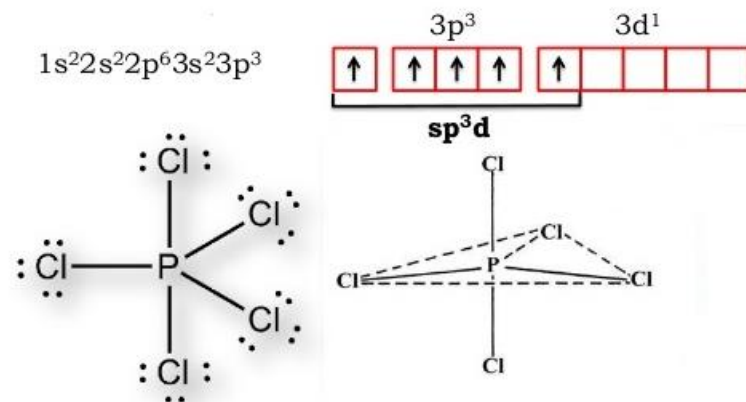
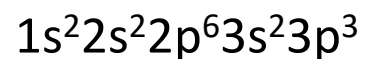
Lineare

Altri tipi di orbitali ibridi

Ibridi sp^3d



Configurazione elettronica P

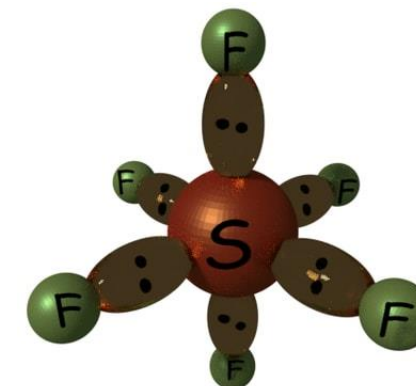
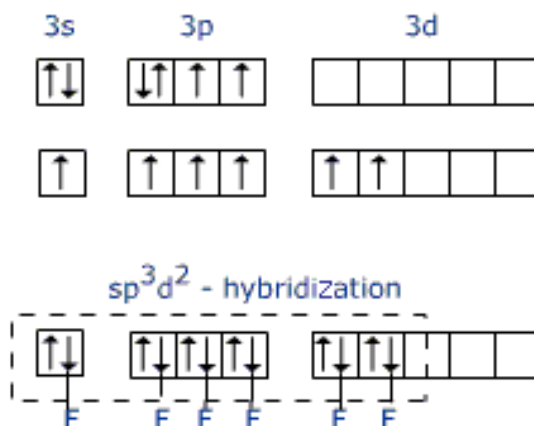
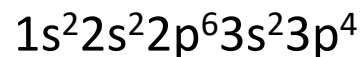


Bipiramide trigonale

Ibridi sp^3d^2



Configurazione elettronica S



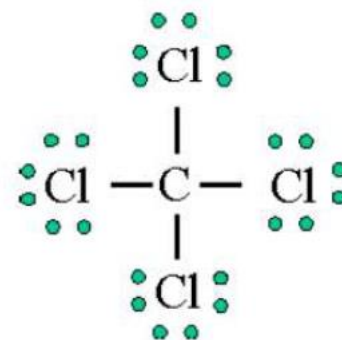
Ottaedrica

La formula di struttura secondo Lewis del CCl_4

Fornisce informazioni sul collegamento tra gli atomi

Fornisce informazioni sugli elettroni di valenza

Fornisce informazioni sul carattere dei legami



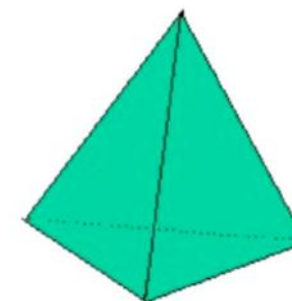
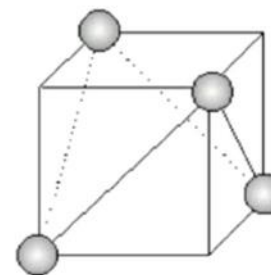
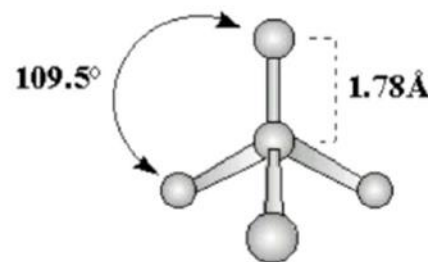
Non fornisce alcuna informazione sulla struttura tridimensionale.

Nella molecola del CCl_4 :

La lunghezza di ciascun legame C-Cl è 1.78 Å

Ciascun angolo di legame Cl-C-Cl è 109.5°

Ha una struttura tetraedrica



Teoria Valence Shell Electron Pair Repulsion

La teoria che permette di fare una previsione rispetto alla geometria delle molecole:

Valence Shell Electron Pair Repulsion

VSEPR

o teoria tra le coppie di elettroni dello strato di valenza

Il fattore principale che determina la geometria molecolare è la repulsione relativa fra le coppie di elettroni (sia di legame che di non legame) che circondano l'atomo centrale.

Le molecole adottano la geometria che minimizza tali repulsioni.

Regola generale: 2 coppie di non legame (NL) > NL-L > L-L

La geometria viene valutata attorno all'atomo centrale

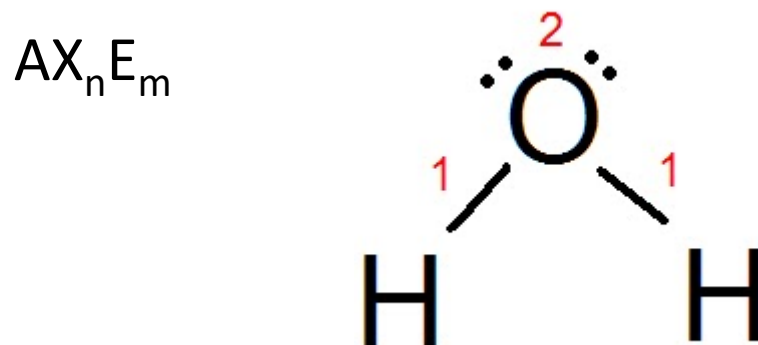
La struttura molecolare dipende soltanto dalle posizioni occupate dagli atomi.

Si valutano le coppie di elettroni impegnate nei legami e solitarie:

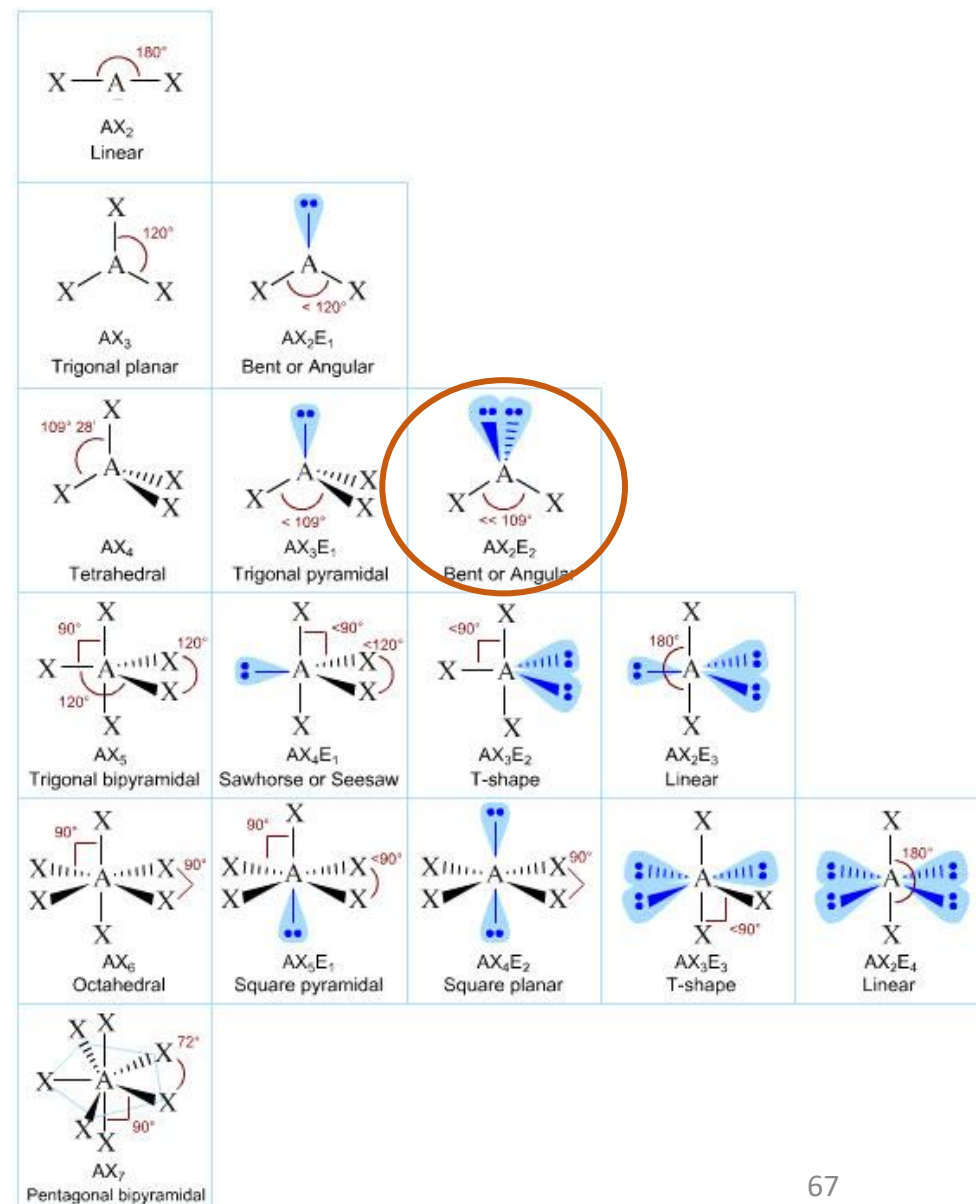
A = atomo centrale

n rappresenta il n° di atomi X legati all'atomo A

m rappresenta il n° di coppie solitarie indicate con E.



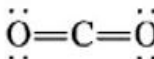
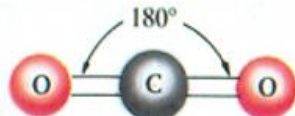
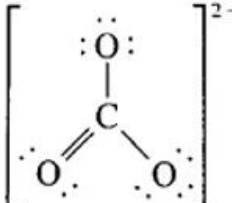
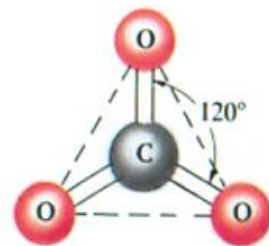
H_2O si valuta l'O $OH_2E_2 \rightarrow AX_2E_2$



Teoria Valence Shell Electron Pair Repulsion

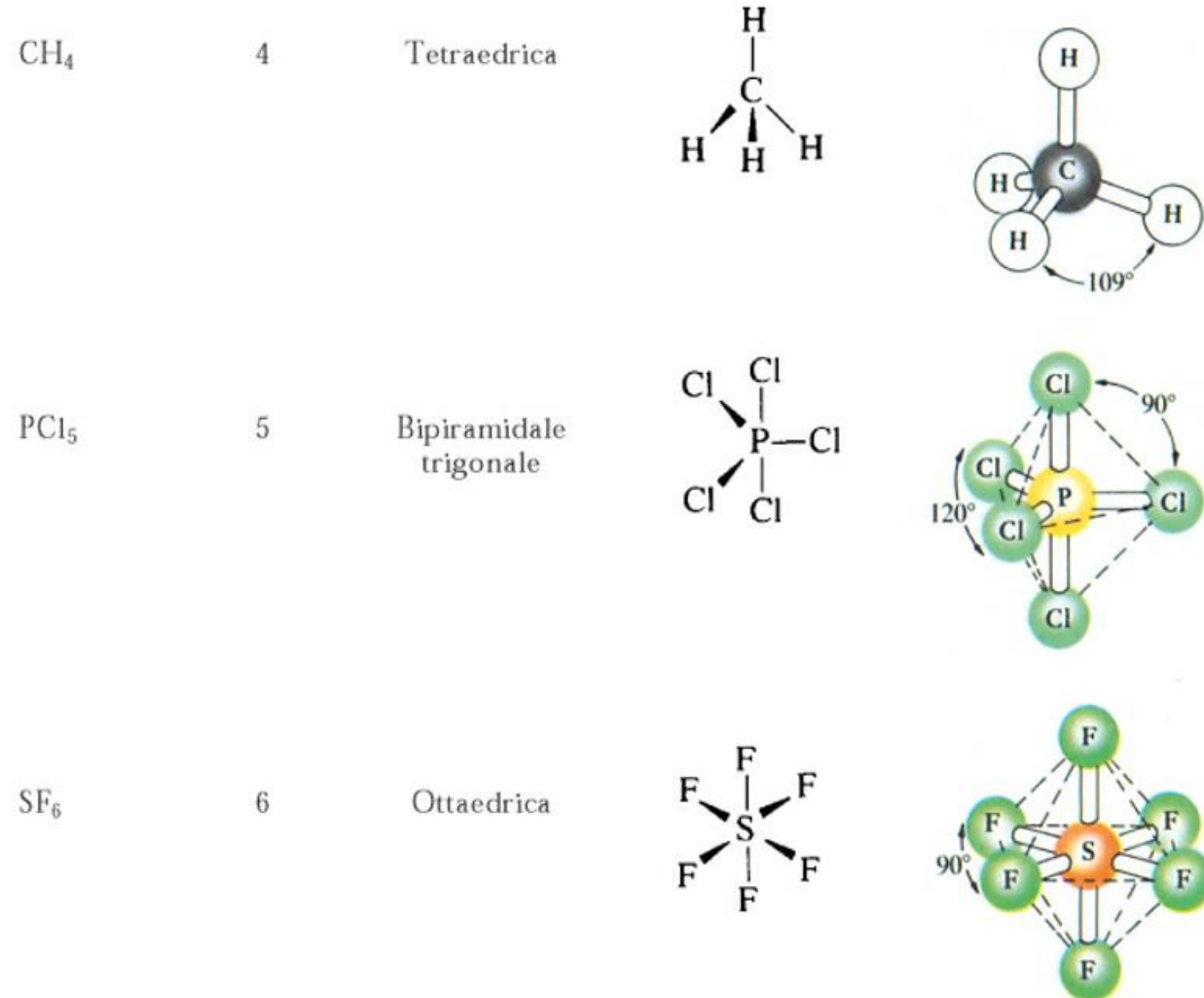
Numero sterico o steric number (SN)

NS = n° di atomi legati all'atomo centrale + n° coppie solitarie dell'atomo centrale

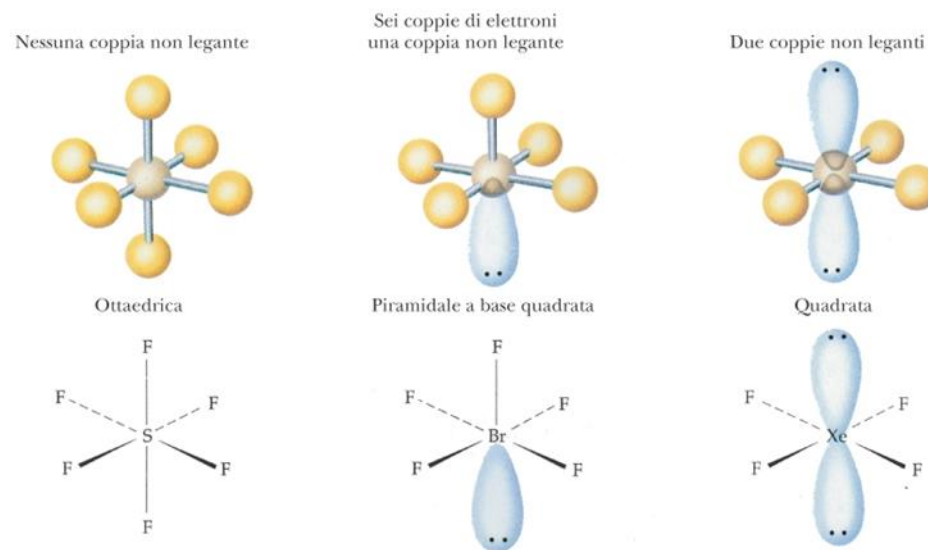
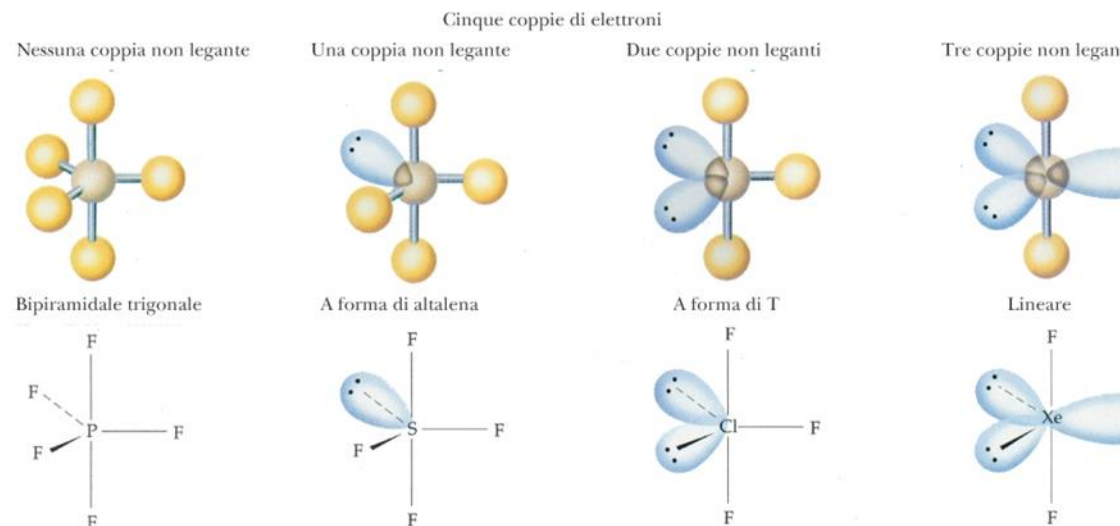
MOLECOLA	NS	GEOMETRIA	SCHIZZO IN PROSPETTIVA	MODELLO A SFERE E BASTONCINI
CO ₂	2	Lineare		
CO ₃ ²⁻	3	Triangolare planare		

Teoria Valence Shell Electron Pair Repulsion

NS

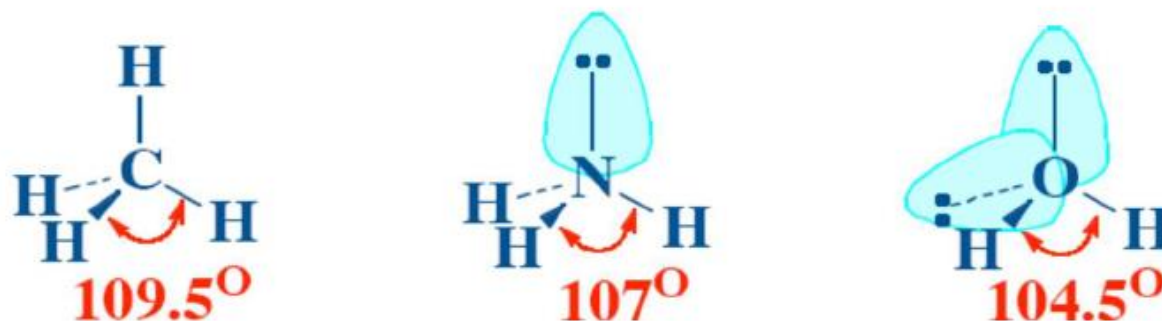


Teoria Valence Shell Electron Pair Repulsion



Teoria Valence Shell Electron Pair Repulsion

L'effetto delle coppie di non-legame
L'angolo H-X-H diminuisce nei composti:



Gli elettroni impegnati in un legame rimangono confinati tra i due nuclei, mentre le coppie solitarie occupano uno spazio maggiore.