

Unità didattica 1.2

La struttura dell'atomo, i legami chimici, stati di aggregazione della materia e termodinamica dei sistemi aperti.

- Concetto di molecola e di ione poliatomico. Massa molecolare. Definizione di mole e numero di avogadro. Unità di massa atomica e massa molecolare
- Legame chimico. Orbitale di legame. Legame covalente: omopolare, eteropolare, dativo.
- Legame ad elettroni delocalizzati.
- Ibridazione degli orbitali: sp , sp^2 , sp^3 .
- Teoria VSEPR.
- Orbitali molecolari sigma e pi-greco. Angolo di legame.
- Il legame ionico. interazioni deboli (legame idrogeno e forze di Van der Waals) e interazioni idrofobiche.

MOLECOLE

Una molecola si forma dalla combinazione di due o più atomi. Questi atomi possono essere dello stesso elemento come nel caso della molecola dell'ossigeno (O_2) o di elementi diversi come nel caso dell'acido cloridrico (HCl). Una molecola più complessa è quella del glucosio, $C_6H_{12}O_6$.

Che cosa mantiene uniti gli atomi in una molecola?

Gli atomi in una molecola sono uniti da legami chimici.

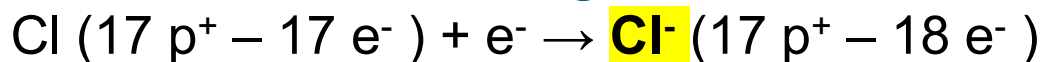
– Solo i gas nobili sono presenti in natura come gas monoatomici

ione monoatomico: particella carica in seguito all'acquisto o alla cessione di un elettrone da parte di un atomo.

Catione: ione carico positivamente



Anione: ioni carico negativamente



IONI POLIATOMICI

TABELLA 4.1 Ioni poliatomici più comuni

Nome dello ione	Formula e carica
Solfato	SO_4^{2-}
Nitrato	NO_3^-
Fosfato	PO_4^{3-}
Diidrogenofosfato	H_2PO_4^-
(mono)Idrogenofosfato	HPO_4^{2-}
Carbonato	CO_3^{2-}
Bicarbonato	HCO_3^-
Idrossido	OH^-
Ammonio	NH_4^+
Acetato	CH_3COO^-

Uno ione formato da un gruppo di atomi che si comporta nelle reazioni chimiche come una singola unità è definito ione poliatomico. Uno ione poliatomico agisce come se fosse un singolo ione.

L'unità di massa atomica (indicata come **u** o **dalton, Da**) è l'unità di misura standard utilizzata per esprimere la massa di atomi e molecole. Per definizione, corrisponde esattamente a **1/12 della massa di un singolo atomo di Carbonio-12** (^{12}C) non legato e a riposo.

Valore in chilogrammi:

$$1 \text{ u} \approx 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

La **massa atomica relativa** (indicata con A_r) è il rapporto tra la massa media di un atomo di un determinato elemento chimico e l'unità di massa atomica. Poiché rappresenta un rapporto tra due masse espresso nella stessa unità di misura, è un **numero puro** (senza unità di misura).

MASSA MOLECOLARE

La massa molecolare (corrispondente alla massa molecolare relativa) di un composto è la somma dei pesi atomici (masse atomiche relative) di tutti gli atomi presenti in una molecola del composto.

Ad esempio, la massa molecolare del bromuro di sodio, NaBr, è 103, che rappresenta la somma della massa atomica del sodio (23) e di quella del bromo (80).

Calcolo del peso molecolare di un composto

Il peso molecolare dell'acqua può essere calcolato sommando il peso dei due atomi di idrogeno e quello dell'atomo di ossigeno.

2 atomi di idrogeno	(peso atomico 1)	$2 \times 1 = 2$
1 atomo di ossigeno	(peso atomico 16)	$1 \times 16 = 16$
		peso molecolare = 18

Il peso molecolare del glucosio, $C_6H_{12}O_6$, può essere calcolato come segue:

6 atomi di carbonio	(peso atomico 12)	$6 \times 12 = 72$
12 atomi di idrogeno	(peso atomico 1)	$12 \times 1 = 12$
6 atomi di ossigeno	(peso atomico 16)	$6 \times 16 = 96$
		peso molecolare = 180

Il peso molecolare del fosfato di calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, può essere determinato nel seguente modo:

3 atomi di calcio	(peso atomico 40)	$3 \times 40 = 120$
2 atomi di fosforo	(peso atomico 31)	$2 \times 31 = 62$
8 atomi di ossigeno	(peso atomico 16)	$8 \times 16 = 128$
		peso molecolare = 310

MOLE

Numero di Avogadro

- La **mole** (simbolo “mol”) è l’unità di misura della grandezza “quantità di sostanza” (simbolo “*n*”). Una mole di una qualunque sostanza, sia essa formata da molecole, atomi, ioni o elettroni, contiene sempre lo stesso numero di particelle, corrispondente al numero di atomi contenuti in 12 g di ^{12}C . Tale numero, detto **numero di Avogadro**, è $6,022 \times 10^{23}$.
- La **massa di una mole (massa molare)** di una qualunque sostanza corrisponde in pratica a una quantità in grammi di tale sostanza pari alla sua massa molecolare (o atomica) e viene espressa in g/mol o kg/mol.
- 1 mole di acqua, H_2O , contiene $6,022 \times 10^{23}$ molecole e corrisponde a 18 g (la massa di 1 molecola d’acqua corrisponde a $2,99 \times 10^{-23}$ g o anche, se espressa in unità di massa atomica unificata, 18,01528 u).

1 mole di carbonio, C, contiene $6,022 \times 10^{23}$ atomi e corrisponde a 12 g.

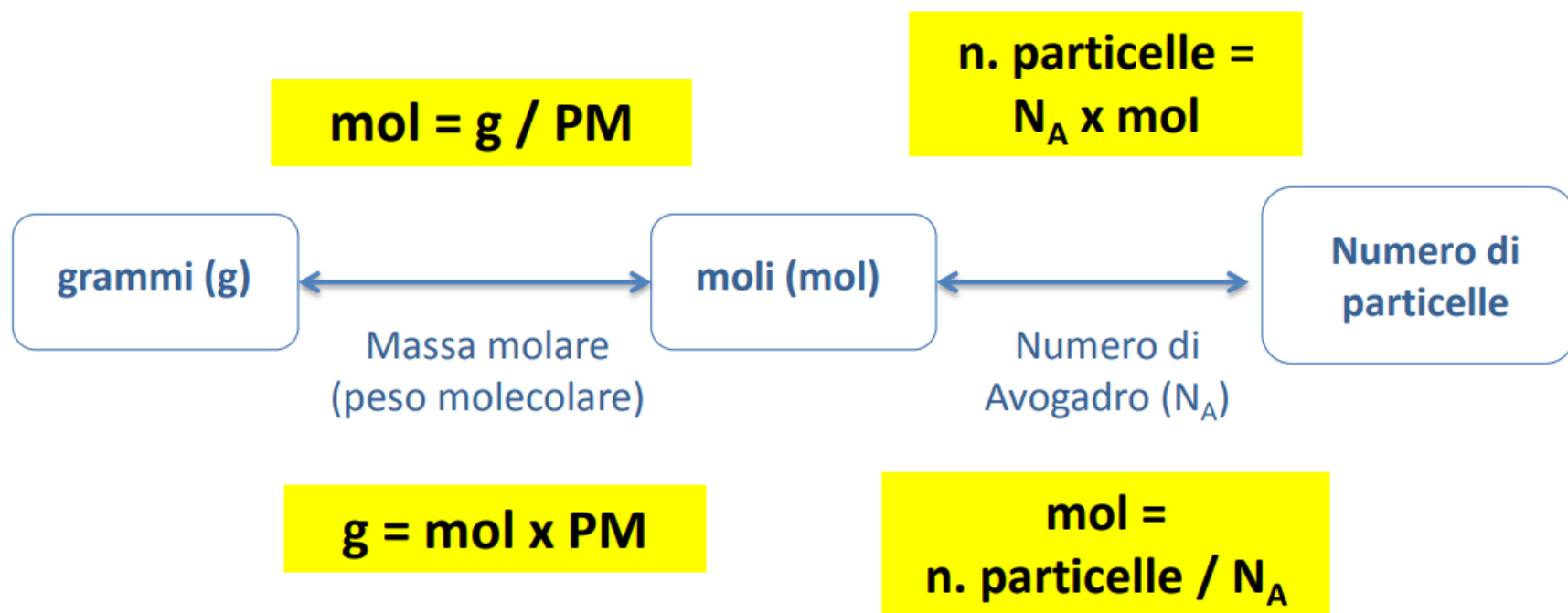
1 mole di glucosio, $C_6H_{12}O_6$, contiene $6,022 \times 10^{23}$ molecole e corrisponde a 180 g.

È da notare che nel caso delle molecole, come H_2O e $C_6H_{12}O_6$, il numero di Avogadro è riferito al numero di molecole. Nel caso del carbonio, il numero di Avogadro è riferito al numero di atomi.

Esempio: A quanti grammi corrisponde una mole di ammoniaca, NH_3 , e quante molecole sono contenute in essa?

Poiché il peso molecolare dell'ammoniaca è uguale a 17 (N = 14, H = 1), si può facilmente calcolare che una mole di ammoniaca pesa 17 g. Dato che una mole di una sostanza contiene un numero di Avogadro di molecole, 17 g di ammoniaca contengono $6,022 \times 10^{23}$ molecole.

Ripasso formule:



Si può fare il bagno in 100 moli di acqua?

Il peso molecolare di H_2O è:

$$\text{PM} = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g/mol}$$

100 mol di H_2O corrispondono a 1800 g di H_2O

1800 g di $\text{H}_2\text{O} \approx 1800 \text{ mL di } \text{H}_2\text{O} \approx 1.8 \text{ L di } \text{H}_2\text{O}$

perchè la densità dell'acqua è $\approx 1 \text{ g/mL}$

Quindi la risposta è NO.

Calcolare il peso di 1.5×10^{21} molecole di CO_2

1 mol : 6.022×10^{23} molecole di CO_2 = x mol : 1.5×10^{21} molecole di CO_2

x = 0.0025 mol di CO_2

PM, CO_2 = $12 + 2 \times 16 = 44$ g/mol

Quindi 0.0025 mol di CO_2 pesano 0.11 g

Convertire in grammi 1,8 mol di ossigeno atomico (O)

Massa atomica dell'ossigeno = 16,00 → 1 mole

$16,00 \times 1,8 \text{ moli} = 28,8 \text{ grammi.}$

Convertire in grammi 2,6 mol di ossigeno molecolare (O₂)

massa molecolare dell'ossigeno = $32,00 \times 2,6 \text{ moli} = 83,2 \text{ grammi.}$

Convertire in grammi 2,6 mol di cloruro di sodio (NaCl)

massa atomica del sodio = 22,99 + massa atomica del cloro = 35,45 = 58,44

(massa molecolare NaCl)

$58,44 \times 2,6 = 151,994 \text{ grammi.}$

Convertire in moli 11 g di ammoniaca (NH₃)

massa molecolare della NH₃ = $3 \times 1,008 + 14,01 = 17,34$

$11 \text{ g} : 17,34 = 0,634 \text{ moli.}$

Convertire in grammi 67,2 litri di idrogeno in condizioni normali (H₂)

$67,2 \text{ L} : 22,4 \text{ L/mol} = 3 \text{ mol}$ massa molare dell'idrogeno = $1,008 \text{ g/mol} \times 2 =$

$2,016 \text{ g/mol}$

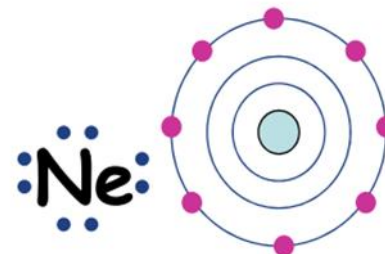
$3 \text{ mol} \times 2,016 \text{ g/mol} = 6,048 \text{ g}$

1. In genere tutti gli atomi cercano di completare il loro guscio di valenza.....e lo fanno legandosi con altri atomi

2. I “gas nobili” hanno scarsa tendenza a legarsi con altri atomi
.....perché hanno il guscio di valenza completo
.....hanno cioè otto elettroni nell’ultimo livello



.....esistono come gas monoatomici N



STABILITÀ DEGLI ATOMI

Regola dell'ottetto

- Molti atomi sono stabili (non reattivi) quando il loro livello elettronico più esterno è completo, cioè riempito con otto elettroni. I gas nobili neon, argon, cripton, xenon e radon, avendo otto elettroni nel livello più esterno, sono stabili. L'eccezione a questa regola, definita regola dell'ottetto, è rappresentata dal gas nobile più leggero, l'elio, il quale è stabile, anche se nel livello più esterno ha solo due elettroni. Ciò dipende dal fatto che il primo livello energetico può contenere solo due elettroni.
- Gli atomi che non hanno nello strato più esterno otto elettroni possono perdere, acquistare o condividere i loro elettroni di valenza con altri atomi in modo da raggiungere una configurazione elettronica più stabile cui è associata una minore energia (potenziale). Il processo del riarrangiamento degli elettroni determina il comportamento degli atomi nelle reazioni chimiche.

Il **legame chimico** è la forza risultante fra le forze attrattive che si instaurano tra gli elettroni e il nucleo e quelle repulsive tra nucleo e nucleo. Questa interazione porta la molecola ad avere una energia inferiore rispetto alla somma delle energie degli atomi isolati ed essa risulta, perciò, più stabile

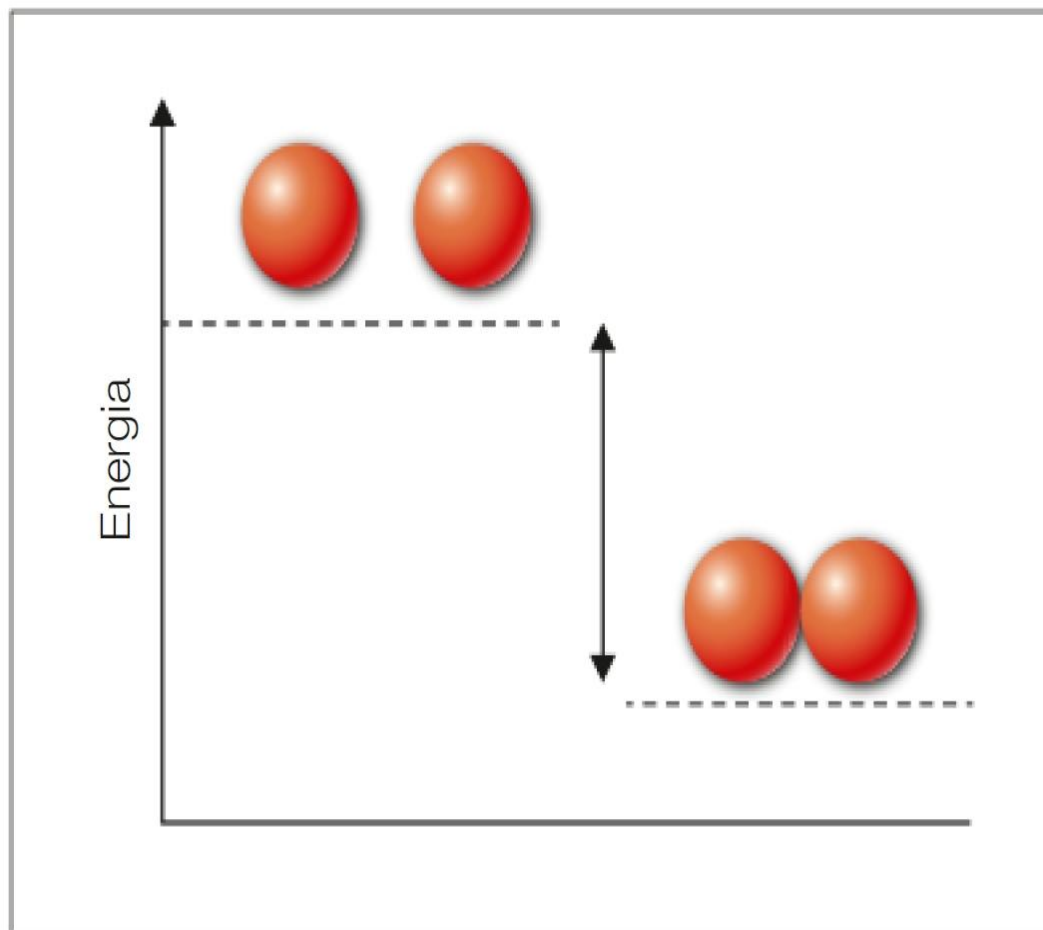


Figura 3.1 Energia negli atomi isolati e nella molecola risultante.

Per raggiungere la configurazione stabile dell'ottetto gli atomi possono:

- ❖ condividere elettroni;
- ❖ cedere elettroni;
- ❖ acquistare elettroni.

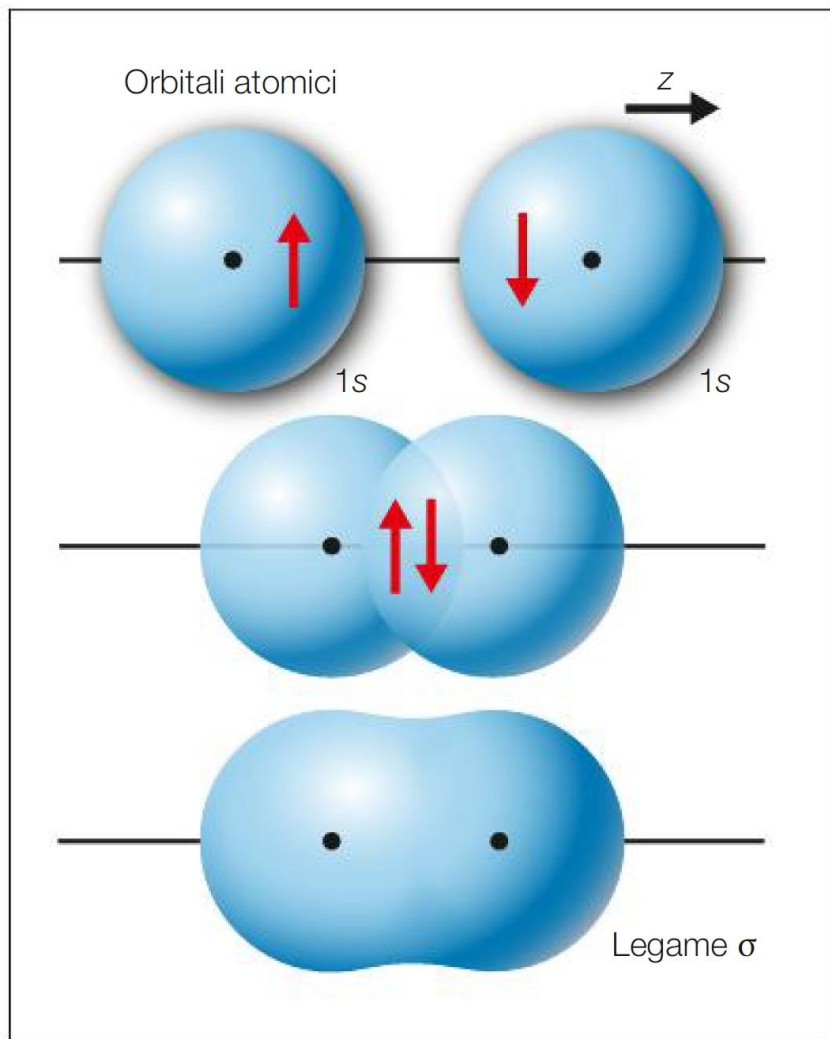
A questi differenti modi di legarsi corrispondono differenti tipi di legami chimici.

I legami possono essere classificati fundamentalmente in tre gruppi, a loro volta suddivisi in sottogruppi:

1. **LEGAME COVALENTE** (OMOPOLARE E ETEROPOLARE)
2. **LEGAME ELETTROSTATICO** (IONICO, DIPOLO-DIPOLO, IONE-DIPOLO, IDROGENO E FORZE DI VAN DER WAALS)
3. **LEGAME METALLICO** (non importante dal punto di vista biologico)

LEGAME COVALENTE: si ha questo tipo di legame quando gli atomi che sono legati condividono alcuni elettroni, con la formazione di un orbitale molecolare.

- Questi elettroni possono essere condivisi in ugual misura dai due atomi e in questo caso si ha un **legame covalente omopolare**;
- se sono parzialmente ceduti o acquistati da un atomo all'altro, si ha il **legame covalente eteropolare**;
- Nel caso in cui si abbia un atomo con un ottetto completo che condivide uno o più doppietti di elettroni con un altro atomo che ha uno o più orbitali completamente vuoti, si avrà **il legame dativo o legame di coordinazione**.



*Il legame covalente si realizza tra due atomi con nulla o bassa differenza di elettronegatività, che per convenzione **non deve superare il valore di 1,9**.*

Giunti a una certa distanza gli orbitali dei due atomi si sovrappongono, con la formazione di un legame covalente, detto **legame σ (sigma)** perché la sua distribuzione elettronica, con un accumulo della densità nello spazio tra i nuclei, assomiglia a quella di un orbitale s

Figura 3.3 Quando elettroni di spin opposto ($\downarrow\uparrow$) in due orbitali 1s di idrogeno si appaiano e gli orbitali si sovrappongono, la risultante distribuzione elettronica vede un accumulo della densità elettronica nello spazio internucleare, con formazione di un legame di tipo σ .

LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (O TEORIA VB, VALENCE BOND),

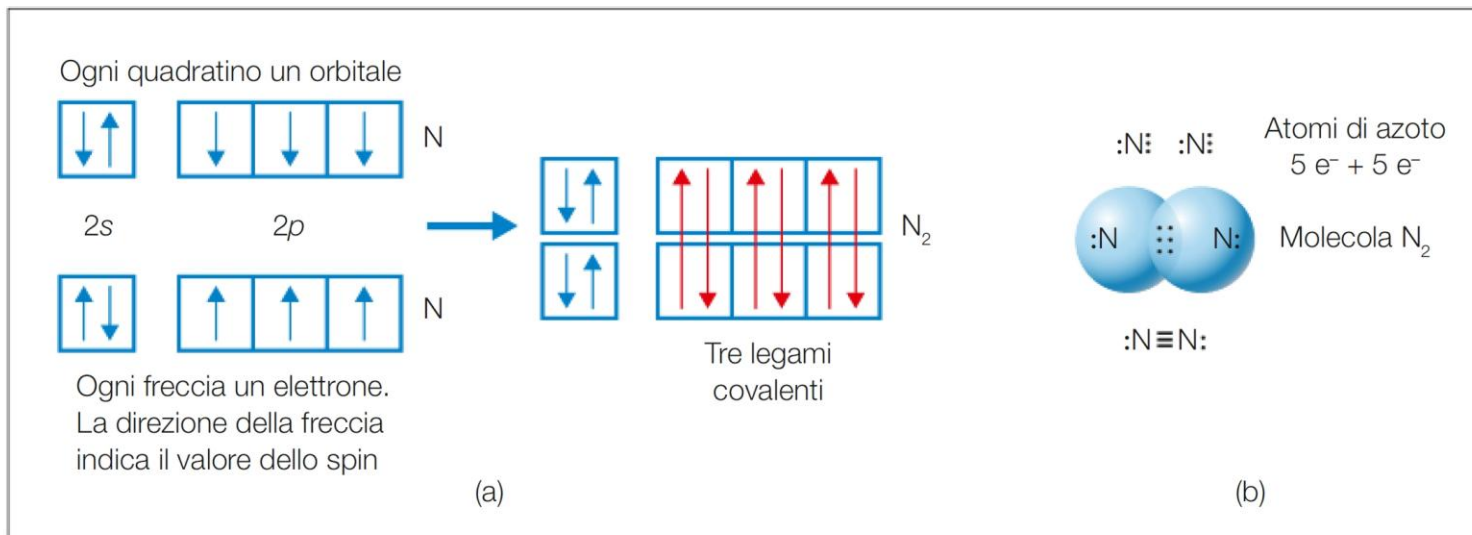


Figura 3.4 Triplo legame dell'azoto: (a) formazione dei tre legami covalenti; (b) rappresentazione di Lewis dei tre legami covalenti.

- Per formare un legame covalente sono necessari *due orbitali atomici che contengano ciascuno un elettrone spaiato, portando così alla condivisione di due elettroni.*
- Secondo la teoria dei legami di valenza **i legami si formano in seguito alla sovrapposizione di orbitali atomici tra atomi vicini.**

LEGAMI COVALENTI OMOPOLARI E ETEROPOLARI

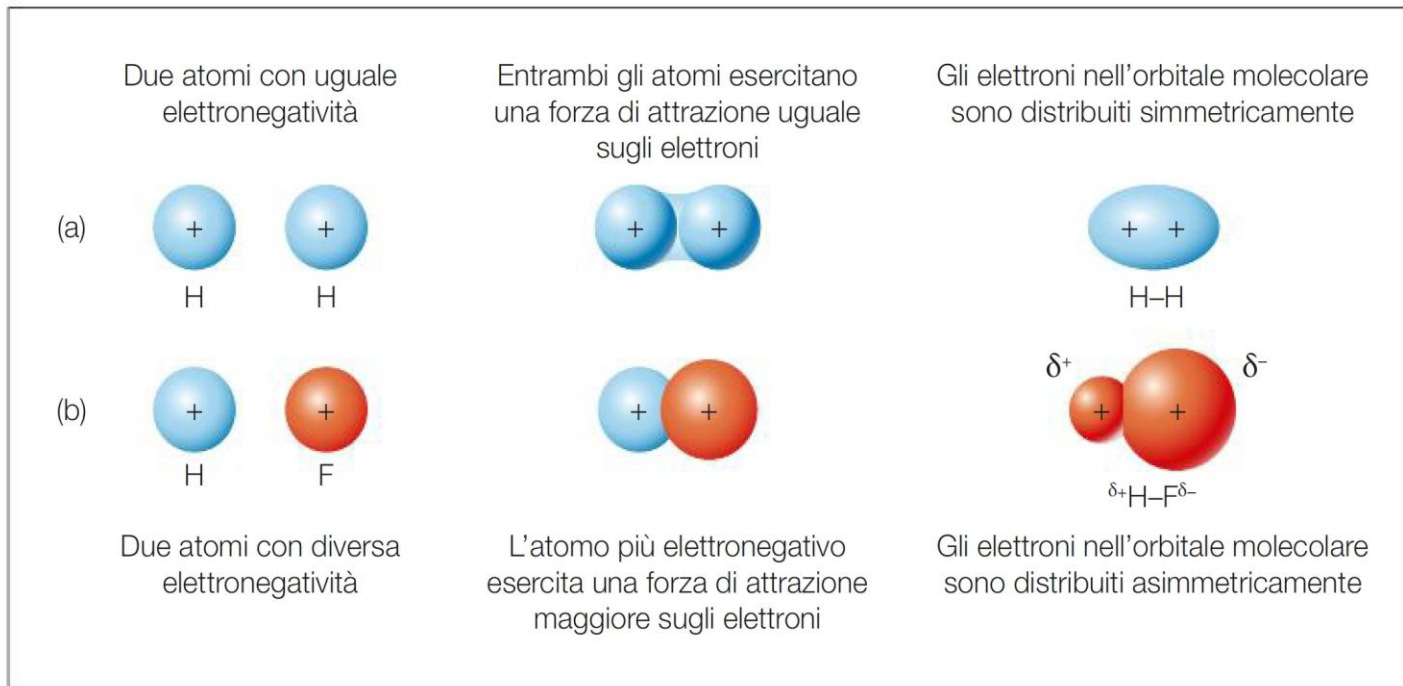


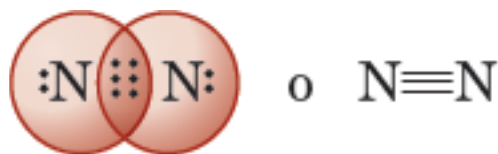
Figura 3.7 Esempi di legami covalenti: (a) legame covalente omopolare nella molecola di idrogeno; (b) legame covalente eteropolare nella molecola di acido fluoridrico.

- ❖ Un legame covalente tra due atomi con **uguale elettronegatività si chiama omopolare**; i legami omopolari sono solo quelli tra atomi identici, come per la molecola H_2 o per la molecola N_2 .
- ❖ Un legame covalente tra due atomi con **diversa elettronegatività si chiama eteropolare**; la quasi totalità dei legami covalenti è eteropolare.

- In un **legame eteropolare** l'atomo più elettronegativo ha una carica negativa parziale, cioè minore della carica di un elettrone, che si indica con δ^- mentre l'atomo meno elettronegativo ha una carica parziale positiva che si indica con δ^+ , come nel caso dell'acido fluoridrico (HF).
- Le cariche parziali sono tanto maggiori quanto maggiore è la differenza di elettronegatività tra i due atomi.

In tutti questi casi il legame covalente eteropolare che ne deriva è un **legame polarizzato**

- Il **legame covalente doppio (detto anche doppio legame)** rappresenta una doppia coppia di elettroni condivisa tra due atomi.
- Il **legame covalente triplo (triplo legame)** rappresenta tre coppie di elettroni condivise tra due atomi, come si verifica nella molecola dell'azoto, N_2 :



ESEMPIO: H₂O

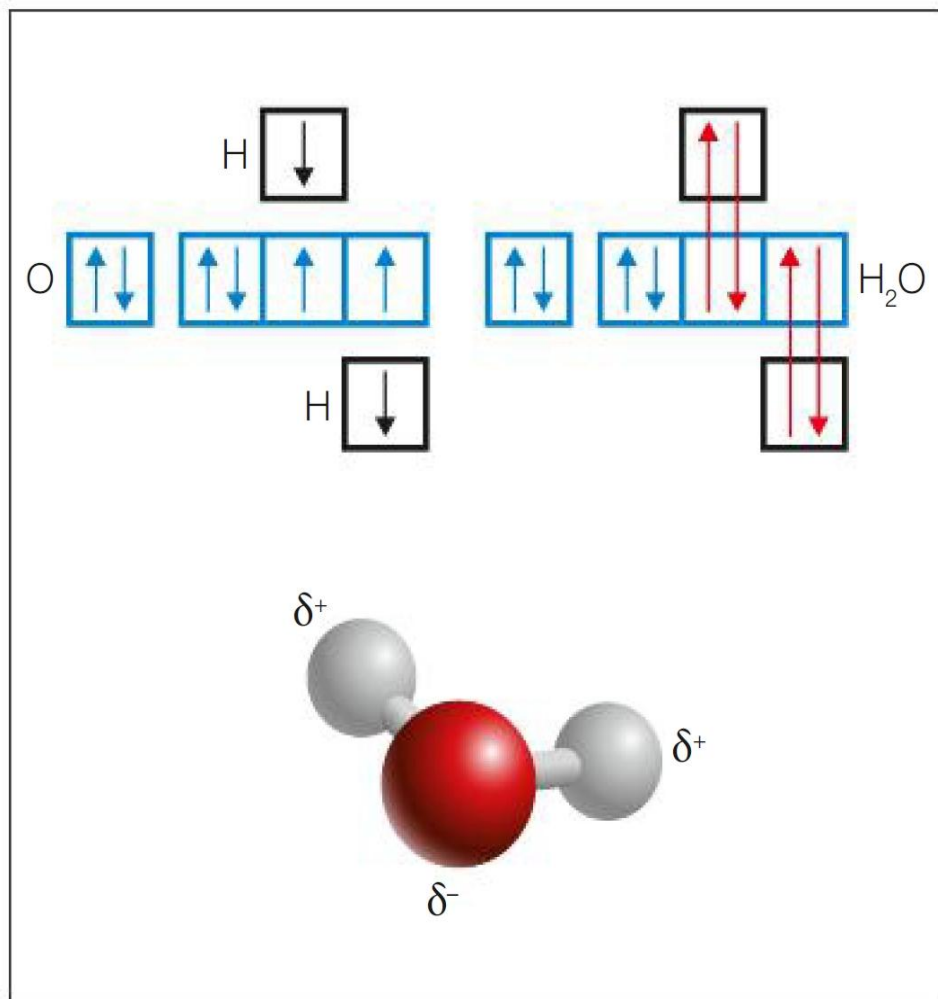


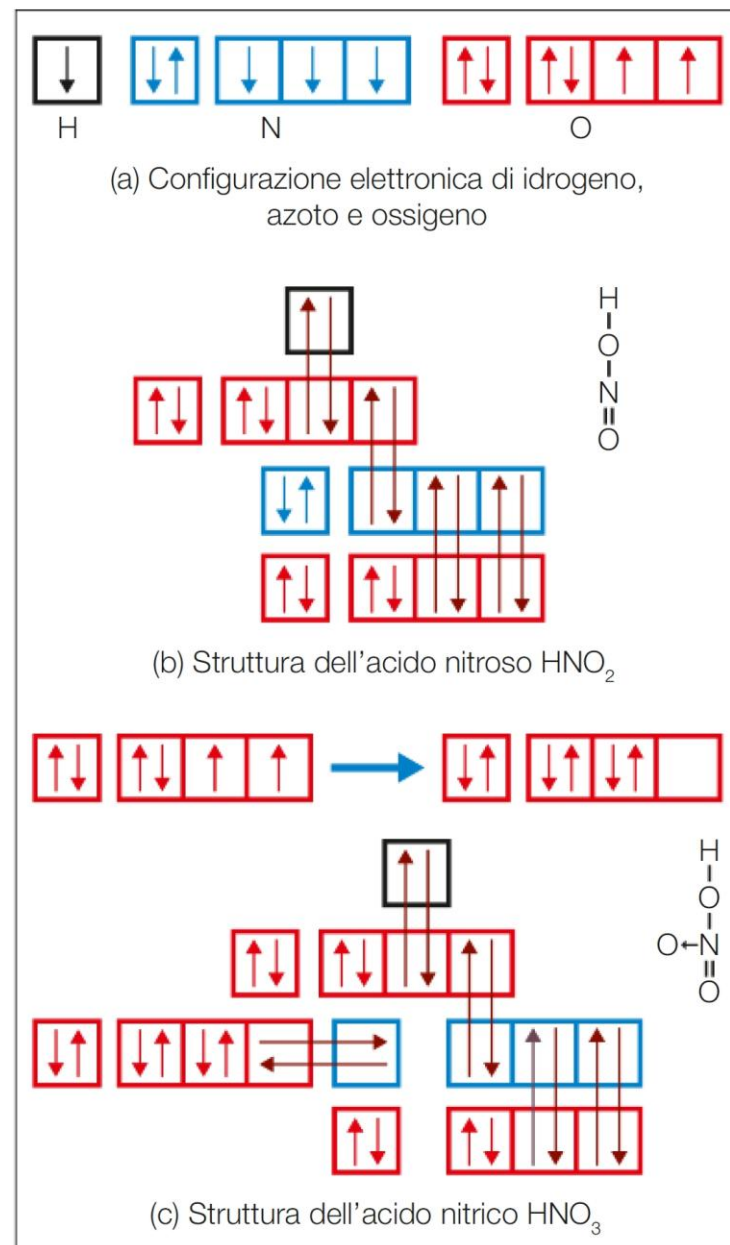
Figura 3.8 Formazione della molecola dell'acqua.

I legami tra ossigeno e idrogeno sono polarizzati:

sull'atomo di ossigeno è presente una carica parziale δ^- , mentre sugli atomi di idrogeno è presente una carica parziale δ^+ . Questa polarizzazione dell'acqua la rende un dipolo e le conferisce proprietà fondamentali per la vita: le interazioni tra i dipoli sono cruciali per il comportamento fisico dell'acqua stessa e per le sue proprietà come solvente.

- Generalmente, in un orbitale molecolare ci sono due elettroni che provengono ciascuno dai due atomi coinvolti nel legame.
- In altri casi, solo uno dei due atomi fornisce entrambi gli elettroni per il legame, mentre l'altro atomo mette a disposizione solo un orbitale vuoto: in questo caso avremo **il legame di coordinazione o legame dativo**.

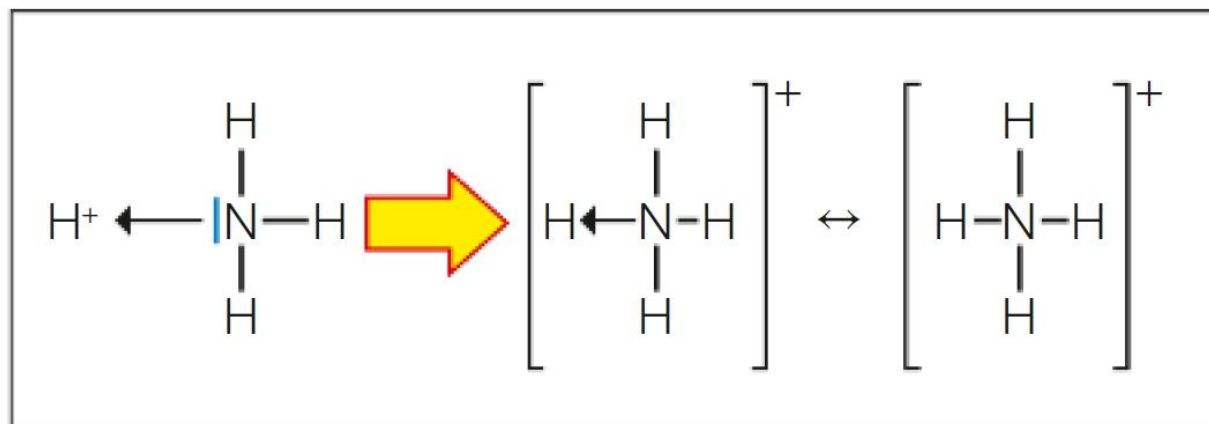
Figura 3.9 Configurazioni elettroniche di: (a) idrogeno, azoto e ossigeno; (b) acido nitroso; (c) acido nitrico.



Esempio: molecola di ammoniaca (NH_3)

Questa possiede sull'atomo di azoto un doppietto di elettroni esterni non impegnati in legami. Come in questo caso, lo ione H^+ può formare un legame dativo con atomi o molecole che presentano coppie di elettroni non impegnate in legami covalenti.

Figura 3.10 Formazione dello ione ammonio con un legame dativo indicato dalla freccia di colore giallo.



COMPLESSI DI COORDINAZIONE

Es: Ione Ferroso Fe^{2+} presente nell'emoglobina

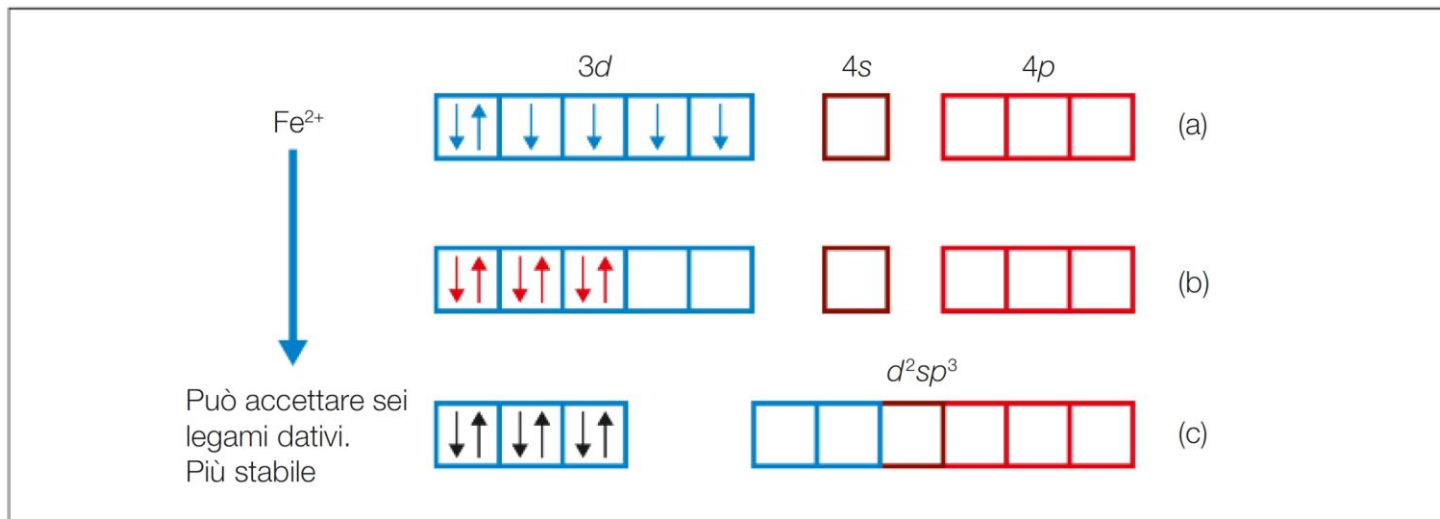


Figura 3.11 Formazione dello ione complesso che può fare sei legami dativi.

La configurazione elettronica di questo ione ha quattro orbitali 3d con singoletto, mentre nel guscio più esterno l'orbitale 4s e i tre orbitali 4p sono vuoti, dato che gli elettroni presenti nell'orbitale 4s sono stati persi con la formazione dello ione Fe^{2+} . Per riempire tutti i suoi orbitali e arrivare a una condizione di minore energia, due elettroni singoletti degli orbitali d si trasferiscono in altri due orbitali d con singoletto. Rimangono così due orbitali d, un orbitale s e tre orbitali p vuoti che possono unirsi e accettare sei legami dativi con una ibridazione d^2sp^3 , come nell'ossiemoglobina.

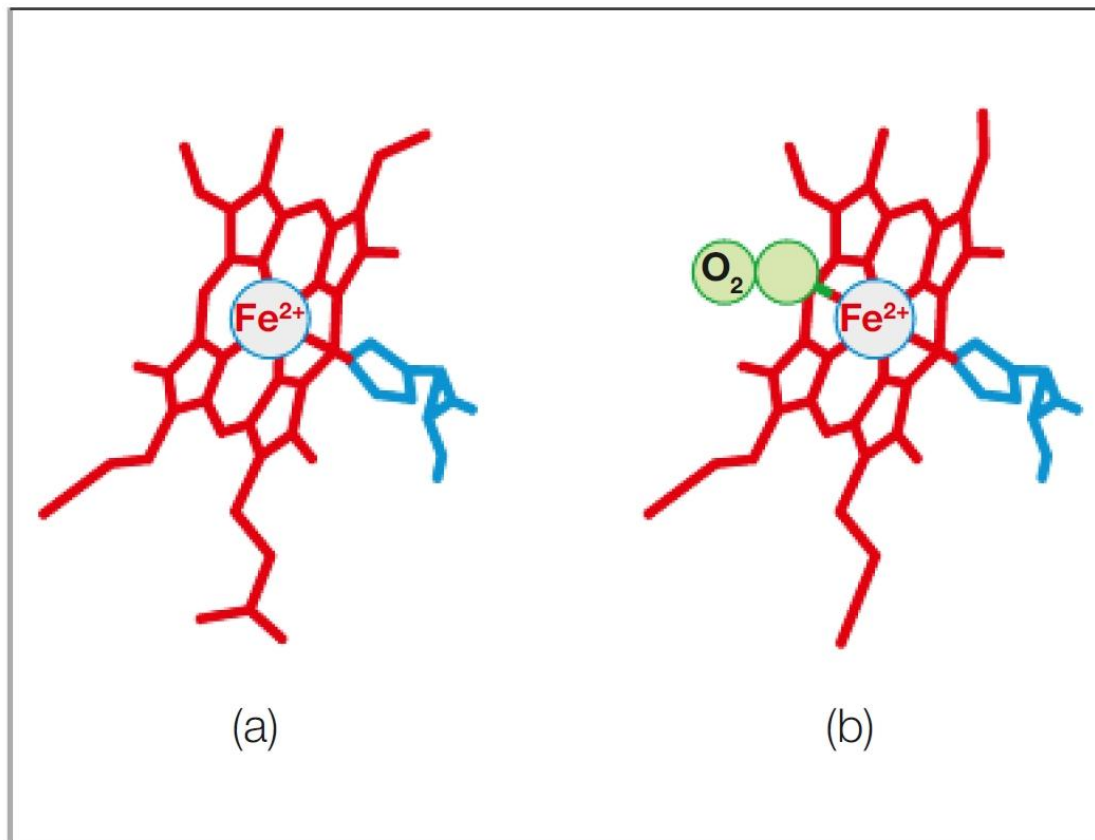


Figura 3.12 Legami di coordinazione del ferro nell'emoglobina. (a) In carenza di ossigeno lo ione Fe^{2+} forma cinque legami di coordinazione, di cui quattro con la struttura chiamata eme (in rosso) e un quinto con la proteina (in blu). (b) In presenza di ossigeno il ferro forma un ulteriore legame di coordinazione con l'ossigeno (in verde).

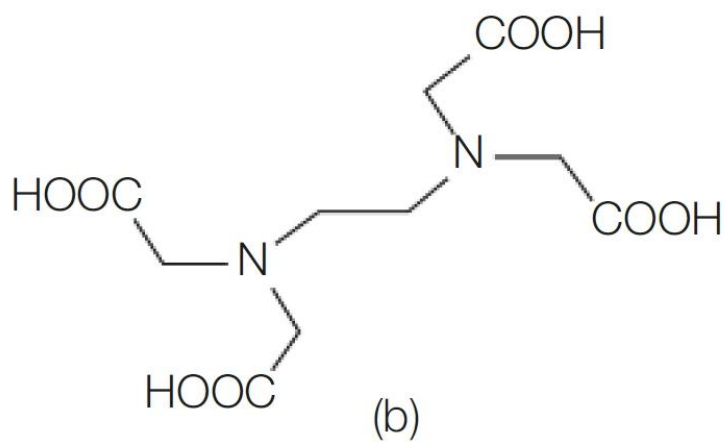
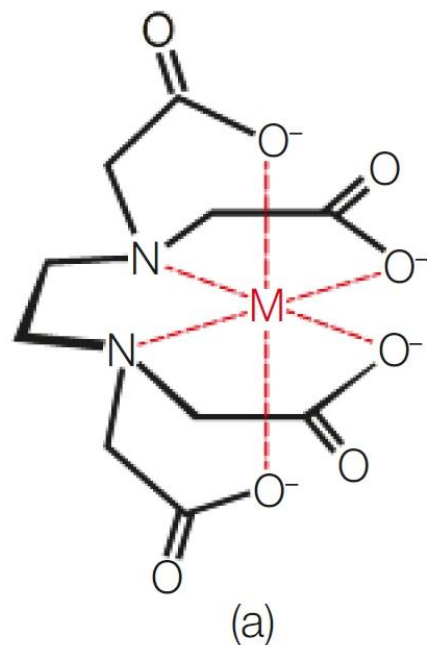


Figura 3.13 (a) Uno ione metallico M chelato da una molecola di EDTA; sono indicati i sei atomi (due di azoto e quattro di ossigeno) che coordinano lo ione metallico M. (b) Formula dell'EDTA.

LEGAME σ e LEGAMI π

La sovrapposizione tra orbitali può essere frontale (legami σ) o laterale (lateralmente π) e si formano così gli **orbitali molecolari**:

- il **legame singolo** è composto da un legame σ ,
- il **legame doppio** è composto da un legame σ e un legame π ;
- il **legame triplo** è composto da un legame σ e due legami π

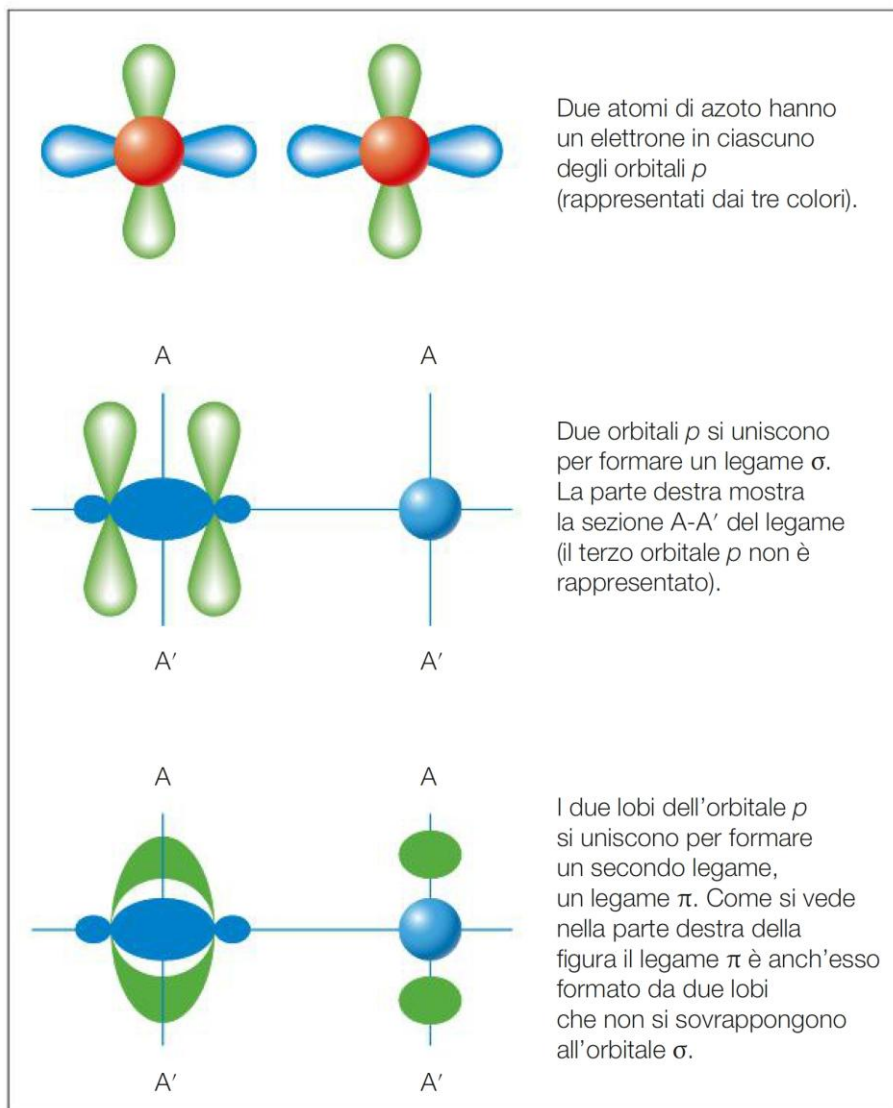


Figura 3.14 Formazione dei legami σ e π .

IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI

L'ibridazione consiste nel mescolare orbitali diversi (come gli orbitali **s** e **p**) per ottenere orbitali uguali, con il vincolo che:

- il numero degli orbitali ibridi deve essere uguale al numero totale di orbitali utilizzati per l'ibridazione (per esempio, mescolando un orbitale **s** e tre orbitali **p**, si otterranno $1 + 3 = 4$ orbitali ibridi);
- l'energia totale degli orbitali ibridi deve essere uguale alla somma delle energie degli orbitali utilizzati per l'ibridazione.

Dato che nei legami sono sempre coinvolti i quattro orbitali esterni, cioè l'orbitale **s** e i tre orbitali **p**, potremo avere tre casi:

- ❑ tutti e quattro gli orbitali diventano uguali: **ibridazione sp^3** ;
- ❑ tre orbitali si ibridano mentre un orbitale **p** resta tale e quale, cioè "puro": **ibridazione sp^2** ;
- ❑ due orbitali si ibridano, mentre due orbitali **p** restano puri: **ibridazione sp** .

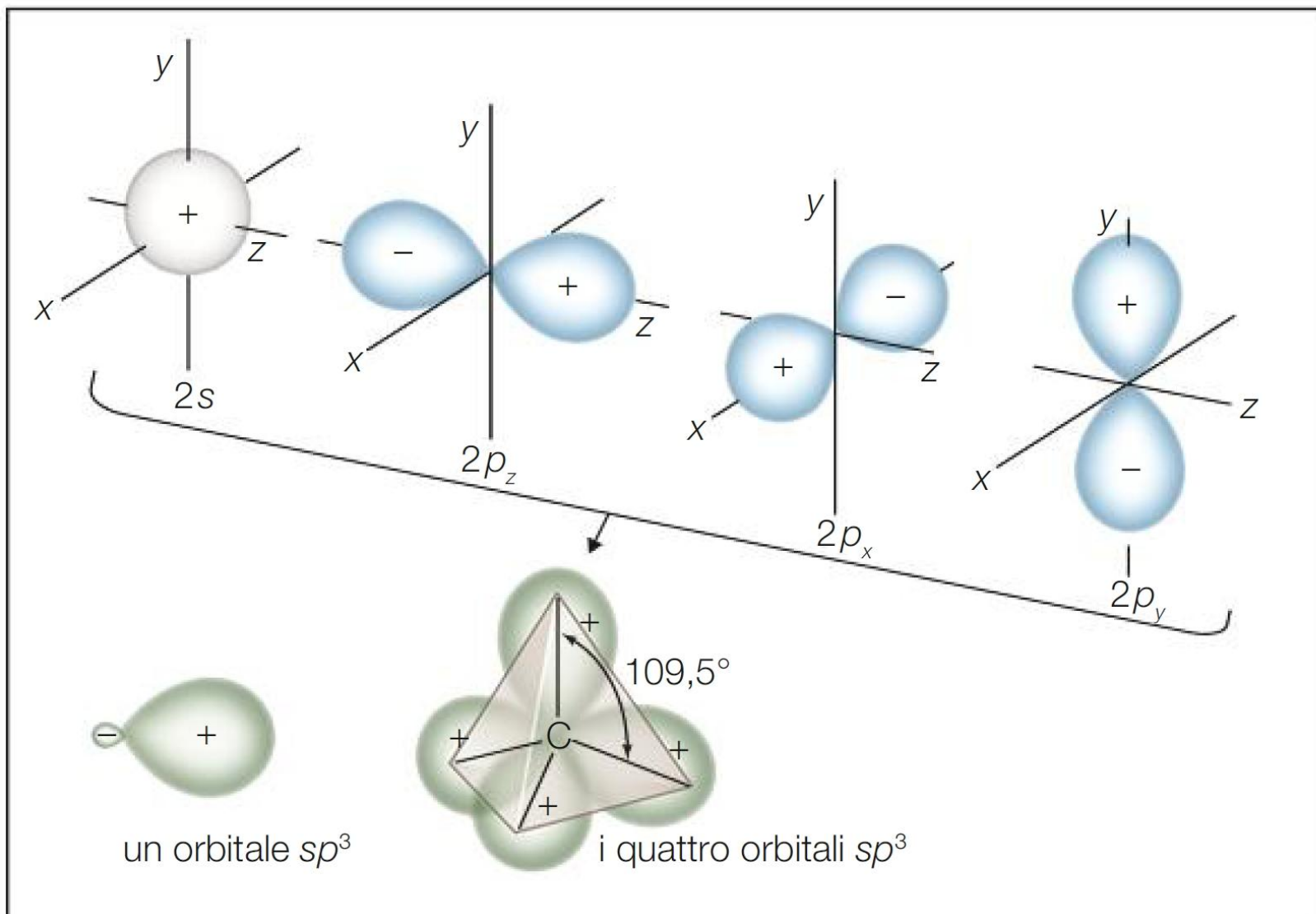


Figura 3.15 Formazione di orbitali ibridi sp^3 per combinazione dell'orbitale $2s$ e di tre orbitali $2p$ dello stesso atomo.

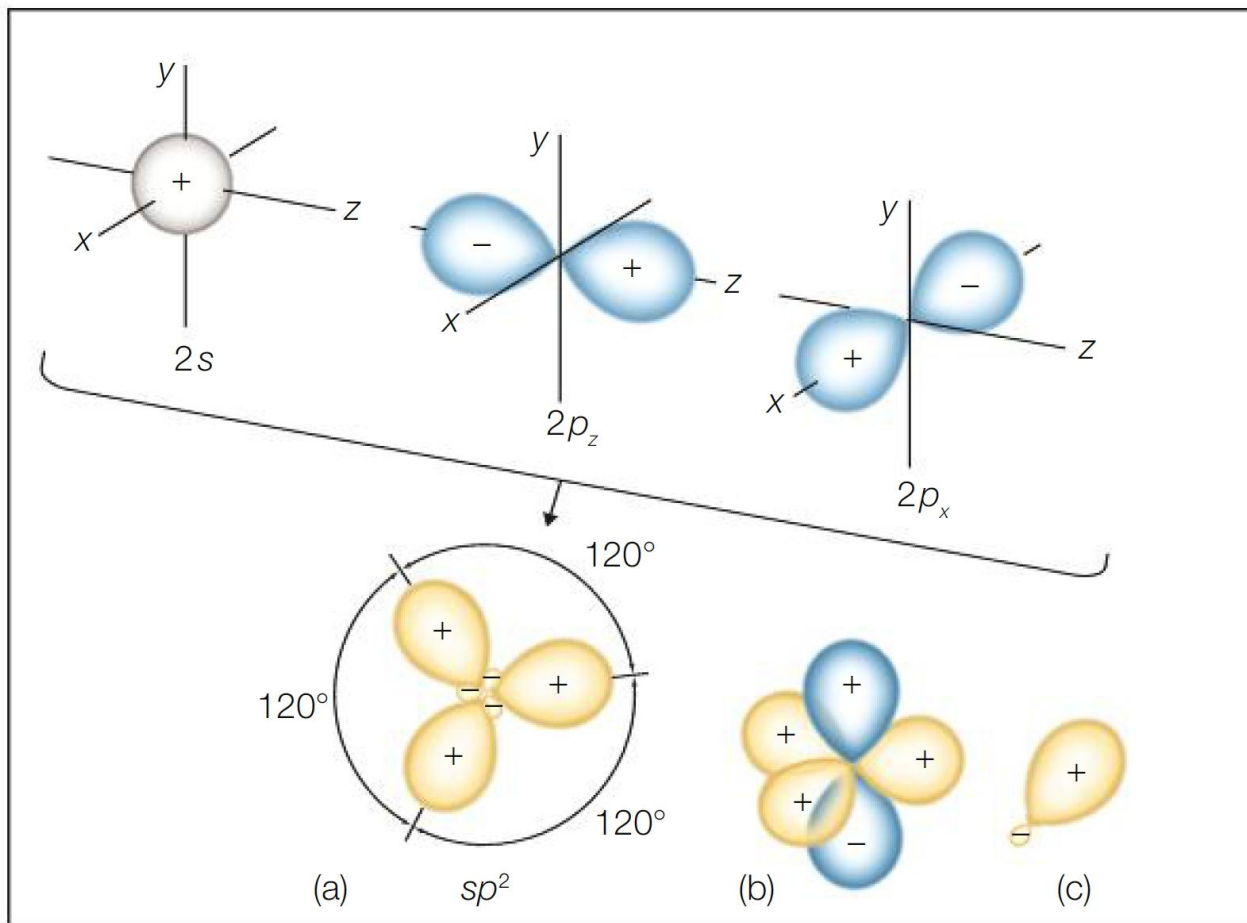


Figura 3.16 Formazione di orbitali ibridi sp^2 per combinazione dell'orbitale $2s$ e di due orbitali $2p$ dello stesso atomo. (a) I tre orbitali sp^2 formati sono equivalenti, stanno in un unico piano e sono a 120° l'uno dall'altro. Per semplicità sono mostrati solo i due orbitali $2p$ che si combinano con l'orbitale $2s$. (b) L'orbitale $2p$ che non è combinato con l'orbitale $2s$ è perpendicolare al piano formato dai tre orbitali sp^2 . Le regioni con valori negativi relativamente piccoli degli orbitali ibridi sp^2 sono state omesse. (c) Un singolo orbitale ibrido sp^2 completo.

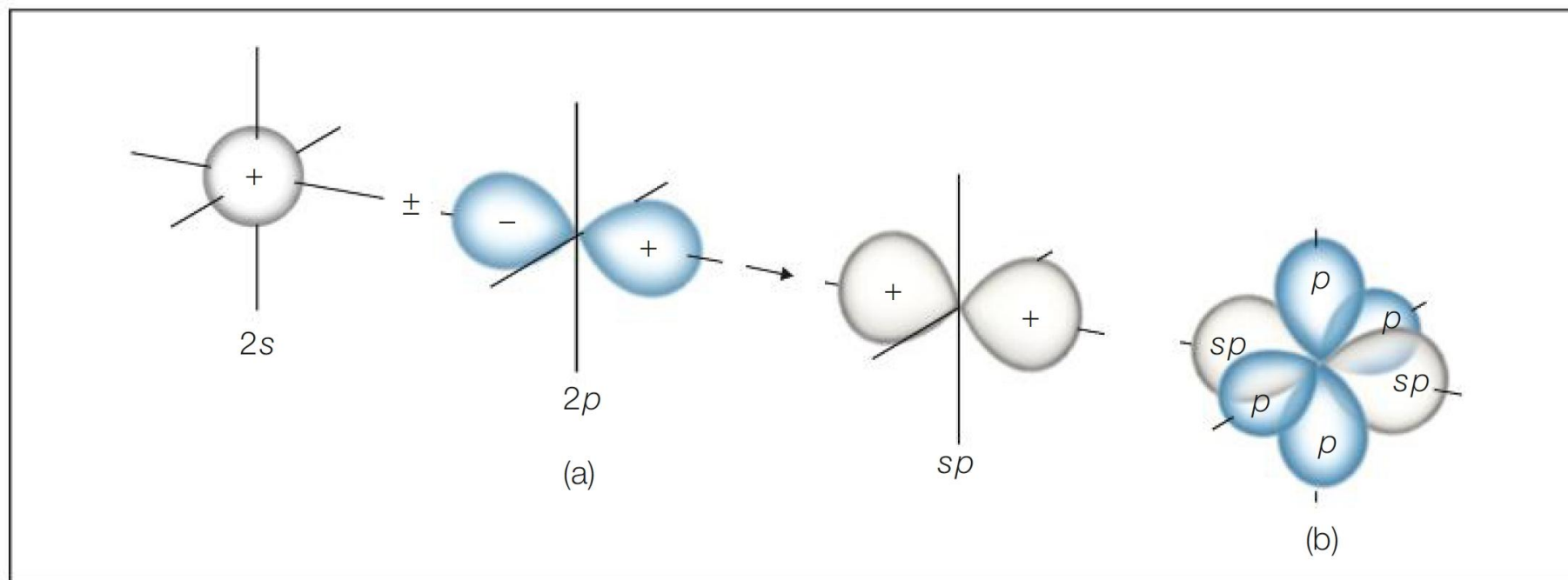


Figura 3.17 La formazione degli orbitali ibridi sp è il risultato della combinazione dell'orbitale $2s$ e di un orbitale $2p$ dello stesso atomo. I due orbitali sp sono equivalenti e a 180° tra loro. In (a), per semplicità, è mostrato solo l'orbitale $2p$ che si combina con l'orbitale $2s$. In (b) sono mostrati tutti gli orbitali. I due orbitali $2p$ che non si combinano con l'orbitale $1s$ sono perpendicolari sia tra loro sia alla linea formata dagli orbitali ibridi sp . I lobi piccoli con segno negativo non si vedono in questa figura.

Teoria VSEPR

La **teoria VSEPR** (*Valence Shell Electron-Pair Repulsion*, teoria della repulsione delle coppie di elettroni del “guscio” di valenza) **consente di ricavare la geometria, ossia la forma delle molecole**, a partire dalle rappresentazioni delle formule di struttura di Lewis, partendo dal presupposto che le coppie di elettroni esterni tendono a respingersi reciprocamente.

- Questa repulsione determinerebbe sia l'**angolo di legame** sia la **lunghezza del legame** (distanza tra i nuclei di due atomi).
- Secondo questa teoria, l'ampiezza degli angoli di legame tra tre atomi all'interno di una molecola è determinata dal numero totale di doppietti elettronici presenti nel livello di valenza dell'atomo centrale, inclusi sia i doppietti condivisi (coinvolti nei legami chimici) sia quelli non condivisi (doppietti liberi).
- La disposizione spaziale di tali doppietti è regolata dalla repulsione reciproca, che li induce ad assumere una geometria tale da minimizzare le interazioni repulsive, massimizzando la distanza angolare tra di essi.

In particolare, in presenza di (Figura 2):

- **due doppietti**, gli angoli sono di 180° e la molecola ha una struttura lineare (esempio, CaH_2);
- **tre doppietti**, gli angoli sono di 120° e la molecola ha una struttura planare a triangolo equilatero (esempio, AlH_3);
- **quattro doppietti**, gli angoli sono di $109,5^\circ$ e la molecola ha struttura tetraedrica, con l'atomo centrale equidistante dagli altri atomi, i quali sono disposti ai vertici del tetraedro (esempio, CH_4);
- **doppietti di elettroni liberi**, il comportamento è analogo a quello dei doppietti impegnati in un legame, ma determinano degli **angoli di legame più stretti** perché sono più vicini al nucleo dell'atomo a cui appartengono e respingono maggiormente gli altri doppietti di elettroni; se ci sono più doppietti liberi, come nel caso dell'ossigeno che ne ha due nella molecola d'acqua, i legami sono ancora più stretti ($104,5^\circ$ nel caso di H_2O) e la struttura viene detta **piegata**;
- **legami doppi o tripli**, si comportano come i legami singoli (esempio, CO_2).

Figura 2 Esempi di strutture (da sinistra a destra: CaH_2 , AlH_3 , CH_4 e CO_2)

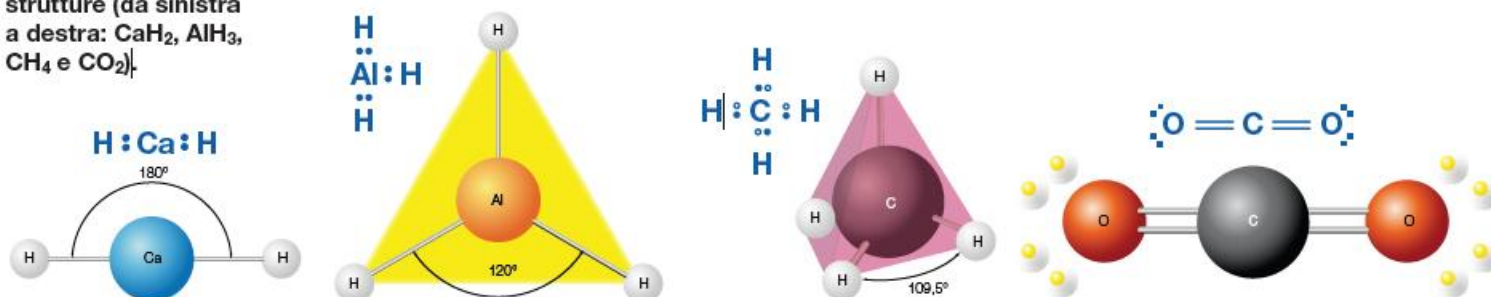
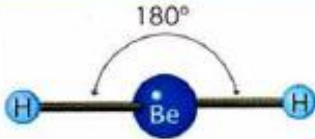
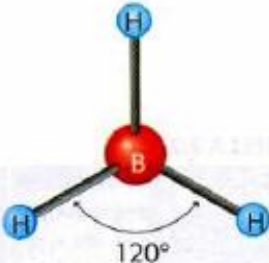
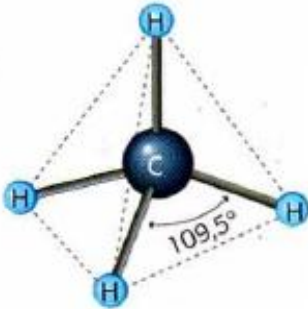


TABELLA 2.1 La forma di alcune molecole.

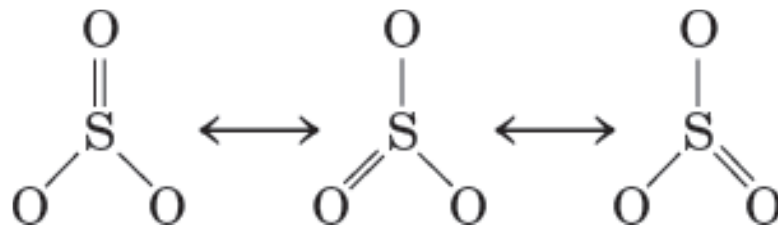
Molecola	Numero di gruppi elettronici	Tipo	Struttura di Lewis	Forma	Struttura geometrica	Angolo di legame	Modello
BeH ₂	2	AX ₂	$\text{H} \cdot \text{Be} \cdot \text{H}$	lineare	$\text{H} - \text{Be} - \text{H}$	180°	
BH ₃	3	AX ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{B} \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	triangolare planare	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{B} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	120°	
CH ₄	4	AX ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	tetraedrica	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	109,5°	

LEGAME AD ELETTRONI DELOCALIZZATI

RISONANZA

è possibile a volte disegnare la formula di struttura di un composto attraverso due o più formule.

Si consideri ad esempio il composto SO_3 .

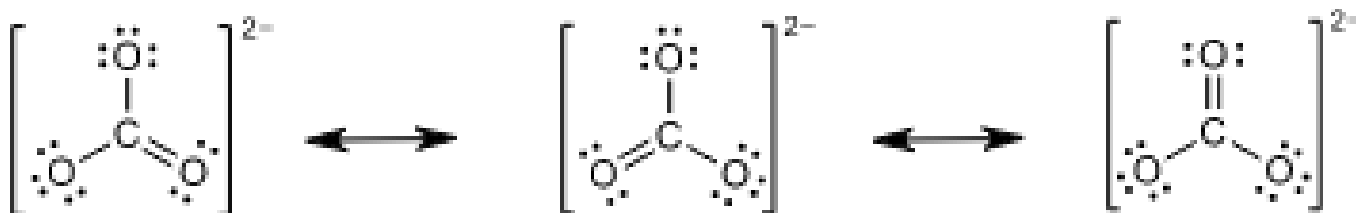


- Per questo composto è possibile scrivere tre differenti strutture, tutte soddisfano la regola dell'ottetto
- nella molecola di SO_3 sono presenti due tipi di legame covalente: due legami semplici e un legame doppio. Evidenze sperimentali indicano però che i legami chimici in questa molecola sono tutti equivalenti.
- le tre strutture sono in risonanza tra loro e quindi equivalenti.
- L'uguaglianza tra le tre strutture viene rappresentata attraverso una doppia freccia.

STRUTTURE DI RISONANZA

La risonanza si verifica ogni qualvolta è possibile rappresentare più di una struttura per una stessa molecola. Le varie strutture sono definite strutture di risonanza.

- La risonanza si verifica in quanto gli elettroni non sono immobili intorno agli atomi di una molecola, ma in continuo movimento.
- La rappresentazione corretta della struttura reale di una molecola è quella di una via di mezzo tra le varie strutture.
- Le strutture di risonanza sono utilizzabili per descrivere anche numerosi composti organici, come ad esempio i derivati del benzene, o il legame peptidico presente nelle proteine



Legame elettrostatico: questo tipo di legame è presente quando gli atomi sono uniti tra loro da una forza elettrostatica che dipende dalla presenza di cariche elettriche, anche parziali (cioè inferiori alla carica unitaria dell'elettrone) sugli atomi stessi.

Considerando l'entità delle cariche elettriche coinvolte, si hanno, in ordine decrescente:

- ☐ i legami elettrostatici forti come il **legame ionico**
- ☐ il legame **dipolo-dipolo** e **ione-dipolo**
- ☐ il legame **idrogeno**
- ☐ i legami elettrostatici più deboli dati dalle forze di **Van der Waals**.

LEGAME IONICO

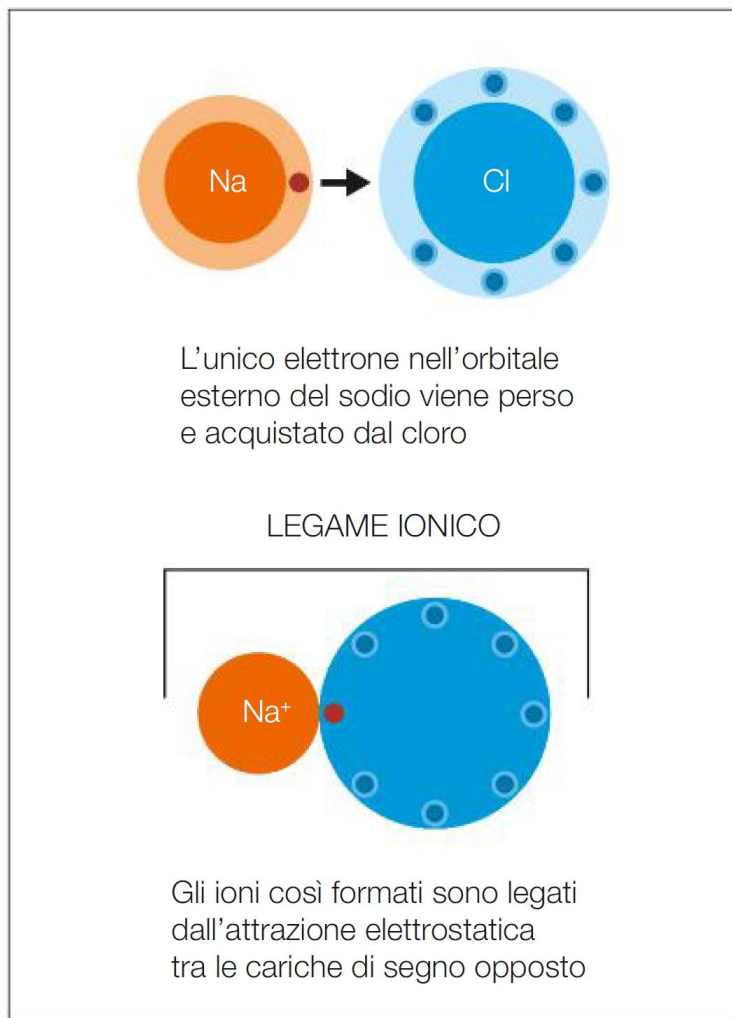


Figura 3.18 Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio (NaCl).

In generale un legame ionico si forma fra atomi che hanno una forte differenza di elettronegatività, cioè la cui differenza dei valori di elettronegatività è uguale o superiore a circa 1,9

Es: la differenza di elettronegatività tra cloro e sodio è $3,16 - 0,93 = 2,23$.
La formazione degli ioni Na^+ e Cl^- di per sé è un processo che comporta un aumento di energia, ma l'energia potenziale diminuisce man mano che i due ioni di segno opposto si avvicinano, fino a quando non intervengono le forze di repulsione internucleare.

LEGAMI DIPOLARI

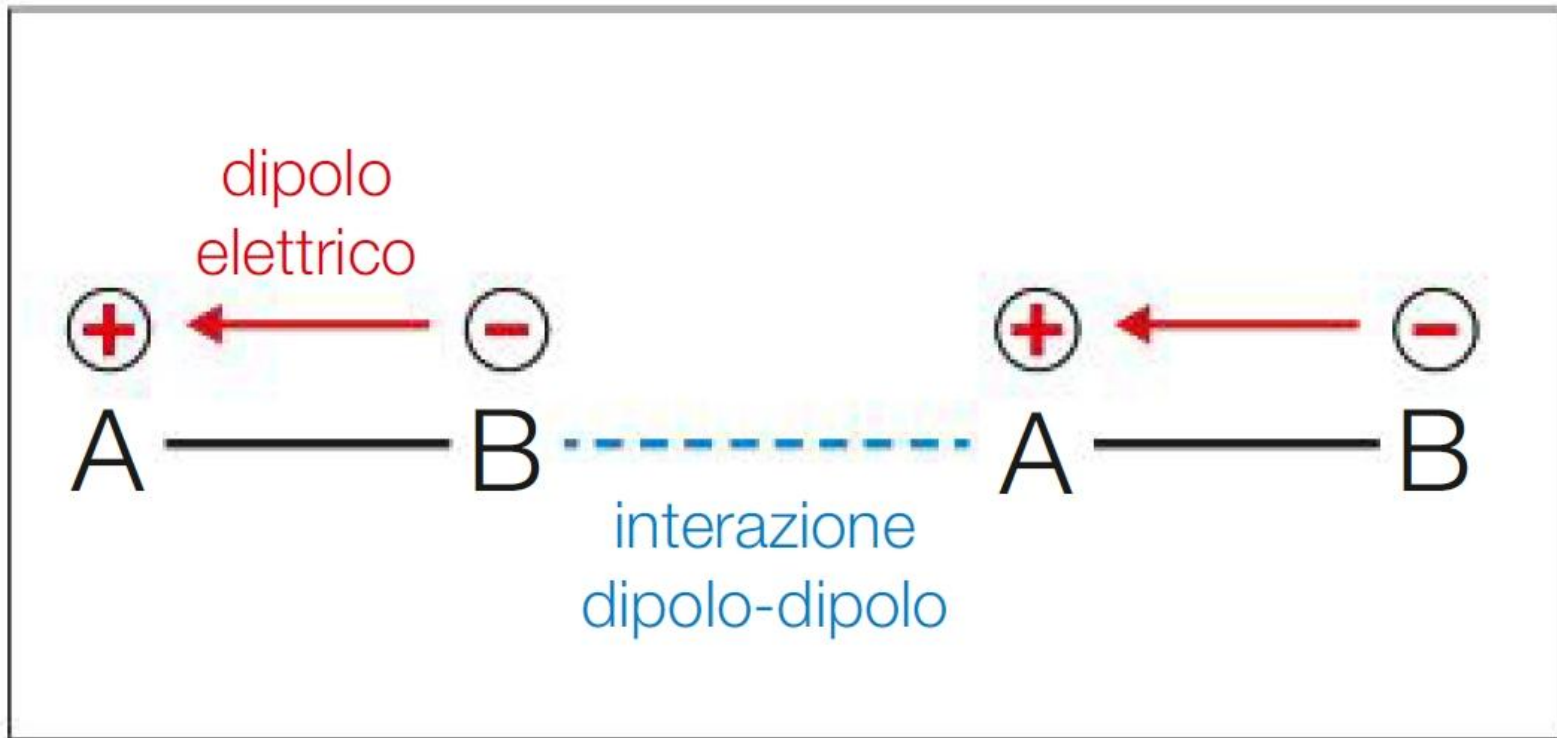


Figura 3.19 Schema di un legame dipolare.

Un dipolo è formato da due cariche elettriche di segno opposto posizionate a distanza fissa, quindi ogni legame eteropolare costituisce un dipolo

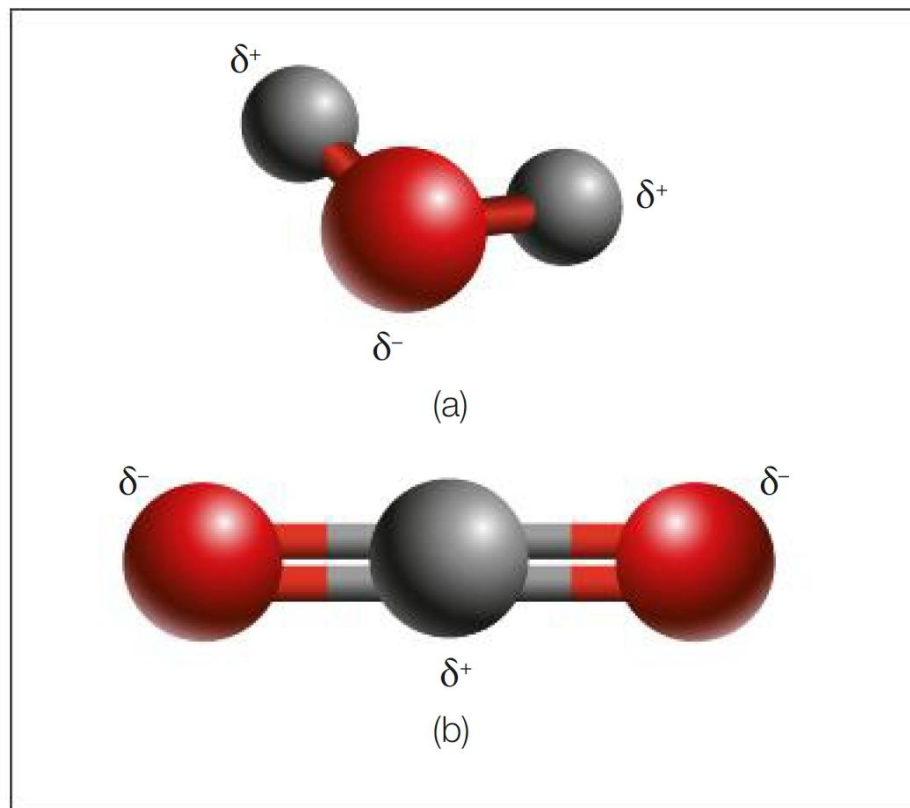


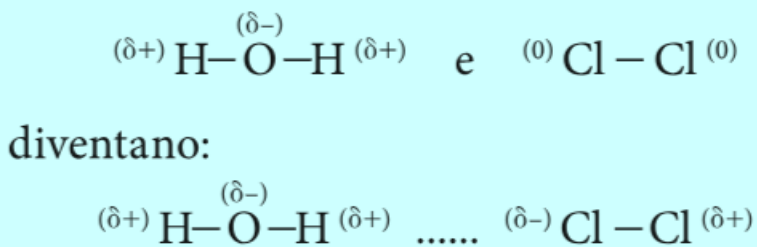
Figura 3.20 (a) Molecola polare (acqua). (b) Molecola non polare (diossido di carbonio).

Perché una molecola sia polare, non basta che nella molecola ci siano legami covalenti polarizzati; **la molecola deve anche avere una distribuzione asimmetrica delle cariche parziali**, in modo che presenti da un lato la sua parziale carica negativa e dal lato opposto quella positiva: un dipolo.

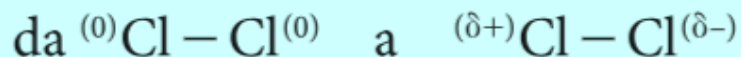
DIPOLI PERMANENTI, quando il legame si instaura tra elementi con diversa elettronegatività, come nel caso dell'acido cloridrico:



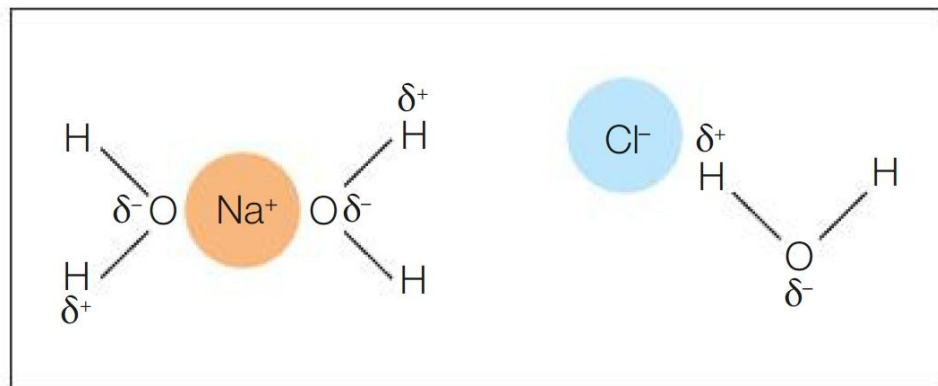
DIPOLI INDOTTI, quando una molecola con una carica elettrica, quale uno ione o un dipolo, si avvicina a una molecola non polare inducendo un'alterazione nella distribuzione della carica come nel caso di H_2O e Cl_2 ,



DIPOLI ISTANTANEI, quando in molecole non polari gli elettroni, nel loro movimento, generano una momentanea asimmetria nella distribuzione della carica elettrica, come nel caso del Cl_2 in cui si ha una fluttuazione delle cariche:



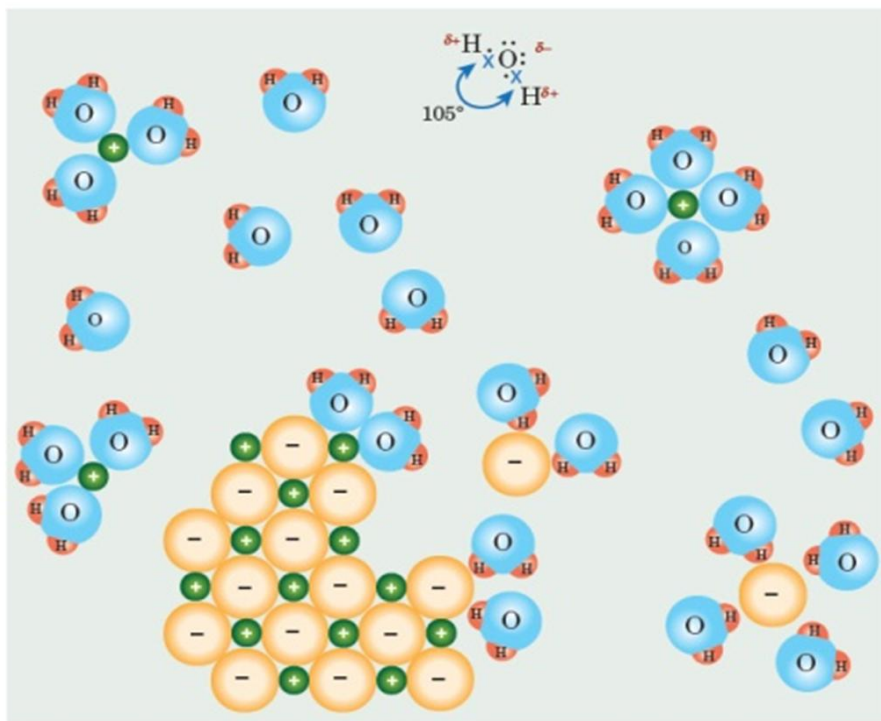
LEGAMI IONE-DIPOLO



IONI IDRATATI

Figura 3.21 Formazione degli ioni idrati.

FIGURA 6.2
Rappresentazione schematica della dissoluzione in acqua di un composto ionico come il cloruro di sodio (NaCl). I cerchietti con il segno + rappresentano gli ioni Na^+ , quelli con il segno - gli ioni Cl^- .



LEGAME IDROGENO

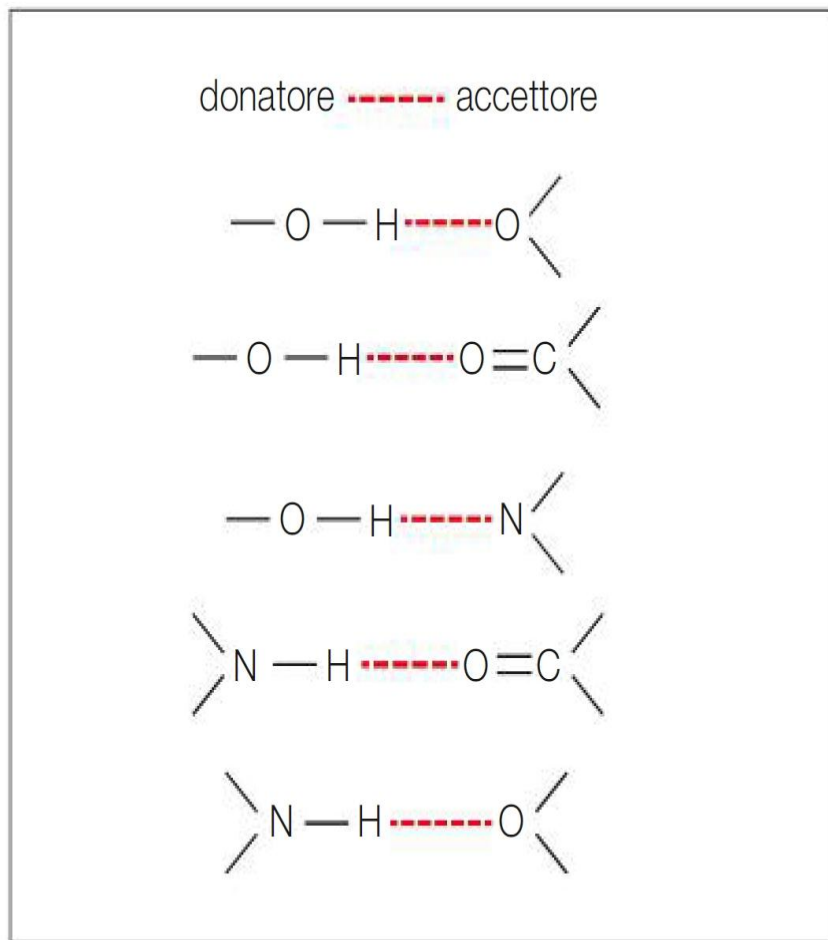
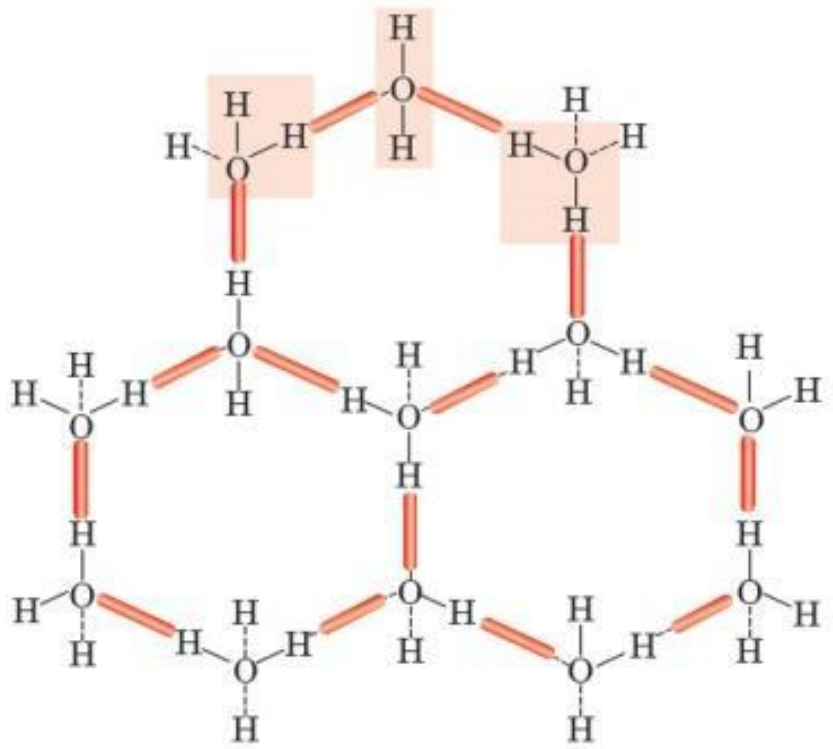


Figura 3.24 Principali tipi di legami idrogeno.

E' l'unico legame elettrostatico direzionale.
*Esso è un legame dipolare molto forte che avviene quando **un idrogeno fa da ponte tra atomi molto elettronegativi** (O, N, e F) a cui è legato covalentemente e che fungono da donatori, e gli stessi tipi di atomi che fungono da accettori e con i quali forma un legame idrogeno.*



LEGAME A PONTE DI IDROGENO (LEGAME IDROGENO)

- **Presente tra le molecole di acqua**, determinandone l'alto punto di ebollizione.

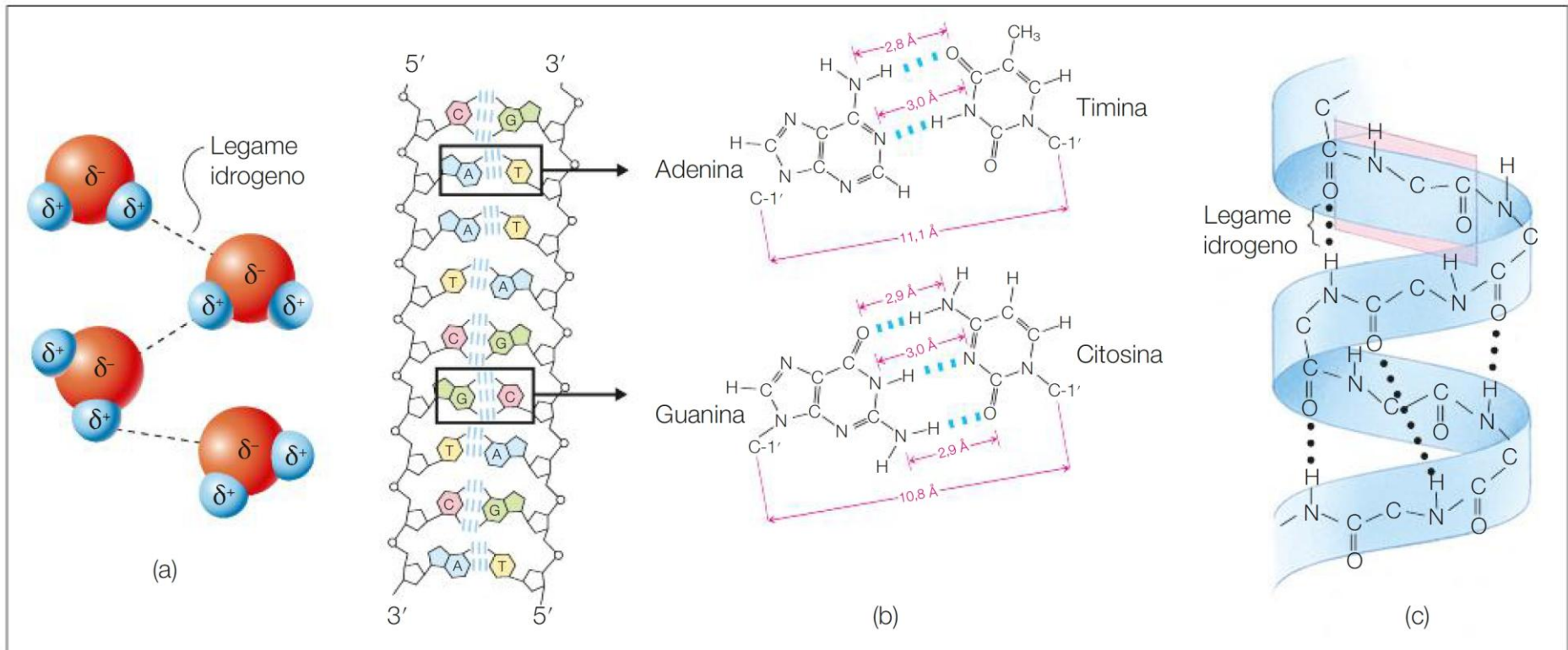


Figura 3.25 Esempi di legame idrogeno: (a) nell'acqua; (b) nel DNA; (c) nella struttura a elica di una proteina.

- **Presente tra i due filamenti di DNA**, determinandone l'avvolgimento a spirale, e **all'interno delle proteine**, stabilizzandone la struttura secondaria

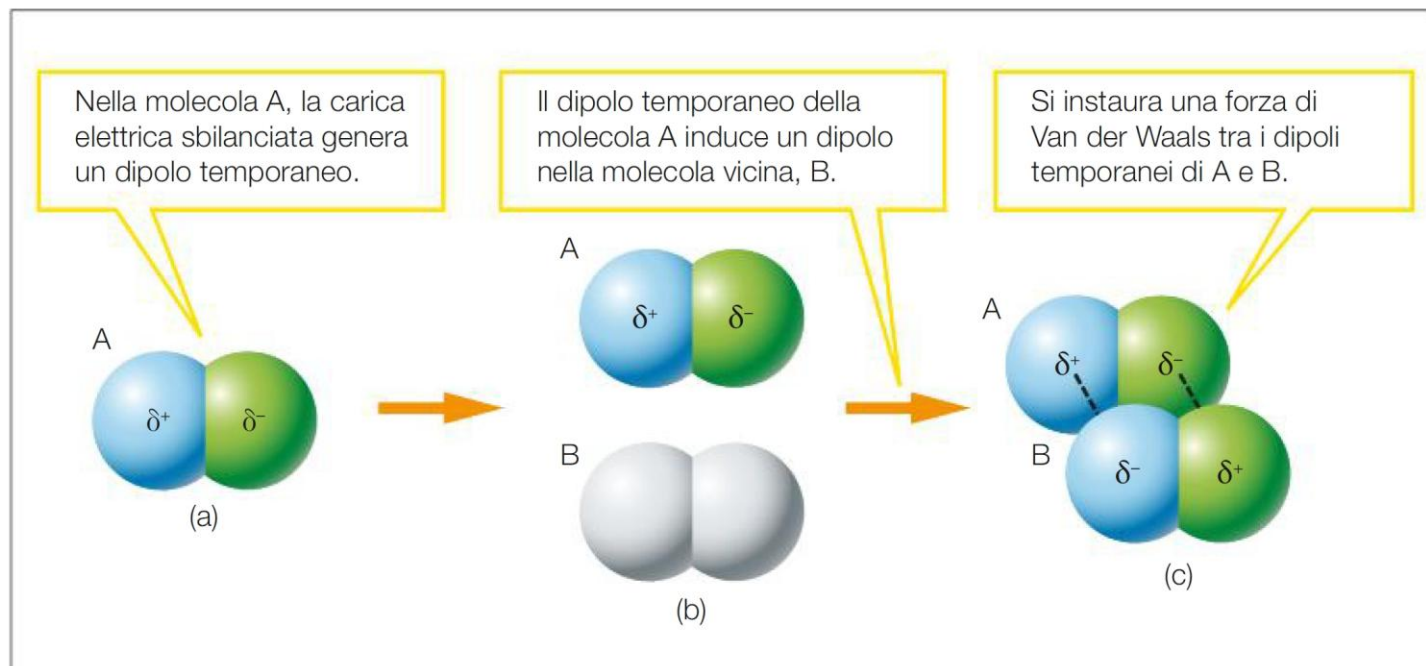


Figura 3.26 La formazione di un dipolo temporaneo (a) produce quella di un dipolo indotto (b); tra i dipoli si creano interazioni di Van der Waals (c).

Sotto il nome di **forze di Van der Waals** sono riuniti differenti tipi di interazioni dipolari deboli:

- interazioni dipolo-dipolo, che si esercitano tra due molecole polari;
- interazioni dipolo-dipolo indotto;
- interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto.

Le interazioni di Van der Waals possono essere considerate delle specie di legami chimici debolissimi che si formano solo quando le molecole sono a stretto contatto.

Tabella 3.2 Confronto tra le energie dei diversi tipi di legami.

Tipo di legame	Energia necessaria per rompere un legame (eV)	Energia necessaria per rompere 1 mol di legami (kJ/mol)
Covalente	Poco più di 4	$\cong 400$
Legame ionico	Circa 4	$\cong 400$
Legame metallico	0,4–1,2	$\cong 40\text{--}120$
Legame idrogeno	0,2–0,4	$\cong 20\text{--}40$
Forze di Van der Waals	0,01–0,1	$\cong 1\text{--}10$

LEGAME IDROFOBICO ("che teme l'acqua"), o più propriamente interazione idrofobica, la forza che tiene legate più molecole (o parti di molecole) non polari, senza che tra di esse si instauri un tipico legame chimico.

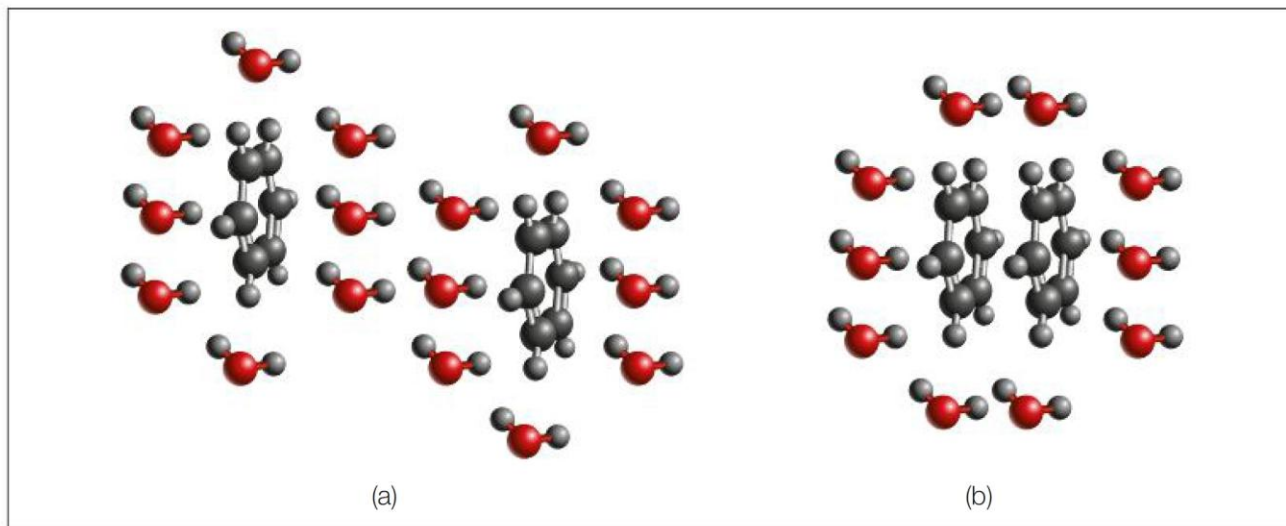


Figura 3.27 Esempio di interazione idrofobica.

ESEMPIO: **in acqua due molecole di benzene** (un composto organico di forma esagonale e planare, privo di gruppi chimici capaci di formare legami con le molecole di acqua). Ognuna di queste due molecole inserendosi tra le molecole di acqua, ne rompe i legami idrogeno. Se ogni molecola di benzene fosse circondata da otto molecole d'acqua, due molecole di benzene romperebbero separatamente 16 legami idrogeno senza la formazione di altri legami di pari energia, quindi il processo risulterebbe energeticamente sfavorevole. Ma se le due molecole organiche, invece di essere separate, si posizionano adiacenti, cioè l'una attaccata all'altra il numero di legami idrogeno rotti è 10 e non più 16: un processo meno svantaggioso dal punto di vista energetico.