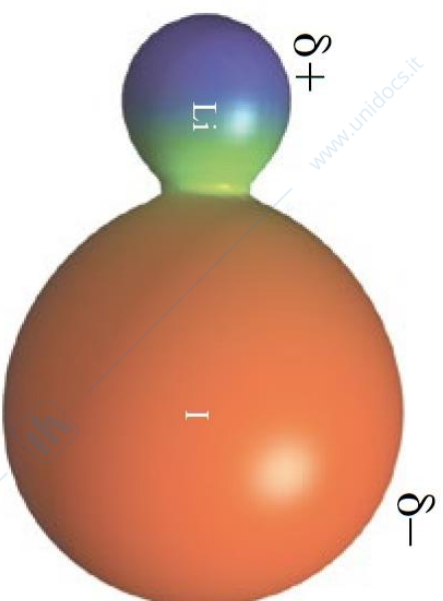


Elettronegatività

Un legame covalente tra atomi si basa sulla condivisione di elettroni.

Se gli atomi sono di elementi differenti, l'attrazione che sono in grado di esercitare sugli elettroni è diversa e la molecola risulta polare.



Il potere attrattivo esercitato da parte di un atomo sugli elettroni è quantificato da una grandezza detta elettronegatività.

Elettronegatività di Pauling

La scala relativa introdotta da Pauling (1932) si basa sulle **energie di dissociazione** (energie di legame) espresse in **elettronvolt** (eV). La differenza di elettronegatività tra due elementi A e B è:

$$|X_A - X_B| = (eV)^{-1/2} \sqrt{D(A-B) - \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)]}$$

Inizialmente, all'idrogeno è stato attribuito un valore pari a 2,1 (poi 2,2) in modo da avere tutte elettronegatività positive. Successivamente, si è preso come riferimento il fluoro (l'elemento più elettronegativo) attribuendoli un valore pari a 4. Attualmente, il valore assegnato al fluoro è 3,98, valore che si ritiene garantisca la migliore consistenza interna su un'ampia quantità di composti.

In alcune versioni della scala di Pauling, si è adottata la media geometrica $\left(\sqrt{D(A-A) \cdot D(B-B)}\right)$ in sostituzione di quella aritmetica.

Electronegativity of Mulliken

Mulliken (1934) has defined the absolute electronegativity of an atom as the average of its ionization energy (I) and its electron affinity (E_{ea}) expressed in electronvolts (eV).

$$\chi_M = \frac{I + E_{ea}}{2}$$

E_a positive in case of release of energy.

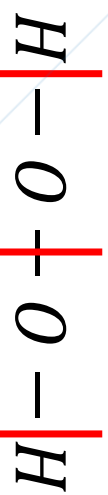
The two scales are linearly correlated.

The trend of electronegativity in the periodic table is analogous to that of ionization energy and electron affinity.

Numero di ossidazione (stato di ossidazione)

Il numero di ossidazione (o stato di ossidazione) di un atomo in una specie chimica è pari alla carica che questo assumerebbe se gli elettroni dei legami eteronucleari (tra atomi di elementi diversi) fossero attribuiti all'atomo con maggiore elettronegatività e quelli dei legami omounucleari (tra atomi dello stesso elemento) fossero equamente divisi.

no +1 -1 -1 +1



$\chi_H = 2,2$ $\chi_O = 3,44$

H - O legame eteronucleare

$\chi_O > \chi_H$ *elettroni di legame attribuiti all'ossigeno*

O - O legame eteronucleare

$\chi_O = \chi_O$ *elettroni di legame equamente divisi*

Esempi

Gli atomi di una sostanza elementare, essendo costituiti da legami omonucleari, hanno tutti un numero di ossidazione uguale a zero.

H_2, O_2 e Cl_2 molecole

$H(no = 0), O(no = 0)$ e $Cl(no = 0)$

Na, Mg e Fe metalli

$Na(no = 0), Mg(no = 0)$ e $Fe(no = 0)$

Nei composti ionici gli ioni monoatomici hanno un numero di ossidazione uguale alla carica dello ione

$NaCl$ composto ionico

Na^+ ($no = +1$)

Cl^- ($no = -1$)

$CaCl_2$ composto ionico

Ca^{2+} ($no = +2$)

Cl^- ($no = -1$)

Na_2SO_4 composto ionico

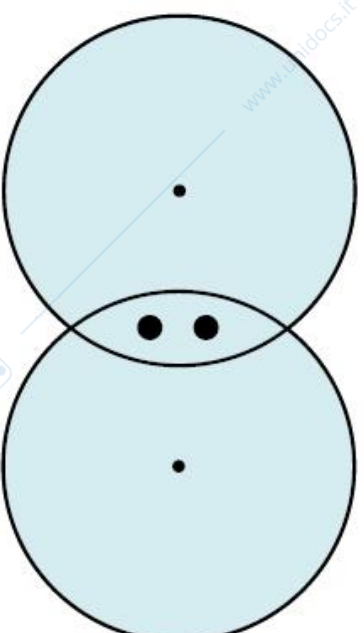
Na^+ ($no = +1$)

Regole per l'assegnazione del numero di ossidazione

- Il numero di ossidazione di un elemento che non si trovi combinato con alcun altro è zero.
- La somma dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi di una specie chimica (ione o molecola) coincide con la carica totale (0 se la specie è neutra).
- Il numero di ossidazione dell'idrogeno è +1 nelle combinazioni con i non metalli, e -1 nelle combinazioni con i metalli (l'elettronegatività dell'idrogeno è minore rispetto di quella dei non metalli maggiore di quella dei metalli con cui si lega).
- Il numero di ossidazione degli elementi dei gruppi 1 e 2 coincide con il rispettivo numero di gruppo (elementi meno elettronegativi).
- Il numero di ossidazione degli alogeni è -1 salvo si trovi combinato con l'ossigeno con un altro alogeno collocato superiormente lungo il gruppo (hanno maggiore elettronegatività).
- Il numero di ossidazione del fluoro è -1 in tutti i composti (elemento più elettronegativo).
- Il numero di ossidazione dell'ossigeno è -2 nella maggioranza dei composti (dopo il fluoro è l'atomo più elettronegativo). Fanno eccezione i suoi composti con il fluoro (elemento più elettronegativo), i perossidi (O_2^{2-}), i superossidi (O_2^-) e gli ozonuri (O_3^-) a causa dei legami omonucleari.

Legame covalente (Lewis 1916)

Un *legame covalente* è il risultato della condivisione di una coppia di elettroni.



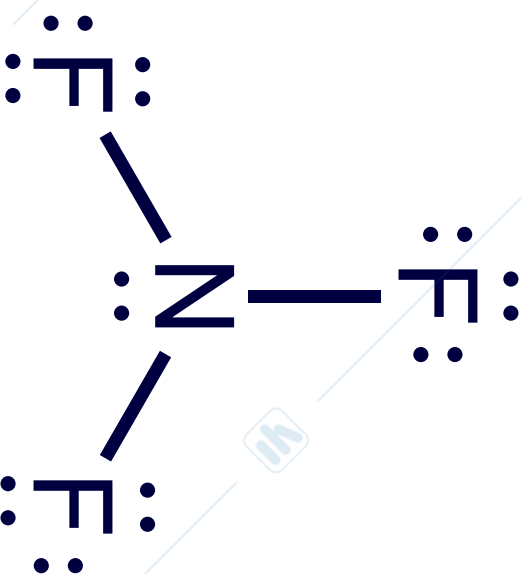
La *valenza* di un elemento è il numero di legami che il suo atomo può formare condividendo coppie di elettroni.

Strutture di Lewis

Gli atomi sono rappresentati dal simbolo dell'elemento.

Le *coppie solitarie* di elettroni da una *coppia di puntini*.

Le *coppie di legame* da un *trattino*.



Ordine di legame

L'**ordine di legame** è uguale al numero di coppie di elettroni condivise.

$$\text{ordine di legame} = \frac{\text{numero di coppie di elettroni di legame}}{\text{numero di coppie di atomi legati}}$$

Se si ha un'unica coppia di elettroni condivisa si ha un **legame singolo**.



Se si hanno due coppie di elettroni condivise si ha un **doppio legame**.



Se si hanno tre coppie di elettroni condivise si ha un **triplo legame**.

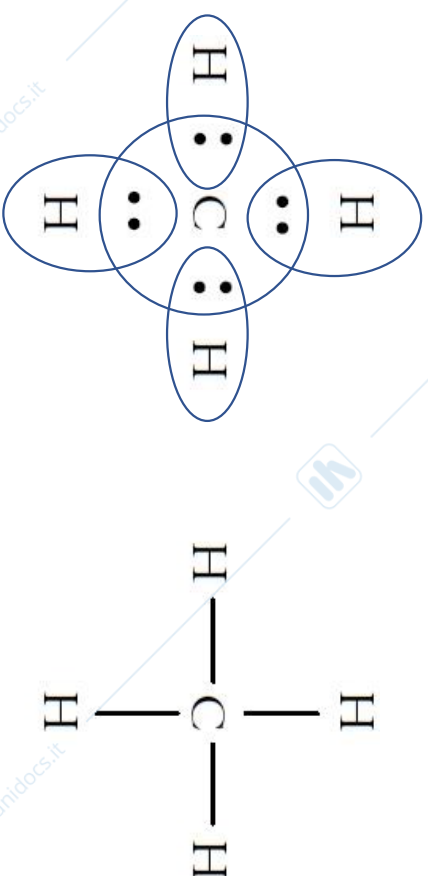


Un legame con più coppie di elettroni condivise è detto **legame multiplo**.

Regola dell'ottetto

Nella formazione di un legame covalente gli atomi tendono il più possibile a completare il proprio **ottetto condividendo coppie di elettroni** raggiungendo così la configurazione elettronica di un gas nobile caratterizzata da otto elettroni negli orbitali s e p dello strato più esterno.

Un'eccezione è l'idrogeno, il quale tende a condividere una sola **coppia di elettroni** raggiungendo la configurazione elettronica dell'elio.



Calcolo del numero di coppie di legame

Per definire la struttura di Lewis è necessario calcolare il numero di legami, cioè il numero di coppie elettroniche coinvolte in legami chimici.

- Le coppie solitarie contribuiscono all'ottetto (duetto per l'idrogeno) dell'**atomo a cui sono attribuite**.
- **Una coppia di elettroni di legame**, essendo condivisa tra due atomi, contribuisce al raggiungimento dell'ottetto (duetto per l'idrogeno) per **entrambi gli atomi coinvolti**.
- Il numero di elettroni per ottenere l'ottetto (duetto per l'idrogeno) è dato dalla somma del **contributo delle coppie solitarie** e delle **coppie di legame** che, poiché sono condivise da due atomi, **vanno contate due volte**.

$$N_{e0} = 2 \times N_c + 2 \times (2 \times N_l)$$

N_{e0} : numero totale di elettroni, condivisi o non, necessari per ottenere l'ottetto (duetto per l'idrogeno) su ciascun atomo della molecola o ione

N_c : numero di coppie di elettroni solitarie

N_l : numero di legami singoli (coppie di elettroni di legame)

Gli **elettroni di valenza** o sono presenti nelle **coppie solitarie** di un atomo o sono impegnati in un legame di valenza (2 elettroni per ogni singolo legame)

$$N_e = 2 \times N_c + 2 \times N_l$$

Sostituendo in N_{eo}

$$N_{eo} = 2 \times N_c + 2 \times N_l + 2 \times N_l = N_e + 2 \times N_l$$

Isolando N_l , si ottiene

$$N_l = \frac{N_{eo} - N_e}{2}$$

e quindi
$$N_c = \frac{N_e}{2} - N_l$$

Procedura per la determinazione della struttura di Lewis

La procedura che conviene adottare per scrivere le strutture di Lewis è la seguente.

1 Collocare gli atomi l'uno rispetto all'altro

Nella selezione dell'atomo centrale ricordarsi che:

- gli atomi di idrogeno, avendo un solo elettrone di valenza, sono sempre disposti in posizioni terminali;
- il carbonio, tranne rare eccezioni (es CO), forma quattro legami con gli atomi vicini;
- negli acidi inorganici ossigenati, il non metallo si trova in posizione centrale circondato da atomi di ossigeno ai quali sono legati gli atomi di idrogeno.

In generale (esistono eccezioni):

- Disporre l'atomo con il **numero di gruppo più basso al centro**. Questo atomo è quello che necessita di più elettroni per **raggiungere l'ottetto**.
- Se gli atomi hanno lo **stesso gruppo**, collocare in centro quello con il **numero di periodo più alto**.

Queste due regole implicano che l'atomo centrale sia quello meno elettronegativo.

- Disporre gli atomi simmetricamente intorno all'atomo centrale (es. OSO).

Esempio Urea

1 Collocazione degli atomi l'uno rispetto all'altro



Il carbonio ha il numero di gruppo minore dell'azoto e dell'ossigeno

- Il carbonio è in posizione centrale
- L'ossigeno e l'azoto sono legati al carbonio.
- Gli atomi di idrogeno sono in posizione terminale

2 Determinare il numero totale di elettroni di valenza disponibili

Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi, tenere presente che negli elementi dei gruppi principali il numero del gruppo ACS corrisponde al numero degli elettroni.

Nel caso di uno ione aggiungere il numero di carica con segno

$$N_e = \sum_i N_{ai} \cdot N_{ei} - Z$$

N_e : numero di elettroni di valenza della molecola o ione

N_{ai} : numero di atomi della specie i

N_{ei} : numero degli elettroni di valenza della specie i

Z : numero di carica dello ione ($Z < 0$ anioni, $Z > 0$ cationi)

Urea – 2 calcolo elettroni di valenza (NH₂)₂CO

<i>idrogeno</i>	$N_{aH} = 4$	<i>gruppo</i>	1 (1A)	$1s^1$	$N_{eH} = 1$
<i>carbonio</i>	$N_{ac} = 1$	<i>gruppo</i>	14 (4A)	$[He]2s^22p^2$	$N_{ec} = 4$
<i>azoto</i>	$N_{aN} = 2$	<i>gruppo</i>	15 (5A)	$[He]2s^22p^3$	$N_{eN} = 5$
<i>ossigeno</i>	$N_{ao} = 1$	<i>gruppo</i>	16 (6A)	$[He]2s^22p^4$	$N_{eo} = 6$

$$N_e = \sum_i N_{ai} \cdot N_{ei} = N_{aH}N_{eH} + N_{ac} N_{ec} + N_{aN}N_{eN} + N_{ao}N_{eo} =$$

$$= 4 \times 1 + 1 \times 4 + 2 \times 5 + 1 \times 6 = 24$$

3 Determinare il numero totale di elettroni necessario perché ciascun atomo raggiunga l'ottetto (duetto per l'idrogeno)

Attribuire 8 elettroni a ciascun atomo (due per l'idrogeno) e sommarli.

$$N_{e0} = \left(\sum_{i \neq H} N_{ai} \right) \times 8 + N_{aH} \times 2$$

N_{e0} : numero totale di elettroni, condivisi o non, necessari per ottenere l'ottetto (duetto per l'idrogeno) su ciascun atomo della molecola o ione

Urea (NH₂)₂CO

3 Numero di elettroni per gli ottetti (duetti per l'idrogeno)

$$\begin{aligned} N_{eo} &= (N_{ac} + N_{aN} + N_{aO}) \times 8 + N_{aH} \times 2 \\ &= (1 + 2 + 1) \times 8 + 4 \times 2 = 40 \end{aligned}$$

4 Calcolare il numero di coppie di legame e solitarie

$$N_l = \frac{N_{e0} - N_e}{2}$$

$$N_C = \frac{N_e}{2} - N_l$$

5 Assegnare i legami chimici

Unire gli atomi con legami semplici, poi se necessario aggiungere legami doppi e tripli fino a esaurire le coppie di elettroni di legame disponibili.

6 Collocare le coppie solitarie

Disporre gli elettroni rimanenti come coppie solitarie fino a raggiungere l'ottetto (doppietto) su tutti gli atomi.

Urea

4 Numero di coppie di legame e numero di coppie solitarie

$$N_l = \frac{N_{e0} - N_e}{2} = \frac{40 - 24}{2} = 8$$

$$N_c = \frac{N_e}{2} - N_l = \frac{24}{2} - 8 = 4$$

5,6 Assegnazione dei legami chimici e collocazione delle coppie solitarie

