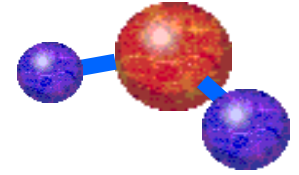
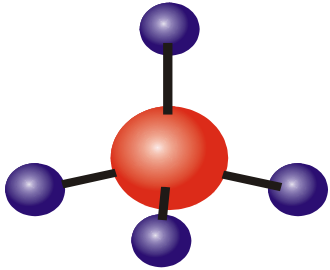


IL LEGAME CHIMICO



Atomi e molecole

- È estremamente difficile trovare in natura una sostanza formata da singoli atomi isolati
 - Solo i gas inerti sono presenti in natura come gas monoatomici
- Gli atomi degli elementi si trovano in natura generalmente combinati tra loro in molecole o composti ionici

Due quesiti

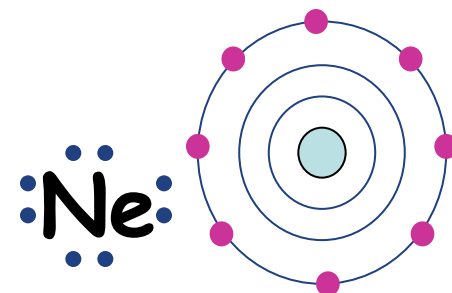


1. Perché gli atomi neutri tendono a combinarsi tra loro?
 - Non sono stabili?
2. Perché i gas nobili sono gli unici elementi che generalmente non tendono a combinarsi tra loro o con altri elementi?

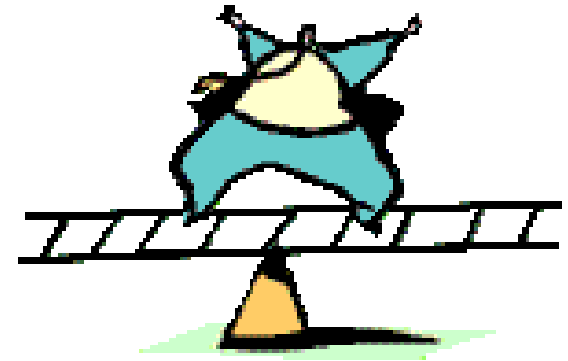
1. In genere tutti gli atomi cercano di completare il loro guscio di valenza.....**e lo fanno legandosi con altri atomi**
2. I “gas nobili” hanno scarsa tendenza a legarsi con altri atomi...
...perché hanno il guscio di valenza completo...
...hanno cioè **otto elettroni** nell’ultimo livello...



...esistono come gas monoatomici



La stabilità



- Esistono diversi modi per raggiungere la stabilità che prevedono essenzialmente *due meccanismi*:
 - trasferimento di elettroni ([legame ionico](#))
 - condivisione di elettroni ([legame covalente](#))
- Entrambi i meccanismi prevedono il coinvolgimento degli elettroni di valenza

PERCHÉ IL LEGAME CHIMICO?

Gli atomi si trovano raramente isolati, spesso due o più atomi si uniscono tramite un legame chimico. Perché ciò avviene? Perché l'insieme di atomi che si forma ha **ENERGIA MINORE** degli atomi separati, ed è quindi più stabile. Gli atomi si aggregano a formare **molecole** cedendo, acquisendo o mettendo in comune elettroni.

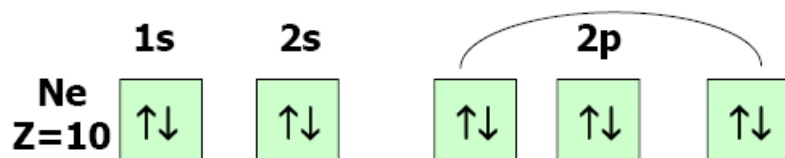
Solo gli **elettroni di valenza** partecipano alla formazione del legame. I GAS NOBILI sono eccezionalmente stabili: infatti possiedono una configurazione elettronica con 8 elettroni (ad eccezione dell'elio, che ne ha due). Questa configurazione corrisponde al massimo numero di elettroni possibile nel livello energetico più esterno

Questo è il significato della REGOLA DELL'OTTETTO:
un atomo è particolarmente stabile quando ha 8 elettroni nel livello di valenza.

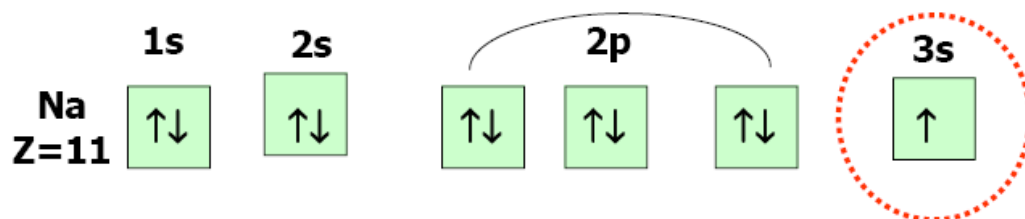


Gli elementi tendono a raggiungere la configurazione stabile dei gas nobili cedendo o acquisendo elettroni oppure mettendo elettroni in comune tra più atomi.

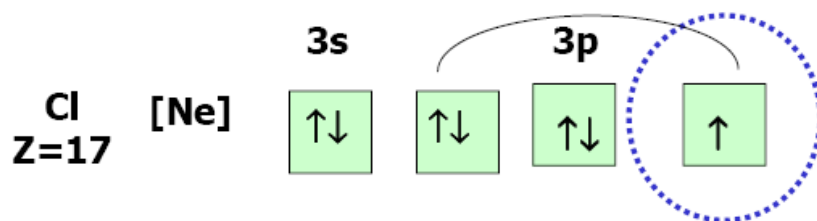
Esempio:



Ne: 8 e⁻ $\Rightarrow$
il livello 2 è completo.



Na: 1 e⁻ $\Rightarrow$
se perdesse 1 e⁻ avrebbe il
livello 2 completo.



Cl: 7 e⁻ $\Rightarrow$
se acquistasse 1 e⁻ avrebbe il
livello 3 completo.

La capacità degli atomi di legarsi e la natura del legame chimico dipendono dalla struttura elettronica degli atomi che si legano.

Il raggiungimento della **configurazione ottetziale** ns^2np^6 è il motivo per cui gli atomi si combinano e si legano fra loro.

La teoria del legame chimico studia la distribuzione degli elettroni nelle molecole e la stabilità di queste ed è in grado di spiegare sia i rapporti con cui gli atomi si combinano, sia le proprietà delle sostanze che si formano.

Si possono distinguere tre tipi di legame con caratteristiche notevolmente diverse:

- **legame ionico**: nasce dalle forze elettrostatiche attrattive che si esercitano fra ioni di carica opposta in un solido ionico quale ad esempio il NaCl che è costituito da un reticolo di ioni Na^+ e Cl^-
- **legame covalente**: è basato sulla condivisione degli elettroni di valenza da parte di due atomi. La forza di attrazione fra i due atomi deriva dalla attrazione degli elettroni condivisi da parte di entrambi i nuclei. Un esempio è la molecola di H_2
- **legame metallico**: è basato sulla forza di coesione esercitata dagli elettroni di valenza liberi di muoversi attraverso un reticolo di cationi. Ad esempio in un solido metallico quale il Na gli elettroni di valenza (uno per atomo) si muovono attraverso l'intero solido nel campo elettrostatico dei cationi Na^+

Caratteristiche del legame chimico

Un legame chimico si forma quando due atomi si uniscono tra loro:

- mettendo in compartecipazione elettroni
- trasferendo elettroni dall'uno all'altro

La forza motrice è una diminuzione dell'energia globale del sistema costituito dai due atomi legati rispetto a quello costituito dai due atomi singoli

Un parametro importante da considerare nella classificazione dei legami chimici è l'**ELETTRONEGATIVITA'**

L'ELETTRONEGATIVITA' è la misura della tendenza di un atomo ad attrarre la coppia di elettroni di legame:

l'elettronegatività si definisce come proporzionale all'energia di ionizzazione (I) e all'affinità elettronica(A)

$$\chi = k (I + A)$$

**Con differenza di
elettronegatività
 ≤ 0.4**



**legame
covalente**

**Con differenza di
elettronegatività
compresa tra 0.4
e 1.9**



**legame
covalente polare**

**Con differenza di
elettronegatività
 ≥ 1.9**

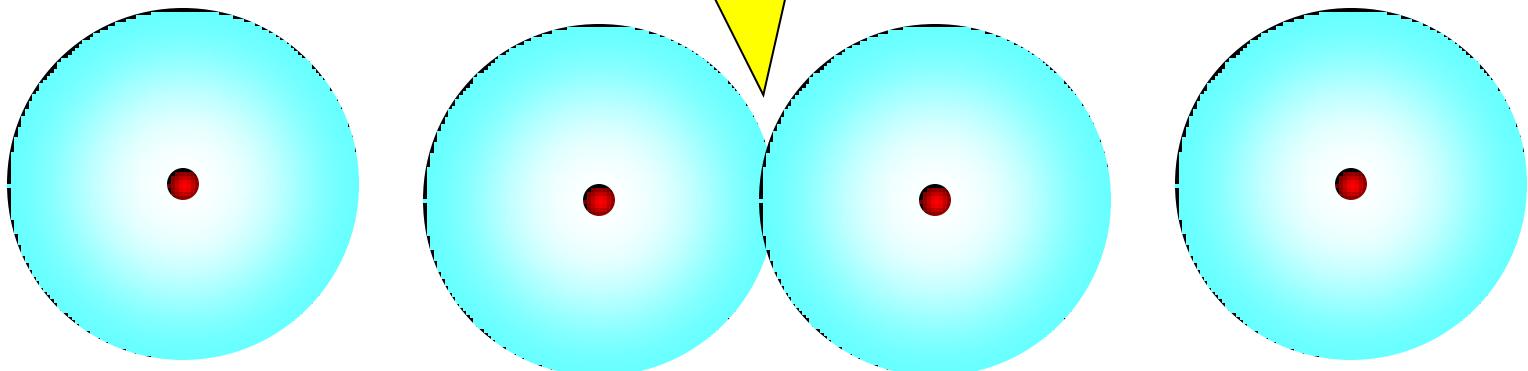


legame ionico

**Osservando il sistema periodico, si può dire con
una certa approssimazione che:**

- **I non metalli formano tra loro legami covalenti,
puri o polari;**
- **I metalli ed i non metalli formano tra loro legami
ionici.**

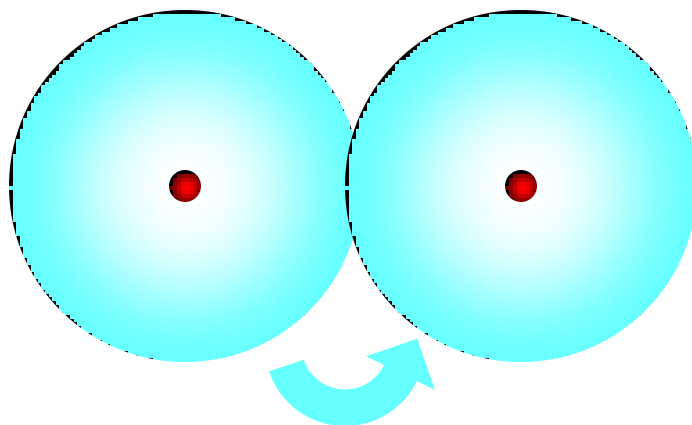
**Le cariche negative
degli elettroni si trovano
a contatto**



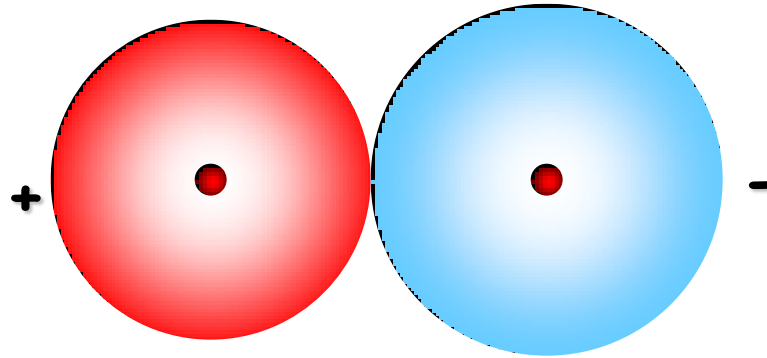
***Se non avviene niente tra gli
elettroni, i due atomi si respingono
e non si ha nessun legame***

***Oppure, si possono verificare due
casi limite:***

***Uno dei due atomi è più
elettronegativo dell'altro:***



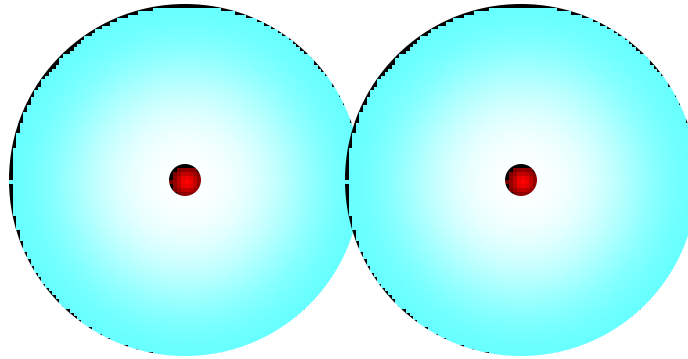
*uno o più elettroni
passano all'atomo più
elettronegativo*



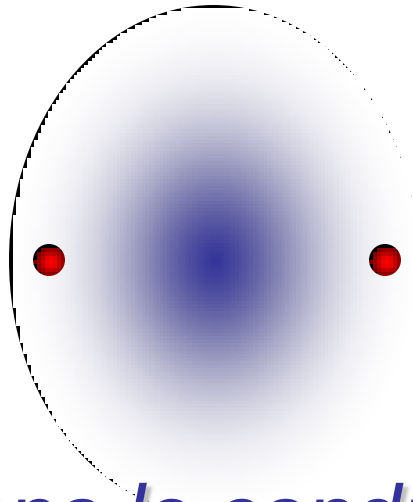
*si formano uno ione
positivo ed uno negativo
che si attraggono*

LEGAME IONICO

***I due atomi hanno elettronegatività
paragonabile:***



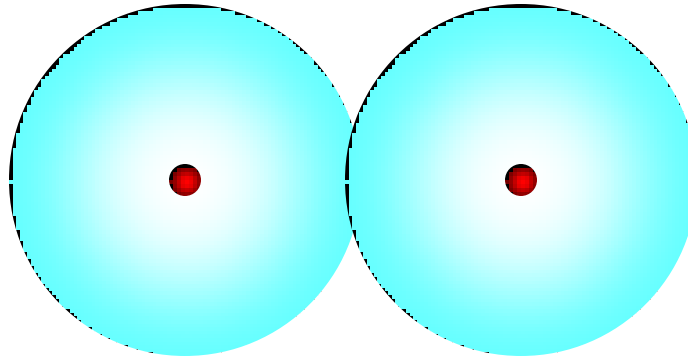
***I due atomi hanno elettronegatività
paragonabile:***



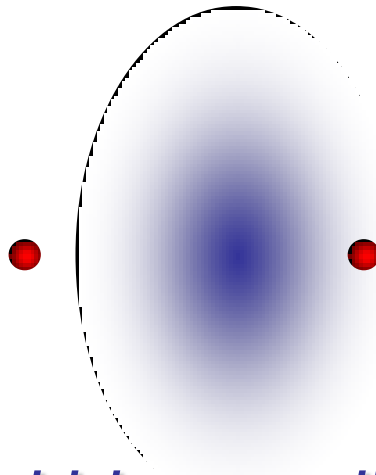
*se si verificano le condizioni adatte,
gli elettroni possono localizzarsi in
mezzo ai due atomi*

LEGAME COVALENTE

I due atomi hanno elettronegatività diversa, ma non troppo:



I due atomi hanno elettronegatività diversa, ma non troppo:

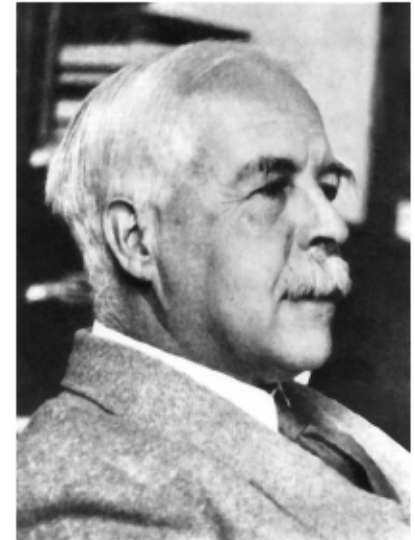


in condizioni idonee gli elettroni si localizzano ancora tra i due atomi, ma più spostati verso quello più elettronegativo

LEGAME COVALENTE-POLARE

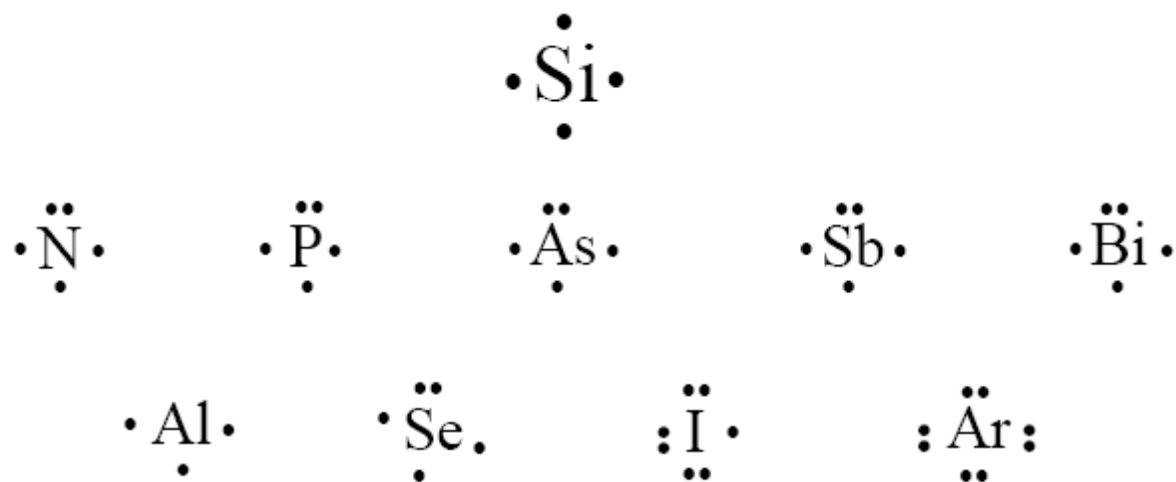
La Teoria di Lewis: Una Rassegna

- Gli elettroni di valenza svolgono un ruolo fondamentale nella formazione del legame chimico.
- Gli elettroni che si trasferiscono da un elemento ad un altro sono implicati in una *interazione ionica*.
- Gli elettroni che sono condivisi tra due elementi formano i *legami covalenti*.
- Il trasferimento/condivisione degli elettroni avviene per conseguire configurazioni elettroniche stabili.
- *Regola dell'ottetto*.



Simboli di Lewis

- Il simbolo chimico rappresenta il nucleo e i puntini gli elettroni di valenza.



La Regola dell'Ottetto

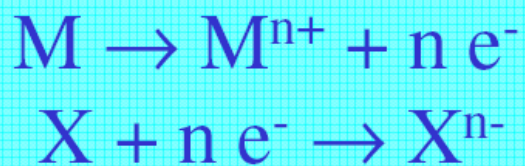
- **Tutti i gas nobili, con l'eccezione di He hanno una configurazione ns^2p^6 .**
- **Regola dell'ottetto:** gli atomi tendono a guadagnare, perdere, o condividere elettroni fino a che il livello più esterno è costituito da 8 elettroni (**4 coppie di elettroni**).
- Ci sono eccezioni a questa regola. **Es. GeCl_2 , SeF_6**

IL LEGAME IONICO

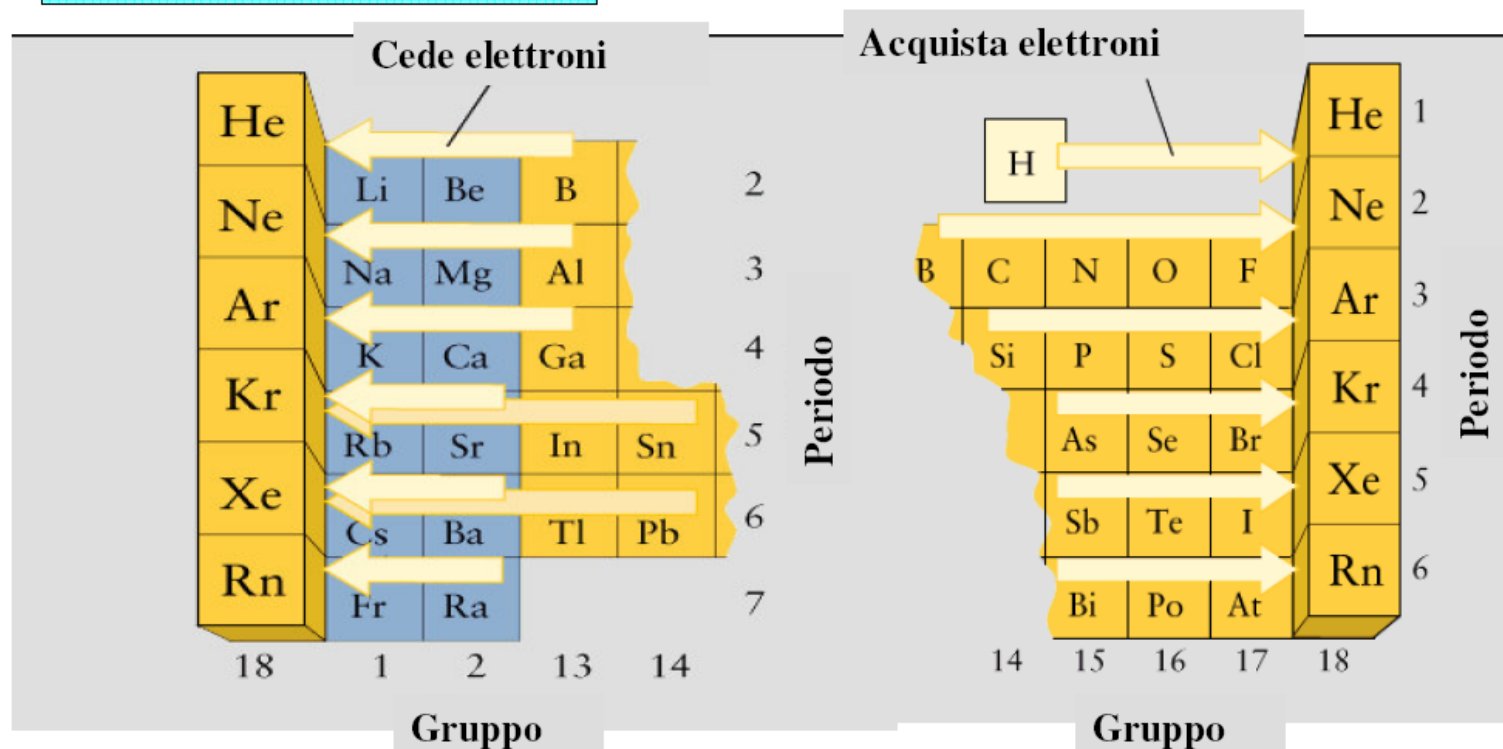
Il legame ionico

- **Descrizione generale**
- **La formazione di NaCl**
- **La valenza ionica**
- **L'energia reticolare: definizione e esempio di calcolo**

Requisiti per la formazione del legame ionico



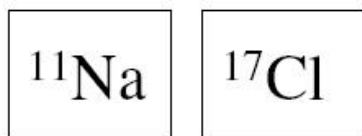
M bassa energia di ionizzazione
X elevata affinità elettronica



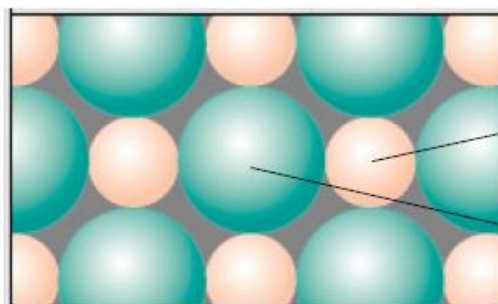
La maggior parte dei composti ionici è costituita da alogenuri, ossidi e solfuri di metalli dei gruppi I, II e III e di alcuni metalli di transizione

Il legame ionico

Teoria di Lewis: atomi di diversi elementi si combinano tra loro per raggiungere le configurazioni elettroniche a guscio chiuso dei gas nobili



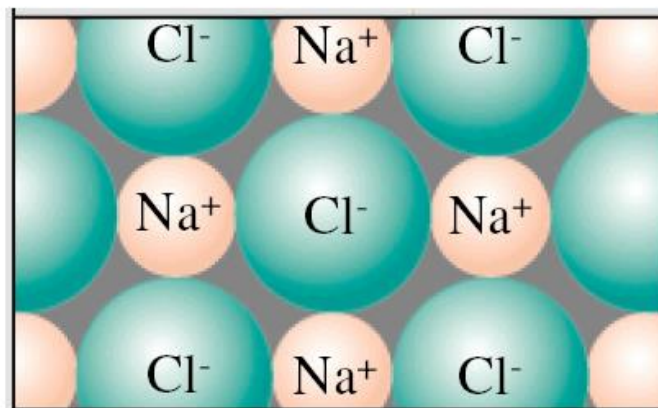
Na cede un
elettrone a Cl ➔



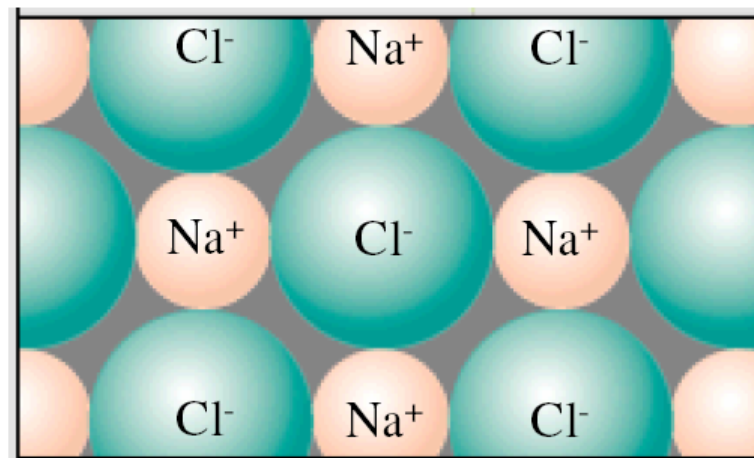
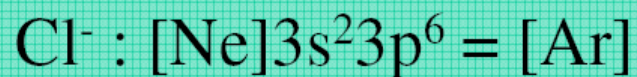
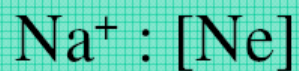
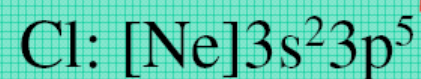
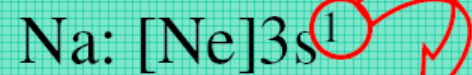
10 elettroni

18 elettroni

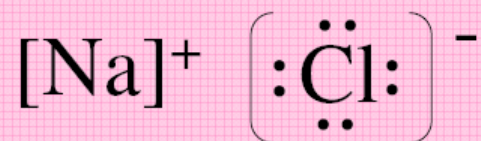
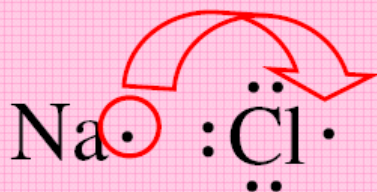
Analisi strutturale ai
raggi X di NaCl
(densità elettronica)



Il legame ionico

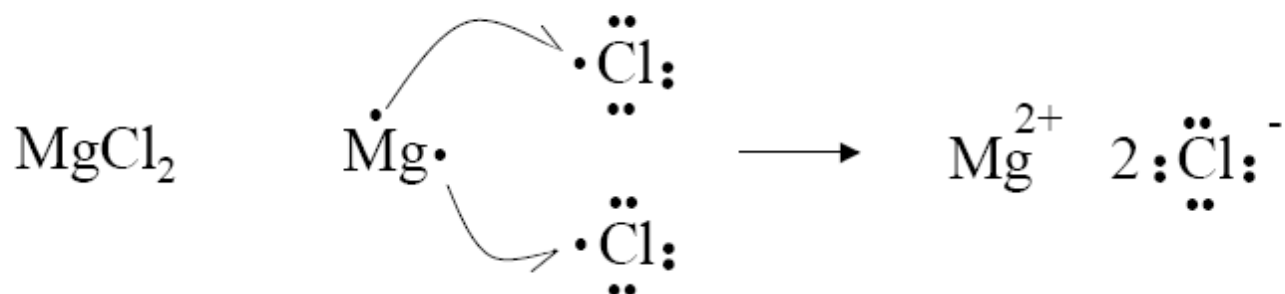


Trasferimento di carica
fra gli atomi è completo



Struttura di Lewis

Strutture di Lewis dei Composti Ionici



La valenza ionica

Come regola generale, valida per gli elementi rappresentativi, la massima carica positiva che un atomo può assumere in un composto ionico è uguale al numero dei suoi e^- di valenza e la massima carica negativa è uguale al numero di e^- mancanti al raggiungimento della configurazione del gas nobile successivo. Questo concetto definisce la valenza ionica di un atomo, cioè il numero di elettroni che un atomo perde o acquista, trasformandosi in uno ione positivo o negativo ed è espressa, in valore e segno, dalla carica dello ione considerato.

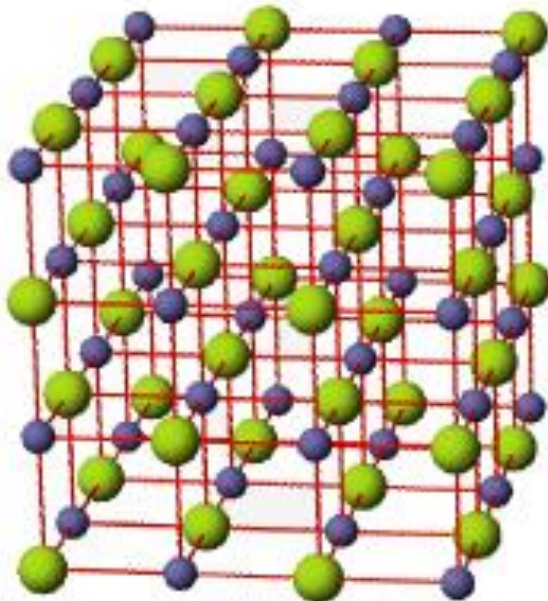
- **+2** Mg, Ca, Ba, Sr, Sn, Pb, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn,
 - **+1** Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag,
-
- **-1** F, Cl, Br, I,
 - **-2** O, S,
 - **-3** N, P

	1	
1	H^+	
	2	
2	Li^+	Be^{2+}
3	Na^+	Mg^{2+}
		3
4	K^+	Ca^{2+}
5	Rb^+	Sr^{2+}
6	Cs^+	Ba^{2+}
7		Ra^{2+}

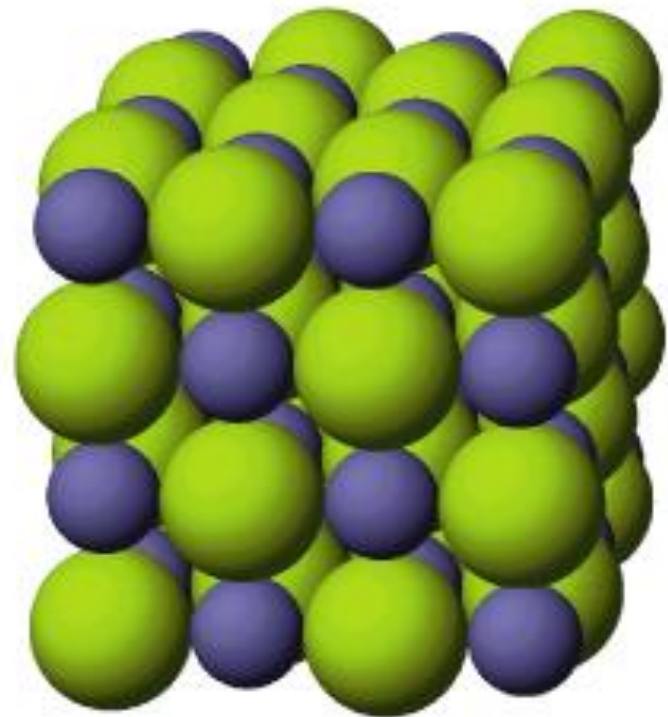
La valenza ionica

					18
H^-	14	15	16	17	
		N^{3-}	O^{2-}	F^-	
		P^{3-}	S^{2-}	Cl^-	
			Se^{2-}	Br^-	
				I^-	

Una volta formati il catione e l'anione si attraggono elettrostaticamente. Nel solido tali ioni si dispongono secondo un reticolo cristallino ordinato che permette di rendere massima l'attrazione tra le particelle di carica opposta e minima la repulsione tra quelle della stessa carica. Ad esempio nel reticolo cubico del NaCl ogni catione Na^+ è circondato da sei anioni Cl^- e viceversa.



(a)



(b)

RETICOLO CRISTALLINO

Tutti i composti ionici hanno, allo stato solido, una struttura formata da un insieme di ioni ciascuno fissato in una certa posizione del reticolo cristallino, tale che ogni ione positivo è circondato ad uguale distanza da un certo numero di ioni negativi e viceversa. Il numero di ioni di uguale carica che circondano uno ione di carica opposta viene definito **NUMERO DI COORDINAZIONE**.

Il segmento più piccolo del reticolo cristallino è definito **cella elementare** e corrisponde alla porzione più piccola di un reticolo che, ripetuta lungo le direzioni individuate dai suoi spigoli, riproduce l'intera struttura cristallina.

Esistono tre tipi di celle elementari:

- ✓ **Cubica semplice**
- ✓ **Cubica a corpo centrato**
- ✓ **Cubica a facce centrate**

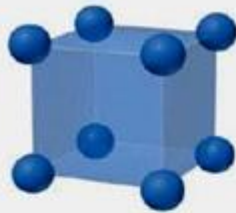
NUMERO DI COORDINAZIONE E RAPPORTO DEI RAGGI IONICI r^+/r^-

Se consideriamo perciò gli ioni come sfere rigide, possiamo individuare i numeri di coordinazione più probabili, in funzione del rapporto r^+/r^- tra i raggi.

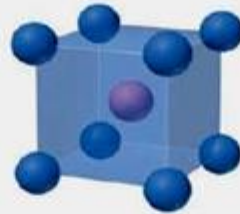
Nello schema seguente sono indicati i tipi più comuni di coordinazione, con la relativa simmetria nello spazio (la trigonale è solo planare, cioè i tre anioni e il catione centrale si trovano sullo stesso piano), in funzione del rapporto tra il raggio ionico del catione (che è quasi sempre più piccolo) e quello dell'anione.

rapporto r^+/r^-	numero di coordinazione	geometria di coordinazione
$> 0,155$	3	trigonale
$> 0,225$	4	tetraedrica
$> 0,414$	6	ottaedrica
$> 0,732$	8	cubica

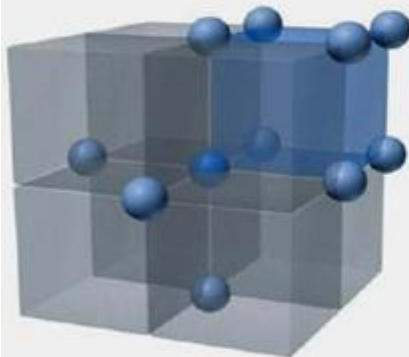
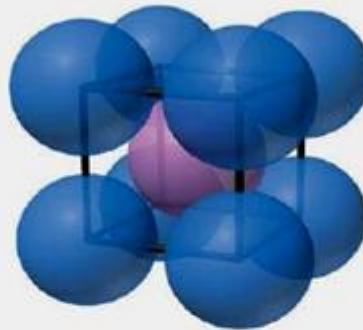
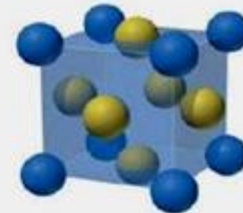
Simple cubic



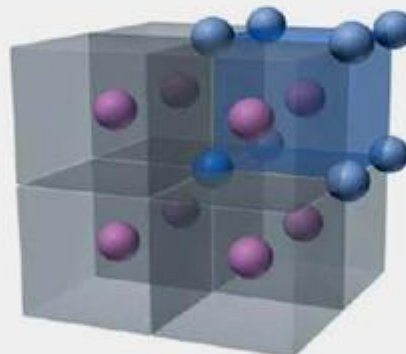
Body-centered cubic



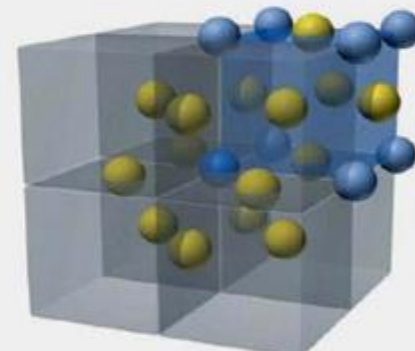
Face-centered cubic



Coordination number = 6



Coordination number = 8



Coordination number = 12

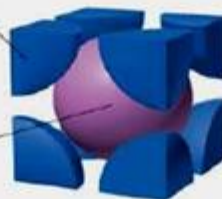
$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners



Atoms/unit cell = $\frac{1}{8} \times 8 = 1$

$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners

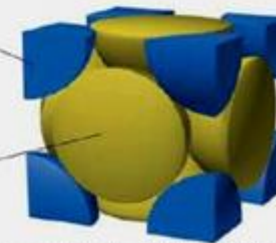
1 atom
at center



Atoms/unit cell = $(\frac{1}{8} \times 8) + 1 = 2$

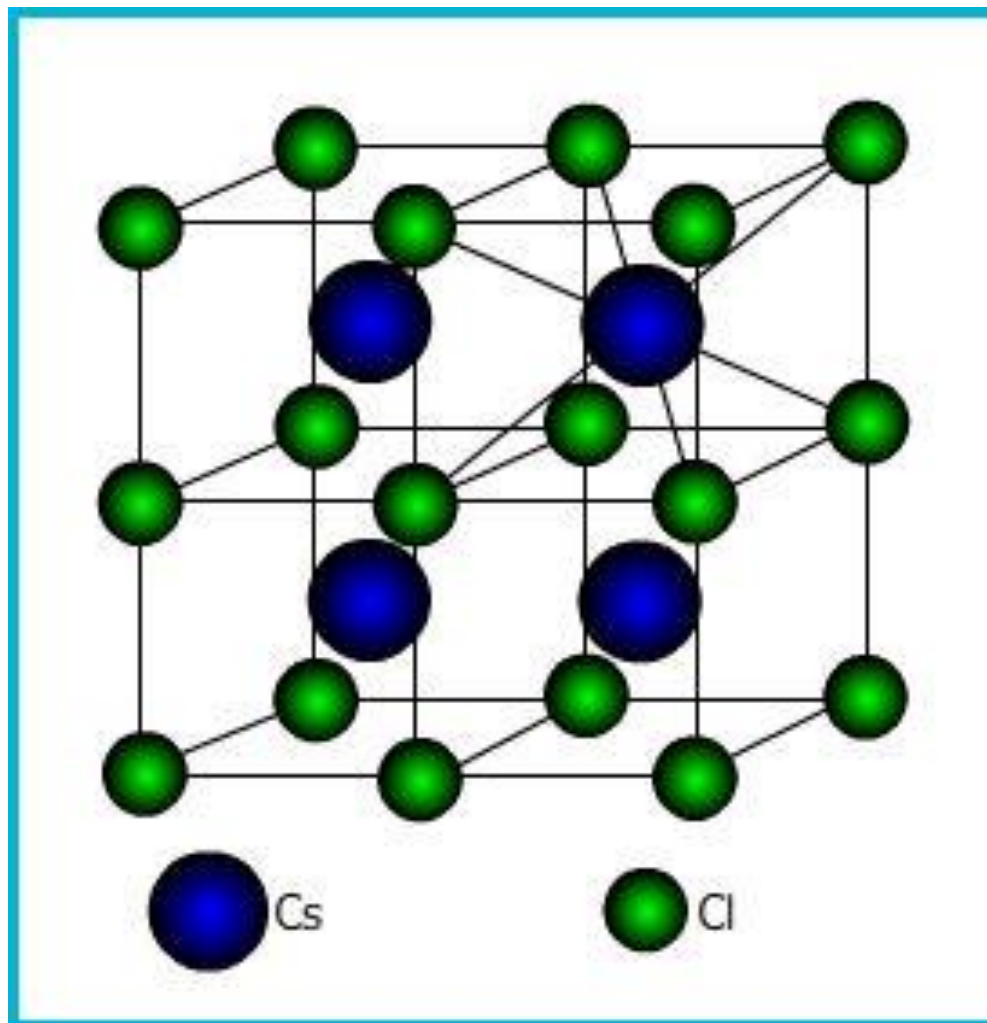
$\frac{1}{8}$ atom
at 8 corners

$\frac{1}{2}$ atom
at 6 faces

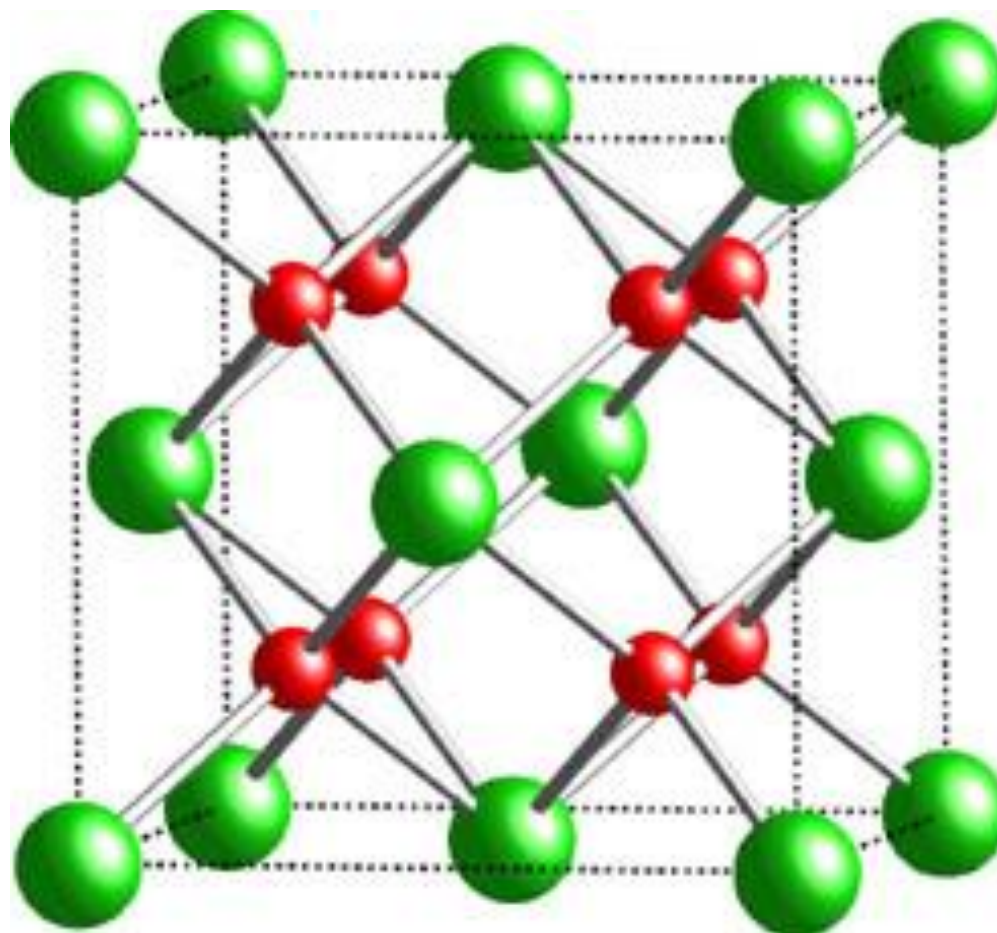


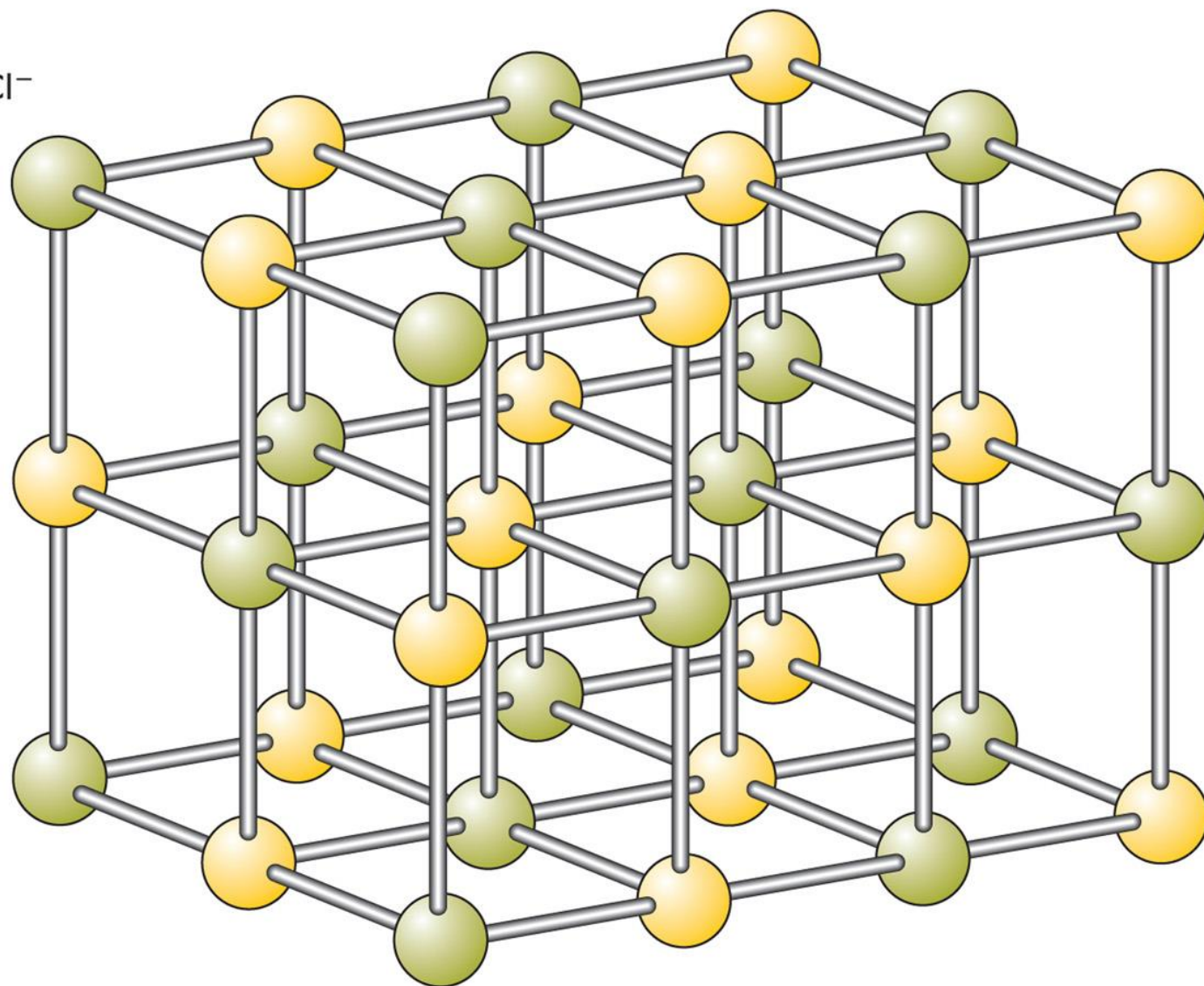
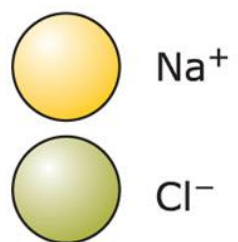
Atoms/unit cell = $(\frac{1}{8} \times 8) + (\frac{1}{2} \times 6) = 4$

CELLA ELEMENTARE A CORPO CENTRATO DEL CLORURO DI CESIO

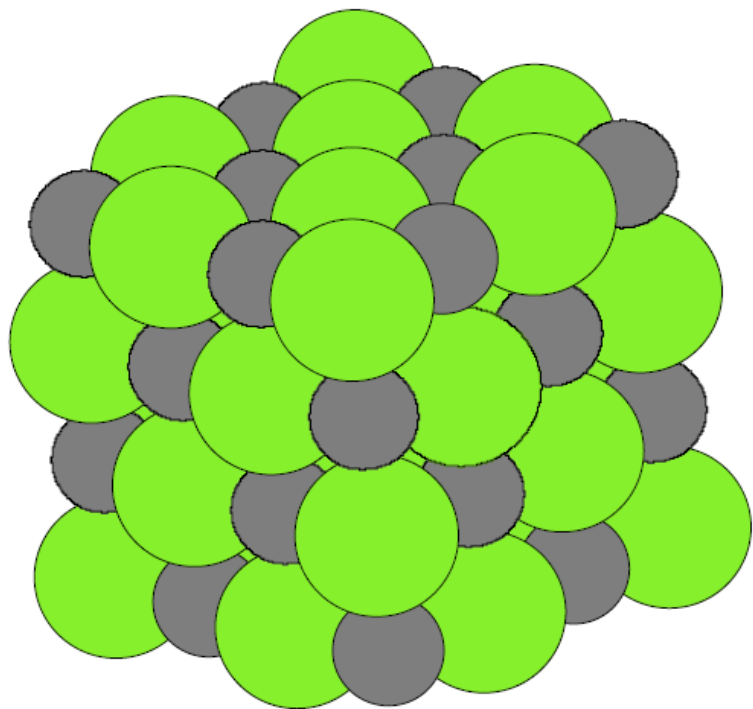


CELLA ELEMENTARE CUBICA A FACCE CENTRATE DEL DIOSSIDO DI PLUTONIO

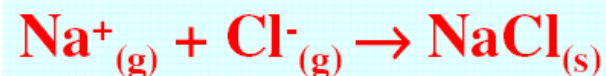




NaCl solido



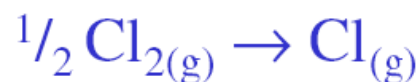
L'energia reticolare (E_0) di un solido ionico corrisponde all'energia che viene liberata nel processo di formazione del reticolo cristallino solido a partire dagli ioni isolati allo stato gassoso.



Il ciclo di Born-Haber **Formazione di 1 mole di NaCl cristallino**



$$\Delta E_1 = E_{\text{subl}} = 108 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta E_2 = \frac{1}{2} E_{\text{D}(\text{Cl-Cl})} = 121 \text{ KJ/mol}$$



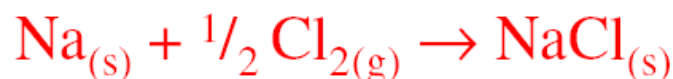
$$\Delta E_3 = E_{\text{ion}} = 496 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta E_4 = E_{\text{a.e.}} = -349 \text{ KJ/mol}$$

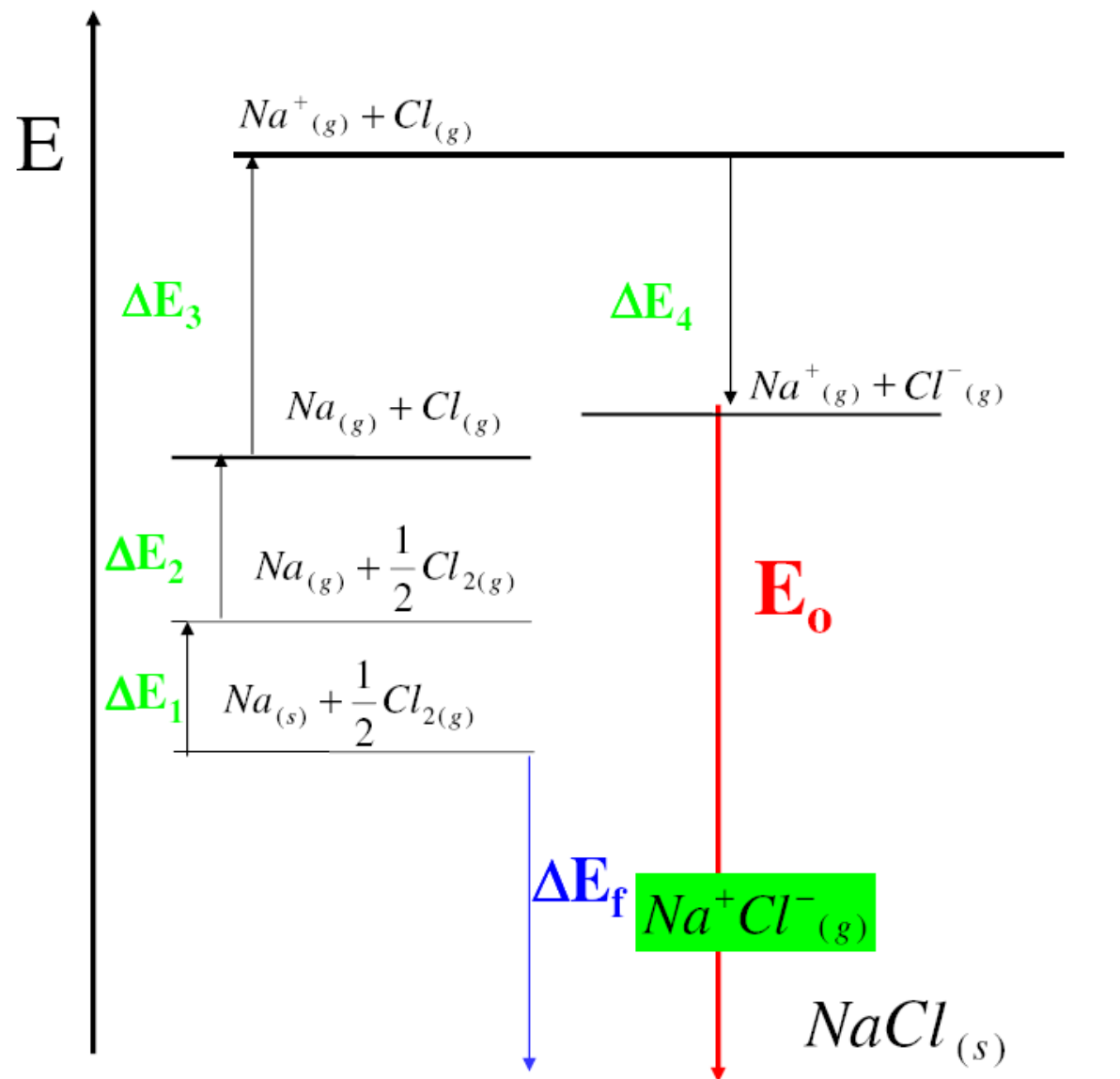


$$\Delta E_5 = E_{\text{ret}} = E_0 = -787 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 = \Delta E_{\text{form}} = -411 \text{ KJ/mol}$$

Il ciclo di Born-Haber-formazione NaCl



$$\Delta E_1 = + 108 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_2 = + 121 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_3 = + 496 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_4 = - 349 \text{ kJ/mol}$$

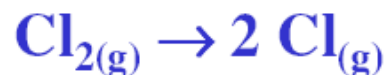
$$E_o = ??? \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_f = - 411 \text{ kJ/mol}$$

$$E_o = - 787 \text{ kJ/mol}$$

NaCl₂ ???

Non esiste !



$$\Delta E_1 = E_{\text{subl}} = \mathbf{109} \text{ kJ/mol}$$

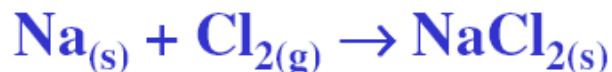
$$\Delta E_2 = E_{\text{D(Cl-Cl)}} = \mathbf{247} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_3 = E'_{\text{ion}} = \mathbf{497} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_4 = E''_{\text{ion}} = \mathbf{4561} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_5 = 2 E_{\text{a.e.}} = \mathbf{-698} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_6 = E_{\text{ret}} = \mathbf{-2155} \text{ kJ/mol}$$

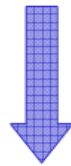


$$\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 + \Delta E_6 = \Delta E_{\text{form}} = \mathbf{2558} \text{ kJ/mol}$$

Calcolo di E₀ (eq. Born-Landé)

L'energia reticolare, oltre che attraverso il ciclo di Born-Haber può essere calcolata mediante l'equazione di Born-Landé:

$$E_0 = -\frac{N_A M Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$



➤ Tipo di reticolo

➤ Carica degli ioni

N_A = n° Avogadro
 M = costante di Madelung,
f(natura reticolo cristallino)
 $Z^+ Z^-$ cariche degli ioni
 e = carica dell'elettrone
 ϵ_0 = costante dielettrica nel vuoto
 r_0 = distanza internucleare tra due
ioni contigui di carica diversa
 n = coeff. determinabile
sperimentalmente

A parità di parametri geometrici, maggiore è la carica degli ioni, maggiore sarà il valore di E₀

Energia reticolare

$$E_{ret} = E_M + E_R + E_L$$

E_M : Energia di Madelung

E_R : Energia di repulsione fra le nuvole elettroniche

E_L : Energia di London

Il valore dell'*energia di Madelung*, che costituisce il termine preponderante dell'energia reticolare, viene calcolato considerando le interazioni elettrostatiche tra gli ioni costituenti il cristallo.

L'*energia di repulsione interelettronica* equivale circa al 10-15% dell'energia di Madelung.

Energia di interazione di London rappresenta l'energia associata alle forze di London, le quali sono attive a distanze ridottissime e sono dovute al movimento dei nuclei e delle nuvole elettroniche attorno alle loro posizioni di equilibrio. L'energia che deriva da queste forze, di tipo attrattivo, è inferiore in valore assoluto a E_R .

$$E_M = -\alpha q_1 q_2 / r_0$$

$$(E_M)_{NaCl} = -\alpha e^2 / r_0 = -871 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\alpha_{NaCl} = 1,75$$

$$(E_R)_{NaCl} = 104 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$(E_L)_{NaCl} = -20 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$(E_{ret})_{NaCl} = -871 + 104 - 20 = -787 \text{ KJ mol}^{-1}$$