

Legame Chimico

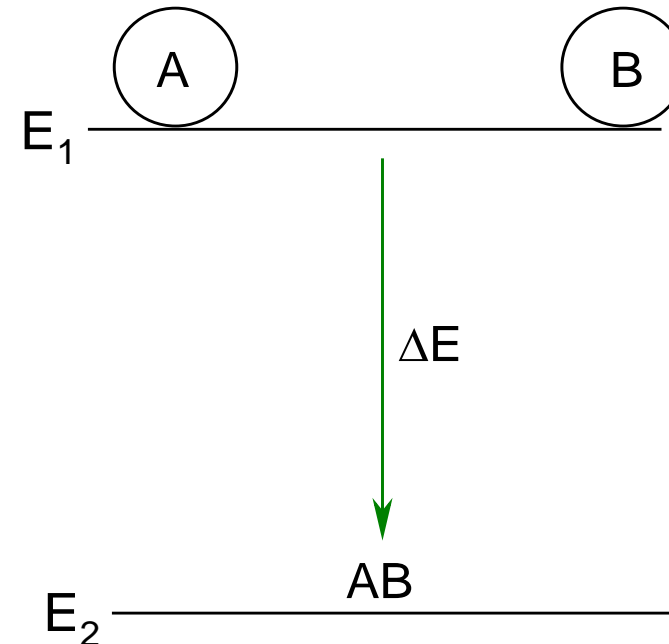
Le proprietà di una sostanza dipendono dagli atomi componenti e dai legami che li uniscono.

Un **legame chimico** si forma stabilmente se il sistema legato è **nettamente più stabile** degli atomi separati.

$$-\Delta E \geq 100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_A + E_B = E_1 \quad E_{(AB)} = E_2$$

$$E_{\text{legame}(A-B)} = E_1 - E_2 = -\Delta E$$



$$E_{\text{legame}(A-B)} = -\Delta E = \text{energia di legame A-B}$$

E necessaria a spezzare il legame A-B

Tipi di legami chimici

- Legame covalente
- Legame ionico
- Legame metallico

} legami forti

$$E_{\text{legame}} \geq 100 \text{ k J mol}^{-1}$$

Legame a idrogeno

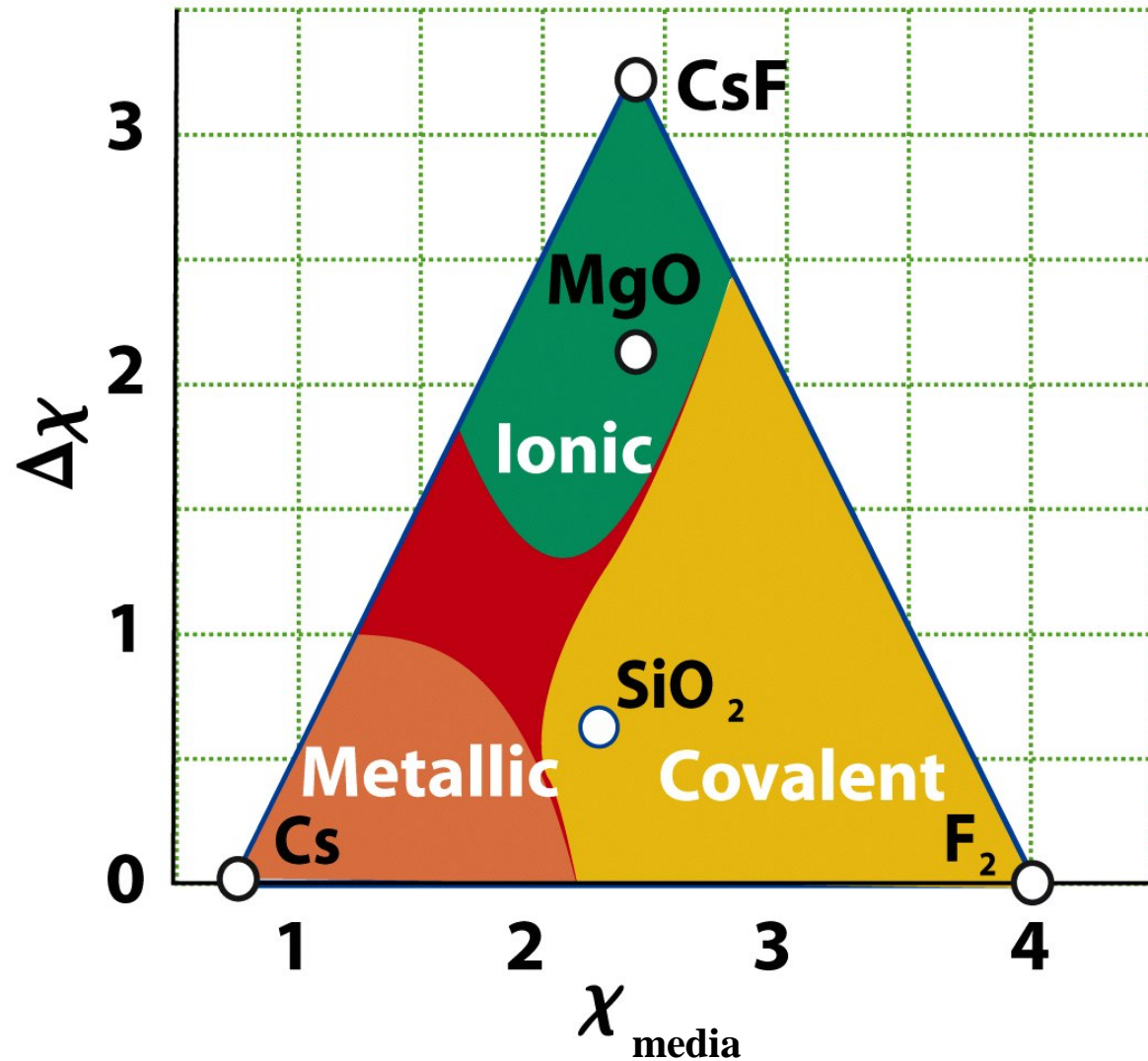
energia intermedia

-
- Interazioni dipolo-dipolo
 - Interazioni di Van der Waals
(a dist. $\approx r_{\text{VdW(A)}} + r_{\text{VdW(B)}}$)

} interazioni
deboli tra molecole

$$E_{\text{interaz.}} \leq 10 \text{ k J mol}^{-1}$$

Elettronegatività e tipo di legame chimico



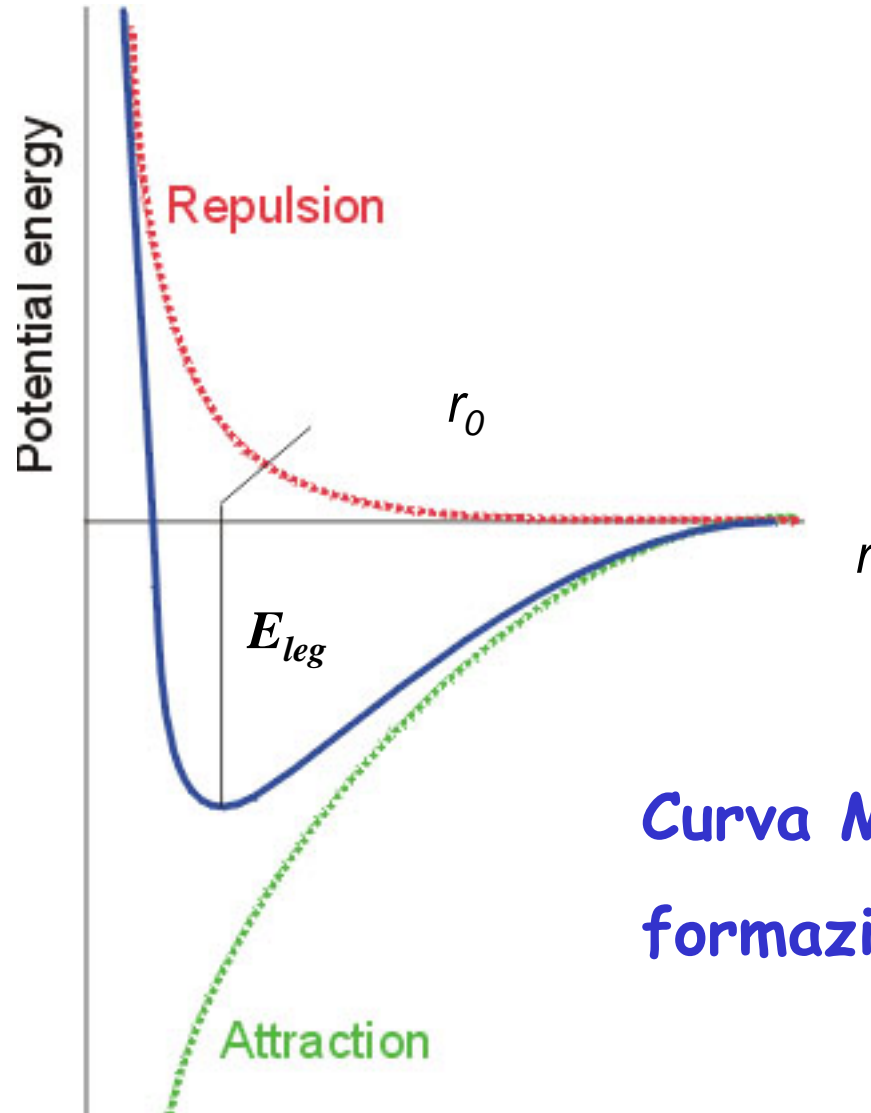
Triangolo di Ketelaar per composti binari A_nB_m

Elettronegatività di Pauling

	1																	18
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.10	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup			
Lanthanides 6				Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm	Sm 1.17	Eu	Gd 1.20	Tb	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb	Lu 1.0	
Actinides 7				Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Distanza di equilibrio r_0 del legame:

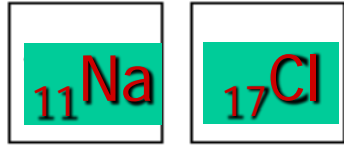
⇒ Bilancio **attrazione**-**repulsione**



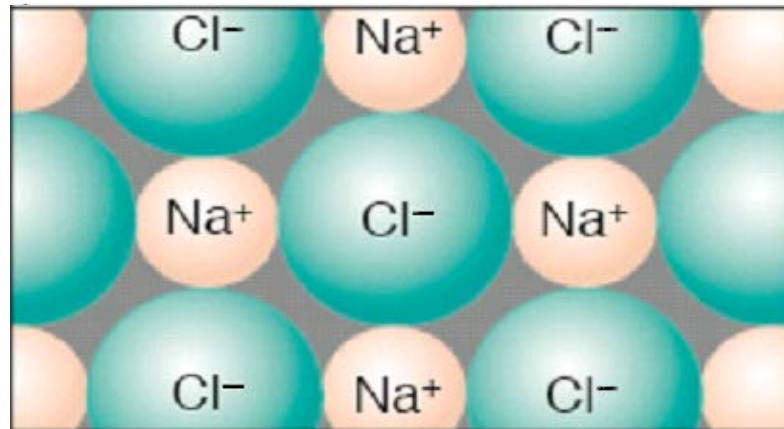
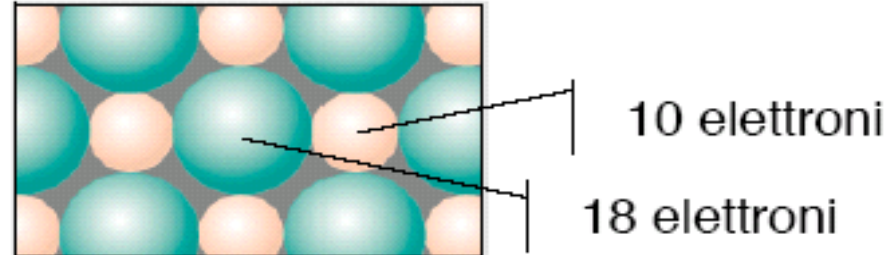
Curva Morse
formazione legame

Legame ionico

Attrazione *elettrostatica* fra ioni di carica opposta



Analisi strutturale ai raggi X
di NaCl (densità elettronica)



In prima approssimazione:

$$E_{\text{legame ionico}} = E_{\text{Coulomb}} = \frac{(z^+ e)(z^- e)}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

adirezionale !

simmetria sferica

Z^+ = carica ione + in unità
di carica elettronica

Z^- = carica ione - in u.e.

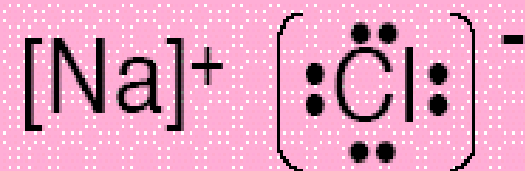
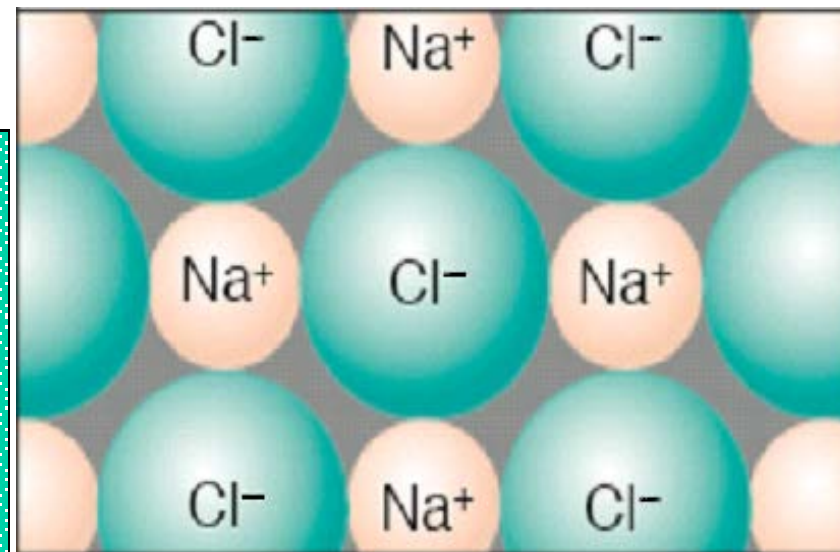
Il legame ionico

Na: [Ne]3s¹

Cl: [Ne]3s²3p⁵

Na⁺: [Ne]

Cl⁻: [Ne]3s²3p⁶ = [Ar]



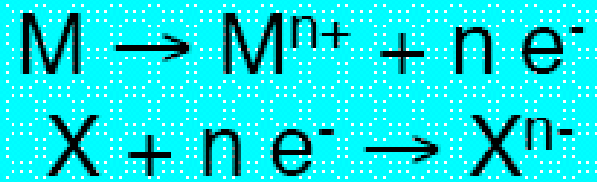
	1		
1	H⁺		
2	Li ⁺	Be ²⁺	
3	Na ⁺	Mg ²⁺	3
4	K ⁺	Ca ²⁺	
5	Rb ⁺	Sr ²⁺	
6	Cs ⁺	Ba ²⁺	
7		Ra ²⁺	

Il legame ionico - La valenza ionica

					18
H ⁻	14	15	16	17	
		N ³⁻	O ²⁻	F ⁻	
		P ³⁻	S ²⁻	Cl ⁻	
			Se ²⁻	Br ⁻	
				I ⁻	

**Configurazione: livello completo
(o sottolivello p completo)**

Requisiti per la formazione del legame ionico



M bassa energia di ionizzazione
X elevata affinità elettronica

Diagram illustrating the periodic table showing elements that lose electrons (metals) and the resulting ions.

Periods (vertical axis): 1 to 7

Groups (horizontal axis): 18 (VIII), 1 (IA), 2 (IIA), 13 (IIIB), 14 (IVB)

Elements shown (left side): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (Noble gases).

Elements shown (right side): Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ga, Rb, Sr, In, Sn, Cs, Ba, Tl, Pb, Fr, Ra.

Arrows indicate the loss of electrons from the metal elements (Li, Be, B, Na, Mg, Al, K, Ca, Ga, Rb, Sr, In, Sn, Cs, Ba, Tl, Pb, Fr, Ra) towards the noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Label: "Loses electrons" with an arrow pointing from the metal elements towards the noble gases.

Diagram illustrating the periodic table showing elements that gain electrons (non-metals) and the resulting ions.

Periods (vertical axis): 1 to 6

Groups (horizontal axis): 14 (IVB), 15 (VB), 16 (VIB), 17 (VIIB), 18 (VIII)

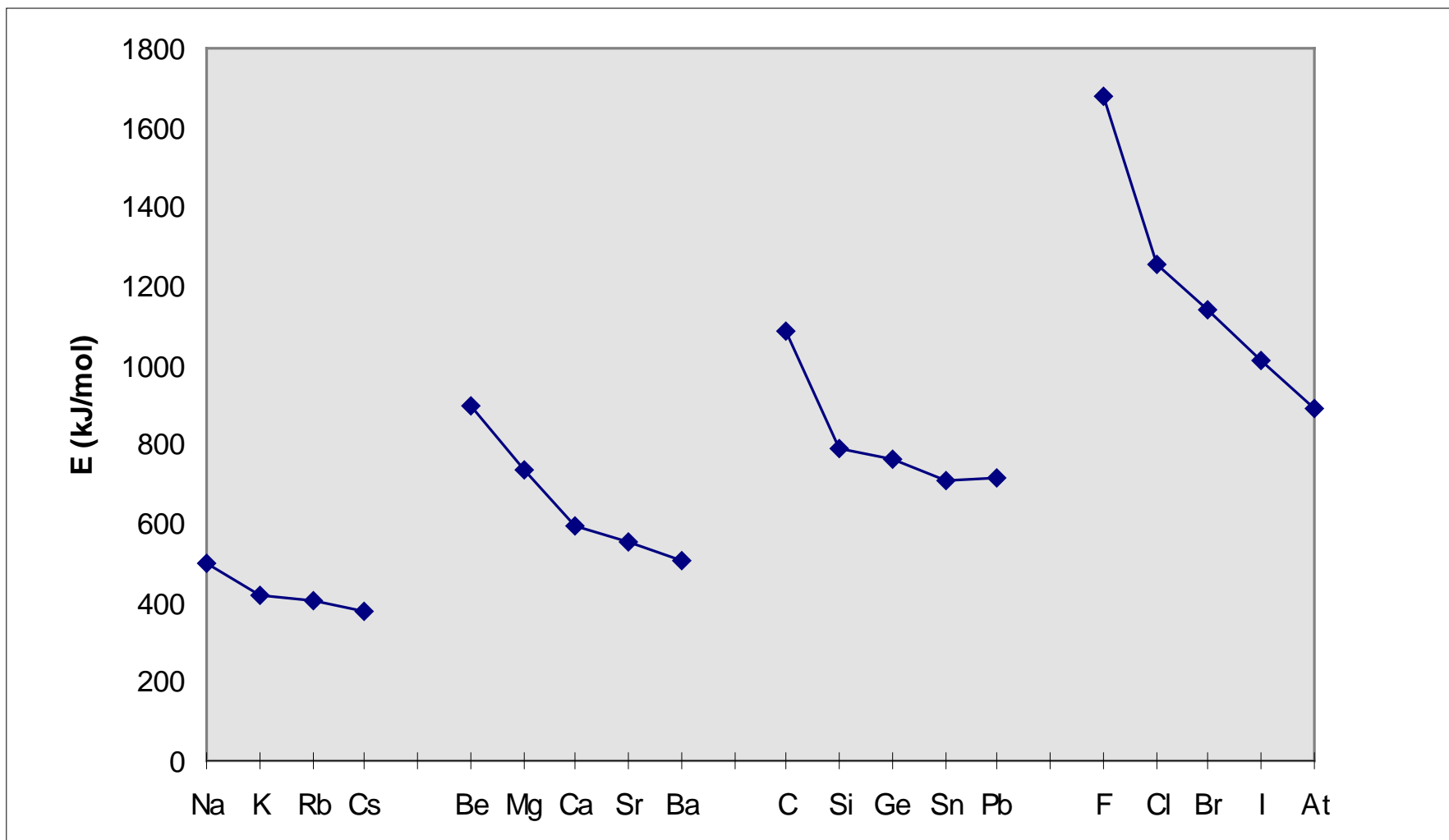
Elements shown (left side): B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, I, Bi, Po, At.

Elements shown (right side): He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (Noble gases).

Arrows indicate the gain of electrons from the non-metal elements (B, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, As, Se, Br, Sb, Te, I, Bi, Po, At) towards the noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Label: "Gains electrons" with an arrow pointing from the non-metal elements towards the noble gases.

Il più basso EI_1 (Cs 376 kJ mol⁻¹) è più grande della più elevata A.E. (Cl 349 kJ mol⁻¹) !



Affinità elettroniche*

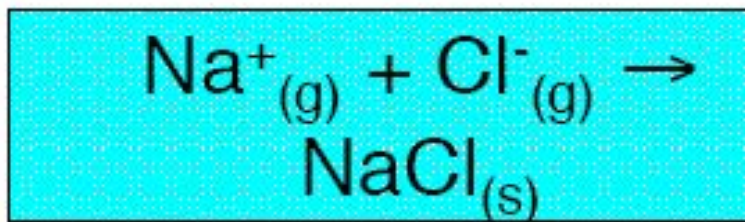
		Group						18/VIII	
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
		<div>H +73</div>						He <0	
2		Li +60	Be ≤0	B +27	C +122	N -7	O +141 -844	F +328	Ne <0
3		Na +53	Mg ≤0	Al +43	Si +134	P +72	S +200 -532	Cl +349	Ar <0
4		K +48	Ca +2	Ga +29	Ge +116	As +78	Se +195	Br +325	Kr <0
5		Rb +47	Sr +5	In +29	Sn +116	Sb +103	Te +190	I +295	Xe <0
6		Cs +46	Ba +14	Tl +19	Pb +35	Bi +91	Po +174	At +270	Rn <0

Electron affinity (kJ·mol⁻¹)

	>300
	200–300
	100–200
	0–100
	<0

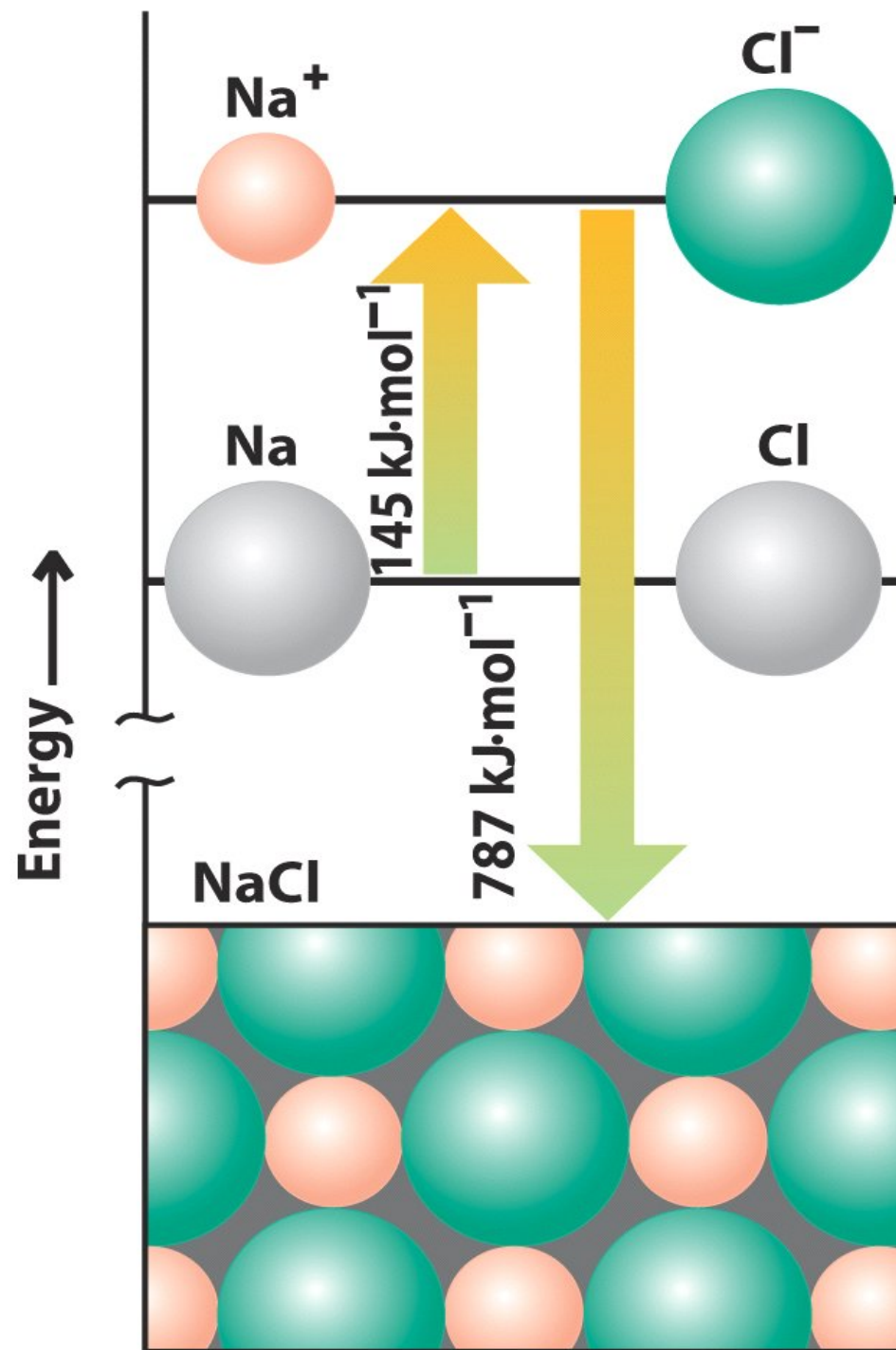
***)-energia di cattura elettronica**

Il legame ionico
L'energia reticolare



La formazione di coppie di ioni gassosi isolati richiede sempre energia.

Questa può essere più che compensata dalla **energia reticolare** = energia che si libera al passaggio degli ioni isolati allo stato gassoso agli ioni organizzati nel reticolo ionico (solido).



Energia interazione coppie vs. Energia reticolare

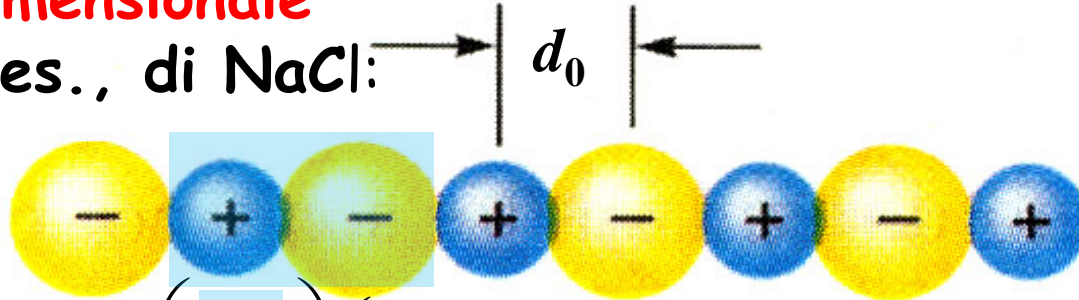
Energia d'interazione per coppia di ioni a distanza d_0 e cariche z^+ e z^- :

$$E = E_{Coulomb} = \frac{(z^+ e)(z^- e)}{4\pi\epsilon_0 d_0} = \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

Per reticolo ionico monodimensionale

supponendo una mole, ad es., di NaCl:

(o di ioni di carica z uguale e opposta)



$$E_{Coulomb} = -\frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{2}{d_0} \right) \left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{1}{6} + \dots \right)$$

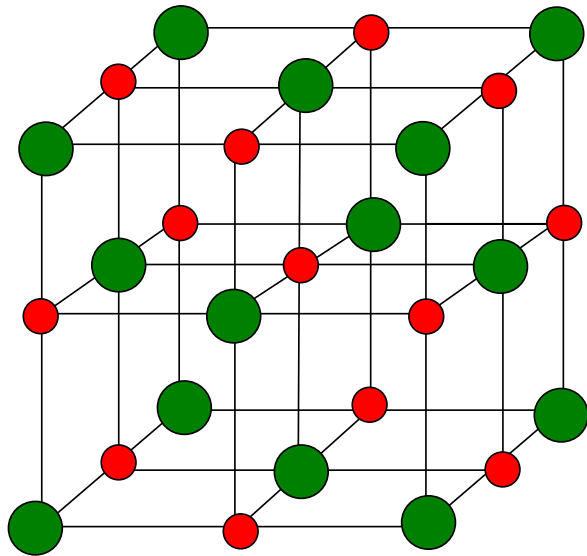
$$= -\frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} 2 \ln 2 = -\frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} A$$

A = costante di Madelung
(monodim.) = 1.386

Per reticoli $A > 1.0$ sempre: una mole di coppie di ioni in reticolo è sempre più stabile per un fattore A di una mole di coppie di coppie di ioni alla stessa distanza d_0 .

Energia reticolare

LA STRUTTURA CRISTALLINA DI NaCl



NaCl

● Na⁺

● Cl⁻

6 primi vicini

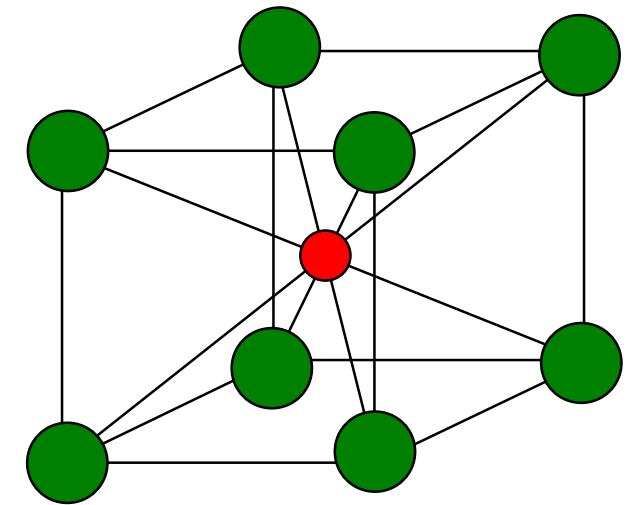
$$E_{ret} = \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} A$$

Valore assoluto dell'energia che si libera nella formazione del reticolo a partire dagli ioni in stato gassoso. A dipende dalla stechiometria e dalla geometria del reticolo

$d_0 \approx \text{somma } r(+) + r(-)$, dipende anche da coordinazione = nr di primi vicini

Costanti di Madelung

Reticolo	A
Salgemma	1,7476
CsCl	1,7627
Blenda cubica (ZnS)	1,6381
Fluorite (CaF ₂)	2,5194



CsCl

8 primi vicini

Cicli di Born-Haber:
usati per determinare
 E_{ret} sperimentale

Per $E_{\text{ret}}(\text{KCl}_{(s)})$:

$E_{\text{ret}} = -x$ può essere stimata
bene da dati "sperimentali"
nel ciclo:

$$\begin{aligned} E_{\text{ret}} &= -\Delta E_f(\text{KCl})_{\text{sol}} + E_{\text{subl}}(\text{K}) + \\ &+ EI_1(\text{K}) + \frac{1}{2} E_{\text{Cl-Cl}} - AE(\text{Cl}) = \\ &= (438 + 89 + 425 + 122 - 355) = \\ &= 719 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

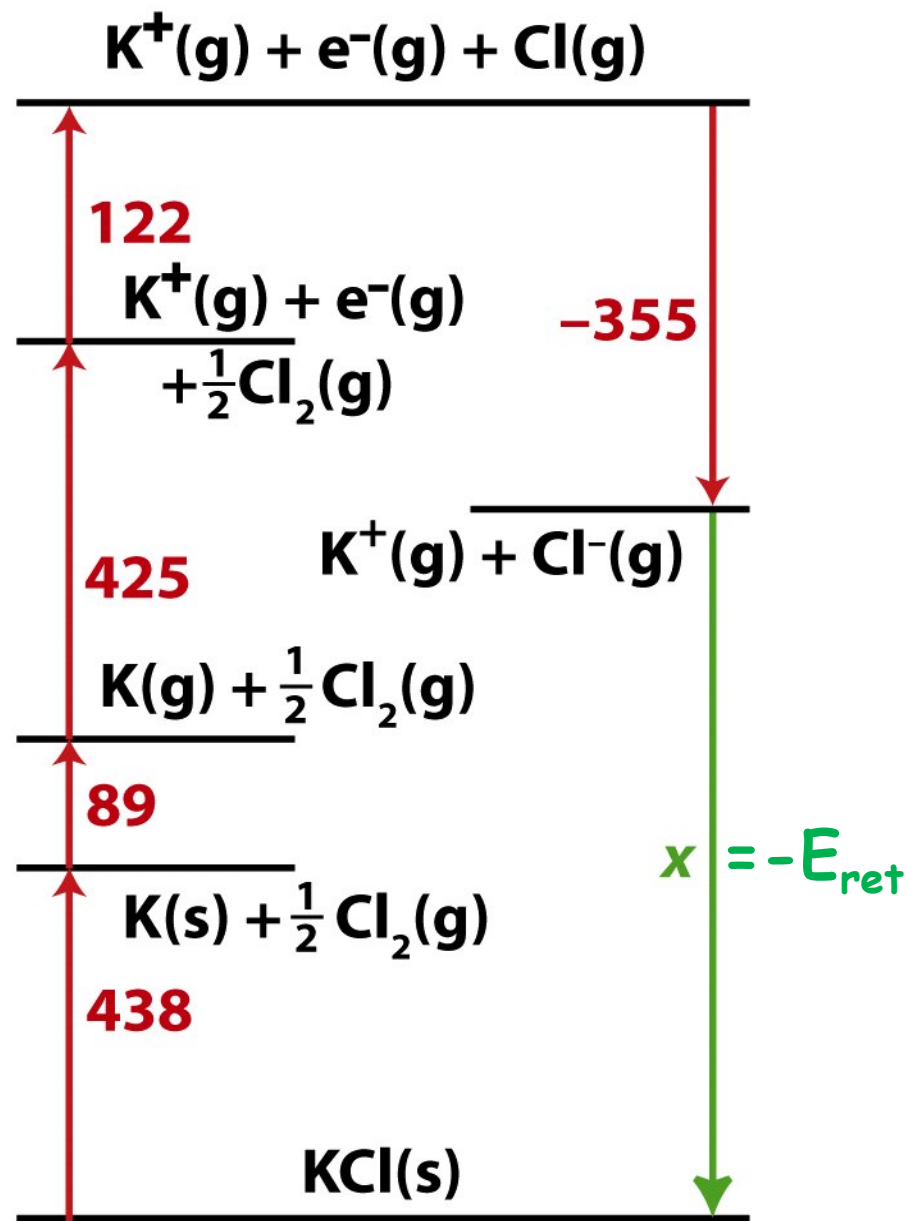
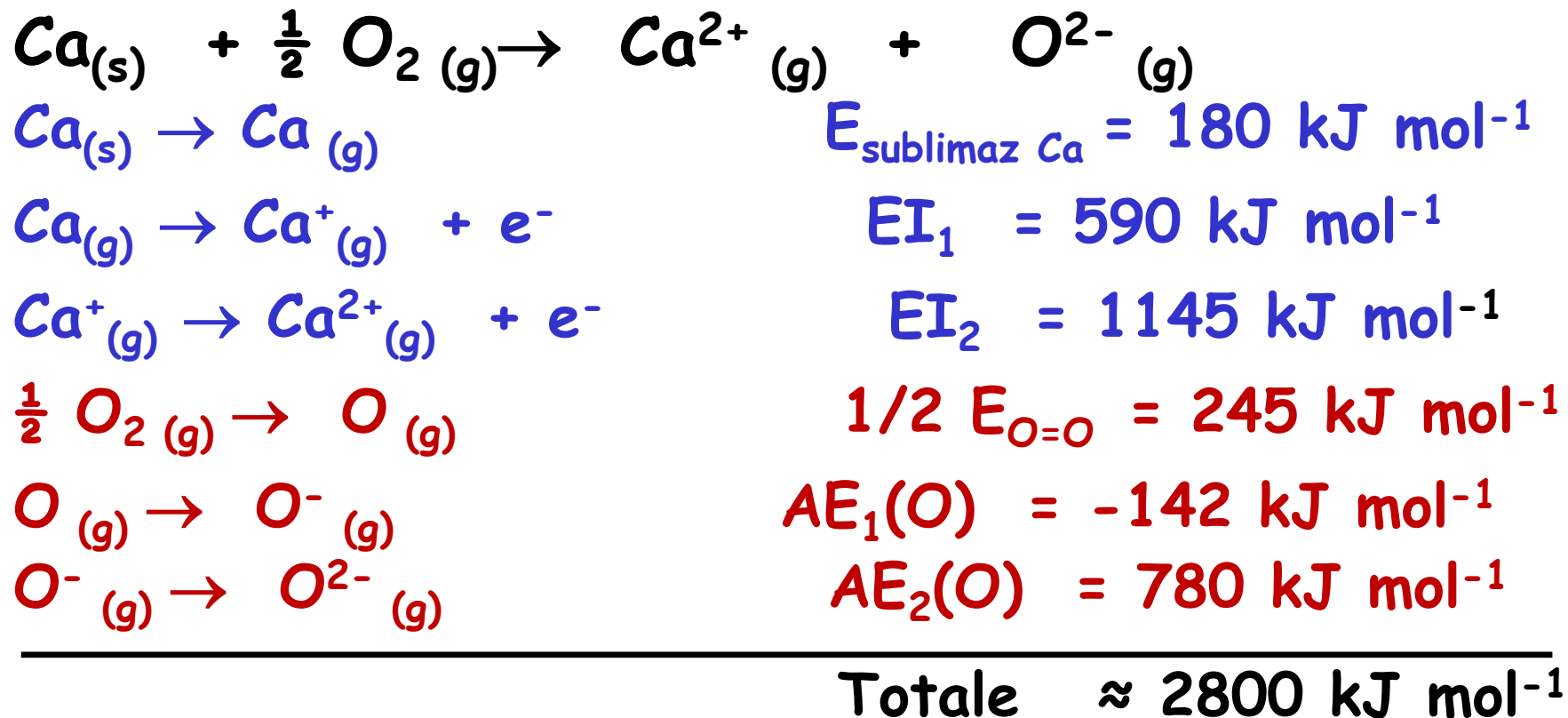


Figure 3-44

Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Formazione di ioni a carica multipla ha un bilancio di energia molto sfavorevole:



$\text{Ca}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)}$ si ha solo perché la difficile formazione degli ioni è più che compensata dalla E_{ret} molto grande

Energia Reticolare in kJ/mol

LiF	1046		LiCl	861		LiBr	818
NaF	929		NaCl	787		NaBr	751
KF	826		KCl	717		KBr	689
CsF	723						
MgCl ₂	2524		CaCl ₂	2260			
MgF ₂	2961		CaBr ₂	1984			
MgO	3850		MgS	3406			
CaO	3461		CaS	3119			
BaO	3114		BaS	2832			

Per reticoli di ioni a carica
multipla E_{ret} molto più grande
che per ioni a carica singola.
Dipende da z^+ , z^- e da d_0

In prima approssimazione:

$$E_{ret} \cong \frac{N_A z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} A$$

																										18/VIII					
1		2																		H											He
2		Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne						
3		Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10		11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
6		Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
7		Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																				
				La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu													
				Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr													

Proprietà di composti ionici

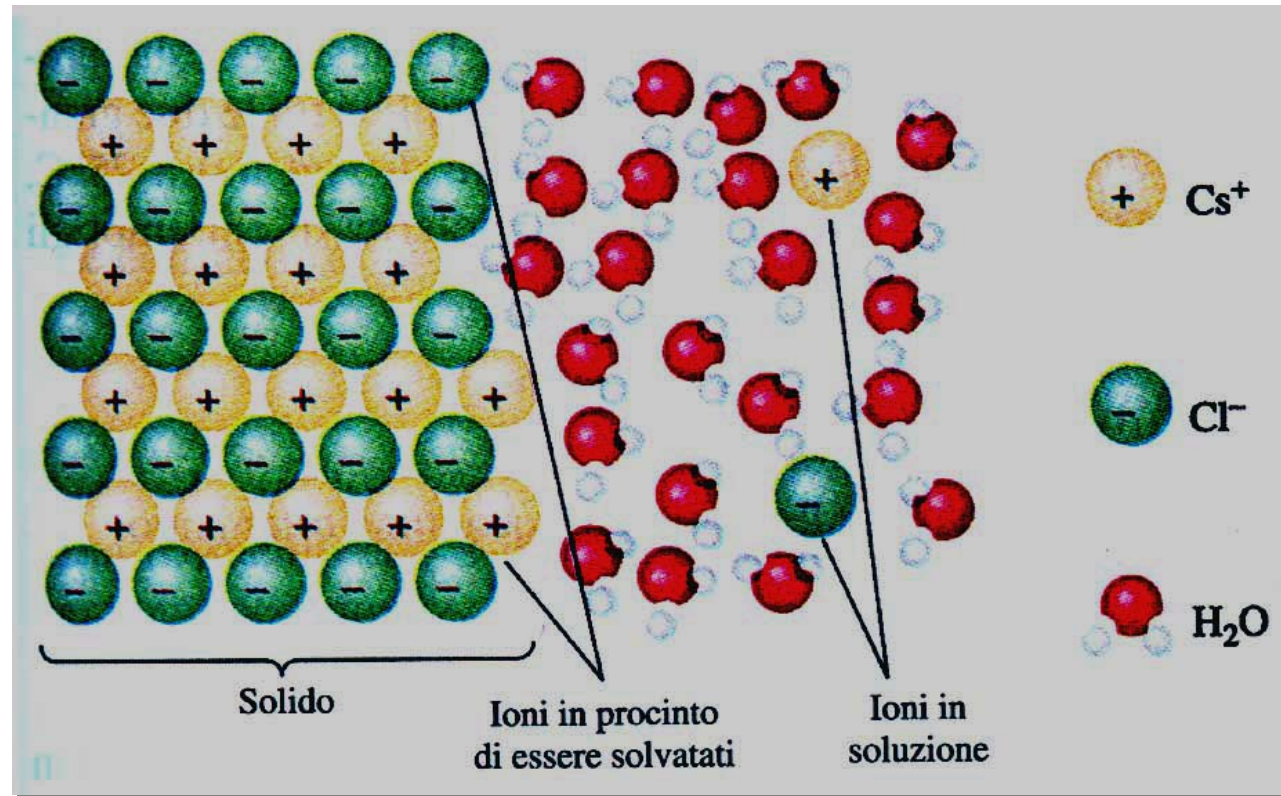
Formano solidi cristallini a causa della natura elettrostatica, a simmetria sferica, del legame

- ▶ punti di fusione e di ebollizione elevati.

Composto	pf (°C)	pe (°C)
CsBr	636	1300
NaI	661	1304
MgCl ₂	714	1412
KBr	734	1435
CaCl ₂	782	>1600
NaCl	801	1413
LiF	845	1676
KF	858	1505
MgO	2852	3600

Proprietà dei composti ionici: solubilità in H_2O

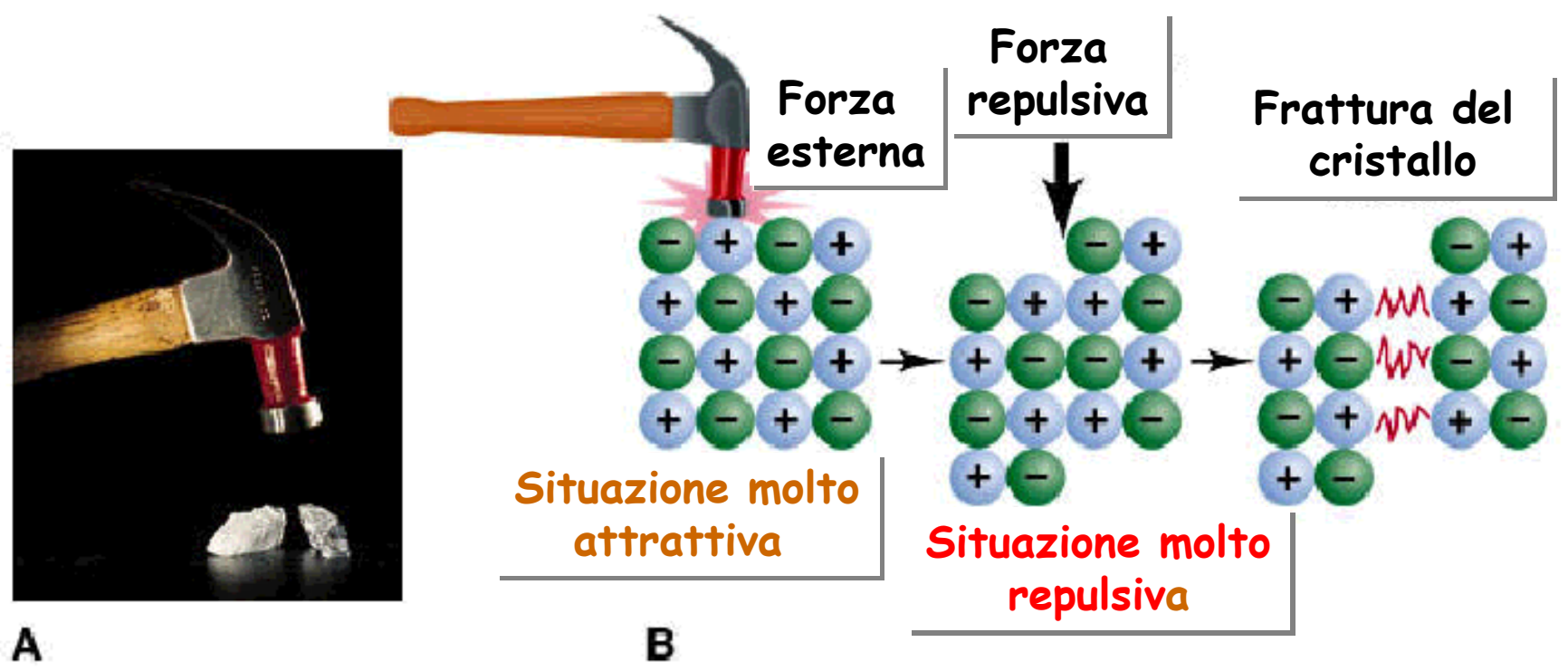
- ▶ Sono *generalmente* solubili in acqua: tale caratteristica è legata alla natura elettrostatica del legame ed alla elevata *costante dielettrica dell'acqua* ($\epsilon = 78.5$ a 25°C).



Insolubili in solventi apolari (e.g. olio, benzina)

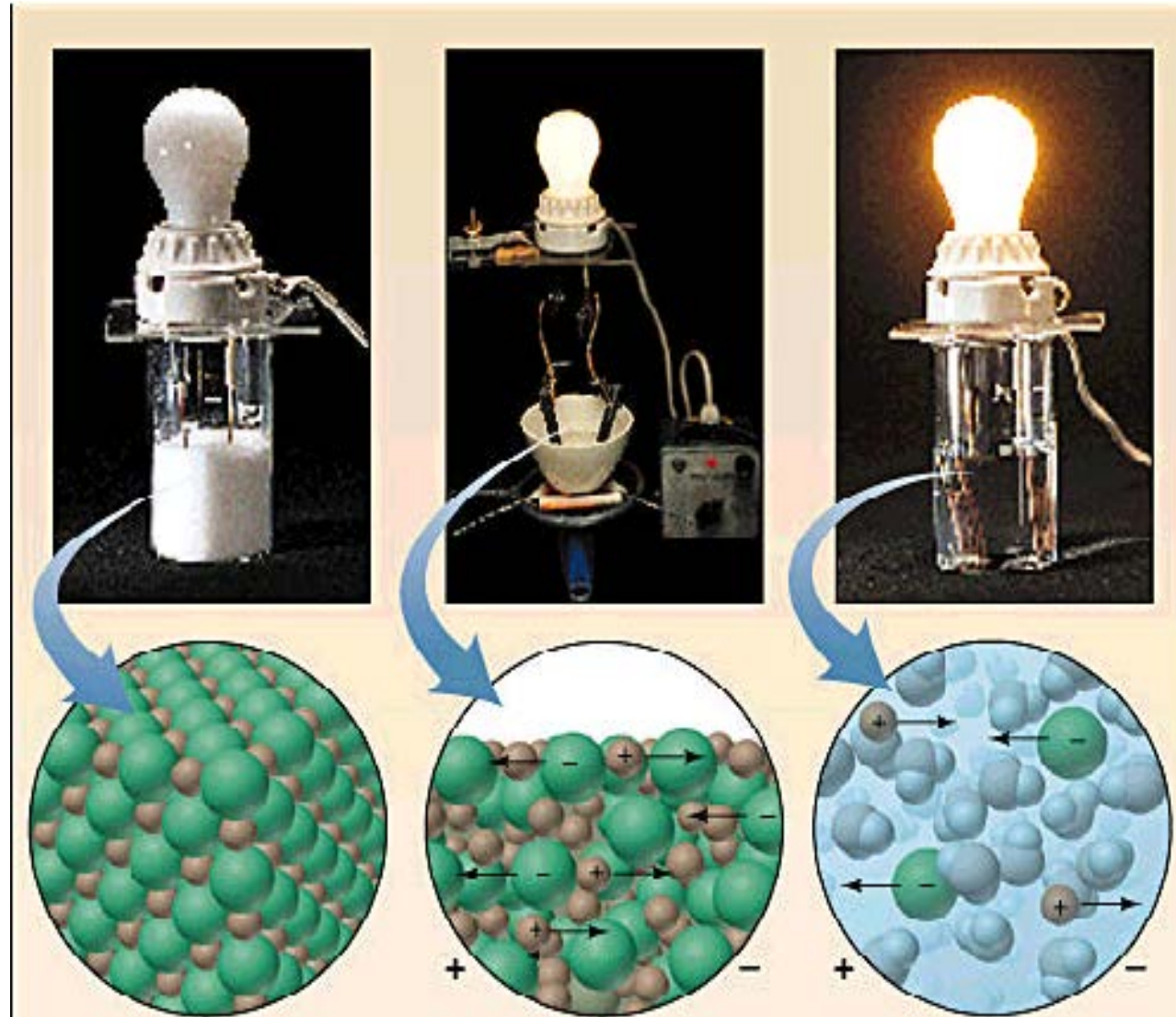
Proprietà di composti ionici: frattura

- Presentano elevata durezza e fragilità



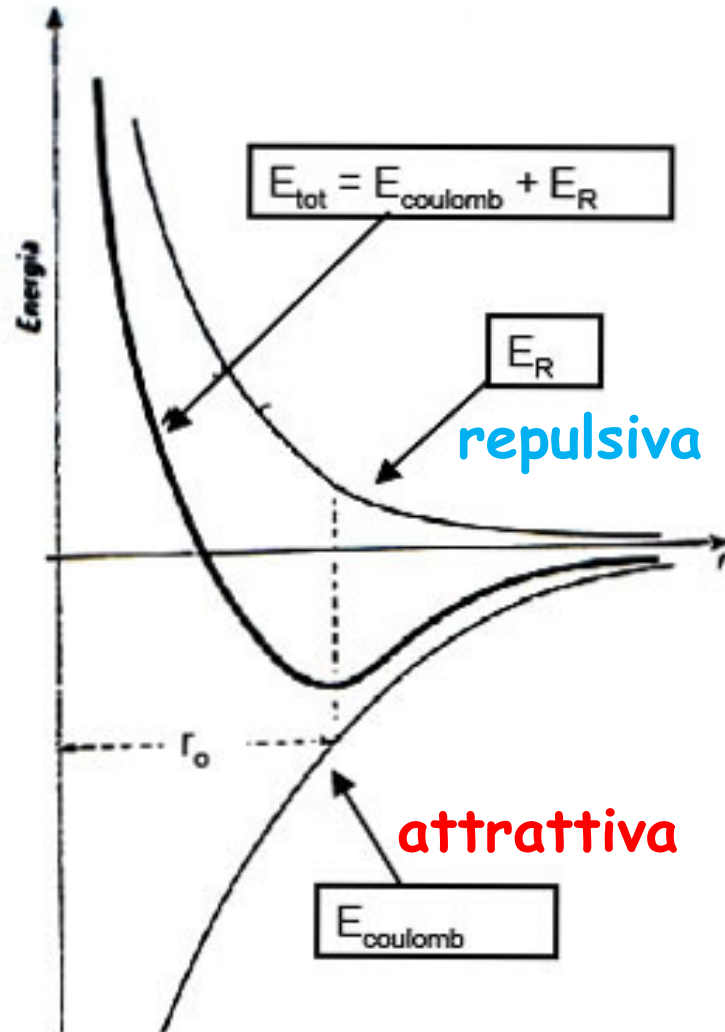
Proprietà di composti ionici: conducibilità

- ▶ Allo stato fuso conducono la corrente.
- ▶ Rendono conduttori solventi *non* conduttori in cui si sciolgono



Modello più accurato:

La distanza r_0 di equilibrio tra ioni risulta da bilancio tra attrazione-repulsione: se sono troppo vicini è repulsiva anche l'interazione tra ioni di carica opposta



Termine repulsivo non elettrostatico, ad esempio:

$$E_R = \frac{B}{r^n}$$

E_{ret-0} per un reticolo ionico, nel punto r_0 (di minimo) calcolata in modo \approx preciso partendo dalla:

$$E = E_{Coul} + E_R = \frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} A + \frac{N_A B}{r^n}$$

$Z^+ = +2$ per catione con carica +2
 $Z^- = -2$ per anione con carica -2

Da derivata parziale rispetto ad r ponendo:

$$\frac{dE}{dr} = 0 = -\frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} A - \frac{n N_A B}{r^{n+1}}$$

da cui

$$B = -\frac{z^+ z^- e^2 r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} A$$

n dipende dal tipo di ione: $5 < n < 12$

e
$$E_0 = -E_{Ret} = \frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} A \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Equazione di Born-Landé: sottostima di E_{ret} del 3-4%

\Rightarrow polarizzazione tra primi e secondi vicini

Configur. elettr. ione	n
He (Li ⁺ , Be ²⁺ ..)	5
Ne (Na ⁺ , Be ²⁺ , F ⁻ , O ²⁻)	7
Ar, Cu ⁺	9
Kr, Ag ⁺	10
Xe, Au ⁺	12

IUPAC Periodic Table of the Elements

												18					
1 H hydrogen 1.007 94(7)												2 He helium 4.002 602(2)					
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)											13 B boron 10.811(7)	14 C carbon 12.0107(8)	15 N nitrogen 14.0067(2)	16 O oxygen 15.9994(3)	17 F fluorine 18.998 4032(5)	10 Ne neon 20.1797(6)
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)											13 Al aluminium 26.981 538(2)	14 Si silicon 28.0855(3)	15 P phosphorus 30.973 761(2)	16 S sulfur 32.065(5)	17 Cl chlorine 35.453(2)	18 Ar argon 39.948(1)
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.9479(1)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							

Key:

atomic number
Symbol
name
standard atomic weight



57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]

Notes

- "Aluminium" and "caesium" are commonly used alternative spellings for "aluminum" and "cesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Loss, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

Ottengo risultati analoghi con l'equazione di Born-Mayer:

$$E_0 = \frac{N_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} A \left(1 - \frac{d^*}{r_0} \right)$$

$z^+ = +2$ per catione con carica +2
 $z^- = -2$ per anione con carica -2

ricavata in modo simile alla Born-Landé ma con il termine repulsivo:

$$E_R = e^{-\frac{r}{d^*}} \quad \text{dove } d^* \text{ vale } \sim 34.5 \text{ pm}$$

L'equazione di Kapustinskii è una versione semplificata empirica:

$$E_0 = \frac{1.202 \cdot 10^5 z^+ z^- v}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0} \right) (kJ \text{ mol}^{-1})$$

$r_0 = (r^+ + r^-)$ in pm e $v = \text{nr ioni in unità formula}$; non serve A

Confronto legame KF: ionico vs. covalente

