

# *Il legame chimico*

*La teoria di Lewis*

*Il legame ionico*

# Il legame chimico

## 1. Metallo con non metallo:

*Trasferimento di elettroni e legame ionico*

## 2. Non metallo con non metallo:

*Condivisione di elettroni e legame covalente*

## 3. Metallo con metallo:

*“Mare” di elettroni e legame metallico*

# Il legame chimico

## *Legame ionico*

attrazione elettrostatica tra ioni di segno opposto NaCl)

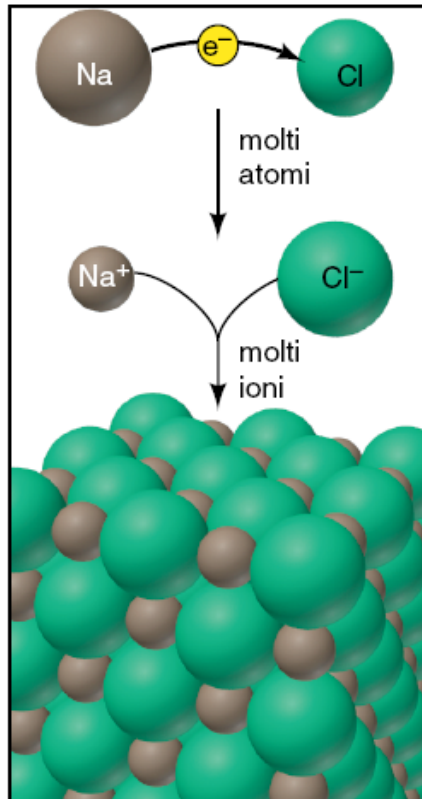
## *Legame covalente*

compartecipazione di elettroni tra due atomi (Cl<sub>2</sub>)

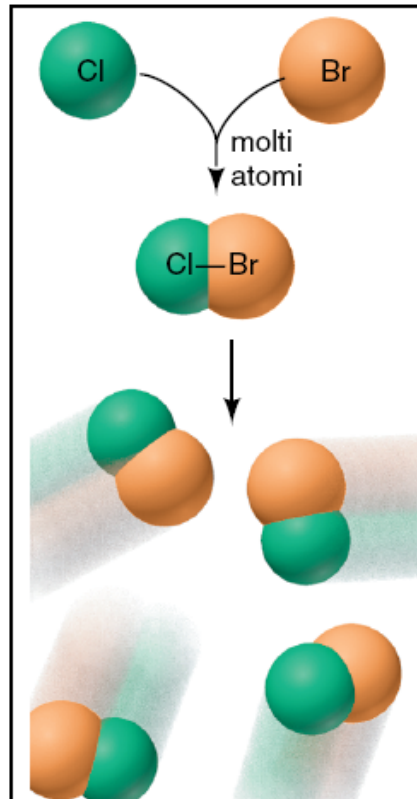
## *Legame metallico*

compartecipazione di elettroni tra un gran numero di atomi (Na)

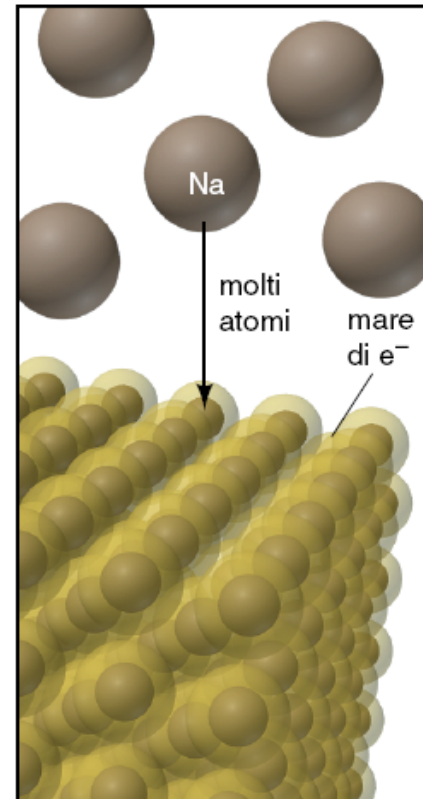
# Il legame chimico



A Legame ionico



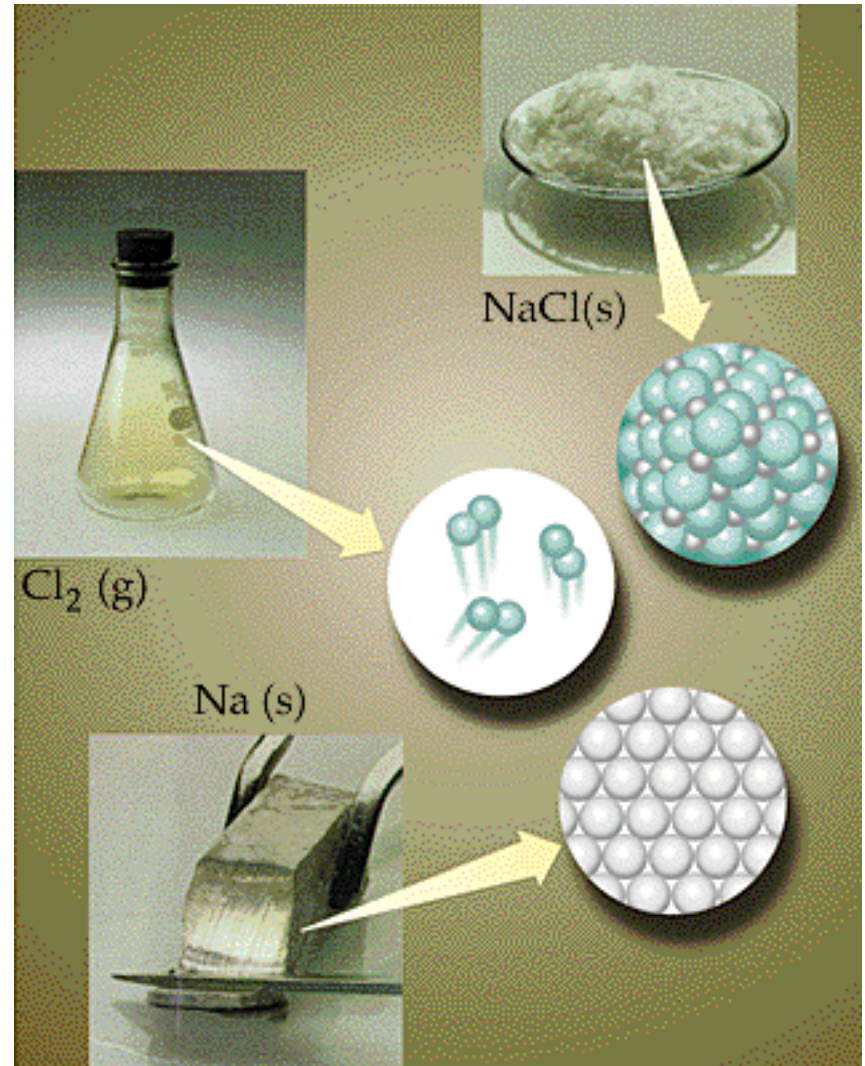
B Legame covalente



C Legame metallico

# Il legame chimico

**In tutti i casi elettroni vengono messi a comune o trasferiti tra atomi.**



# La teoria di Lewis

- Gli elettroni coinvolti nel legame sono detti *elettroni di valenza*.
- Gli elettroni di valenza sono quelli situati nel guscio più esterno di un atomo (*guscio di valenza*).
- Tranne che nei gas nobili il guscio di valenza è incompleto, cioè non ha la configurazione  $s^2p^6$ .
- La configurazione  $s^2p^6$  è quella più stabile.
- Gli atomi formano composti perché in questo modo possono raggiungere la configurazione dei gas nobili.

# La teoria di Lewis

**La configurazione  $s^2p^6$  è la più stabile come dimostra:**

- la stabilità dei gas nobili che allo stato elementare sono monoatomici e praticamente non reattivi.**
- la bassa energia di prima ionizzazione degli elementi del gruppo 1A, che perdendo un elettrone raggiungono la configurazione del gas nobile.**
- la alta affinità elettronica degli elementi del gruppo 7A, che acquistando un elettrone raggiungono la configurazione del gas nobile.**

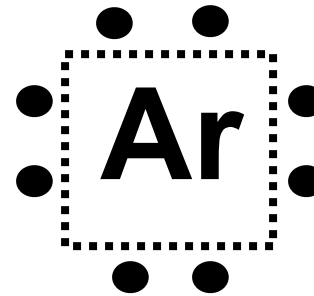
# La teoria di Lewis

- Nella teoria di Lewis gli elettroni vengono rappresentati da punti attorno al simbolo dell'elemento.
- Queste rappresentazioni si chiamano *strutture di Lewis*.
- Nelle strutture di Lewis si riportano solo gli elettroni che stanno negli orbitali più esterni, quelli che appartengono al guscio di valenza.



# Teoria di Lewis

Gli elettroni vengono generalmente piazzati sui quattro lati di un ideale quadrato disegnato attorno al simbolo dell'atomo.



		1A(1)	2A(2)
		$ns^1$	$ns^2$
Periodo	2	• Li	• Be •
	3	• Na	• Mg •

3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
$ns^2np^1$	$ns^2np^2$	$ns^2np^3$	$ns^2np^4$	$ns^2np^5$	$ns^2np^6$
• B •	• C • •	• N • •	• O • •	• F • •	• Ne • •
• Al •	• Si • •	• P • •	• S • •	• Cl • •	• Ar • •

# Teoria di Lewis

## Regola dell'ottetto

**Gli atomi tendono a guadagnare, perdere o mettere a comune elettroni in modo da raggiungere otto elettroni nel guscio di valenza.**

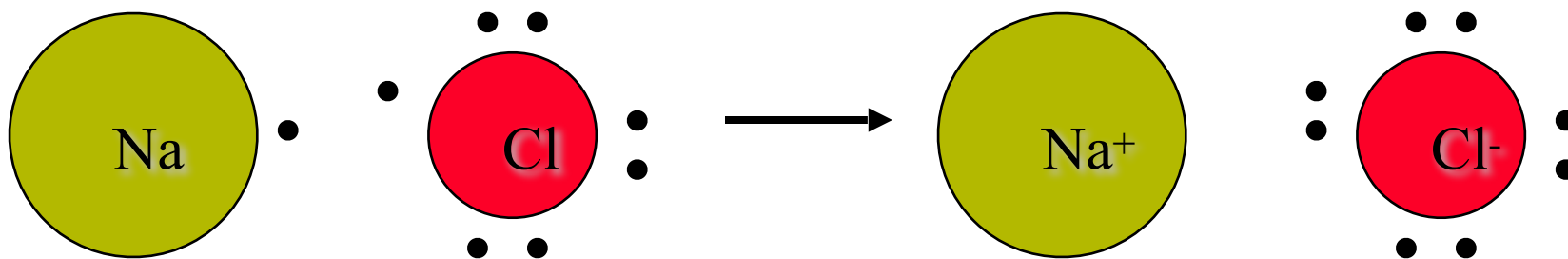
**TABLE 8.1** Lewis Symbols

Element	Electron Configuration	Lewis Symbol	Element	Electron Configuration	Lewis Symbol
Li	[He]2s <sup>1</sup>	Li·	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	Na·
Be	[He]2s <sup>2</sup>	·Be·	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	·Mg·
B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	·B·	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	·Al·
C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	·C·	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	·Si·
N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	·N·	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	·P·
O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	·O·	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	·S·
F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	·F·	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	·Cl·
Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	·Ne·	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	·Ar·

# Legame Ionico

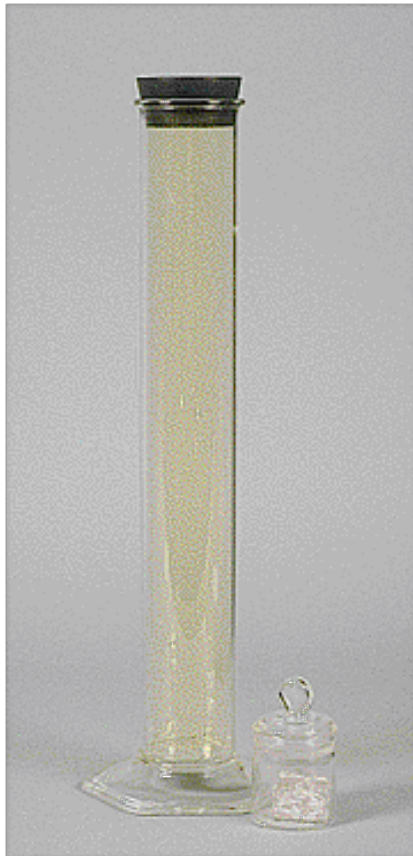
Il modo più semplice per raggiungere l'ottetto è quello di acquistare o cedere elettroni formando ioni negativi (anioni) o positivi (cationi).

Consideriamo la reazione tra cloro e sodio:

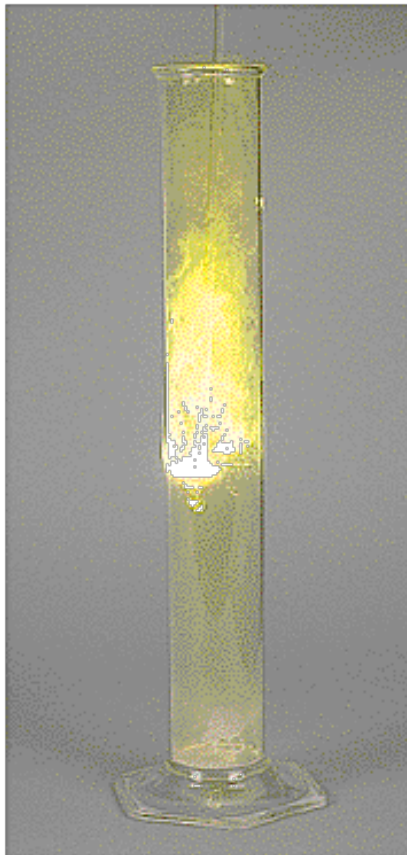


# Legame Ionico

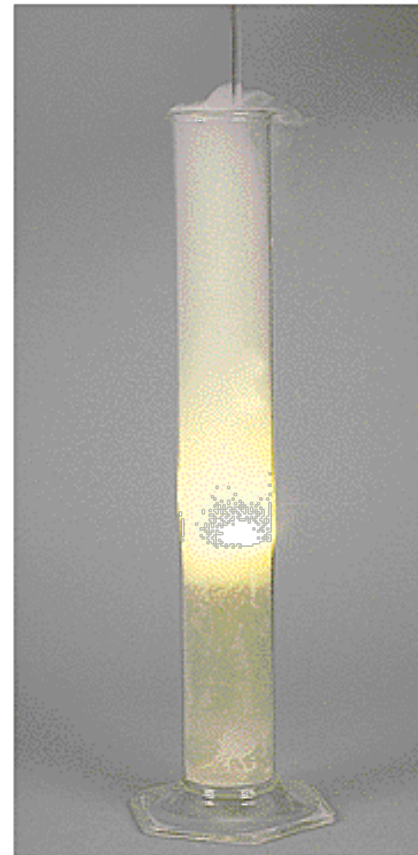
**La reazione è spontanea e piuttosto violenta:**



(a)



(b)



(c)

# Legame Ionico

## Energetica della formazione del legame ionico



- Questa reazione è molto esotermica.
- Il sodio perde un elettrone e diventa  $\text{Na}^+$ .
- Il cloro acquista un elettrone e diventa  $\text{Cl}^-$ .
- $\text{Na}^+$  acquista la configurazione elettronica del Ne.
- $\text{Cl}^-$  acquista la configurazione elettronica dell'Ar.
- $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  hanno raggiunto la configurazione elettronica  $s^2p^6$  dei gas nobili.

# Legame Ionico

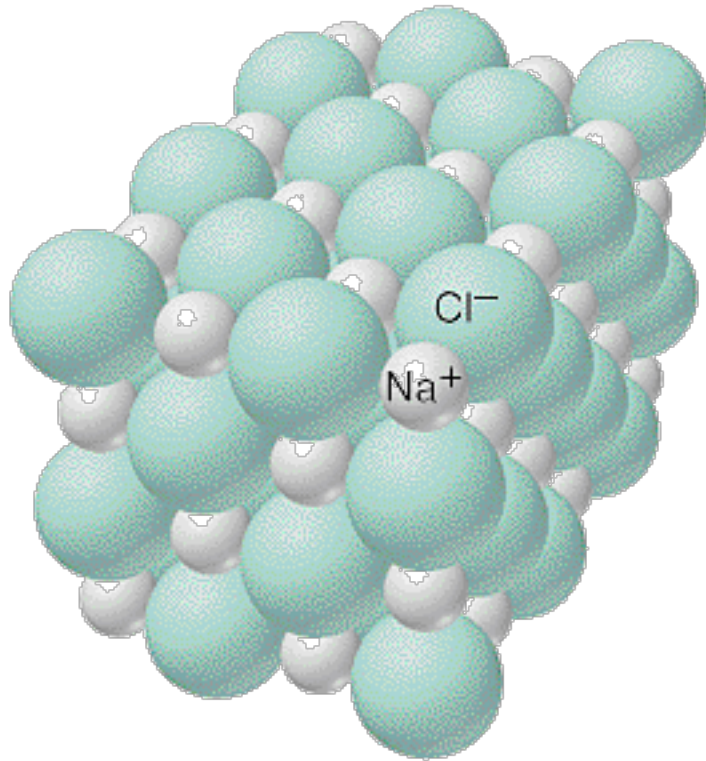
**Il NaCl ha una struttura molto regolare nella quale ogni ione  $\text{Na}^+$  è circondata da sei ioni  $\text{Cl}^-$ .**

**Ogni ione  $\text{Cl}^-$  è circondato da sei ioni  $\text{Na}^+$ .**

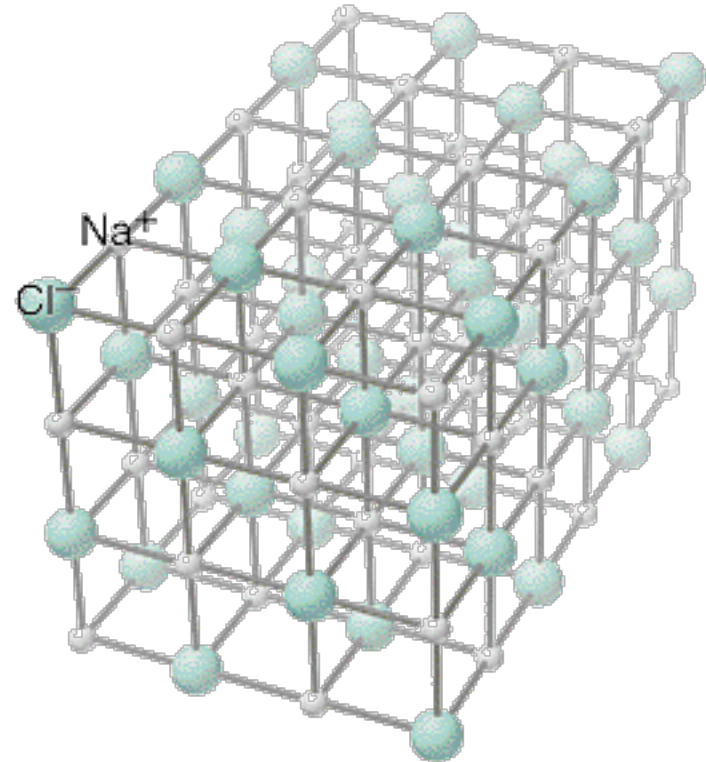
**Gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  sono disposti regolarmente in un reticolo tridimensionale.**

**In questo reticolo gli ioni si trovano impacchettati nella maniera più compatta possibile.**

# Legame Ionico



(a)



(b)

# Legame Ionico

## Energetica della formazione del legame ionico

**La formazione degli ioni isolati  $\text{Na}^+(g)$  e  $\text{Cl}^-(g)$  dagli atomi isolati  $\text{Na}(g)$  e  $\text{Cl}(g)$  è endotermica.**

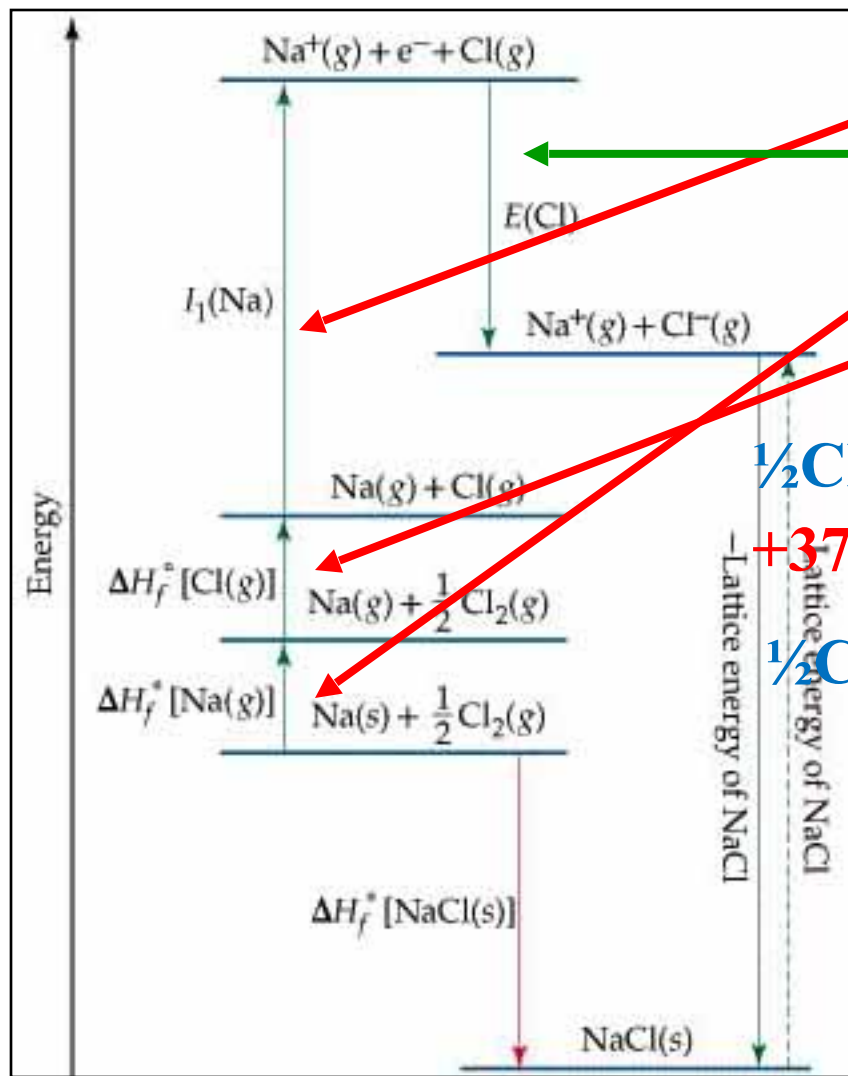
**Si noti che lo stato di atomi isolati corrisponde allo stato gassoso.**

**Le energie di formazione di  $\text{Na}^+(g)$  e  $\text{Cl}^-(g)$  dagli atomi isolati corrispondono rispettivamente all'energia di ionizzazione del Na e all'affinità elettronica del Cl.**



# Legame Ionico

## Energetica della formazione del legame ionico



$+377 \text{ kJ/mole}$

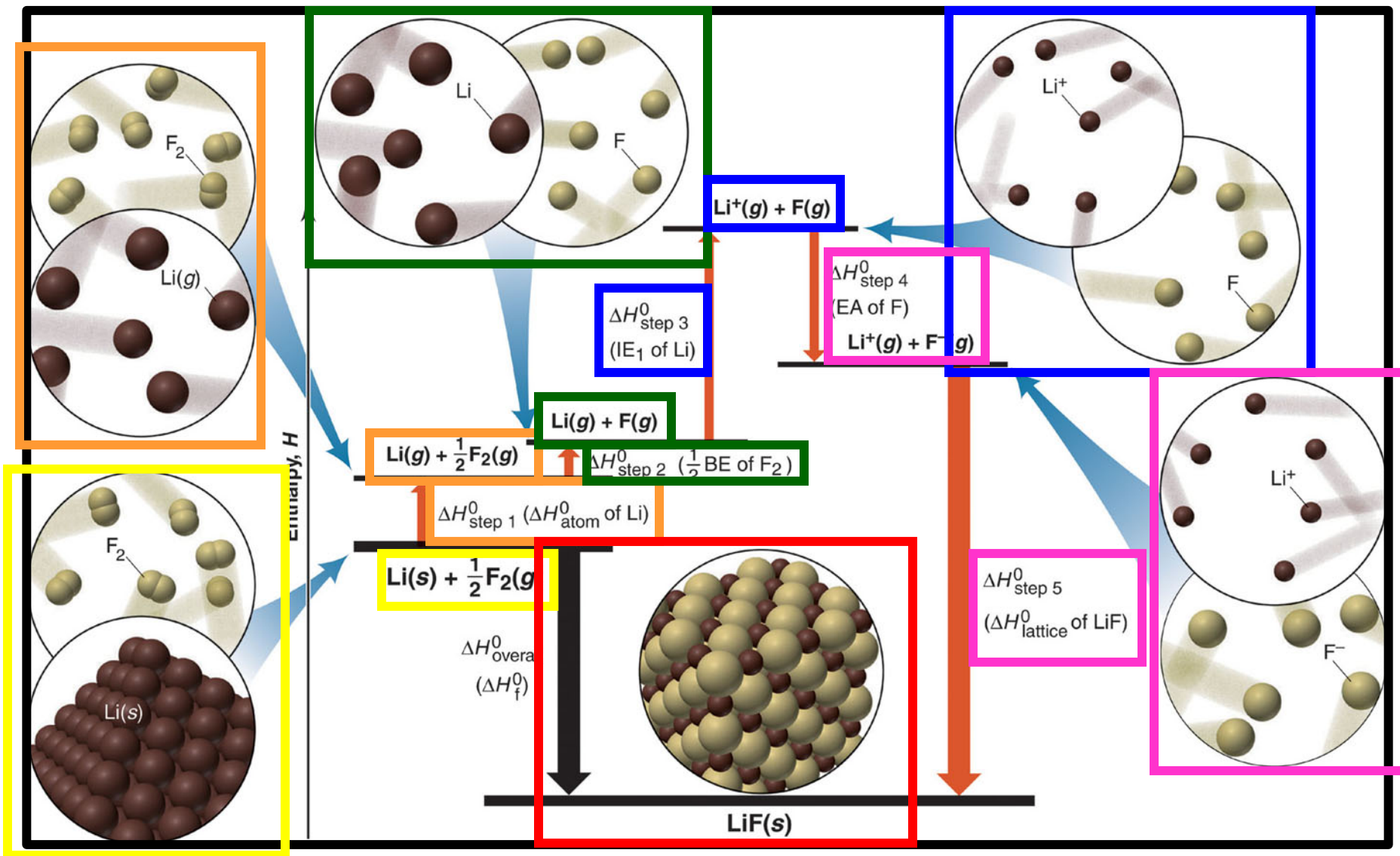


$-411 \text{ kJ/mole}$



$-788 \text{ kJ/mole}$

# Legame Ionico



# Legame Ionico

## Energetica della formazione del legame ionico

La reazione  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s})$  è **fortemente esotermica** ( $\Delta H = -788 \text{ kJ/mol}$ ) e corrisponde alla formazione del reticolo cristallino determinata dall'interazione di ioni di segno opposto.

L'energia della reazione opposta:



si chiama **Energia di reticolo** ( $\Delta H_{\text{lattice}}$ ) ed è l'energia richiesta per separare una mole di un composto ionico negli ioni (considerati allo stato gassoso) che lo compongono.

La reazione  $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g})$  è endotermica ( $\Delta H = +788 \text{ kJ/mol}$ ).

# Legame Ionico

## Energetica della formazione del legame ionico

L'energia di reticolo dipende da:

-la carica degli ioni

-la dimensione degli ioni

La carica degli ioni influenza l'energia di reticolo in quanto la forza di attrazione fra gli ioni è determinata dall'equazione di Coulomb:

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

$Q_1, Q_2$  = cariche degli ioni

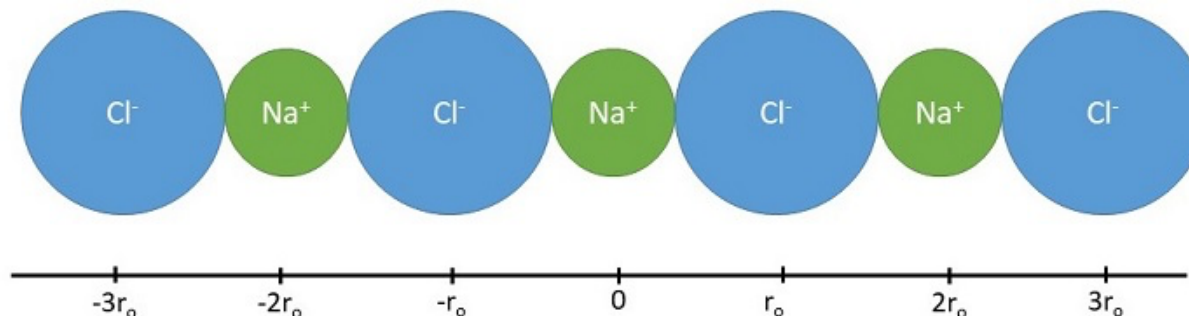
$k = 8.99 \times 10^9 \text{ J-m/c}^2$

$d$  = distanza tra gli ioni

# Costante di Madelung

- Se avessimo un reticolo unidimensionale dovremmo sommare attrazioni e repulsioni fra cariche a distanze crescenti. Ottenendo una serie armonica a segni alterni

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left[ 2 \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \right]$$

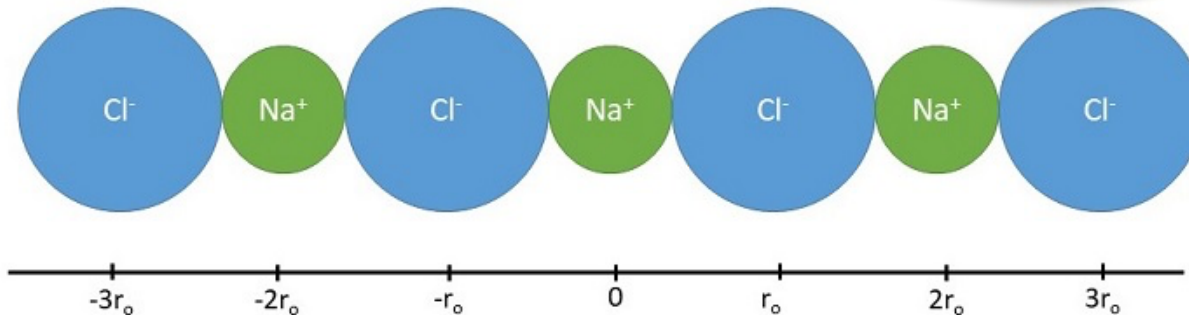


# Costante di Madelung

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \left[ 2 \left( 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \right]$$

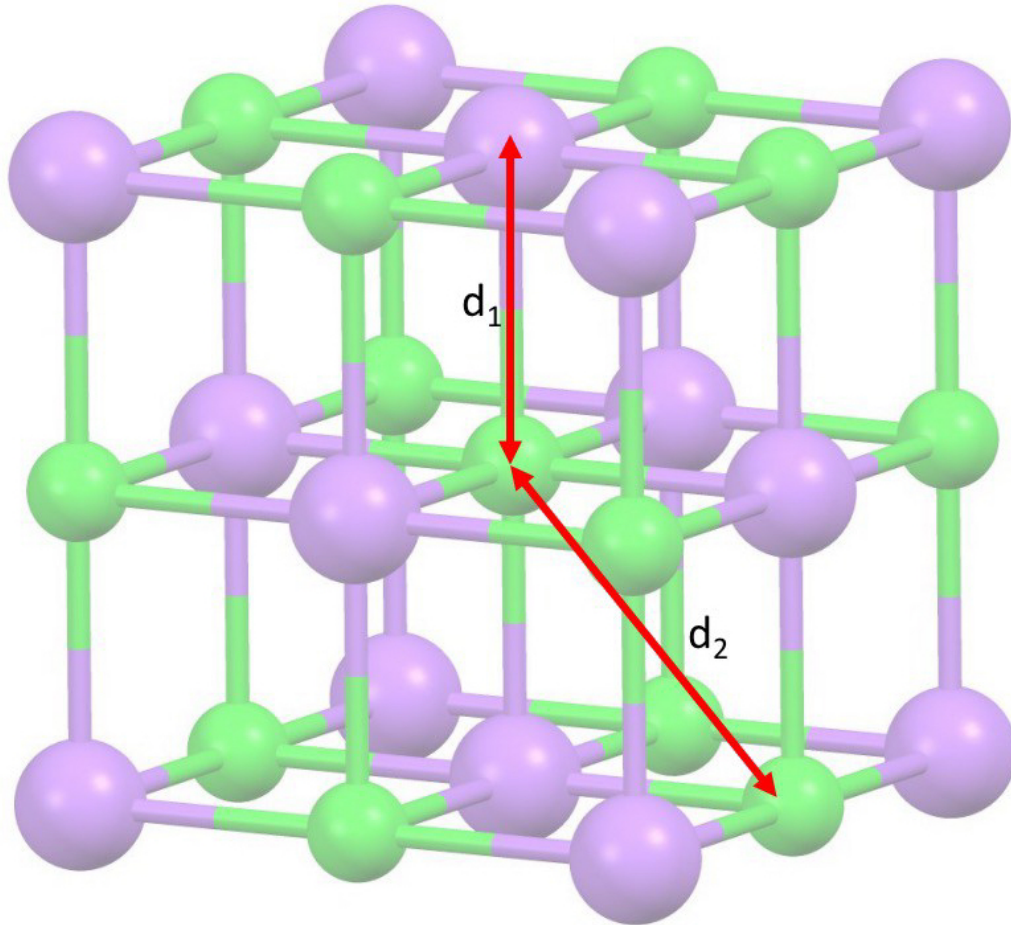
Potenziale  
fra primi vicini

Serie  
numerica  
 $2\ln(2)$



# *Costante di Madelung*

$$E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} M$$



# *Costante di Madelung*

<b>Compound</b>	<b>Crystal Lattice</b>	<b><i>M</i></b>	<b><i>A : C</i></b>
NaCl	NaCl	1.74756	6 : 6
CsCl	CsCl	1.76267	6 : 6
CaF <sub>2</sub>	Cubic	2.51939	8 : 4
CdCl <sub>2</sub>	Hexagonal	2.244	
MgF <sub>2</sub>	Tetragonal	2.381	
ZnS (wurtzite)	Hexagonal	1.64132	
TiO <sub>2</sub> (rutile)	Tetragonal	2.408	6 : 3
bSiO <sub>2</sub>	Hexagonal	2.2197	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rhombohedral	4.1719	6 : 4

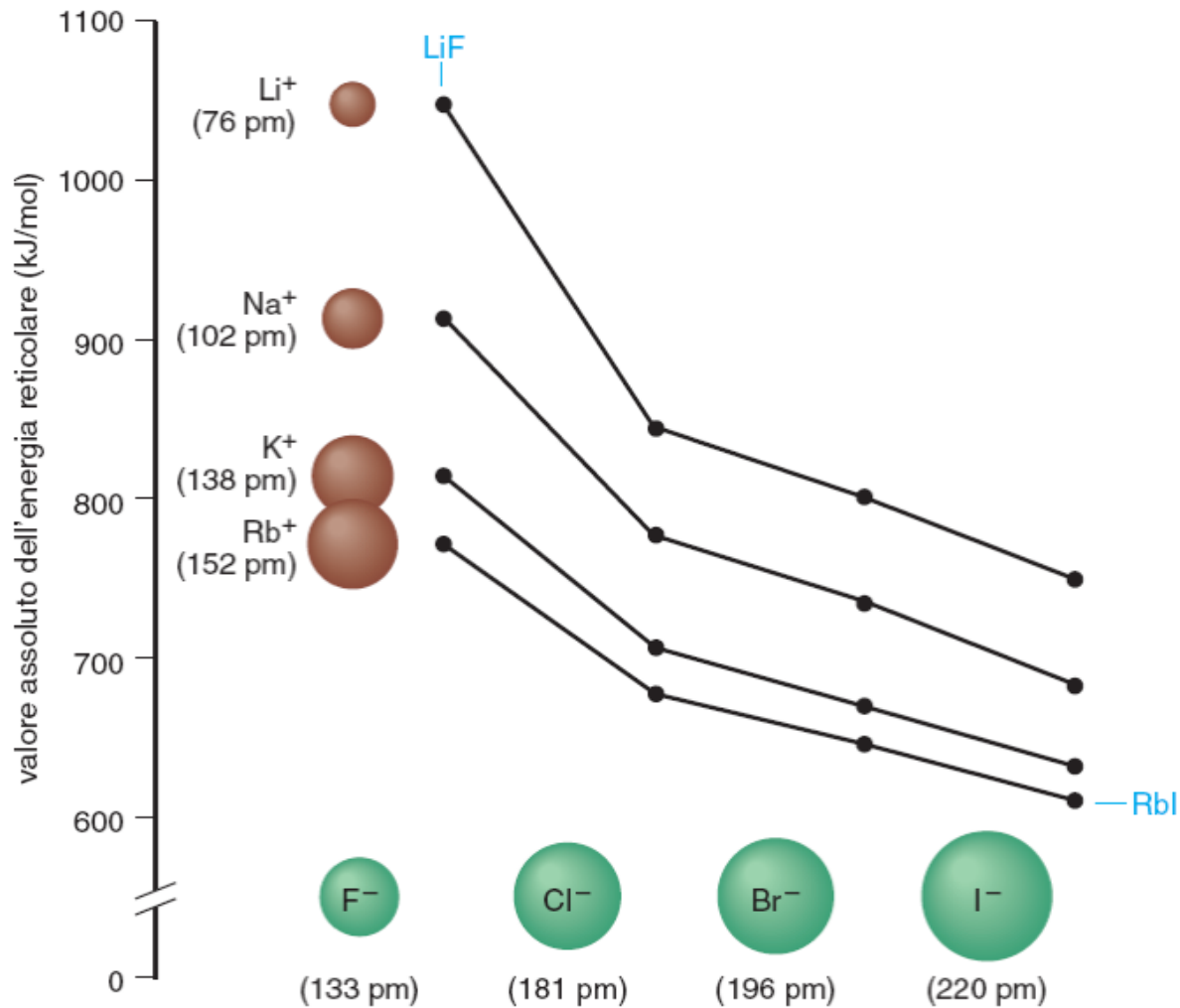


# Costante di Madelung

Columns 3 to 6 show the deviations in number of ions in equivalent spheres centered on  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{F}^-$  ions, and the net charges within that spheres.

$L/a$	$N_{\text{cell}}$	$N_{\text{sphere}} - N_{\text{cell}}$		Sphere net charge		Madelung constant	
		$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{F}^-$	This work	$\Delta, \%$
2	12	-3	-1	-6	1	4.8351	-4.06
4	96	3	13	30	-25	5.1141	+1.47
6	324	-29	-17	-34	5	5.0442	+0.09
8	768	-39	-43	18	-5	5.0223	-0.35
10	1500	-1	5	94	-53	5.0424	+0.05
12	2592	31	19	38	-7	5.0531	+0.26
14	4116	93	61	18	23	5.0454	+0.11
16	6144	-19	-61	154	-35	5.0370	-0.06
18	8748	-17	-89	-34	89	5.0379	-0.04
20	12000	21	37	-30	-1	5.0422	+0.05
22	15972	5	83	298	-227	5.0407	+0.02
Exact =						5.0398	

# Legame Ionico

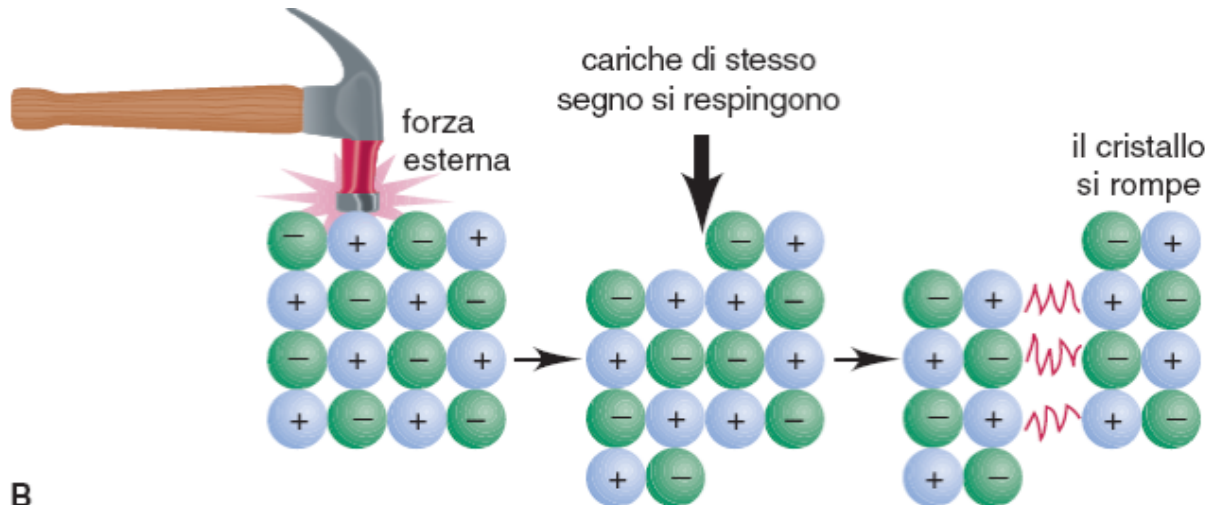


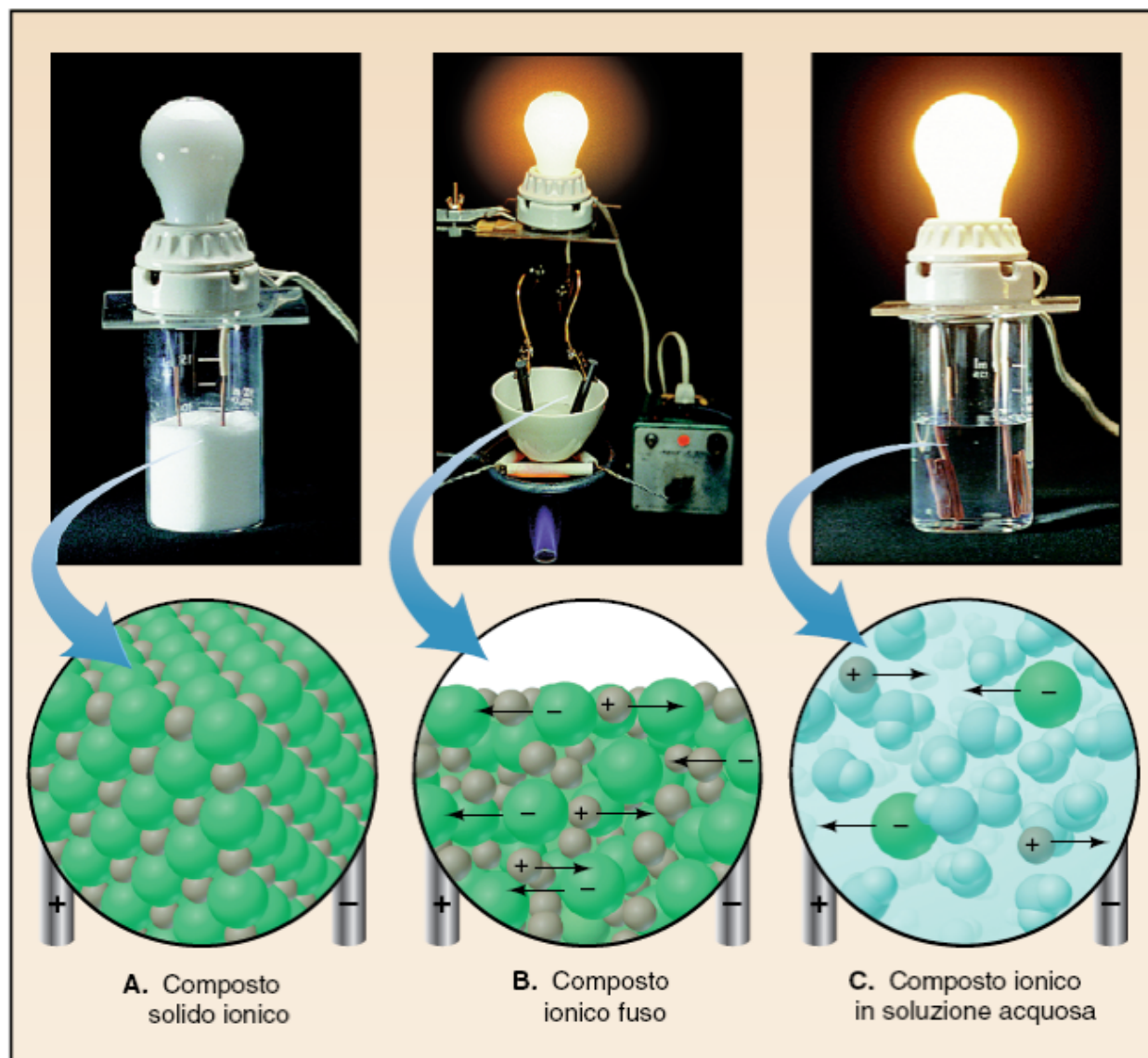
# Legame Ionico



A

**Un composto ionico se sottoposto ad una forza esterna si rompe**



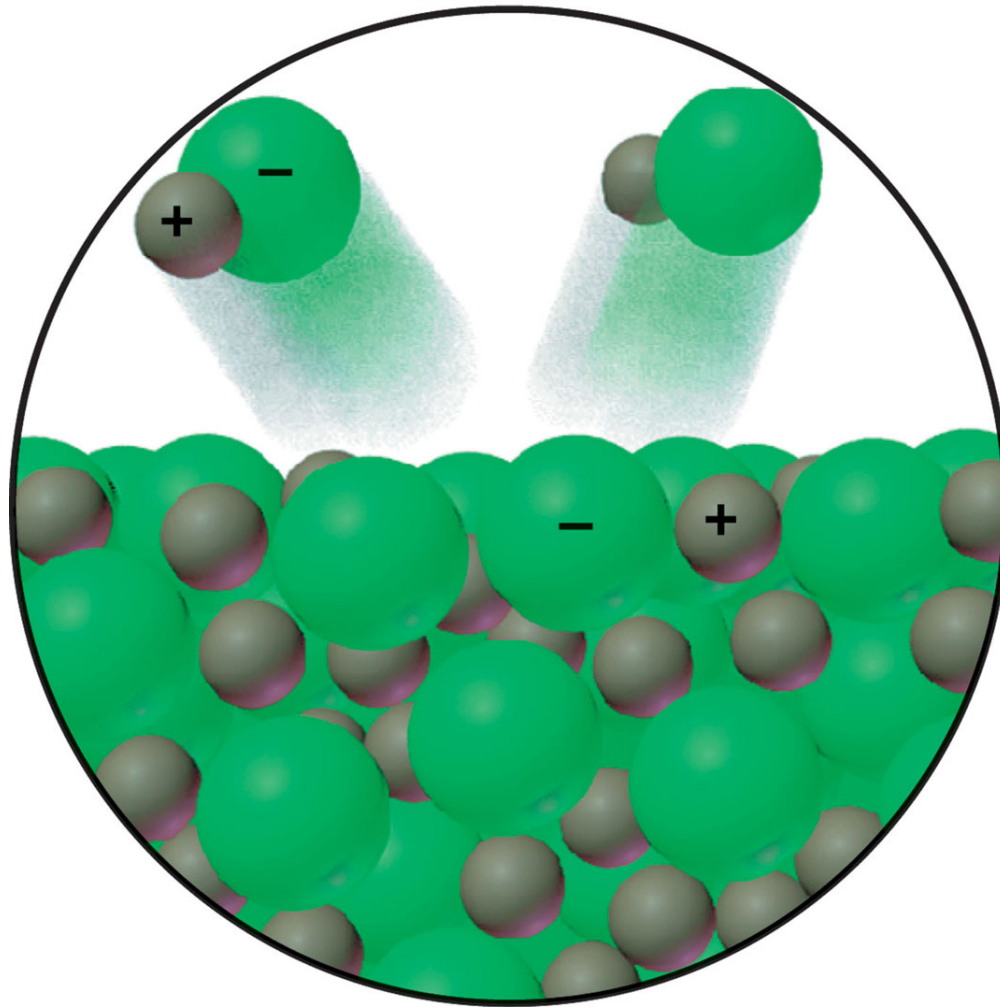


# Legame Ionico

**I composti ionici sono solidi altofondenti**

Composto	Temperatura di fusione (°C)	Temperatura di ebollizione (°C)
CsBr	636	1300
NaI	661	1304
MgCl <sub>2</sub>	714	1412
KBr	734	1435
CaCl <sub>2</sub>	782	>1600
NaCl	801	1413
LiF	845	1676
KF	858	1505
MgO	2852	3600

# Legame Ionico



# Legame Ionico

## Energetica della formazione del legame ionico

**Lattice Energies for Some Ionic Compounds**

<b>Compound</b>	<b>Lattice Energy (kJ/mol)</b>	<b>Compound</b>	<b>Lattice Energy (kJ/mol)</b>
LiF	1030	MgCl <sub>2</sub>	2326
LiCl	834	SrCl <sub>2</sub>	2127
LiI	730		
NaF	910	MgO	3795
NaCl	788	CaO	3414
NaBr	732	SrO	3217
NaI	682		
KF	808	ScN	7547
KCl	701		
KBr	671		
CsCl	657		
CsI	600		

# Legame Ionico

## Configurazioni elettronica degli ioni di elementi rappresentativi

- gli ioni degli elementi rappresentativi hanno in generale la configurazione elettronica dei gas nobili più vicini.

Mg : [Ne]3s<sup>2</sup>

Mg<sup>+</sup>: [Ne]3s<sup>1</sup> **instabile**

Mg<sup>2+</sup>: [Ne] **stabile**

Cl : [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>

Cl<sup>-</sup>: [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup> = [Ar] = **stabile**



# Legame Ionico

## Ioni dei metalli di transizione

- Le cariche più comuni degli ioni sono +1, +2, +3
- In generale gli elettroni vengono persi secondo  $n$  decrescente (cioè gli elettroni sono rimossi prima dal 4s poi dal 3d).

## Ioni poliatomici

- sono dei composti molecolari, legati covalentemente e dotati di carica  
( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )

# Legame Ionico

- I cationi sono più piccoli degli atomi neutri.
- **Gli anioni sono più grandi degli atomi neutri.**
- Per ioni della stessa carica la dimensione cresce scendendo lungo un gruppo.

**Serie isoelettroniche:** sono serie di atomi o ioni che hanno lo stesso numero di elettroni.



In una serie isoelettronica la dimensione diminuisce al crescere della carica nucleare.