

# Il legame chimico

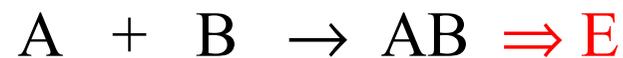
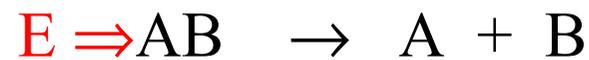
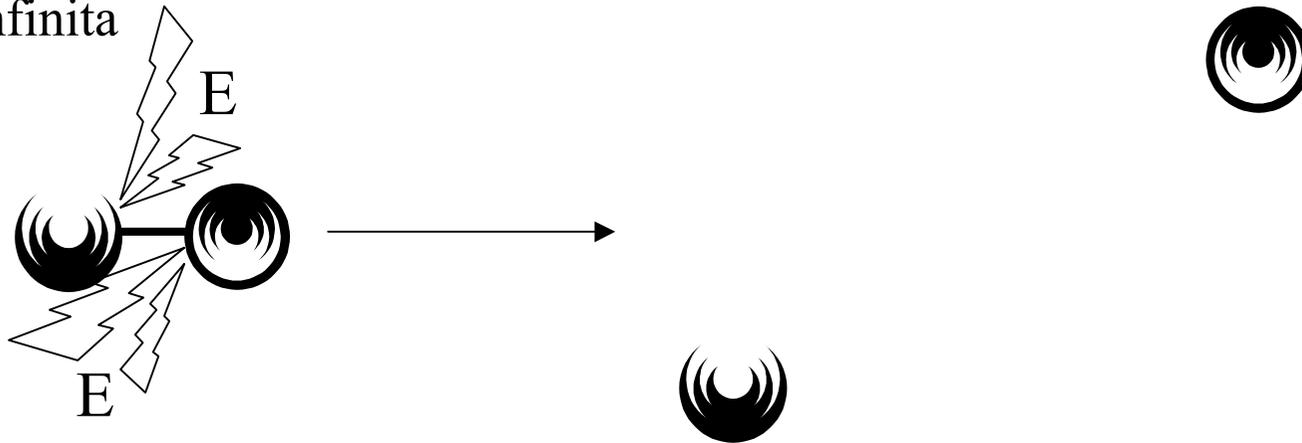
Si definisce “Legame chimico” l’effetto correlato alla forza che tiene uniti due atomi

**Elemento**, o sostanza elementare, se vi è un legame tra atomi uguali

**Composto**, o sostanza composta, se vi è un legame tra atomi diversi

## Energia di legame

È l’energia necessaria per rompere il legame chimico portando gli atomi neutri a distanza infinita



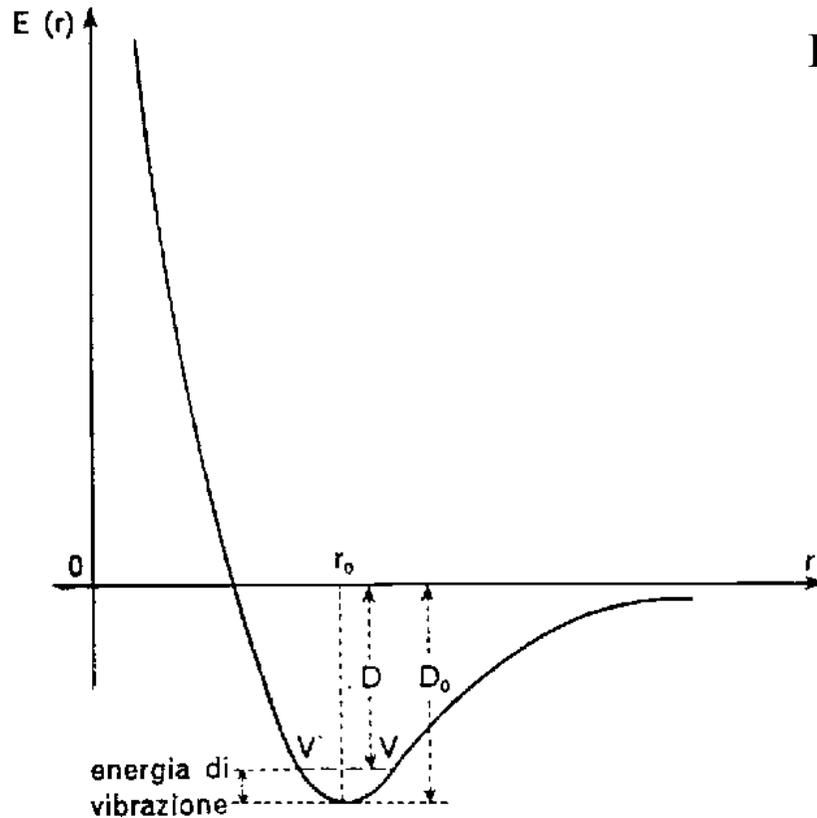
Si dice che tra due atomi A e B si forma un legame chimico quando essi tendono a formare un aggregato stabile AB tale che per ridurlo di nuovo allo stato di atomi isolati sia richiesta la spesa di una certa quantità di energia.

Equazione di Mors

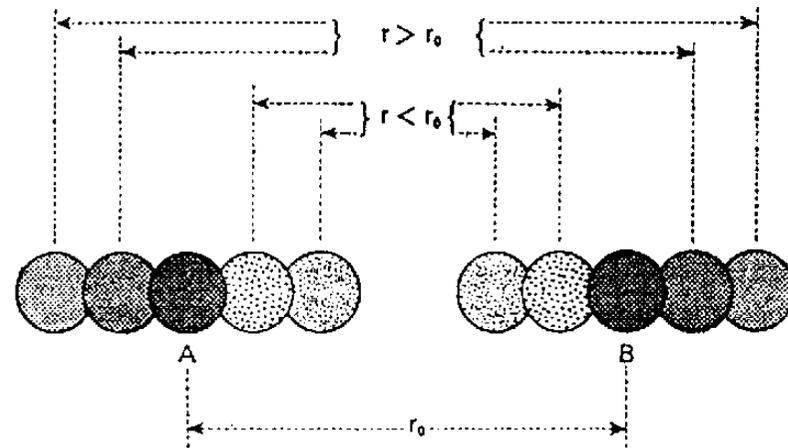
$$E = D_0 \left[ e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \right]$$

$$E_{\text{elet}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{Coulomb}}$$

$$E_{\text{elettronica del legame}} = E_{\text{elettronica complessiva di AB}} - E_{\text{elet. di A}} - E_{\text{elet. di B}}$$

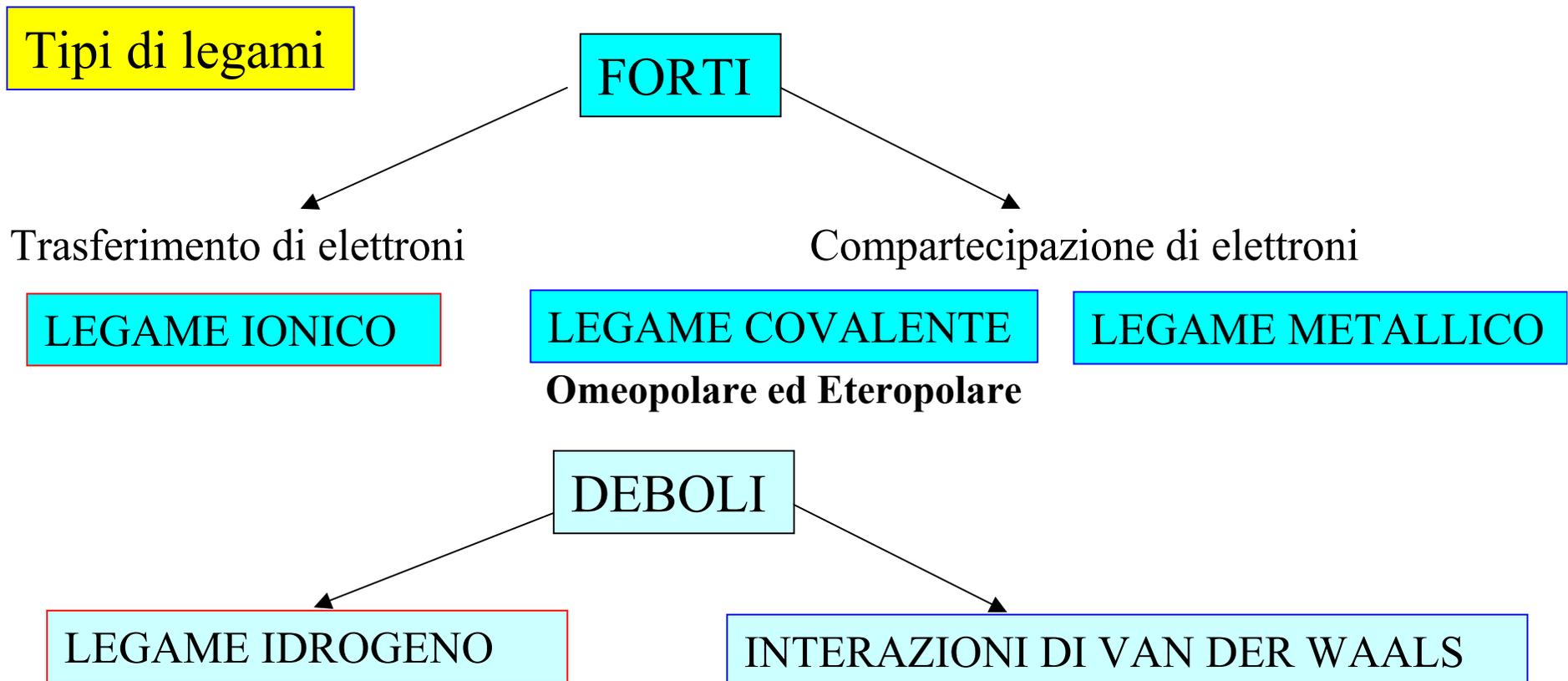


$$E_{\text{elettronica del legame}} > E_{\text{per spezzare il legame AB}}$$



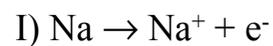
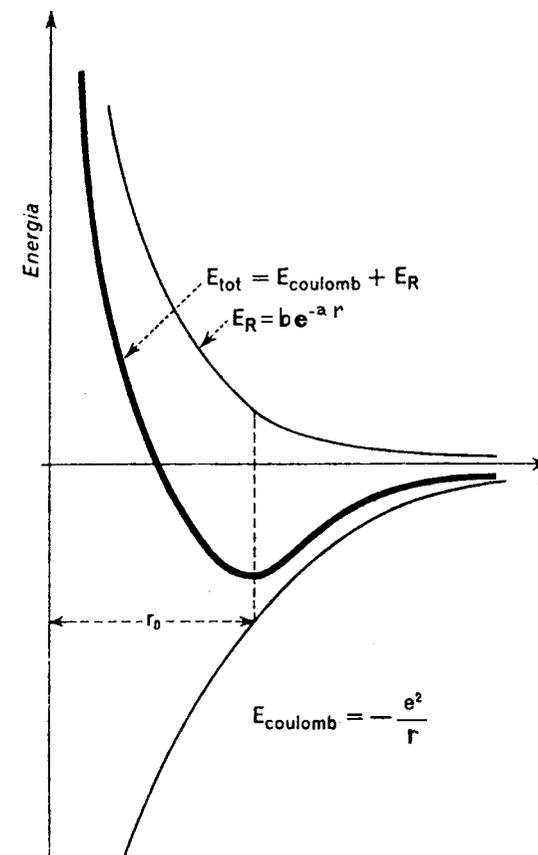
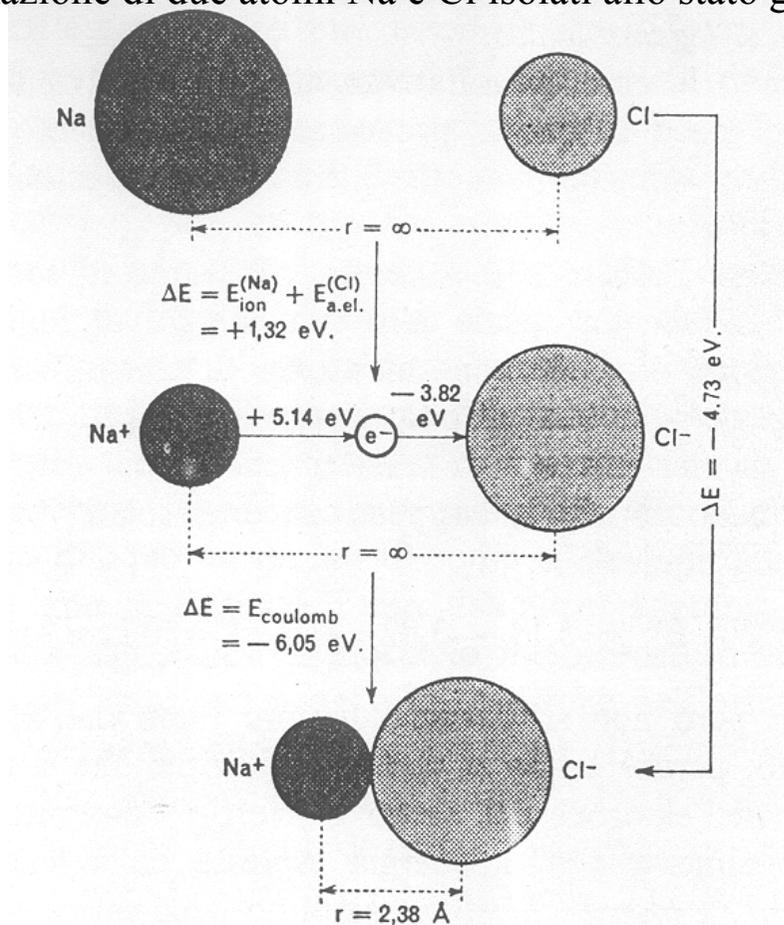
Le proprietà di un atomo sono determinate dalla sua struttura elettronica esterna.

Tutti gli atomi tendono ad avere una configurazione elettronica stabile ( $n s^2 n p^6$ ) e a parte l'He ( $1s^2$ ) e i gas nobili che già la detengono, tutti gli altri atomi cercano di raggiungerla. La formazione del legame chimico può essere quindi giustificata dalla così detta **regola dell'ottetto**, che presuppone il raggiungimento di una configurazione elettronica stabile come quella degli elementi dell'ottavo gruppo.

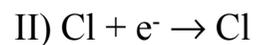


# Il legame ionico

Il bilancio complessivo della variazione d'energia che accompagna la trasformazione di due atomi Na e Cl isolati allo stato gassoso in due ioni.



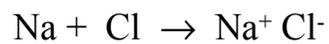
$$\Delta E_{\text{I}} = E_{\text{ion}}^{(\text{Na})} = 5.14 \text{ eV} = 118 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta E_{\text{II}} = E_{\text{af.el}}^{(\text{Cl})} = -3.82 \text{ eV} = -88 \text{ kcal/mol}$$

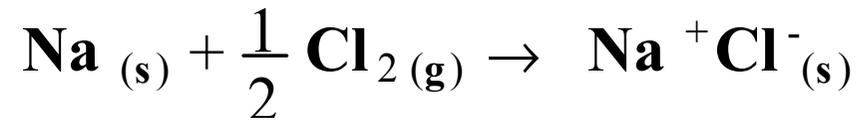


$$\Delta E_{\text{III}} = E_{\text{Coulomb}} = -6.05 \text{ eV} = -139 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta E = \Delta E_{\text{I}} + \Delta E_{\text{II}} + \Delta E_{\text{III}} = -4.73 \text{ eV} = -109 \text{ kcal/mol}$$

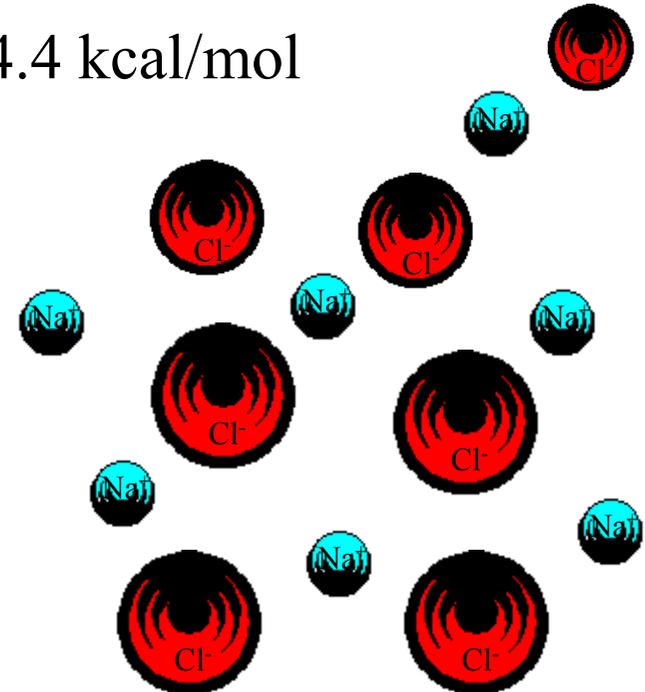
## Il cristallo di cloruro di sodio e l'energia reticolare



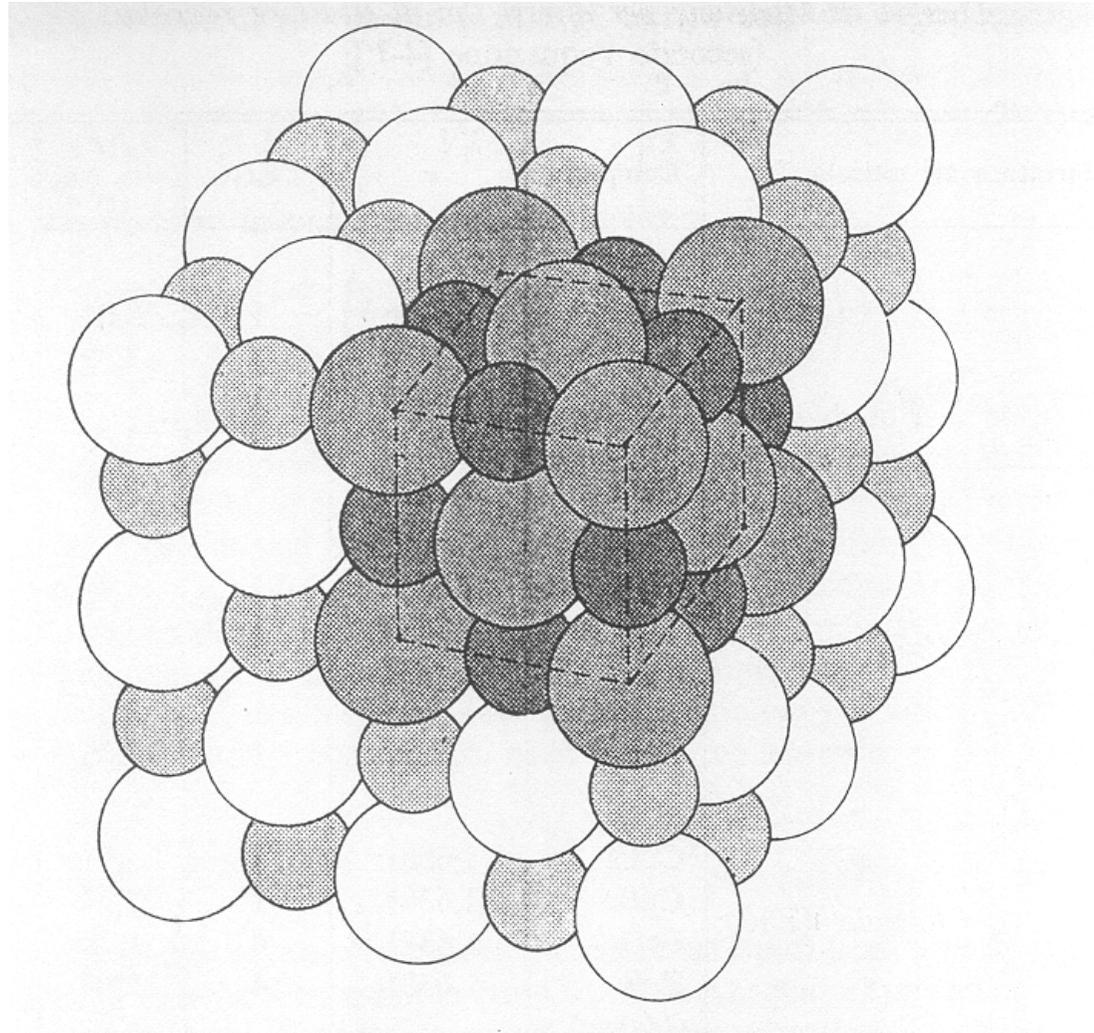
- 1)  $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$   $E_1 = \text{Calore di sublimazione} = + 26 \text{ kcal/mol}$
- 2)  $\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$   $E_2 = \frac{1}{2} \text{Energia di dissociazione} = + 28.6 \text{ kcal/mol}$
- 3)  $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$   $E_3 = \text{Energia di ionizzazione} = + 118 \text{ kcal/mol}$
- 4)  $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$   $E_4 = \text{Affinità elettronica} = - 88.2 \text{ kcal/mol}$

$$E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = +84.4 \text{ kcal/mol}$$

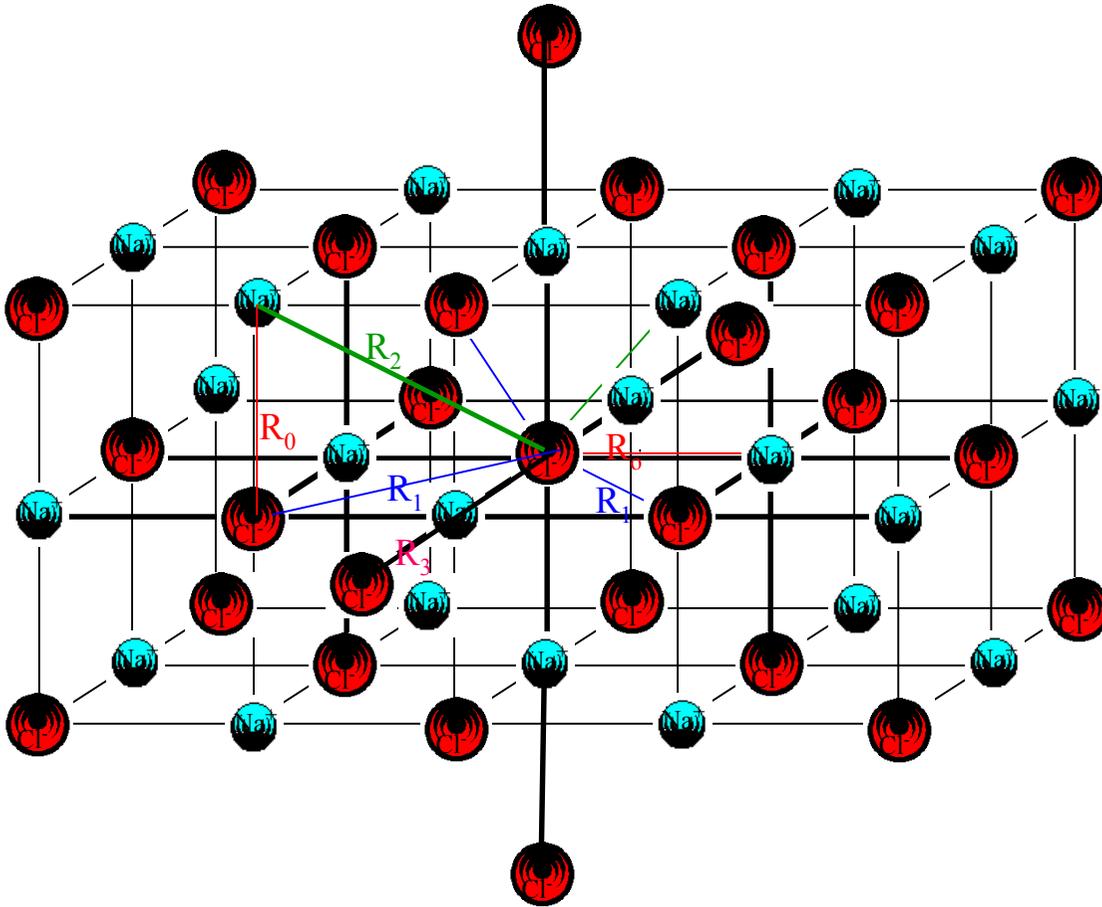
Le interazioni elettrostatiche tra gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  fanno sì che questi si trovino sottoposti ai campi elettrici reciproci, producendo una ricerca di posizioni alle quali competono basse energie potenziali. Si ha quindi la costituzione di un reticolo cristallino al quale è associata una energia che chiameremo **Energia reticolare**



# Cristallo di NaCl



$$E_{\text{Mad}} = -6 \frac{e^2}{r_0} + 12 \frac{e^2}{\sqrt{2} r_0} - 8 \frac{e^2}{\sqrt{3} r_0} + 6 \frac{e^2}{2 r_0} - \dots$$

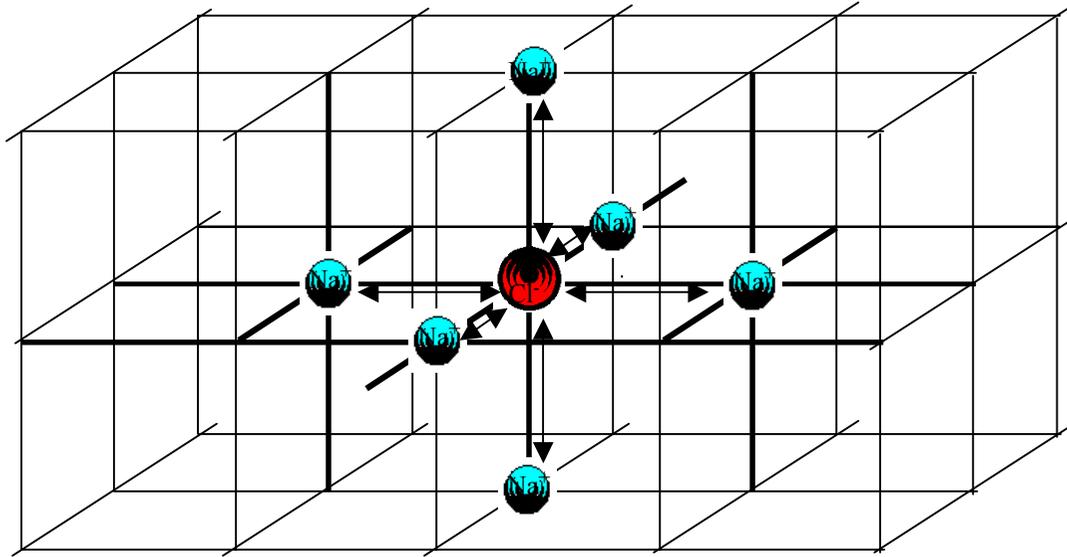


$$R_1 = \sqrt{2 r_0^2} = r_0 \sqrt{2}$$

$$R_2 = \sqrt{(\sqrt{2} r_0)^2 + r_0^2} = \sqrt{3} r_0$$

$$R_3 = 2 r_0$$

$$E_{\text{Mad}} = - \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right) \frac{e^2}{r_0} = -\alpha \frac{e^2}{r_0}$$



Interazione repulsive tra le nuvole elettroniche degli ioni vicini:

$$E_{\text{repulz.}} = 6 b e^{-a r_0}$$

Corrisponde al 10-15% dell' $E_{\text{Mad}}$

Interazioni attrattive tra il nucleo di uno ione e gli elettroni degli ioni vicini: Forze di London

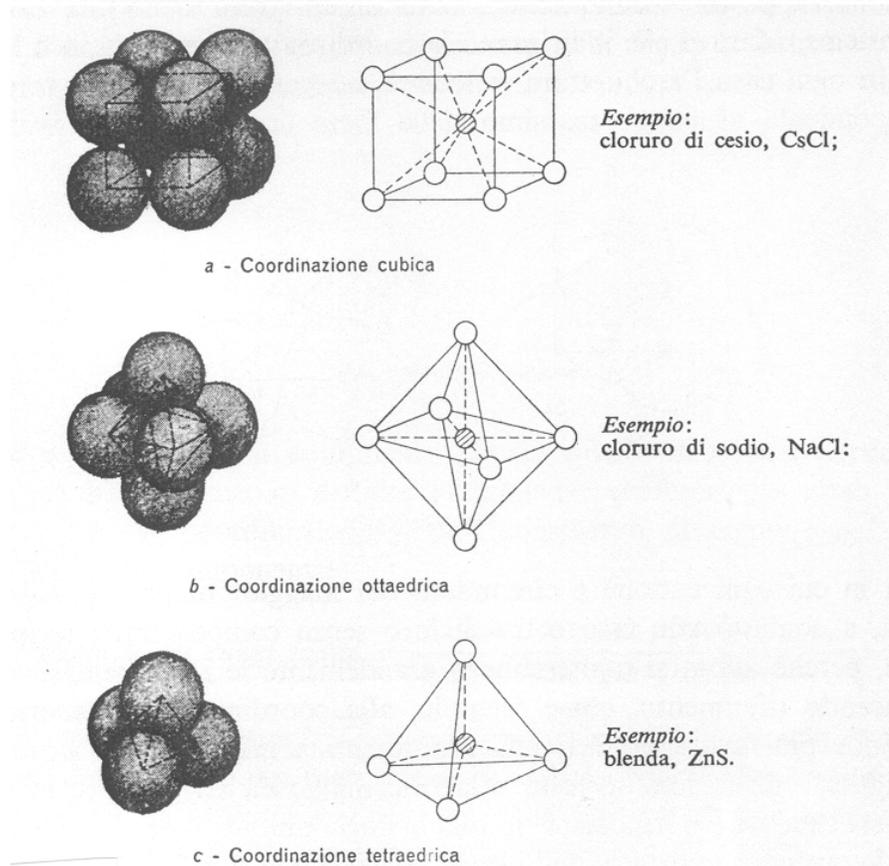
$$E_{\text{London}} = 2-3\% \text{ dell}'E_{\text{Mad}}$$

$$E_{\text{Reticolare}} = -\alpha \frac{z_1 z_2 (q_e)^2}{r_0} + 6 b e^{-a r_0} - E_{\text{London}}$$

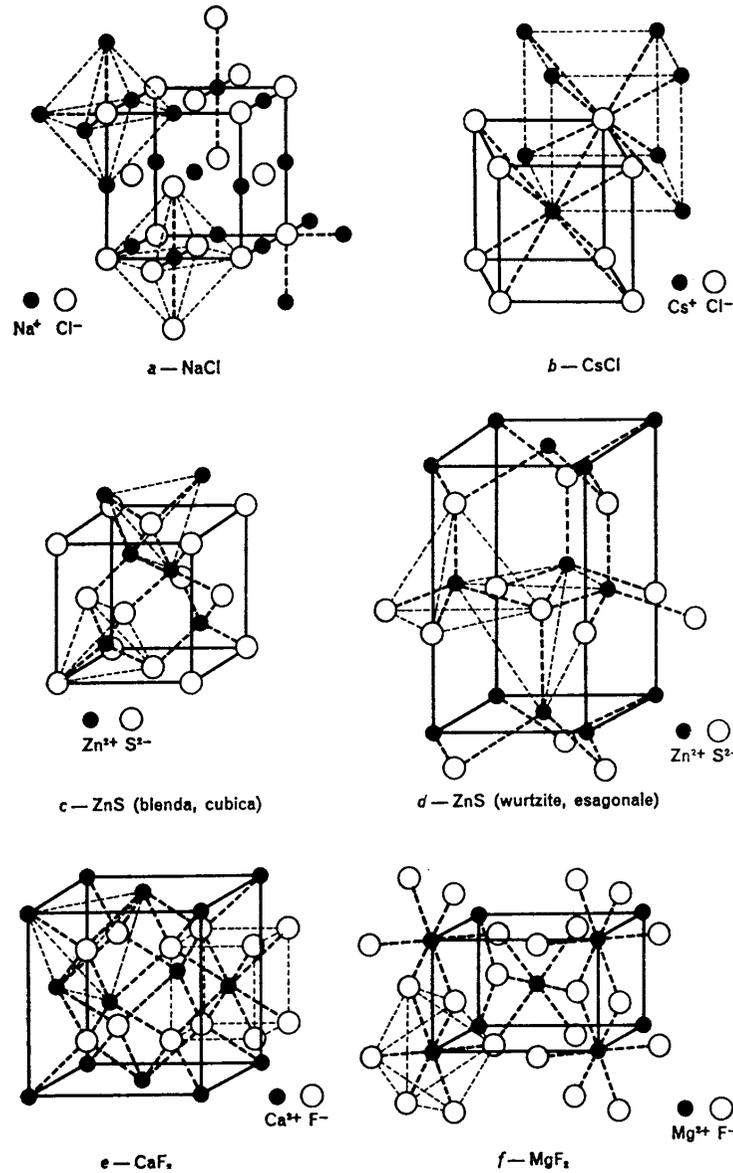
per il cloruro di sodio  $E_{\text{reticolare}} = -208 + 25 - 5 = -188 \text{ kcal/mol}$

$$\mathbf{E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_{\text{ret}} = -103.6 \text{ kcal/mol}}$$

# I Tipi fondamentali di coordinazione propri dei reticoli cristallini ionici



*Energia di Madelung per diversi tipi di strutture reticolari  
(secondo l'equazione ).*



Struttura del reticolo	Composto	$\alpha$	$z_1 z_2$	$r_0$ (Å) ( $=r_+ + r_-$ ) (1)	$E_M$ (kcal · mol <sup>-1</sup> )
Struttura tipo <i>NaCl</i> . . . . (fig. a)	LiF	1,7476	1	2,01	— 288
	NaCl	1,7476	1	2,79	— 208
	KCl	1,7476	1	3,14	— 185
	MgO	1,7476	4	2,10	—1103
	CaO	1,7476	4	2,44	— 950
Struttura tipo <i>CsCl</i> . . . . (fig. b)	TlCl	1,7627	1	3,21	— 182
	TlBr	1,7627	1	3,36	— 174
	CsCl	1,7627	1	3,48	— 168
	CsBr	1,7627	1	3,69	— 161
	CsI	1,7627	1	3,86	— 151
Struttura tipo blenda ( <i>ZnS</i> ) (fig. c)	CuCl	1,6381	1	2,77	— 196
	CuBr	1,6381	1	2,92	— 186
	BeO	1,6381	4	1,75	—1241
	ZnS (blenda)	1,6381	4	2,64	— 823
Struttura tipo wurtzite ( <i>ZnS</i> ) (fig. d)	ZnO	1,641	4	2,19	— 994
	ZnS (wurtzite)	1,641	4	2,64	— 824
Struttura tipo <i>CaF<sub>2</sub></i> . . . . (fig. e)	CaF <sub>2</sub>	2,5194(2)	2	2,32	— 720
	BaF <sub>2</sub>	2,5194	2	2,62	— 638
	SrCl <sub>2</sub>	2,5194	2	2,91	— 574
	ZrO <sub>2</sub>	2,5194	8	2,25	—2970
Struttura tipo <i>MgF<sub>2</sub></i> (3) . . . (fig. f)	MgF <sub>2</sub>	2,408 (2)	2	1,98	— 806
	ZnF <sub>2</sub>	2,408	2	2,07	— 771
	TiO <sub>2</sub>	2,408	8	2,13	—2998
	SnO <sub>2</sub>	2,408	8	2,16	—2957
	PbO <sub>2</sub>	2,408	8	2,29	—2789

(1) Per  $r_0$ , distanza minima tra un catione e un anione nel reticolo, son qui riportati i valori calcolati come somma dei raggi dei due ioni.

(2) Questo valore della costante  $\alpha$  si riferisce all'espressione dell'energia di Madelung data dall'equazione: molti autori riportano un valore doppio (5,0388 per la struttura tipo CaF<sub>2</sub> e 4,816 per la struttura tipo MgF<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>) perchè, essendo la carica del catione doppia di quella dell'anione ( $z_1 = 2z_2$ ), è consuetudine diffusa conglobare nella costante di Madelung il fattore 2 che lega la prima alla seconda.

(3) Più spesso citata come struttura *tipo rutile* (TiO<sub>2</sub>).

## Contributi all'energia reticolare di diversi alogenuri alcalini (kcal•mol<sup>-1</sup>)

Cristallo	$E_{\text{mad}}$ (1) Madelung	$E_{\text{rep}}$ (2) Repulsione	$E_{\text{london}}$ (2) Forz. di London	$E_{\text{reticolare}}$ Calcolata	$E_{\text{reticolare}}$ Sperimentale
NaCl	- 208	+ 25	- 5	- 188	- 186
KCl	- 185	+ 22	- 7	- 170	- 168
RbCl	- 176	+ 20	- 8	- 164	- 160
CsCl	- 168	+ 18	- 12	- 162	- 156
NaF	- 252	+ 35	- 4	- 221	- 218
NaBr	- 198	+ 21	- 5	- 182	- 173
NaI	- 183	+ 17	- 6	- 172	- 162

(1) I valori riportati per l'energia di Madelung sono stati calcolati in base all'equazione vista introducendovi per  $r_0$  la somma dei raggi ionici ( $r_+ + r_-$ )

(2) Osservare che la  $E_{\text{Rep}}$  è  $\sim$  il 10-15% dell' $E_{\text{mad}}$  e che  $E_{\text{London}} \sim$  il 2-3% dell' $E_{\text{Mad}}$

## Solidi ionici

- I solidi ionici sono caratterizzati da legami forti, di tipo ionico.
- Il solido ionico ha una struttura cristallina in cui, i nodi reticolari sono occupati da ioni positivi e negativi, tra i quali si esercita la forza di attrazione Coulombiana generando dei **legami ionici direzionali, con coordinazione 8 come per il CsCl, 6 come per il NaCl, e 4 come per il ZnS.**
- Sono solidi molto duri ma fragili a causa dell'esistenza di superfici preferenziali di sfaldamento
- I solidi ionici sono solidi molto stabili e questo comporta **temperature di fusione relativamente alte.**
- I solidi ionici **non sono conduttori di corrente** mentre il suo stato fuso conduce molto bene.
- I solidi ionici **conducono molto poco il calore.**
- I solidi ionici sono molto solubili in solventi polari come per esempio l'acqua

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

$\epsilon$  è la costante dielettrica (o permittività)

$\epsilon^\circ$  Costante dielettrica del vuoto = 1 (in unità cgs)

$\epsilon$  La costante dielettrica dell'acqua = 78 (in unità cgs)

Temperature di fusione ed ebollizione di alcuni composti ionici in relazione con la loro energia reticolare

Composto	Energia reticolare (kcal/mol)	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>eb</sub> (°C)
NaF	- 218	988	1695
NaCl	- 186	801	1415
NaBr	-173	750	1390
NaI	- 162	660	1305
CaO	- 842	2580	2850

## Il legame covalente (o legame atomico)

- Teoria del legame di Valenza VB (Valence Bond)

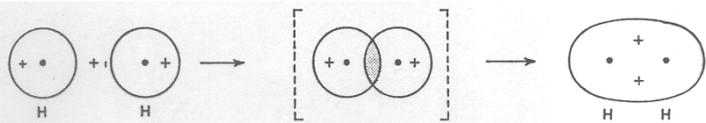
*G.N. Lewis 1916*

- Teoria dell'orbitale molecolare MO (Molecular Orbital)

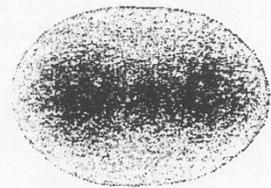
*E.V. Condon, W. Heitler, F. London 1927*

La teoria *VB* ammette che gli atomi che costituiscono la molecola conservino intatta la struttura elettronica interna, e che si leghino fra loro mediante elettroni esterni dando luogo a legami fra coppie di atomi, che nel loro insieme costituiscono la struttura portante della molecola.

La teoria *MO*, invece, ammette che nella formazione della molecola, gli atomi non conservino la loro identità, che tutti i loro elettroni si distribuiscano su nuovi orbitali, *molecolari*, che, estesi alla intera molecola, costituiscono nel loro insieme l'elemento legante di tutti i nuclei. Nella teoria *MO* la struttura della molecola è concepita analoga alla struttura dell'atomo: in questo esiste un nucleo attorno al quale gli elettroni sono distribuiti su orbitali *atomici* monocentrici; nella molecola esiste un insieme di nuclei attorno ai quali sono distribuiti, su orbitali *molecolari* policentrici, gli elettroni che appartenevano ai singoli atomi che la costituiscono.

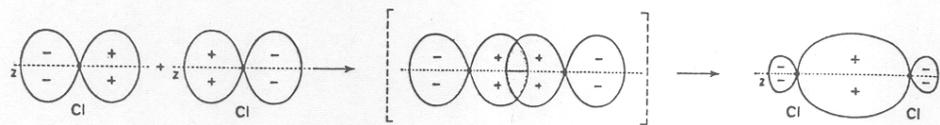


— Contorno degli orbitali  $1s$  di due atomi d'idrogeno e dell'orbitale molecolare di legame risultante dalla loro sovrapposizione.

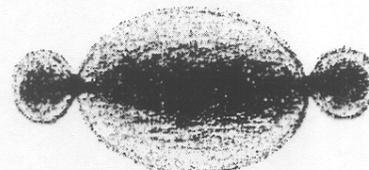


H — H

— Rappresentazione schematica della distribuzione della carica elettronica nella molecola  $H_2$ .

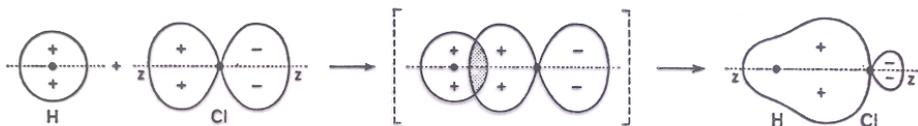


— Contorno degli orbitali  $p_z$  di due atomi di cloro e dell'orbitale molecolare di legame risultante dalla loro sovrapposizione.

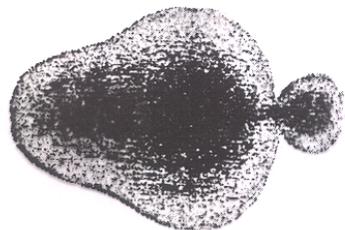


Cl — Cl

— Rappresentazione schematica della distribuzione della carica elettronica nell'orbitale di legame della molecola  $Cl_2$ .

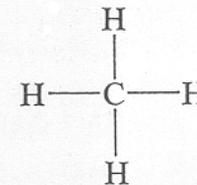
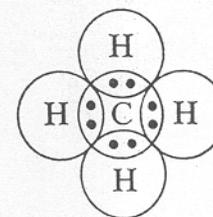
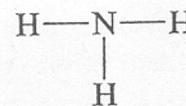
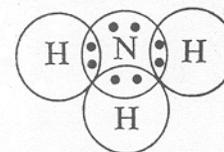
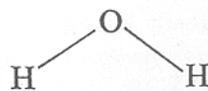


— Contorno degli orbitali  $1s$  di un atomo d'idrogeno e  $3p_z$  di un atomo di cloro e dell'orbitale molecolare di legame risultante dalla loro sovrapposizione.

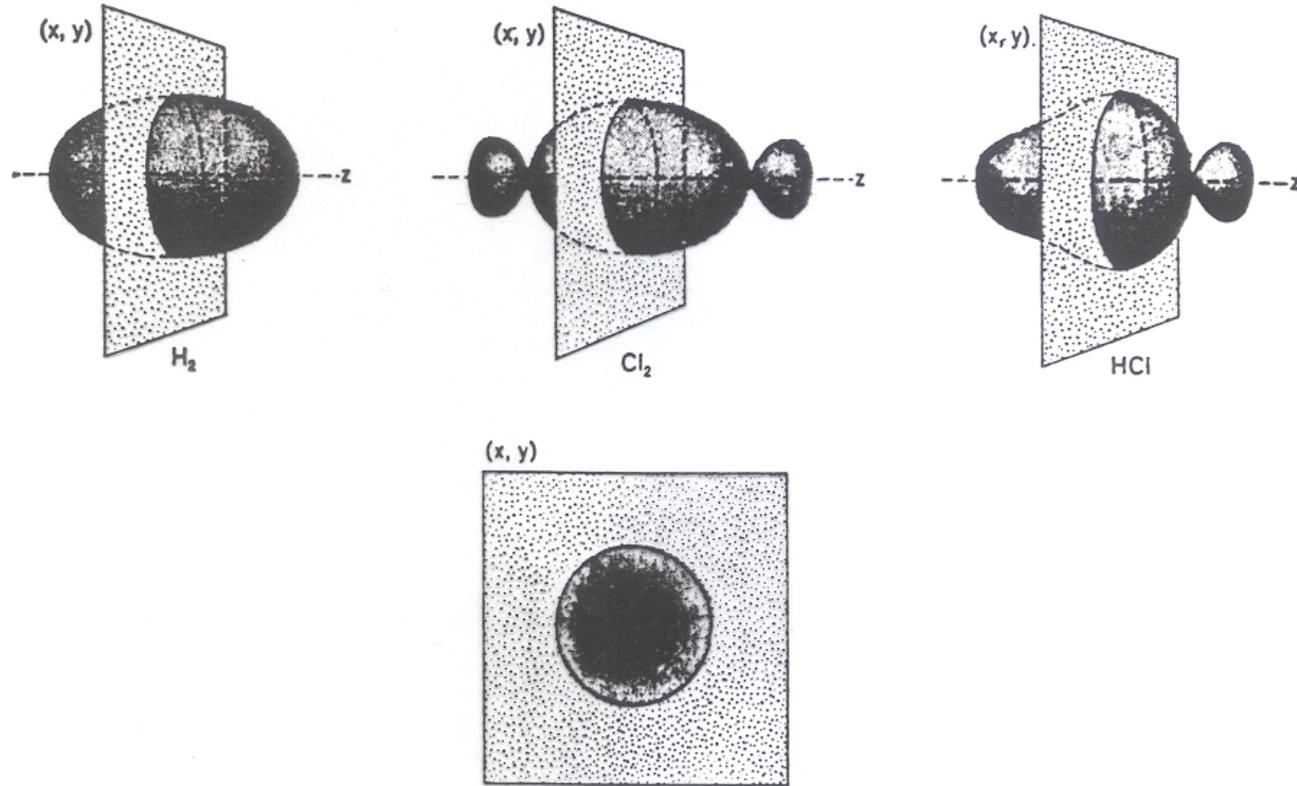


H — Cl

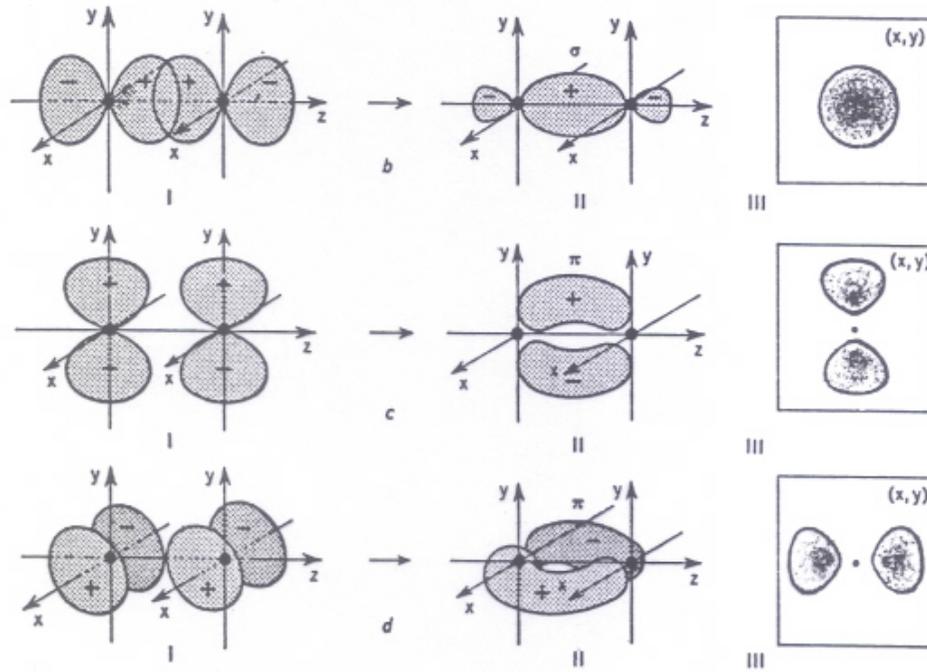
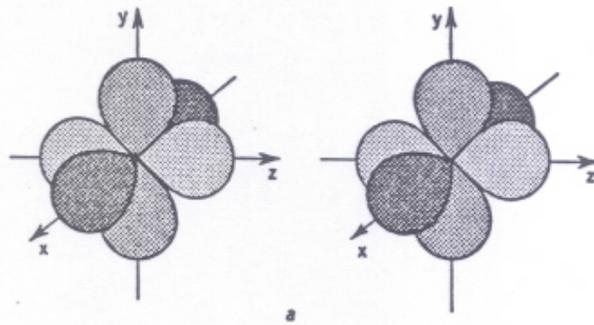
— Rappresentazione schematica della distribuzione della carica elettronica nella molecola  $HCl$ .



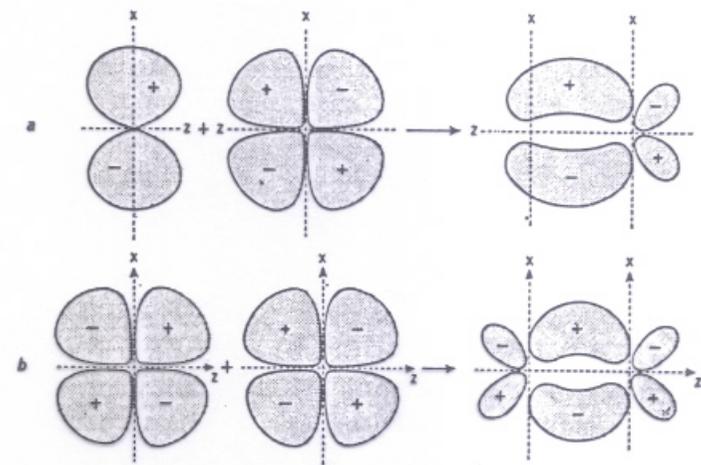
# Il legame covalente di tipo $\sigma$



— Legami  $\sigma$  nelle molecole  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ .



Legami  $\sigma$  e  $\pi$  nella molecola  $N_2$



a) Legame  $\pi$  tra orbitali p e d  
b) Legame  $\pi$  tra orbitali d e d

Tabella - Energia di legame fra coppie di atomi (nella molecola indicata).

Legame e molecola	Energia di legame ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	Legame e molecola	Energia di legame ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$N \equiv N$ ( $N_2$ )	945	$O-O$ ( $H_2O_2$ )	213
$N=N$ ( $H_3C-N=N-CH_3$ )	415	$O-O$ ( $O_2$ ; [29.4])	498,3
$N-N$ ( $H_2N-NH_2$ )	160	$O-H$ ( $H_2O$ )	463
$N-H$ ( $NH_3$ )	390	$O-H$ ( $H_2O_2$ )	380
$N-O$ ( $N_2O$ )	167	$H-H$ ( $H_2$ )	436
$C-C$ ( $C_2H_6$ )	368	$H-S$ ( $H_2S$ )	380
$C=C$ ( $C_2H_4$ )	720	$H-F$ ( $HF$ )	570
$C \equiv C$ ( $C_2H_2$ )	962	$H-Br$ ( $HBr$ )	366
$C-H$ ( $CH_4$ )	438	$H-Cl$ ( $HCl$ )	431,8
$C-H$ ( $C_6H_6$ )	461	$H-I$ ( $HI$ )	298,7
$C-H$ ( $C_2H_6$ )	410	$F-F$ ( $F_2$ )	158
$C-H$ ( $CHCl_3$ )	401	$Cl-Cl$ ( $Cl_2$ )	242,7
$C=O$ ( $CO$ ; [27.5.1])	1076	$Br-Br$ ( $Br_2$ )	193,8
$C=O$ (chetoni [27.5.1])	725	$I-I$ ( $I_2$ )	152,6

# Elettronegatività

Si indica con il nome di *Elettronegatività* la proprietà di un atomo, in una molecola, di addensare su di sé la carica elettrica dell'orbitale di legame.

Può affermarsi, che tra due atomi A e B è più elettronegativo quello che ha maggiore densità elettronica (carica elettrica per unità di volume).

## Surplus di energia

L'energia che si deve fornire per rompere un legame viene detta *energia di legame*.

Per il calcolo dell'energia di legame, per i legami covalenti puri, vale un postulato della media geometrica:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} * E_{B-B}} \quad \begin{array}{l} \text{Dove } E_{A-A} = \text{energia del legame A-A} \\ \text{e } E_{B-B} = \text{energia del legame B-B} \end{array}$$

---

**Esempio:** per  $H_2$   $E_{H-H} = 436 \text{ kJ/mol}$  per il  $Cl_2$   $E_{Cl-Cl} = 242.7 \text{ kJ/mol}$

$$E_{H-Cl} = \sqrt{E_{H-H} * E_{Cl-Cl}} = \sqrt{436 * 242.7} = 325.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'energia sperimentale di legame per H-Cl vale  $431.8 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta = 431.8 - 325.3 = 106.5 \text{ kJ/mol}$$

---

**Si definisce Surplus di energia e si indica con  $\Delta$  la differenza tra il valore sperimentale e quello calcolato**

L' elettronegativá di un atomo si manifesta quando questo si lega ad un altro atomo.

L'idrogeno è l'elemento preso di paragone.

I valori di elettronegativá, che sono legati al surplus di energia, devono godere della propritá additiva.

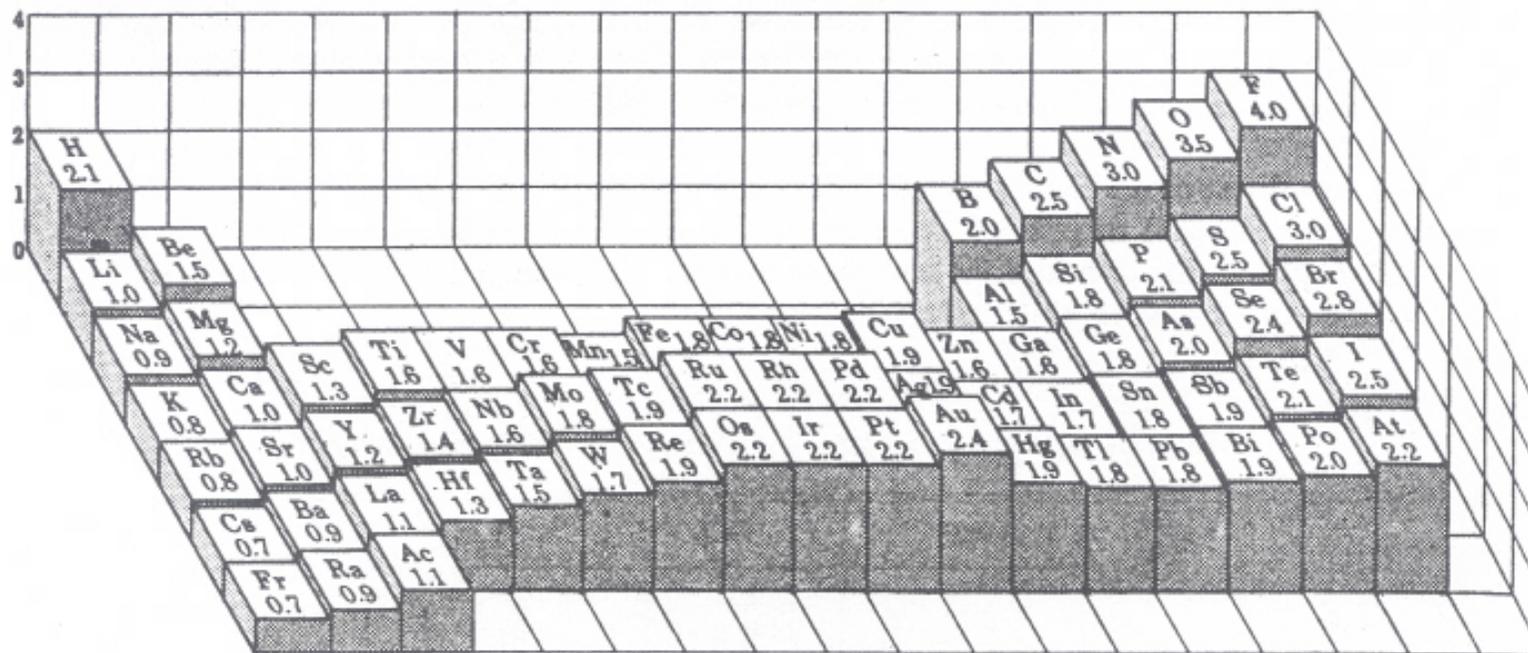
Relazione di Pauling per il calcolo dell'elettronegativá

$$\left| \chi_{\text{A}} - 2.1 \right| = 0.10 \sqrt{\Delta}$$

Per molecole biatomiche, sia pure con approssimazione, si può calcolare la percentuale elettrostatica dell'energia di legame

$$P = 1 - e^{-\left(\frac{\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}}}{2}\right)^2}$$

Esempio: HF 55% ; HCl 20% ; HBr 10% ; HI 5%

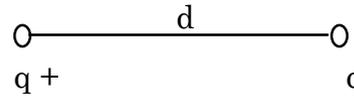


— Elettronegatività degli elementi (secondo Pauling) e classificazione periodica.

[Riprodotta da «Chemical Systems - Chemical Bond Approach Project» (Webster Division, Mc Graw-Hill Comp., New York, 1964)].

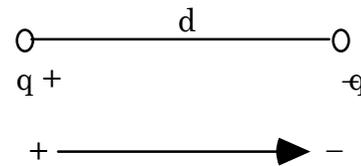
# Il dipolo elettrico

Ogni volta che si forma un legame covalente tra atomi con diversa elettronegatività lungo il legame si crea un dipolo elettrico.

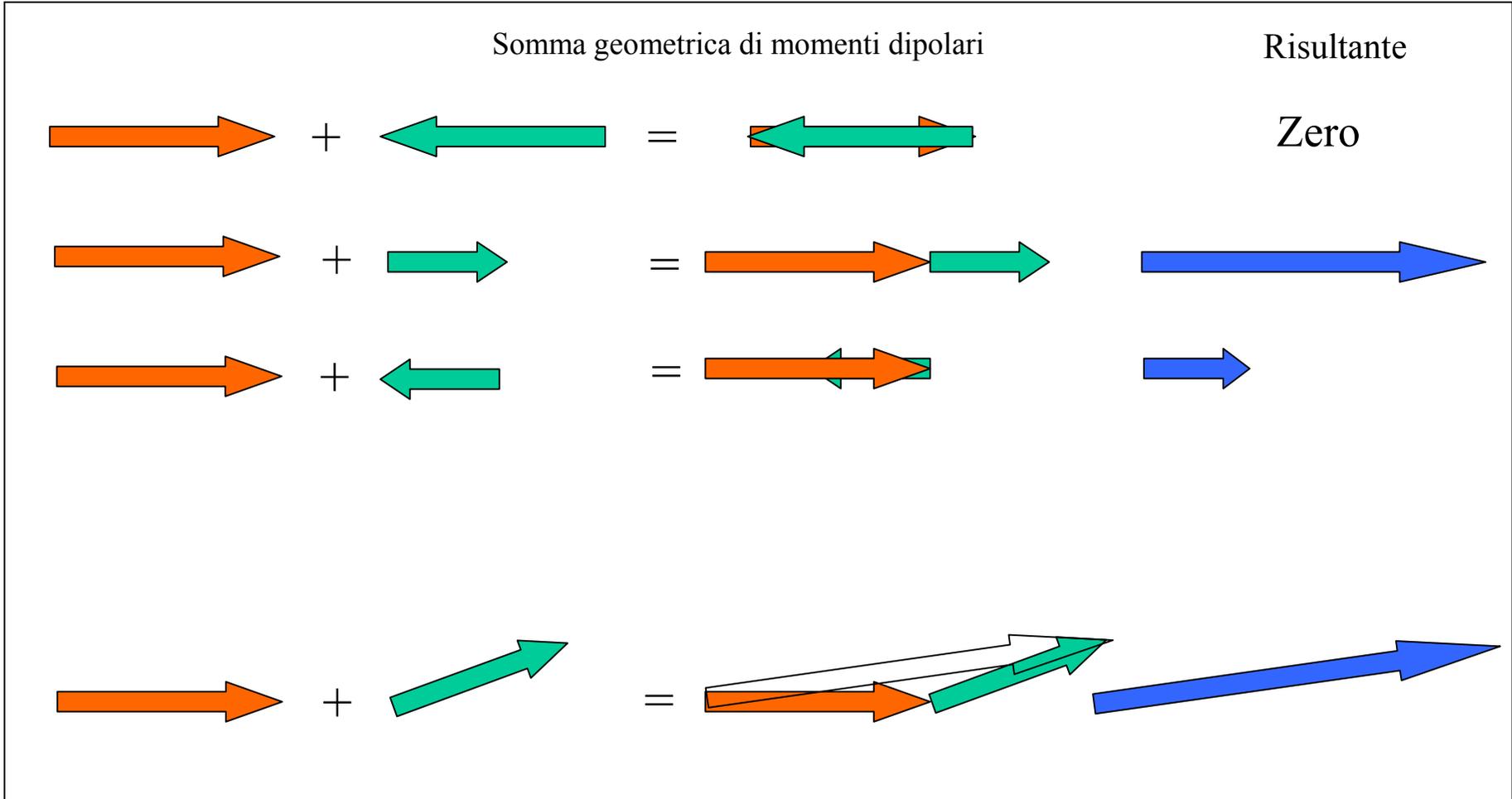
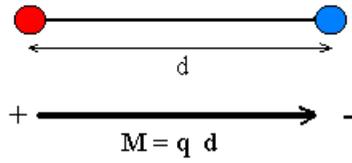


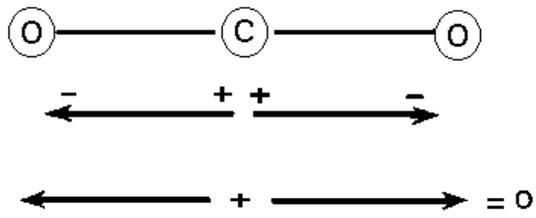
che è quantitativamente definito dal suo *momento dipolare*  $\mu$  :  $\mu = |q| d$

Il dipolo, si può convenientemente rappresentare con un vettore diretto dall'atomo positivo verso l'atomo negativo

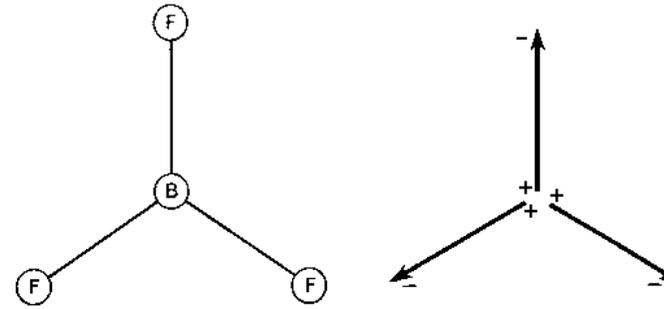


il cui modulo è proporzionale al prodotto  $|q| * d$



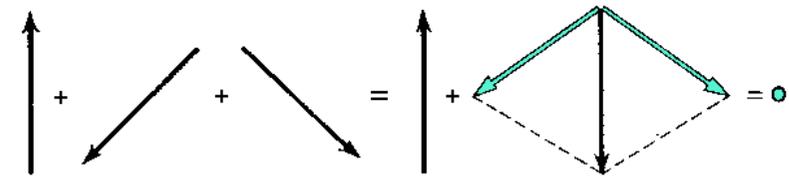


a)  $\text{CO}_2$

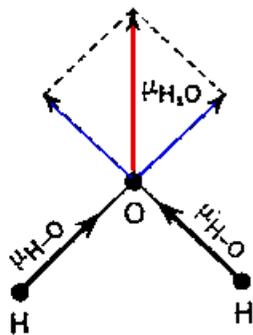


b)  $\text{BF}_3$

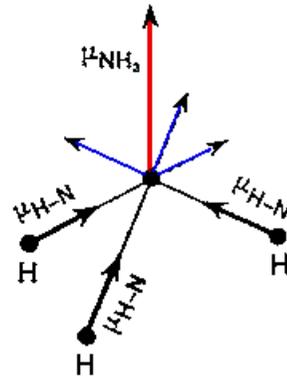
Molecole apolari



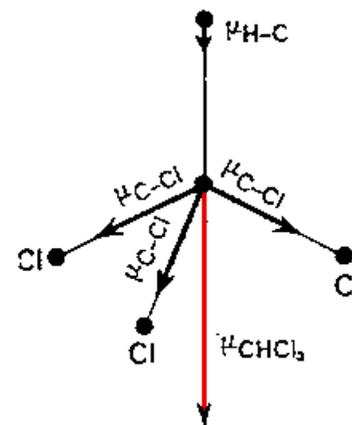
Molecole polari



a)  $\text{H}_2\text{O}$



b)  $\text{NH}_3$



c)  $\text{CHCl}_3$