

1. I legami chimici

I legami: interazione tra gli atomi

Esistono due tipi di legame:

legame ionico: ha una natura elettrostatica e si instaura tra ioni (es: sali).

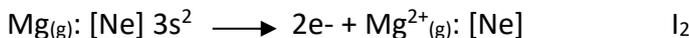
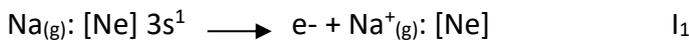
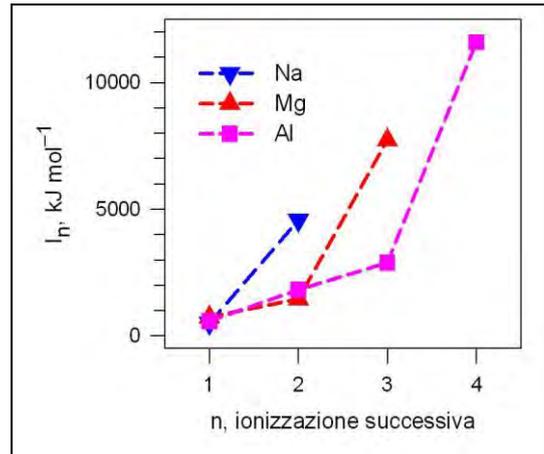
legame covalente: vero e proprio legame che riguarda le molecole o gli atomi poliatomici.

Il legame ionico

Gli ioni che partecipano a questo tipo di legame possono essere di due tipi: con carica positiva, cationi, o con carica negativa, anioni.

I metalli (M) tendono a perdere elettroni al fine di raggiungere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che lo precede. Ciò avviene con un costo energetico basso. L'energia di ionizzazione richiesta per sottrarre un elettrone dopo che è stata raggiunta la configurazione elettronica esterna del gas nobile precedente è molto alta.

Il grafico dimostra ciò appena detto:



Gli ioni Na^{+} , Mg^{2+} e Al^{3+} raggiungono la stessa configurazione elettronica esterna, uguale a quella dell'argon. Vi è però una differenza nei raggi atomici che sono rispettivamente 99Å, 65Å e 50Å. Ciò può trovare spiegazione nel fatto che il nucleo di Al è più grande di quello di Mg che è più grande di quello di Na, quindi l'attrazione da parte di questi è diversa e in particolare è tanto più grande quanto maggiore è il nucleo.

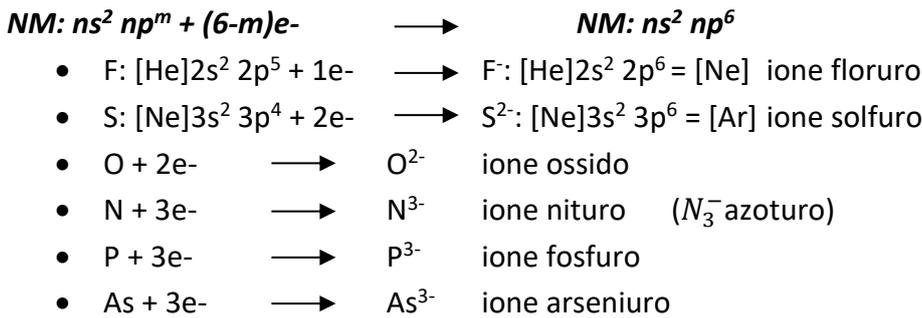
I metalli del blocco s e p perdono un numero di elettroni tali a raggiungere la configurazione elettronica esterna del gas nobile che lo precede.

${}_{31}\text{Ga} : [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ può perdere solo 3 elettroni, l'orbitale 3d rimane intatto.

I metalli del blocco d perdono per primi gli elettroni presenti nell'orbitale s:

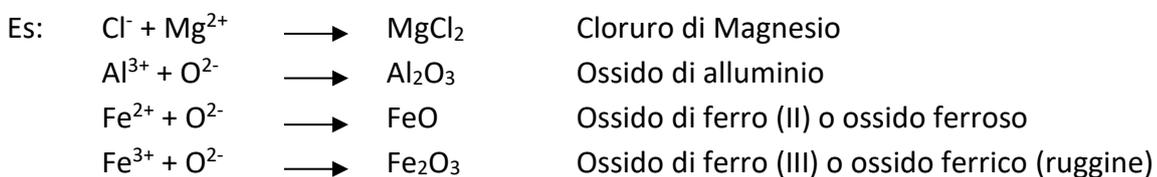
- Fe: $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ può perdere 2 o 3 elettroni
 - Fe $\longrightarrow 2e^{-} + \text{Fe}^{2+}: [\text{Ar}]3d^6$ ione ferro (II) o ione ferroso
 - Fe $\longrightarrow 3e^{-} + \text{Fe}^{3+}: [\text{Ar}]3d^5$ ione ferro (III) o ione ferrico
- Cu: $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ può perdere 1 o 2 elettroni
 - Cu $\longrightarrow e^{-} + \text{Cu}^{+}: [\text{Ar}]3d^{10}$ ione rame (I) o ione rameoso
 - Cu $\longrightarrow 2e^{-} + \text{Cu}^{2+}: [\text{Ar}]3d^9$ ione rame (II) o ione rameico

Per quanto riguarda ***i non metalli (NM)***, essi acquistano tanti elettroni in modo da raggiungere la configurazione elettronica esterna dei gas nobili che gli seguono.

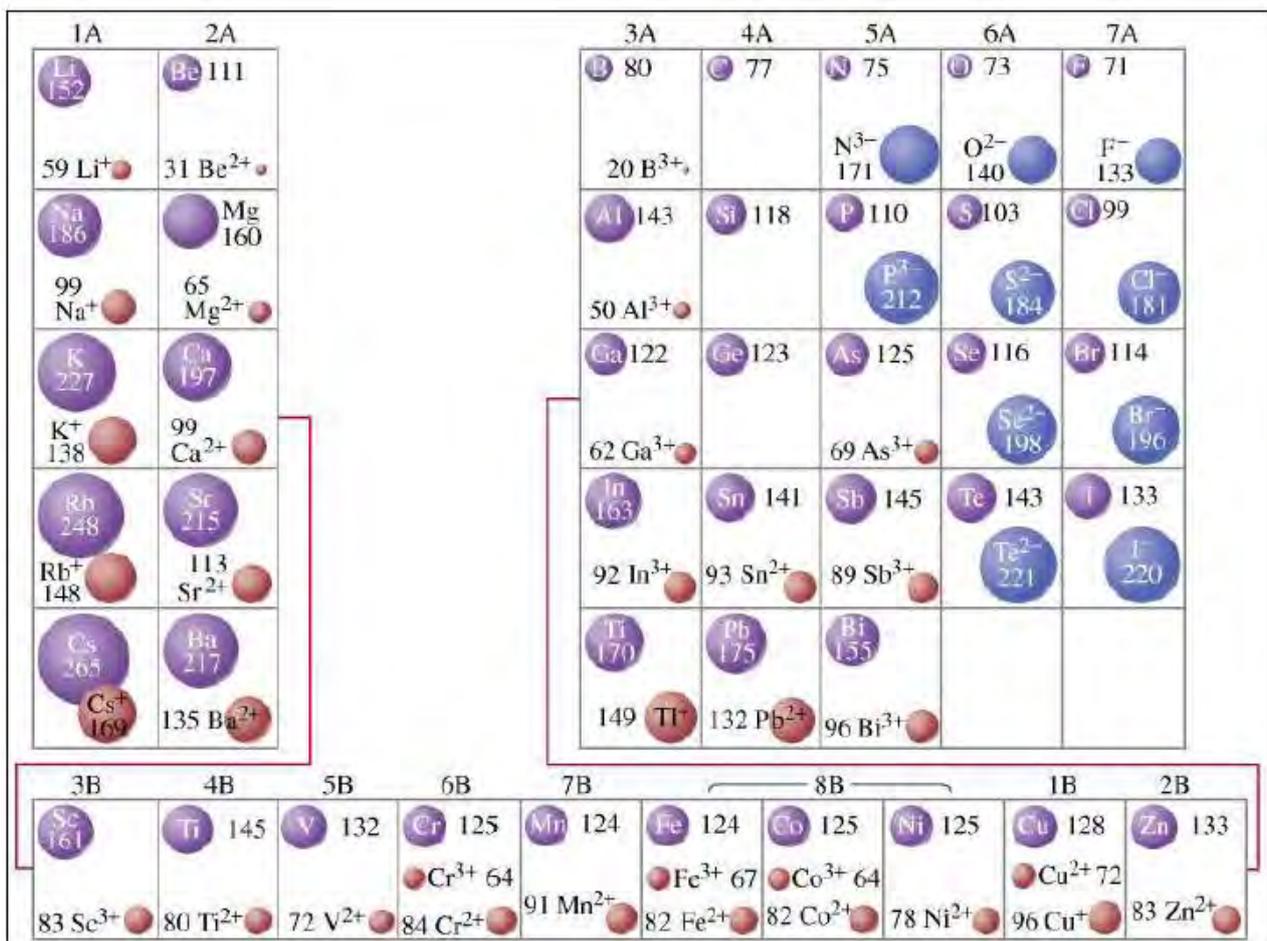


Contrariamente ai cationi, il raggio atomico degli anioni è maggiore rispetto al raggio dell'atomo neutro.

Gli atomi sono stabili nel momento in cui sono neutri, per cui gli anioni e i cationi interagiranno al fine di costituire un composto ionico neutro.



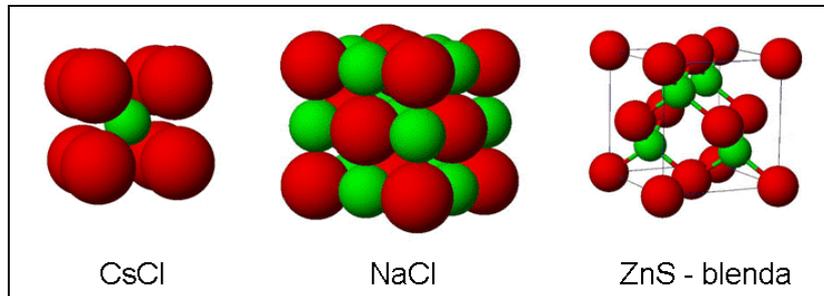
Nella foto seguente vi sono le variazioni dei raggi atomici.



Modello delle sfere dure

Esempi di composti ionici sono i sali. Essi hanno una struttura molto ordinata, una geometria tale per avere il massimo delle interazioni di tipo elettrostatico tra anioni e cationi.

Per i composti del **tipo 1:1** come NaCl esistono 3 numeri di coordinazione n: n=4 (ZnS - blenda), n=6 (NaCl) e n=8 (CsCl). Rispettivamente avremo una struttura: cubica, ottaedrica e tetraedrica.



La struttura è determinata dal rapporto tra il raggio del catione e quello dell'anione: $\frac{r^+}{r^-}$.

È stato determinato che:

r^+/r^-	n	Composto	Struttura
0.732	n = 8	CsCl	
0.414	n = 6	NaCl	
	n = 4	ZnS	

Ciò avviene in modo che ogni catione accomoda intorno a se il maggior numero di anioni.

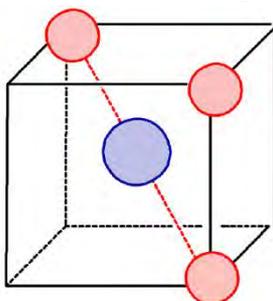
Da dove derivano i vari valori dei rapporti.

Prendiamo in considerazione n=8 nella situazione di massimo affollamento:

$$\text{diagonale} = 2r^+ + 2r^-$$

$$\text{lato} = 2r^-$$

secondo il teorema di Pitagora, la diagonale = $l\sqrt{3} = 2r^-\sqrt{3}$



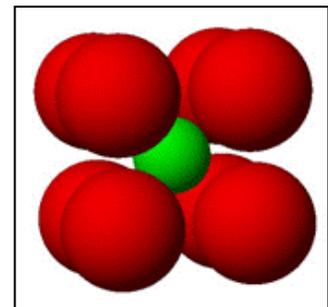
$$2r^+ + 2r^- = 2r^-\sqrt{3}$$

$$r^+ + r^- = r^-\sqrt{3}$$

$$r^+ = r^-\sqrt{3} - r^-$$

$$r^+ = r^- (\sqrt{3} - 1)$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{3} - 1 \approx 0,732$$

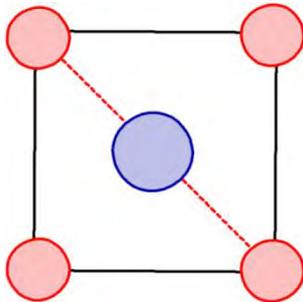


Prendiamo in considerazione $n=6$ nella situazione di massimo affollamento:

$$\text{diagonale} = 2r^+ + 2r^-$$

$$\text{lato} = 2r^-$$

secondo il teorema di Pitagora, la diagonale = $\ell\sqrt{2} = 2r^-\sqrt{2}$



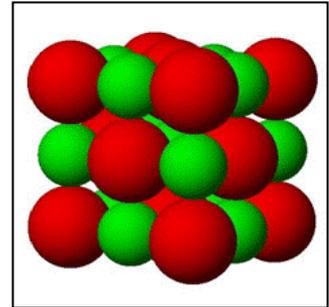
$$2r^+ + 2r^- = 2r^-\sqrt{2}$$

$$r^+ + r^- = r^-\sqrt{2}$$

$$r^+ = r^-\sqrt{2} - r^-$$

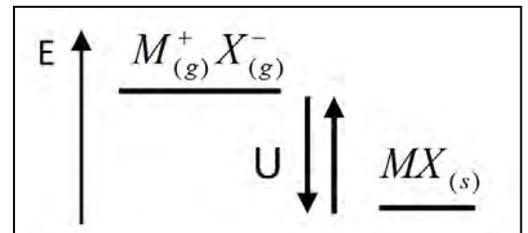
$$r^+ = r^-(\sqrt{2} - 1)$$

$$\frac{r^+}{r^-} = \sqrt{2} - 1 \approx 0,414$$



Alcune proprietà

Durante il processo che porta alla formazione di un reticolo ionico, a partire da due ioni gassosi (catione e anione) viene messa in gioco un'energia U chiamata **energia del reticolo ionico**. Tale energia viene calcolata secondo un'equazione da cui si ottiene una serie numerica che converge ad un valore, ad una costante, che prende il nome di **costante di Madelung (A)**. Nel caso di NaCl è $A=1.7475$, nel caso di CsCl $A=1.7627$, nel caso di ZnS $A=1.6413$.



$$U = \frac{-N \cdot A \cdot e^2 \cdot (Z^+ \cdot Z^-)}{r^+ + r^-} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Dove: N è il numero di Avogadro, A è la costante di Madelung, e è la carica dell'elettrone, Z^+ e Z^- sono le cariche degli ioni, r^+ e r^- sono i raggi degli ioni e n è un fattore che dipende dalla configurazione elettronica:

[He]: $n=5$;

[Ne]: $n=7$;

[Ar]: $n=9$;

[Kr]: $n=10$;

[Xe]: $n=12$

Es: calcolare n per NaBr.

$\text{Na}^+ (= \text{Ne}) = 7$

$\text{Br}^- (= \text{Kr}) = 10$

$$n = \frac{7+10}{2} = 8.5$$

Il **punto di fusione** (p.f.) è strettamente legato all'energia reticolare U , in particolare: se U diminuisce anche il p.f. diminuirebbe e se U aumentasse anche p.f. aumenterebbe.

Anche **la durezza**, intesa come la capacità di scalfire (dislocazione di atomi, rompere i legami) o essere scalfiti, dipende dall'energia reticolare U ; maggiore è U maggiore sarà la durezza. Inizialmente veniva usata una *scala relativa*, detta **scala di Mohs**; essa attribuiva al talco, sostanza

scalfibile da qualsiasi altra, durezza pari a 1 e al diamante, sostanza non scalfibile da nessun'altra, durezza pari a 10. Attualmente viene utilizzata anche la scala della **durezza assoluta**, essa attribuisce al talco valore 1 e al diamante valore 1500.

Minerale	Durezza assoluta	Scala di Mohs
Talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)	1	1
Gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	2	2
Calcite ($CaCO_3$)	9	3
Fluorite (CaF_2)	21	4
Apatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F^-)$)	48	5
Ortoclasio ($KAlSi_3O_8$)	72	6
Quarzo (SiO_2)	100	7
Topazio ($Al_2SiO_4(OH, F^-)_2$)	200	8
Corindone (Al_2O_3)	400	9
Diamante (C)	1500	10

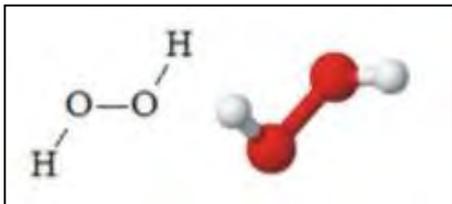


Il legame covalente

Il legame covalente è quel legame che si instaura fra due atomi al fine di formare una molecola stabile.

Per una molecola possiamo distinguere (prendiamo in esame una molecola di acqua ossigenata):

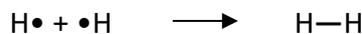
- La formula bruta: indica il numero ed il tipo di atomi presenti nella molecola. Può essere minima o molecolare.
- La formula minima: essa esprime il rapporto minimo tra gli elementi presenti nella molecola (HO).
- La formula molecolare: essa esplicita il numero degli atomi presenti nella molecola attraverso un pedice posto a destra dell'elemento (H₂O₂).
- La formula di struttura: ci informa sulla connettività, ci dice quali atomi sono legati tra di loro, e sulla disposizione spaziale, come si posizionano gli atomi nello spazio.



Con il trattino (tra O – O, o tra H – O) si intende un doppietto di legame avente due elettroni a spin opposti. Tale usanza deriva della **notazione di Lewis**. Essa prevede che venga scritto l'atomo in esame con attorno (sopra, a destra, sotto e a sinistra) tanti puntini

quanti i suoi elettroni dell'ultimo orbitale, per posizionali se ne pone uno ad uno in senso orario o antiorario partendo da dove si vuole.

Per l'idrogeno: $1s^1 \quad \text{H}\bullet$



L'idrogeno raggiunge così la stabilità, assomigliando al gas nobile che lo segue (He).

Per il fluoro: $[\text{He}]1s^2 2p^6 \quad \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{F}\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$

A parte delle eccezioni, tutti gli atomi seguono **la regola dell'ottetto** cioè cercano di ottenere attorno all'ultimo orbitale otto elettroni ovvero 4 coppie di valenza (una coppia di valenza corrisponde un doppietto elettronico di legame o non). Per esempio lo ione perossido: (O_2^{2-}) ha 7 coppie di valenza.

$$\text{Coppie di valenza}(cdv) = \frac{\text{elettroni atomi} \pm \text{cariche elettriche}}{2} = Cdv \quad \text{O}_2^{2-} = \frac{6+6+2}{2} = 7$$

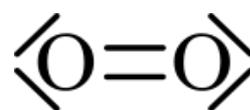
O_2^{2-} ha 7 coppie di valenza, la prima viene posizionata tra i due atomi e le altre intorno al singolo atomo al fine di verificare la regola dell'ottetto: $\text{O}=\text{O}]^{2-}$

Distinguiamo ora la **carica formale** come la carica che risulta su ciascun atomo della molecola (o ione poliatomico) una volta che si siano *divisi equamente* gli elettroni di legame.

Per esempio: O_2 (O: $[\text{He}]2s^2 2p^4$)

12 e- di valenza, 6 cdv

Carica formale pari a 0. Vi è un doppio legame.



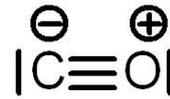
N_2

10 e-dv 5cdv

carica formale 0, triplo legame



CO 10 e-dv 5cdv
Carica formale: C⁻, O⁺, triplo legame



CN⁻ 10 e-dv 5cdv
Carica formale: C⁻, triplo legame

La carica parziale viene indicata all'interno di un cerchiolino.



$$\text{Carica formale} = e^- \text{ iniziali} - e^- \text{ finali}$$

Problema 2.1

Scrivere la formula di struttura delle seguenti molecole biatomiche in modo che ogni atomo rispetti la regola dell'ottetto. Inoltre, se necessario, indicare la carica formale. $H_2, I_2, O_2^-, O_2^+, O_2^{2-}, NO^-, NO^+$ (ioni: superossido, ossigenile, perossido, nitrosile, nitrosonio)

Il legame covalente è caratterizzato da:

- **La distanza di legame** (d) è la distanza esistente tra i nuclei degli atomi che partecipano al legame. La distanza fra due atomi A e B viene definita *grandezza additiva* in quanto si ottiene facendo la media aritmetica tra la distanza A-A e B-B:

$$d_{A-B} = \frac{d(A-A) + d(B-B)}{2} = \frac{d(A-A)}{2} + \frac{d(B-B)}{2}$$

La metà della distanza A-A (o anche B-B) corrisponde al raggio covalente. Esso è tabulato.

Per esempio: $d(H-Cl) = \frac{d(H-H)}{2} + \frac{d(Cl-Cl)}{2} = 0,32\text{\AA} + 0,99\text{\AA} = 1,31\text{\AA}$

- **Energia di legame** (D) è l'energia che è stata messa in gioco durante la formazione del legame covalente ed equivale all'energia di dissociazione del legame (rottura). Anche D è una grandezza additiva e in particolare:

$$D(A-B) \approx \frac{D(A-A) + D(B-B)}{2}$$

Man mano che la distanza di legame aumenta l'energia di legame diminuisce.

Il legame covalente può essere visto come la **sovrapposizione di due orbitali atomici**. Se tale sovrapposizione avviene l'ungo l'asse internucleare il legame che si forma sarà particolarmente forte e prende il nome di **legame σ** (sigma). In alternativa si avrà un legame più debole che prende il nome di **legame π** (p greco).

Il legame è tanto più forte quanto maggiore la sovrapposizione degli orbitali.

