

## Legame chimico

In natura gli atomi sono solitamente legati ad altri in unità più complesse che, se aggregate fra loro costituiscono quello che macroscopicamente percepiamo come "materia",

**Legame chimico:** rappresenta l'insieme delle forze che tengono uniti un atomo a un altro e si forma sempre fra almeno due atomi

**Energia di Legame:** rappresenta l'energia necessaria a rompere il Legame chimico



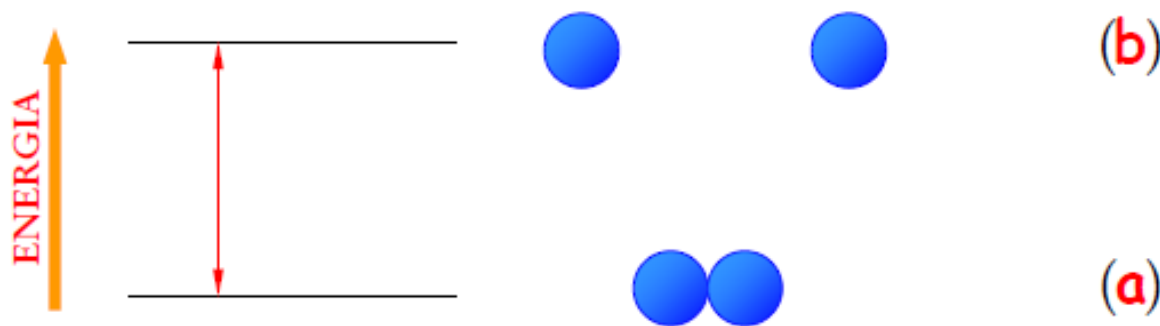
Gli atomi formano legami chimici per raggiungere una **configurazione elettronica più stabile**, generalmente la configurazione elettronica del gas nobile più vicino, quindi **l'ottetto**. (gas nobili: inerzia chimica)

# Il legame chimico ed ENERGIA

Quando formiamo legami chimici, gli atomi raggiungono una situazione di **MAGGIORE STABILITA'**

L'energia totale del sistema costituito dai due atomi legati insieme (a) è minore dell'energia totale del sistema costituito dai due atomi separati (b).

Si definisce **energia di legame** la quantità di energia necessaria per rompere una mole di legami del tipo considerato. Tale energia è misurata in **KJ·mol<sup>-1</sup>**.

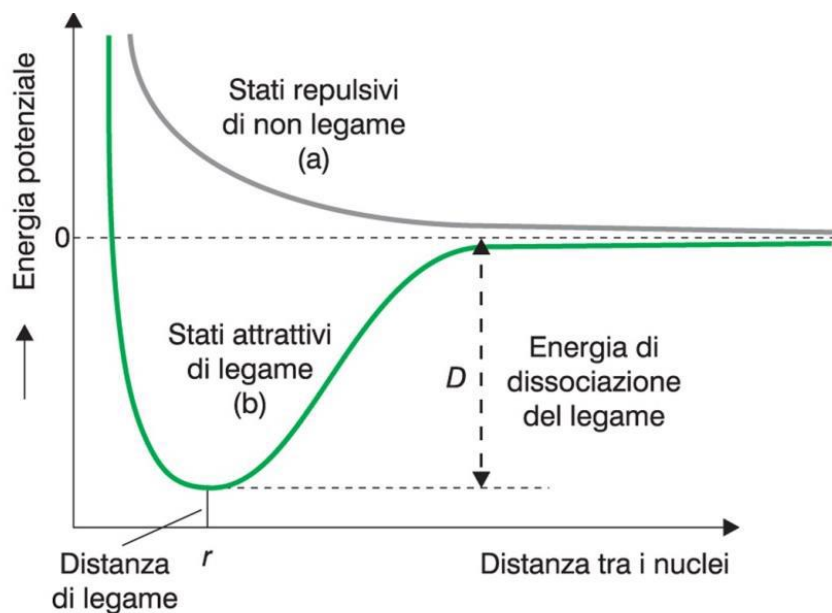


# Legame Chimico

## ENERGIA DI LEGAME

Nel caso di una molecola biatomica l'energia di legame è definita come l'energia necessaria per rompere il legame – cioè è l'energia che occorre impiegare per separare negli atomi la molecola

## LUNGHEZZA DI LEGAME



Per valori grandi di distanza internucleare, le forze di interazione fra gli atomi sono nulle e l'energia potenziale di interazione vale zero. All'avvicinarsi degli atomi si instaurano delle forze di interazione fra le nuvole elettroniche e i nuclei: l'energia diminuisce (b). Per distanze molto piccole prevalgono le forze repulsive fra elettroni – elettroni e nuclei – nuclei: l'energia aumenta bruscamente (a).

# Legame chimico PERCHE'?

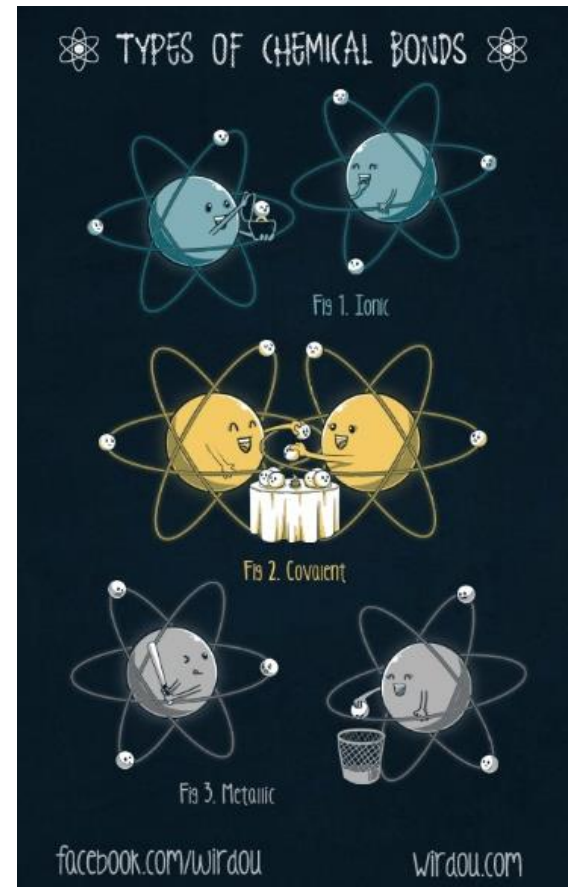
Gli atomi formano legami chimici perché la molecola risultante è più stabile (ha energia minore) degli atomi isolati

FORMAZIONE legami → viene RILASCIATA energia

ROTTURA legami → viene ASSORBITA energia

## COME?

DONANDO,  
ACCETTANDO o  
CONDIVIDENDO  
elettroni



# Elettronegatività

L'elettronegatività è una misura della tendenza di un atomo in una molecola ad attrarre su di sé gli elettroni condivisi di un legame

Sono proposte diverse scale quantitative di elettronegatività

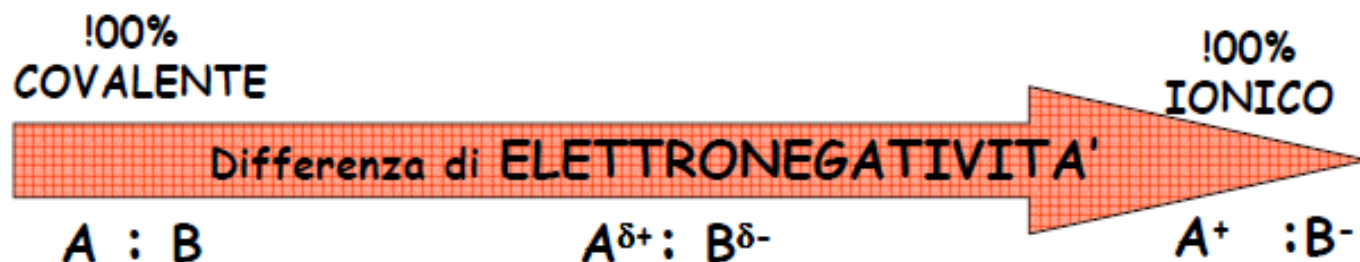
Nella scala di Mulliken l'elettronegatività di un atomo è espressa come:

$$\chi = \frac{\text{E.I.} - \text{A.E.}}{2}$$

In questa scala un atomo è tanto **più elettronegativo** quanto:

- **maggiore è l'energia di ionizzazione** (cioè tanto più difficilmente tende a perdere i suoi elettroni)
- **più grande e negativa è l'affinità elettronica** (tanto più facilmente tende a acquistare elettroni)

# LEGAME CHIMICO: CHE TIPO?



Due atomi con  
ELETTRONEGATIVITA'  
**UGUALE**  
( $\Delta\chi < 0,4$ )



**Legame COVALENTE PURO**  
(condivideranno gli elettroni del legame in modo equivalente)

Due atomi con  
ELETTRONEGATIVITA'  
**un po' diversa**  
( $0,4 < \Delta\chi < 1,7$ )



**Legame COVALENTE-POLARE**  
(condivideranno gli elettroni del legame in modo NON equivalente → cariche parziali)

Due atomi con  
ELETTRONEGATIVITA'  
**molto DIVERSA**  
( $\Delta\chi > 1,7$ )



**Legame IONICO**  
(provocheranno il trasferimento di un elettrone con creazione di CARICHE NETTE)

# LEGAME IONICO

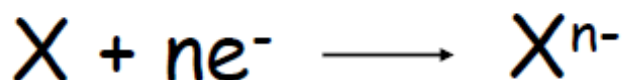
Un **legame ionico** si forma fra atomi che hanno una **forte differenza di elettronegatività**, cioè la cui differenza dei valori di elettronegatività è uguale o superiore a **1,7**

Fra due ioni con cariche elettriche opposte si stabilisce un'attrazione di tipo elettrostatico che li tiene uniti

I composti contenenti legami ionici sono chiamati **composti ionici** (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, ecc).

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

# REQUISITI per la formazione del LEGAME IONICO



**BASSA** energia di ionizzazione:

possono facilmente dare

CATIONI

$Na^{+}, K^{+}, \dots$   
 $Mg^{2+}, \dots$   
 $Al^{3+}$

atomi singoli

$NH_4^{+}, \dots$

raggruppamenti  
di atomi

**ELEVATA** affinità elettronica:

possono facilmente dare

ANIONI

$F^{-}, Cl^{-}, \dots$

atomi singoli

$SO_4^{--}, NO_3^{-}$   
 $N_3^{-}, SiO_4^{-}$

raggruppamenti  
di atomi

Un esempio di composto ionico è il **cloruro di sodio** (NaCl).

Il **sodio** (Na) appartiene al I gruppo e, quindi, ha un solo elettrone ( $e^-$ ) esterno; la sua elettronegatività è **0,9**, un valore basso.

Il **cloro** (Cl) appartiene al VII gruppo e ha, perciò, sette elettroni esterni; la sua elettronegatività è **3**, un valore alto.


La differenza di elettronegatività ( $3 - 0,9 = 2,1$ ) fra i due elementi supera il valore standard di 1,7, quindi fra i loro atomi si forma un legame ionico e l'elettrone dell'atomo di sodio passa a quello di cloro.

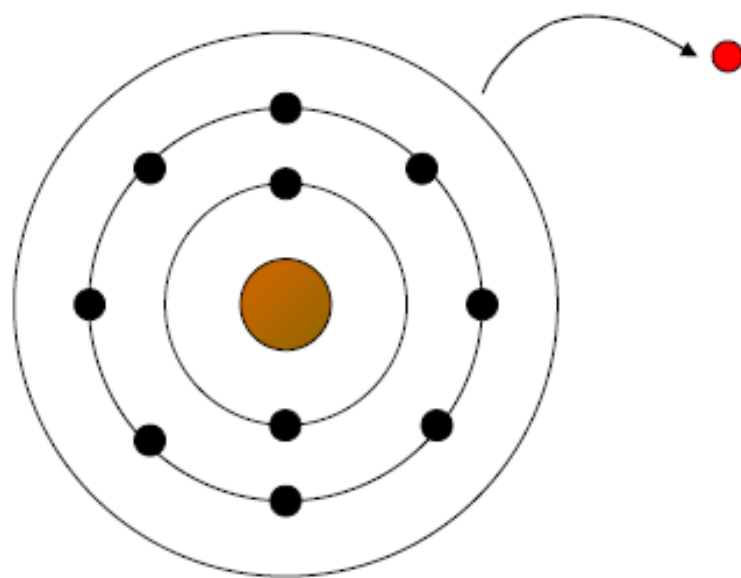
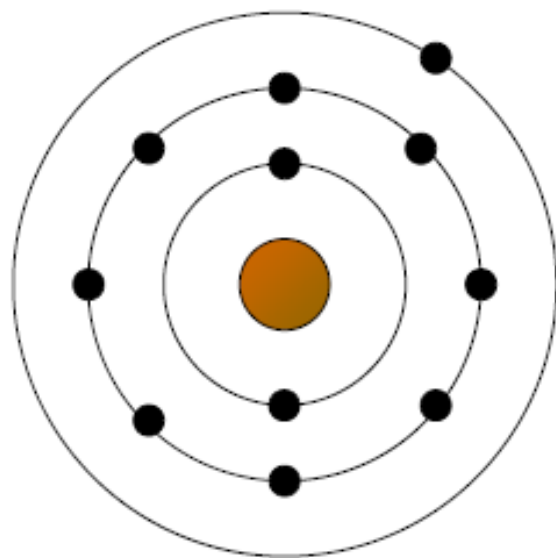
- 1 - L'atomo di sodio perde il suo elettrone esterno e diventa uno ione positivo
- 2 - L'atomo di cloro acquista l'elettrone perduto dal cloro e diventa ione negativo
- 3 - I due ioni, avendo cariche elettriche di segno opposto, si attirano e restano uniti

# Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio (NaCl)

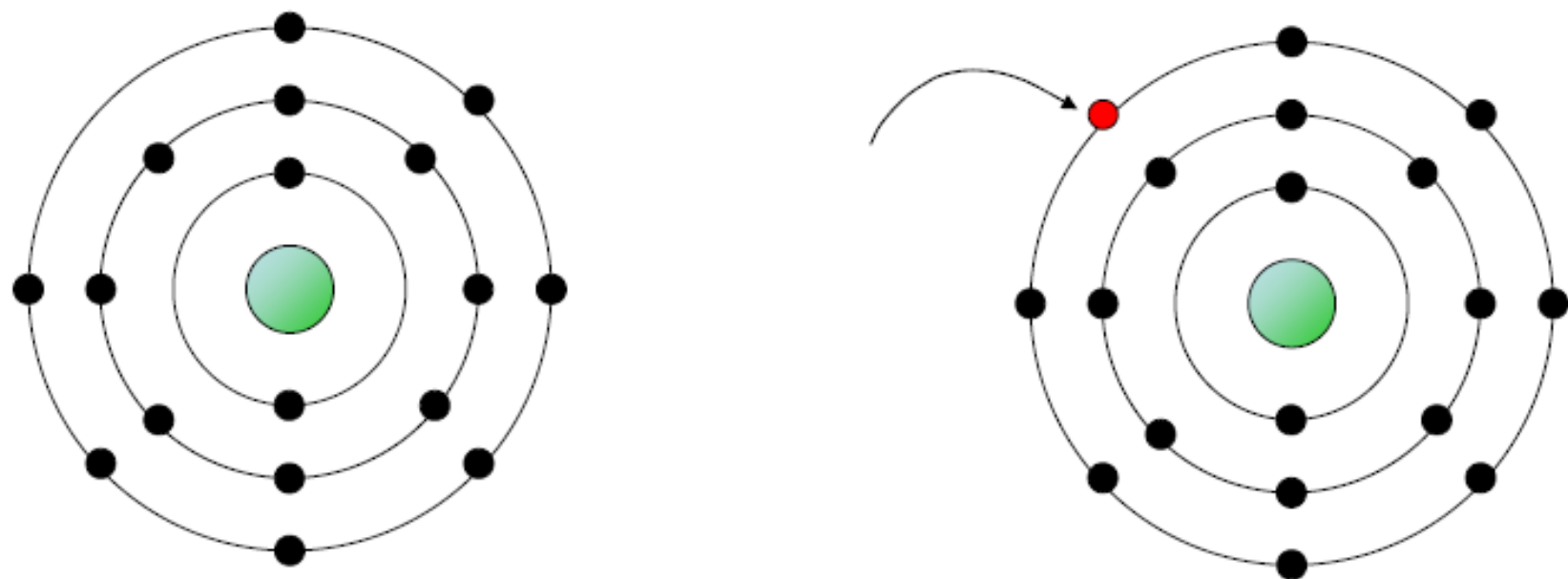
1 - L' atomo di sodio perde il suo elettrone esterno e diventa uno

**IONE POSITIVO**


 = Atomo di sodio (Na)




2 - L'atomo di cloro acquista l'elettrone perduto dal sodio e diventa  
**IONE NEGATIVO**



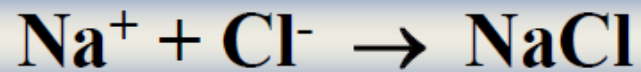
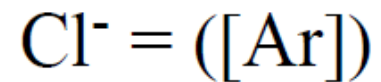
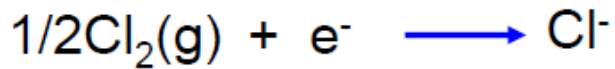
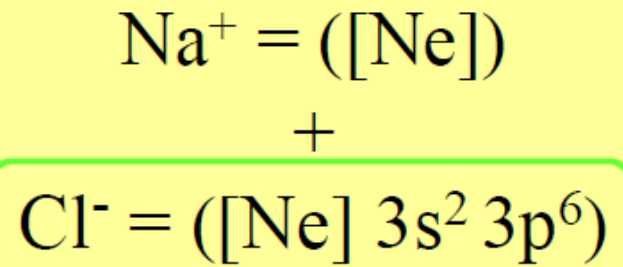
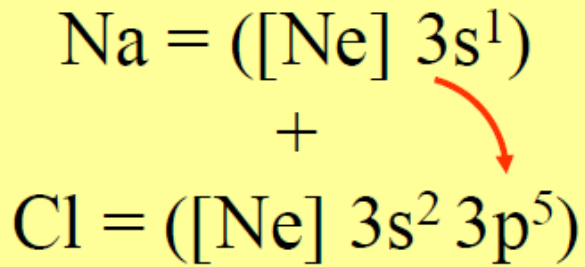
3 - I due ioni, avendo cariche elettriche di segno opposto si attraggono e restano uniti

 = Atomo di sodio (Na)

 = Atomo di cloro (Cl)

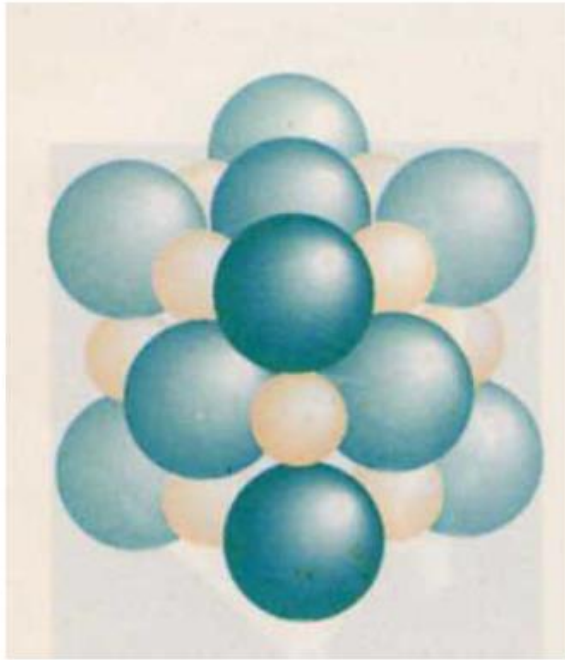


## Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio, NaCl

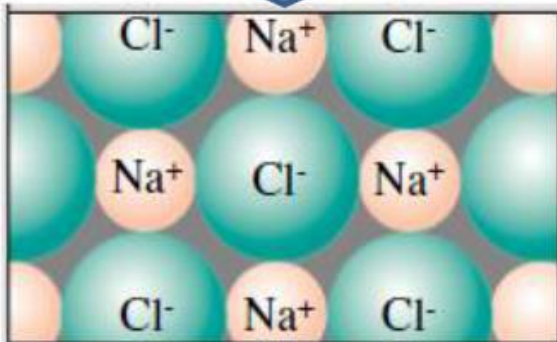


Energia reticolare

## Formazione del legame ionico nel cloruro di sodio, NaCl



NaCl - cloruro di sodio



$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{k q_1 q_2}{r} \quad k = 8,99 \times 10^9 \text{ J}\cdot\text{m}/\text{C}^2$$

$q_1$  e  $q_2$ : cariche dei due ioni e

$q_1 = +e$   $q_2 = -e$  con  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  = carica dell'elettrone

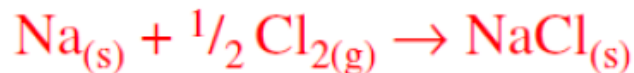
$r$  la distanza fra essi (nel cristallo 2,82 Å per NaCl)

# Ciclo di Born-Haber

## Formazione di NaCl



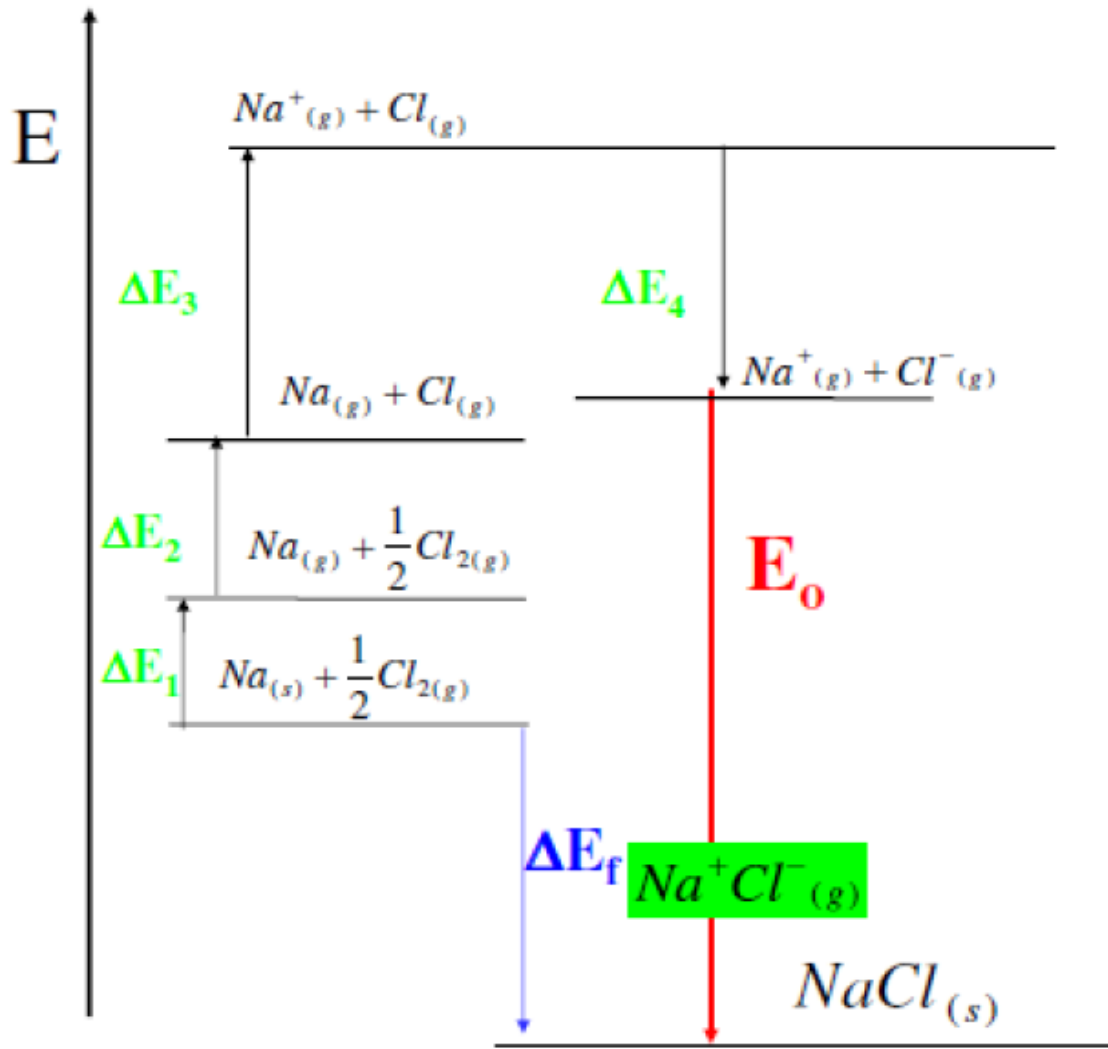
$\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$	$\Delta E_1 = E_{\text{subl}} = 108 \text{ KJ/mol}$	Sublimazione del sodio
$\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$	$\Delta E_2 = \frac{1}{2} E_{\text{D}(\text{Cl-Cl})} = 121 \text{ KJ/mol}$	Atomizzazione del cloro
$\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$	$\Delta E_3 = E_{\text{ion}} = 496 \text{ KJ/mol}$	Formazione ione Na <sup>+</sup>
$\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$	$\Delta E_4 = E_{\text{a.e.}} = -349 \text{ KJ/mol}$	Formazione ione Cl <sup>-</sup>
$\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$	$\Delta E_5 = E_{\text{ret}} = E_0 = -787 \text{ KJ/mol}$	Combinazione ioni Na <sup>+</sup> e ioni Cl <sup>-</sup>



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

Formazione del cloruro di sodio

# Ciclo di Born-Haber Formazione di NaCl



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

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

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

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

$$E_0 = ??? \text{ kJ/mol}$$

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

---


$$E_0 = - 787 \text{ kJ/mol}$$

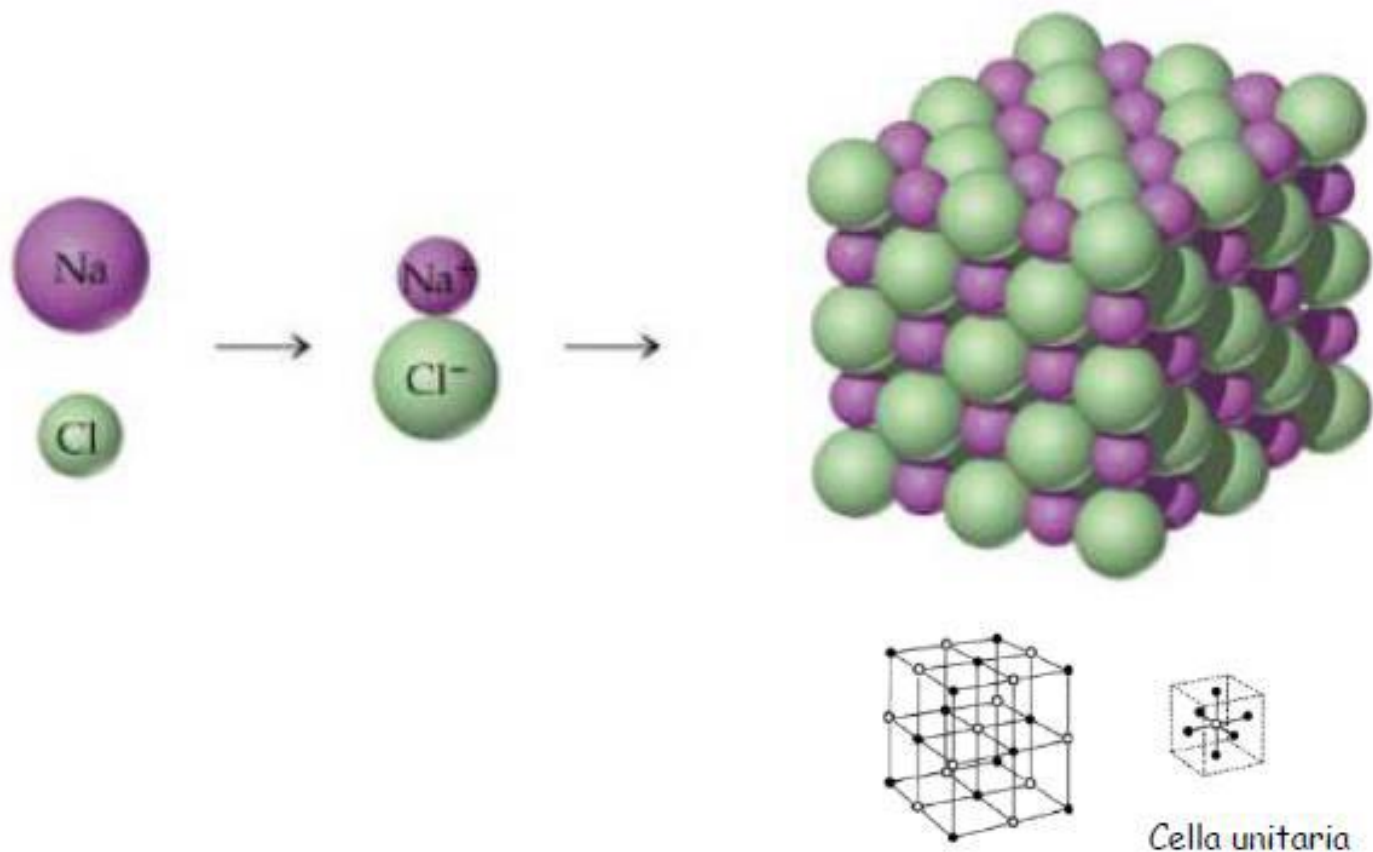
L'**energia liberata** all'atto della formazione del RETICOLO CRISTALLINO per effetto dell'interazione elettrostatica degli ioni positivi con tutti gli ioni negativi del cristallo ,e viceversa, prende il nome di **ENERGIA RETICOLARE**

L'energia reticolare dipende dalla natura degli ioni che compongono il cristallo:

- aumenta all' aumentare della carica degli ioni
- aumenta al diminuire delle loro dimensioni

# CARATTERISTICHE DEI COMPOSTI IONICI

- ➔ I composti ionici sono tutti solidi a temperatura ambiente
- ➔ Hanno in genere **punti di fusione elevati** e **punti di ebollizione ancora più elevati**, per cui è difficile farli passare allo stato di vapore
- ➔ Ciò indica che l'attrazione fra gli ioni è forte, per cui occorre molta energia per separarli
- ➔ Sono duri, ma fragili
- ➔ Sono **SOLUBILI in acqua e in solventi POLARI**, insolubili in solventi apolari
- ➔ Sono isolanti allo stato solido, conduttori allo stato fuso



Disposizione degli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  in modo da formare un **RETICOLO CRISTALLINO** tridimensionale in cui sono minime le forze di repulsione tra ioni della stessa carica e massime le forze attrattive tra ioni di carica opposta

# LEGAME COVALENTE

Il legame covalente si forma fra atomi la cui differenza dei valori di elettronegatività non è maggiore di 1,7

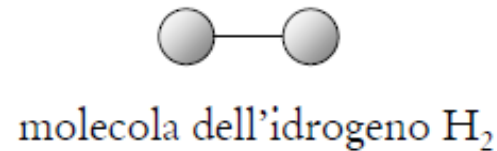
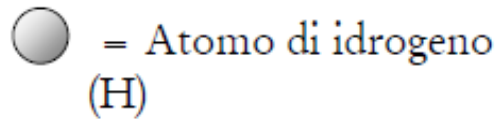
I due atomi **CONDIVIDONO** gli elettroni di legame

Gli elettroni che vengono messi in comune sono elettroni spaiati.

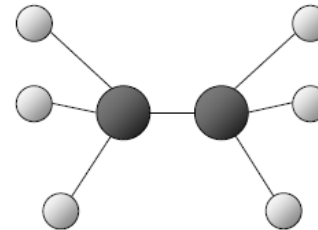
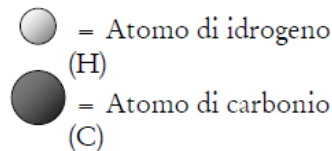
Quando i due atomi si avvicinano a sufficienza, avviene una parziale sovrapposizione dei due orbitali atomici in cui si trovano gli elettroni spaiati: i due orbitali atomici si compenetrano l'un l'altro in una certa regione di spazio, che apparterrà contemporaneamente a entrambi gli atomi (**orbitale molecolare**) e di conseguenza gli elettroni apparterranno ai due atomi

# Molecole covalenti

Nelle molecole costituite da **due atomi** (**molecole biatomiche**) come, per esempio, la molecola dell'idrogeno  $H_2$ , un solo legame è sufficiente a tenere insieme i due atomi.



Nelle molecole costituite da più atomi (**molecole poliatomiche**) il numero di legami è maggiore. Ad esempio, nella molecola di **etano** ( $C_2H_6$ ) costituita da otto atomi, ci sono sette legami: uno fra i due atomi di Carbonio e sei fra gli atomi di Carbonio e Idrogeno.



Molecola dell'etano  
( $C_2H_6$ )

## Legame covalente puro e covalente polare

Se gli elettroni sono in perfetta compartecipazione fra gli atomi si ha un legame covalente puro – in pratica solo le **molecole omonucleari** sono caratterizzate da un legame covalente puro perché, essendo i nuclei identici, nessuno di essi avrà una maggiore “affinità” per gli elettroni

Se gli **atomi sono diversi**, gli elettroni si disporranno in maniera **asimmetrica**, con densità maggiore in corrispondenza dell’atomo che ha maggiore “affinità” per gli elettroni

L’elettronegatività rappresenta la capacità di un atomo di attrarre verso di sé gli elettroni messi in compartecipazione durante la formazione del legame

- L’affinità elettronica è riferita ad un atomo isolato ed è una forma di energia
- L’elettronegatività è riferita ad un atomo che ha formato un legame e non è una forma di energia

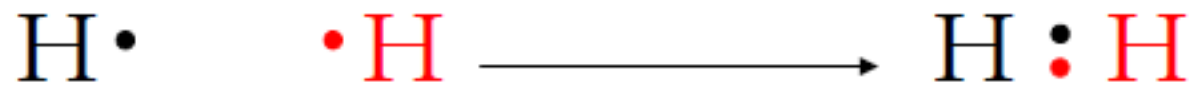
# IL LEGAME COVALENTE PURO

Un legame covalente è detto "puro" quando si forma fra atomi con lo stesso valore di elettronegatività, oppure valori molto vicini

In questo caso, gli elettroni che vengono messi in comune fra i due atomi vengono attratti con la stessa forza da entrambi i nuclei e, perciò, vengono ad essere condivisi equamente fra i due atomi (c'è una distribuzione simmetrica della nube elettronica)

Es : la molecola dell'idrogeno ( $H_2$ ) o del cloro ( $Cl_2$ )

# MOLECOLA dell' idrogeno (H<sub>2</sub>)

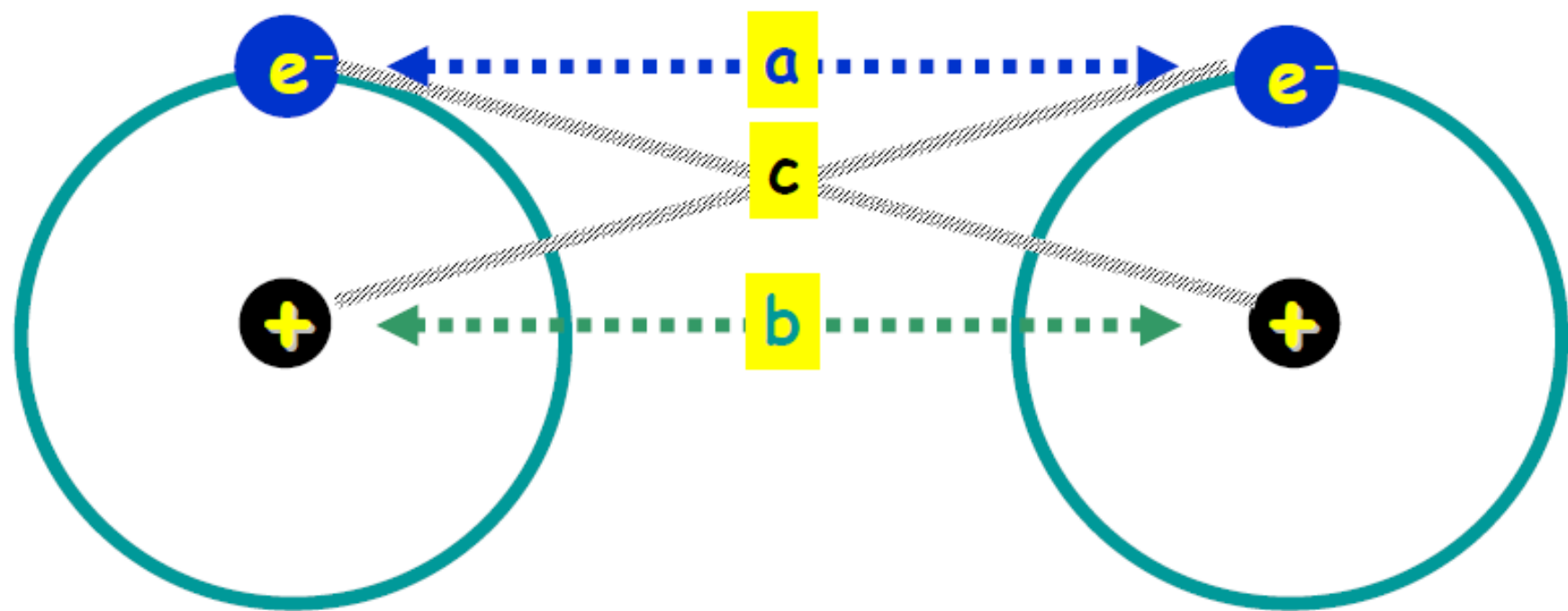


Fra due atomi di idrogeno agiscono forze repulsive ed attrattive.

a) repulsione fra elettroni

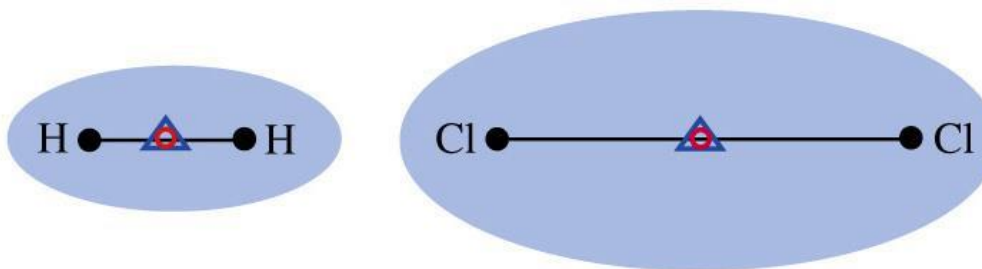
b) repulsione fra nuclei

c) attrazione fra protone ed elettrone di atomi diversi

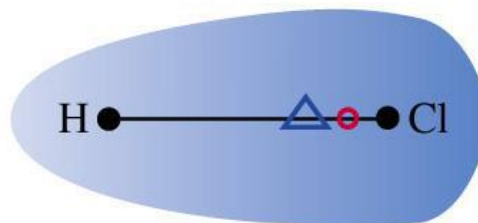


## Legame covalente polare

Il legame covalente polare può essere visto come una situazione intermedia fra legame covalente non polare, come in  $\text{Cl}_2$ , e legame ionico come in  $\text{NaCl}$



(a) Nonpolar covalent bonds



(b) Polar covalent bond

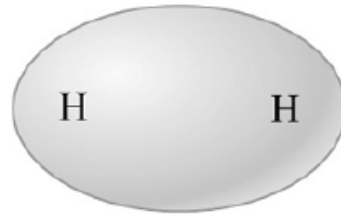
# Elettronegatività e Simmetria della Distribuzione Elettronica

La distribuzione elettronica è simmetrica

Legame Covalente

I due atomi hanno lo stesso valore di elettronegatività ( $\Delta X=0$ )

$H_2$



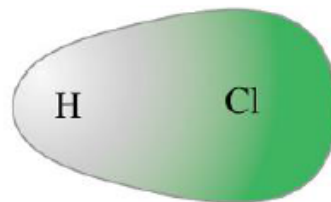
$H-H$

La distribuzione elettronica risulta asimmetrica

Legame Covalente Polare

I due atomi non hanno lo stesso valore di elettronegatività ( $\Delta X \neq 0$ )

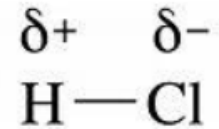
$HCl$



$\delta^+ \quad \delta^-$   
 $H-Cl$

# Momento di dipolo

Grandezza vettoriale ( $\mu$ ) che caratterizza un dipolo elettrico



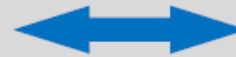
## Caratteristiche del vettore

**Modulo:** Prodotto delle cariche parziali per la loro distanza (distanza di legame)

**Direzione:** Quella di legame

**Verso:** Dalla parziale carica positiva a quella negativa (verso l'elemento più elettronegativo)

Risultante dei momenti di dipolo  
nulla



Molecola non  
polare

Risultante dei momenti di dipolo non  
nulla



Molecola  
polare

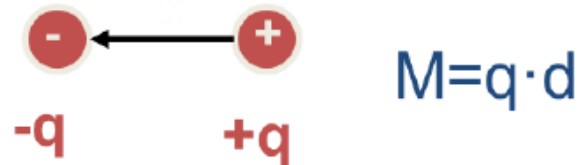
La polarità di una molecola dipende da

- 1) Presenza di legami covalenti polari
- 2) Distribuzione degli atomi nello spazio (Geometria Molecolare)

## Legame covalente polare

Una molecola diatomica con legame covalente polare è caratterizzata da un momento dipolare non nullo

Ricordiamo che un **dipolo elettrico** è costituito da due **cariche elettriche**  $-q$  e  $+q$  poste a **distanza**  $d$ . Per una tale disposizione di cariche il momento dipolare è definito come un **vettore**  $\vec{M}$  diretto dalla carica positiva alla negativa e con modulo  $M=q \cdot d$



Molecole dotate di momento dipolare sono dette **polari**.

Una molecola quale H-Cl è polare ed ha momento dipolare:



# Esempi di molecole polari

Più polare

Meno polare

