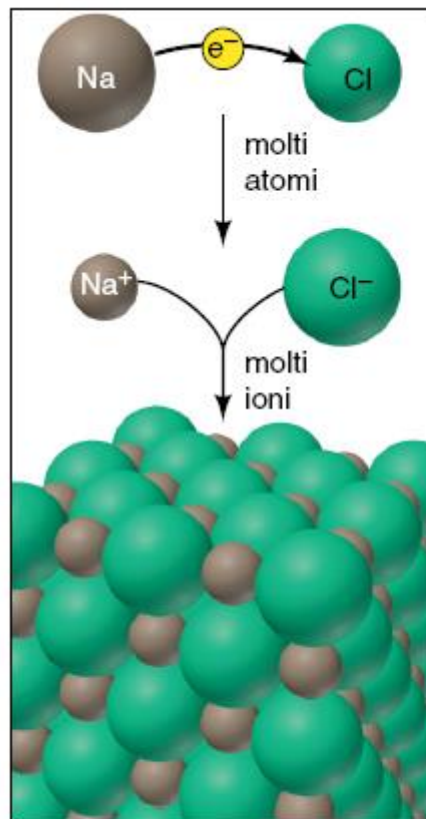
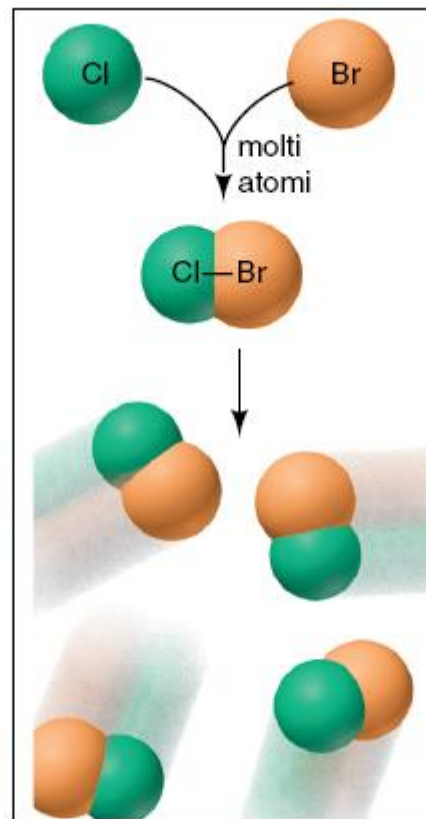


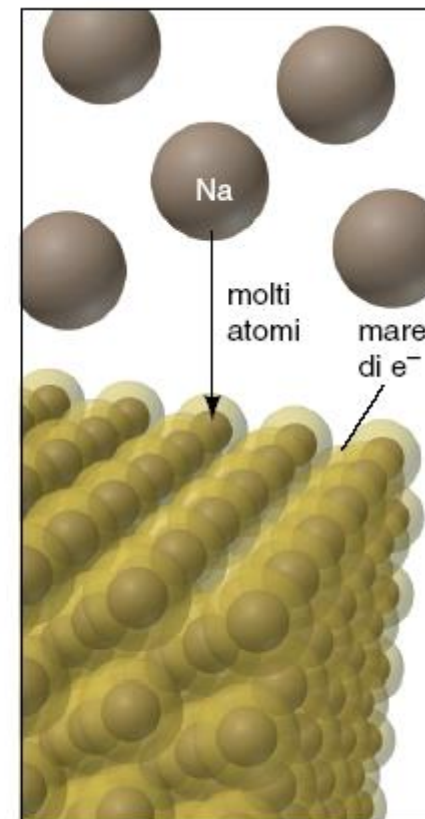
Tipo di atomi	Tipo di legame	Caratteristica del legame
Metalli e non metalli	Ionico	Trasferimento di elettroni
Non metalli e non metalli	Covalente	Condivisione di elettroni
Metalli	Metallico	Delocalizzazione di elettroni



A Legame ionico

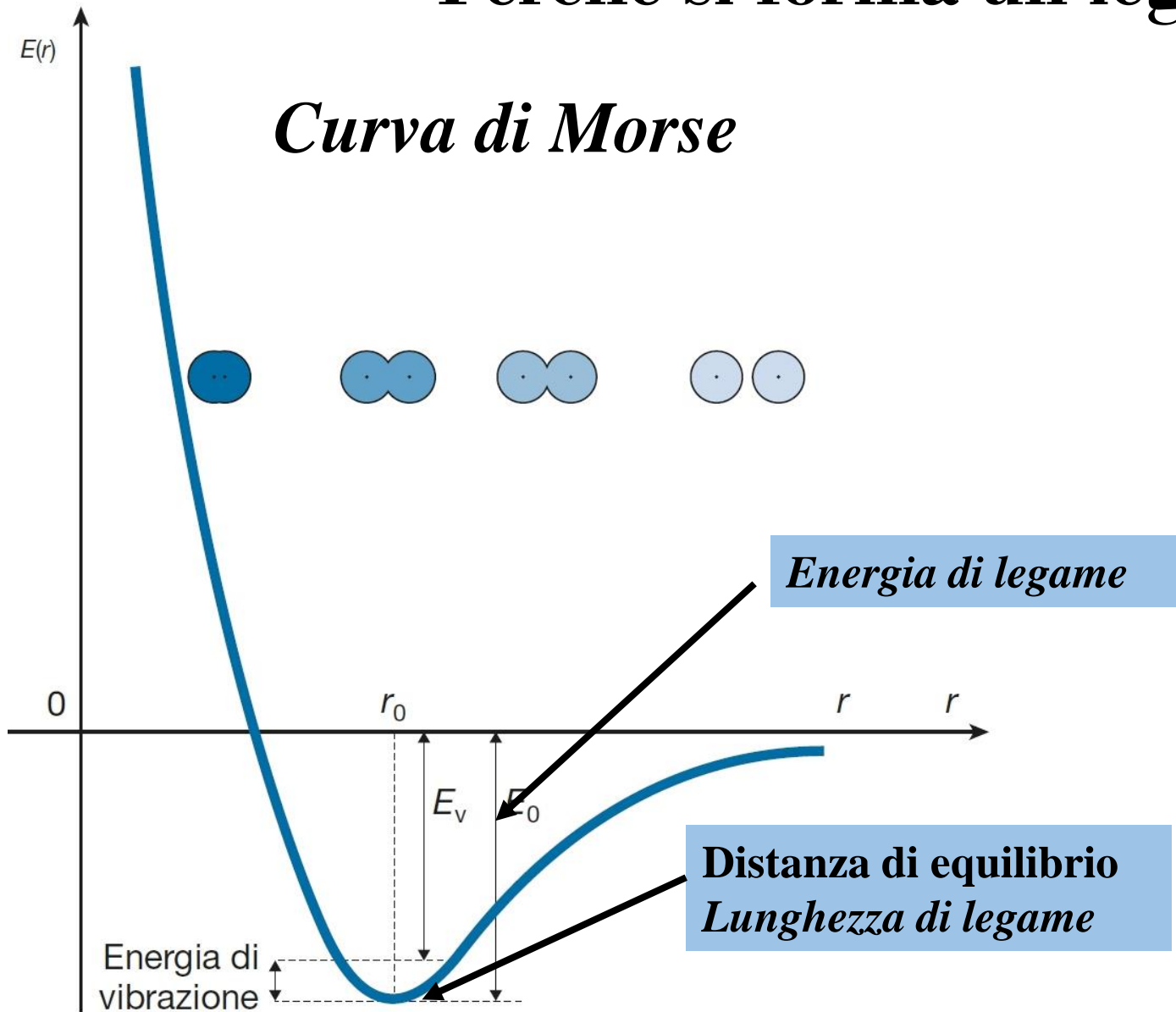


B Legame covalente



C Legame metallico

Perché si forma un legame?



*Diminuzione della
energia potenziale
elettronica*

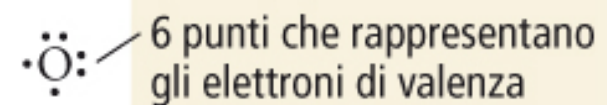
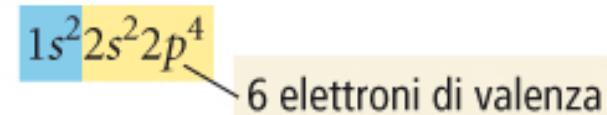
Modello di Lewis

1) *In every atom is an essential kernel which remains unaltered in all ordinary chemical changes and which possesses an excess of positive charges corresponding in number to the ordinal number of the group in the periodic table to which the element belongs.*

2) *The atom is composed of the kernel and an outer atom or shell, which, in the case of the neutral atom, contains negative electrons equal in number to the excess of positive charges of the kernel, but the number of electrons in the shell may vary during chemical change between 0 and 8.*

Gusci di valenza e Simboli di Lewis

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



Modello di Lewis: regola dell' «ottetto»

3) The atom tends to hold an even number of electrons in the shell, and especially to hold eight electrons...



Quando un elemento è coinvolto in un legame si modifica la configurazione del suo guscio di valenza

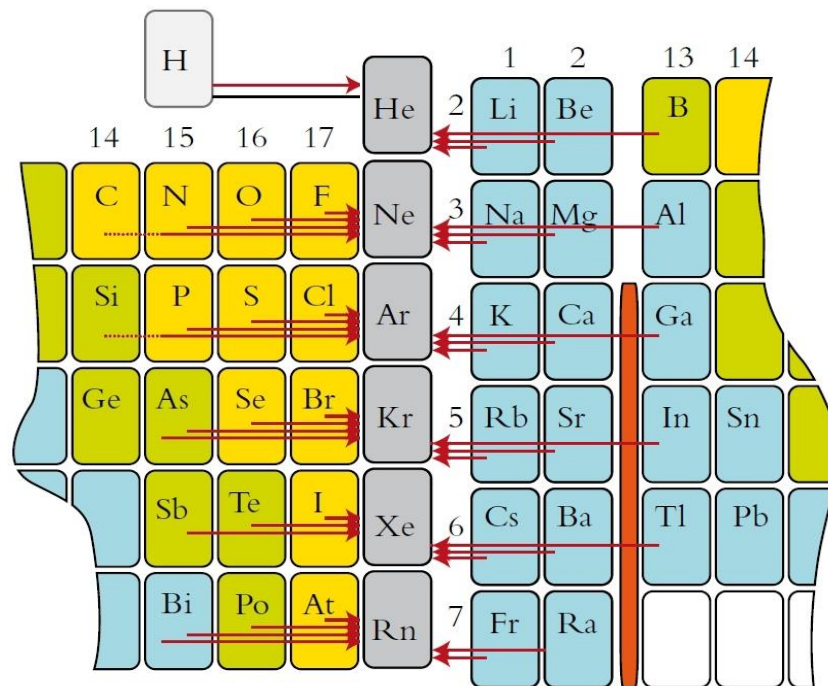
**Numero di
ossidazione**

Il numero di ossidazione di un elemento in una sostanza si determina come differenza tra il numero di elettroni «assegnati» a quel elemento in quella sostanza e il numero di elettroni di valenza dell'elemento come riportato nella tavola periodica

*Nelle sostanze elementari il numero di ossidazione è **SEMPRE** uguale a zero*

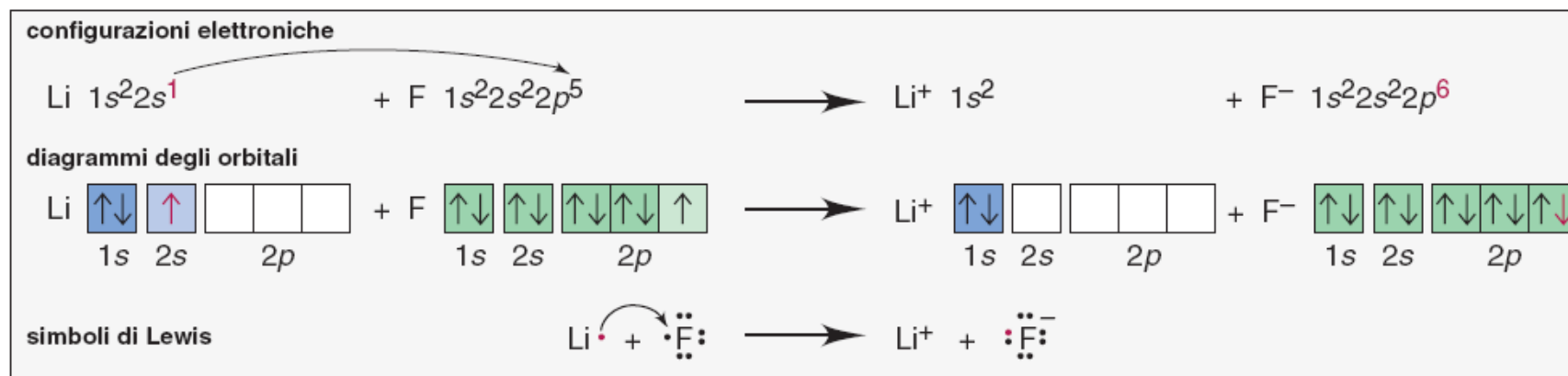
Trasferimento di elettroni: legame ionico

Gli ultimi gruppi acquistano facilmente gli elettroni trasformandosi in anioni: la loro configurazione esterna diventa così uguale a quella del gas nobile che li segue



i primi gruppi perdono facilmente gli elettroni trasformandosi in cationi: la loro configurazione esterna diventa così uguale a quella del gas nobile che li precedono

Formazione degli ioni



Numero di ossidazione nei composti ionici

Nei composti ionici il numero di ossidazione degli ioni ha lo stesso valore della carica ionica

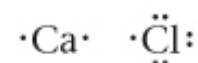
<i>Elemento</i>	<i>carica ionica</i>	<i>numero di ossidazione</i>
<i>Na</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>Cl₂</i>	<i>0</i>	<i>0</i>
<i>Na⁺</i>	<i>+</i>	<i>+1</i>
<i>Cl⁻</i>	<i>-</i>	<i>-1</i>
<i>Ca⁺⁺</i>	<i>2+</i>	<i>+2</i>
<i>S⁻⁻</i>	<i>2-</i>	<i>-2</i>

Esempio 9.1 Utilizzo delle strutture di Lewis per prevedere la formula chimica di un composto ionico

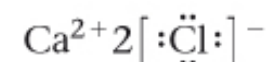
Utilizzare le strutture di Lewis per prevedere la formula del composto che si forma tra il calcio ed il cloro.

RISULTATO

Disegnare le strutture di Lewis per il calcio ed il cloro basandosi sul numero dei loro elettroni di valenza, ottenuto dal numero del gruppo di appartenenza nella tavola periodica.



Il calcio deve perdere i suoi due elettroni di valenza (in modo da rimanere con un ottetto nel suo livello principale precedente), mentre il cloro deve acquistare un solo elettrone per raggiungere l'ottetto. Disegnare due anioni cloruro, ciascuno con un ottetto ed una carica 1-, ed un catione calcio con una carica 2+. Sistemare le parentesi quadre intorno agli anioni del cloro ed indicare la carica su ciascuno ione.



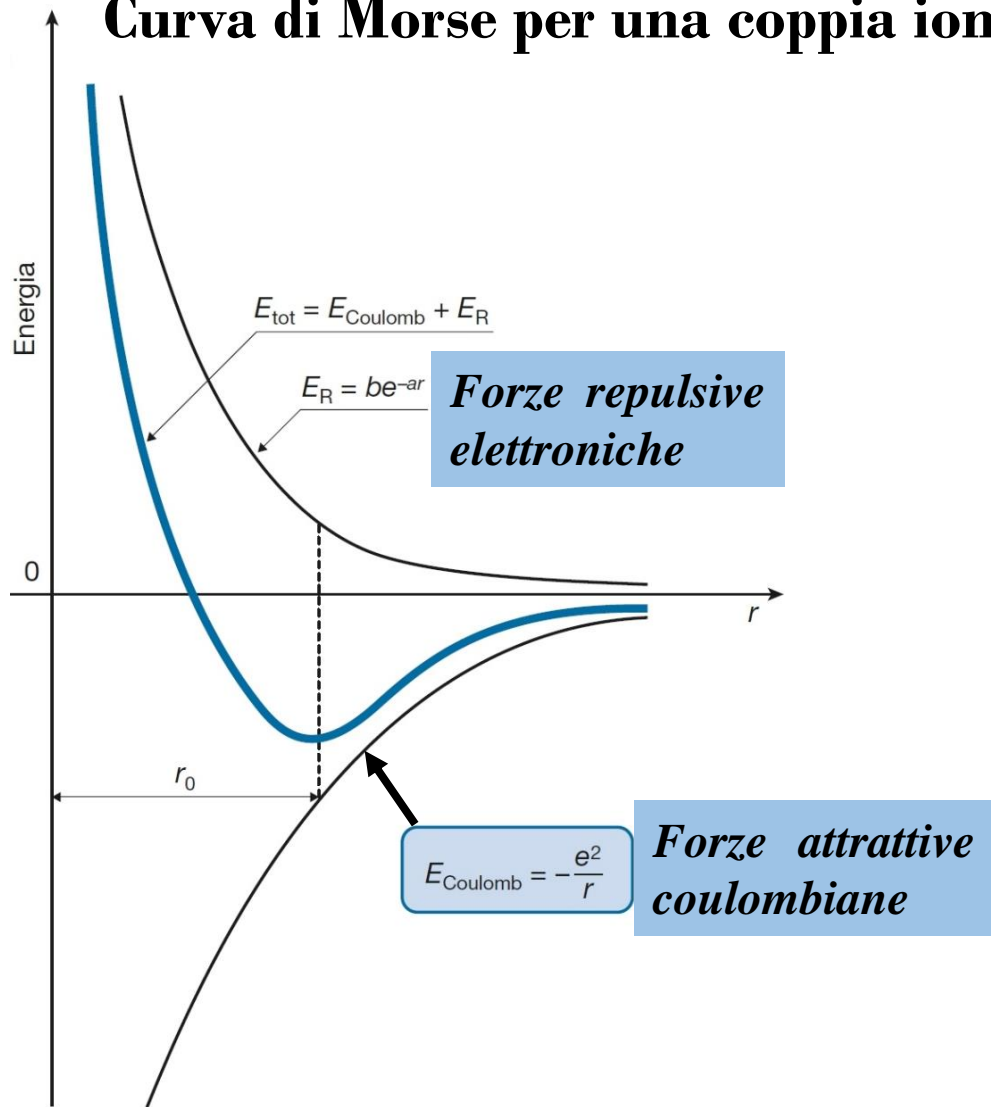
Infine, scrivere la formula con i pedici ad indicare il numero di ciascuno ione.



ESERCIZIO DI PROVA 9.1 Utilizzare le strutture di Lewis per prevedere la formula del composto che si forma tra il magnesio e l'azoto.

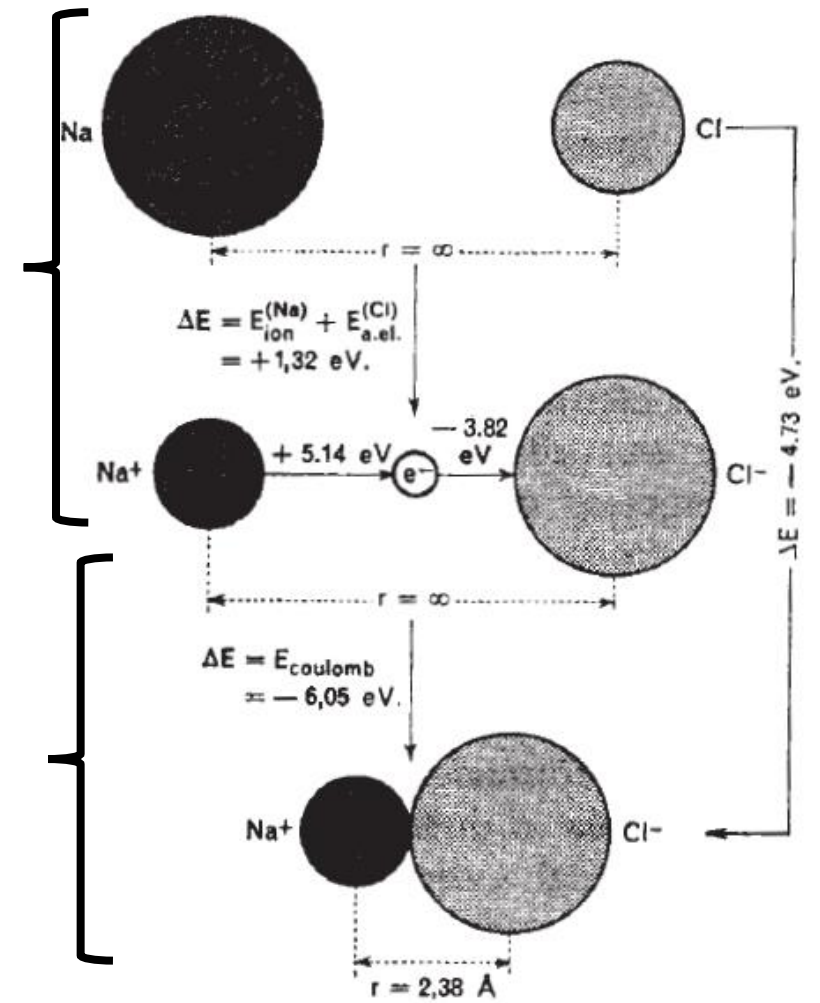
Interazione tra ioni

Curva di Morse per una coppia ionica



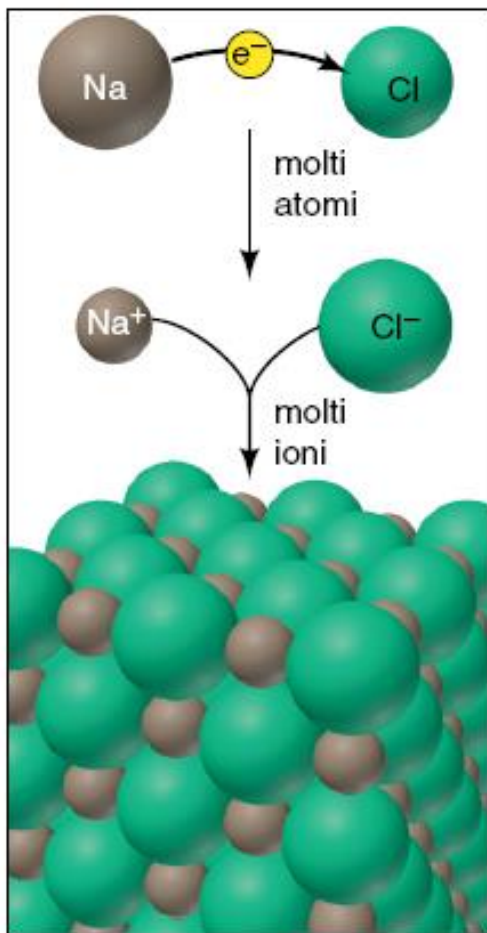
Formazione degli ioni

Interazione tra gli ioni

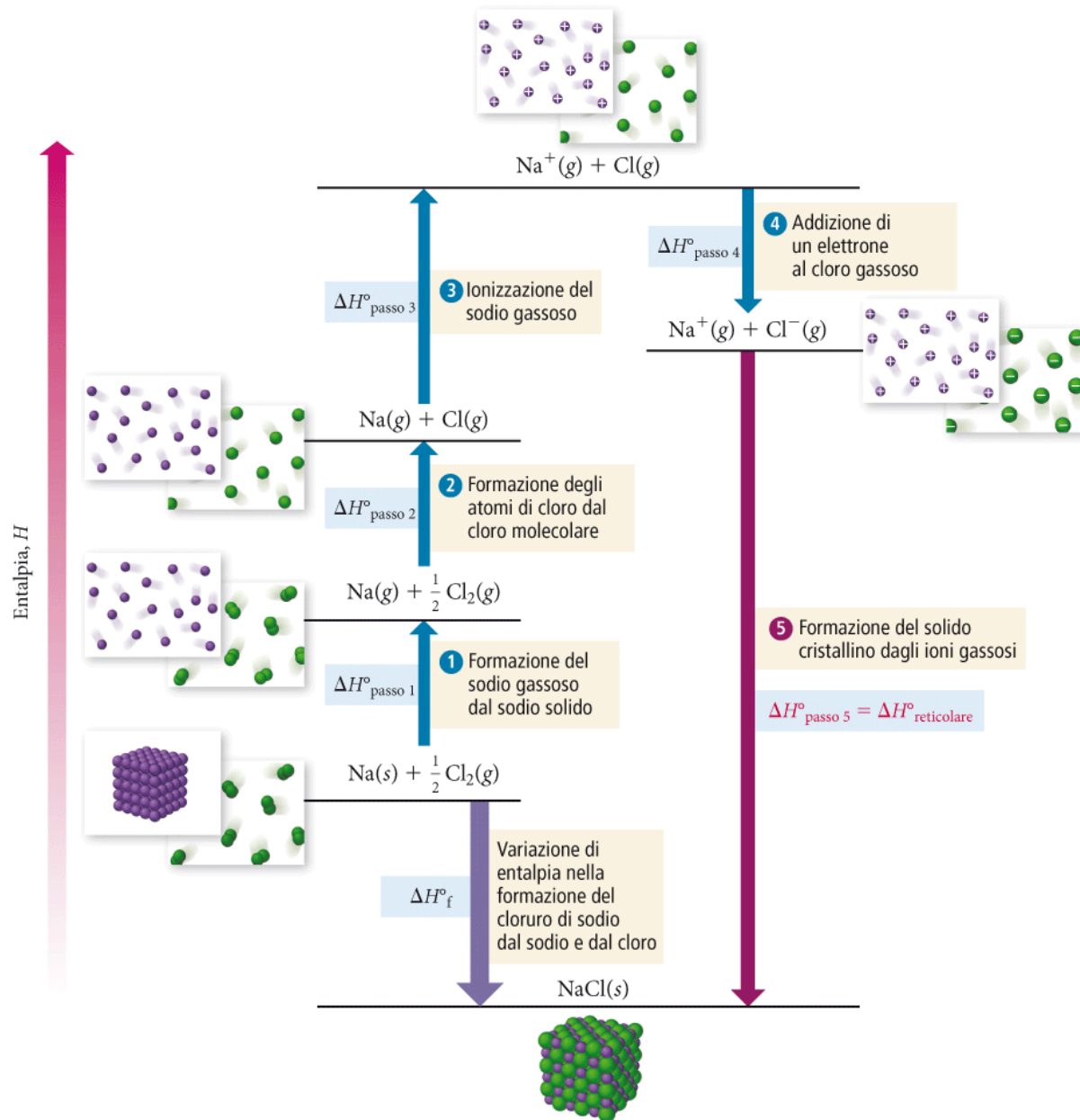


I) $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e^-$	$\Delta E_I = E_{\text{ion}}^{(\text{Na})} = 5,14 \text{ eV} = 118 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
II) $\text{Cl} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-$	$\Delta E_{II} = E_{\text{a. el}}^{(\text{Cl})} = -3,82 \text{ eV} = -88 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
III) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$	$\Delta E_{III} = E_{\text{coulomb}} = -6,05 \text{ eV} = -139 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Na} + \text{Cl} \rightarrow \text{Na}^+\text{Cl}^-$	$\Delta E = \Delta E_I + \Delta E_{II} + \Delta E_{III} = -4,73 \text{ eV} = -109 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Energie coinvolte nella formazione di un reticolo ionico



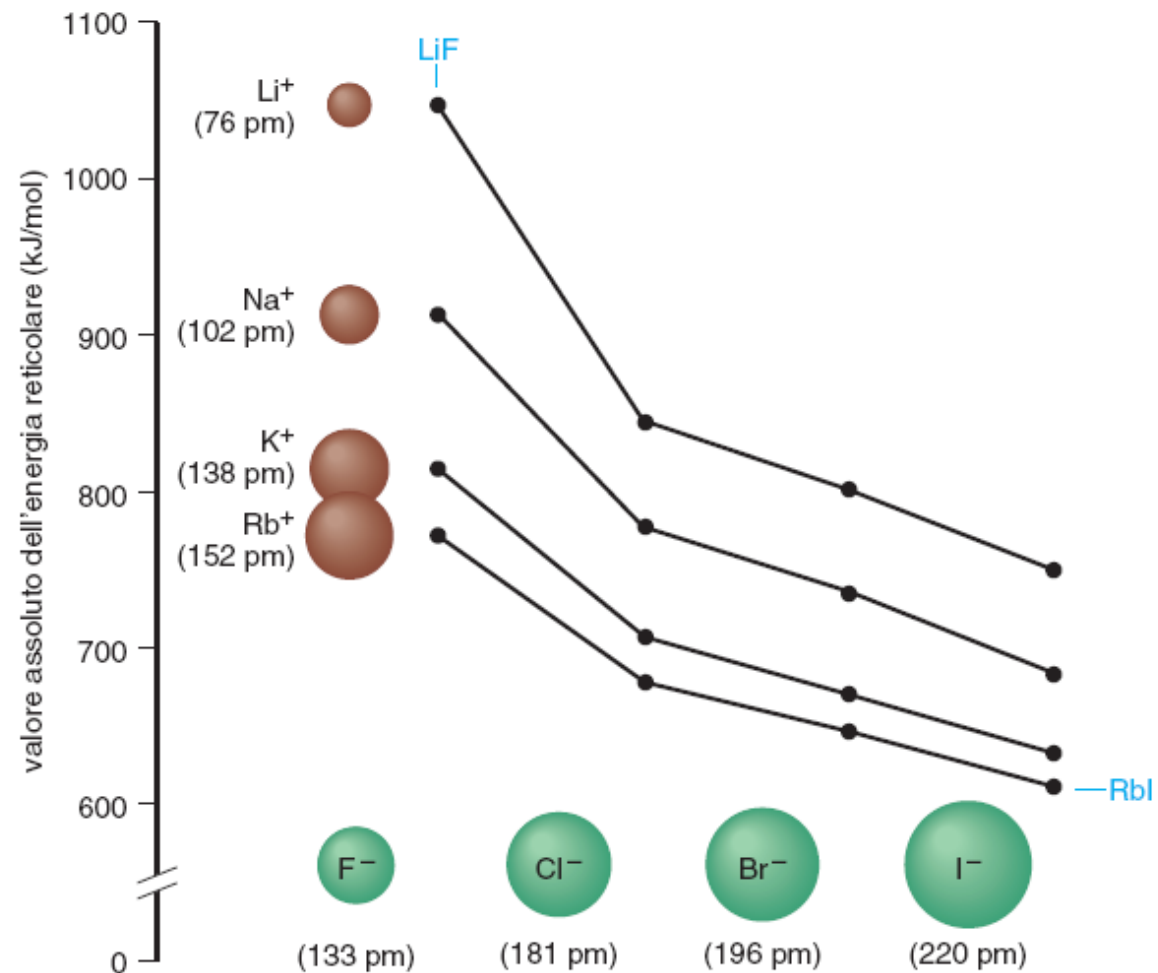
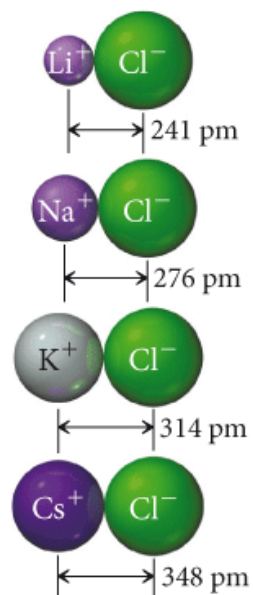
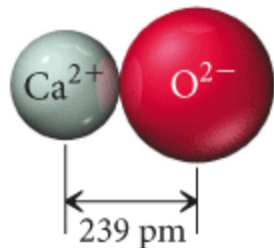
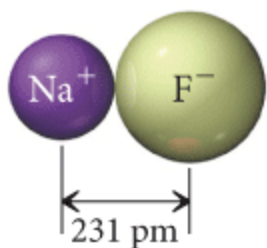
Ciclo di Born-Haber per la produzione di NaCl da Na(s) e Cl₂(g)



Energia reticolare nei composti ionici

Cloruro	Energia reticolare (kJ/mol)
LiCl	-834
NaCl	-788
KCl	-701
CsCl	-657

Composto	Energia reticolare (kJ/mol)
NaF	-910
CaO	-3414

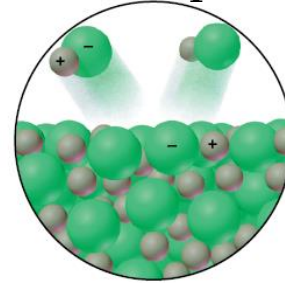


Solidi ionici

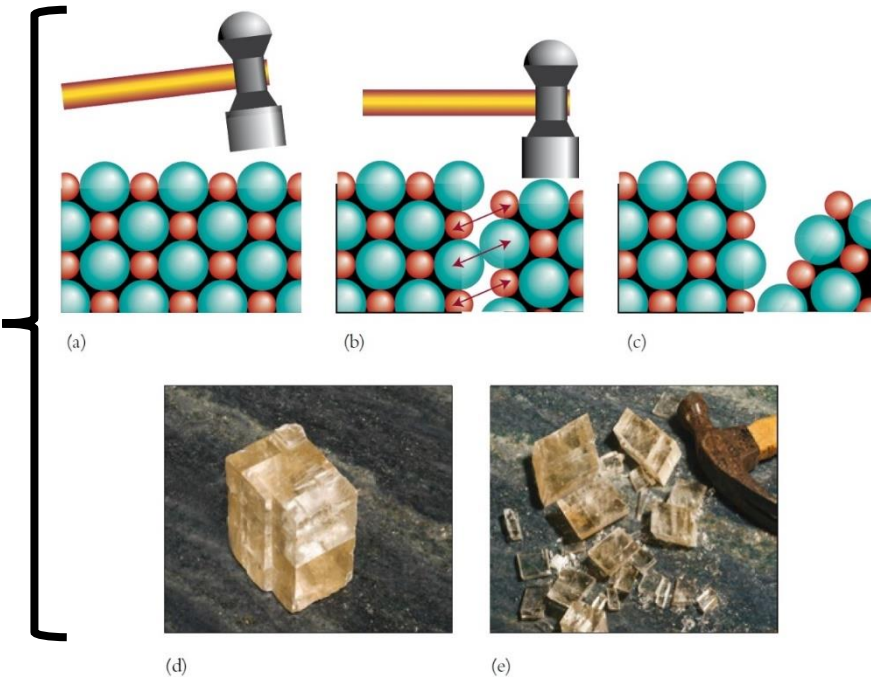
Tabella 9.1 Temperature di fusione e di ebollizione di alcuni composti ionici

Composto	Temperatura di fusione (°C)	Temperatura di ebollizione (°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

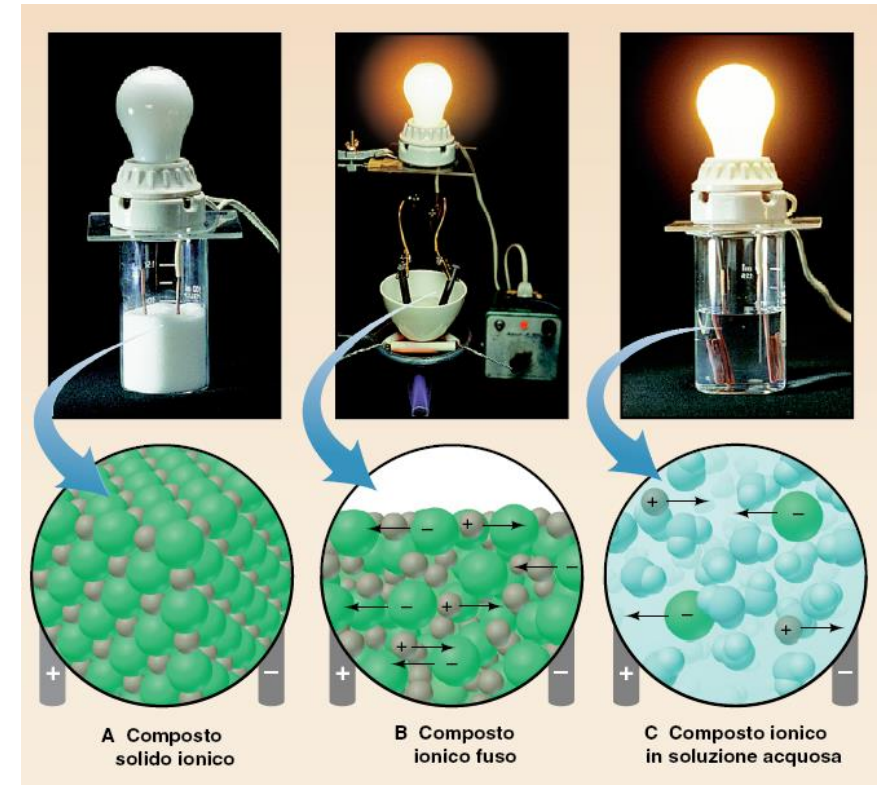
Coppie ioniche in fase vapore



Proprietà meccaniche



Proprietà di conduzione



Molti farmaci sono composti molecolari, ma anche un certo numero di composti ionici è usato in medicina. Nella seguente tabella, molti composti contengono ioni poliatomici. Il legame tra un metallo ed uno ione poliatomico è ionico, mentre i legami all'interno dello ione poliatomico sono covalenti.

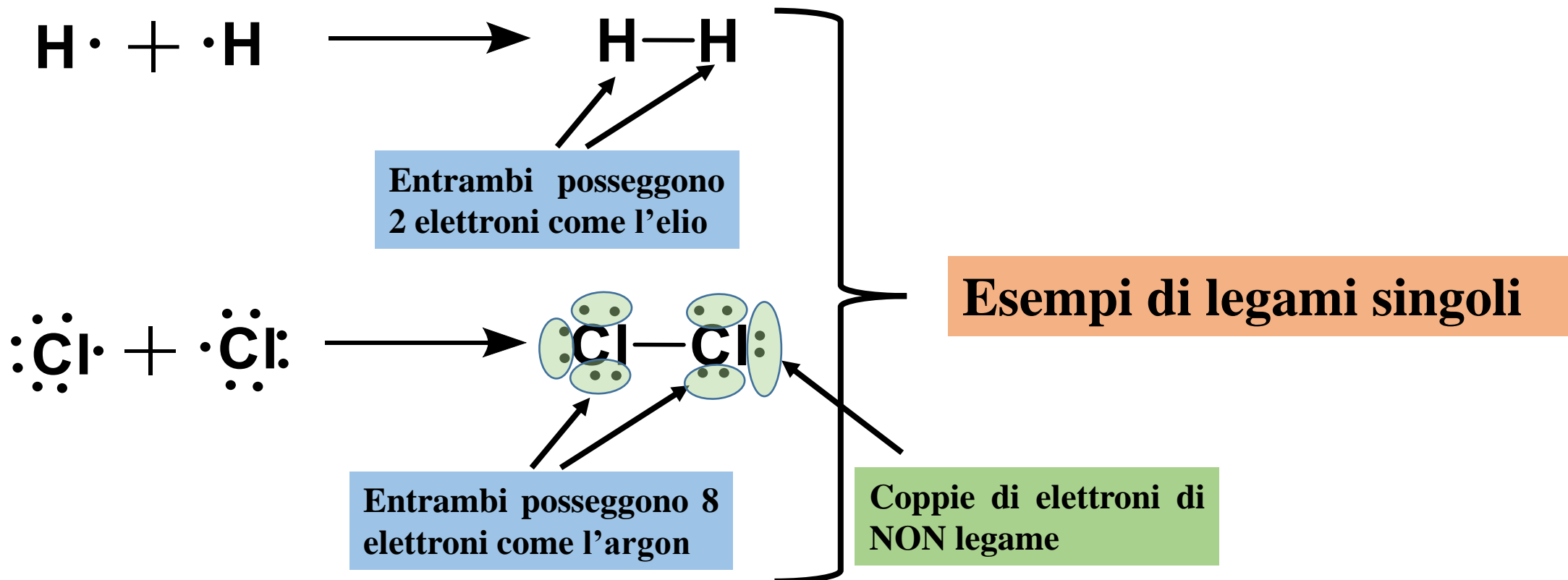


Formula	Nome	Utilizzo medico
AgNO ₃	Nitrato di argento	Disinfettante ad uso topico; in soluzione, il nitrato di argento è utilizzato per curare e prevenire le infezioni agli occhi, specialmente nei neonati.
BaSO ₄	Solfato di bario	Utilizzato come mezzo di contrasto o potenziatore di immagini in radiologia
CaSO ₄	Solfato di calcio	Utilizzato per calchi di gesso
KMnO ₄	Permanganato di potassio	Disinfettante ad uso topico; spesso utilizzato per curare le infezioni fungine dei piedi
KI	Ioduro di potassio	Antisettico e disinfettante; somministrato oralmente per prevenire malattie da radiazioni
Li ₂ CO ₃	Carbonato di litio	Utilizzato per curare disordini di bipolarismo (maniaco-depressivi)
MgSO ₄	Solfato di magnesio	Utilizzato per curare l'eclampsia (una complicazione che si può verificare durante la gravidanza in cui l'elevata pressione sanguigna porta a convulsioni)
Mg(OH) ₂	Idrossido di magnesio	Antiacido e leggero lassativo
NaHCO ₃	Bicarbonato di sodio	Antiacido orale utilizzato per curare bruciore e acidità di stomaco; viene iniettato nel sangue per curare le acidosi più gravi (acidificazione del sangue)
NaF	Fluoruro di sodio	Utilizzato per rafforzare i denti
ZnO	Ossido di zinco	Utilizzato come protezione dai raggi ultravioletti solari

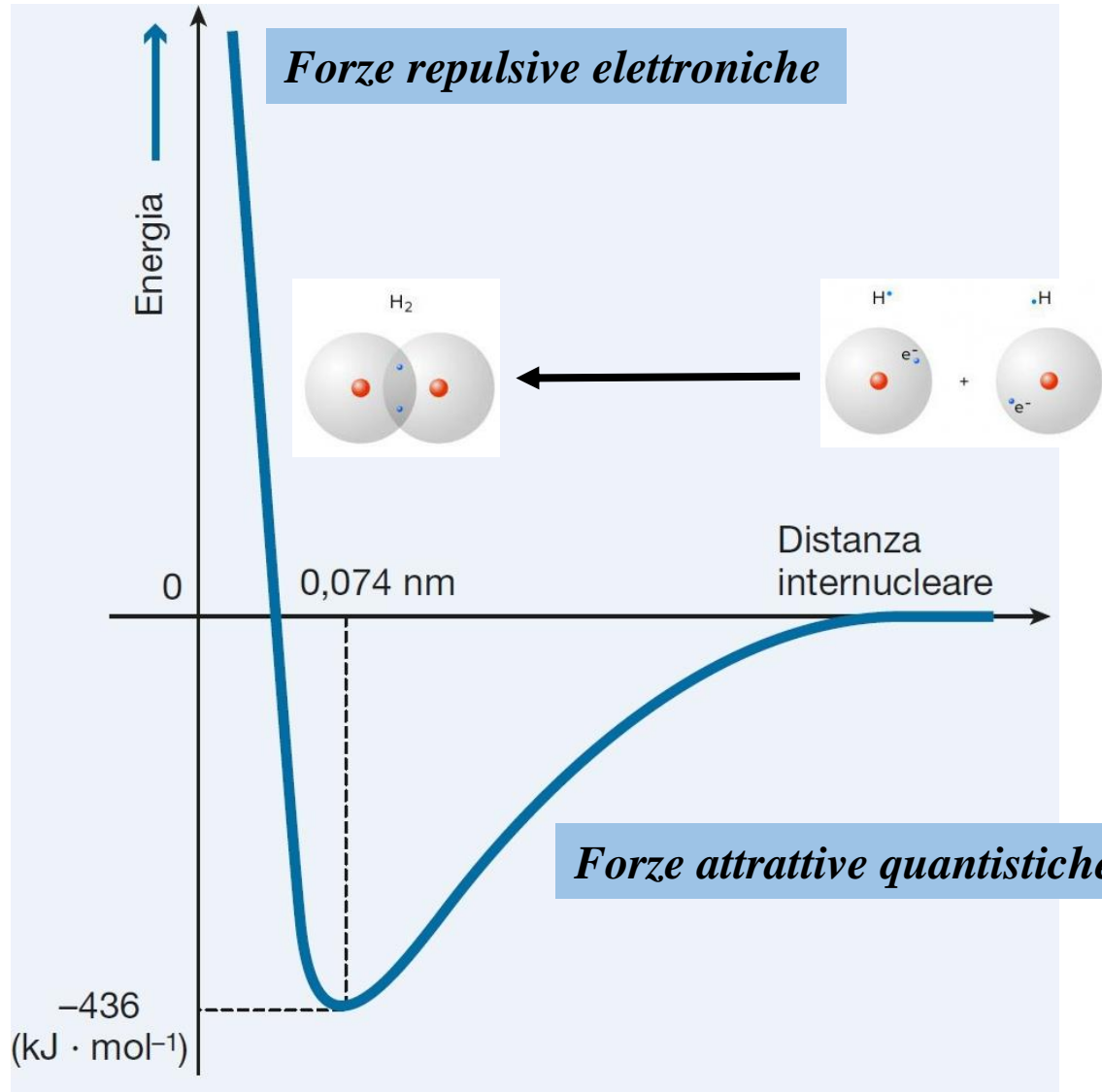
Condivisione di elettroni: Il legame covalente

4) *Two atomic shells are mutually interpenetrable.*

Per ottenere la configurazione del gas nobile, gli elementi oltre che trasferire elettroni da un atomo all'altro (legame ionico) possono dividerli (*legame covalente*)



Curva di Morse per la molecola di idrogeno

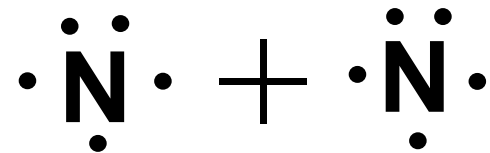
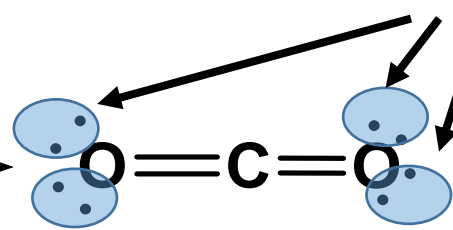
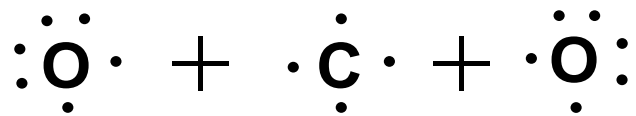


6) *Electric forces between particles which are very close together do not obey the simple law of inverse squares which holds at greater distances.*

Il modello di Lewis non è in grado di spiegare il legame da un punto di vista della meccanica classica. Bisogna aspettare la meccanica quantistica

legami multipli

elettroni di NON legame

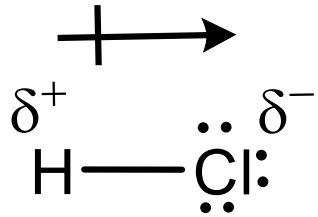


elettroni di NON legame

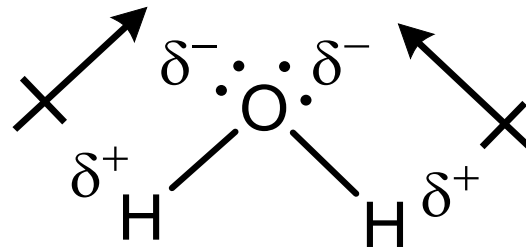
Esempi di legami multipli

Modello di Lewis: elettronegatività

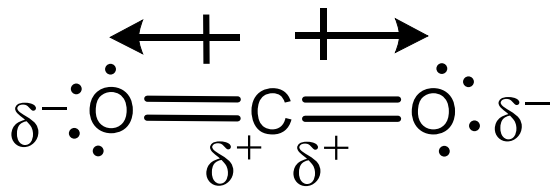
5) *Electrons may ordinarily pass with readiness from one position in the outer shell to another. Nevertheless they are held in position by more or less rigid constraints, and these positions and the magnitude of the constraints are determined by the nature of the atom and of such other atoms as are combined with it.*



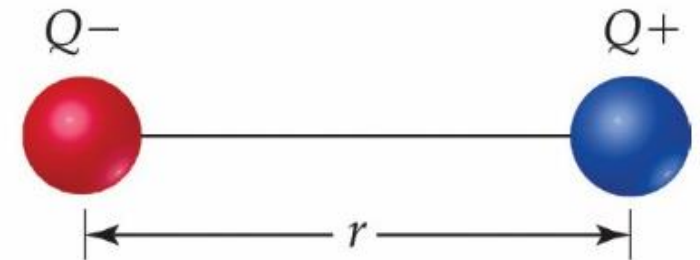
Legame polare,
molecola polare



Legami polari,
molecola polare



Legami polari,
molecola apolare



Momento dipolare $\mu = Qr$

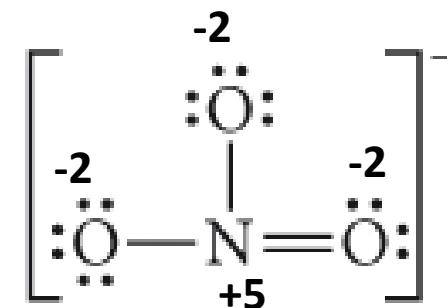
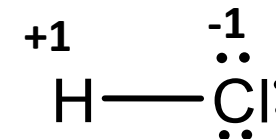
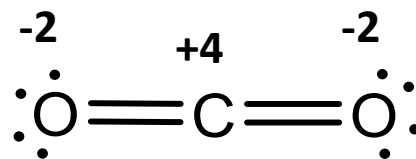
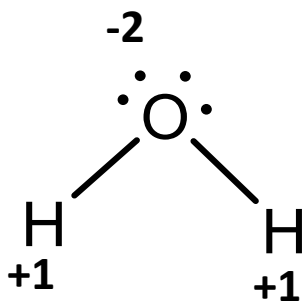
Contributo coulombiano
al legame covalente

Numero di ossidazione nelle molecole e negli ioni molecolari

le coppie di elettroni di legame sono assegnate integralmente all'elemento più elettronegativo coinvolto nel legame

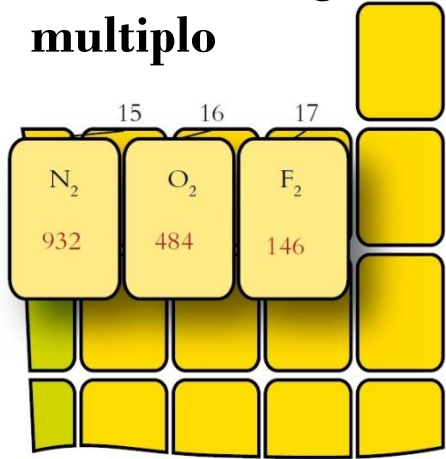
le coppie di elettroni di NON legame sono conteggiate integralmente all'elemento a cui appartengono

La somma di tutti i numeri di ossidazione deve essere uguale alla carica complessiva della molecola o dello ione molecolare

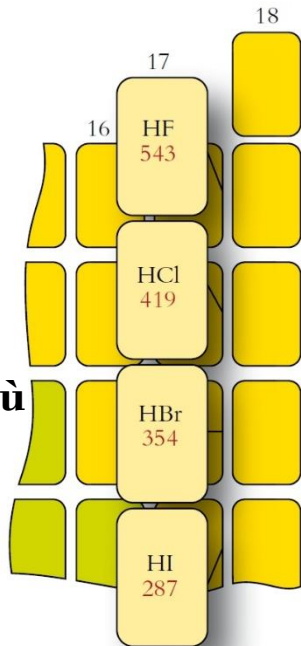


Energie e lunghezze di legame nelle sostanze covalenti

Effetto del legame multiplo



Il raggio atomico grande, legame più debole



Il legame doppio non è due volte più forte del legame singolo
Il legame triplo non è tre volte più forte del legame singolo

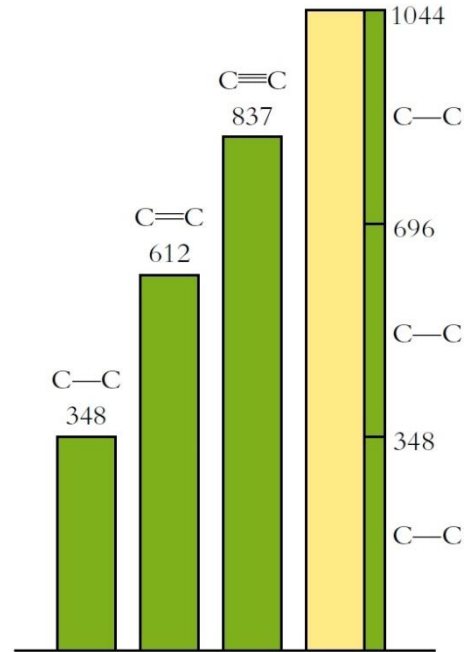


TABELLA 10.2 Alcune lunghezze di legame medie^a

Legame	Lunghezza di legame, pm	Legame	Lunghezza di legame, pm	Legame	Lunghezza di legame, pm
H—H	74.14	C—C	154	N—N	145
H—C	110	C=C	134	N=N	123
H—N	100	C≡C	120	N≡N	109.8
H—O	97	C—N	147	N—O	136
H—S	132	C=N	128	N=O	120
H—F	91.7	C≡N	116	O—O	145
H—Cl	127.4	C—O	143	O=O	121
H—Br	141.4	C=O	120	F—F	143
H—I	160.9	C—Cl	178	Cl—Cl	199
				Br—Br	228
				I—I	266

TABELLA 10.3 Alcune energie di legame medie^a

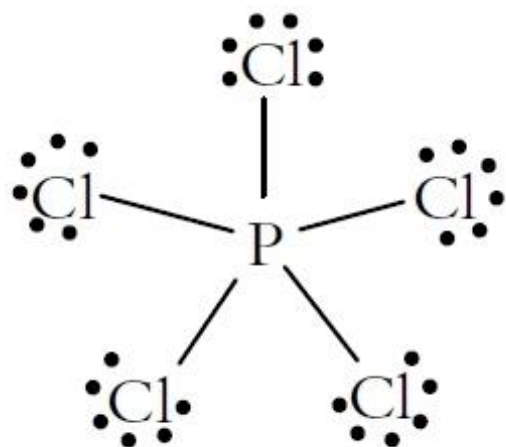
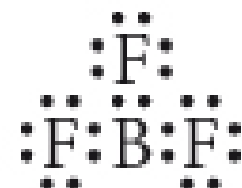
Legame	Energia di legame, kJ/mol	Legame	Energia di legame, kJ/mol	Legame	Energia di legame, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
				Br—Br	193
				I—I	151

Eccezioni alla regola dell'ottetto

radicali



**Ottetto
difettivo**



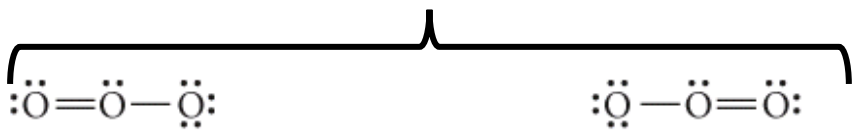
**Ottetto
espanso**

la Risonanza

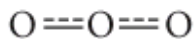
Molecole descritte da più strutture di Lewis equivalenti

Geometria sperimentale

Strutture limite



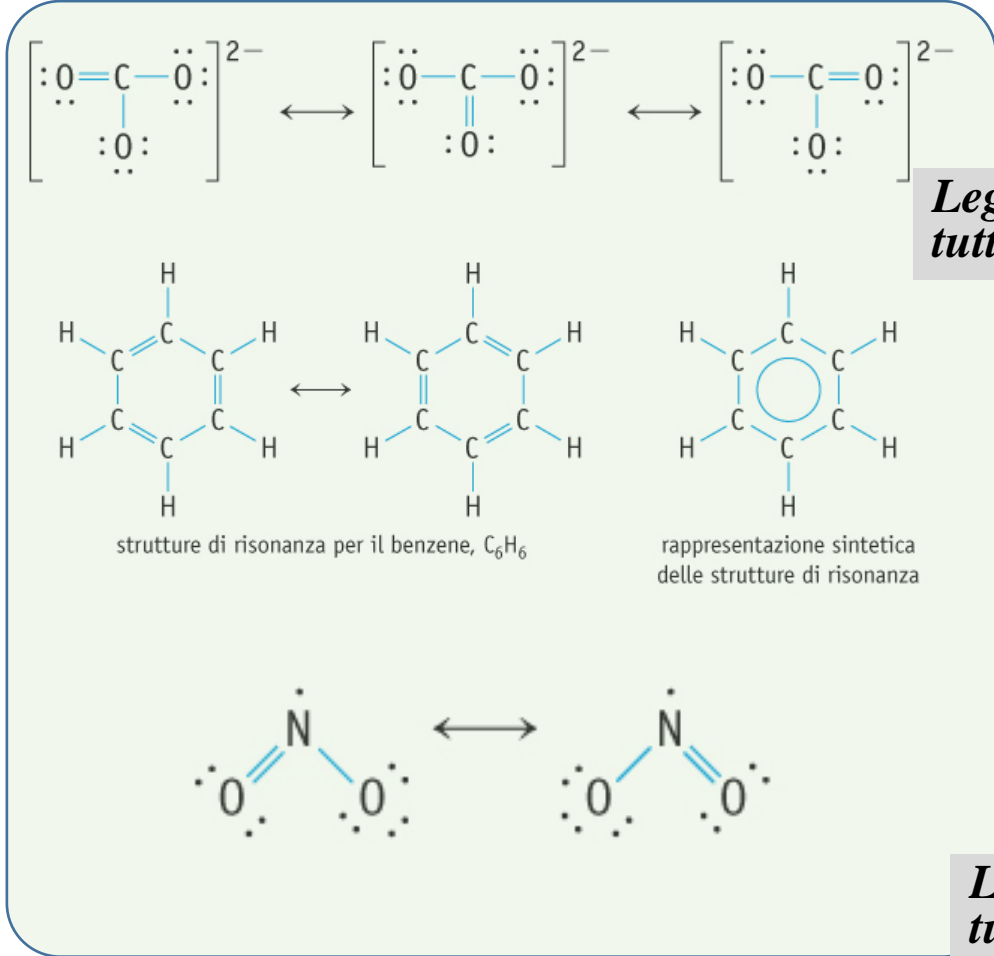
O₃(g)



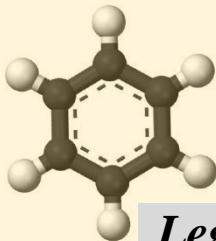
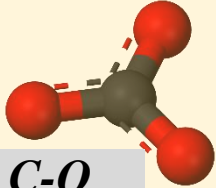
Ibrido di risonanza

Legami O-O tutti uguali

Strutture limite di Lewis



Legami C-O tutti uguali



Legami C-C tutti uguali

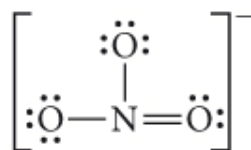


Legami N-O tutti uguali

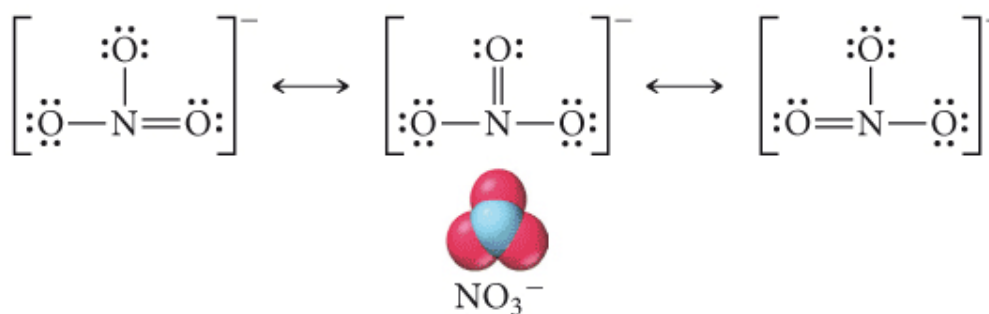
Biossido di azoto

Esempio 9.7 Scrivere le strutture di risonanza

Scrivere la struttura di Lewis per lo ione nitrato, NO_3^- . Includere le strutture di risonanza.

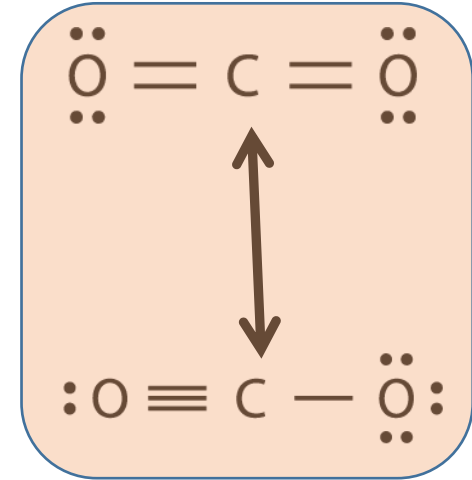
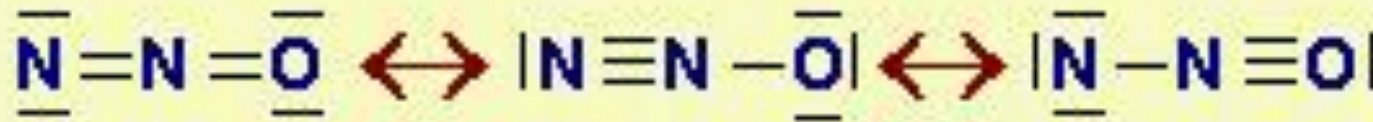
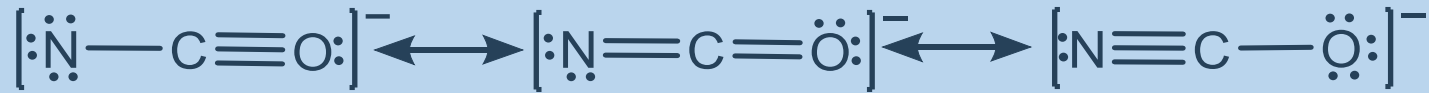


Poiché il legame doppio si può formare ugualmente con uno qualsiasi dei tre atomi di ossigeno, scrivere le tre strutture di risonanza. (Il reale modello di NO_3^- è mostrato qui per confronto. Si noti che i tre legami sono equivalenti).

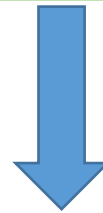


Risonanza

Molecole descritte da più strutture di Lewis NON equivalenti



tutte le strutture sono compatibili con la regola dell'ottetto



Quale delle strutture di Lewis rappresenta meglio la distribuzione elettronica del composto?

Carica formale

Gli elettroni delle coppie di legame si dividono e se ne assegna uno a ciascun atomo coinvolto nel legame

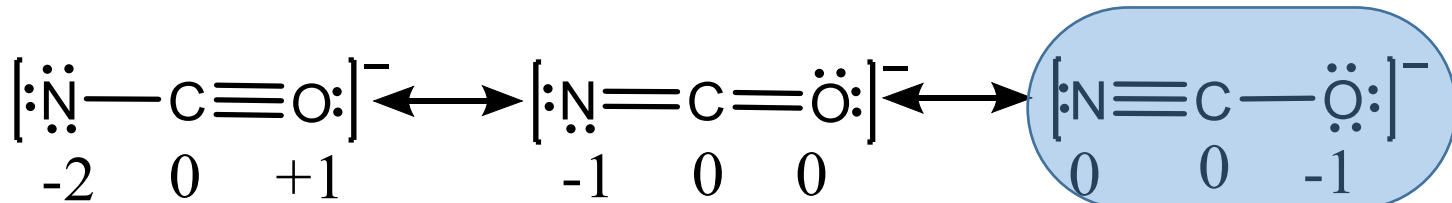
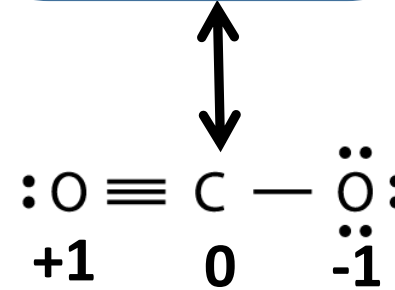
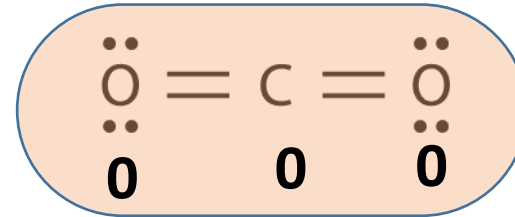
le coppie di elettroni di NON legame sono conteggiate integralmente all'elemento a cui appartengono

La somma di tutte le cariche formali deve essere uguale alla carica complessiva della molecola o dello ione molecolare

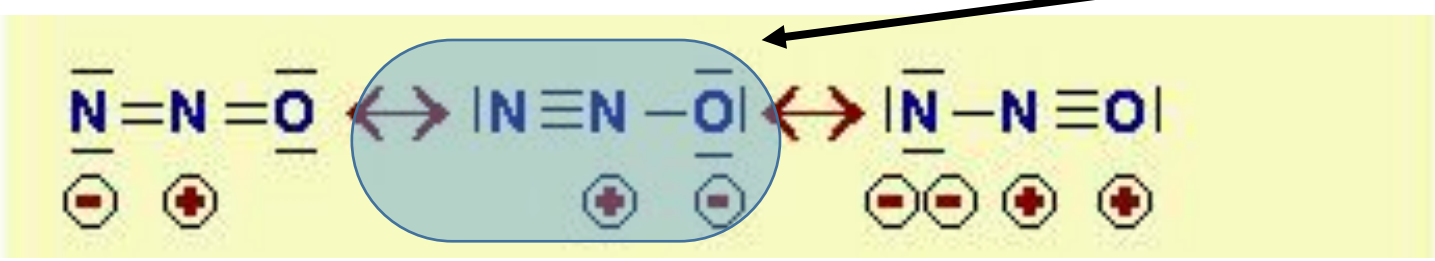


Carica Formale

1. Gli elettroni sono distribuiti in modo tale che le cariche formali su tutti gli atomi siano le più piccole possibili
2. Se è presente una carica negativa questa deve essere posta sugli atomi più elettronegativi. Allo stesso modo, le cariche positive dovranno essere poste sugli atomi meno elettronegativi



Più rappresentative



Costruire una struttura di Lewis

Ingredienti:

1. Formula molecolare
2. Tavola periodica

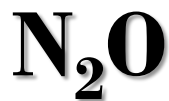
Strumenti:

1. Regola dell'«ottetto»
2. Risonanza
3. Carica formale
4. Elettronegatività

Procedimento

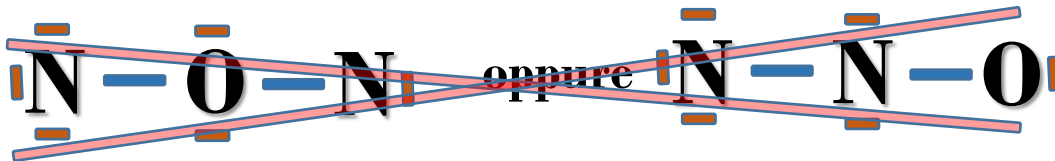
Formula molecolare	HF	H₂O	NH₃	CH₄
Contare tutti gli elettroni di valenza	8	8	8	8
Unire gli atomi con un legame singolo (gli idrogeni possono essere solo terminali)	H—F	H—O H	H—N—H H	H—C—H H
Aggiungere tutte le altre coppie di non legame attorno agli atomi per raggiungere l'ottetto	H—F̄̄̄	H—Ō̄̄ H	H—N̄̄̄—H H	H—C̄̄̄—H H

Formula molecolare



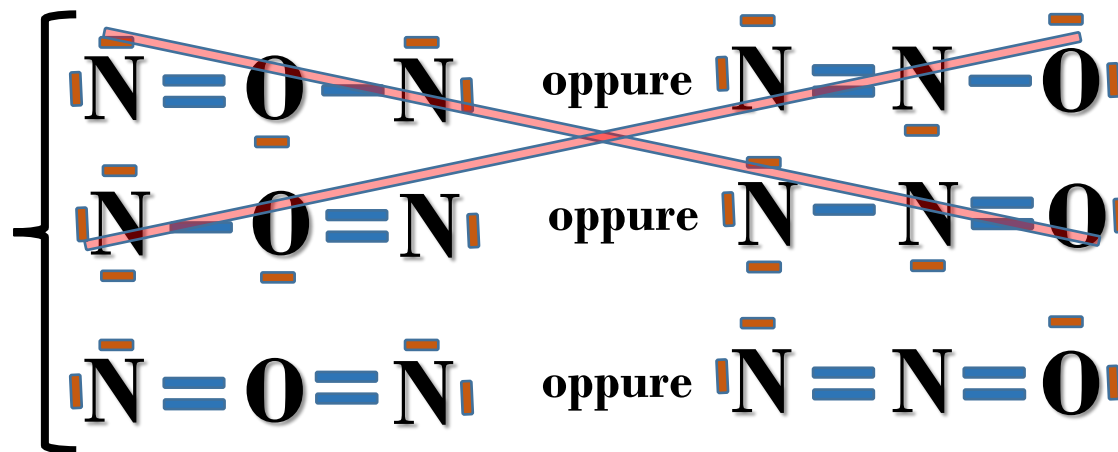
elettroni di valenza 16

Unire gli atomi con un legame singolo e saturare con le coppie di non legame



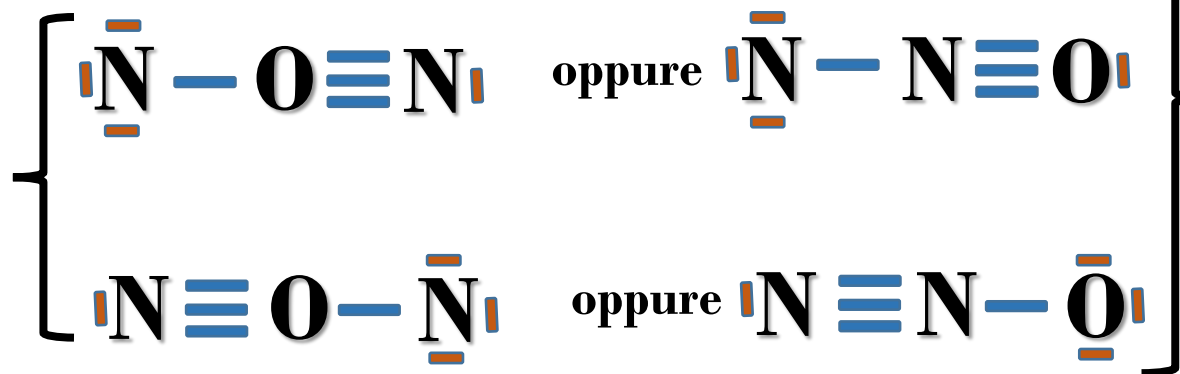
Con i legami singoli non si riesce a rispettare la regola dell'ottetto

Provare con i legami doppi e saturare



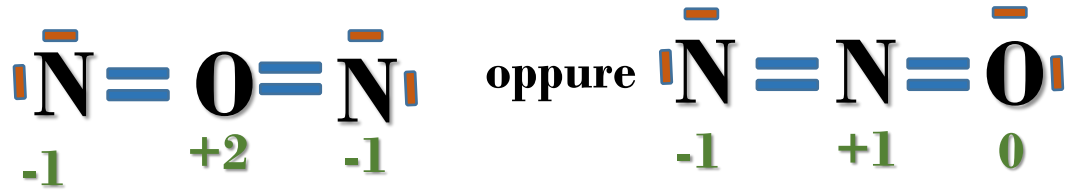
Con uno singolo e uno doppio non si riesce a rispettare la regola dell'ottetto

Provare con i legami tripli e saturare



Tutte strutture che rispettano la regola dell'ottetto e potenzialmente risonanti. Quale/quali sono le strutture più rappresentative?

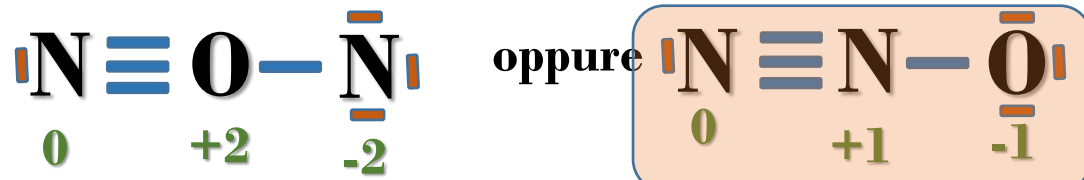
Devo calcolare la carica formale



Regole per scegliere tra le strutture di Lewis

1. Gli elettroni sono distribuiti in modo tale che le cariche formali su tutti gli atomi siano le più piccole possibili

2. Se è presente una carica negativa questa deve essere posta sugli atomi più elettronegativi. Allo stesso modo, le cariche positive dovranno essere poste sugli atomi meno elettronegativi



Formula molecolare



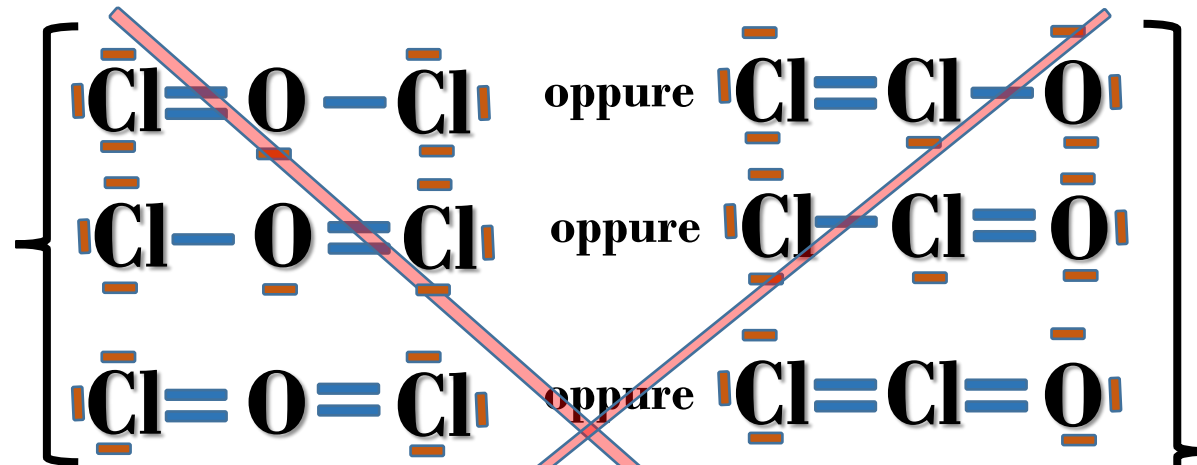
elettroni di valenza 20

Unire gli atomi con un legame singolo e saturare con le coppie di non legame

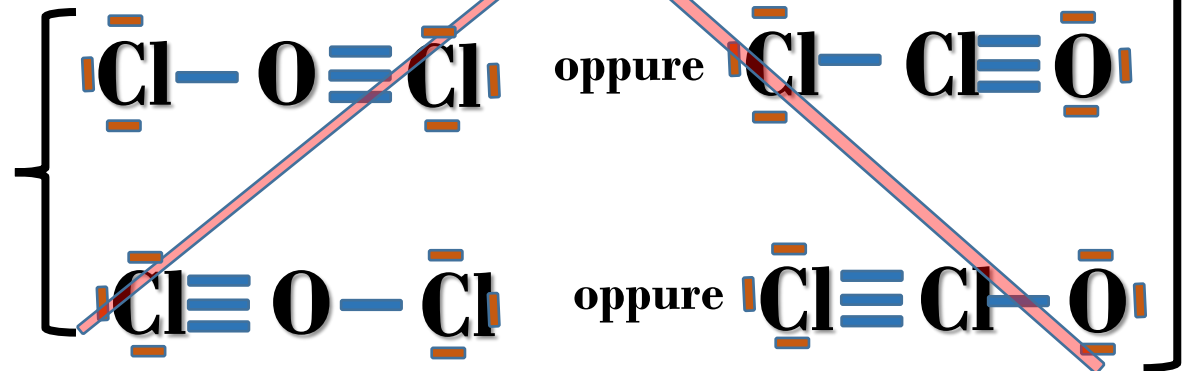


Le due strutture rispettano la regola dell'ottetto e potenzialmente risonanti. Quale è la struttura più rappresentativa?

Provare con i legami doppi e saturare

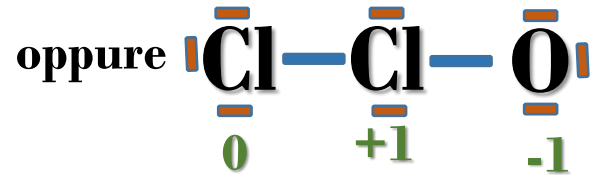
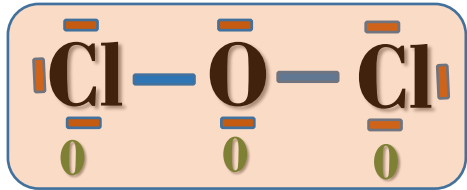


Provare con i legami tripli e saturare



Con i legami doppi e tripli non si riesce a rispettare la regola dell'ottetto

Devo calcolare la carica formale



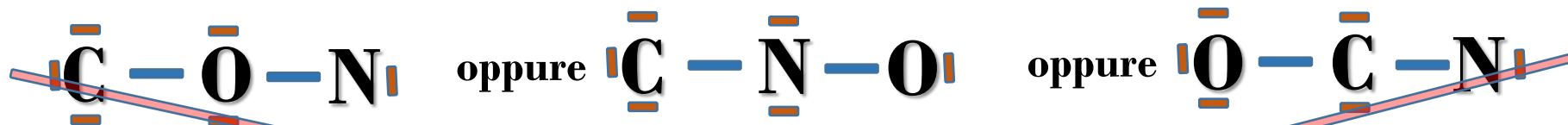
Regole per scegliere tra le strutture di Lewis

1. Gli elettroni sono distribuiti in modo tale che le cariche formali su tutti gli atomi siano le più piccole possibili
2. Se è presente una carica negativa questa deve essere posta sugli atomi più elettronegativi. Allo stesso modo, le cariche positive dovranno essere poste sugli atomi meno elettronegativi

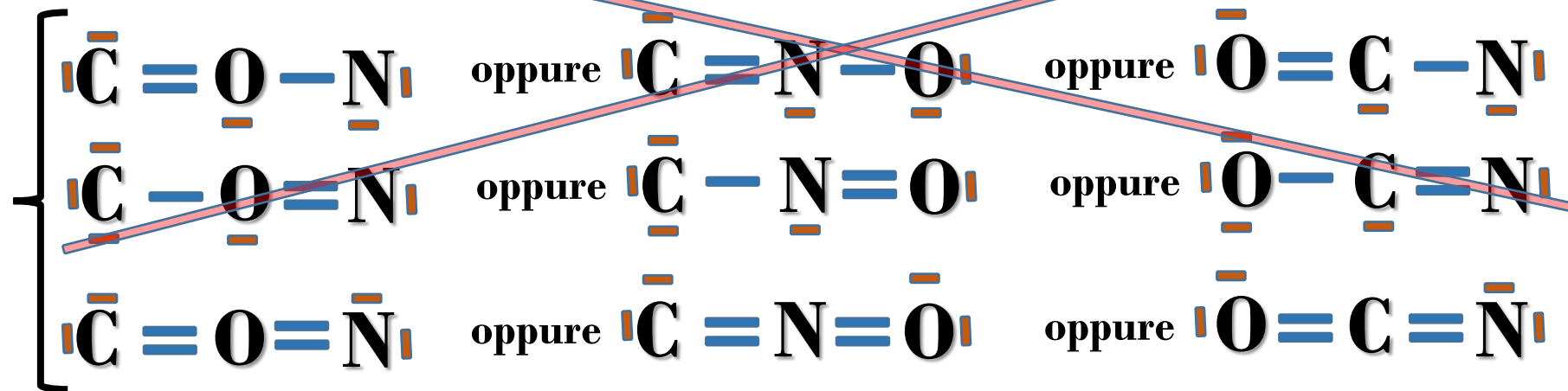
Formula molecolare



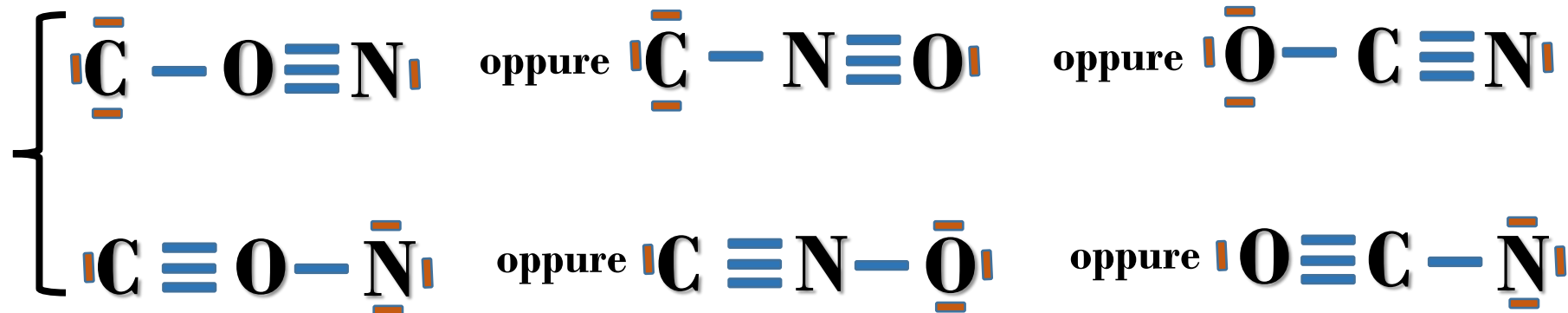
Unire gli atomi con un legame singolo e saturare con le coppie di non legame



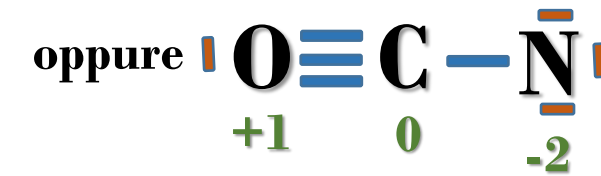
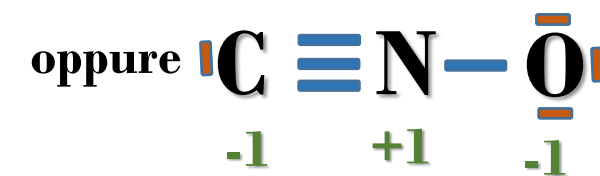
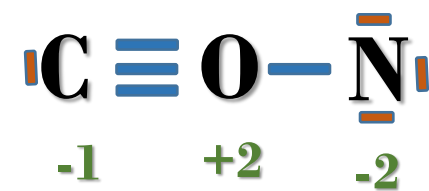
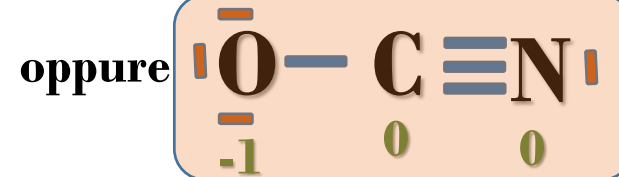
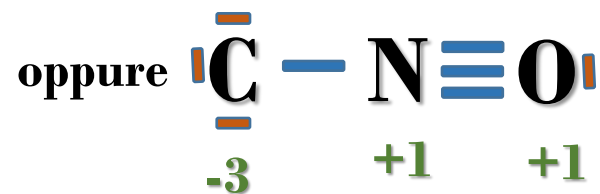
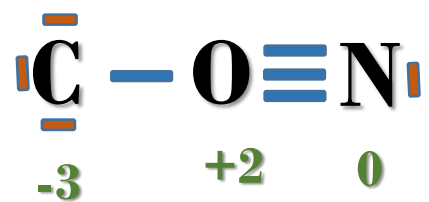
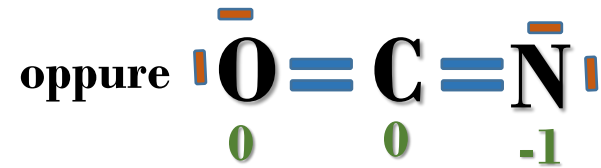
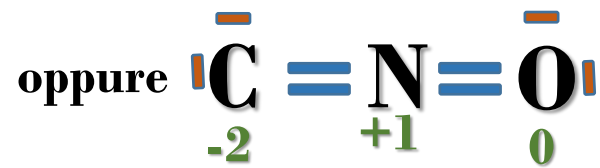
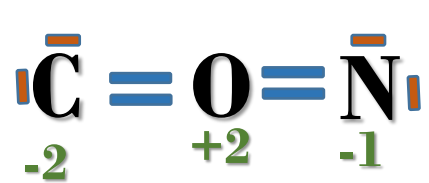
Provare con i legami doppi e saturare



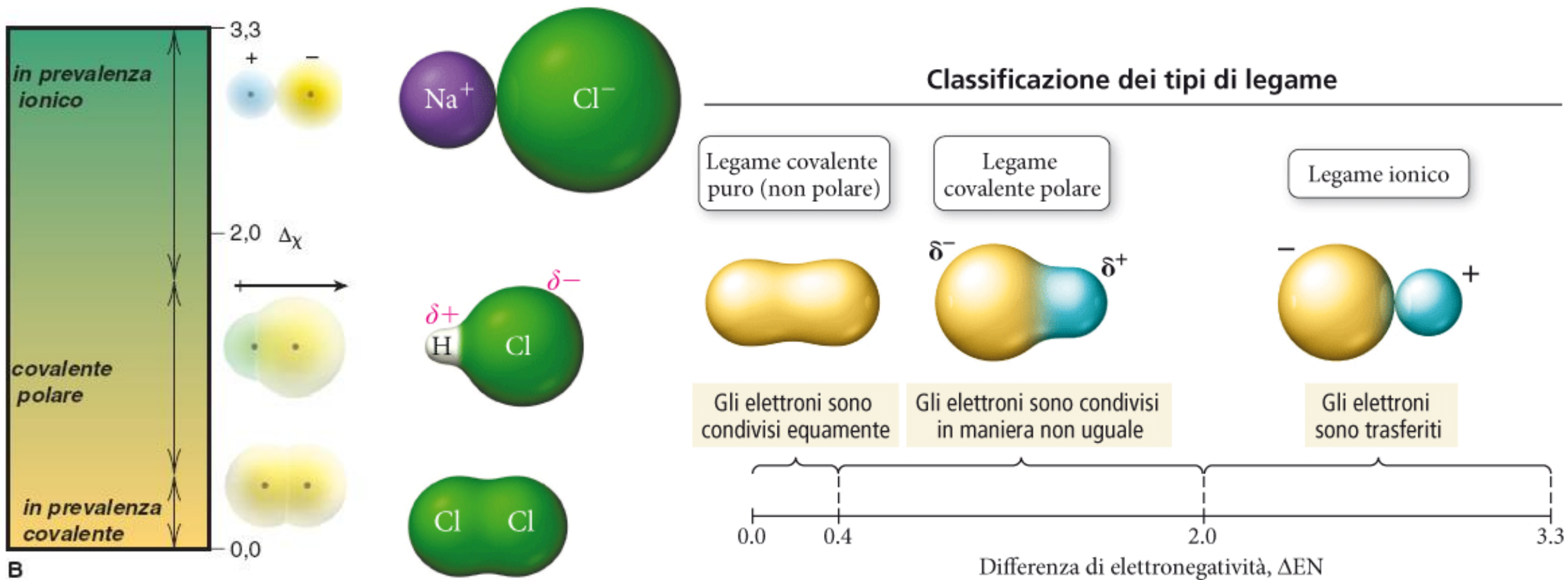
Provare con i legami tripli e saturare



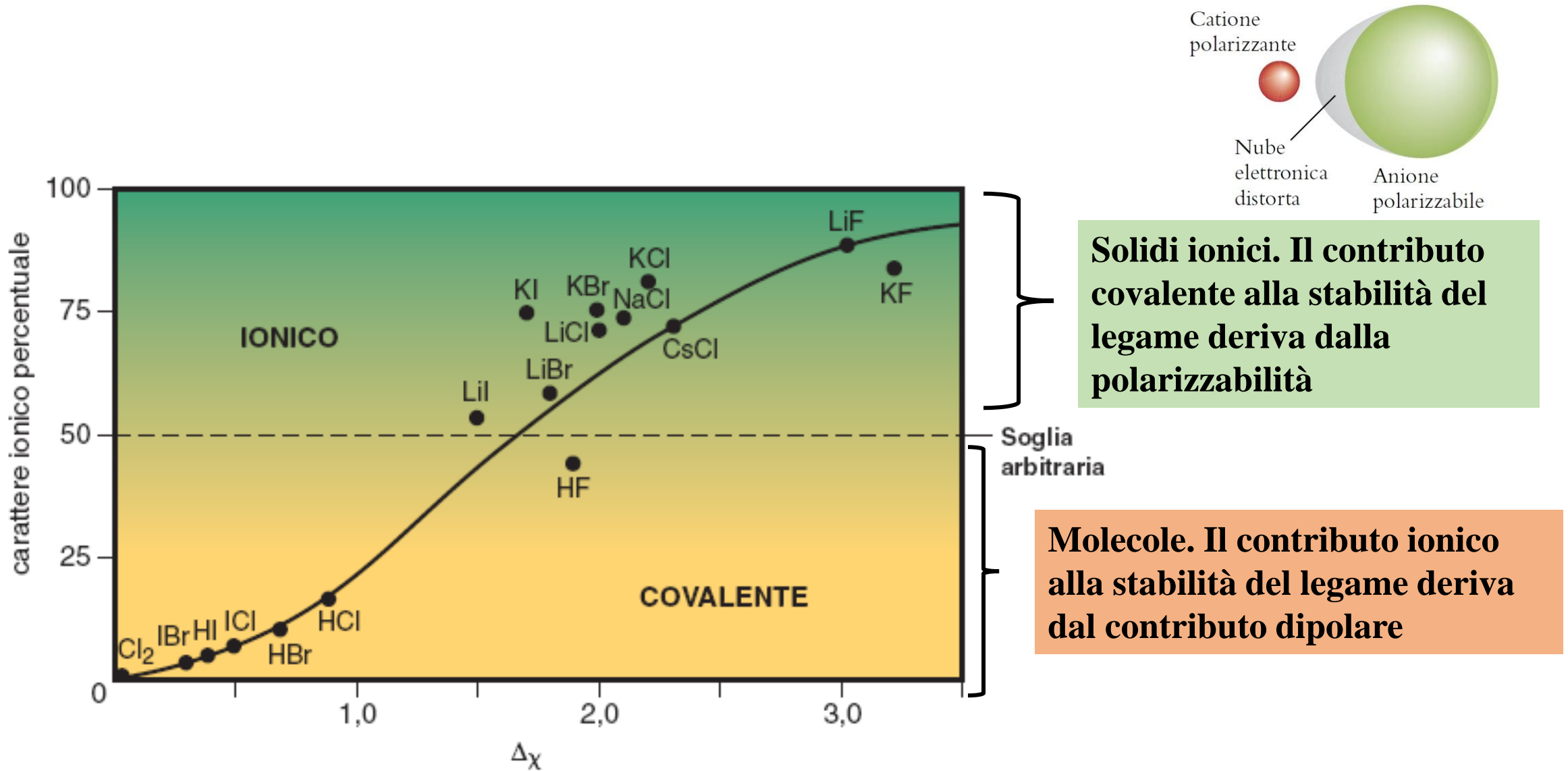
Devo calcolare la carica formale



Teoria di Lewis: teoria unificata del legame



Percentuale di carattere ionico



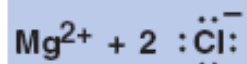
Esempio dei cloruri del terzo periodo



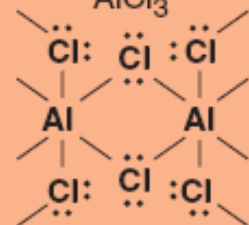
cloruro di sodio
NaCl



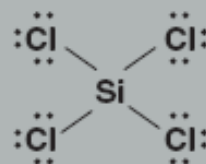
cloruro di magnesio
MgCl₂



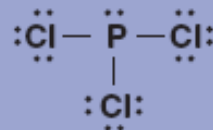
cloruro di alluminio
AlCl₃



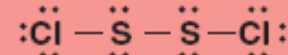
tetracloruro di silicio
SiCl₄



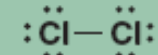
tricloruro di fosforo
PCl₃



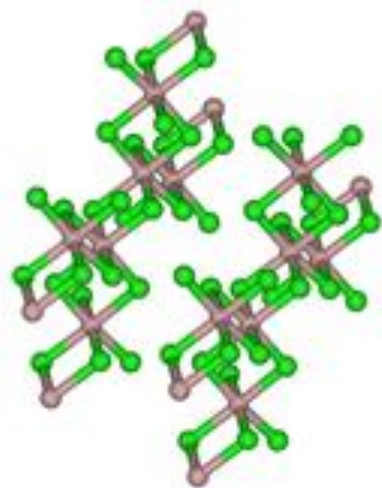
dicloruro di dizolfo
S₂Cl₂



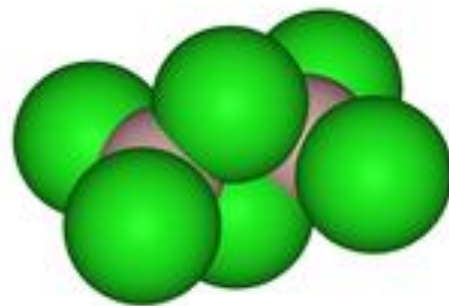
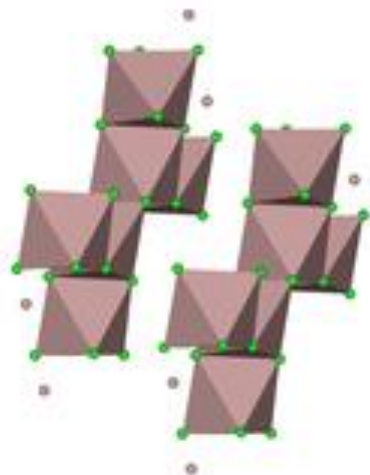
cloro
Cl₂



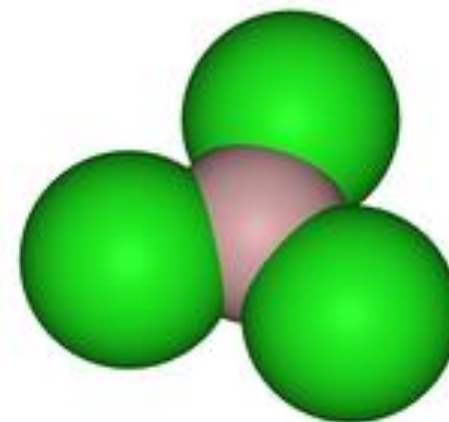
A metà strada: il cloruro di alluminio



solid state crystal structure



dimer
(liquid and gas phases)



monomer
(high temperature gas phase)

