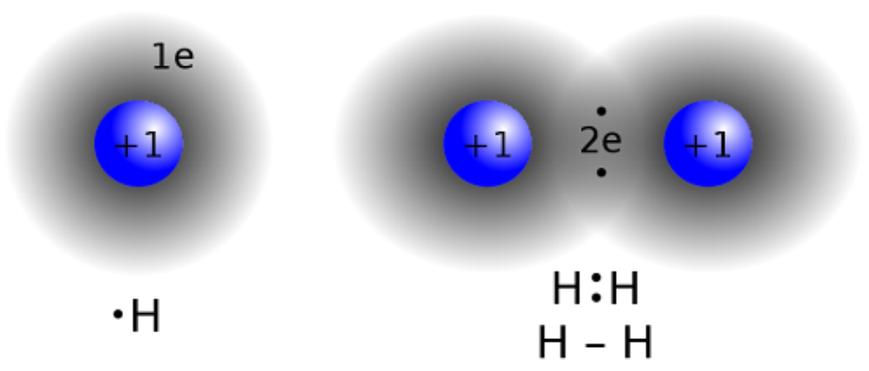


Il legame chimico



- **Introduzione alla termochimica**
- **Tipi di legame**
- **Strutture di Lewis**
- **Regola dell'ottetto**

Introduzione alla Termochimica

Per il primo principio della **Termodinamica**, l'energia può essere convertita da una forma all'altra ma non può essere né creata né distrutta.

$$\Delta E_{\text{система}} + \Delta E_{\text{ambiente}} = 0$$

$$\Delta E_{\text{система}} = -\Delta E_{\text{ambiente}}$$

E = **energia interna** ossia l'energia totale di un sistema; la somma di tutte le forme di energie cinetiche e potenziali possedute dalle particelle che compongono il sistema.

$$\Delta E = E_f - E_i$$



+



→



Due molecole
di idrogeno

+

Una molecola
di ossigeno

→

Due molecole
di acqua



+



→



reagenti



prodotti

$$\Delta E = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}}$$

Introduzione alla Termochimica

$$\Delta E = E_{\text{prodotti}} - E_{\text{reagenti}}$$

$$E_{\text{prodotti}} < E_{\text{reagenti}}$$

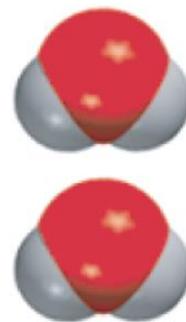
$$\Delta E < 0$$



+



→



+ Energia

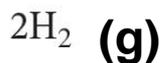
Due molecole
di idrogeno

+

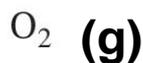
Una molecola
di ossigeno

→

Due molecole
di acqua



+



→



Energia chimica liberata in seguito
alla reazione chimica
(Sistema)



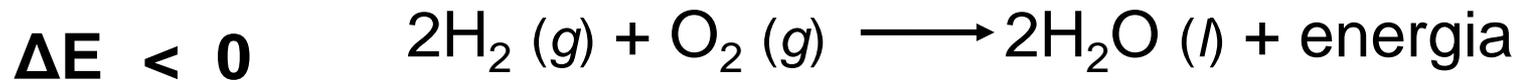
Energia guadagnata
dall'ambiente

Introduzione alla Termochimica

Tutte le reazioni chimiche assorbono e rilasciano energia di solito sottoforma di **calore**

$\Delta E < 0$  **Rilascio di energia ossia sviluppo di calore**

Un **processo esotermico** è qualsiasi processo che libera calore e trasferisce calore dal sistema all'ambiente.



Spontanea



Un **processo endotermico** è qualsiasi processo nel quale il calore deve essere fornito al sistema dall'ambiente.

$\Delta E > 0$



**Non
Spontanea**



Introduzione alla Termochimica

Funzione lavoro

Lavoro $w = F \times d$

ΔE è la variazione dell'energia interna di un sistema

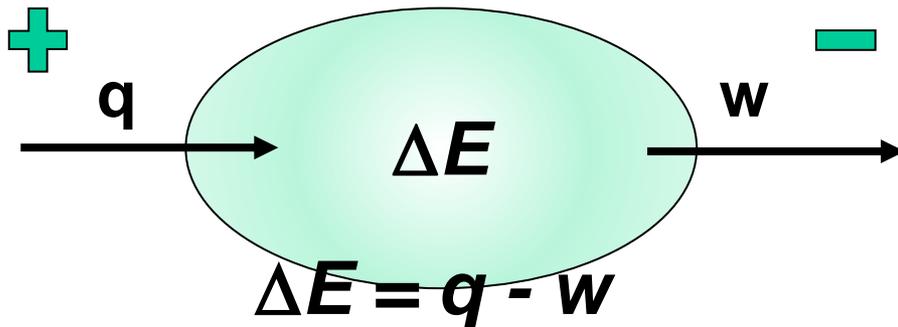
q è lo scambio di calore fra il sistema e l'ambiente

w è il lavoro compiuto sul (o dal) sistema

$$\Delta E = q + w$$

Tabella 12.1 Convenzione dei segni per il lavoro e il calore

Processo	Segno
Lavoro che il sistema fa sull'ambiente	-
Lavoro che l'ambiente fa sul sistema	+
Calore che il sistema assorbe dall'ambiente (processo endotermico)	+
Calore che l'ambiente assorbe dal sistema (processo esotermico)	-



Per la conservazione dell'energia (1° principio termodinamica), la variazione di energia interna (del sistema) deve essere uguale alla differenza tra le due forme di energia entranti e quelle uscenti

Durante una trasformazione l'energia di un sistema chiuso deve rimanere costante

Introduzione alla Termochimica

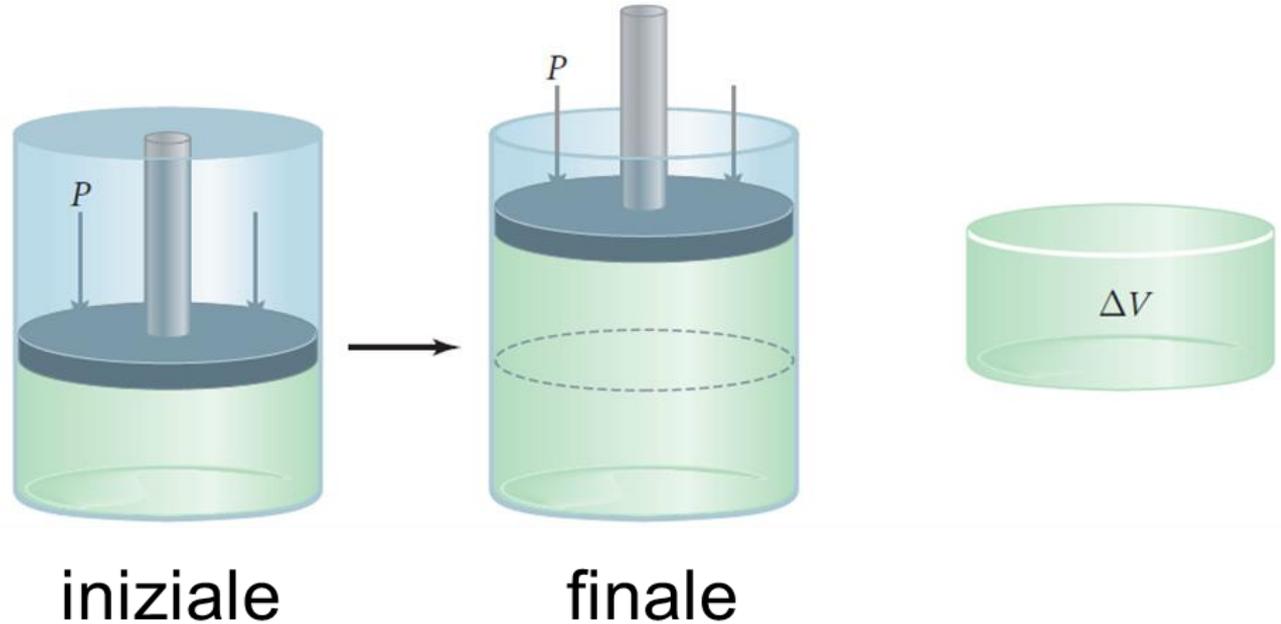
Espansione di un gas

$$w = -P \Delta V$$

$$\Delta V > 0$$

$$-P \Delta V < 0$$

$$w_{sis} < 0$$



Mentre si espande il gas respinge la pressione atmosferica spostando il pistone, la formula riporta il lavoro esercitato dal gas sull'ambiente

Introduzione alla Termochimica

Entalpia delle reazioni chimiche

Applichiamo il primo principio della termodinamica a diverse situazioni:

$$\Delta E = q + w$$

$$w = -P \Delta V$$

A volume costante: $\Delta V = 0 \Rightarrow P \Delta V = W = 0$

Quindi l'energia interna sarà:

$$\Delta E = q_v$$

A pressione costante: $\Delta E = q_p - P \Delta V \Rightarrow q_p = \Delta E + P \Delta V$

La maggior parte delle reazioni avvengono a P costante (pressione atmosferica)

Introduzione alla Termochimica

Entalpia

$$H = E + PV$$

E Energia interna di un sistema
P pressione del sistema
V volume del sistema

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$$

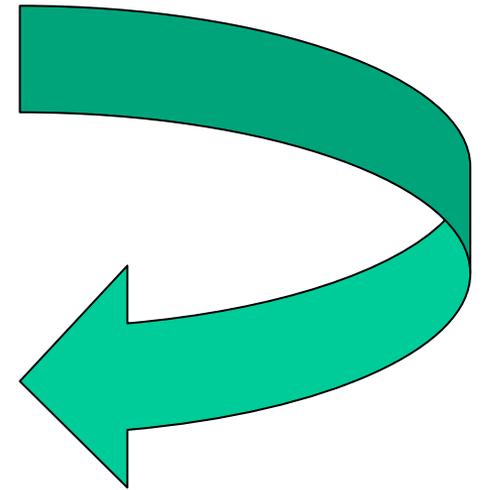
A pressione costante:

$$\Delta P = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

Entalpia (H) è usata per quantificare il flusso di calore dentro e fuori dal sistema in un processo che si verifica a pressione costante.

$$q_p = \Delta H$$



Introduzione alla Termochimica

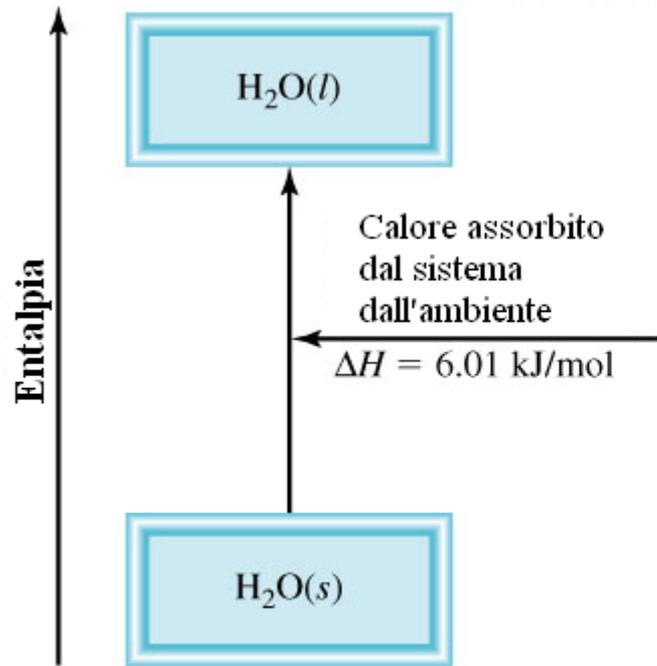
Entalpia

ΔH = calore liberato o assorbito in una reazione **a pressione costante**. Poichè la maggior parte delle reazioni avviene a pressione costante possiamo eguagliare le variazioni di calore alle variazioni di entalpia e:

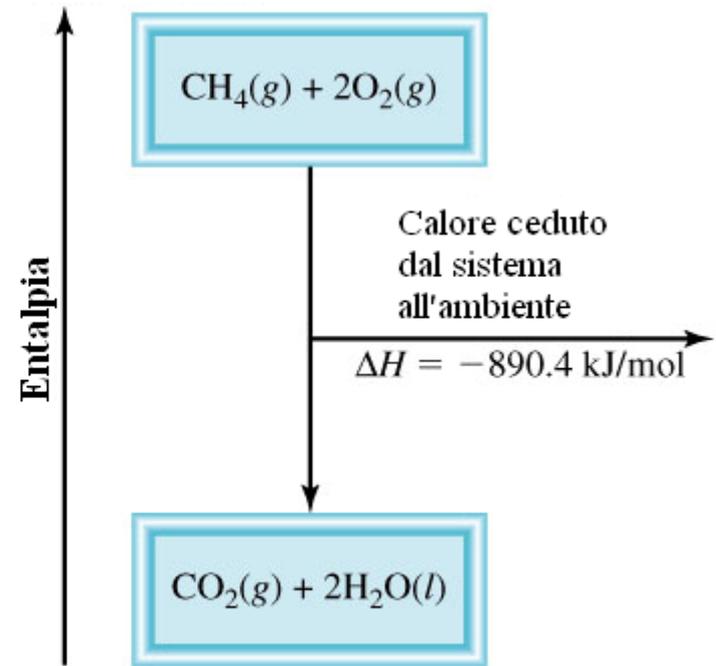
Stato 2

Stato 1

$$\Delta H = H(\text{prodotti}) - H(\text{reagenti})$$



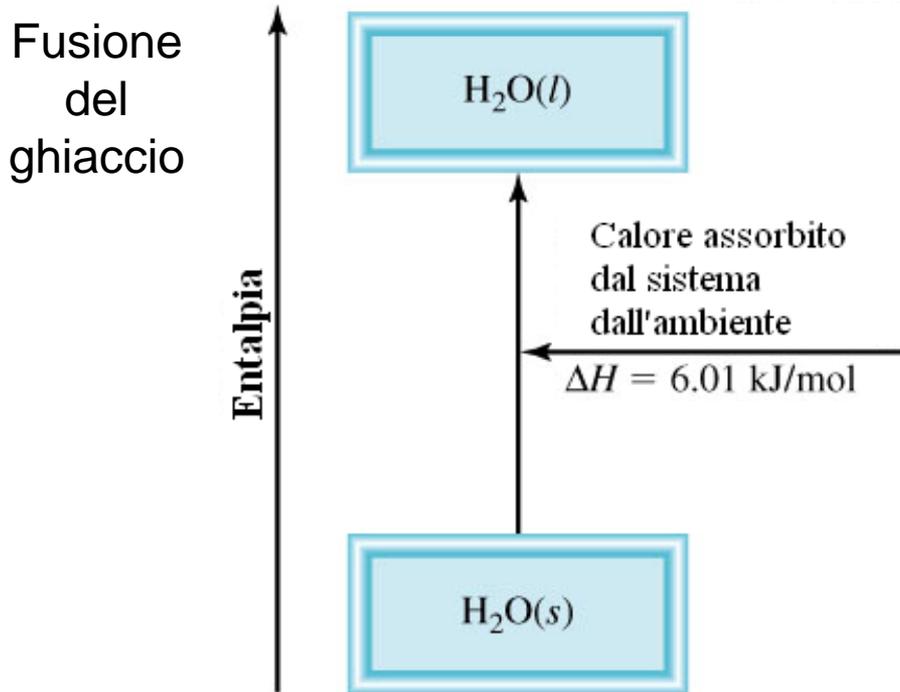
Fusione
del
ghiaccio



Combustione
del metano

Introduzione alla Termochimica

Entalpia



ΔH è negativo o positivo?

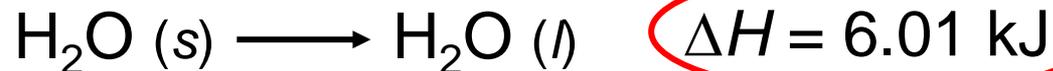
Il sistema assorbe calore

$$H_{\text{prodotti}} > H_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta H > 0$$

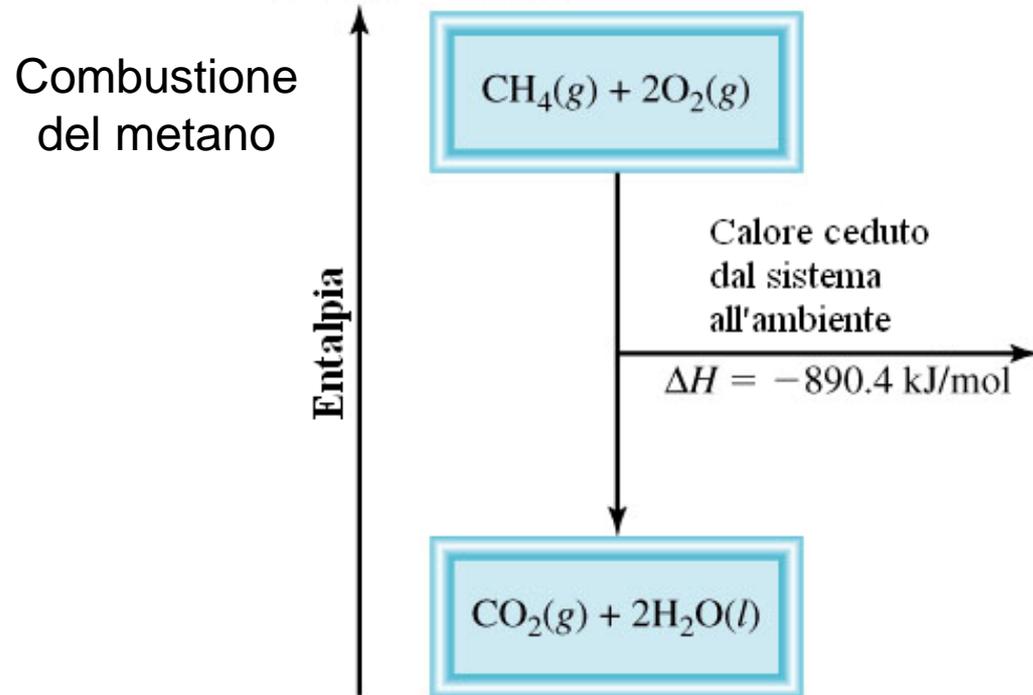
Endotermico
Non spontaneo

6.01 kJ sono assorbiti per ogni 1 mole di ghiaccio che fonde a 0°C e 1 atm.



Introduzione alla Termochimica

Entalpia



ΔH è negativo o positivo ?

Il sistema libera calore

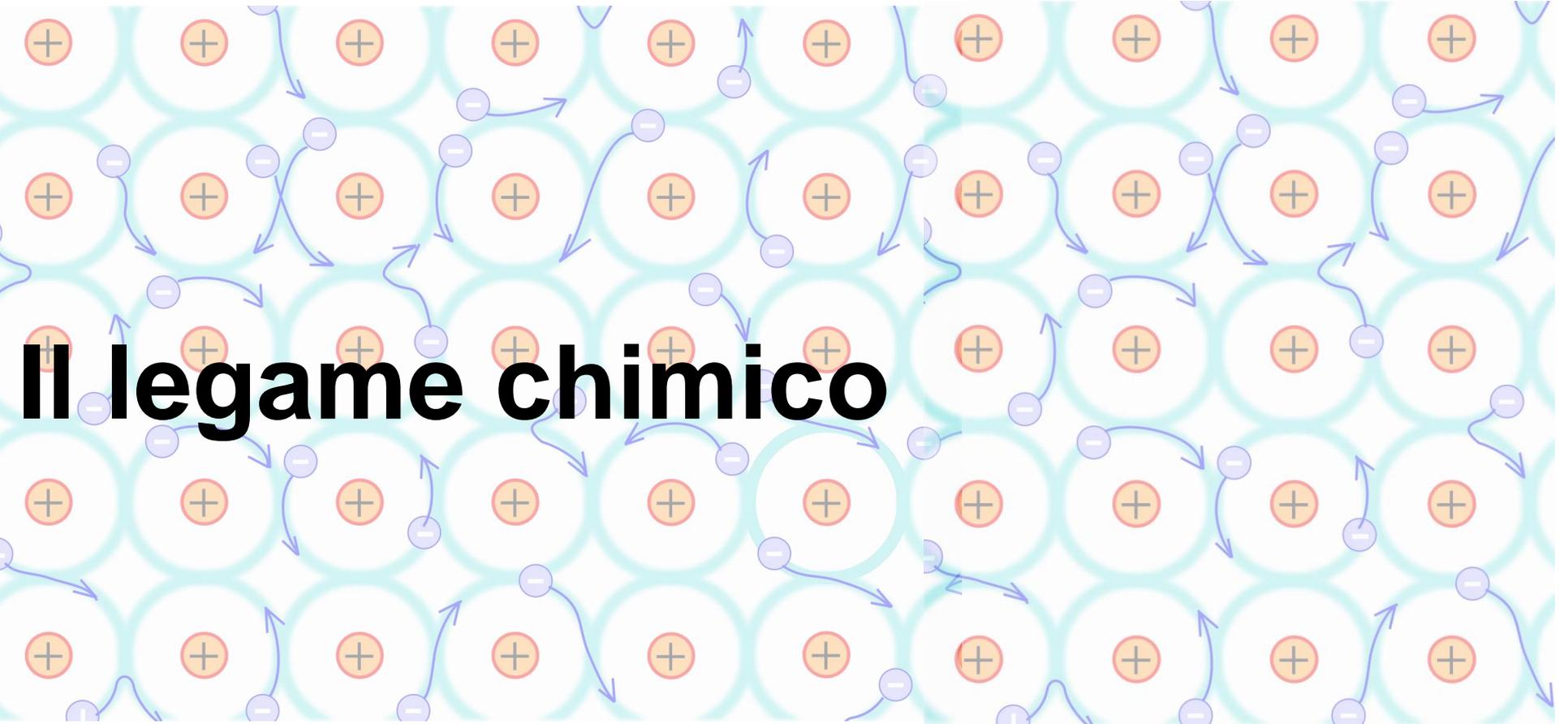


$$\Delta H < 0$$

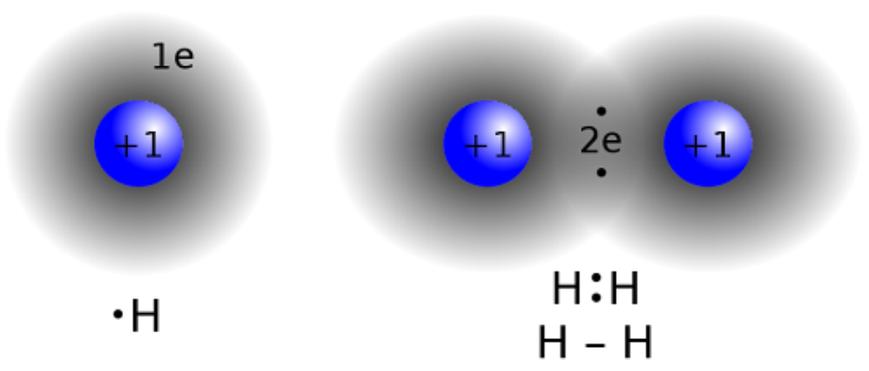
Esotermico
Spontaneo

890.4 kJ sono rilasciati per ogni 1 mole di metano che è bruciato a 25 °C e 1 atm.





Il legame chimico

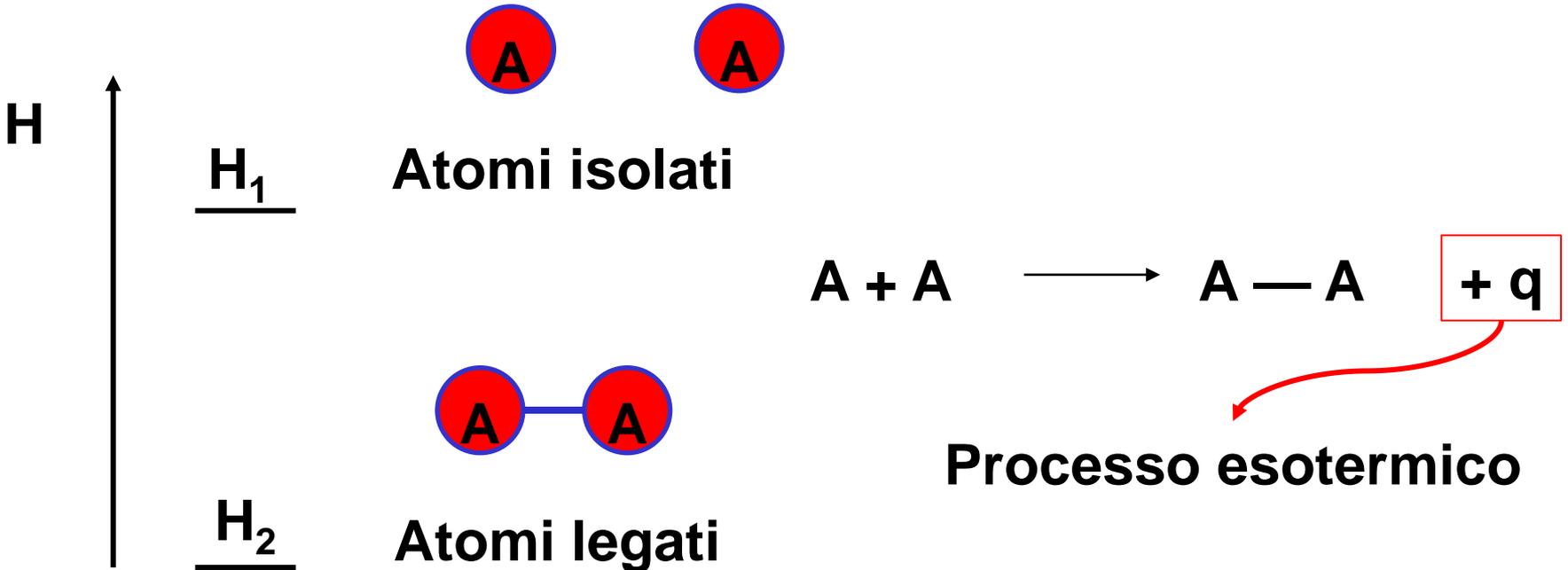


- **Tipi di legame**
- **Strutture di Lewis**
- **Regola dell'ottetto**

Energia di legame

Entalpia

Nella formazione di un legame chimico abbiamo produzione di calore per cui è un processo esotermico (spontaneo)



Poiché si sviluppa calore, vuol dire che il sistema finale dato dagli atomi legati, hanno un contenuto termico e quindi un'entalpia minore rispetto allo stato iniziale di atomi isolati

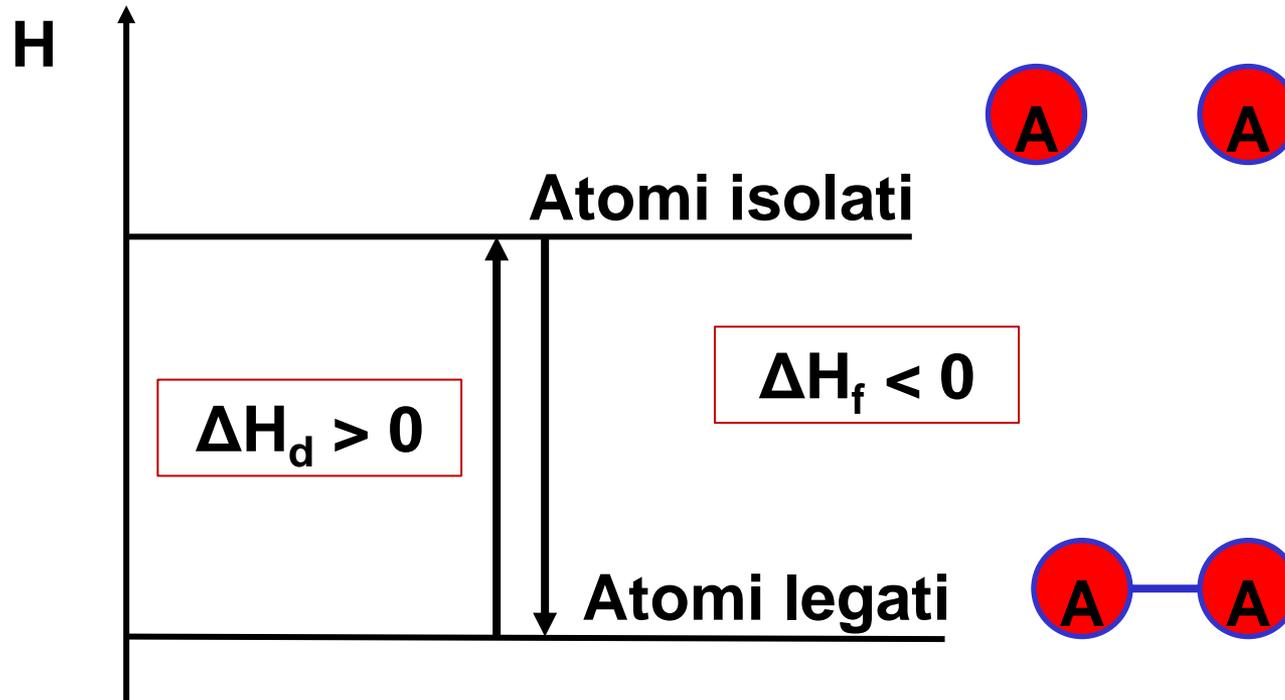
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$$H_2 < H_1$$

$$\Delta H < 0$$

Energia di legame

Entalpia

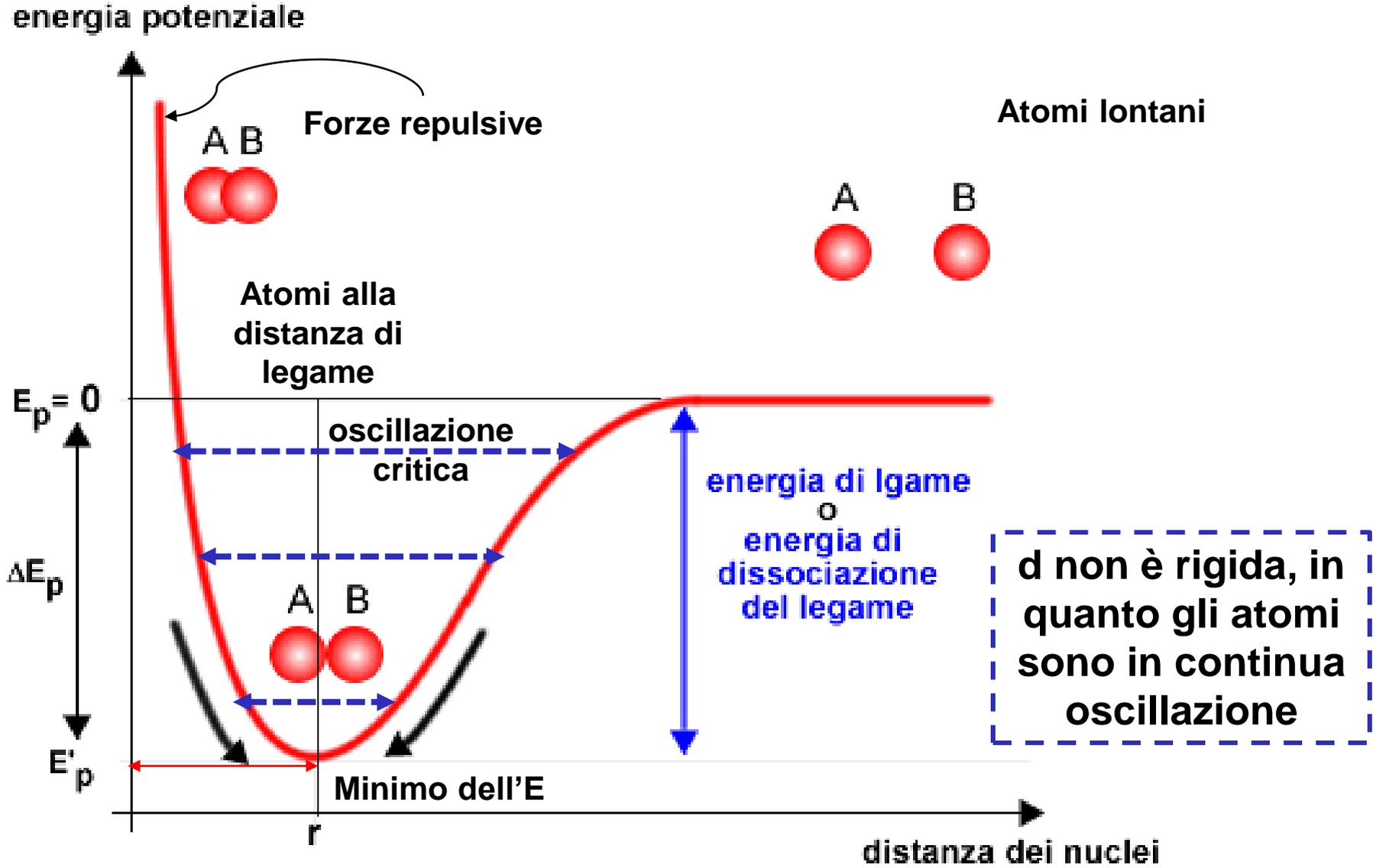


Possiamo definire **l'energia di legame** come la variazione di entalpia ΔH associata alla formazione del legame

Per rompere il legame occorre un'energia pari a quella di formazione che prende il nome di **energia di dissociazione del legame**

Energia di legame

Curva di formazione del legame



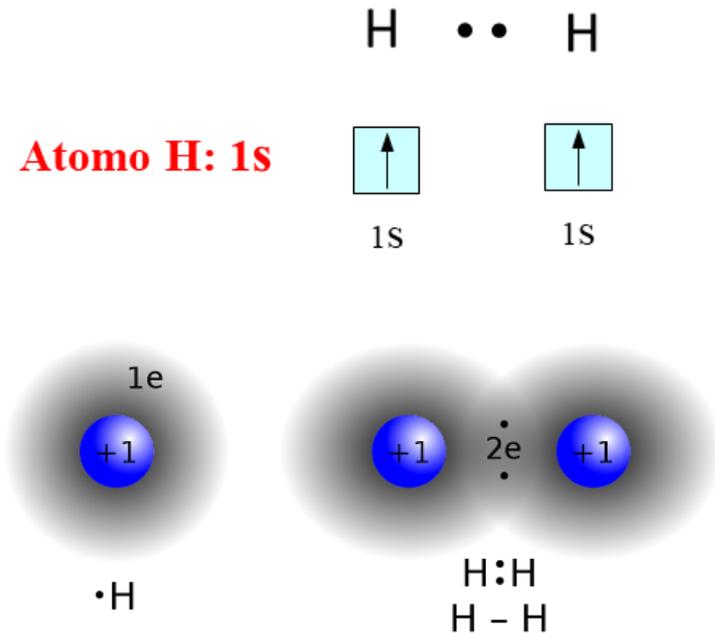
Il legame chimico

Il legame è la forza che tiene uniti due o più atomi e questa forza è sempre di tipo elettrostatico. Possiamo avere tre tipi di legame chimico:

➤ Legame ionico

➤ Legame covalente

➤ Legame metallico



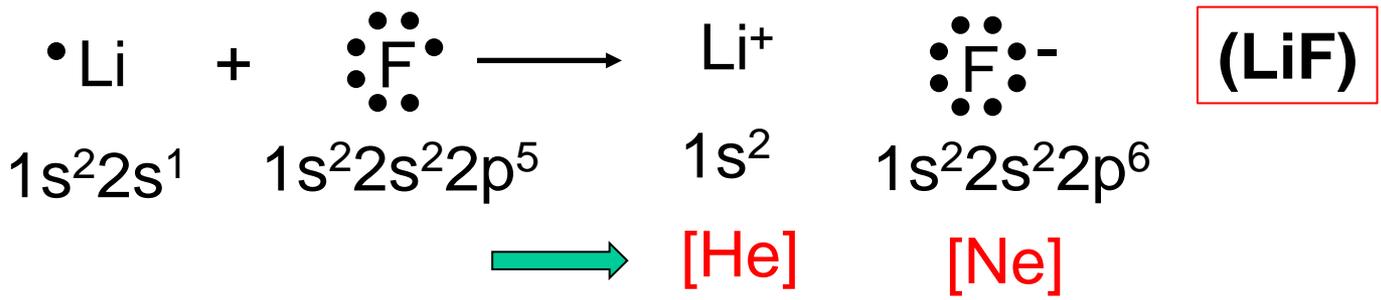
Responsabili della formazione del legame sono **coppie di elettroni condivise da due nuclei** che si trovano nella zona dello spazio compresa tra i nuclei stessi. Si tratta degli elettroni più esterni, ossia gli **elettroni di valenza**.

Gli atomi si combinano per raggiungere una **configurazione elettronica più stabile**, che si ha quando l'elemento diventa isoelettrico con un gas nobile.

Il Legame Ionico

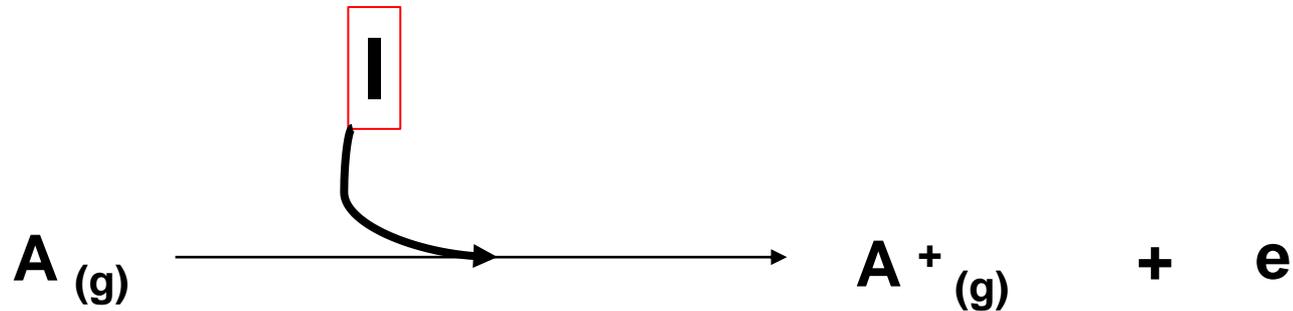
È il legame che si stabilisce tra due ioni di segno opposto $A^+ - B^-$

Per la legge di Coulomb si attraggono e la forza di attrazione sarà il legame ionico; è un legame molto comune, presente in tutti i Sali, che per questa caratteristica si trovano sottoforma di solidi ionici cristallini.

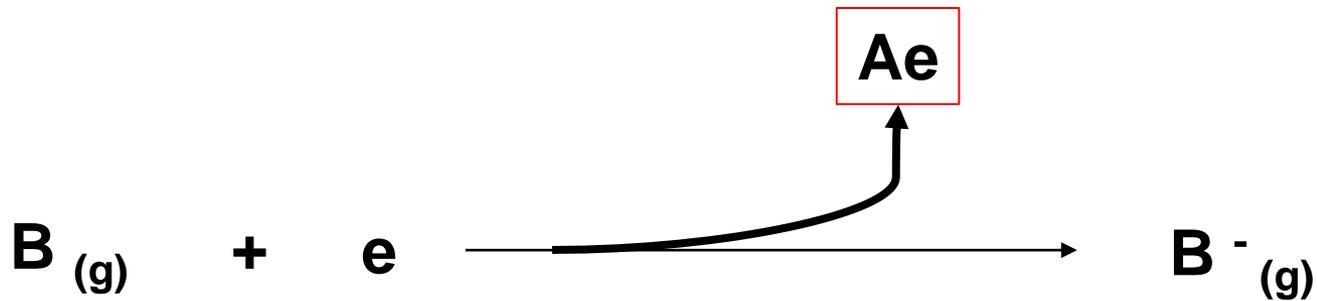


Il Legame Ionico

1



2



3



La formazione del legame ionico nonché la sua stabilità dipendono da una terza energia in gioco, che è **l'energia reticolare** o anche detta **entalpia reticolare**, ed è l'energia che si sviluppa quando una mole di ioni passa dallo stato gassoso allo stato di solido cristallino.

Energia Reticolare

L'energia reticolare (E) è l'energia richiesta per separare completamente una mole di un solido ionico nei suoi ioni allo stato gassoso; non può essere misurata direttamente, tuttavia possiamo applicare la legge di Coulomb.

L'energia potenziale tra due ioni è direttamente proporzionale al prodotto della loro carica e inversamente proporzionale alla loro distanza.

$$E = k \frac{Q_+ Q_-}{r}$$

Q_+ è la carica del catione

Q_- è la carica dell'anione

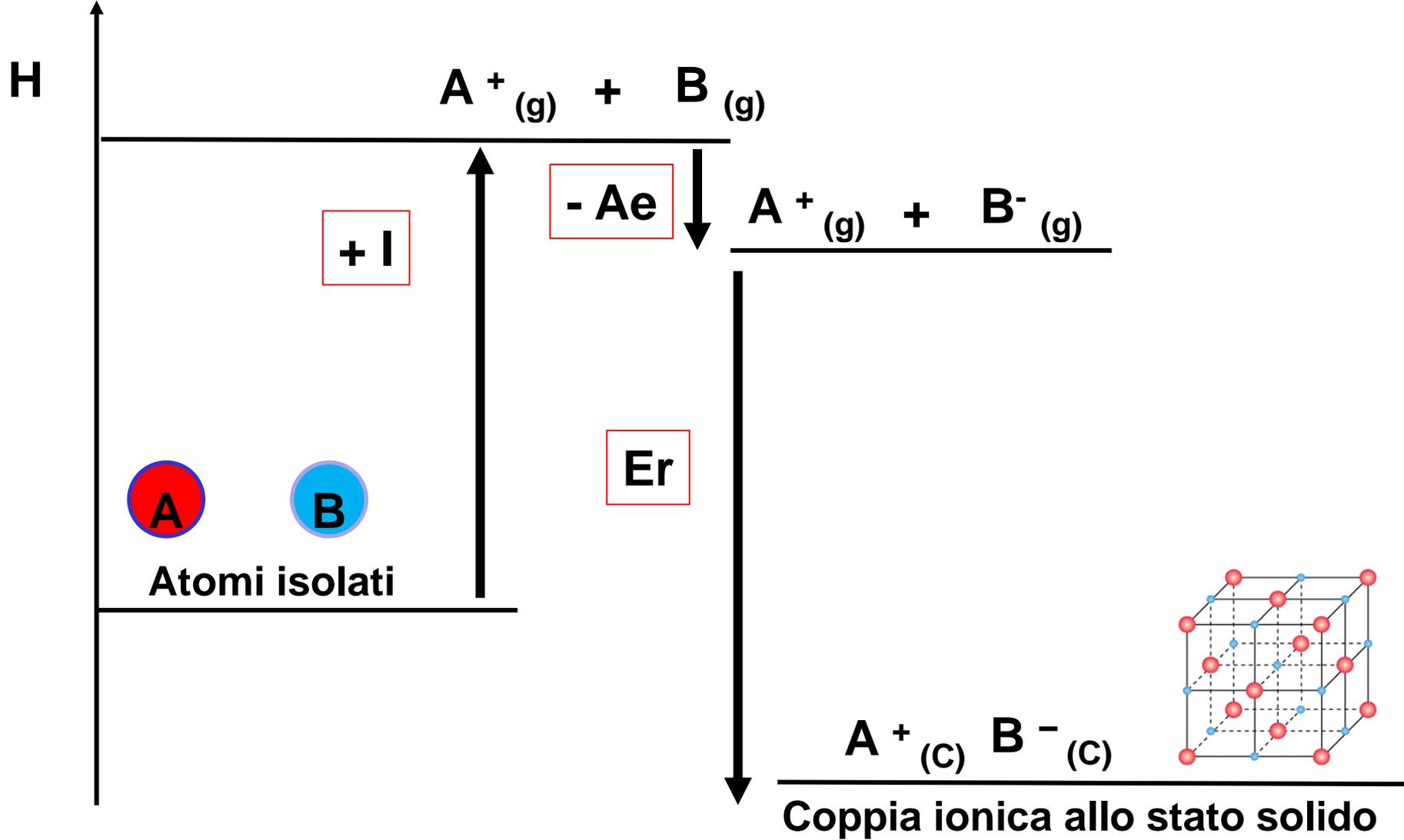
r è la distanza tra gli ioni

Quindi quando gli ioni si avvicinano per effetto della forza attrattiva, l' E aumenta e viene sviluppato calore il quale provoca la modificazione degli ioni dal loro stato gassoso allo stato solido

Possiamo anche ricavarla indirettamente...

Il Legame Ionico

Ciclo di Born-Haber



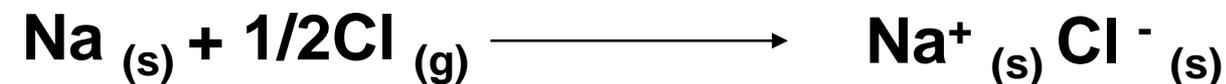
La somma di tutte le energie in gioco

$$\Sigma I + Ae + Er < 0$$

Il Legame Ionico

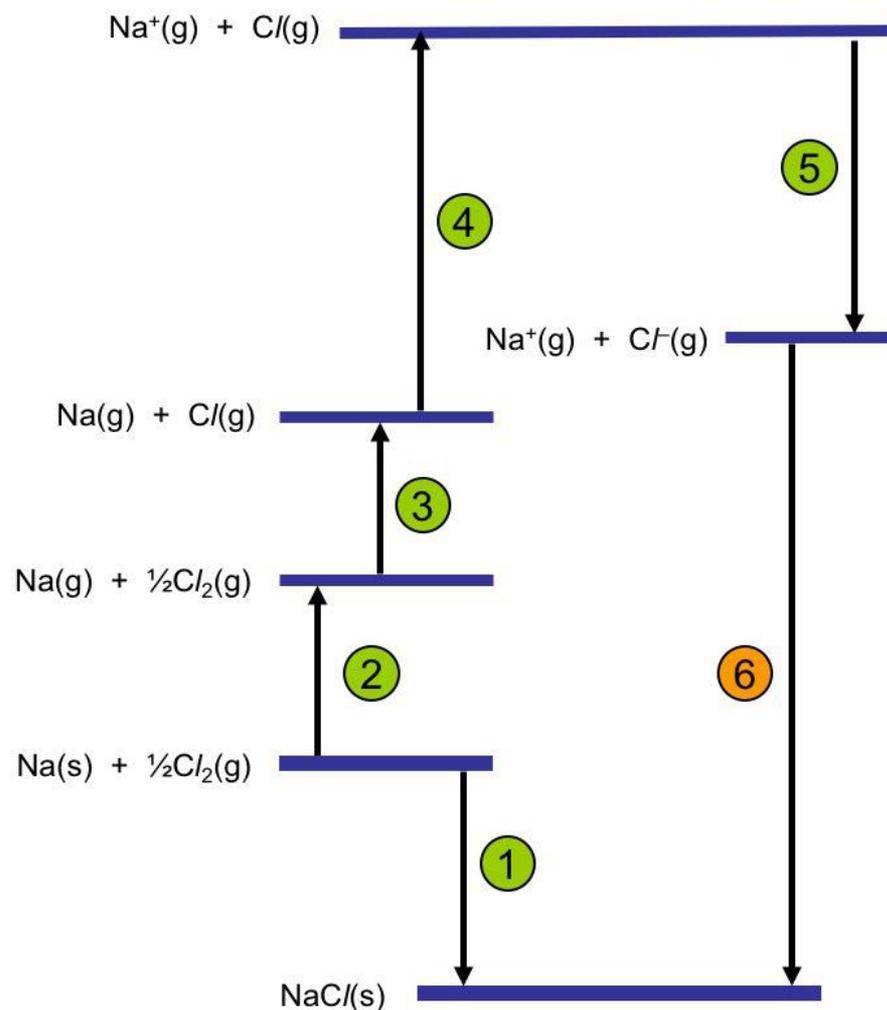
- Il ciclo di Born-Haber mette in relazione l'energia reticolare dei composti ionici con le energie di ionizzazione, le affinità elettroniche e altre proprietà atomiche e molecolari.
- Quindi possiamo ricavare E_r indirettamente per differenza, considerando tutte le energie e ΔH in gioco nei vari passaggi (ad es. entalpia di sublimazione, entalpia di formazione) applicando la legge di Hess (termochimica).

Il Legame Ionico



Ciclo di Born-Haber

- 1 Entalpia di formazione del NaCl
 $\text{Na}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{NaCl}_{(s)}$
- 2 Entalpia di sublimazione del Sodio
 $\text{Na}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}_{(g)}$
- 3 Entalpia di atomizzazione del Cloro
 $\frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \longrightarrow \text{Cl}_{(g)}$
- 4 1ma energia di ionizzazione del Sodio
 $\text{Na}_{(g)} \longrightarrow \text{Na}^+_{(g)} + e^-$
- 5 Affinità elettronica del Cloro
 $\text{Cl}_{(g)} + e^- \longrightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$
- 6 Energia Reticolare del NaCl
 $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \longrightarrow \text{NaCl}_{(s)}$



Il Legame Ionico

$$\Sigma I + Ae + Er < 0$$



Trasformazione spontanea solo se



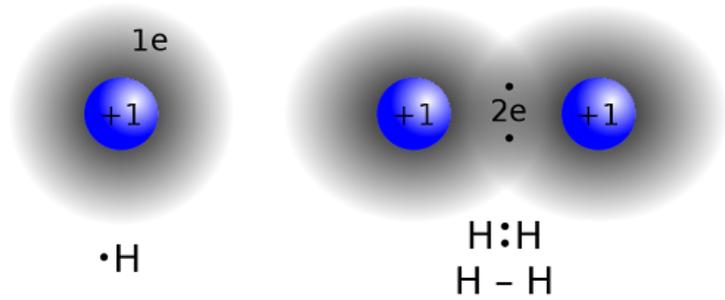
$$Er > I + Ae$$

Il legame ionico sarà favorito quanto minore è la I di A e quanto maggiore è l'Ae di B

Pertanto gli atomi candidati per questo tipo di legame sono quelli con bassi valori di I (I[^], II[^] III[^] gruppo) e quelli con alti valori di Ae (VI[^] e VII[^] gruppo)

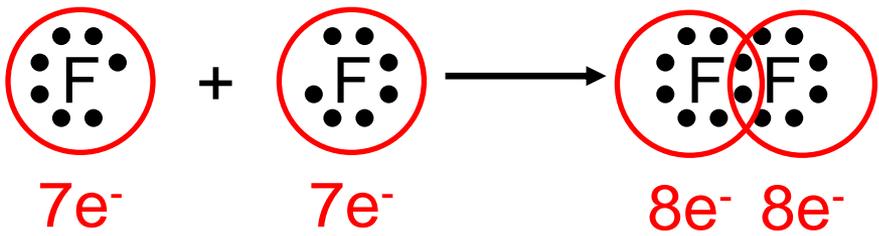
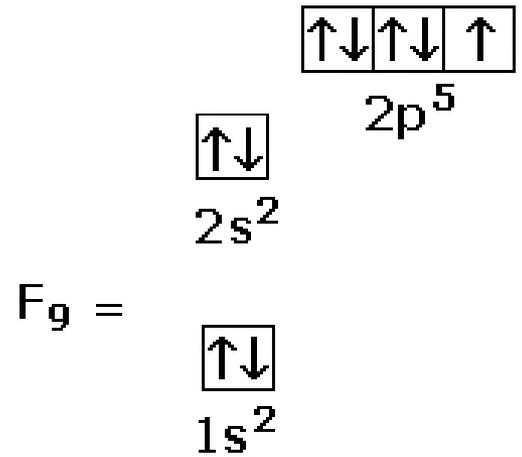
Il legame covalente

Per legame covalente si intende quel tipo di forza che si stabilisce tra due atomi attraverso la **condivisione del doppietto elettronico**.



Ogni elettrone dei due atomi di H è attratto da entrambi i nuclei
 Il legame covalente che si forma tiene uniti i due atomi di H nella molecola H₂

Il legame covalente tra gli atomi polielettronici coinvolge gli elettroni di valenza



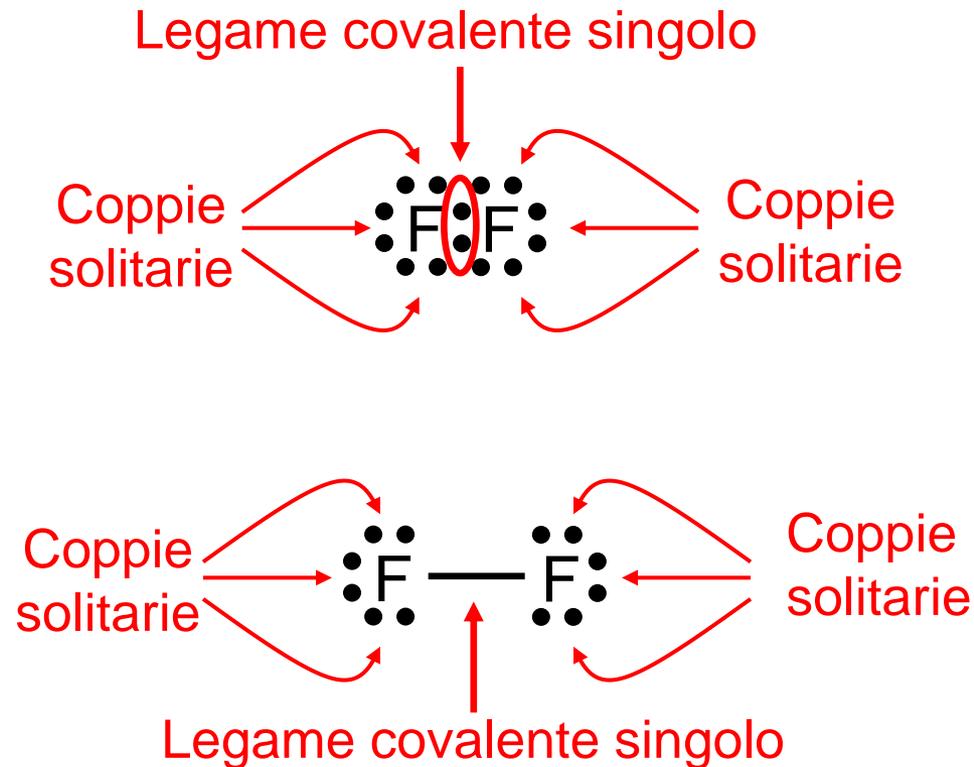
Struttura di Lewis di F₂

Il legame covalente

Il legame covalente tra gli atomi polielettronici coinvolge gli elettroni di valenza

Gli elettroni di valenza che non partecipano al legame costituiscono le coppie solitarie

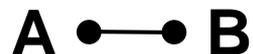
Struttura di Lewis* di F_2



*Sono mostrati solo gli elettroni di valenza!

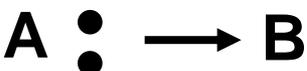
Il legame covalente

SEMPLICE



Quando gli elettroni necessari sono forniti da entrambi gli atomi

DATIVO



Quando la coppia di elettroni viene fornita da un solo atomo
A è l'atomo donatore
B è l'atomo accettore

Ogni specie donatore di un doppietto elettronico deve avere un orbitale pieno ad alta energia

Basi di Lewis

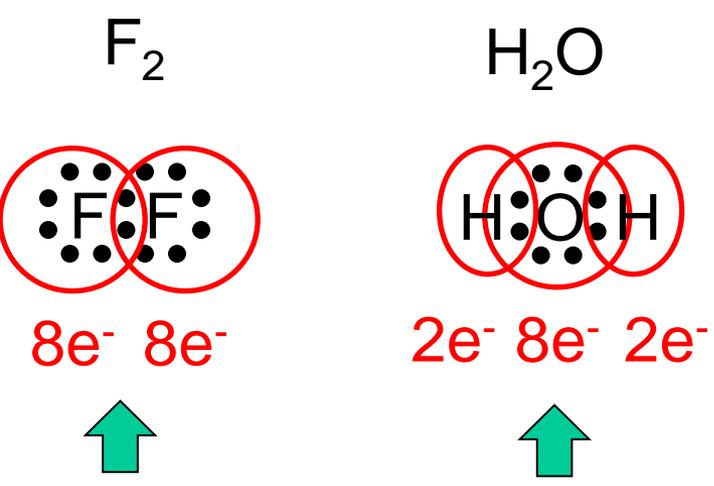
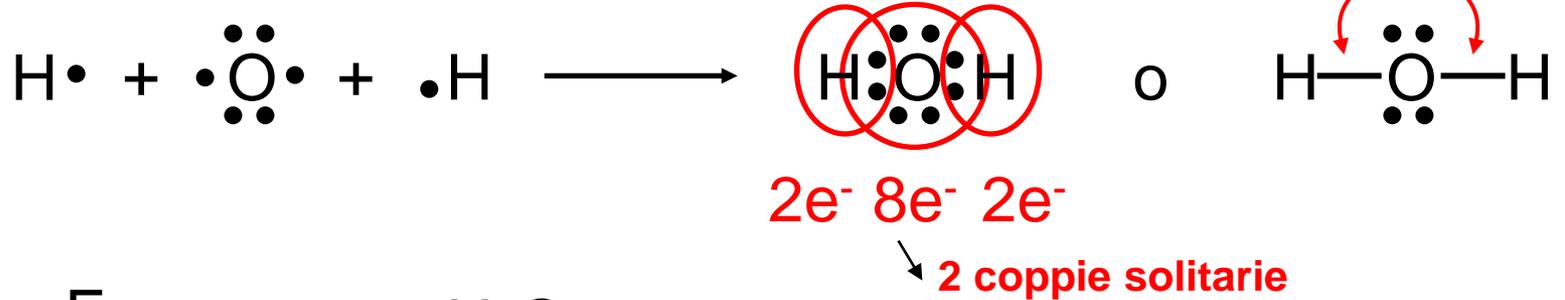
La specie che accetta e- deve necessariamente avere un orbitale vuoto a bassa energia

Acidi di Lewis

Basi di Lewis — Acidi di Lewis  Addotto di Lewis

Il legame covalente

Struttura di Lewis dell'acqua



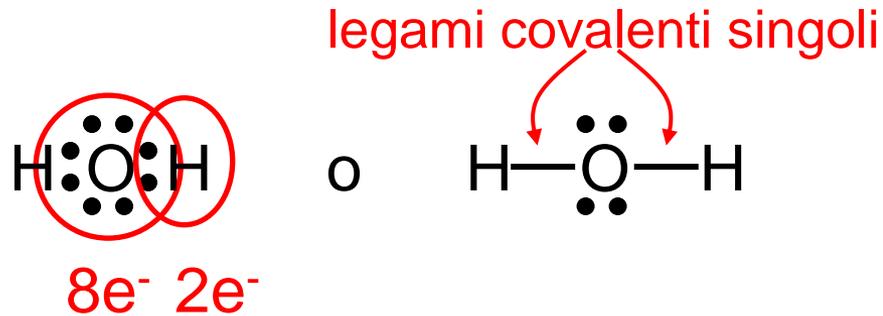
H raggiunge la configurazione stabile dell'He (totale di 2 e-)

Anche F e O raggiungono la configurazione stabile di un gas nobile

Regola dell'ottetto: un atomo diverso dall'H tende a formare legami fino ad essere circondato da 8 elettroni di valenza

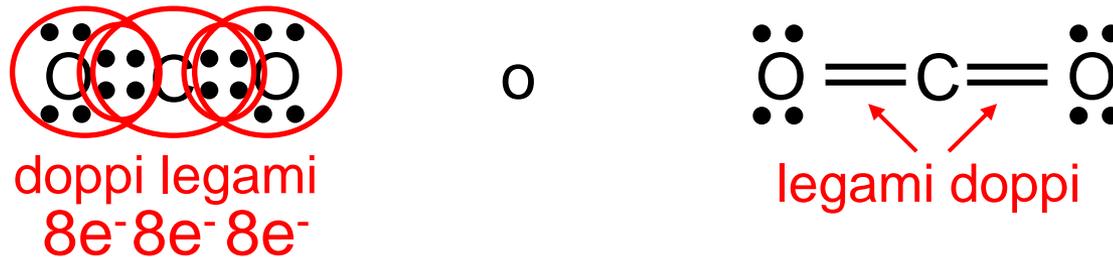
I gas nobili sono i più stabili perché hanno l'ottetto completo (tranne He)

Il legame covalente

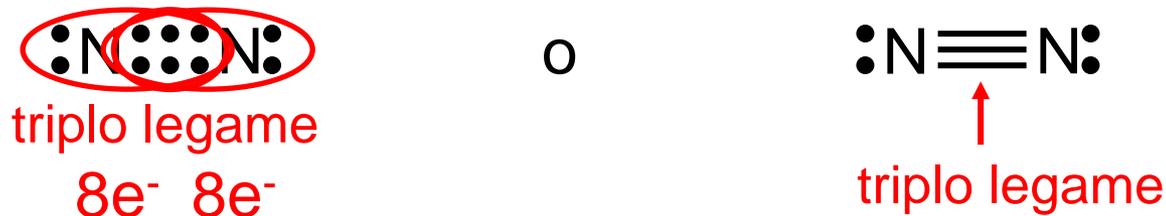


Legame singolo

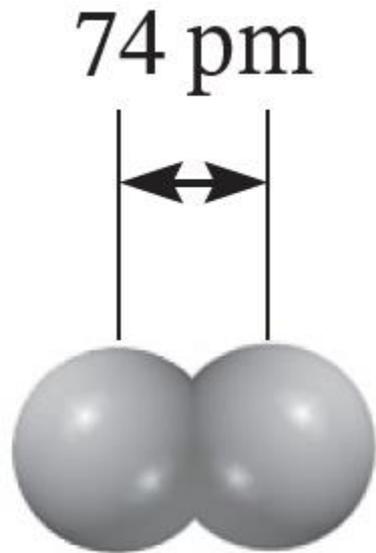
Legame doppio – due atomi condividono due coppie di elettroni



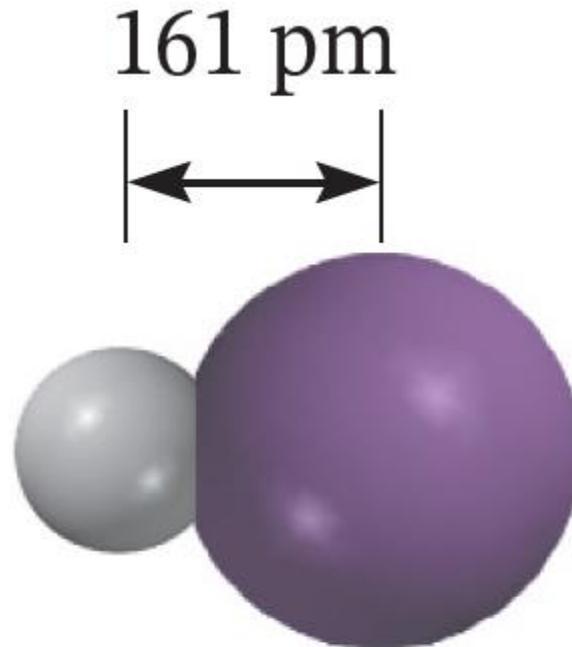
Triple bond – due atomi condividono tre coppie di elettroni



Lunghezze di legami covalenti



H₂



HI

Tabella 6.2

Lunghezza di legame
media di alcuni comuni
legami singoli, doppi
e tripli

Tipo di legame	Lunghezza di legame (pm)
C—H	107
C—O	143
C=O	121
C—C	154
C=C	133
C≡C	120
C—N	143
C=N	138
C≡N	116
N—O	136
N=O	122
O—H	96

Lunghezze di legame

Triplo Legame < Doppio Legame < Legame Singolo

I più stabili

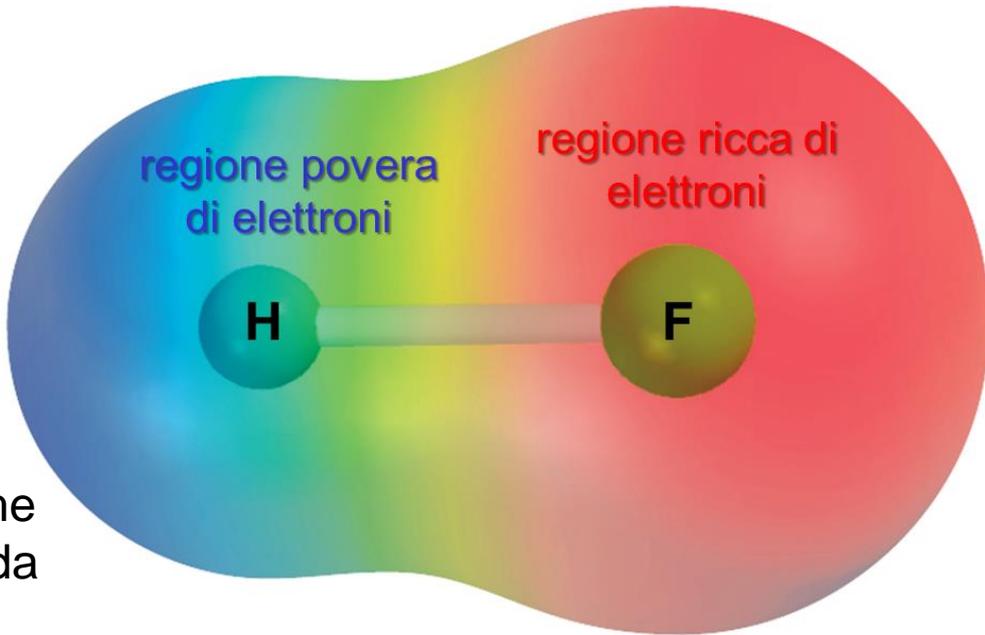
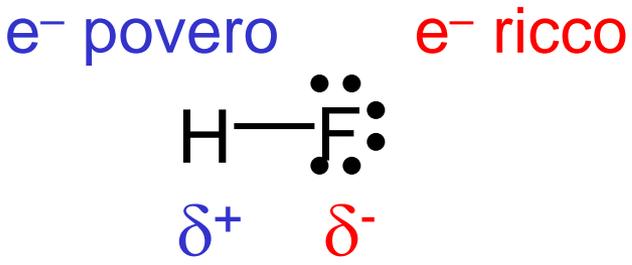
Polarità del legame covalente

A — A Legame covalente puro o apolare

A — B Legame covalente di tipo polare

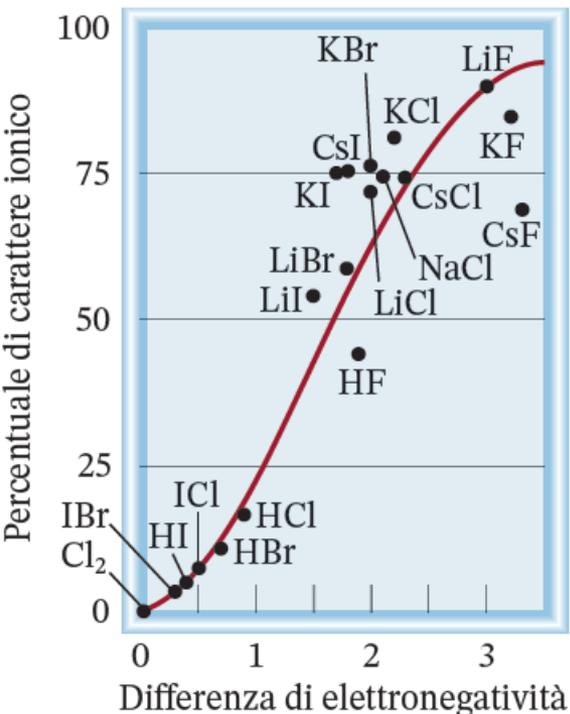


La **polarità** di un legame dipende dalla diverse **elettronegatività** degli atomi legati



Molecole di questo tipo si comportano come un **dipolo elettrico**: un sistema costituito da due cariche uguali ma di segno opposto situate ad una certa distanza d.

Polarità del legame covalente



Differenza

0

≥ 2

$0 < e < 2$

Tipo di legame

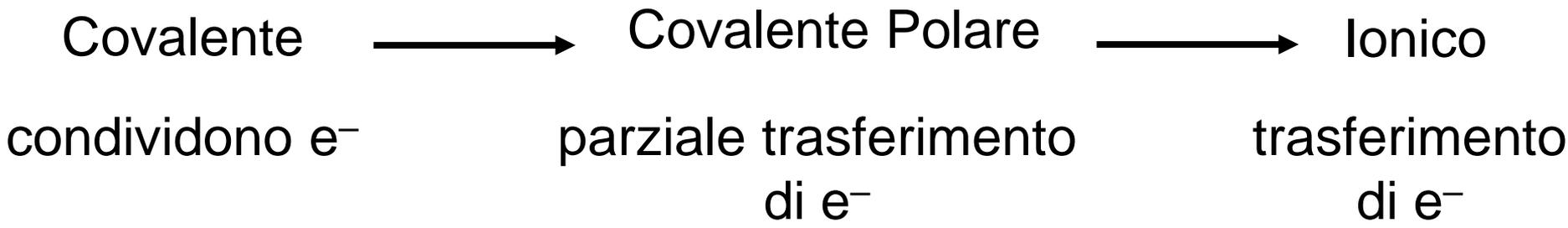
Covalente

Ionico

Covalente Polare

Aumento della differenza di elettronegatività

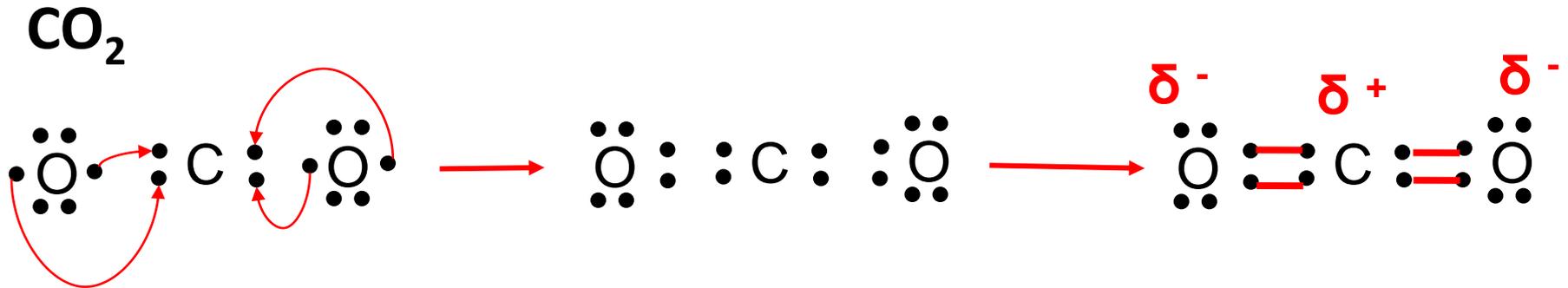
➔



L'Elettronegatività e il numero di ossidazione

Il **numero di ossidazione** è una valenza fittizia che si ottiene assegnando all'elemento più elettronegativo gli elettroni di ciascun legame.

Il concetto di elettronegatività è quindi alla base del numero di ossidazione.



L'ossigeno è più elettronegativo quindi nell'assumere l'ottetto acquisirà una carica formale di -2.

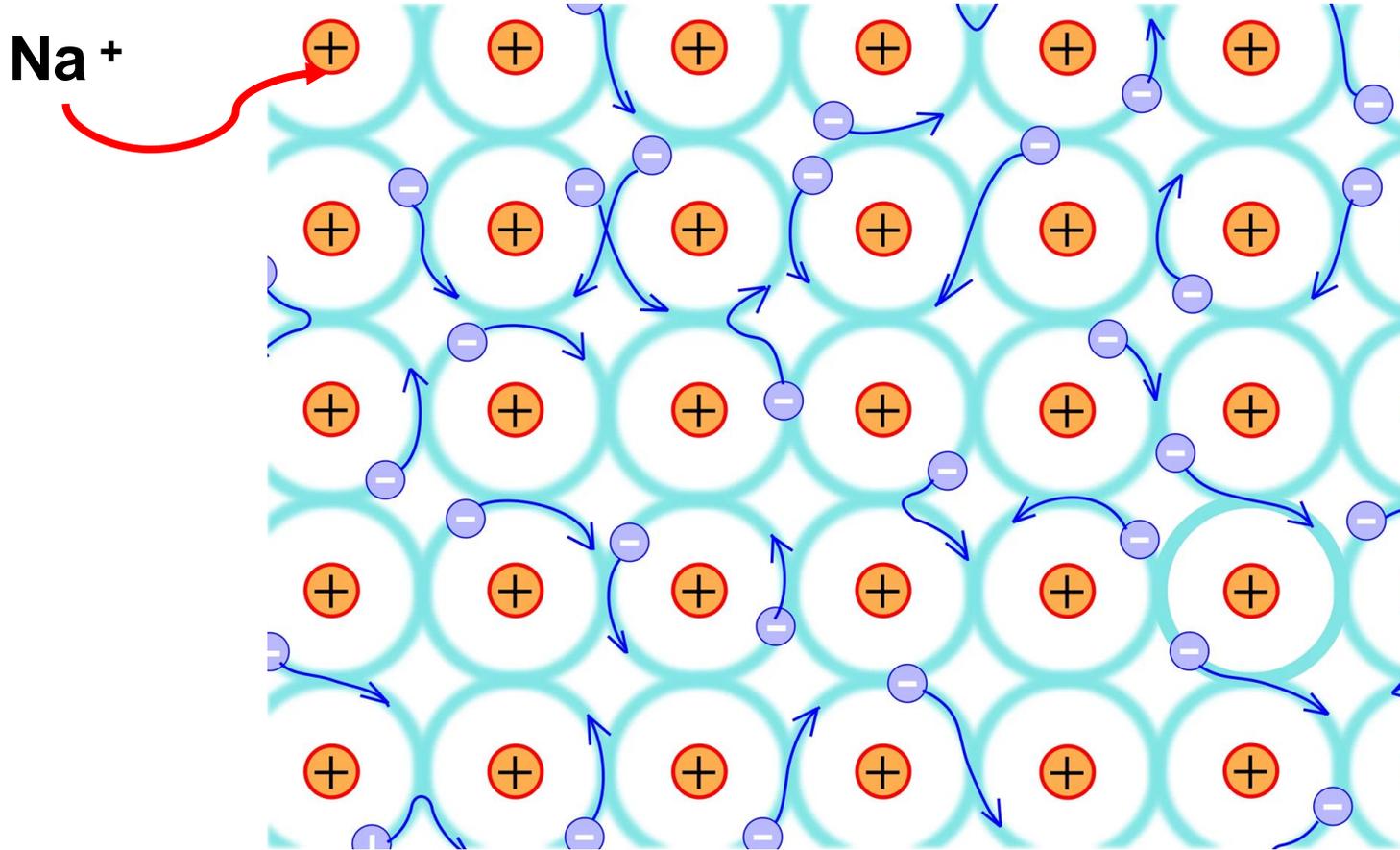
Il carbonio è meno elettronegativo quindi vedrà i suoi 4 elettroni di valenza spostati verso l'O e quindi assumerà carica formale di +4

$\text{n.o O} = -2$
$\text{n.o C} = +4$

Per ottenere il **numero di ossidazione** bisogna:

- Scrivere la formula sterica del composto
- Assegnare i doppietti di legame agli atomi degli elementi più elettronegativi
- Calcolare il numero di ossidazione come differenza tra il numero di elettroni di valenza dell'elemento in esame e quelli che gli restano intorno dopo l'assegnazione precedente.

Il legame metallico



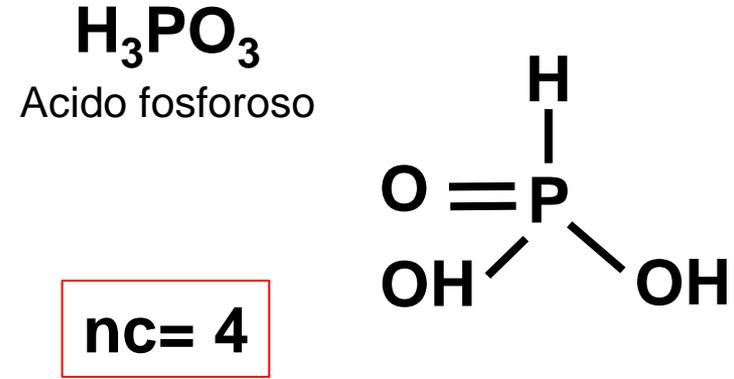
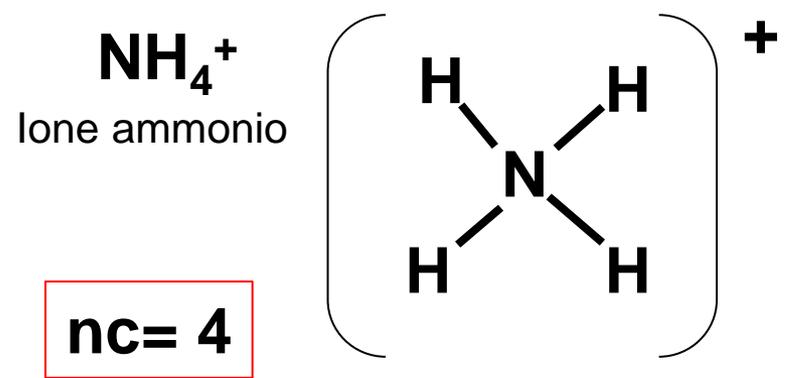
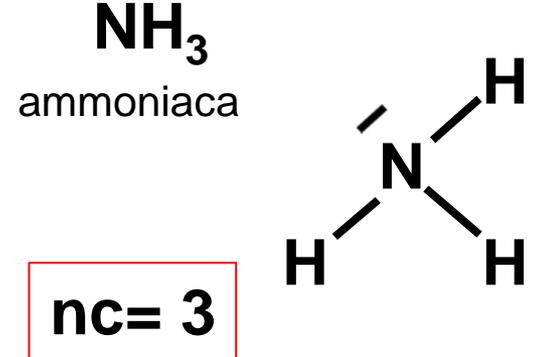
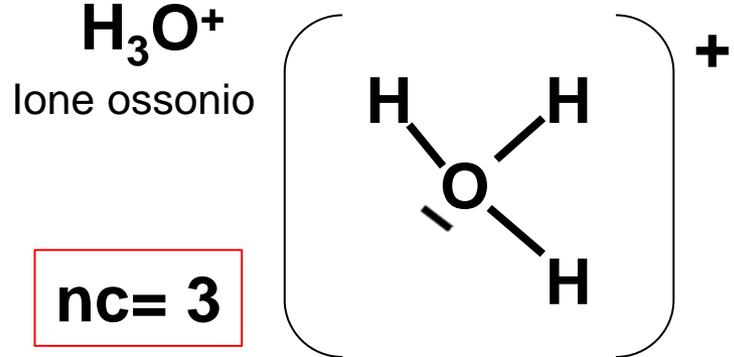
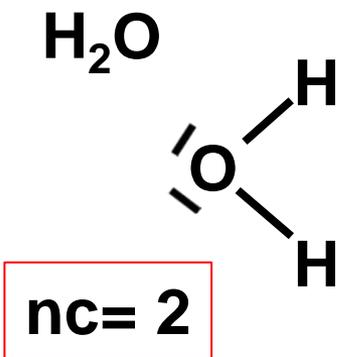
Gli elettroni di valenza sfuggono dall'attrazione del proprio nucleo e sono liberi di muoversi, dispersi, delocalizzati.

Quindi il metallo è costituito non da atomi ma da ioni.

Le forze repulsive tra gli ioni sono bilanciate dalla nuvola elettronica di valenza in cui sono immersi

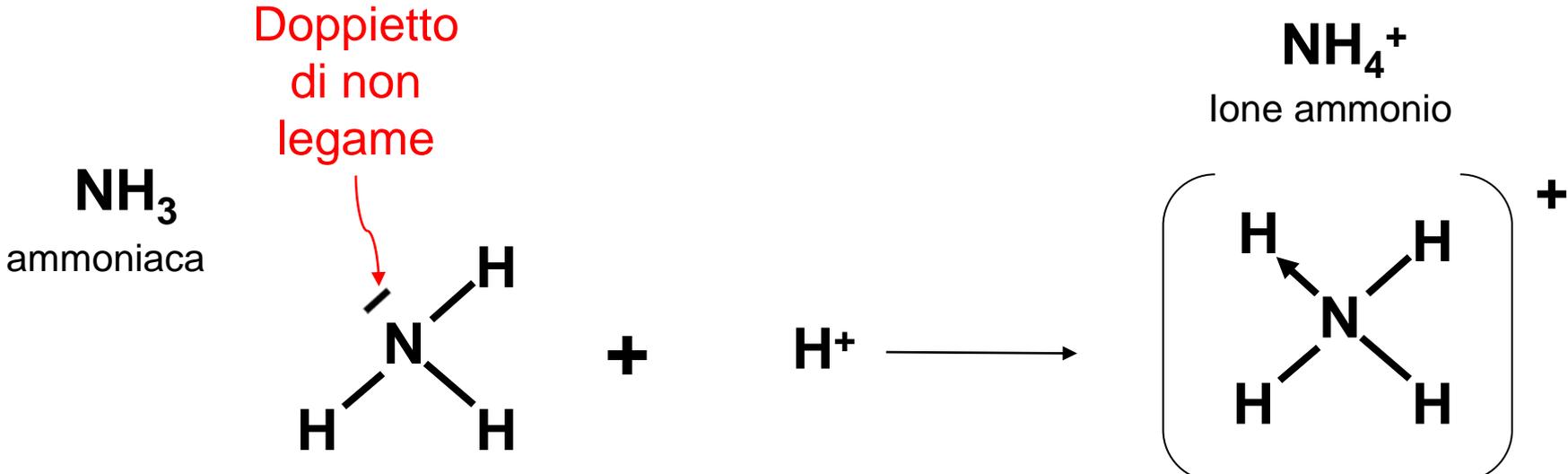
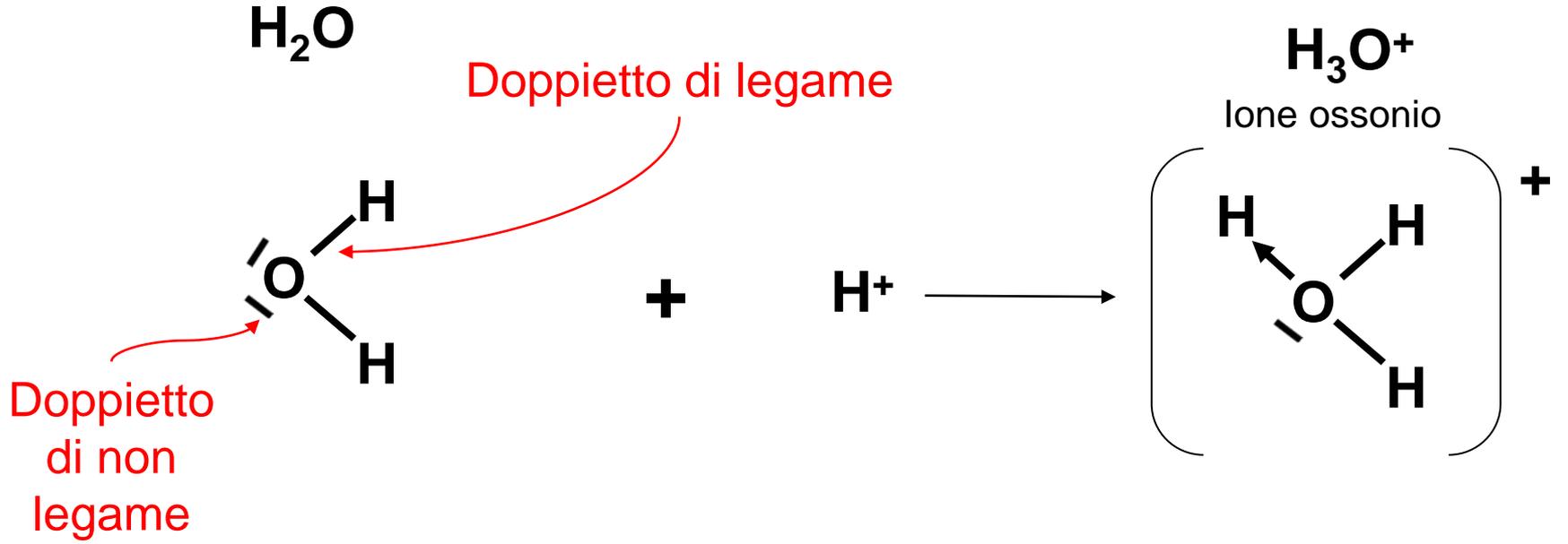
Il numero di coordinazione

È il numero di atomi o di raggruppamenti di atomi legati ad un generico atomo



La rappresentazione di LEWIS

La presenza di doppietti elettronici liberi sull'atomo centrale conferisce la reattività di quella molecola



La teoria di LEWIS

Tutti gli atomi reagiscono, perdendo o acquistando elettroni attraverso la formazione di **legami ionici** o condividendo elettroni attraverso la formazione di un **legame covalente o metallico**, in modo tale da modificare il proprio assetto elettronico esterno rendendolo uguale a quello del gas nobile che lo precede o segue nella tavola periodica

I gas nobili (tranne He) hanno otto elettroni esterni, da qui deriva **la regola dell'ottetto**.

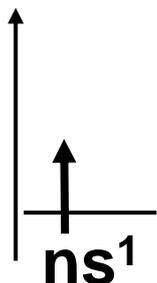
La valenza
 Il numero di legami covalenti che un atomo è capace di formare

1 1A	2 2A											13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
•H		Notazione di Lewis										•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	He:
•Li	•Be•											•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•
•Na	•Mg•	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9	10	11B	12B	•Ga•	•Ge•	•As•	•Se•	•Br•	•Kr•
•K	•Ca•											•In•	•Sn•	•Sb•	•Te•	•I•	•Xe•
•Rb	•Sr•											•Tl•	•Pb•	•Bi•	•Po•	•At•	•Rn•
•Cs	•Ba•											•Nh•	•Fl•	•Mc•	•Lv•	•Ts•	•Og•
•Fr	•Ra•																

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

Ogni atomo forma un numero di legami uguale al numero di elettroni spaiati presenti nella sua configurazione elettronica più stabile o in una delle sue configurazioni eccitate a più bassa energia (dette configurazioni di valenza o configurazioni elettroniche ibridizzate)

I[^] gruppo



Li • **Monovalenti**
 n.o. = +1

Tendono a perdere un elettrone diventando cationi monovalenti con conf. stabile di gas nobile



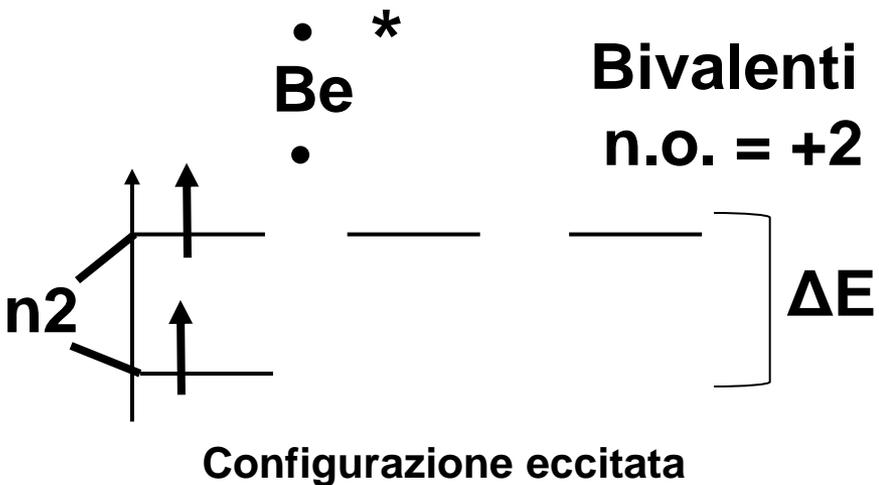
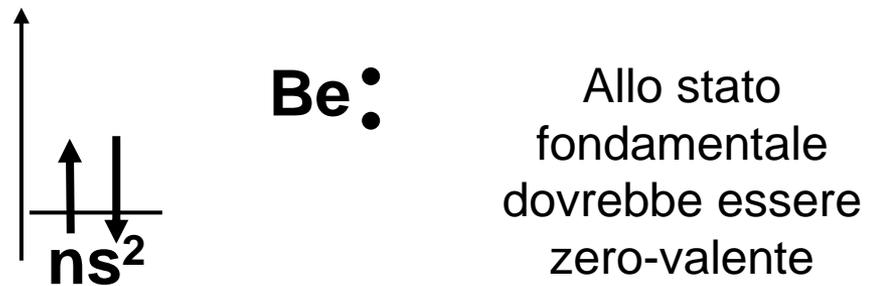
LEGAME IONICO



VALENZA = N.O.

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

II[^] gruppo



Tendono a perdere i due
elettroni diventando cationi
bivalenti con conf. stabile di
gas nobile



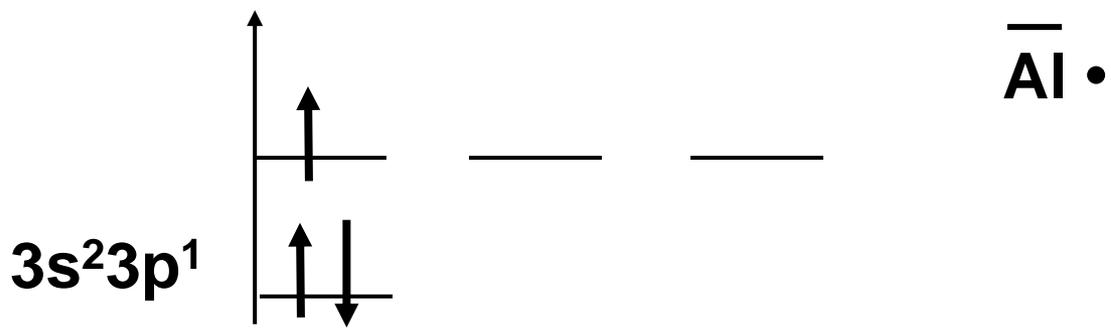
LEGAME IONICO



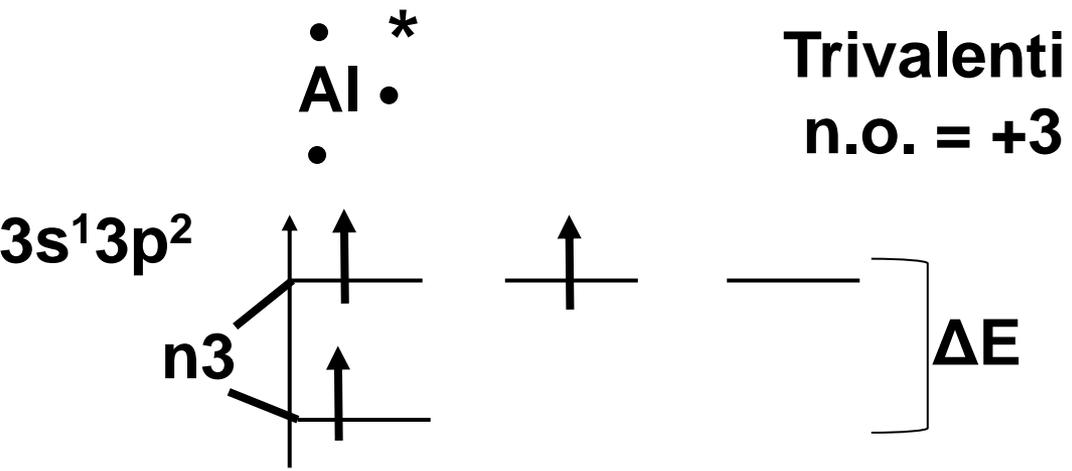
VALENZA = N.O.

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

III[^] gruppo



Allo stato fondamentale dovrebbe essere monovalente



Configurazione eccitata

Tendono a perdere i tre elettroni diventando cationi trivalenti con conf. stabile di gas nobile (tranne il B)



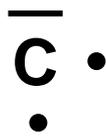
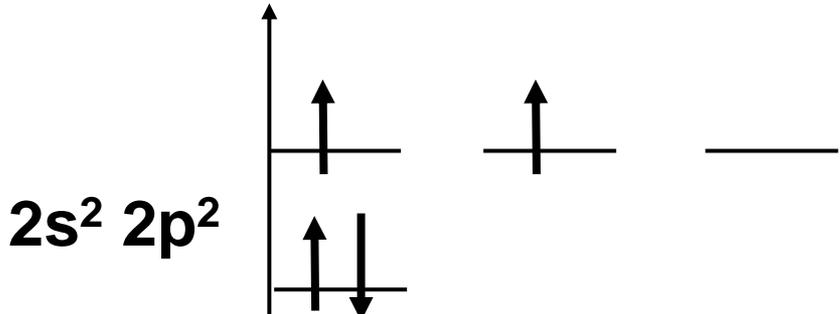
LEGAME IONICO



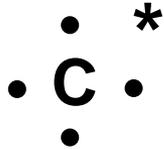
VALENZA = N.O.

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

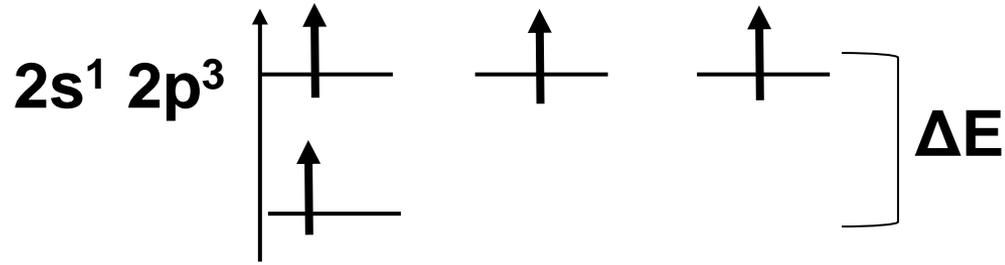
IV[^] gruppo



Allo stato più stabile (fondamentale) sono **bivalenti**



Allo stato eccitato sono **tetravalenti**



Configurazione eccitata

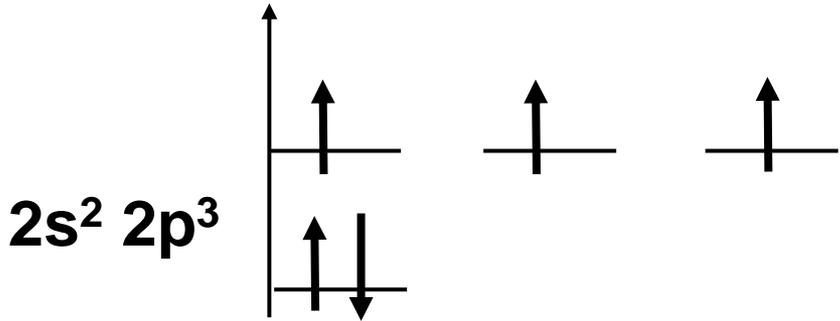
n.o. da -4 a +4

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

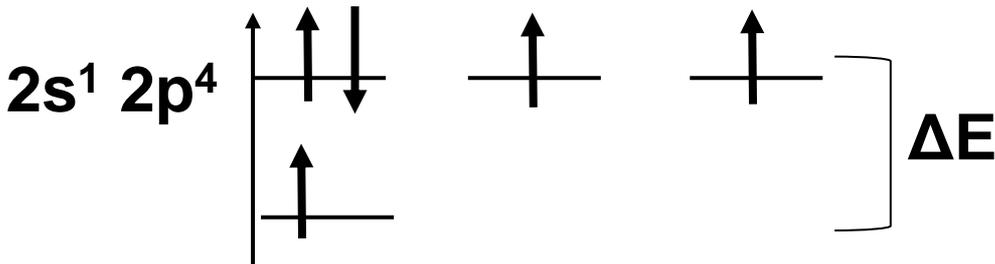
V[^] gruppo

n.o. da -3 a +5

Azoto N



Stato fondamentale



Stato eccitato



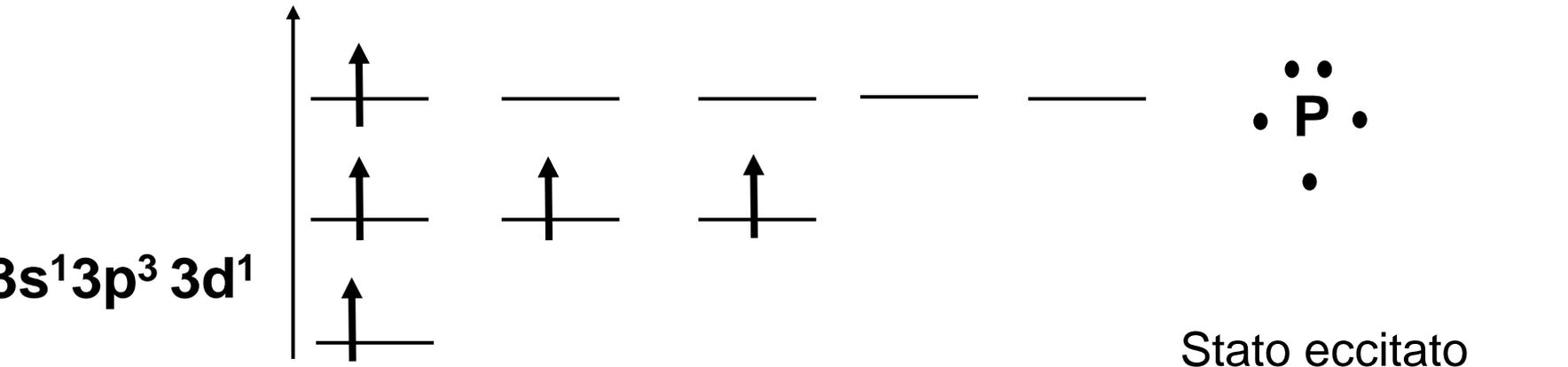
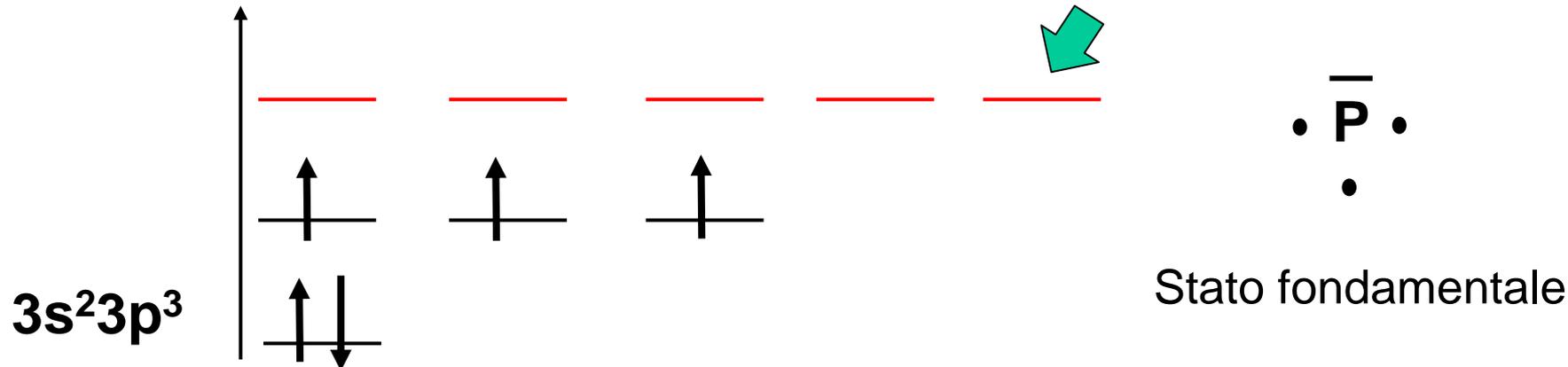
è sempre tri-covalente

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

V[^] gruppo

n.o. da -3 a +5

dal terzo periodo in poi



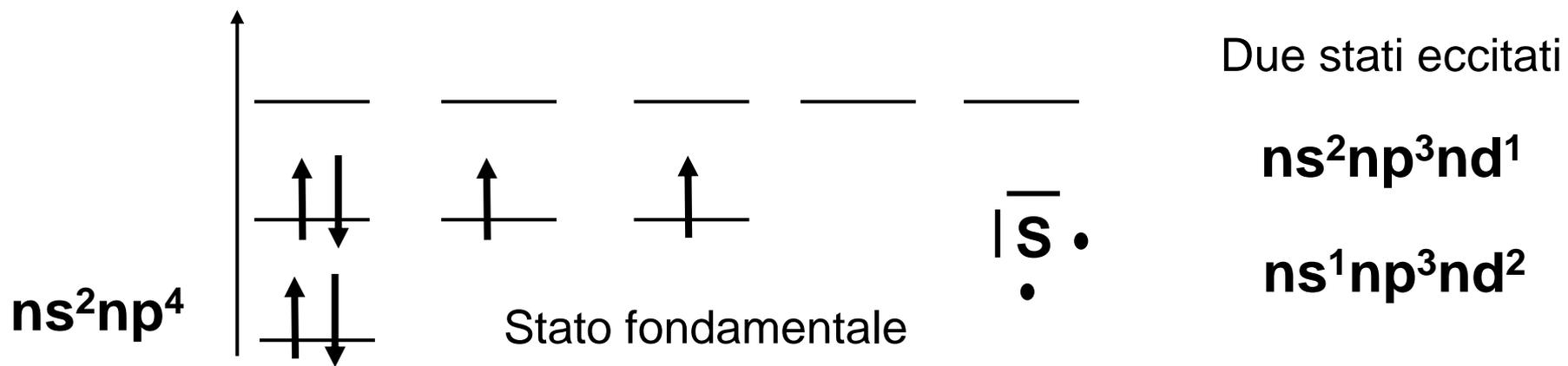
Può essere tri-valente o pentavalente

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

VI[^] gruppo

n.o. da -2 a +6

tranne l'O (che non ha orbitali d da riempire)



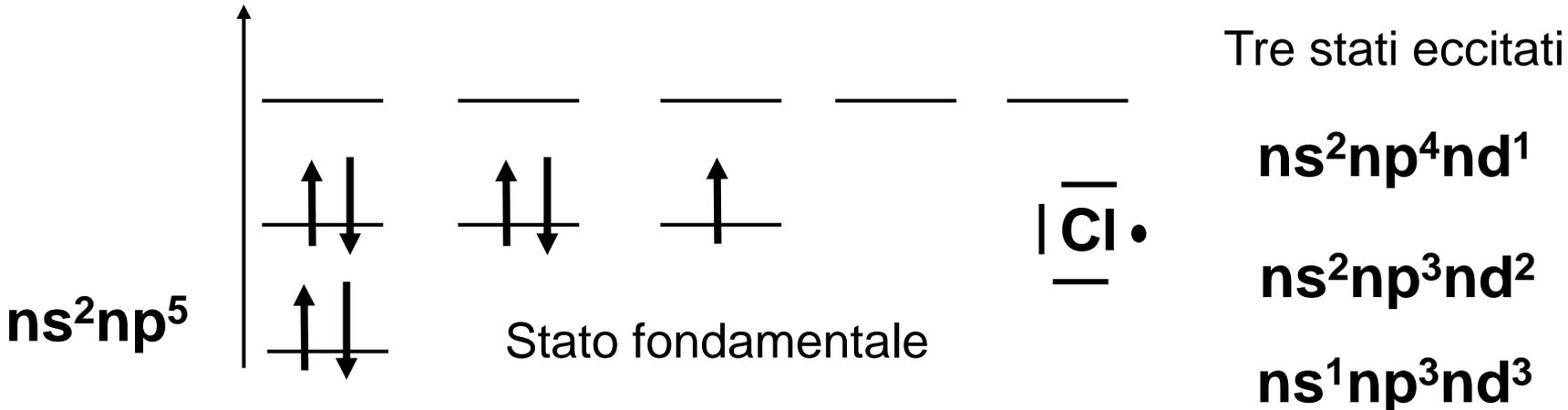
Può essere tetra-valente o esavalente

La teoria di LEWIS e gli orbitali atomici

VII[^] gruppo

n.o. da -2 a +7

tranne il F (che non ha orbitali d da riempire)



Le eccezioni alla regola dell'ottetto

L'ottetto incompleto



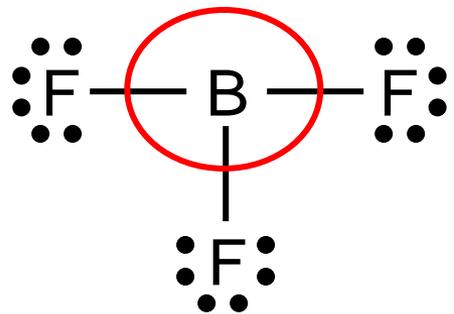
$$\begin{array}{r} \text{Be: } 2e^- \\ 2\text{H: } 2 \times 1e^- \\ \hline 4e^- \end{array}$$



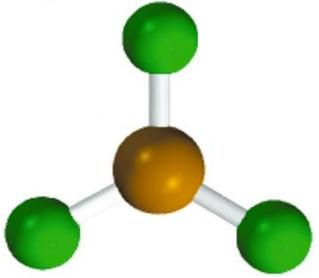
il Be è circondato da 4 e-



$$\begin{array}{r} \text{B: } 3e^- \\ 3\text{F: } 3 \times 7e^- \\ \hline 24e^- \end{array}$$



$$\begin{array}{r} 3 \text{ legami singoli } (3 \times 2) = 6 \\ 9 \text{ coppie solitarie } (9 \times 2) = 18 \\ \hline \text{Totale} = 24 \end{array}$$



il B è circondato da 6 e-

