

# *Lezione 11 Modelli del legame chimico*

- Proprietà atomiche e legami chimici
- Rappresentazione degli atomi nei legami - Simboli di Lewis
- Il modello del legame ionico
- Il modello del legame covalente
- Elettronegatività e polarità di legame
- Introduzione al legame metallico

# Metalli e non metalli

legenda

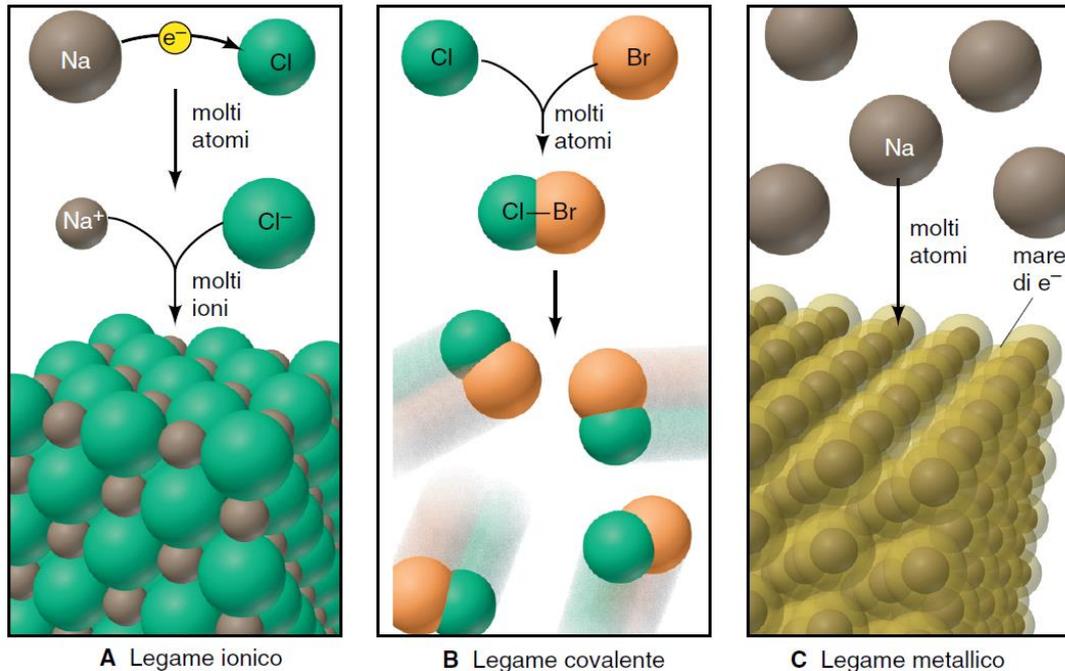
- metalli
- non metalli
- metalloidi

1A (1)	2A (2)																			7A (17)	8A (18)
Li	Be																			H	He
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)					F	Ne
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Cl	Ar
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh						
A																					

PROPRIETÀ	ATOMO METALLICO	ATOMO NON METALLICO
raggio atomico	maggiore	minore
$Z_{\text{eff}}$	più basso	più alto
$E_i$	più basso	più alto
$E_{\text{ea}}$	meno negativa	più negativa

B Valori relativi delle proprietà atomiche in un periodo

# *I modelli del legame chimico*



- ***Legame ionico: trasferimento di elettroni***

Si osserva solitamente tra un ***metallo*** e un ***non metallo***

- ***Legame covalente: condivisione di elettroni.***

Si osserva solitamente tra due ***non metalli***.

- ***Legame metallico: messa in comune di elettroni tra molti atomi***

Si osserva tra atomi ***metallici***.

*Rappresentazione degli atomi nei legami chimici*  
*Simboli di Lewis*

# Rappresentazione degli atomi nei legami chimici

## Simboli di Lewis

- Rappresentazione degli elettroni di valenza degli atomi
- Per scrivere il simbolo di Lewis di un elemento dei gruppi principali:
  - Il simbolo dell'elemento rappresenta il nucleo
  - Numero di elettroni di valenza (Numero del Gruppo A corrisponde agli elettroni di valenza)
  - Collocare un punto (un elettrone) sui quattro lati del simbolo dell'elemento.
  - Aggiungere punti appaiandoli fino ad utilizzare tutti gli elettroni di valenza.

Esempio:

L'azoto, N, è nel Gruppo 5A (5 elettroni di valenza):



## Simboli di Lewis per gli elementi dei Periodi 2 e 3

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

## Simboli di Lewis e legami

- Per un **metallo**, il numero **totale** di punti nel simbolo di Lewis è il numero di elettroni che l'atomo perde per formare un catione.
- Per un **non metallo** il numero di punti spaiati è uguale a
  - numero di elettroni che l'atomo **acquista** per formare un anione
  - numero di elettroni che **condivide** per formare legami covalenti.

	1A(1)	2A(2)
	$ns^1$	$ns^2$
2	• Li	• Be •
3	• Na	• Mg •

3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)
$ns^2np^1$	$ns^2np^2$	$ns^2np^3$	$ns^2np^4$	$ns^2np^5$
• B •	• C • •	• N • • •	• O • • •	• F • • •
	• Si • •	• P • • •	• S • • •	• Cl • • •

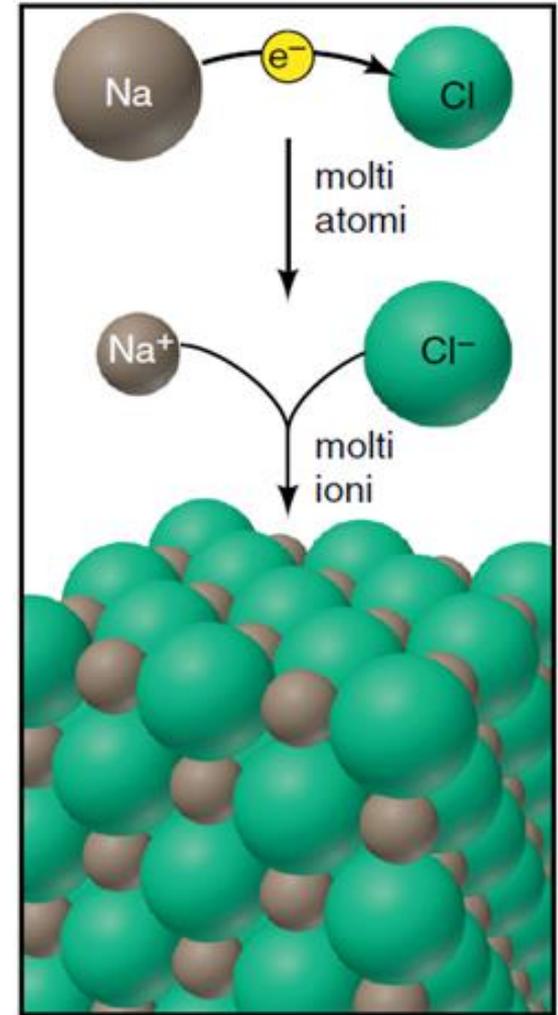
**Regola dell'ottetto:** quando gli atomi si legano, essi cedono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere un livello esterno con 8 (2 per H e Li) elettroni.

- Vi sono eccezioni alla regola dell'ottetto (vedi di seguito)

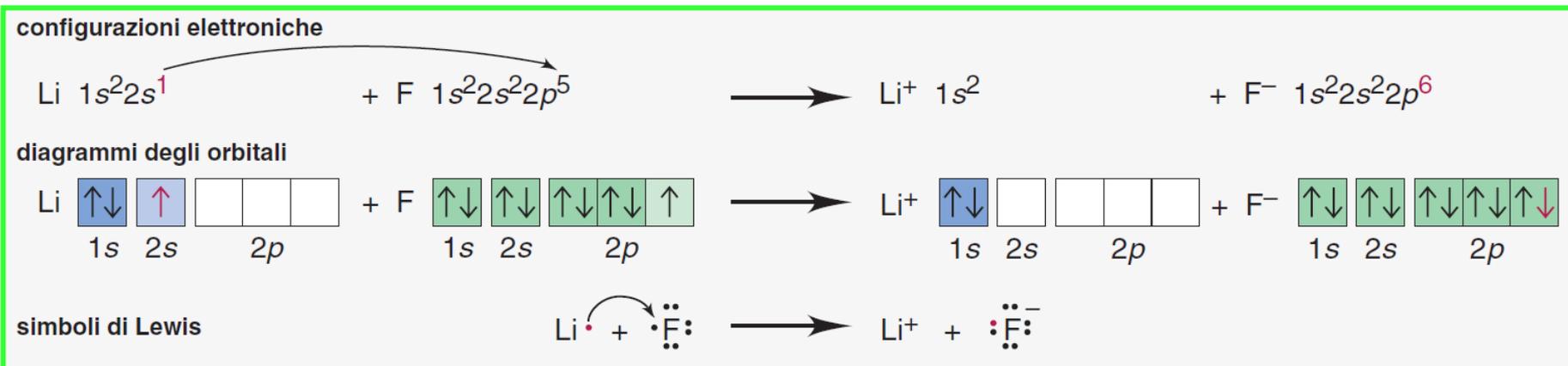
## *Il modello del legame ionico*

## Il modello del legame ionico

- Si forma un **legame ionico** quando un metallo trasferisce elettroni a un non metallo formando **ioni** che si uniscono in un composto solido.
- Il numero totale di elettroni perso dal metallo è uguale al numero di elettroni acquistati dal non metallo.



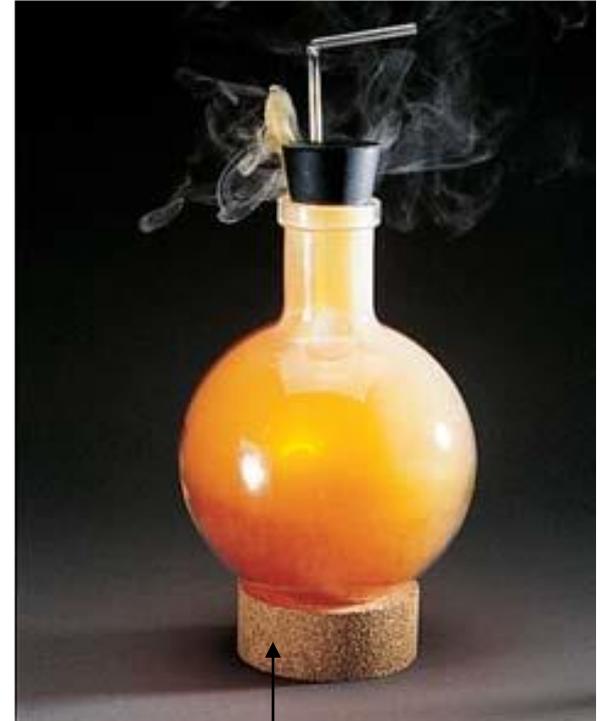
## Formazione di $\text{Li}^+$ e di $\text{F}^-$ mediante il trasferimento di un elettrone





↑  
 $\text{Na}(s)$

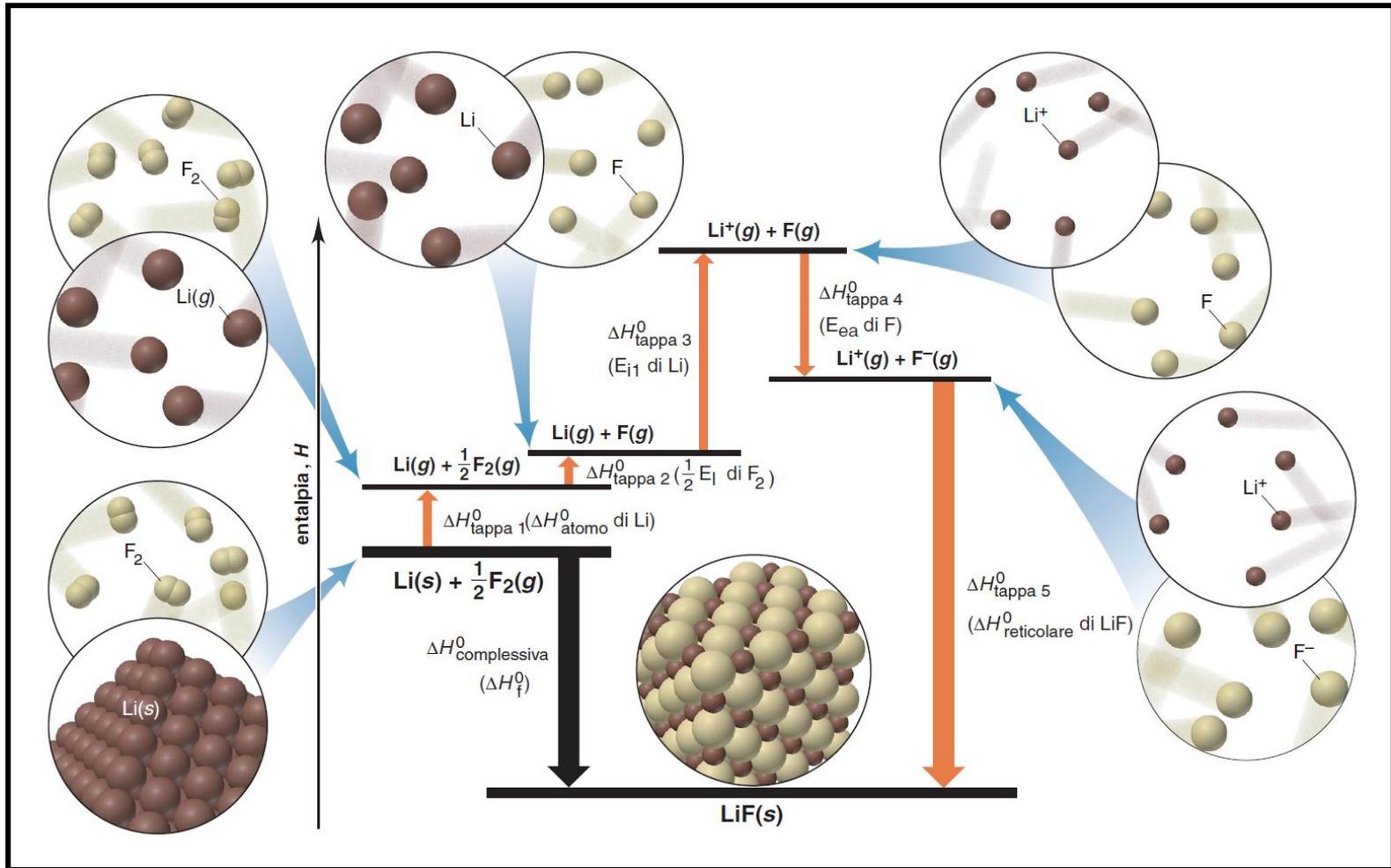
↑  
 $\text{Br}_2(l)$



↑  
 $\text{NaBr}(l)$

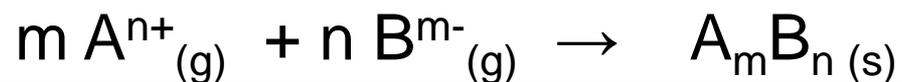
- I composti ionici si formano a causa del grande rilascio di energia nonostante la cessione di elettroni da parte del metallo sia un processo che richiede energia (energia di ionizzazione).
- E' possibile scomporre il processo di formazione di un composto ionico nei diversi contributi energetici che lo compongono applicando la legge di Hess (variazione di entalpia complessiva è la somma delle variazioni di entalpia delle singole reazioni da cui è costituita) → **ciclo di Born-Haber**

# Il ciclo di Born–Haber per il fluoruro di litio





## L'energia reticolare

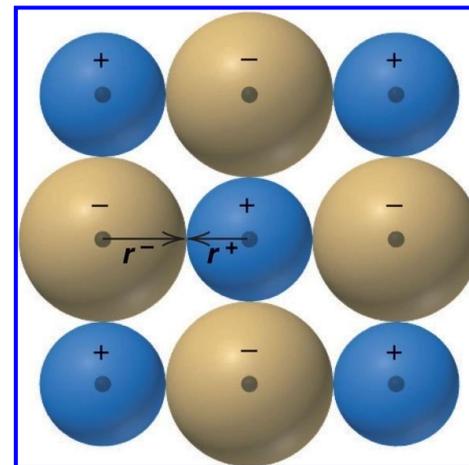


- L'**energia reticolare** è l'energia necessaria per separare 1 mol di un solido ionico in ioni gassosi

E' una misura della forza di un legame ionico.

*Legge di Coloumb*

$$\text{Energia elettrostatica} \propto \frac{\text{carica A} \times \text{carica B}}{\text{distanza}}$$



$$\text{Energia elettrostatica} \propto \frac{\text{carica catione} \times \text{carica anione}}{\text{raggio catione} + \text{raggio anione}} \propto \Delta H^{\circ}_{\text{reticolo}}$$

# Tendenze periodiche nell'energia reticolare

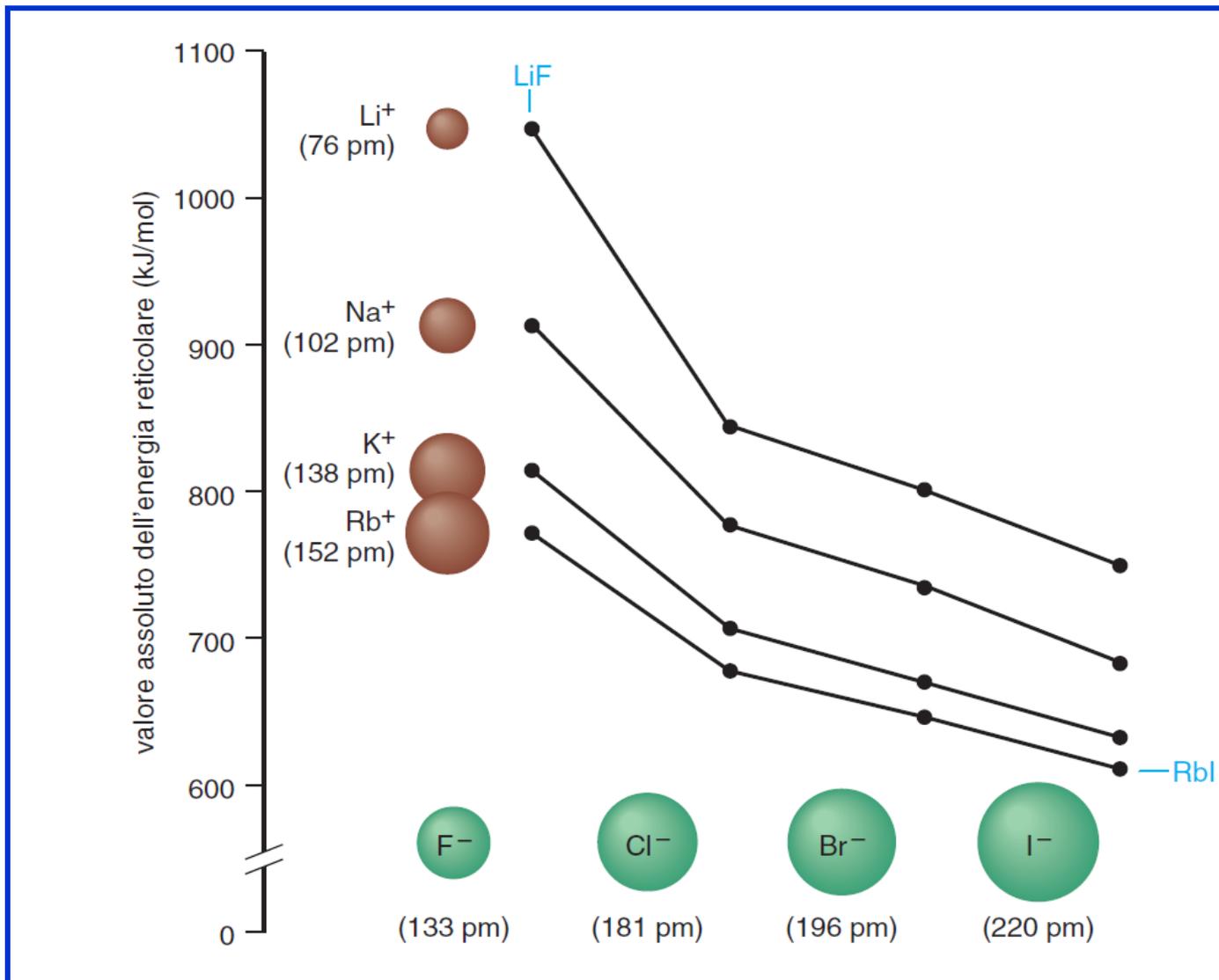
$$\frac{\text{carica catione} \times \text{carica anione}}{\text{raggio catione} + \text{raggio anione}} \propto \Delta H^{\circ}_{\text{reticolo}}$$

- L'energia reticolare è influenzata dal **raggio ionico** e dalla **carica dello ione**.
- L'energia reticolare **diminuisce** all'**umentare** del raggio ionico.
- L'energia reticolare diminuisce lungo un gruppo del sistema periodico.
- L'energia reticolare **umenta** all'**umentare** della carica dello ione.

PERIOD	GROUP	1A(1)	2A(2)	3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)
2		Li 152/76 1+				N 75/146 3-	O 73/140 2-	F 72/133 1-
3		Na 186/102 1+	Mg 160/72 2+	Al 143/54 3+		P 110/212 3-	S 103/184 2-	Cl 100/181 1-
4		K 227/138 1+	Ca 197/100 2+					Br 114/196 1-
5		Rb 248/152 1+	Sr 215/118 2+					I 133/220 1-
6		Cs 265/167 1+	Ba 222/135 2+					

1A (1)	2A (2)											3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)			1B (11)	2B (12)	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

# Energia reticolare degli alogenuri dei metalli alcalini



## *Proprietà dei composti ionici*

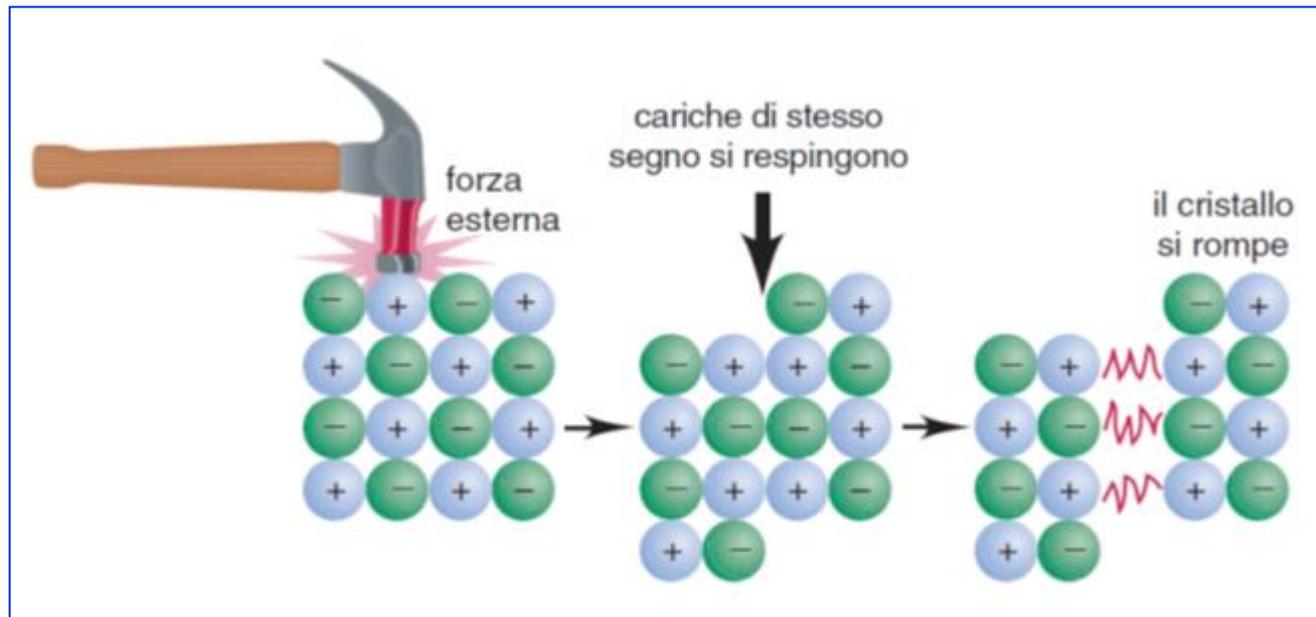
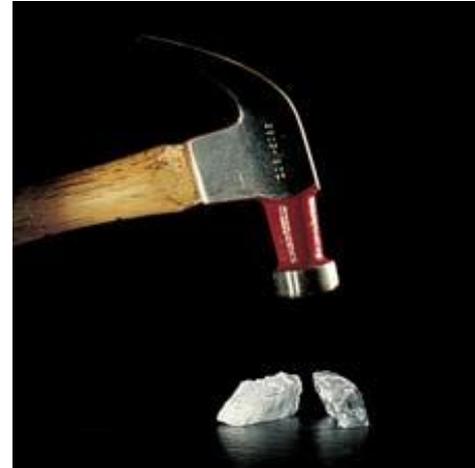
- I composti ionici allo stato solido non conducono elettricità
- I composti ionici conducono elettricità allo stato fuso o in soluzione

## *Proprietà dei composti ionici - Temperature di fusione e di ebollizione*

<b>Composto</b>	<b>T<sub>f</sub> (° C)</b>	<b>T<sub>e</sub> (° C)</b>
CsBr	636	1300
NaI	661	1304
MgCl <sub>2</sub>	714	1412
KBr	734	1435
CaCl <sub>2</sub>	782	>1600
NaCl	801	1413
LiF	845	1676
KF	858	1505
MgO	2852	3600

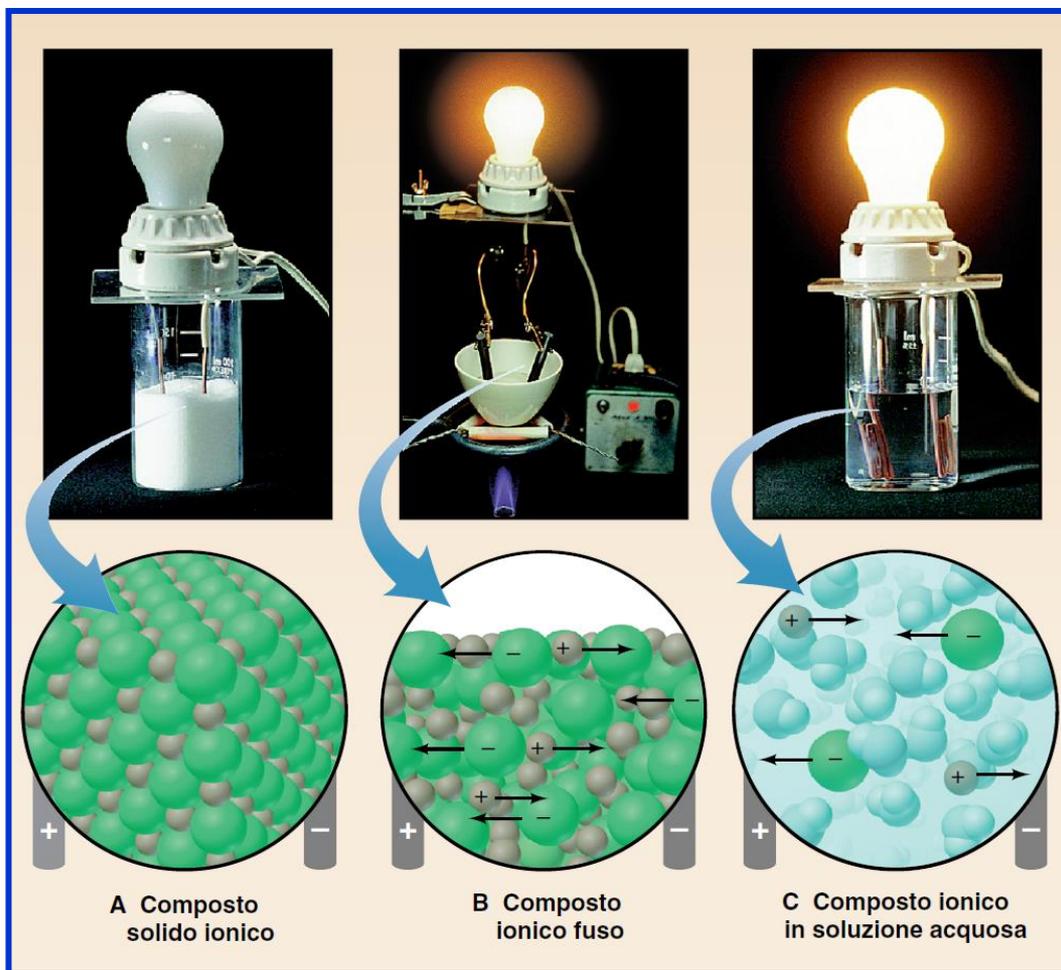
- I composti ionici sono duri, rigidi, fragili, con alte temperature di fusione

## *Fragilità dei composti ionici*

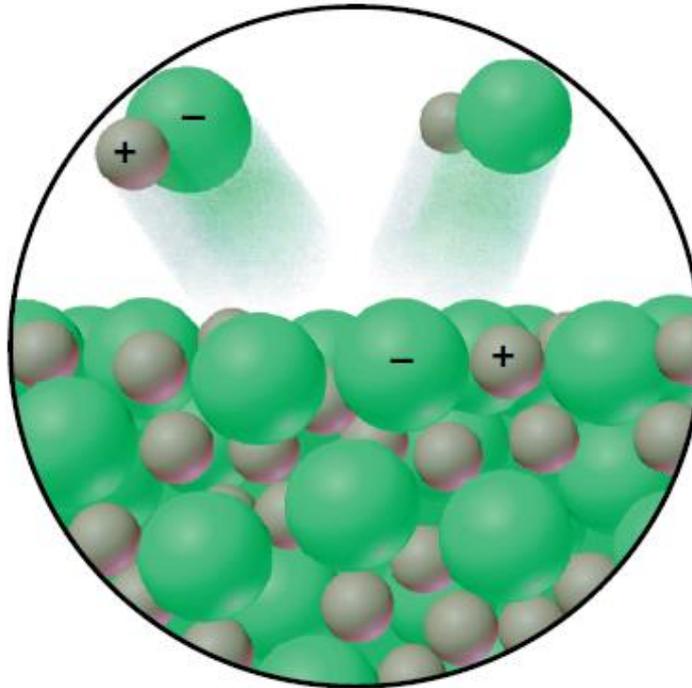


## *Proprietà dei composti ionici - Conduttività elettrica e mobilità degli ioni*

- I composti ionici allo stato solido non conducono elettricità
- I composti ionici conducono elettricità allo stato fuso o in soluzione



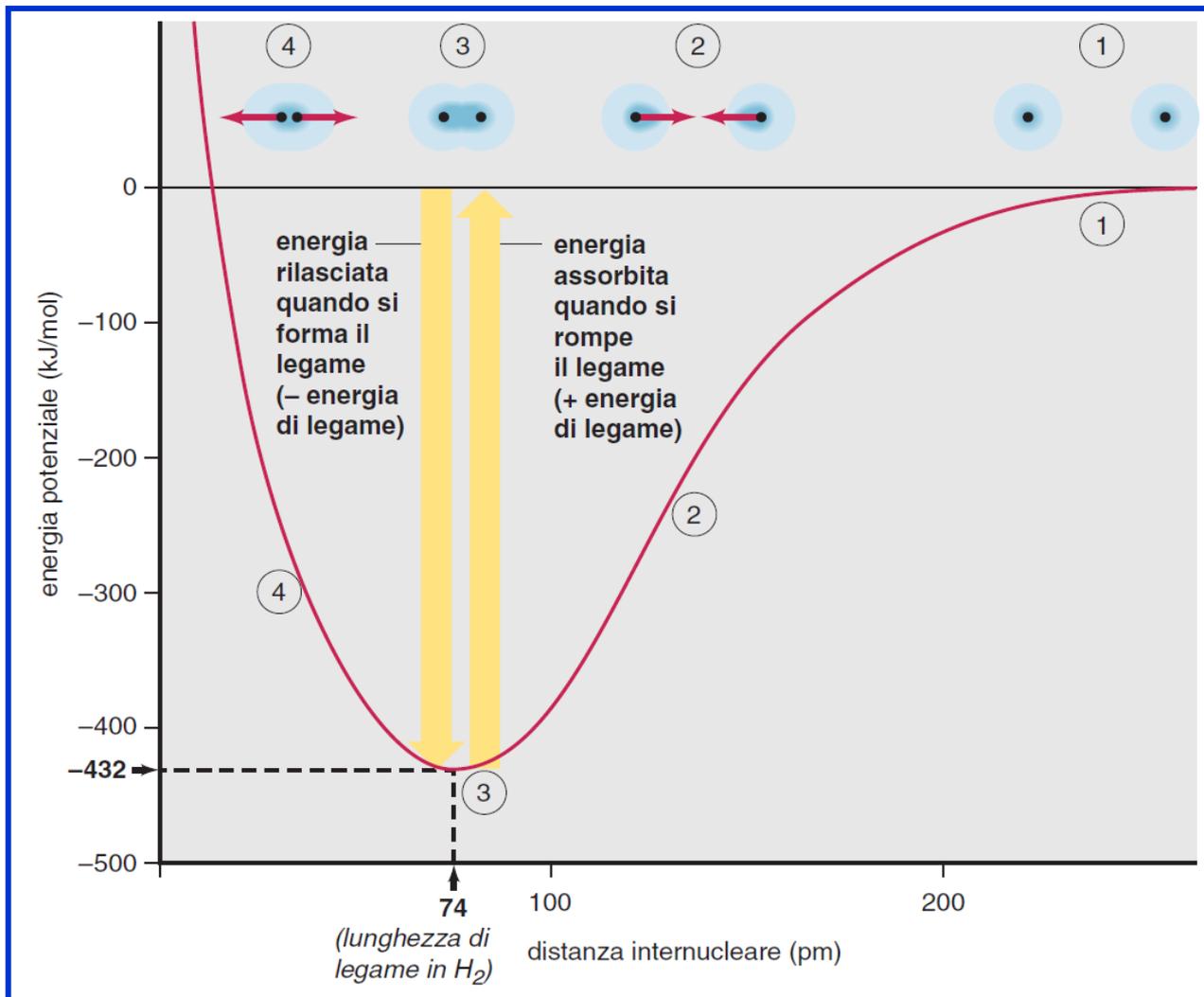
## *Vaporizzazione di un composto ionico*



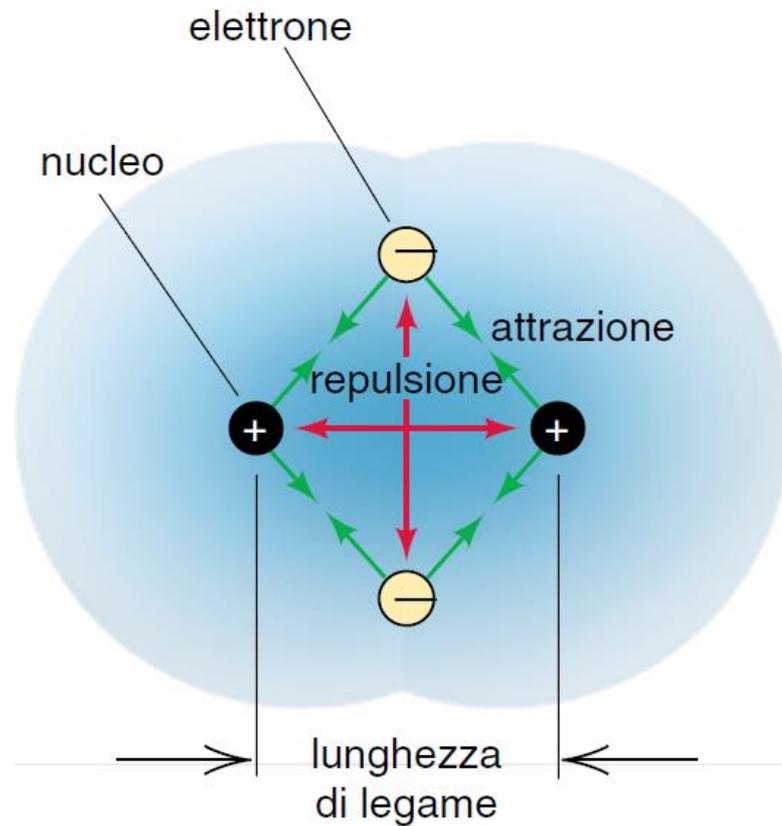
- Forti attrazioni tra gli ioni
- Formazioni di ***coppie ioniche*** in fase vapore

*Il modello del legame covalente*

# Formazione del legame covalente in $H_2$



## *Distribuzione della densità elettronica in $H_2$*



Le forze attrattive bilanciano quelle repulsive alla distanza di legame.

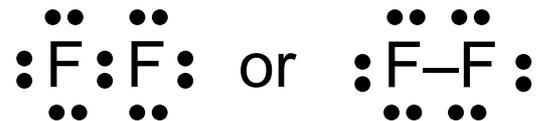
La densità elettronica è maggiore vicino ai nuclei e tra essi.

## *Coppie di legame e coppie solitarie*

- Gli atomi condividono elettroni per raggiungere un livello elettronico esterno completo.
- Gli elettroni condivisi si chiamano ***coppia condivisa*** o ***coppia di legame***.
- La coppia condivisa si rappresenta con due puntini o una linea (simboli di Lewis):



- Una coppia di elettroni che si trova nel livello più esterno ma non partecipa al legame si chiama ***coppia solitaria*** (o ***coppia non condivisa*** o ***lone pair***).



## *Proprietà del legame covalente*

- L' **ordine di legame** è il numero di coppie condivise da atomi legati.

Un legame semplice è costituito da una coppia di elettroni condivisi e ha ordine di legame 1.

- L' **energia di legame** ( $E_l$ ) è l'energia necessaria per vincere l'attrazione tra i nuclei e gli elettroni condivisi.

**Più forte** è il legame, **maggiore** è l'energia di legame.

- La **lunghezza di legame** è la distanza tra i nuclei degli atomi legati.



# Energie (kJ/mol) e lunghezze di legame (pm) medie

Legame	Energia	Lunghezza	Legame	Energia	Lunghezza	Legame	Energia	Lunghezza	Legame	Energia	Lunghezza
<b>Legami semplici</b>											
H—H	432	74	N—H	391	101	Si—H	323	148	S—H	347	134
H—F	565	92	N—N	160	146	Si—Si	226	234	S—S	266	204
H—Cl	427	127	N—P	209	177	Si—O	368	161	S—F	327	158
H—Br	363	141	N—O	201	144	Si—S	226	210	S—Cl	271	201
H—I	295	161	N—F	272	139	Si—F	565	156	S—Br	218	225
			N—Cl	200	191	Si—Cl	381	204	S—I	~170	234
C—H	413	109	N—Br	243	214	Si—Br	310	216			
C—C	347	154	N—I	159	222	Si—I	234	240	F—F	159	143
C—Si	301	186							F—Cl	193	166
C—N	305	147	O—H	467	96	P—H	320	142	F—Br	212	178
C—O	358	143	O—P	351	160	P—Si	213	227	F—I	263	187
C—P	264	187	O—O	204	148	P—P	200	221	Cl—Cl	243	199
C—S	259	181	O—S	265	151	P—F	490	156	Cl—Br	215	214
C—F	453	133	O—F	190	142	P—Cl	331	204	Cl—I	208	243
C—Cl	339	177	O—Cl	203	164	P—Br	272	222	Br—Br	193	228
C—Br	276	194	O—Br	234	172	P—I	184	246	Br—I	175	248
C—I	216	213	O—I	234	194				I—I	151	266
<b>Legami multipli</b>											
C=C	614	134	N=N	418	122	C≡C	839	121	N≡N	945	110
C=N	615	127	N=O	607	120	C≡N	891	115	N≡O	631	106
C=O	745	123	O <sub>2</sub>	498	121	C≡O	1070	113			
	(799 in CO <sub>2</sub> )										

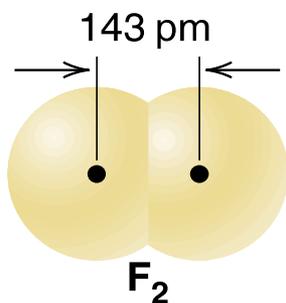
## *Relazione tra ordine, lunghezza ed energia di legame*

<b>Legame</b>	<b>Ordine di legame</b>	<b>Lunghezza di legame media (pm)</b>	<b>Energia di legame media (kJ/mol)</b>
C—O	1	143	358
C=O	2	123	745
C≡O	3	113	1070
C—C	1	154	347
C=C	2	134	614
C≡C	3	121	839
N—N	1	146	160
N=N	2	122	418
N≡N	3	110	945

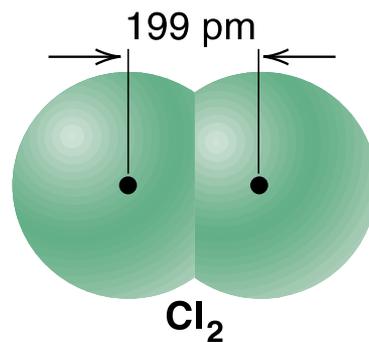
## Lunghezza di legame e raggio covalente

Distanza internucleare  
(lunghezza di legame)

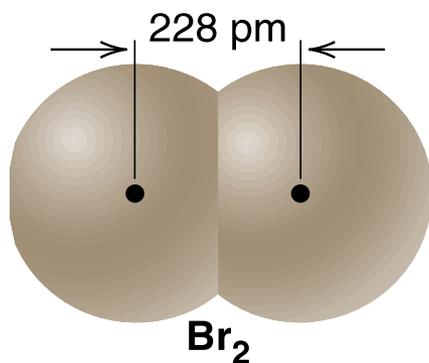
Raggio  
covalente



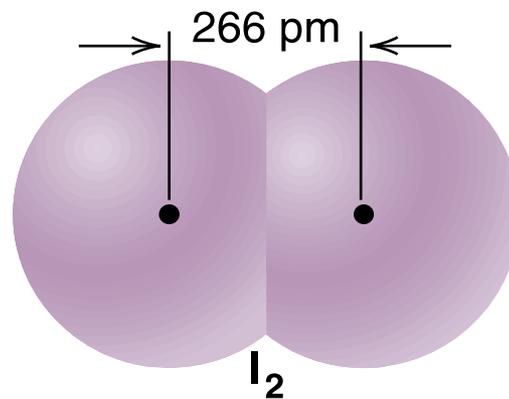
72 pm



114 pm

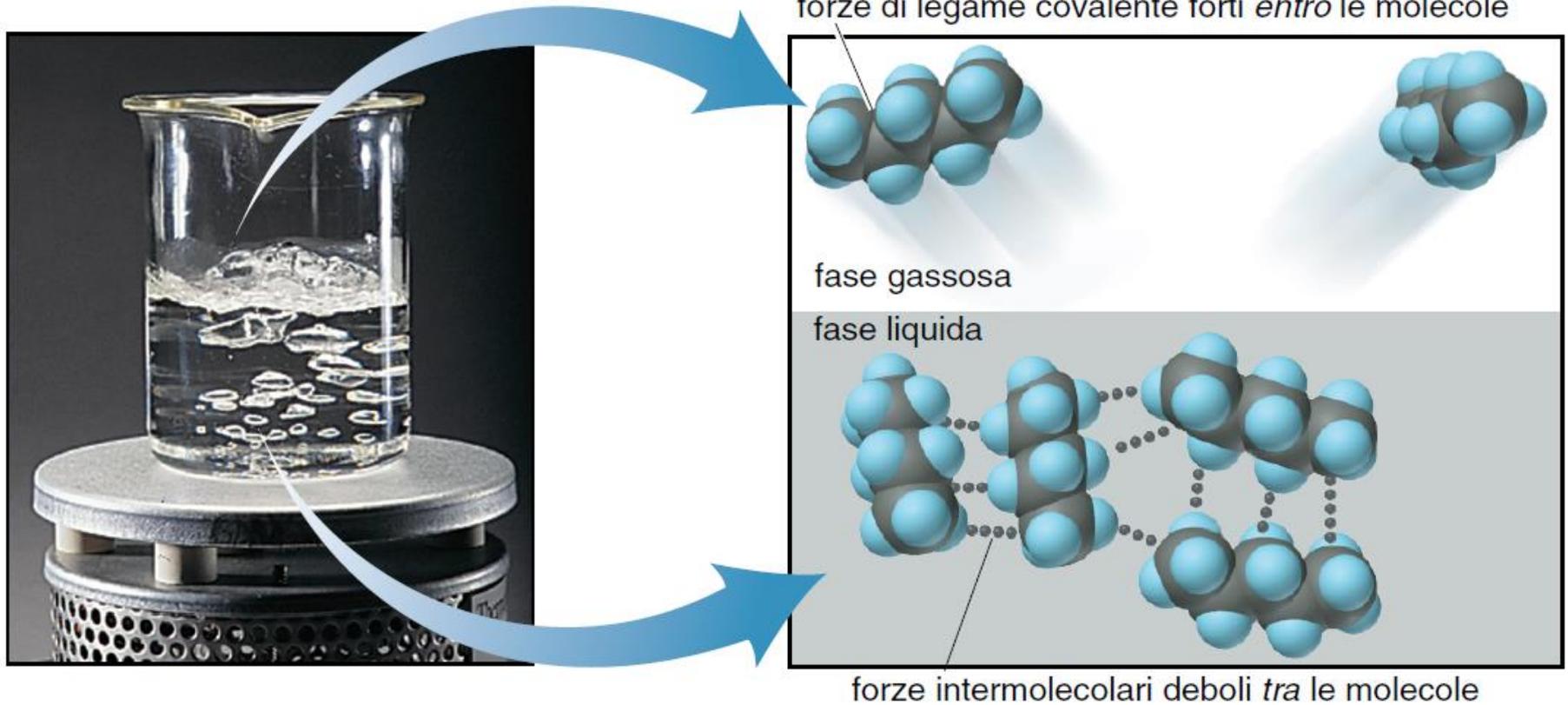


100 pm

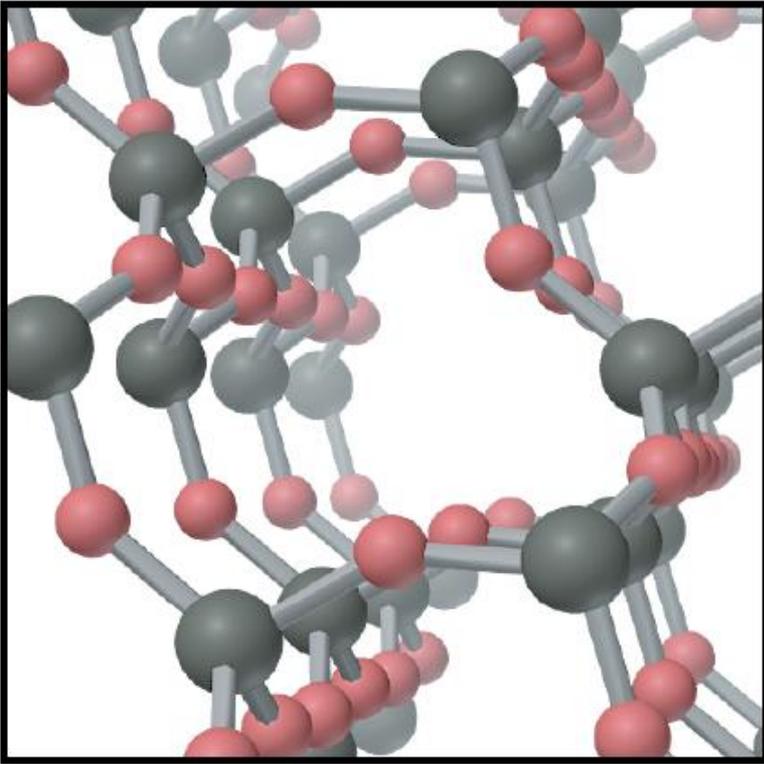


133 pm

# Interazioni intramolecolari e interazioni intermolecolari



## *Legami nei solidi covalenti reticolari*



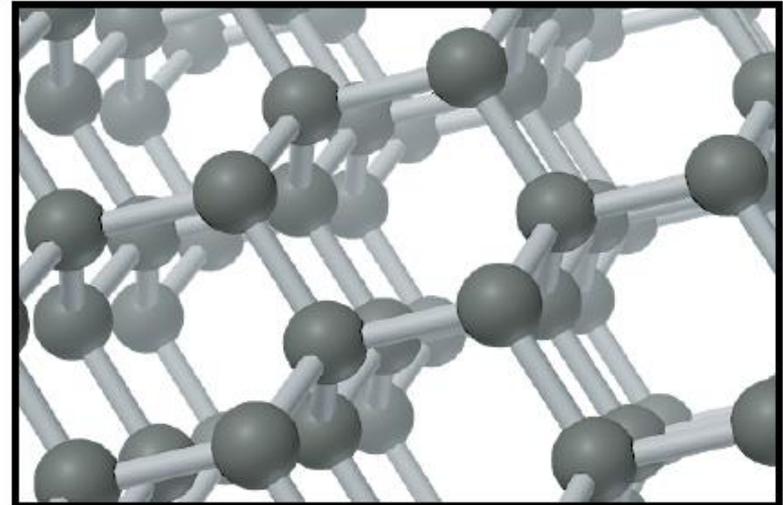
**A Quarzo**



Silicio



Ossigeno



**B Diamante**



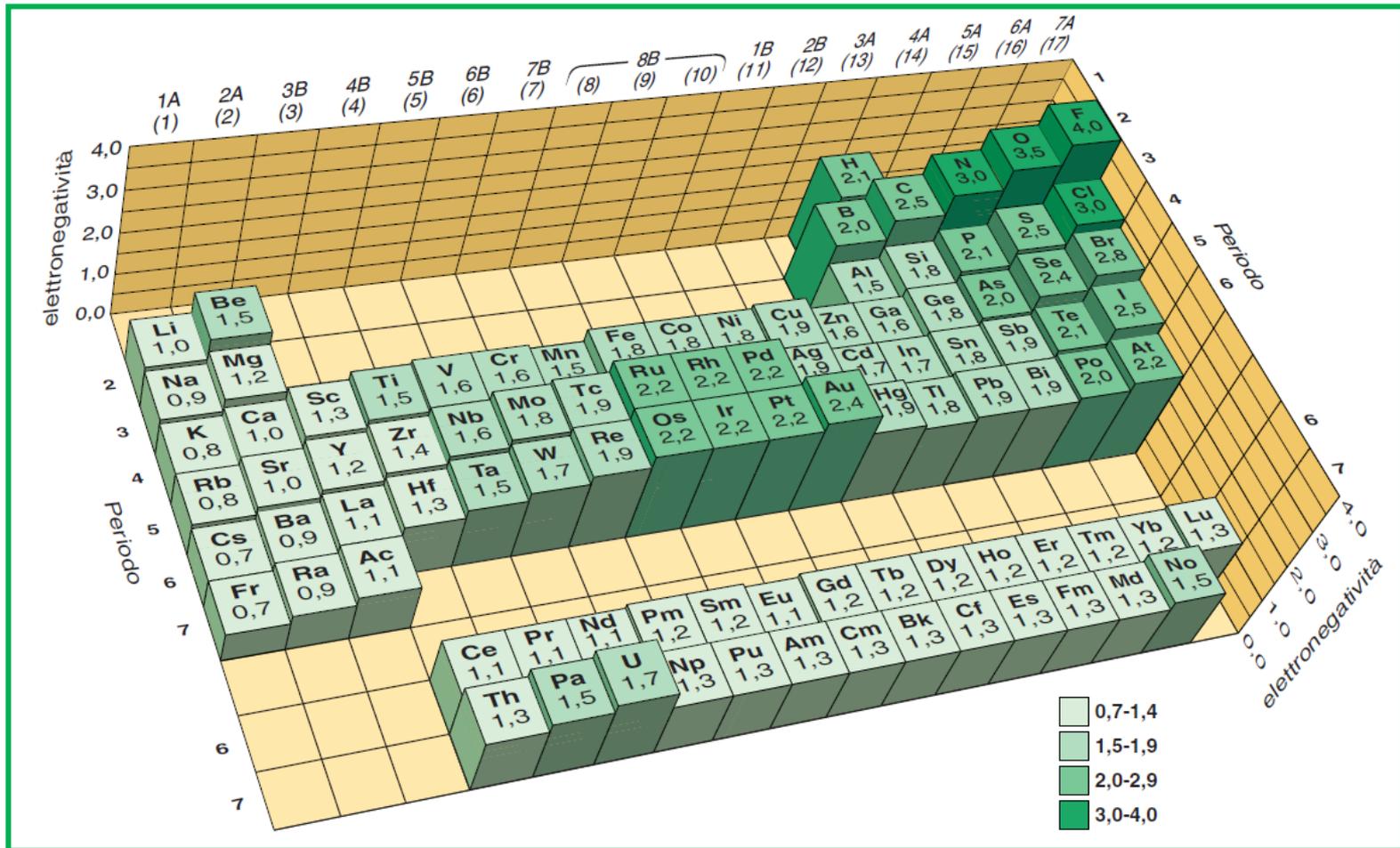
Carbonio

## *Elettronegatività e polarità di legame*

## *Elettronegatività e polarità di legame*

- Un legame covalente in cui la coppia di elettroni di legame non è ugualmente condivisa, ma è più vicina a un atomo che all'altro è un ***legame covalente polare***
- **L'elettronegatività ( $\chi$ ) è la capacità relativa di un atomo di attrarre gli elettroni di legame**
- La condivisione di elettroni sbilanciata fa sì che l'atomo più elettronegativo è *parzialmente* negativo e l'atomo meno elettronegativo è *parzialmente* positivo

# La scala di Pauling dell'elettronegatività ( $\chi$ )





## *Elettronegatività e numero di ossidazione*

L'elettronegatività può essere utilizzata per determinare i numeri di ossidazione:

- All'atomo più elettronegativo in un legame sono assegnati ***tutti*** gli elettroni condivisi; all'atomo meno elettronegativo non ne è assegnato ***alcuno***.
- A ciascun atomo in un legame sono assegnati ***tutti*** i suoi elettroni ***non condivisi***.
- $N.O. = e^- \text{ di valenza} - (e^- \text{ condivisi} + e^- \text{ non condivisi})$



Cl è più elettronegativo di H, perciò per Cl:

$$e^- \text{ valenza} = 7$$

$$e^- \text{ condivisi} = 2$$

$$e^- \text{ non condivisi} = 6$$

$$\text{N.O.} = 7 - (2 + 6) = -1$$

H è meno elettronegativo di Cl, perciò per H:

$$e^- \text{ valenza} = 1$$

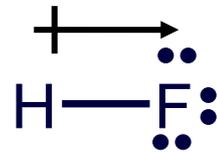
$$e^- \text{ condivisi} = 0 \text{ (all shared } e^- \text{ assigned to Cl)}$$

$$e^- \text{ non condivisi} = 0$$

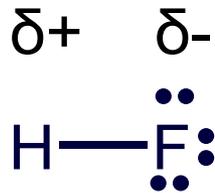
$$\text{N.O.} = 1 - (0 + 0) = +1$$

## Rappresentazione dei legami polari

- Un legame polare può essere rappresentato con una freccia polare orientata verso ***l'elemento più elettronegativo***.



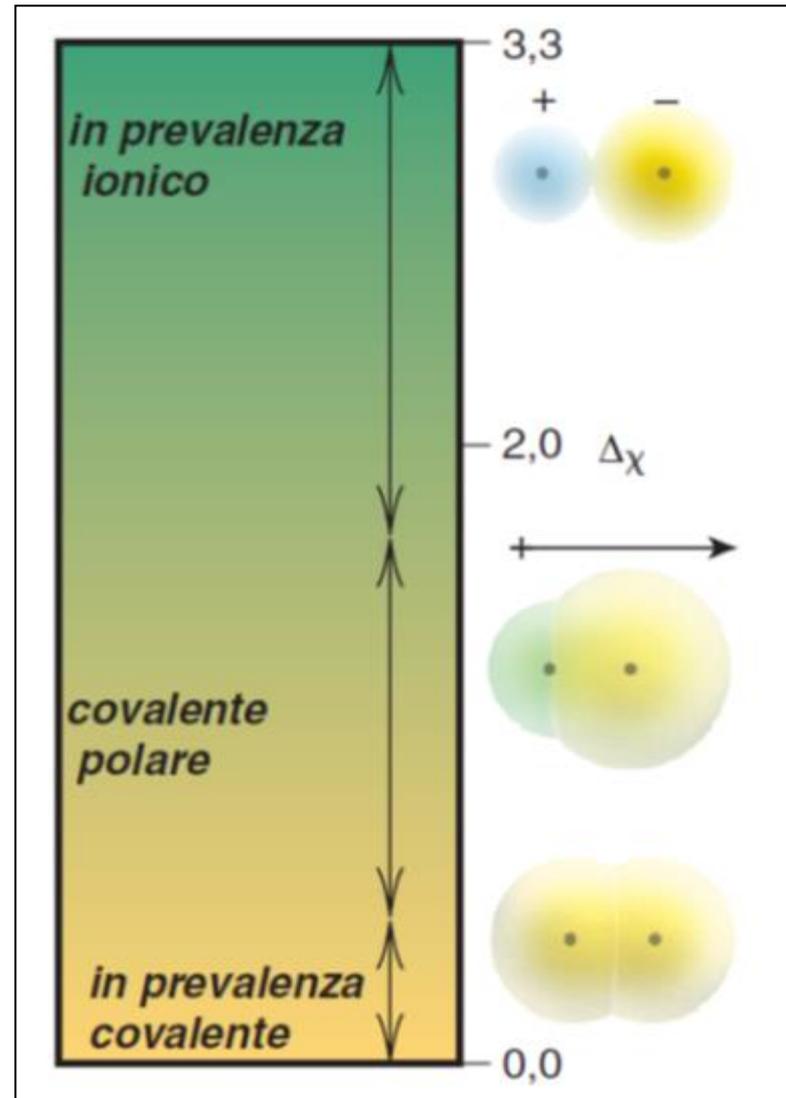
- Un legame polare può essere rappresentato anche con i simboli  $\delta+$  e  $\delta-$  che indicano una carica parziale.



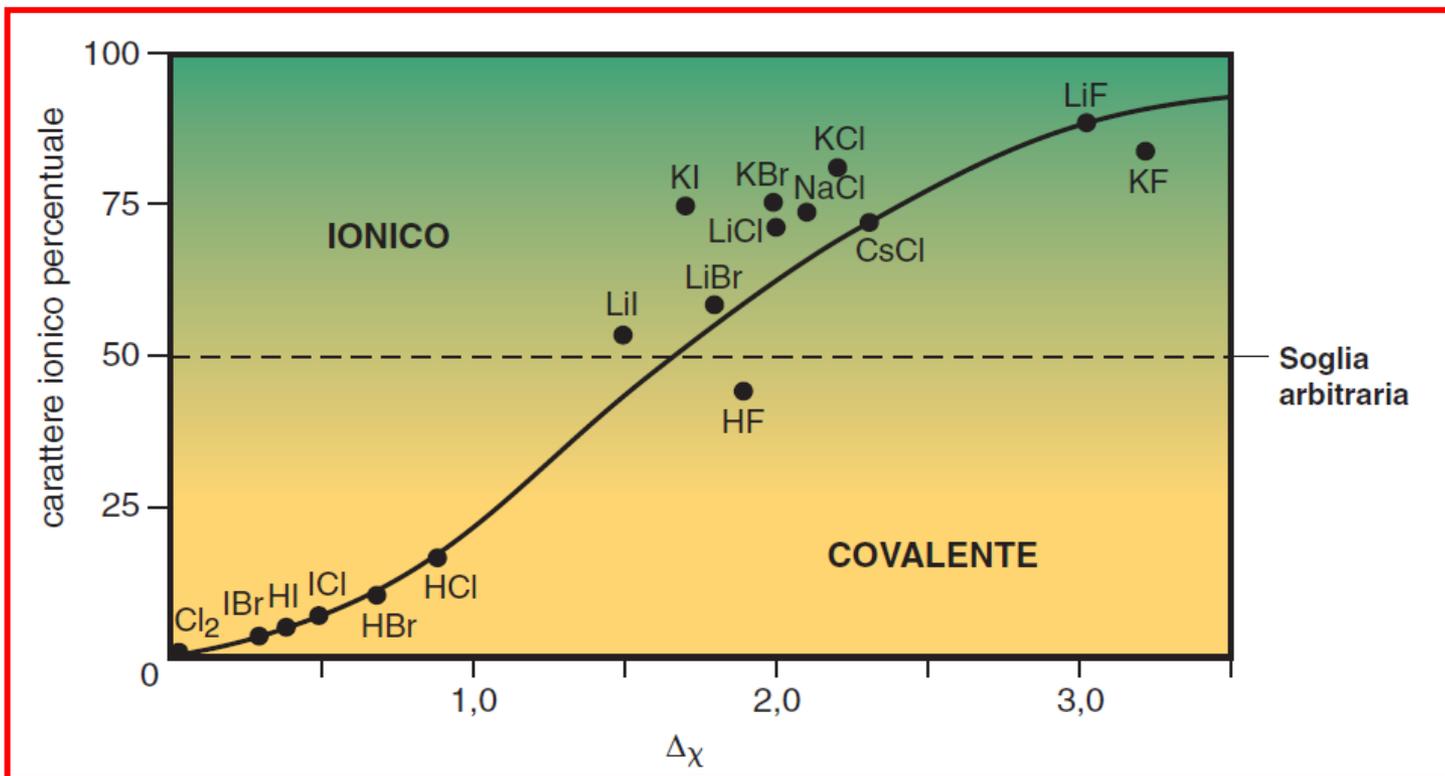
## Carattere del legame e differenza di elettronegatività

- I legami covalenti polari sono più comuni sia dei legami puramente ionici che di quelli puramente covalenti

$\Delta\chi$	CARATTERE IONICO
$>1,7$	in prevalenza ionico
$0,4 \div 1,7$	covalente polare
$<0,4$	in prevalenza covalente
0	covalente apolare



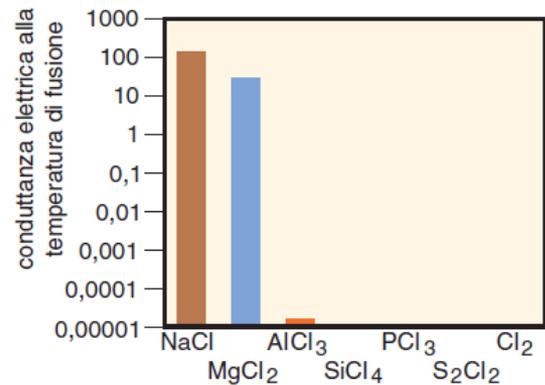
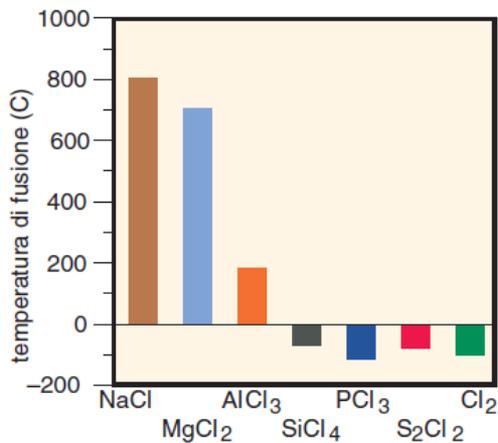
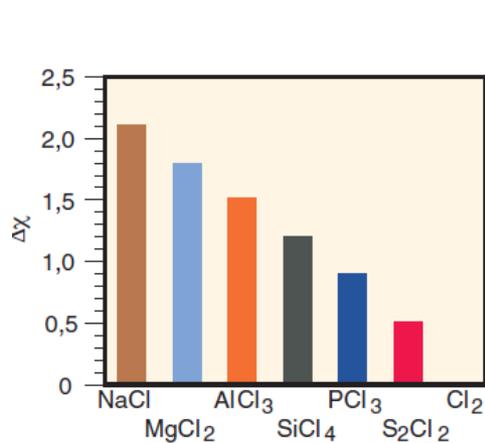
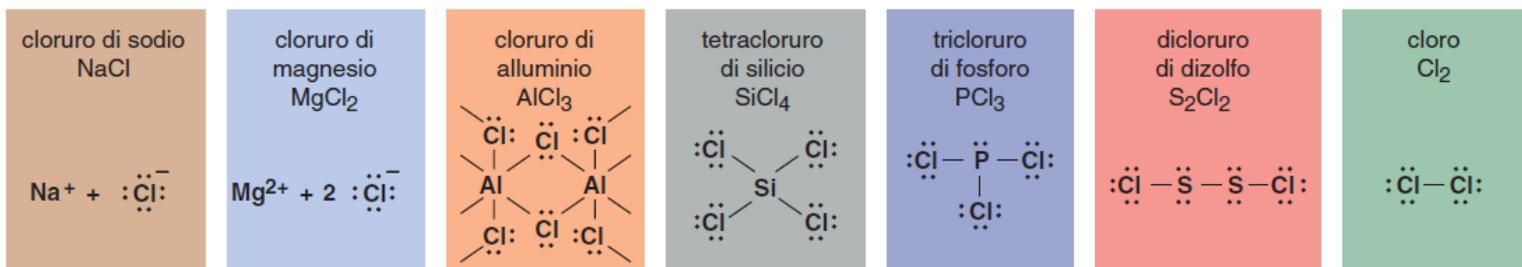
# Percentuale di carattere ionico in funzione di $\Delta\chi$



# Cloruri degli elementi del Periodo 3



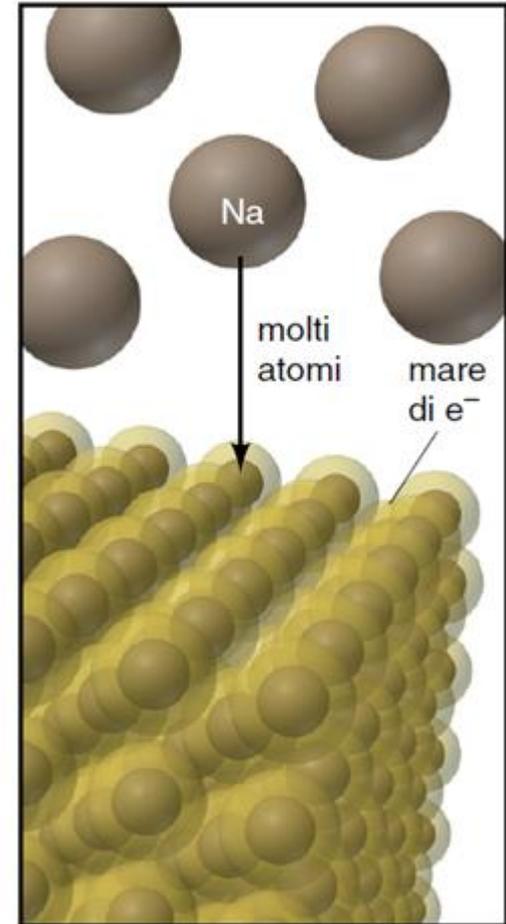
- Il legame passa da ionico a covalente polare a covalente apolare.
- $\Delta\chi$  diminuisce
- Punto di fusione e conduttività elettrica diminuiscono



*Modello del legame metallico*

# *Legame metallico*

- Gli elettroni di valenza degli atomi metallici presenti nel campione formano un “mare di elettroni” che è delocalizzato in tutta la sostanza
- Gli elettroni di valenza sono condivisi tra tutti gli atomi del metallo
- Gli ioni metallici sono immersi nel mare di elettroni in una disposizione ordinata.
- Il metallo è tenuto unito dalla mutua attrazione dei cationi interni con gli elettroni di valenza mobile, delocalizzati



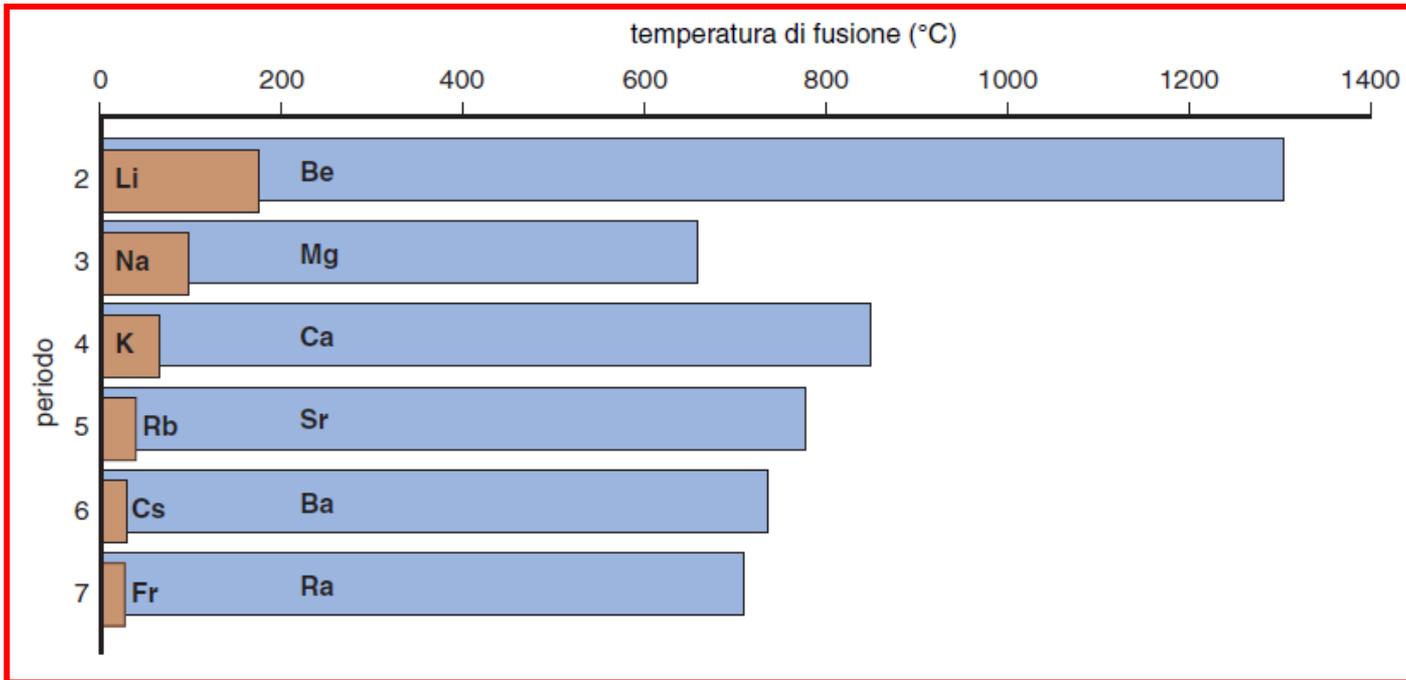
## *Proprietà dei metalli*

- I metalli sono solitamente solidi con temperature di fusione da medie ad alte e temperature di ebollizione molto elevate.
  - $T_f$  e  $T_e$  dipende dall'energia del legame metallico ma  $T_f$  sono moderatamente elevate a differenza di  $T_e$  perchè allo stato liquido l'attrazione tra cationi ed elettroni mobili non deve essere vinta
- I metalli possono essere lavorati senza rompersi. Sono duttili (trafilati in fili) e malleabili (laminati in fogli)
  - Gli elettroni delocalizzati consentono agli ioni metallici di muoversi uno accanto all'altro attraverso il mare di elettroni
- I metalli sono buoni conduttori elettrici sia allo stato solido che allo stato liquido
  - Gli elettroni delocalizzati sono mobili in entrambe le fasi.
- I metalli sono buoni conduttori termici.

## *Temperature di fusione e di ebollizione di alcuni metalli*

<b>Elemento</b>	<b><math>T_f</math> (° C)</b>	<b><math>T_e</math> (° C)</b>
Litio (Li)	180	1347
Stagno (Sn)	232	2623
Alluminio (Al)	660	2467
Bario (Ba)	727	1850
Argento (Ag)	961	2155
Rame (Cu)	1083	2570
Uranio (U)	1130	3930

## *Temperature di fusione dei metalli dei Gruppi 1 e 2*



# *I metalli sono deformabili*

