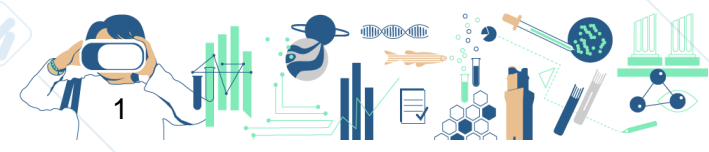




Università degli Studi di Padova

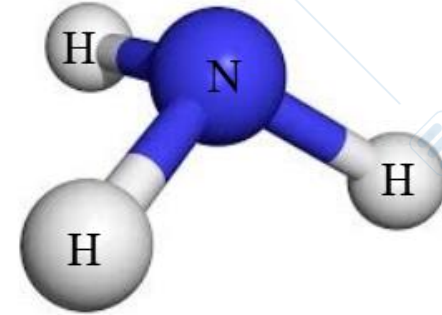
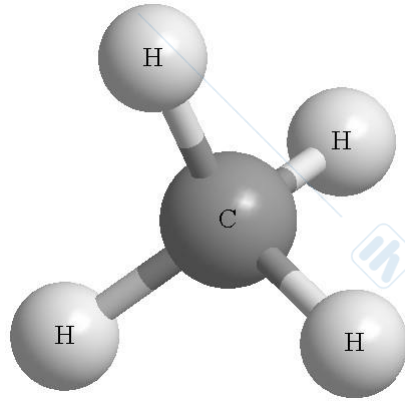
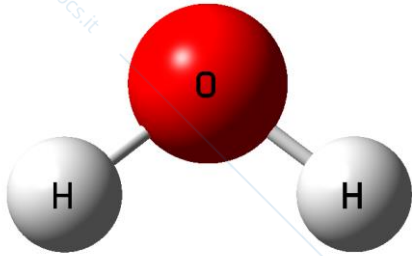
Corso di Laurea in Ingegneria aerospaziale

Corso di Elementi di Chimica - Il Legame Chimico

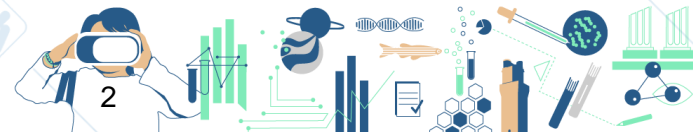
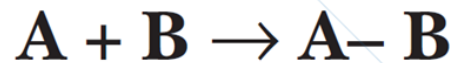


Introduzione

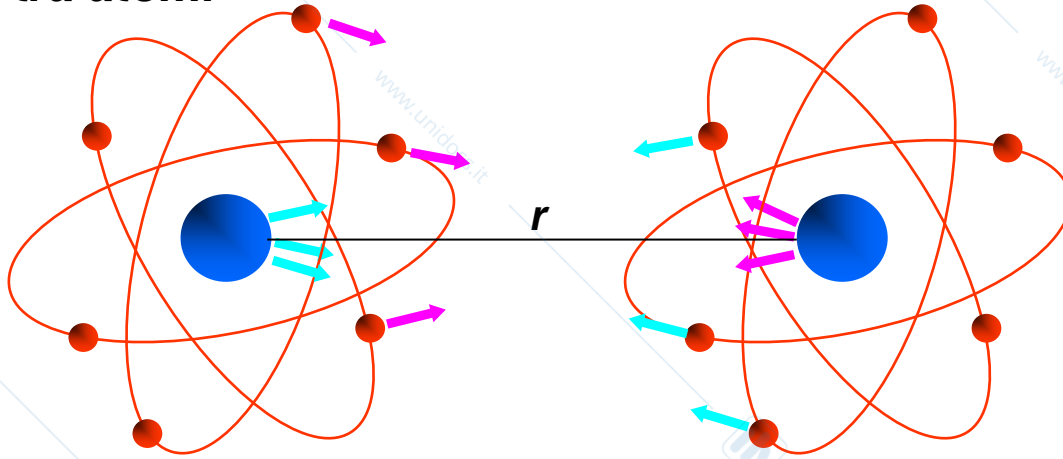
- Gli atomi interagiscono tra di loro a formare molecole. L'eccezione sono i gas nobili, monoatomici.



- Le molecole sono più stabili degli atomi separati in termini energetici → il processo di formazione di tali aggregati è quindi accompagnato da una diminuzione di energia del sistema ($> ca. 50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Tra gli atomi si formano dunque dei legami che portano alla realizzazione di specie dotate di proprietà chimiche e fisiche proprie, generalmente differenti da quelle degli atomi di partenza.

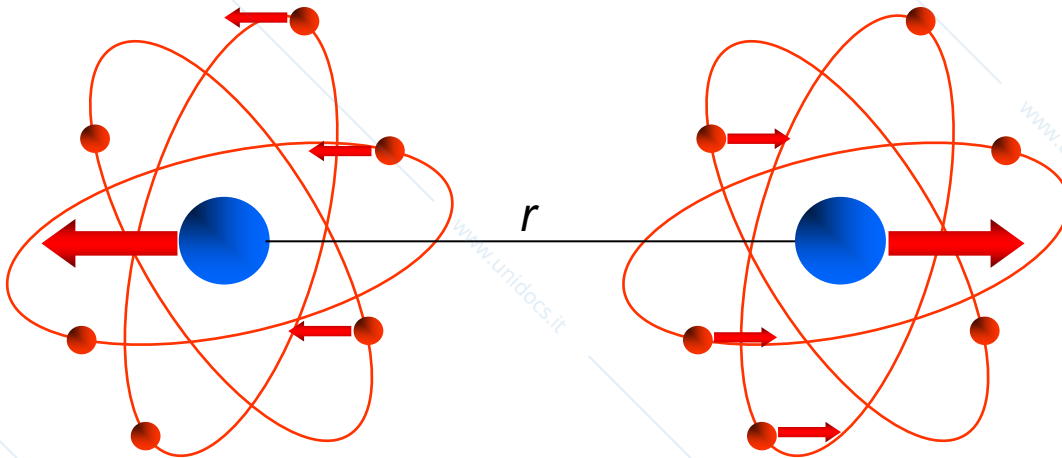


● **Interazioni tra atomi**



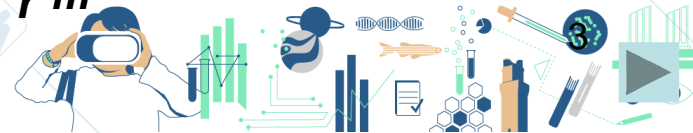
Energia di attrazione

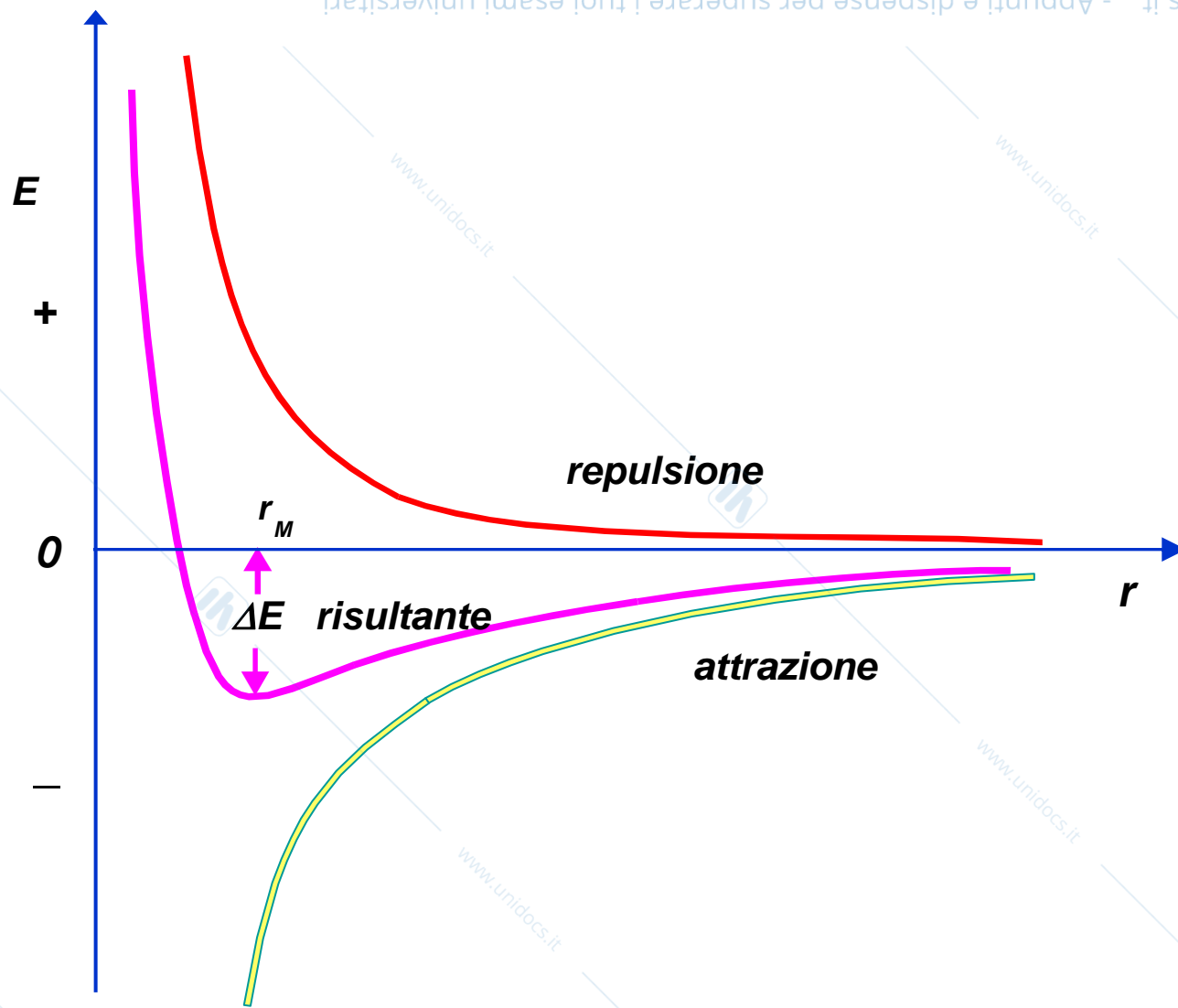
$$E = - \frac{A}{r^n}$$



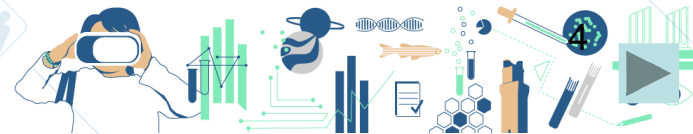
Energia di repulsione

$$E = + \frac{B}{r^m} \quad (m > n)$$



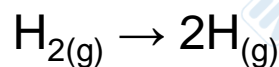
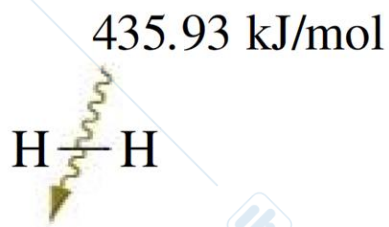


Si forma un legame chimico se $\Delta E \geq 50 \text{ kJ/mole}$



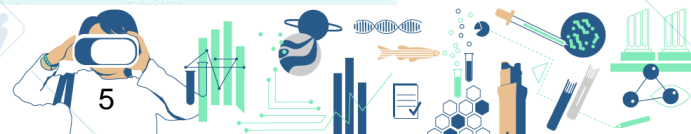
L'Energia di Legame

- L'energia di legame, o energia di dissociazione del legame (E_D o E_{diss}), tra due atomi dello stesso elemento o di elementi diversi in una molecola biatomica allo stato gassoso, è definita come l'energia necessaria per portare i due atomi, sempre allo stato gassoso, a distanza infinita l'uno dall'altro.



$$E_D = +435.93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

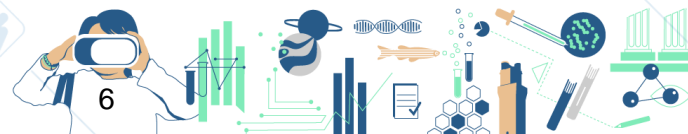
Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol	Bond	Bond Energy, kJ/mol
H—H	436	C—C	347	N—N	163
H—C	414	C=C	611	N=N	418
H—N	389	C≡C	837	N≡N	946
H—O	464	C—N	305	N—O	222
H—S	368	C=N	615	N=O	590
H—F	565	C≡N	891	O—O	142
H—Cl	431	C—O	360	O=O	498
H—Br	364	C=O	736 ^b	F—F	159
H—I	297	C—Cl	339	Cl—Cl	243
	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



La Lunghezza di Legame

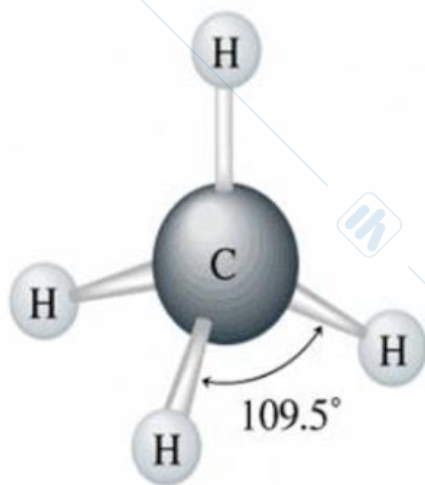
- La **lunghezza di legame**, o **distanza di legame** (**d**), tra due atomi (in una molecola o in un solido cristallino) o tra due ioni di carica opposta (in un cristallo ionico), è definita come la distanza tra i nuclei dei due atomi o dei due ioni.
- È un valore medio in quanto gli atomi (o gli ioni) vibrano continuamente l'uno rispetto all'altro, e la distanza tra di essi non rimane costante.

Bond	Bond Length, pm	Bond	Bond Length, pm	Bond	Bond Length, 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

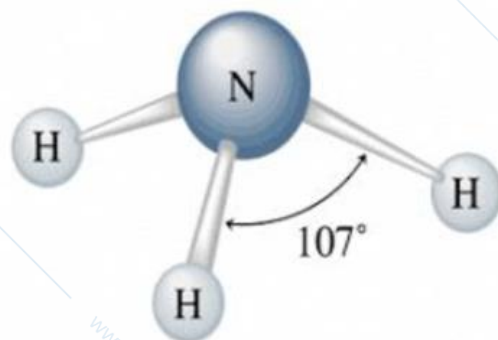


L'Angolo di Legame

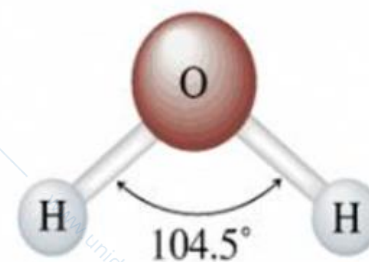
- L'**angolo di legame** (θ), è definito come l'angolo interno compreso tra i segmenti congiungenti il nucleo dell'atomo centrale con quello di due altri atomi a esso legati.



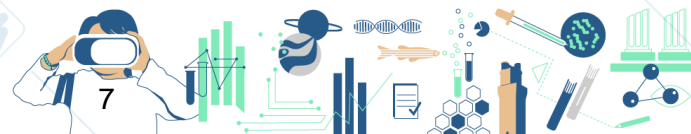
CH₄ (metano)



NH₃ (ammoniaca)

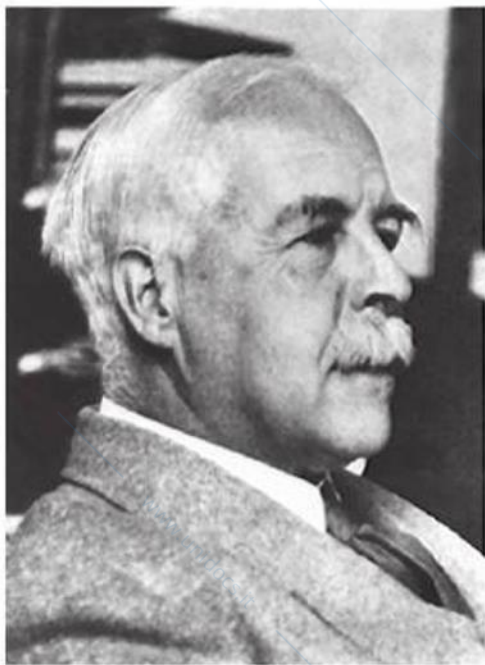


H₂O (acqua)



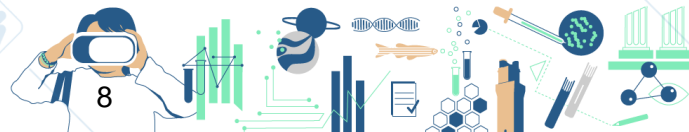
La Teoria di Lewis

- Gli **elettroni di valenza**, cioè quelli del livello elettronico esterno svolgono un ruolo fondamentale nel legame chimico.



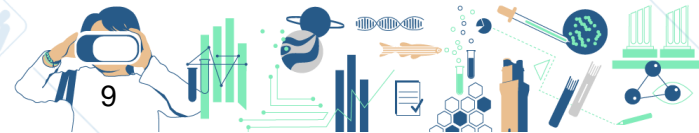
Gilbert Newton Lewis (1875-1946)

- In alcuni casi gli elettroni vengono *trasferiti* da un atomo all'altro portando alla formazione di *ioni positivi e negativi* che si attraggono per via di interazioni elettrostatiche dette **legami ionici**.
- In altri casi due o più coppie di elettroni vengono *condivise* tra gli atomi, formando dei **legami covalenti**.



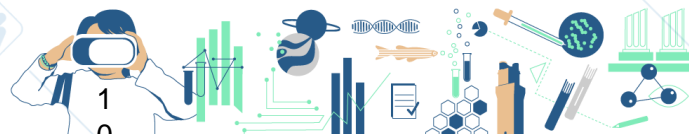
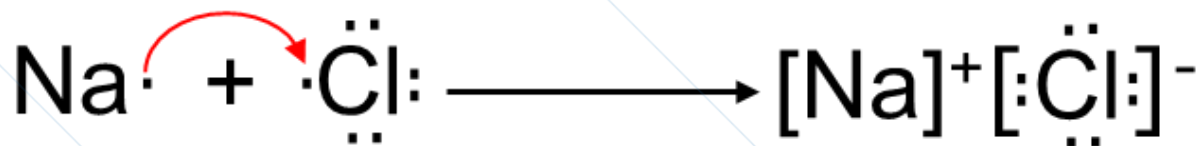
La Teoria di Lewis

- Gli elettroni vengono trasferiti o condivisi in modo tale da permettere a ciascun atomo di *raggiungere una configurazione elettronica particolarmente stabile*. In genere, questa configurazione è quella dei *gas nobili*, con otto elettroni nel guscio elettronico esterno, **ottetto**.
- In un simbolo di Lewis si riporta il **simbolo chimico** che rappresenta l'atomo, attorniato da un numero di puntini equivalente agli **elettroni di valenza**.



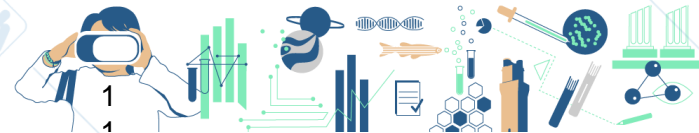
Il Legame Ionico

- Il **legame ionico** è dovuto fondamentalmente all'**attrazione elettrostatica** che si determina tra **ioni di carica opposta**.
- Requisiti: capacità di un elemento di *perdere uno o due* (più raramente tre) *elettroni senza una spesa eccessiva di energia* e capacità di un altro elemento di *accettare uno o due* (più raramente tre) *elettroni con un guadagno oppure senza un costo eccessivo di energia*.
- Derivano generalmente dalla **reazione** tra un **elemento metallico** e un **elemento non metallico**.
- Esempio: cloruro di sodio (NaCl) → un atomo di sodio perde un elettrone per formare Na⁺ e un atomo di cloro acquista un elettrone per formare uno ione cloruro Cl⁻.
- Quando si formano, gli *ioni sodio e cloro tendono a stare vicini perché le loro cariche opposte si attraggono*.



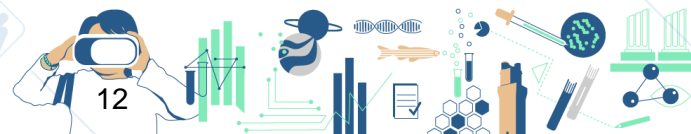
L'Ottetto nel Legame Ionico

- Un atomo tende ad acquistare o perdere elettroni fino a che il suo **livello più esterno** è costituito da **otto elettroni**.
- Gli atomi degli elementi dei gruppi 1 e 2 tendono a *perdere elettroni formando ioni aventi configurazioni elettroniche identiche a quelle dei gas nobili che li precedono* → Na^+ ha la configurazione elettronica del Ne e Ba^{2+} quella dello Xe.
- I non metalli nei gruppi 15, 16 e 17 tendono ad *acquistare elettroni formando ioni aventi configurazioni elettroniche identiche a quelle dei gas nobili che li seguono*

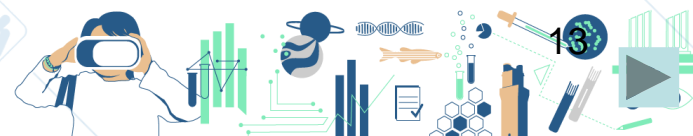
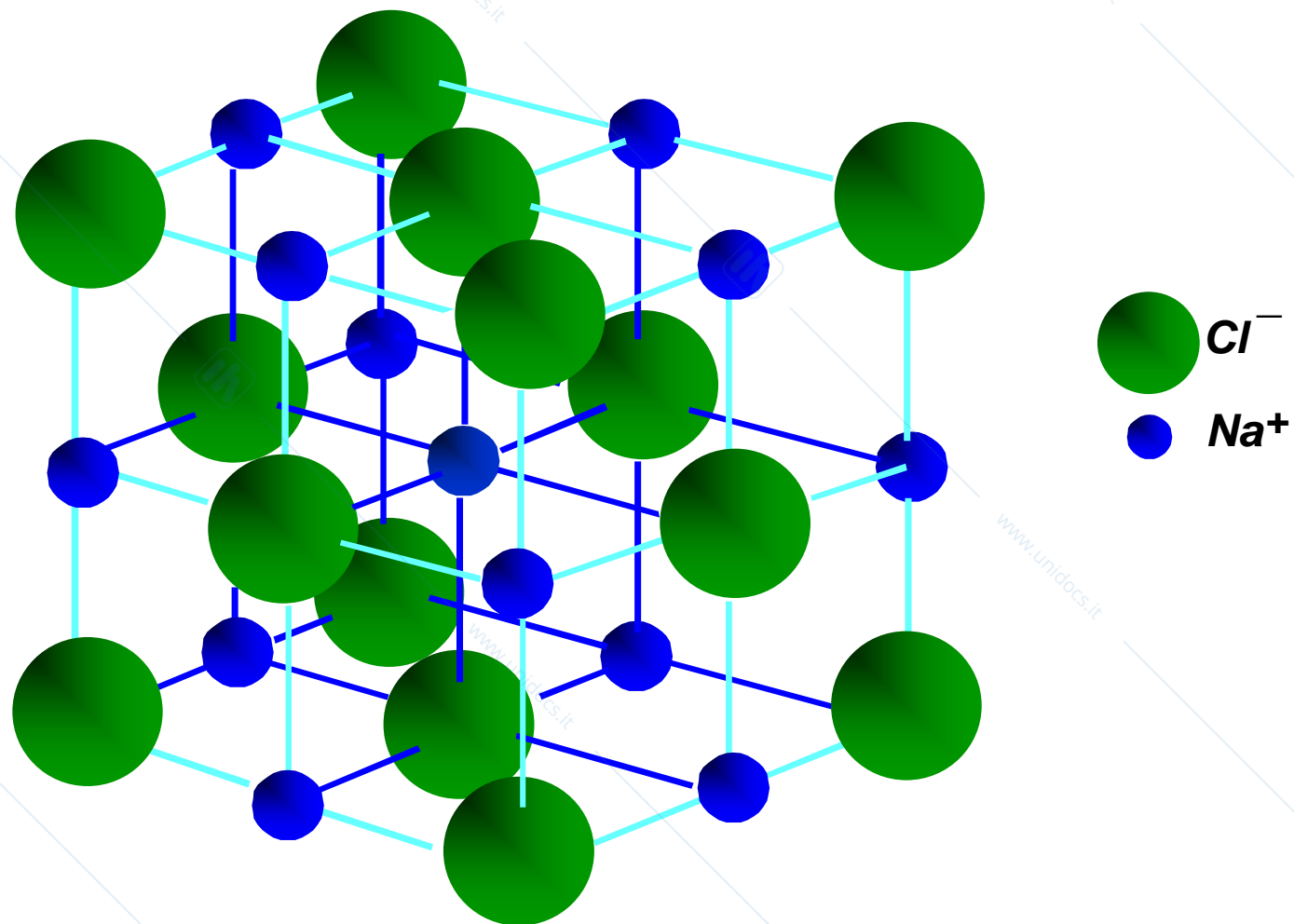


Fondamenti sul Legame Ionico

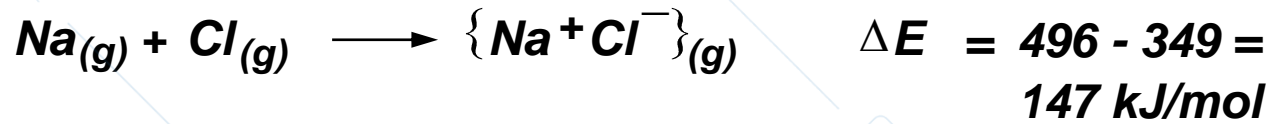
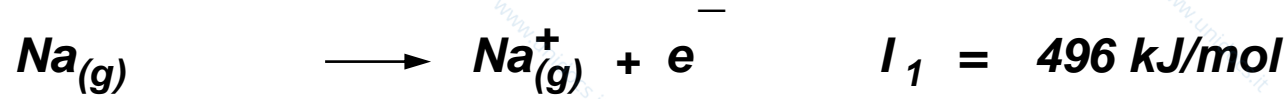
- La teoria di Lewis non fornisce alcuna spiegazione di quella che è l'energia di un legame ionico e quali fattori la influenzano.
- Perché dagli elementi si formi un composto stabile, si deve verificare una **diminuzione dell'energia del sistema**.
- I fattori che principalmente contribuiscono a influenzare l'energia durante la formazione di un composto ionico sono:
 1. *energia di ionizzazione*;
 2. *energia di affinità elettronica*;
 3. *stato di aggregazione* dei composti di partenza;
 4. *energia reticolare*.



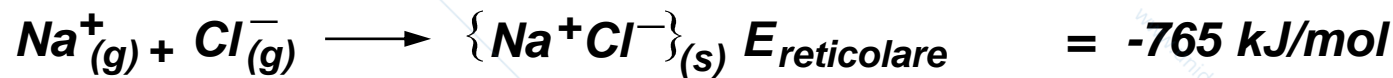
● Il legame ionico. Struttura del cloruro sodico



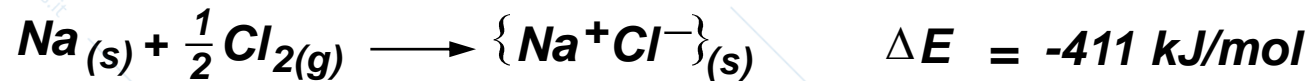
● **Energie implicate nella formazione del legame ionico**



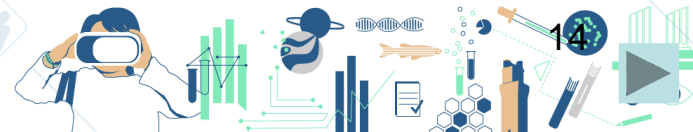
Inoltre:



Globalmente:

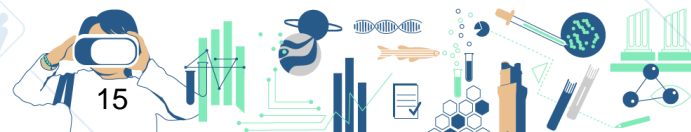
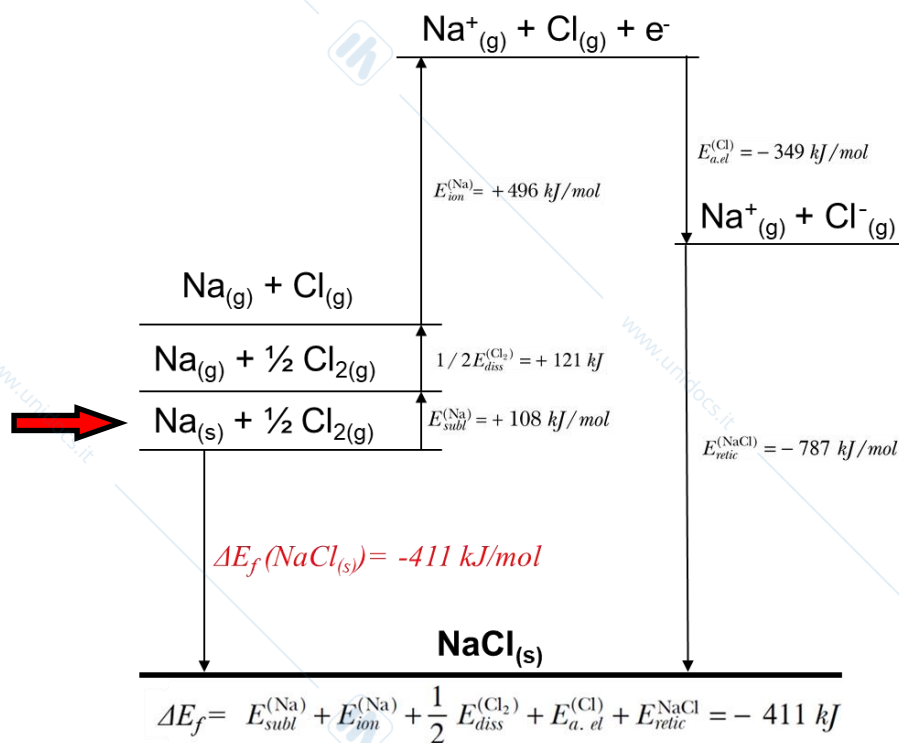


(Composto solido, stabile, p.f. 801 °C)



Esempio: il Ciclo Born-Haber

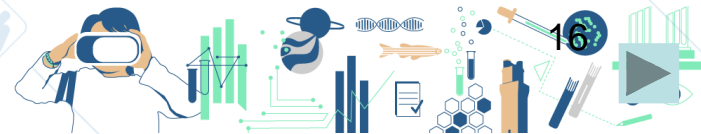
- L'energia coinvolta quando avviene questa reazione, detta **energia di formazione** e indicata con il simbolo ΔE_f , è una quantità che misura la stabilità relativa del composto NaCl rispetto alle sostanze di partenza.
- Secondo la legge di Hess le energie sviluppate o assorbite in una reazione sono le stesse sia che la reazione avvenga in uno stadio solo o in più stadi:



● **Condizioni per la formazione del legame ionico**

- **Bassa energia di ionizzazione per il metallo**
- **Bassa energia di atomizzazione per il metallo e il non metallo**
- **Elevata affinità elettronica per il non metallo**
- **Elevata energia reticolare**

Ioni con maggior numero di cariche e dimensioni minori (cioè con elevata densità di carica) liberano maggiore energia reticolare (es. Al^{3+} , Mg^{2+} = p.f. più alto)



● **Temperature di fusione di alcuni solidi ionici**

Composto	Temperatura di fusione (°C)	Composto	Temperatura di fusione (°C)
LiF	842	KCl	776
LiCl	614	MgCl₂	708
LiH	680	MgO	2800
NaF	995	CaO	2572
NaCl	801	CaF₂	1360
NaBr	750	CaCl₂	782
NaI	662	Al₂O₃	2015

Aumentano le dimensioni



● Energia reticolare nel legame ionico

$$E_{\text{reticolare}} = A \frac{q^+ q^-}{4 \pi \epsilon_0 d}$$

A = costante di Madelung

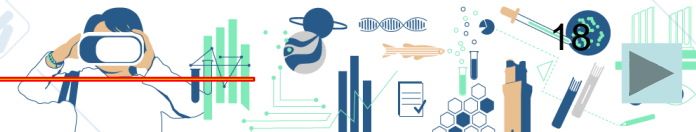
$A = 1,75$ per strutture cristalline come KCl , CaO , TiO , MnS

Conseguenze:

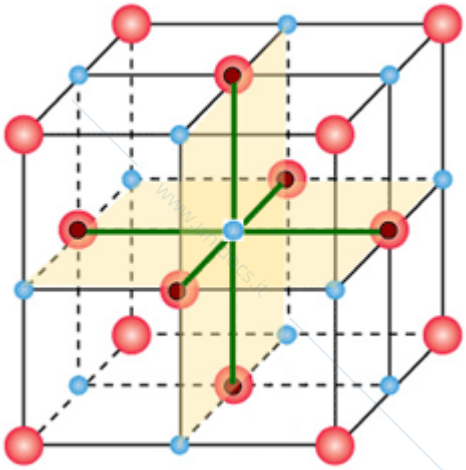
- legame ionico privo di carattere direzionale
- la struttura cristallina è più stabile della semplice formazione di coppie ioniche ($A = 1$)

Alcune costanti di Madelung

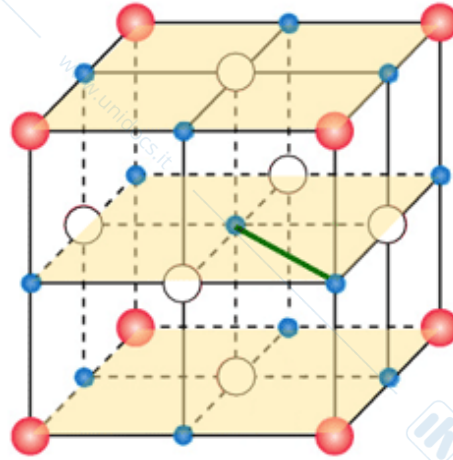
Composto	Costante A
Salgemma ($NaCl$)	1,748
$CsCl$	1,777
Zincoblenda (ZnS)	1,638
Fluorite (CaF_2)	5,039
Rutilo (TiO_2)	4,770
Cuprite (Cu_2O)	4,442
Corindone (Al_2O_3)	25,031



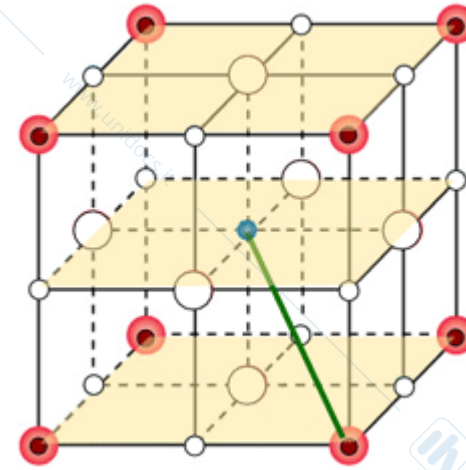
La costante di Madelung



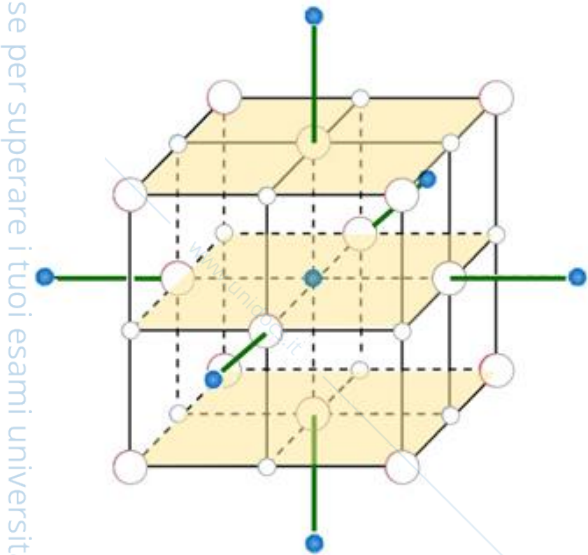
6 interazioni attrattive a r



12 interazioni repulsive a $\sqrt{2}r$



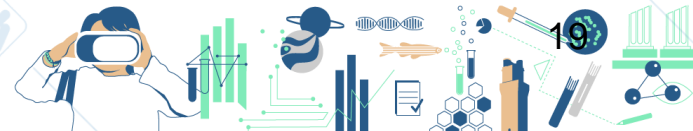
8 interazioni attrattive a $\sqrt{3}r$



6 interazioni repulsive a $2r$

$$A = \frac{6e^2}{r_0} - \frac{12e^2}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6e^2}{2r_0} + \dots$$

è una serie numerica infinita che converge ad un valore numerico finito, poiché le interazioni elettrostatiche a grandi distanze diventano trascurabili; es. per NaCl = 1,74756



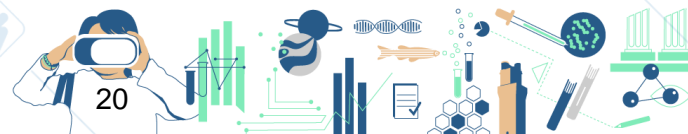
Fondamenti sul Legame Ionico

- L'energia reticolare può essere definita secondo un semplice modello elettrostatico, per cui:

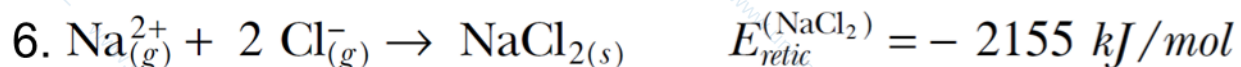
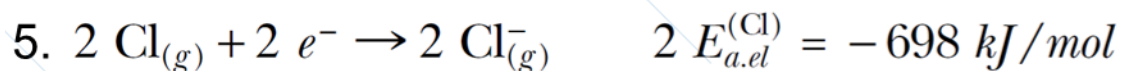
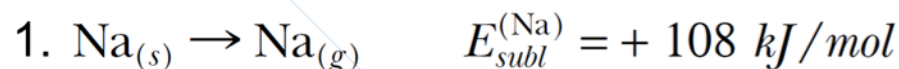
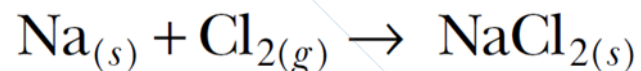
$$E_{retic} = - \frac{N_A M |z^+| |z^-| e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

con z carica dello ione, N_A numero di Avogadro, M costante di Madelung, ϵ_0 costante dielettrica nel vuoto, r_0 distanza tra i due ioni e n esponente di Born.

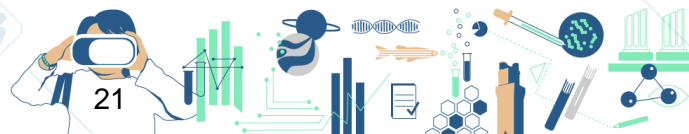
	M	n	r_0	E_{retic}
$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$	1.74756	9.1	2.82 Å	- 787 kJ/mol
$\text{Mg}^{2+} \text{O}^{2-}$	1.74756	9.1	2.10 Å	- 4113 kJ/mol



- Il composto $\text{NaCl}_{2(s)}$ è un composto stabile? Si può verificare con un ragionamento analogo a quanto visto prima:



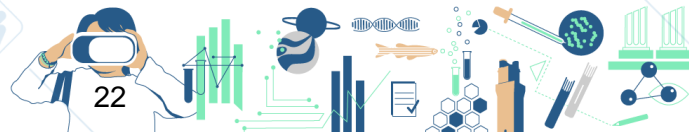
$$\Delta E = E_{\text{subl}}^{(\text{Na})} + E_{\text{ion}}^I + E_{\text{ion}}^{II} + E_{\text{diss}}^{(\text{Cl}_2)} + E_{\text{a.el}}^{(\text{Cl})} + E_{\text{retic}}^{\text{NaCl}_2} = + 2551 \text{ kJ}$$



La Valenza Ionica

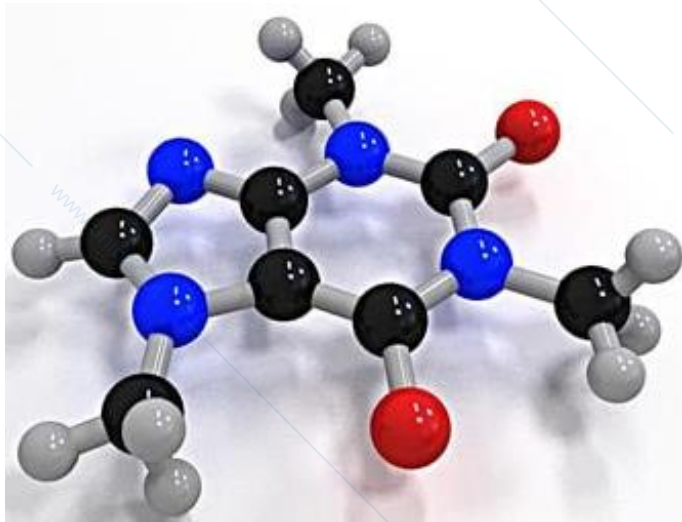
- Come anticipato, al fine di raggiungere l'ottetto, la *massima carica positiva che un atomo può assumere in un composto ionico è uguale al numero dei suoi elettroni di valenza* e la *massima carica negativa è uguale al numero di elettroni mancanti al raggiungimento della configurazione satura del gas nobile successivo*.
- Questo concetto definisce la **valenza ionica di un atomo** ed è espressa, in valore e segno, dalla carica dello ione considerato.

Elementi	Valenza ionica
metalli alcalini, Cu, Ag	+1
metalli alcalini terrosi, Fe, Ni, Cu Zn, Cr	+2
Al, Fe, Cr	+3
alogeni, H	-1
O, S	-2
N, P	-3

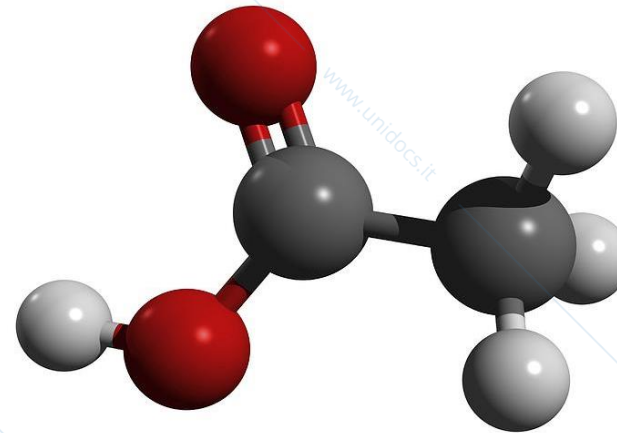


Il Legame Covalente

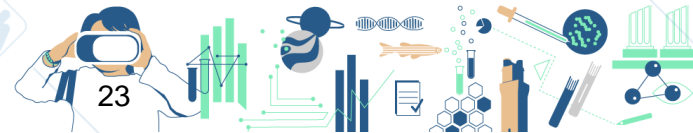
- Molecole composte da atomi uguali (e.g., H_2 , O_2 , H_2O , CH_4 etc.) o posizionati più vicini nella tavola periodica non possono essere spiegate secondo la teoria del legame ionico.
- In queste molecole gli **elettroni** non vengono scambiati, ma **condivisi**.
- La condivisione è la base del concetto di legame covalente che può essere interpretato mediante tre teorie: la *teoria di Lewis*, la *teoria del legame di valenza* e la *teoria degli orbitali molecolari*.



caffaina

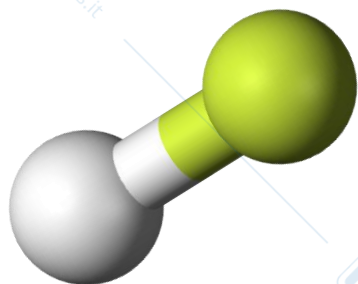


acido acetico

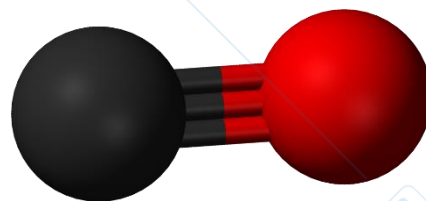


Il Legame Covalente secondo Lewis

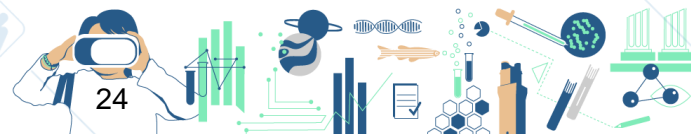
- I **legami covalenti** sono formati dalla *condivisione tra due atomi di una o più coppie di elettroni* in modo che ciascun atomo *raggiunga la configurazione elettronica di un gas nobile*.
- Si definisce la coppia di elettroni condivisi come *coppia di legame*, mentre le rimanenti coppie di elettroni di valenza non condivisi come *coppie solitarie* o *di non legame*.
- Se i due atomi legati sono identici il legame covalente viene indicato come **omopolare** (e.g., H_2 , O_2).
- Si definisce **polare** se i due atomi legati sono diversi (e.g., HF , CO).



acido fluoridrico



monossido di carbonio

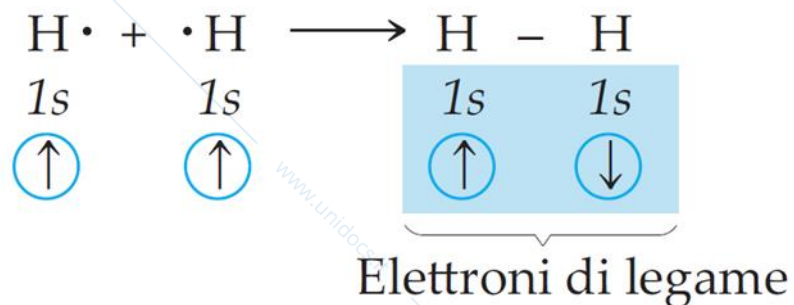


Il Legame Singolo

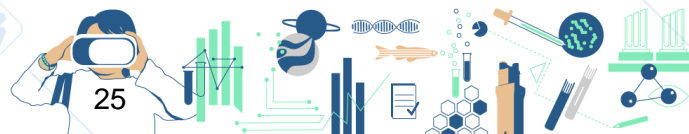
- Nella molecola di idrogeno (*i.e.*, H₂), la sua reazione di formazione può essere rappresentato secondo la teoria di Lewis come:



- Condividendo i due elettroni provenienti ognuno da ciascun atomo, *entrambi gli idrogeni raggiungono la configurazione elettronica del gas nobile che li segue, l'elio, cioè configurazione elettronica altamente stabile:*

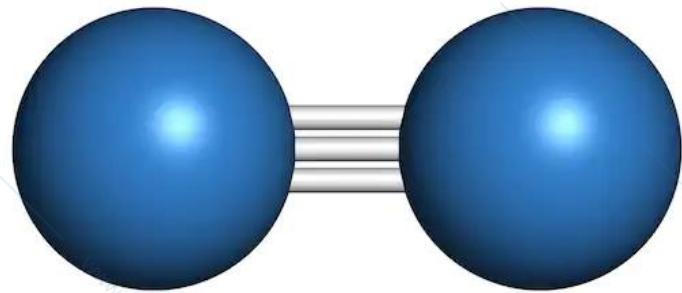


- L'elevata energia di legame della molecola H₂ (*i.e.*, 435 kJ/mol) dimostra quanto questo legame covalente sia assai forte.

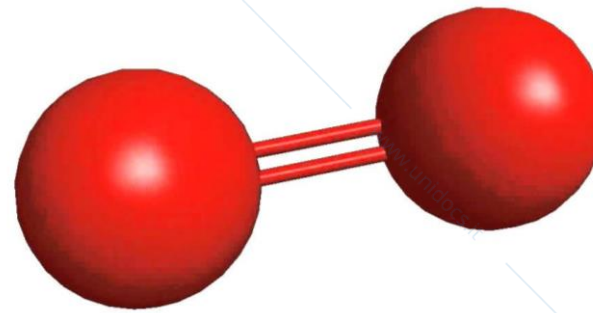


Il Legame Multiplo

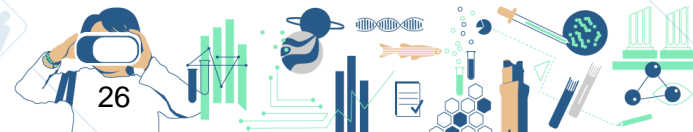
- In certi casi l'uso di soli legami singoli non permette il raggiungimento dell'ottetto da parte dei due atomi.
- Se disponibili, si può usare una seconda coppia di elettroni condivisi o una terza per formare legami doppi o tripli, rispettivamente.



azoto

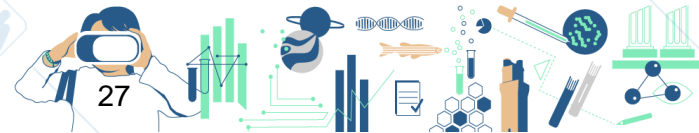
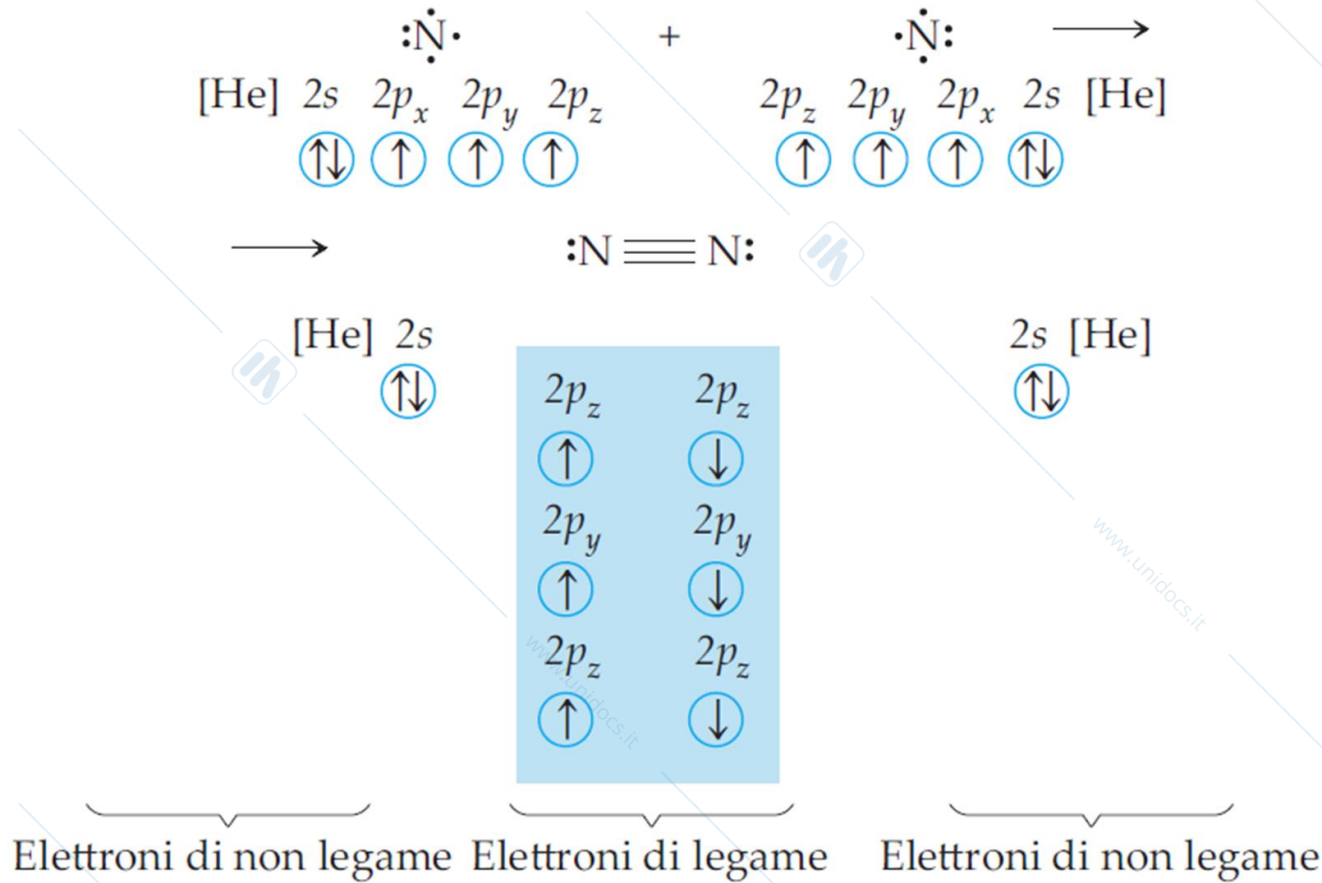


ossigeno



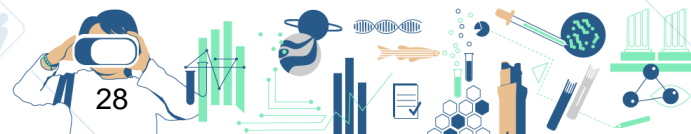
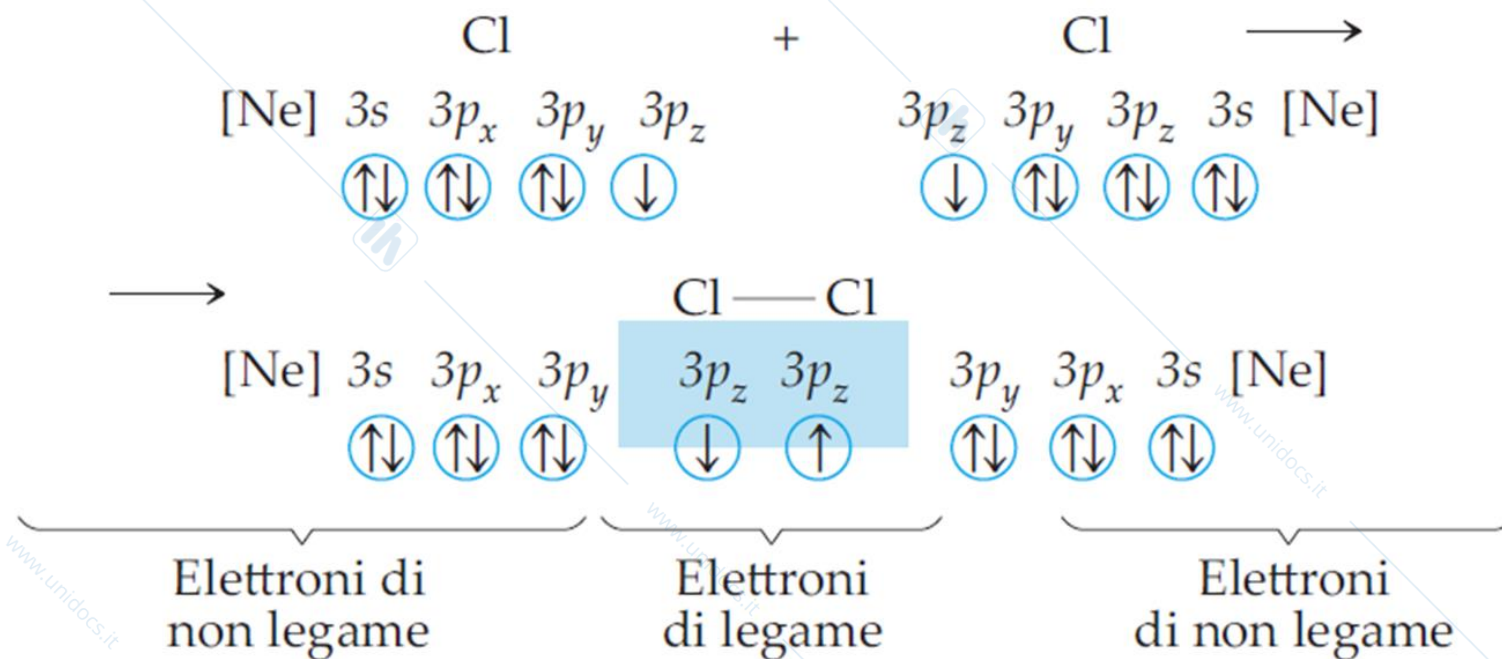
Il Legame Covalente Omopolare

- Il legame covalente omopolare triplo nella molecola di azoto:



Il Legame Covalente Omopolare

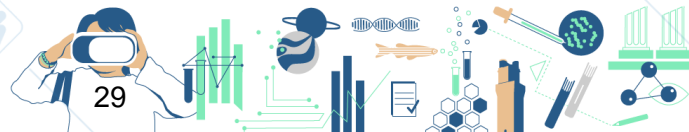
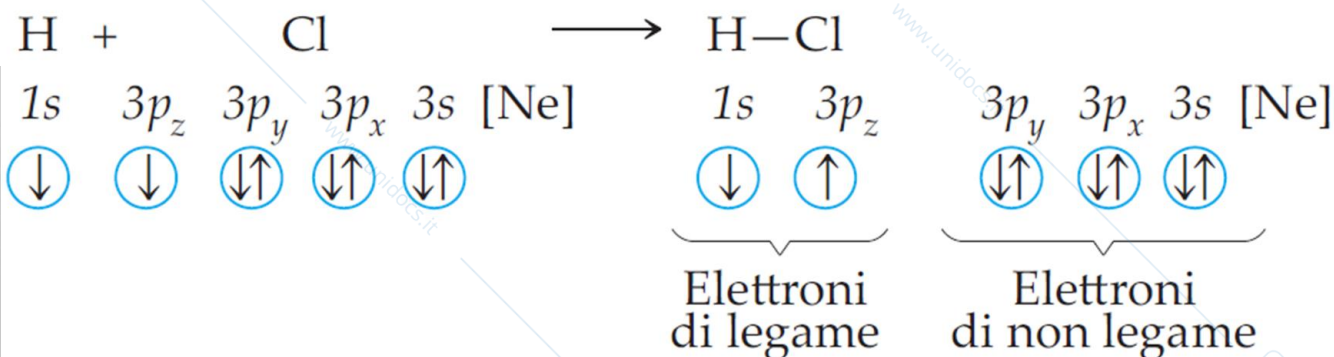
- Il legame covalente omopolare singolo nella molecola di cloro:



Il Legame Covalente Polare

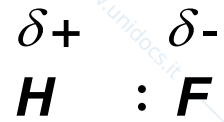
- La teoria di Lewis può essere usata per descrivere anche le molecole in cui gli atomi che le compongono non sono uguali.
- Ne sono un esempio gli alogenuri di idrogeno: HF, HCl, HBr e HI.
- In questi casi distribuzione elettronica non è più simmetrica, ma è polarizzata verso l'atomo più elettronegativo dei due.
- Questo effetto è dovuto all'azione attrattiva sulla coppia elettronica condivisa.

δ^+ δ^-



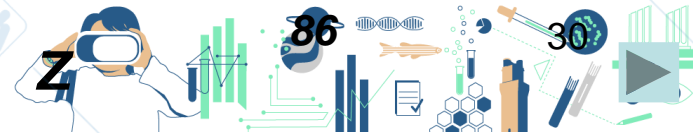
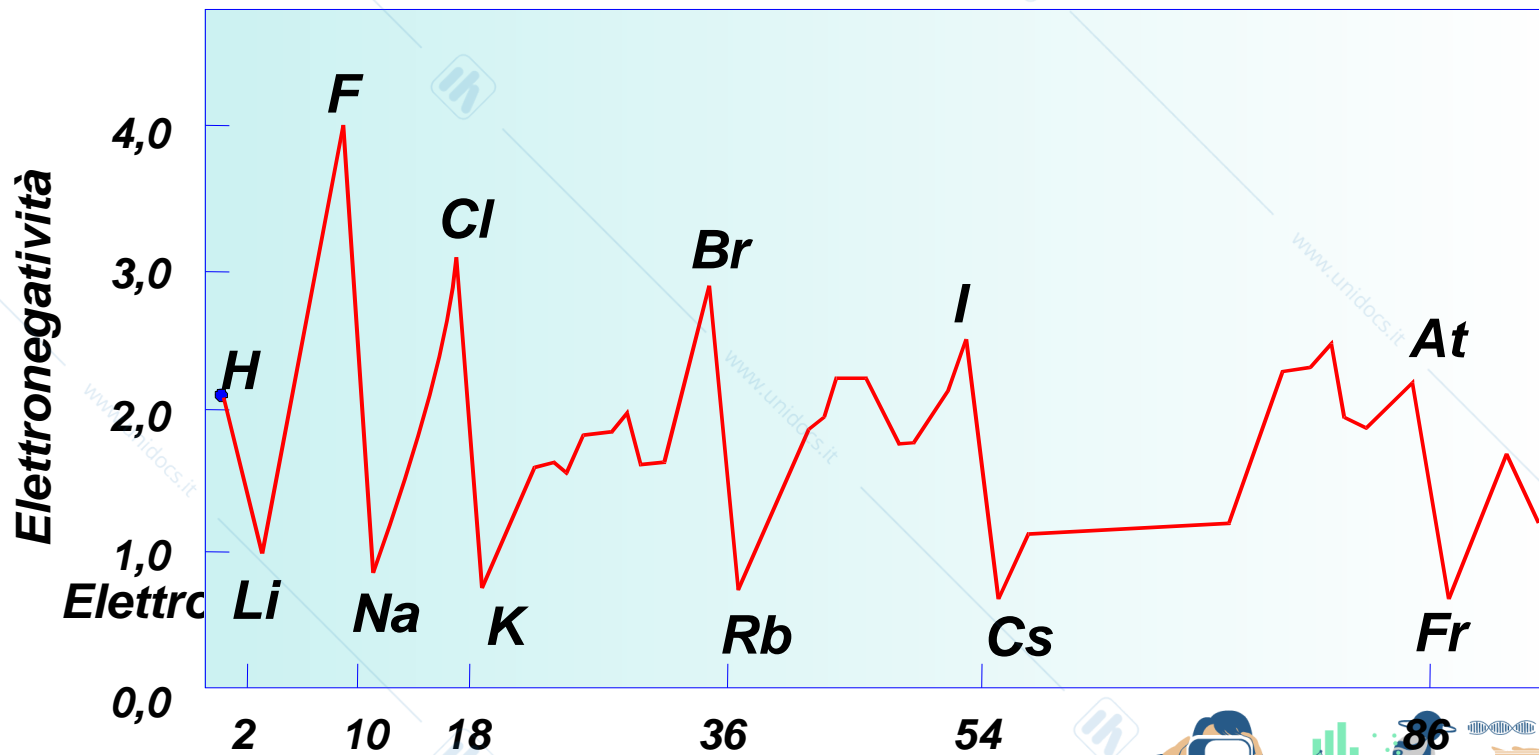
● **Elettronegatività**

Potere che ha un atomo in una molecola di attrarre gli elettroni di legame

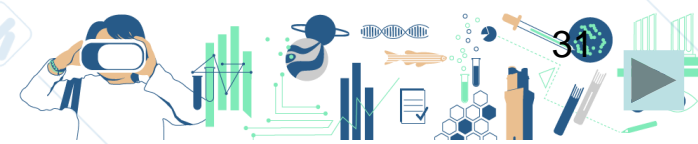
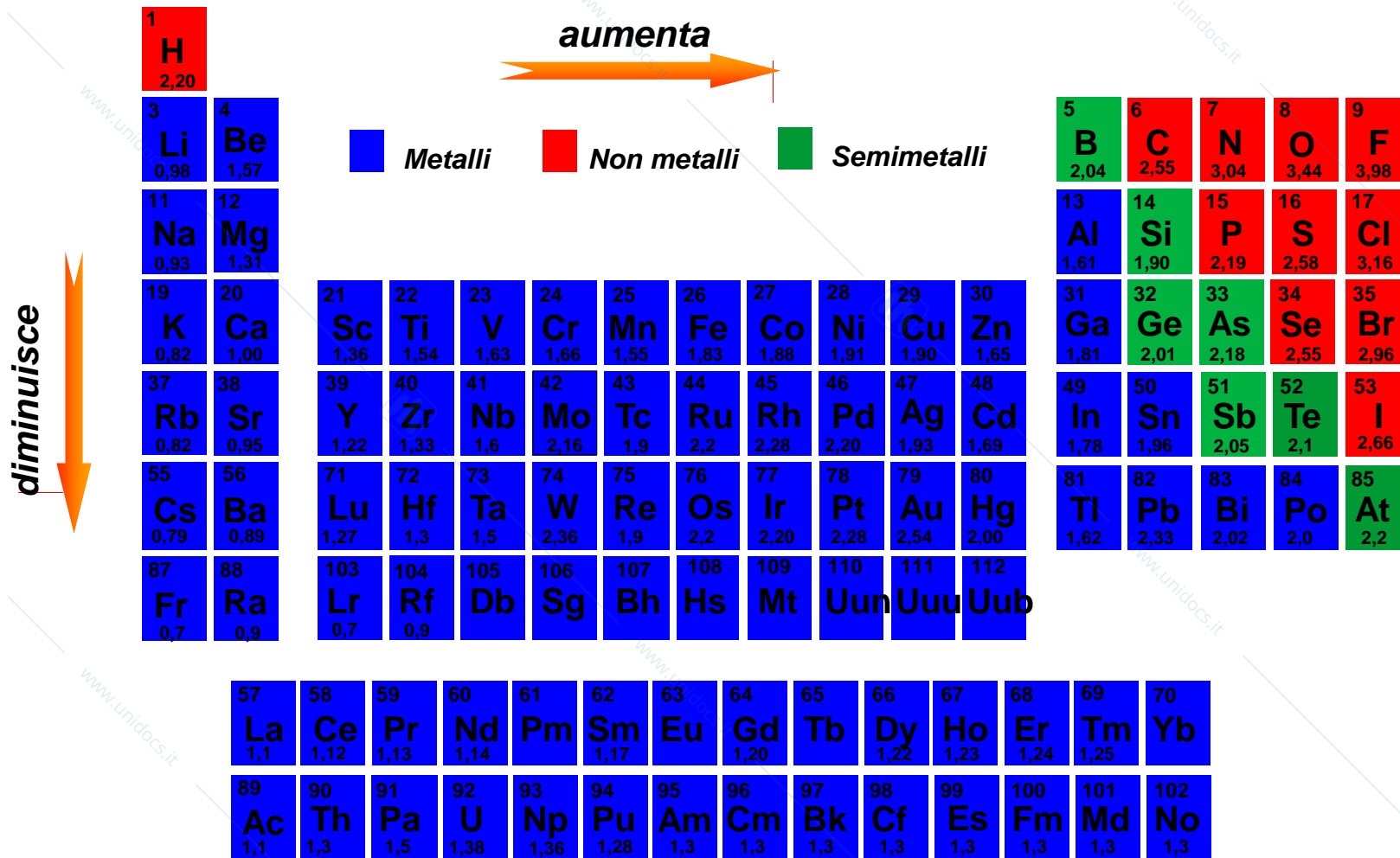


Mulliken: **elettronegatività** = $\frac{I_1 + A_1}{2}$

Pauling: da misure di energia di legame

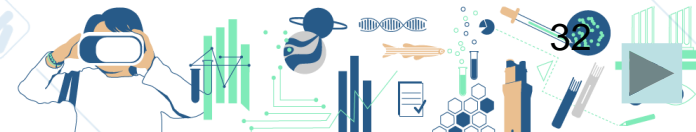
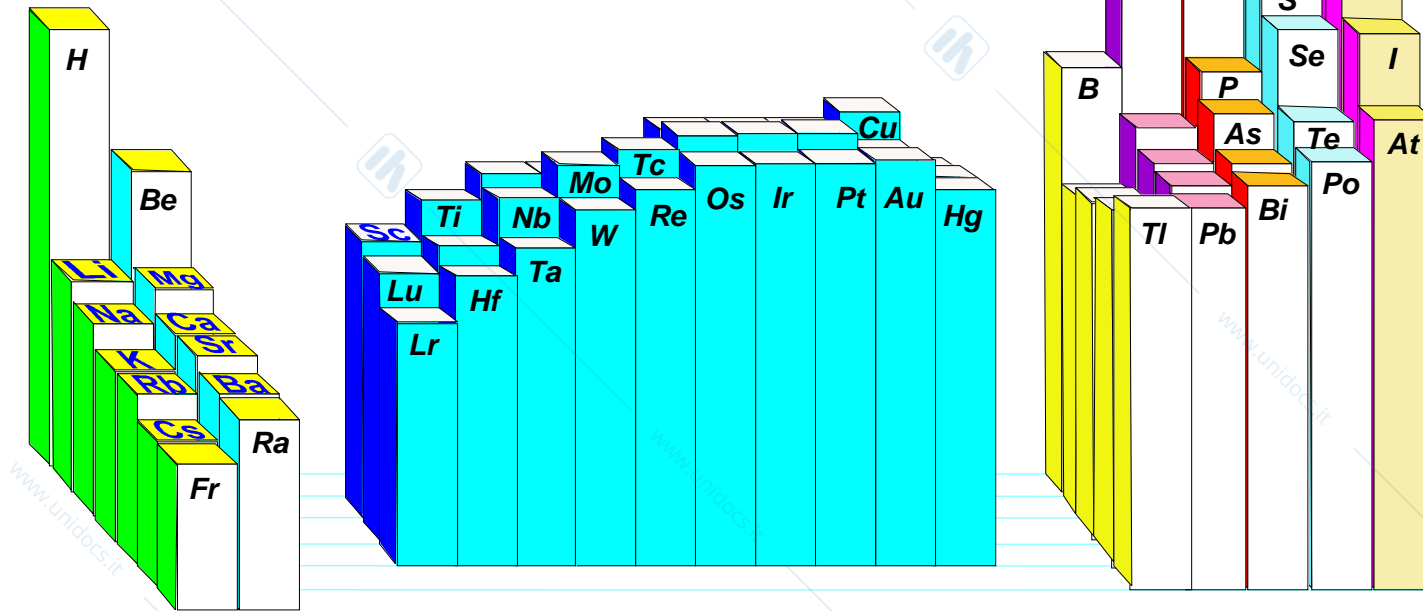


● **Elettronegatività secondo Pauling** www.webelements.com



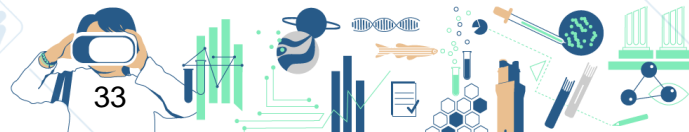
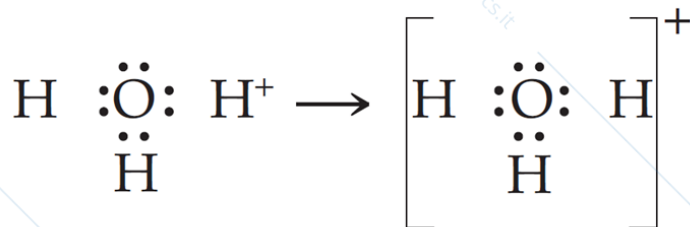
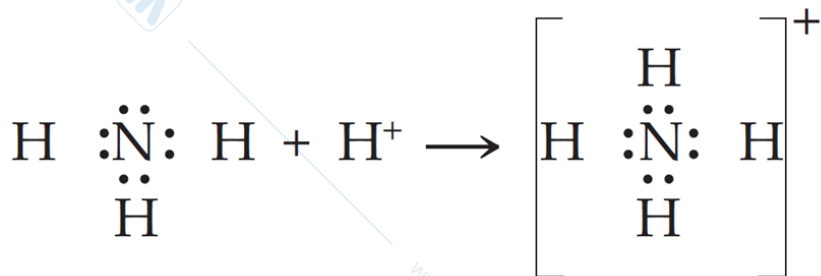
● Elettronegatività

Legame ionico: differenza di elettronegatività $> 1,7$



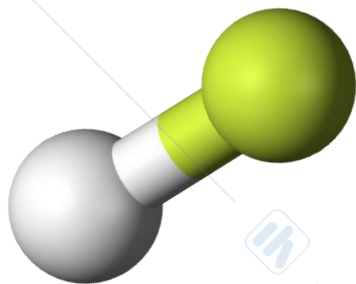
Il Legame Covalente Dativo

- La formazione di legami può avvenire anche senza che entrambi gli atomi contribuiscano con degli elettroni.
- Nel **legame covalente dativo**, la *coppia di elettroni condivisa viene messa a disposizione da solo uno dei due atomi*, mentre l'altro atomo presenta *un orbitale vuoto a energia accessibile*.
- Una volta formatosi, il legame covalente dativo non è distinguibile da un normale legame covalente, risultando solo diverso il meccanismo di formazione.

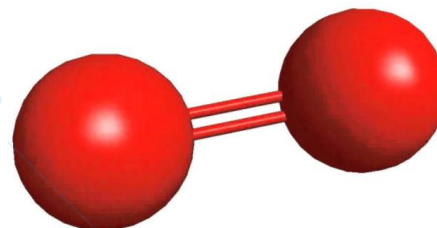


La Valenza Covalente

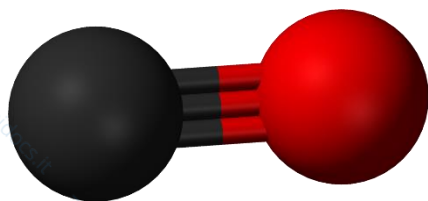
- La **valenza covalente**, o **covalenza**, indica il numero di legami covalenti bieletronici che un atomo forma in una molecola o in uno ione.



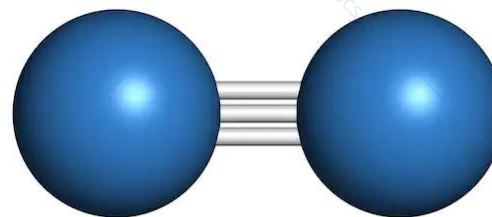
acido fluoridrico → valenza singola



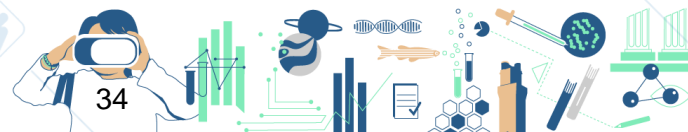
ossigeno → valenza doppia



monossido di carbonio → valenza tripla

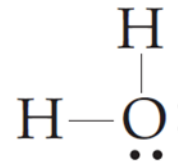
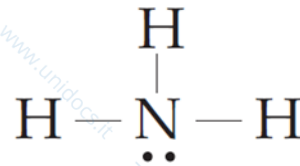
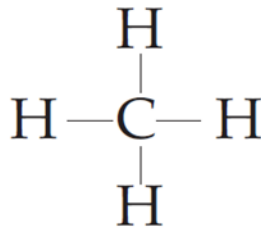
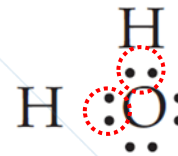
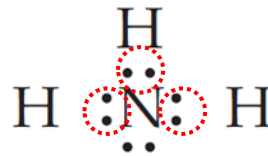
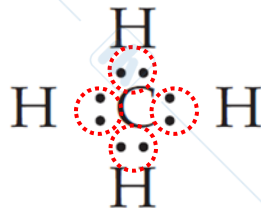


azoto → valenza tripla



L'Ottetto nel Legame Covalente

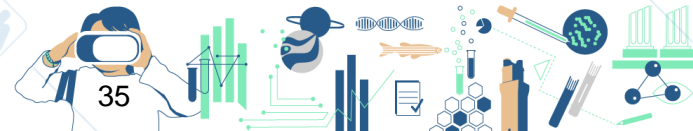
- La *configurazione elettronica maggiormente stabilizzata* viene raggiunta quando risulta essere corrispondente al *livello più esterno di un gas nobile*, ns^2np^6 .
- Ne fa eccezione la molecola di idrogeno che si stabilizza riempiendo il suo livello esterno con due elettroni.
- Il raggiungimento dell'ottetto è utile a definire il numero di legami covalenti che un atomo può formare.



Metano

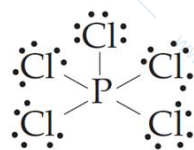
Ammoniaca

Acqua

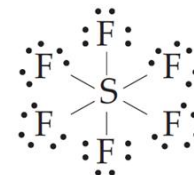


Eccezioni all'Ottetto

Per **eccesso**: dal terzo periodo in giù gli atomi possono **espandere l'ottetto**. Il fosforo, per esempio, ha a disposizione l'orbitale 3d vuoto ad un'energia paragonabile al 3p:

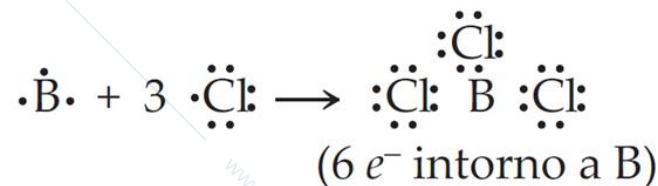
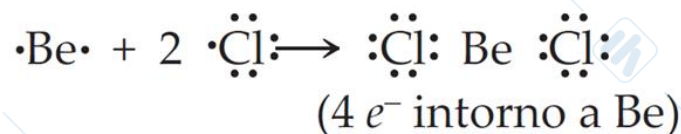


8 elettroni per ogni Cl
10 elettroni per P

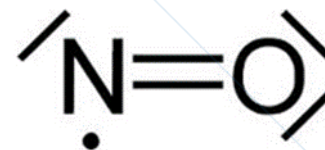


8 elettroni per ogni F
12 elettroni per S

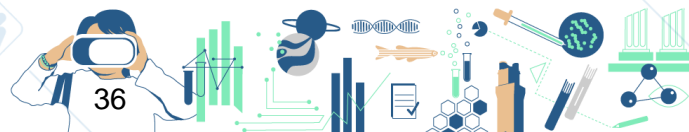
Per **difetto**: anche se il numero totale di elettroni di valenza a disposizione è limitato, alcune molecole riescono a stabilizzarsi **senza raggiungere l'ottetto**:



Se il numero totale di elettroni di valenza a disposizione è **dispari**, alcune molecole presentano un **elettrone spaiato**:

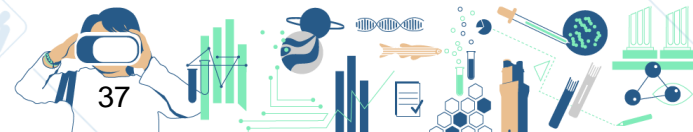
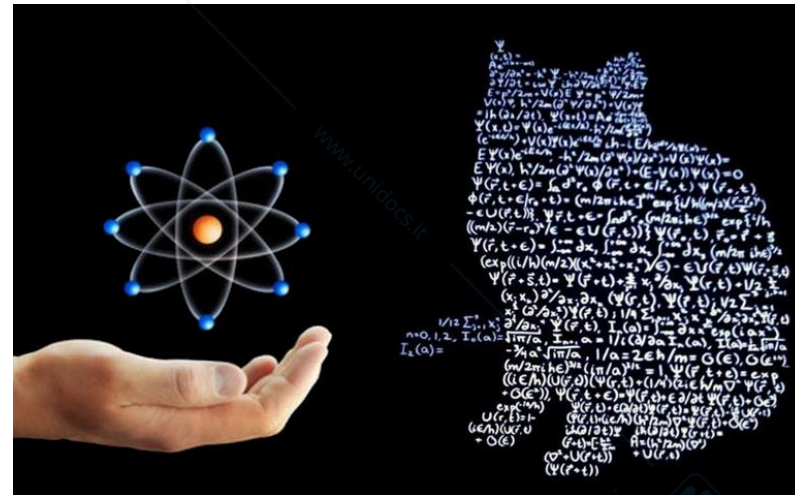
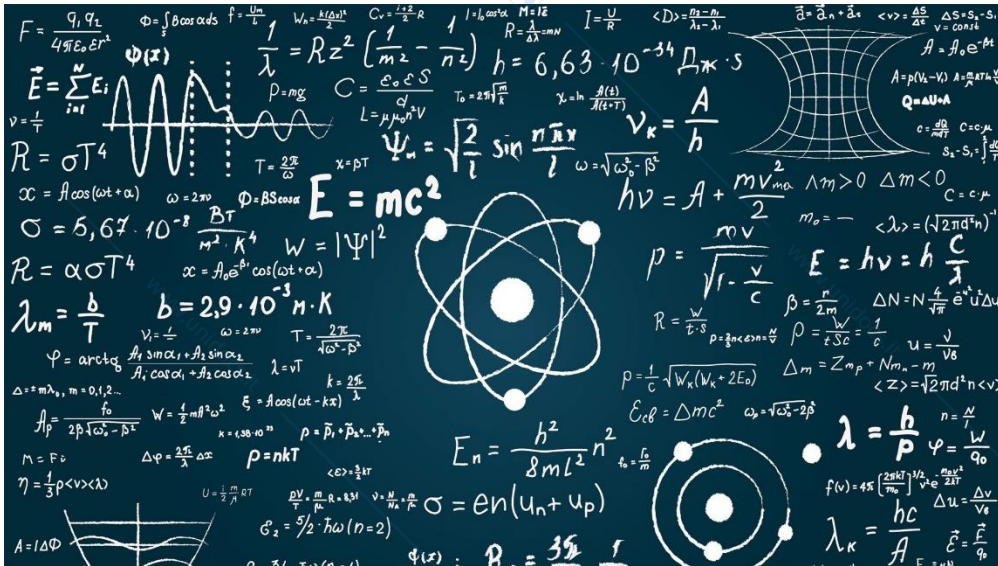


PROBLEMA: il modello non spiega le proprietà della molecola di O₂ (presenza di elettroni spaiati)



La Teoria del Legame di Valenza

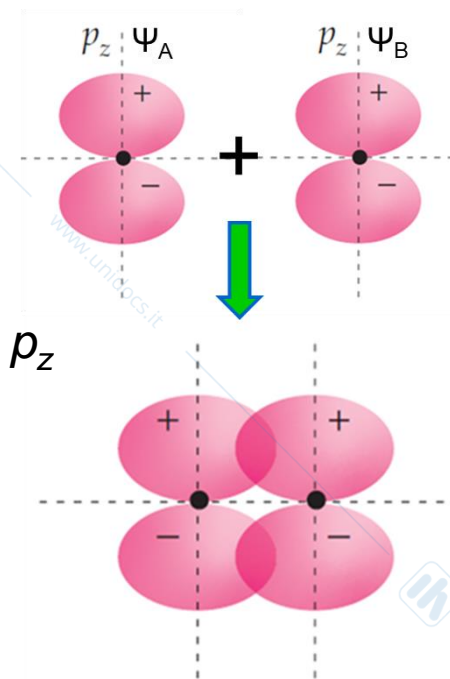
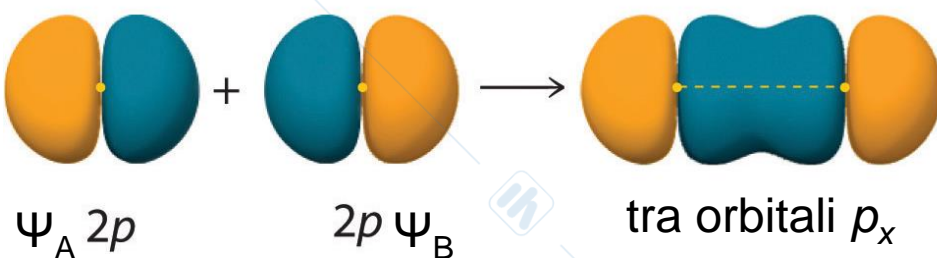
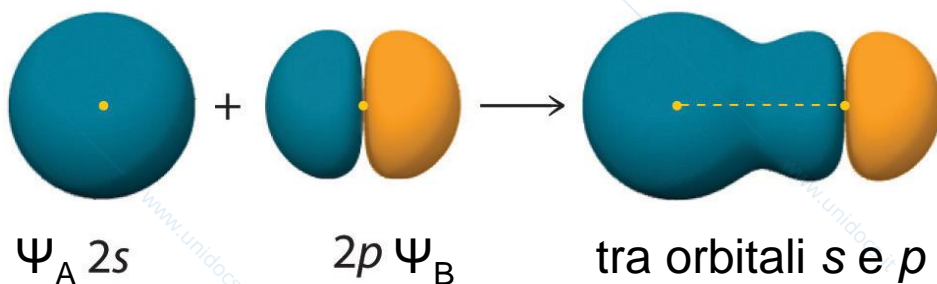
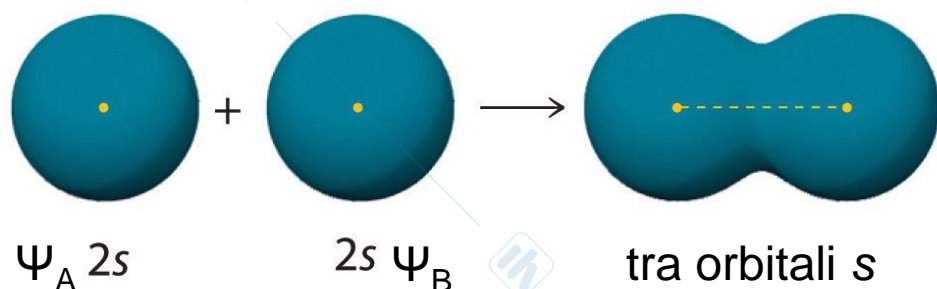
- Attraverso la *meccanica quantistica*, la **teoria del legame di valenza (VB)** va a spiegare quella che è la trattazione di Lewis sui legami chimici.
- Il concetto base su cui si fonda la VB è: un legame covalente si forma per **sovrapposizione di due orbitali atomici Ψ_A e Ψ_B** , ognuno dei quali contiene uno solo dei due elettroni provenienti dagli atomi A e B.
- Un legame covalente è quindi costituito da *due elettroni a spin antiparalleli associati a due orbitali atomici parzialmente sovrapposti*.



L'Integrale di Sovrapposizione

- Maggiore è la sovrapposizione tra i due orbitali atomici e maggiore sarà l'energia e la forza del legame che ne consegue.
- Nella meccanica quantistica si definisce come integrale di sovrapposizione:

$$S = \int_{V=\infty} \psi_A \psi_B dV$$



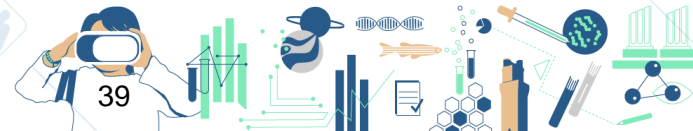
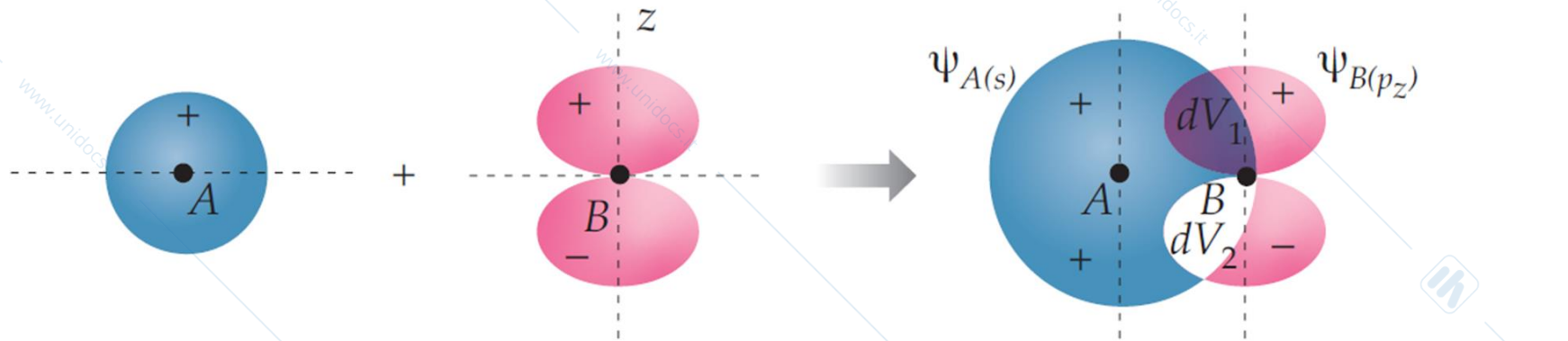
L'Integrale di Sovrapposizione Nullo

- Il criterio della massima sovrapposizione implica la **direzionalità dei legami covalenti**. *Orientamento e forma* degli orbitali sono due *parametri fondamentali* al fine di ottenere un legame covalente.
- Non sempre la sovrapposizione tra due orbitali atomici porta a valori di S (*i.e.*, *integrale di sovrapposizione*) diversi da zero:

$$S_1 = \int \psi_{A(s)} \psi_{B(pz)} dV_1$$

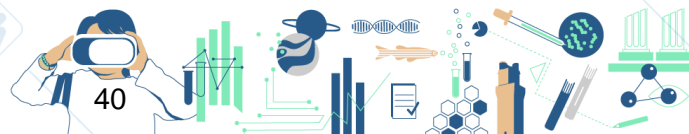
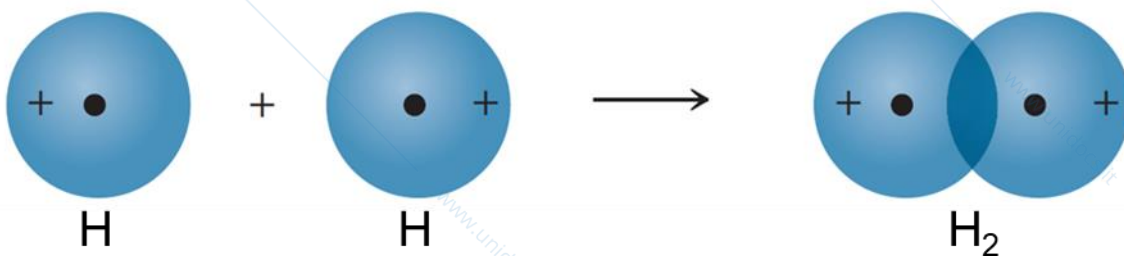
$$S_2 = \int \psi_{A(s)} \psi_{B(pz)} dV_2 = -S_1$$

$$S_{AB} = S_1 + S_2 = S_1 - S_1 = 0$$



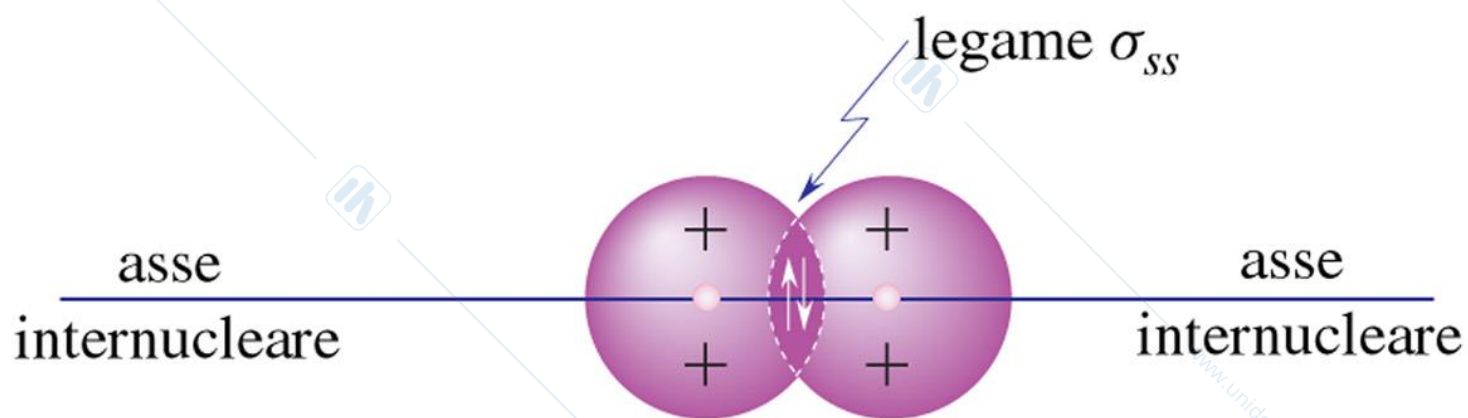
La Molecola di H₂

- La formazione della molecola H₂ avviene con la *sovrapposizione dei due orbitali atomici 1s*, inizialmente non saturi perché contenenti un solo elettrone, a dare origine al legame nella molecola.
- In H₂ ciascun elettrone si accoppia con l'altro a **spin antiparallelo**, entrambi appartenenti all'intera molecola.



La teoria del legame di valenza

Il legame covalente si forma per sovrapposizione di orbitali atomici
Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali atomici, più forte è il legame



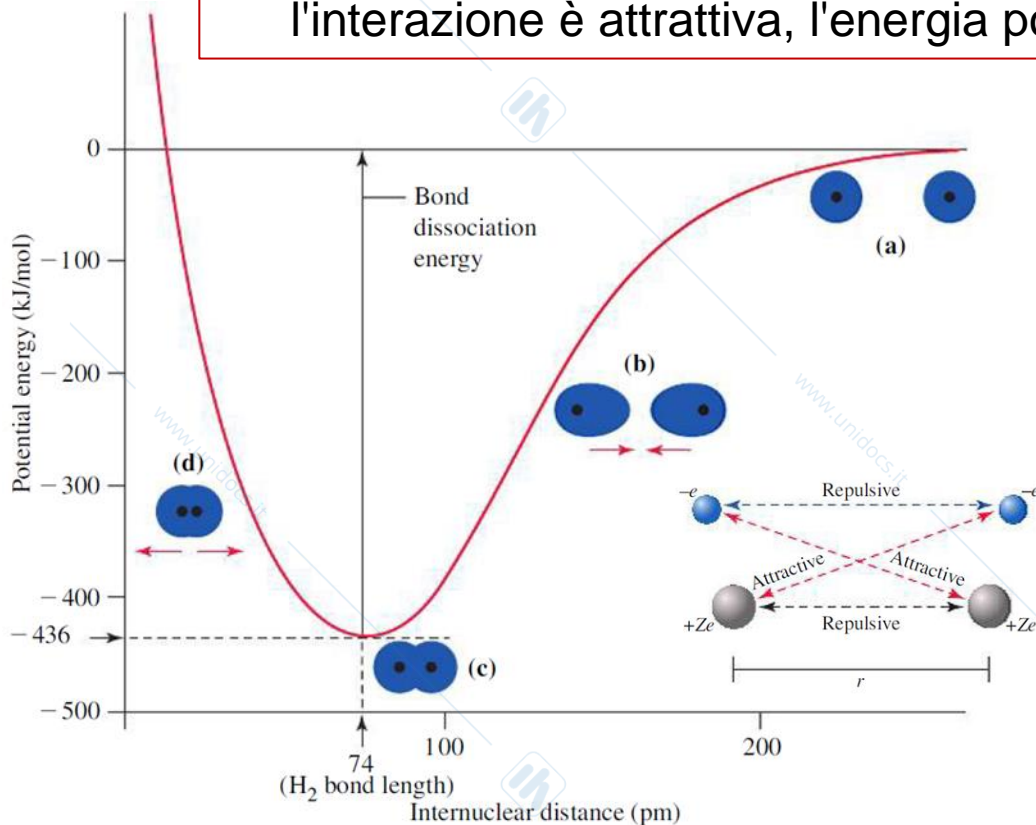
La sovrapposizione di due orbitali s

$E_{\text{legame H-H}} 432 \text{ kJ/mol}$ $d 0.74 \text{ \AA}$

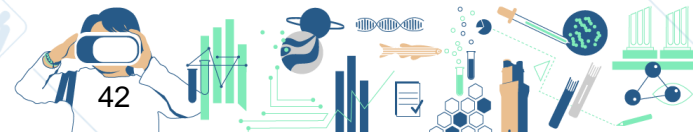
Heitler e London: H_2

- Heitler e London determinarono in base a calcoli quantomeccanici la *variazione dell'energia potenziale E_p di due atomi di idrogeno in funzione della distanza internucleare r* .

- E_p è definita come zero quando i due atomi di H sono infinitamente separati.
- Avvicinandosi, gli atomi cominciano ad attrarsi a vicenda. Quando l'interazione è attrattiva, l'energia potenziale diminuisce al ridursi di r .

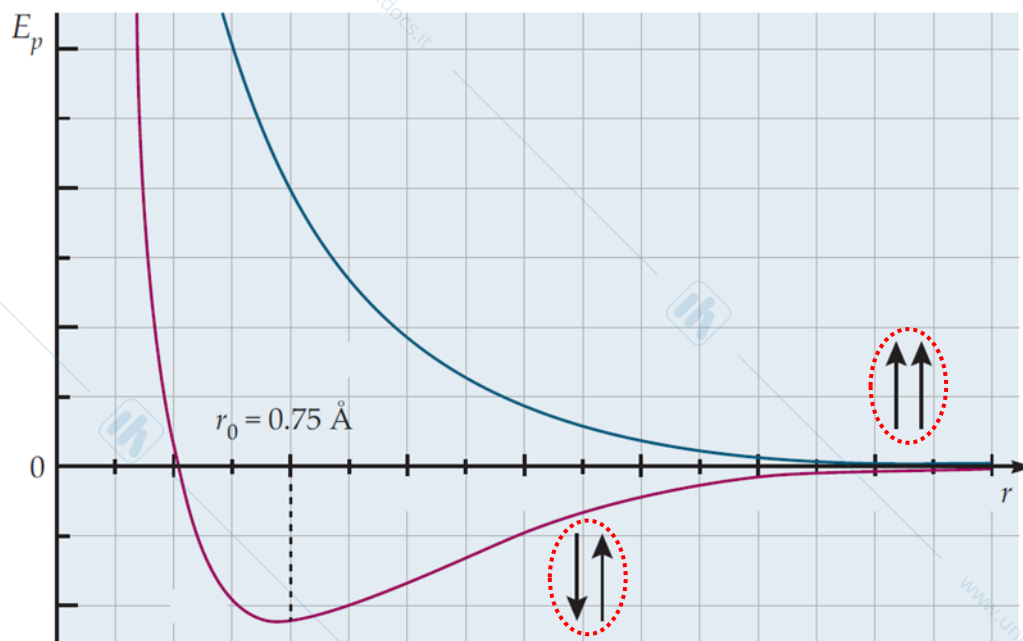


- Al punto di minimo, non c'è né tendenza ad attrarre né a respingere. La molecola è in uno stato più stabile per questo valore di r (74 pm).
- Al ridursi ulteriormente di r l'interazione è repellente e il valore di energia potenziale aumenta.

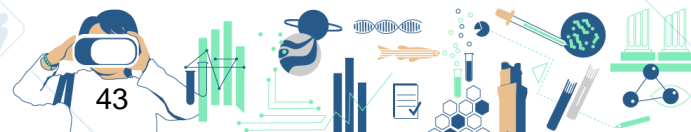


Heitler e London: Spin in H_2

- Nel caso di spin parallelo E_p ha un andamento completamente diverso:

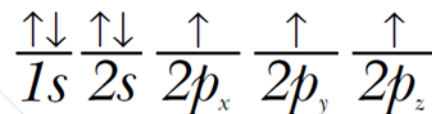


- Se le onde stazionarie elettroniche “*non sono in fase*” (spin paralleli), la sovrapposizione comporta interferenza distruttiva, con notevole diminuzione della densità elettronica nella zona tra i due nuclei.
- Viceversa, se le onde stazionarie elettroniche “*sono in fase*” (spin antiparalleli), la sovrapposizione comporta interferenza costruttiva, con notevole aumento della densità elettronica nella zona tra i due nuclei.

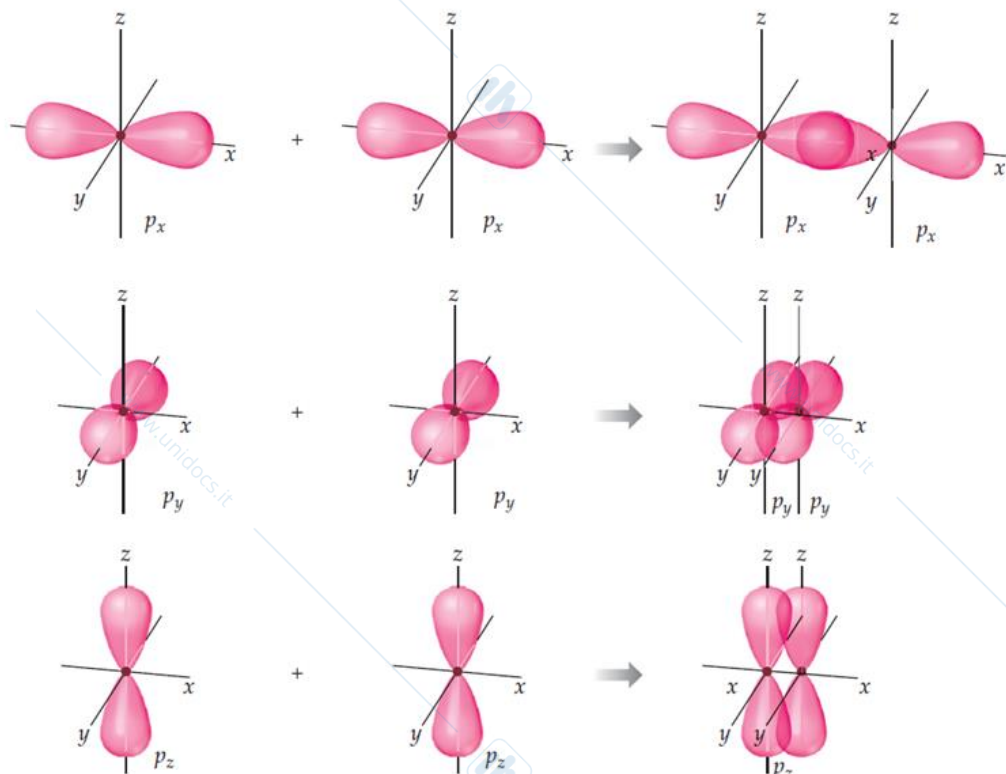


N₂ secondo la Teoria del Legame di Valenza

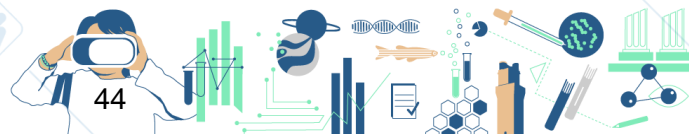
- Ciascun atomo di azoto contribuisce con una configurazione elettronica del guscio più esterno pari a 2s²2p³:



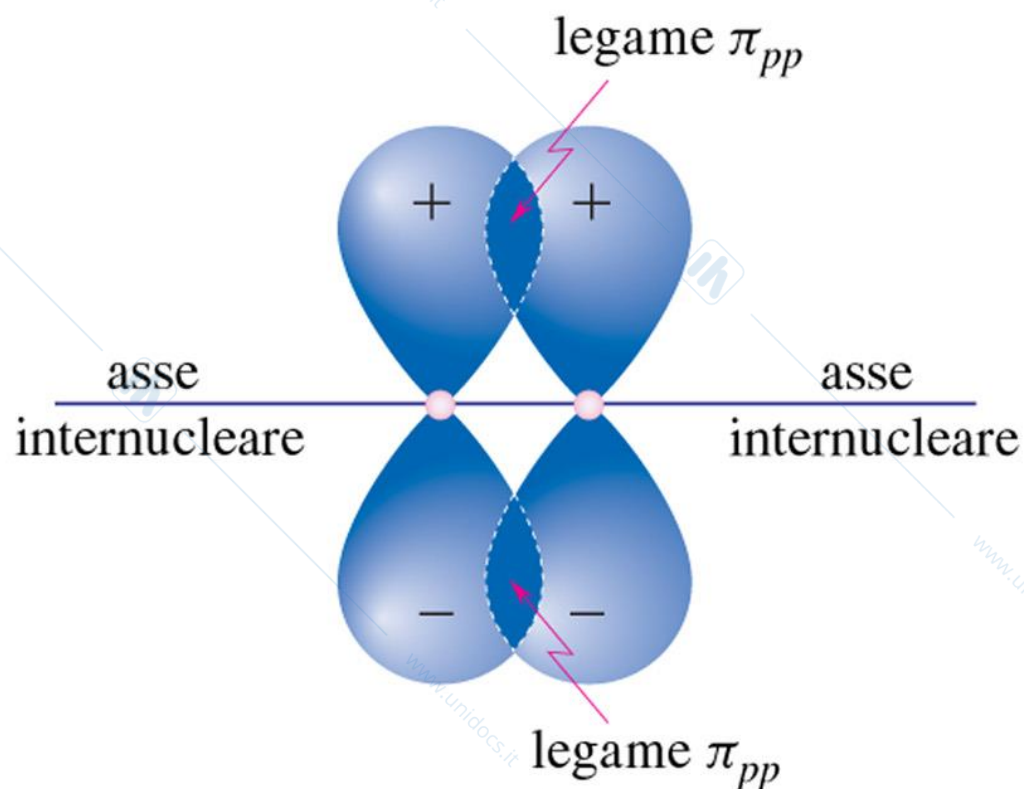
- Nella molecola N₂ si forma un legame triplo dovuto alla sovrapposizione delle tre coppie di orbitali p lungo i tre assi nello spazio:



- I due orbitali p_x si sovrappongono *coassialmente*.
- I due orbitali p_y e i due orbitali p_z si sovrappongono *lateralmente*.
- Il legame che si forma dalla sovrapposizione coassiale (σ) è più forte di ciascuno dei due che si genera dalla sovrapposizione laterale (π).



La sovrapposizione di due orbitali p_y o p_z



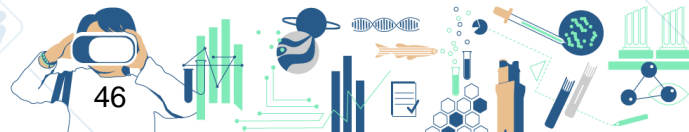
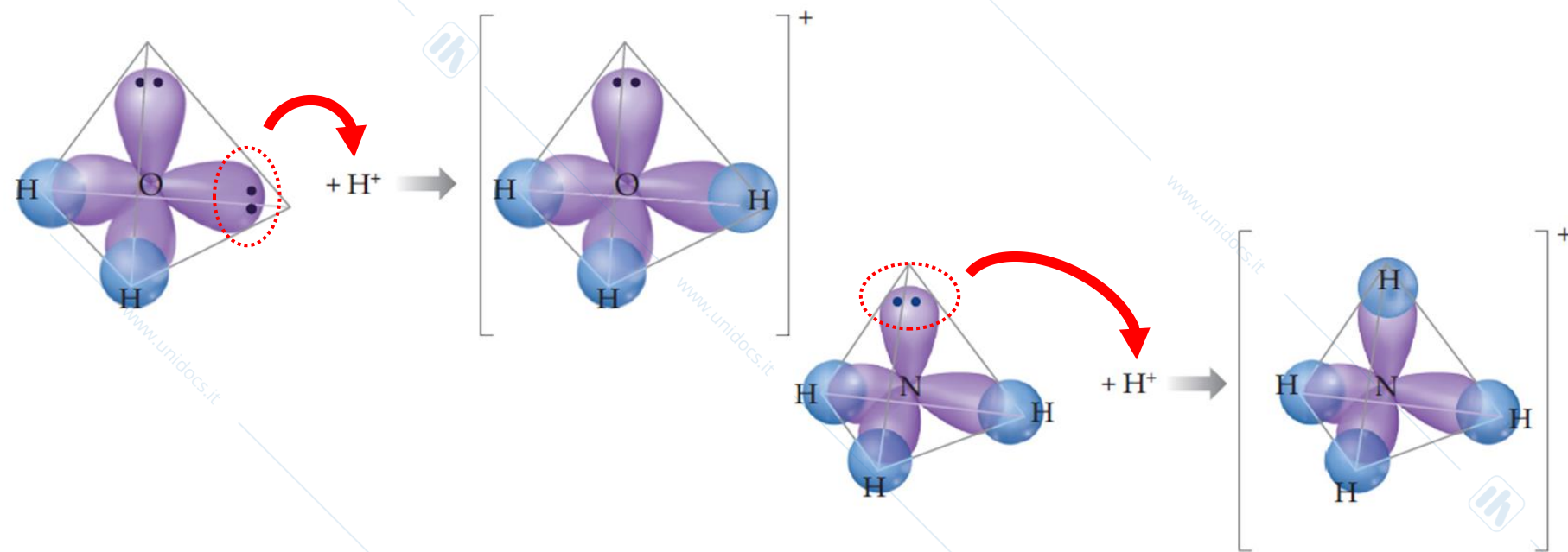
Legame π : sovrapposizione nulla sull'asse internucleare

Più debole



Il Legame Covalente Dativo secondo la VB

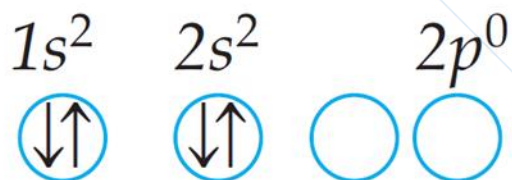
- Entrambi *gli elettroni della coppia condivisa dai due atomi sono messi a disposizione da uno solo degli atomi.*
- Negli ioni H_3O^+ e NH_4^+ *la carica positiva è delocalizzata su tutto lo ione.*
- L'orbitale di legame è determinato dalla sovrapposizione di un orbitale saturo dell'atomo di ossigeno/azoto (coppie elettroniche solitarie) con l'orbitale 1s dello ione H^+ .
- L'atomo di ossigeno/azoto è l'atomo donatore e lo ione H^+ è l'accettore.



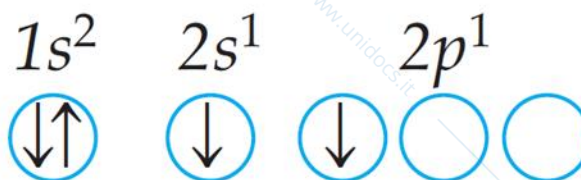
Lo Stato di Valenza degli Atomi

- Non sempre la configurazione elettronica di un atomo quando si combina con altri è quella propria del suo stato fondamentale.
- Spesso la formazione di legami covalenti è da riferire a *stati elettronici eccitati*, che verranno indicati genericamente con il termine stati di valenza.
- Il numero di legami che gli atomi formano è determinato non dal numero di elettroni spaiati presenti allo stato fondamentale, ma dal *numero di elettroni spaiati presenti nello stato eccitato di valenza*.
- Il berillio nel suo stato fondamentale non ha elettroni spaiati:

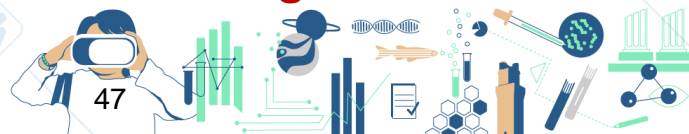
stato fondamentale



stato di valenza



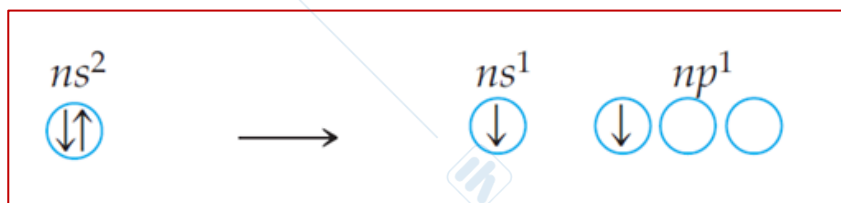
- Questa «promozione elettronica» ha un costo in energia, che solitamente viene bilanciato dalla diminuzione energetica dovuta alla formazione di legami: **gli atomi cercano di formare il maggior numero di legami**



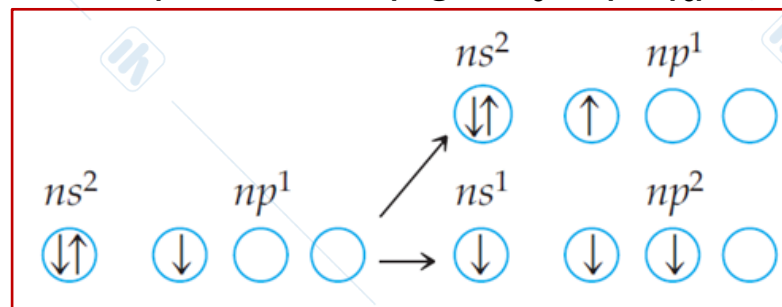
Lo Stato di Valenza degli Atomi

- Un atomo in uno stato eccitato di valenza possiede più elettroni spaiati che nello stato fondamentale, potendo così formare un numero di legami maggiore di quello che deriverebbe dalla configurazione elettronica dello stato fondamentale.

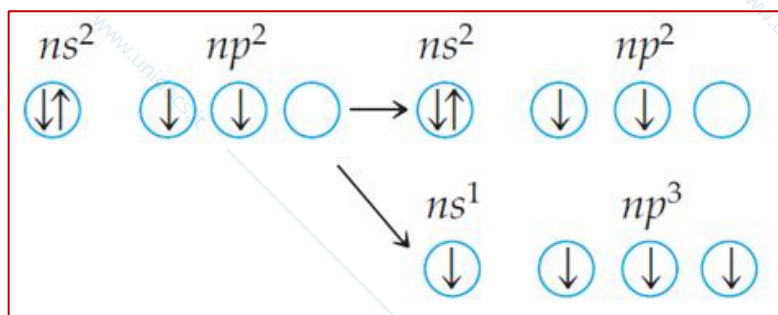
Gruppo 2 bivalente (e.g., BeO, BeF₂)



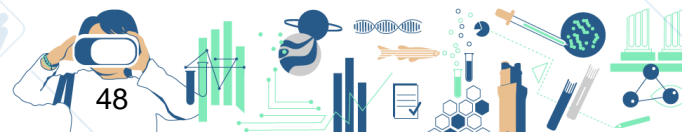
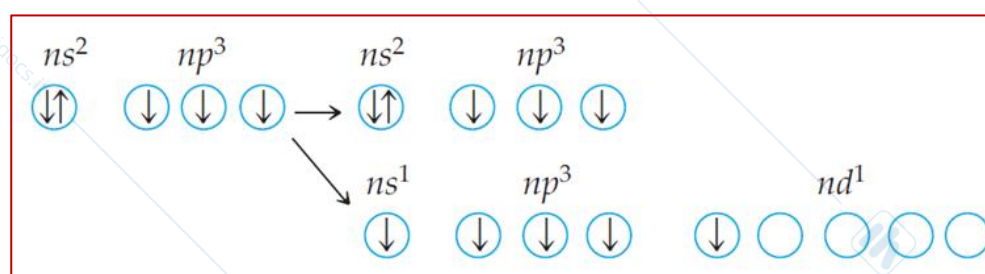
Gruppo 13 monovalente (e.g., AlH, GaCl) e trivalente (e.g., BF₃, Al(OH)₃)



Gruppo 14 bivalente (e.g., Pb(CH₃)₂) e tetravalente (e.g., CH₄, CO₂, SiO₂)

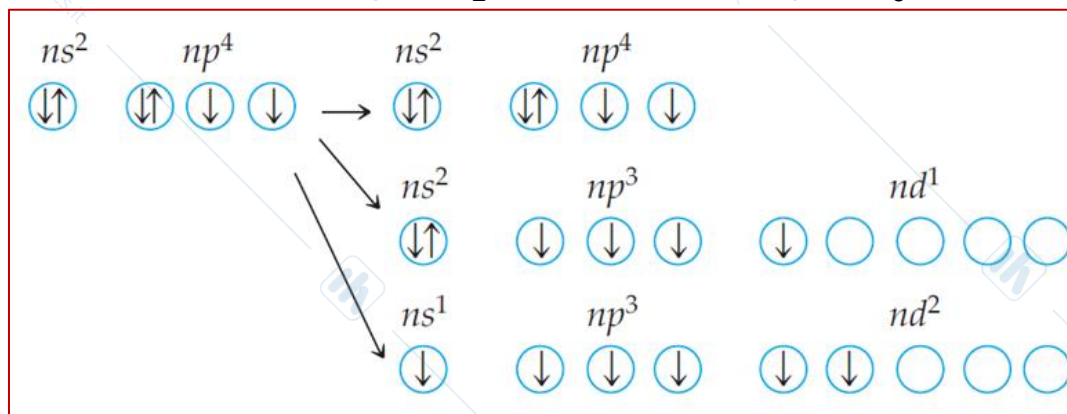


Gruppo 15 trivalente (e.g., NH₃, PH₃, AsH₃) e pentavalente (e.g., P₄O₁₀, PO₄³⁻, PCl₅)

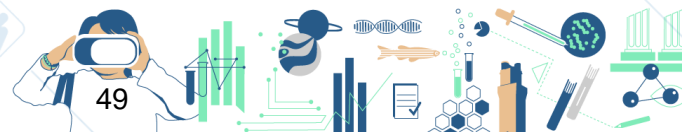
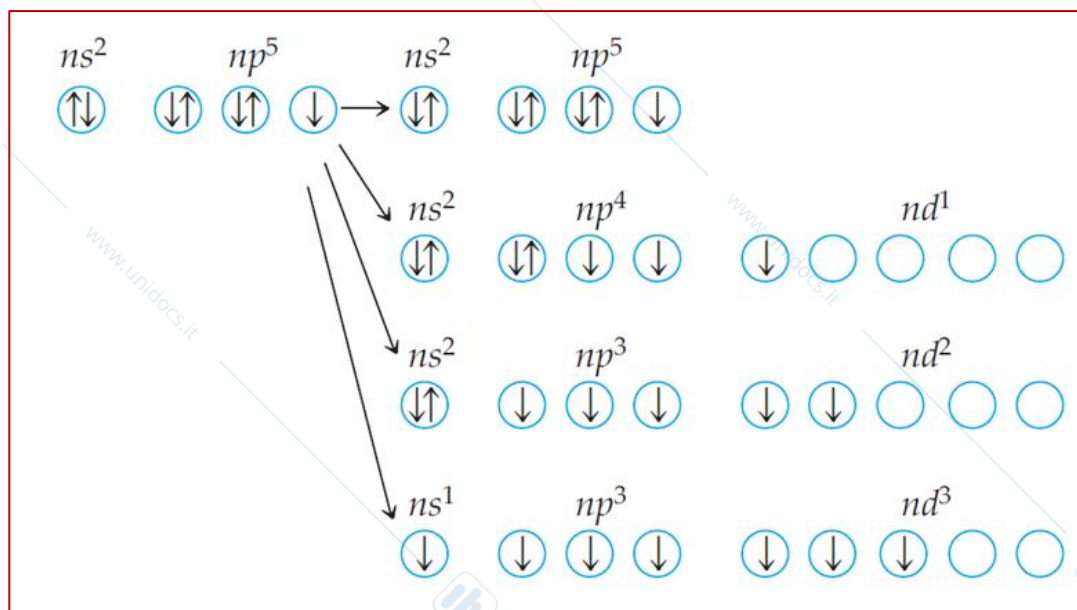


Lo Stato di Valenza degli Atomi

**Gruppo 16 bivalente (e.g., H₂S, H₂O),
tetravalente (e.g., SO₂) e esavalente (e.g., SO₃)**

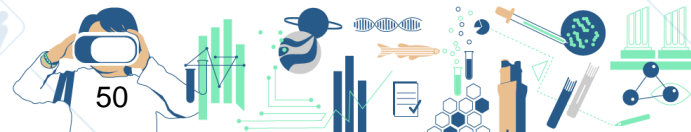


**Gruppo 17 monovalente (e.g.,
HF, HCl, F₂O), trivalente (e.g.,
ClO₂), pentavalente (e.g., ClO₃)
ed eptavalente (e.g., Cl₂O₇)**



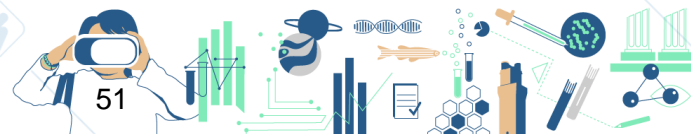
Lo Stato di Ibridazione degli Atomi

- La semplice sovrapposizione dei singoli orbitali atomici puri nel formare le molecole non aiuta a capire la geometria del composto finale.
- Nello stato di valenza del metano (CH_4) abbiamo un elettrone per ciascun orbitale (*i.e.*, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$) e ciascuno di essi formerà un legame con l'orbitale $1s$ dei quattro idrogeni → *avremo un legame con differente lunghezza, angolo ed energia rispetto agli altri 3.*
- La molecola risultante non sarà quella di un tetraedro regolare. Al contrario, le evidenze sperimentali rivelano la **completa regolarità** di questa molecola e l'**equivalenza dei suoi quattro legami**.
- In una molecola poliatomico gli orbitali atomici si «incrociano» per formare degli **orbitali atomici ibridi** differenti dagli orbitali atomici puri iniziali.
- La forma e l'orientamento spaziale di un orbitale ibrido dipendono dal numero e dal tipo degli orbitali puri che portano alla sua formazione.
- La funzione d'onda che rappresenta un orbitale ibrido deriva da una combinazione matematica lineare delle funzioni d'onda relative agli orbitali atomici puri propri dell'atomo considerato.

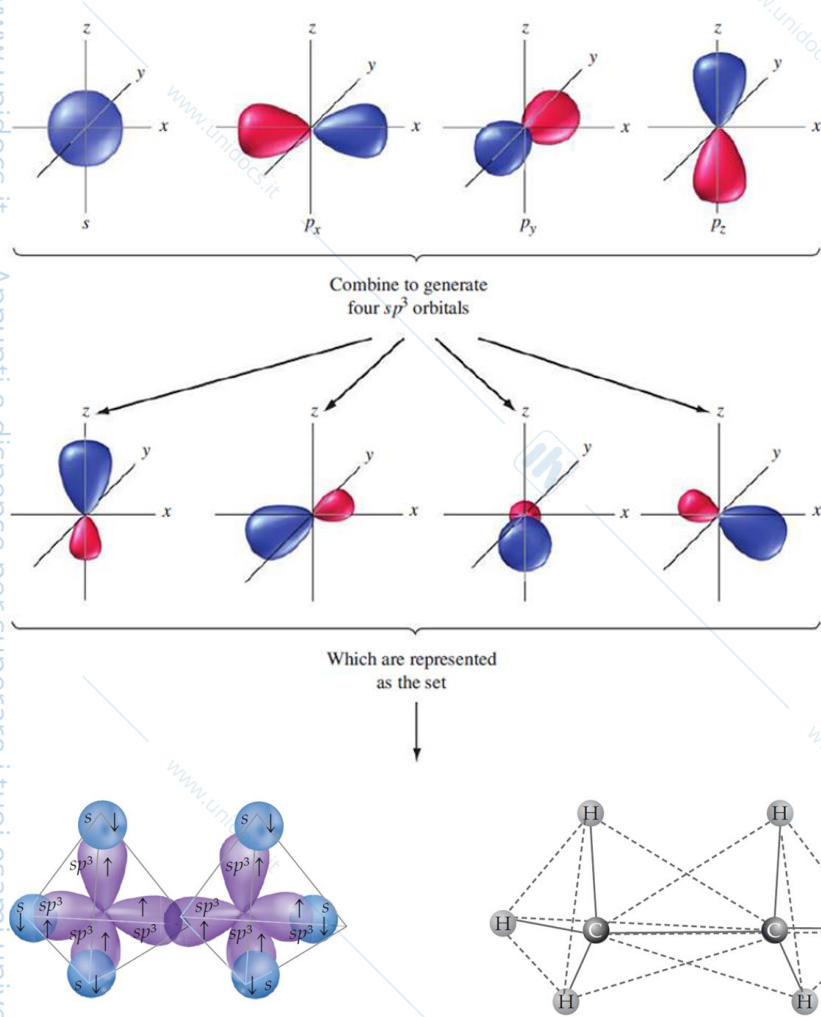


Lo Stato di Ibridazione degli Atomi

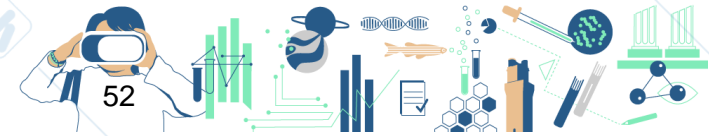
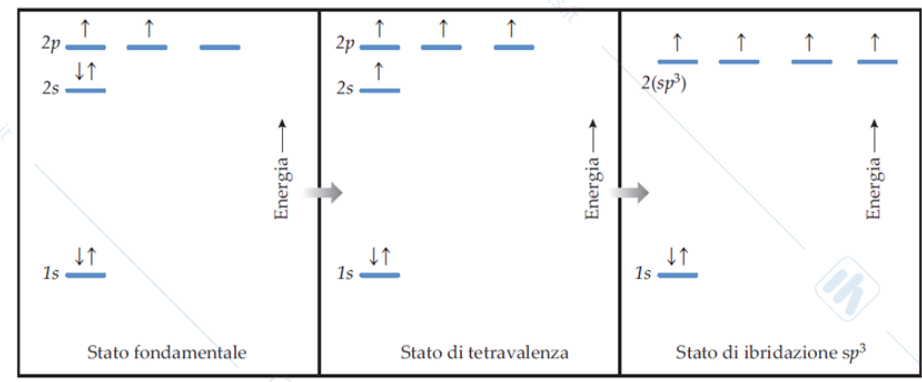
- Solo orbitali atomici puri corrispondenti a livelli energetici vicini l'uno all'altro possono dare luogo al processo di ibridazione.
- **Dall'ibridazione tra n orbitali atomici puri si ottengono n orbitali ibridi, tutti equivalenti fra loro oppure no secondo la combinazione considerata.**
- Gli orbitali ibridi corrispondono a un livello energetico diverso da ognuno dei livelli propri degli orbitali atomici puri e intermedio fra questi.
- Per raggiungere lo stato di ibridazione di un atomo occorre spendere dell'energia (**energia di ibridazione**) pari alla differenza tra l'energia dell'atomo nel suo stato di ibridazione e quella nel suo stato di valenza.



L'ibridazione sp^3

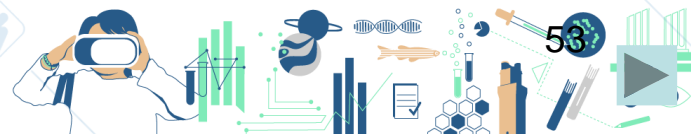
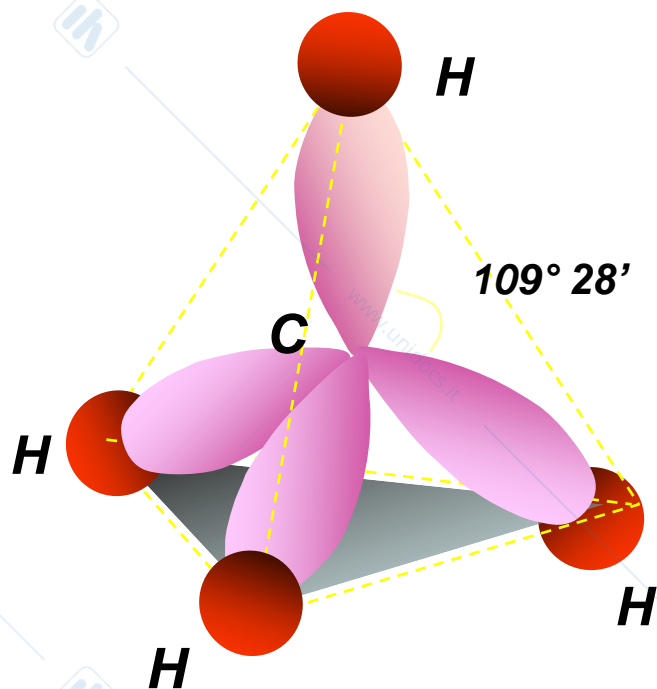
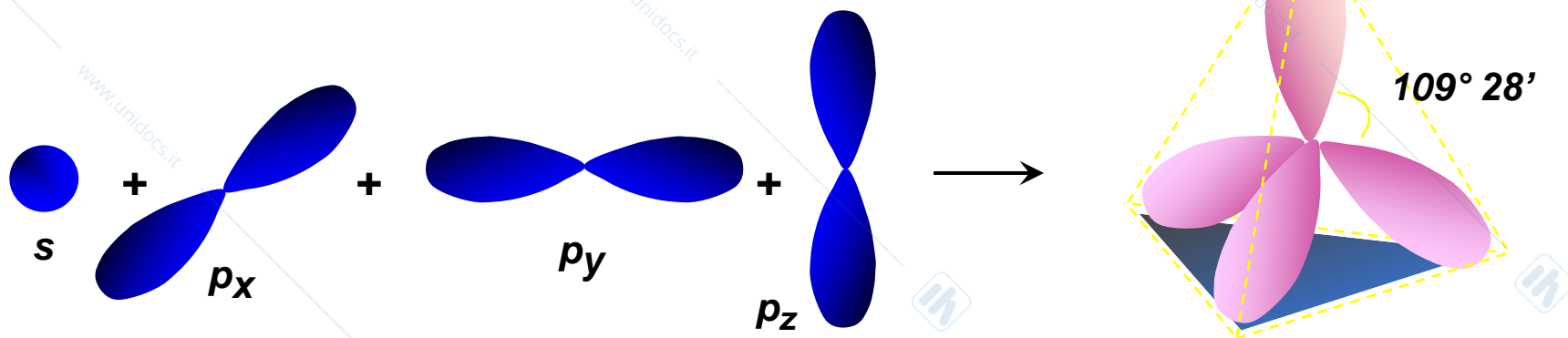


- Gli angoli fra gli assi dei quattro orbitali ibridi sono tutti di $109^{\circ}28'$ e il tipo di ibridazione è chiamata **ibridazione tetraedrica**.
- A ogni orbitale ibrido concorrono per $3/4$ gli orbitali p e per $1/4$ l'orbitale s, ossia ciascun orbitale ibrido ha per $3/4$ carattere p e per $1/4$ carattere s (compresa l'energia).
- Ognuno degli orbitali ibridi sp^3 è **formato da due lobi**, uno di dimensioni maggiori in corrispondenza del quale la funzione Ψ è positiva e uno più piccolo in cui la funzione Ψ risulta negativa.

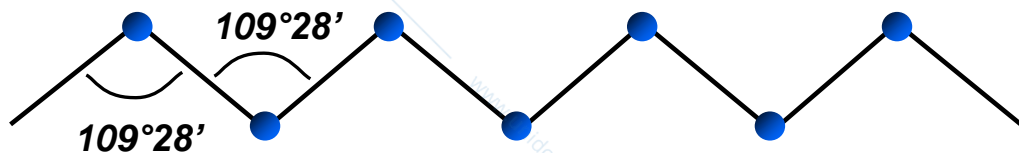
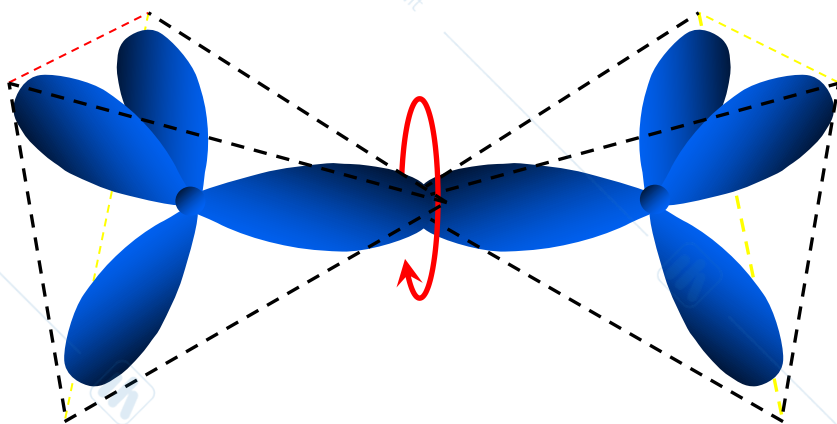


● **Ibridazione sp^3 (disposizione tetraedrica)**

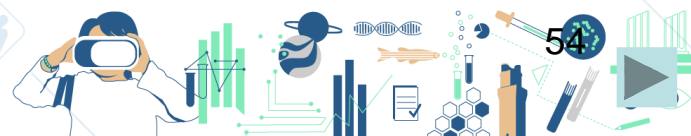
Es. CH_4



● **Libera rotazione del legame σ nell'ibridazione sp^3**

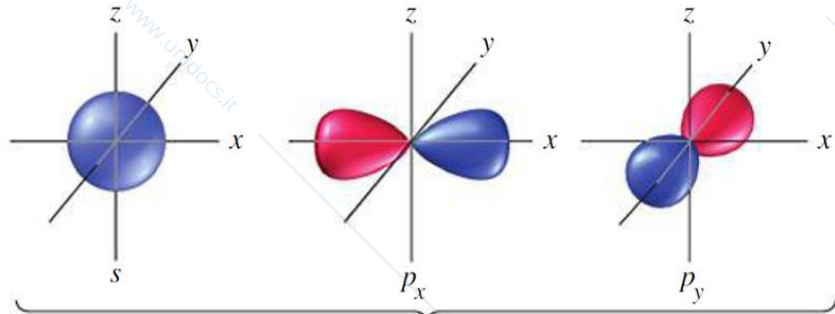


Catena di atomi di carbonio (possono disporsi anche su un piano)

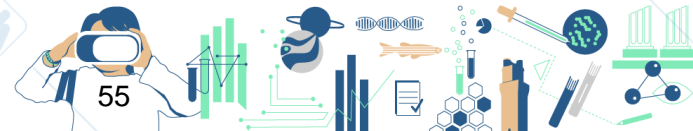
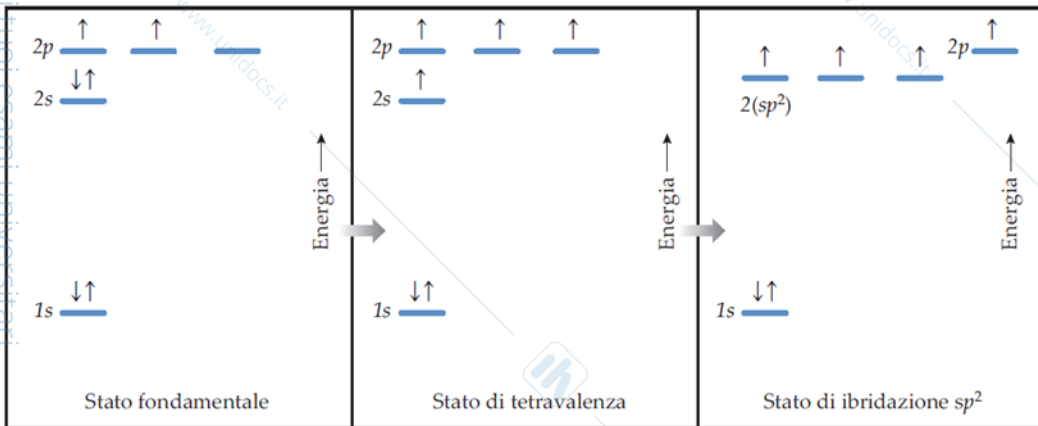
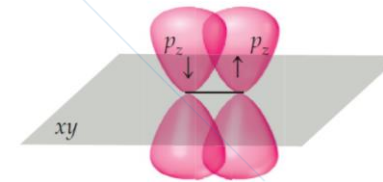
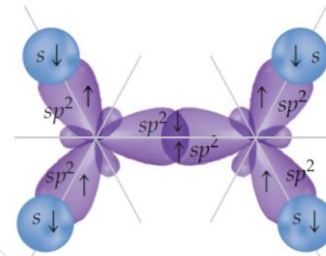
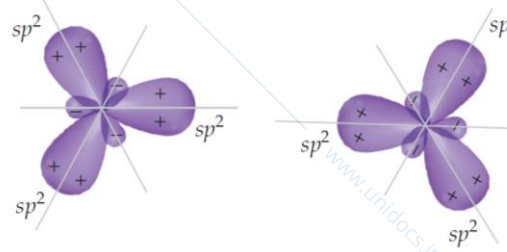
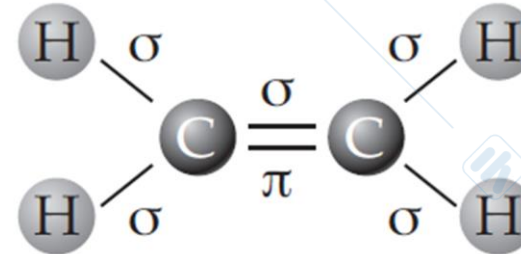
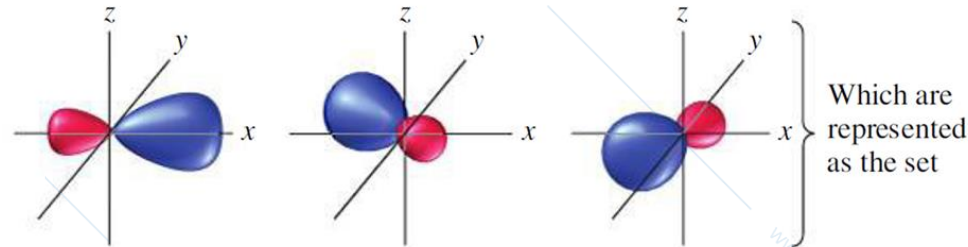


L'ibridazione sp^2

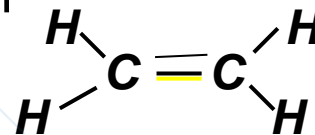
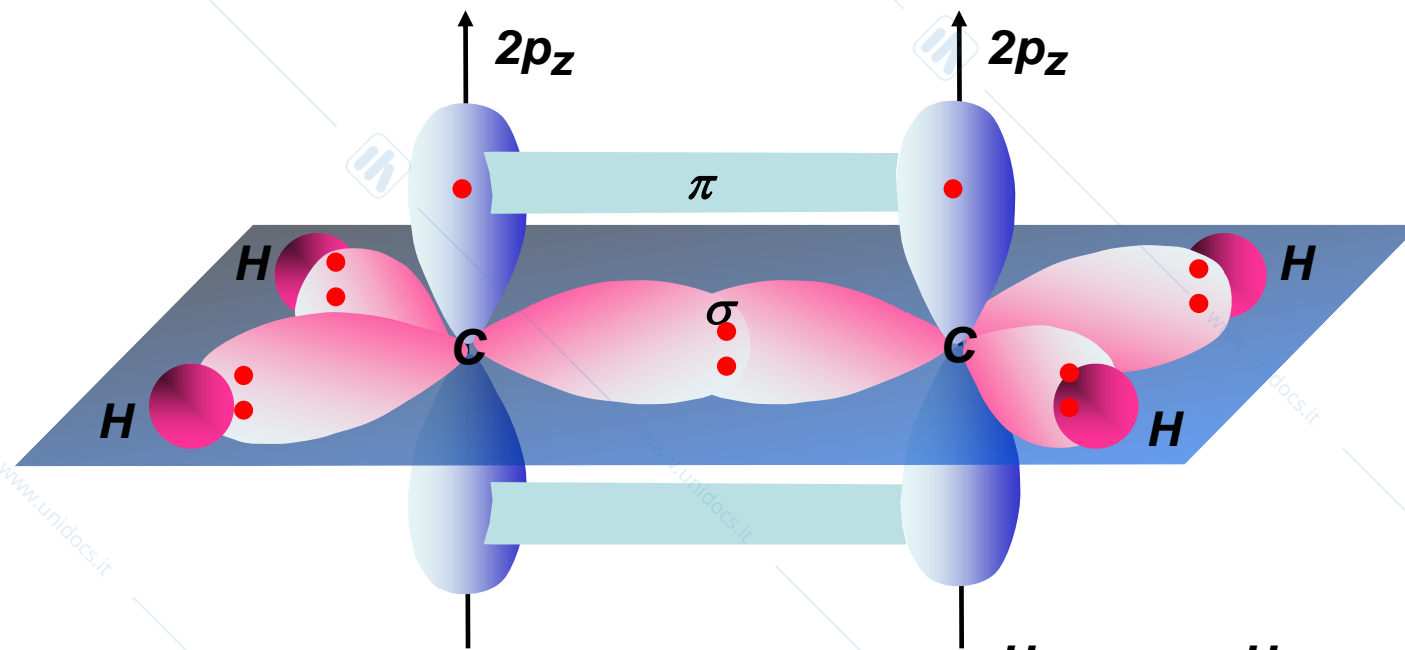
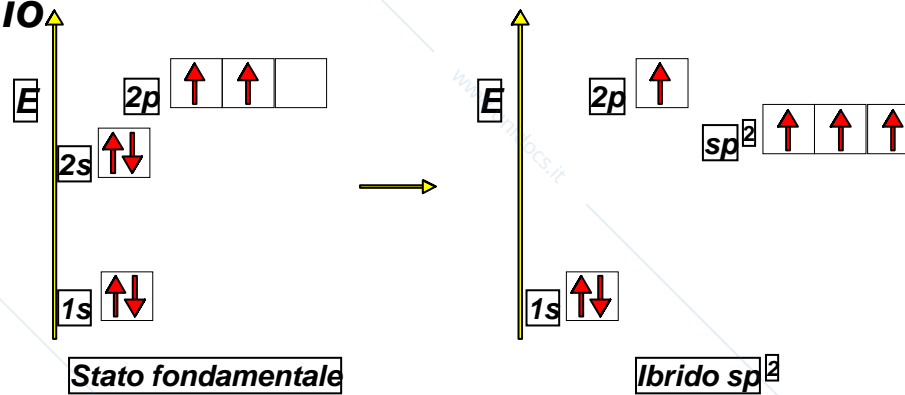
- La combinazione di un orbitale s e due orbitali p porta alla formazione di tre orbitali sp^2 con **ibridazione trigonale piana**.



Combine to generate three sp^2 orbitals

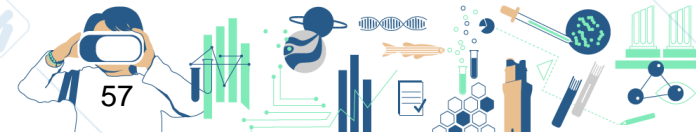
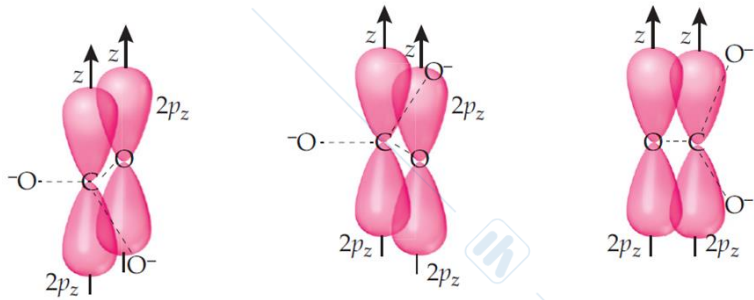
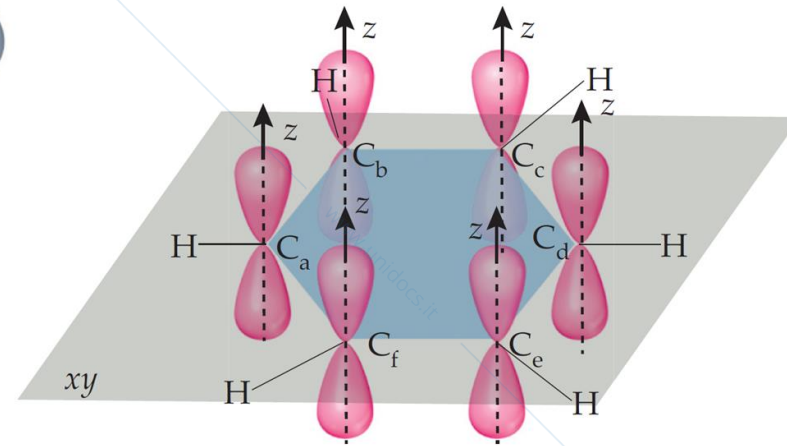
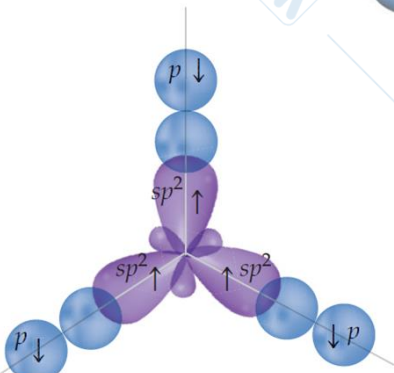
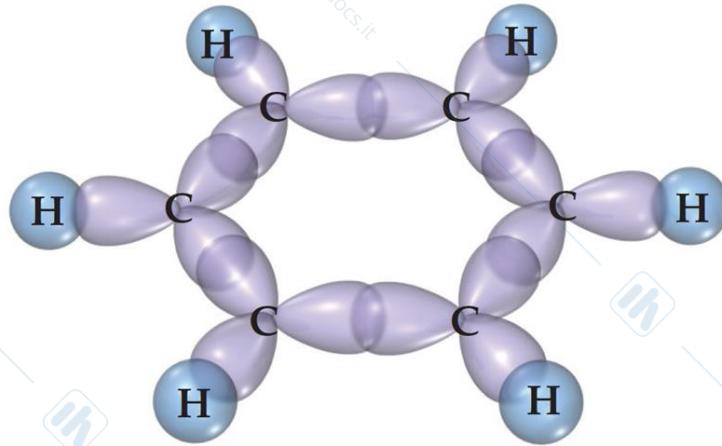


● Ibridazione sp^2 per l'atomo di carbonio



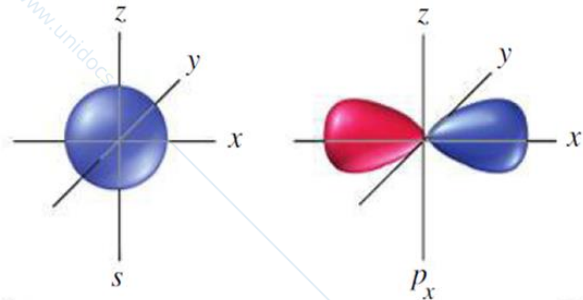
L'ibridazione sp^2

- Il **benzene** (C_6H_6) e l'anione **carbonato** (CO_3^{2-}).

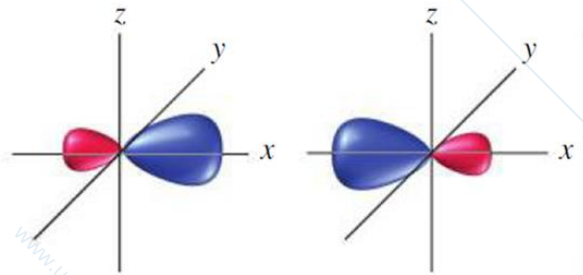


L'ibridazione sp

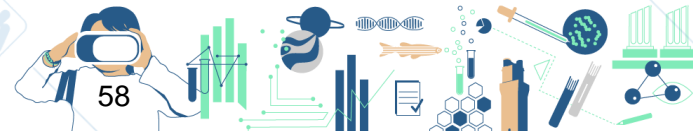
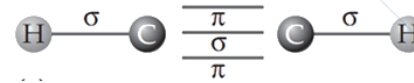
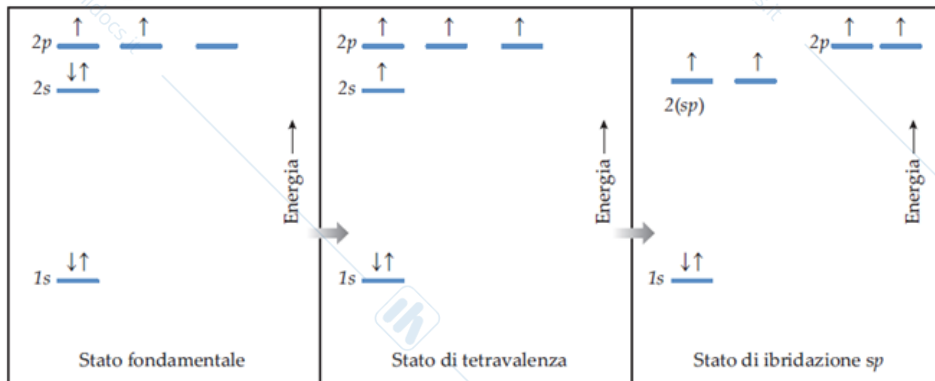
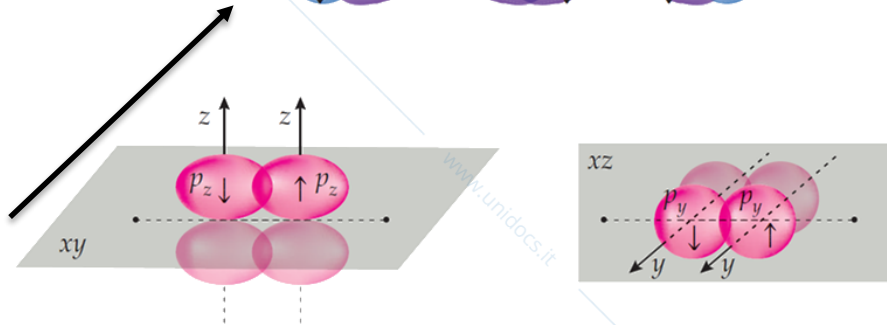
- La combinazione di un orbitale s e un orbitale p porta alla formazione di due orbitali sp con **ibridazione diagonale**.



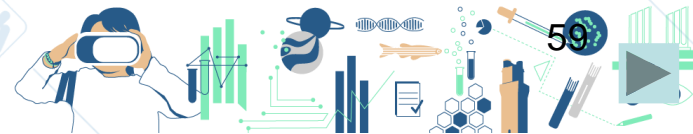
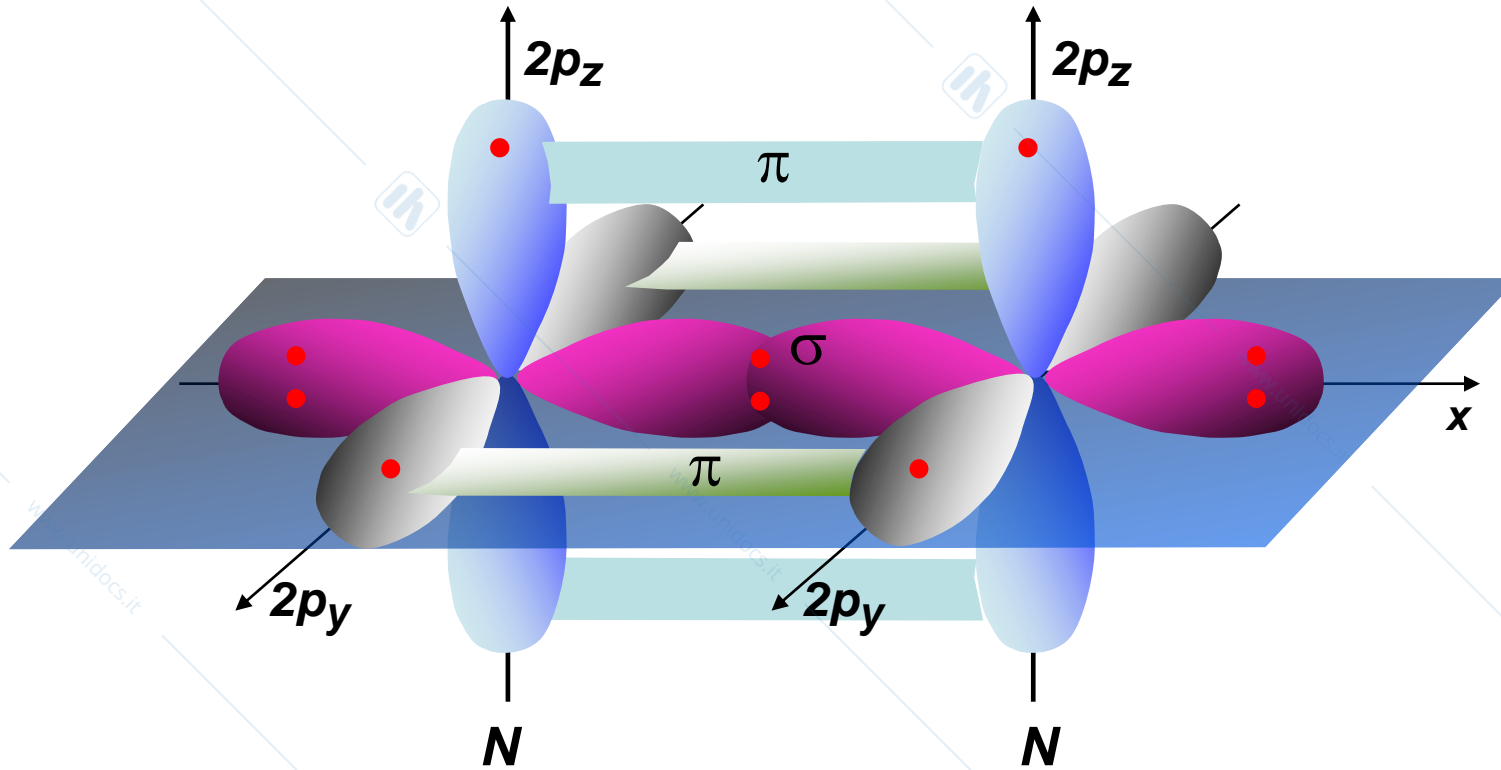
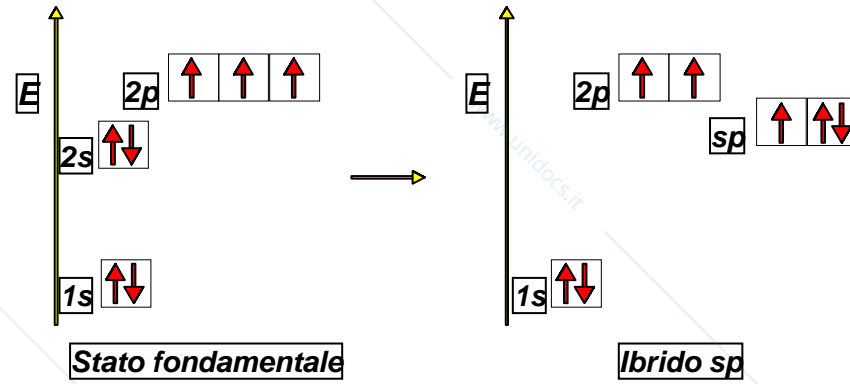
Combine to generate two sp orbitals



Which are represented as the set

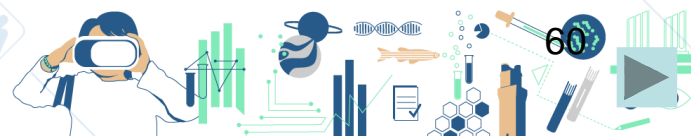
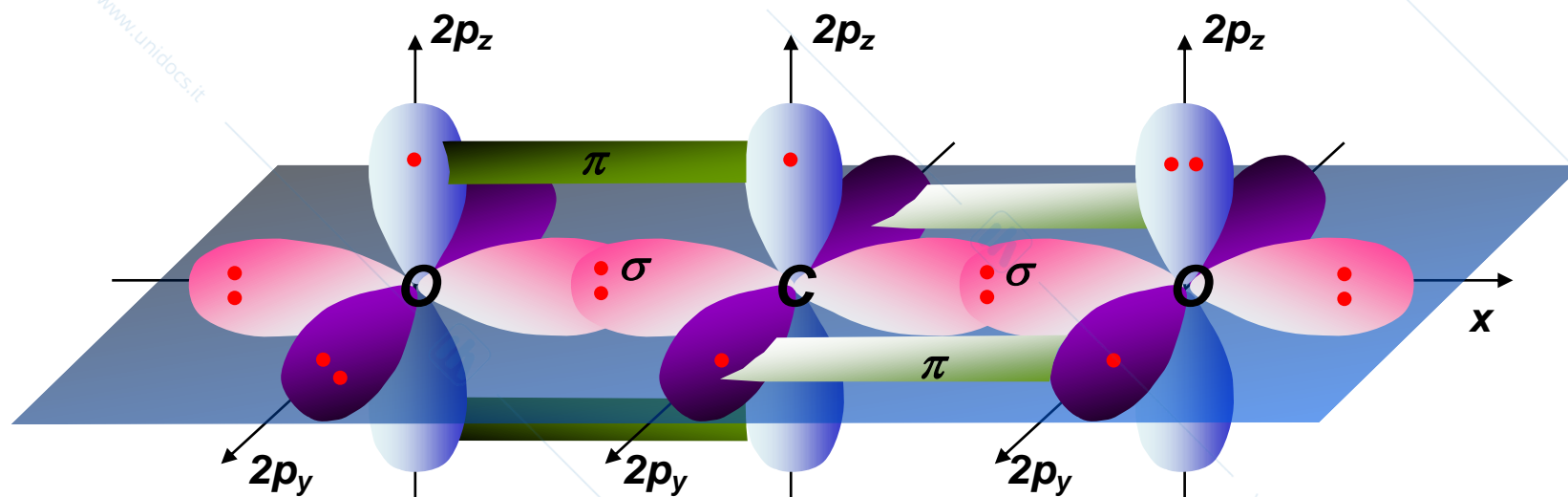


● Ibridazione sp per l'atomo di azoto



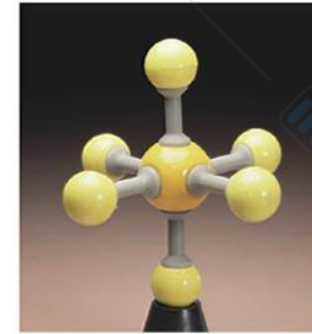
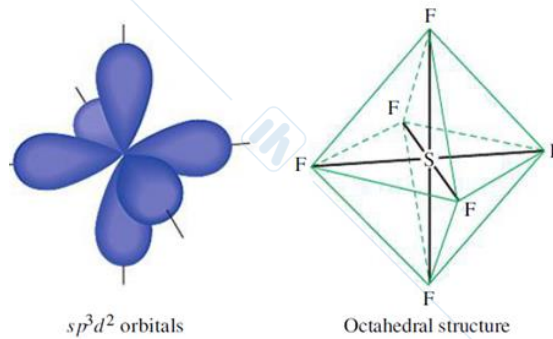
● **Esempio di ibridazione sp**

CO₂

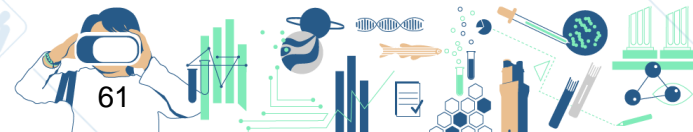


Le Ibridazioni d^2sp^3 e dsp^2

- La differenza di energia fra gli orbitali atomici che si combinano deve essere piccola.
- La combinazione fra due orbitali d (d_{x^2} e $d_{x^2-y^2}$), un orbitale s e tre orbitali p determina la formazione di sei orbitali equivalenti, con gli assi orientati dal centro ai vertici di un ottaedro regolare:

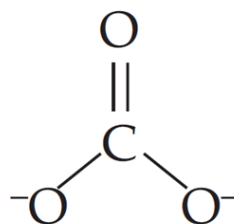


- Combinando insieme un orbitale d ($d_{x^2-y^2}$), un orbitale s e due orbitali p (p_x e p_y) si ottengono quattro orbitali equivalenti, con gli assi che giacciono nel piano xy e che sono diretti dal centro ai vertici di un quadrato:

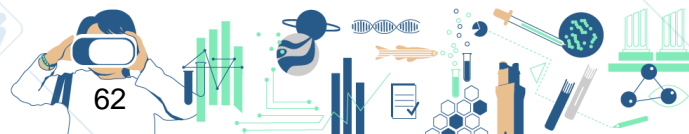
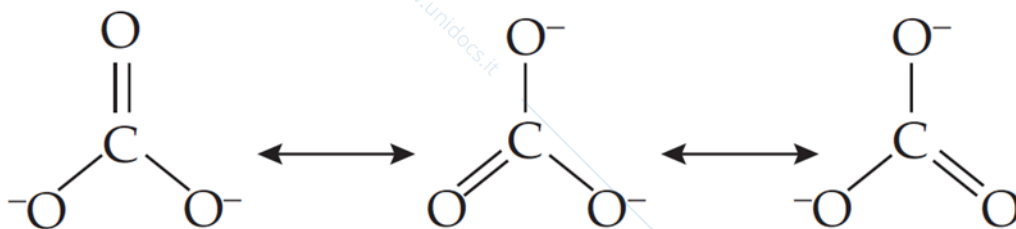


La Risonanza e le Formule Limiti

- Nell'anione **carbonato** (CO_3^{2-}) l'atomo di carbonio, tetravalente, forma tre legami di tipo σ e uno di tipo π con i tre atomi di ossigeno.

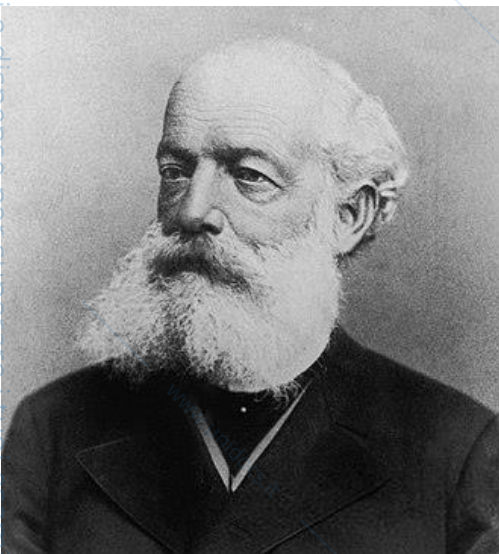


- Sperimentalmente non si osserva differenza tra i tre legami, né in lunghezza, né in energia.
- In questa molecola, come in tante altre, esiste il concetto di risonanza fra strutture limiti equivalenti, in questo caso tre:



La Risonanza e le Formule Limiti

- Si chiamano **forme canoniche limiti** (o **strutture limiti**) e definiscono come stato reale un qualcosa di intermedio tra queste formule.
- Differiscono nella distribuzione degli elettroni e non nella posizione dei nuclei.
- I vari legami sono da essere considerati equivalenti e di conseguenza il/i doppio/i legame/i è **delocalizzato** → la densità elettronica è distribuita uniformemente sui legami come anche le due cariche negative.



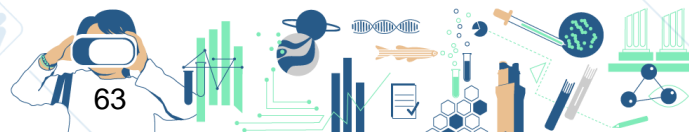
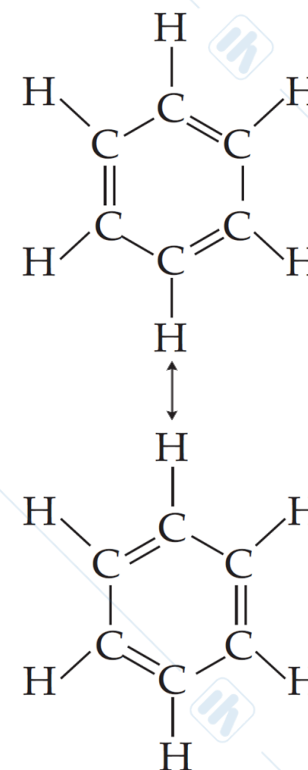
Friedrich August Kekulé
1865 ipotizza struttura



Auguste Laurent
1854 vero scopritore



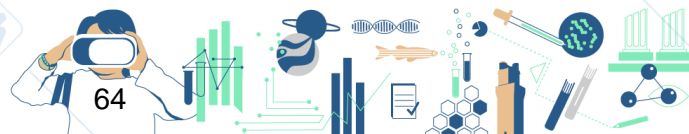
Dame Kathleen Lonsdale
1929 conferma con X-ray



La Teoria VSEPR

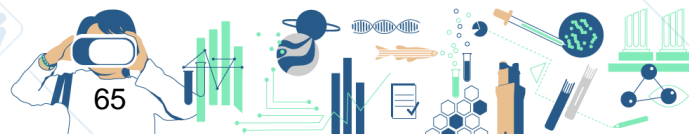
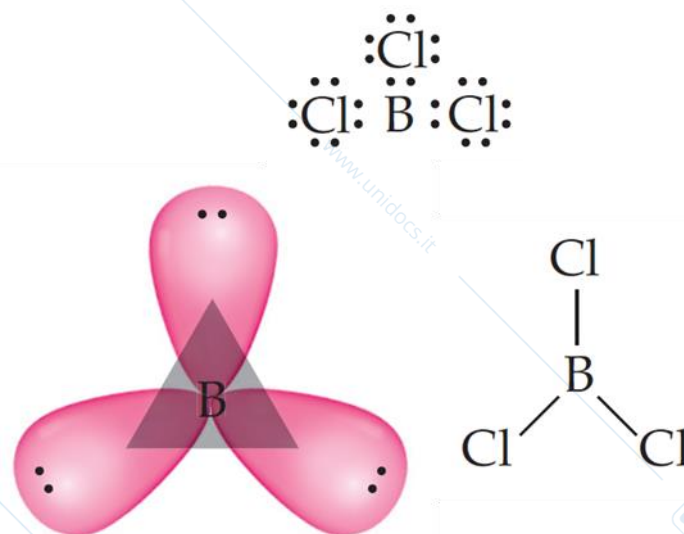
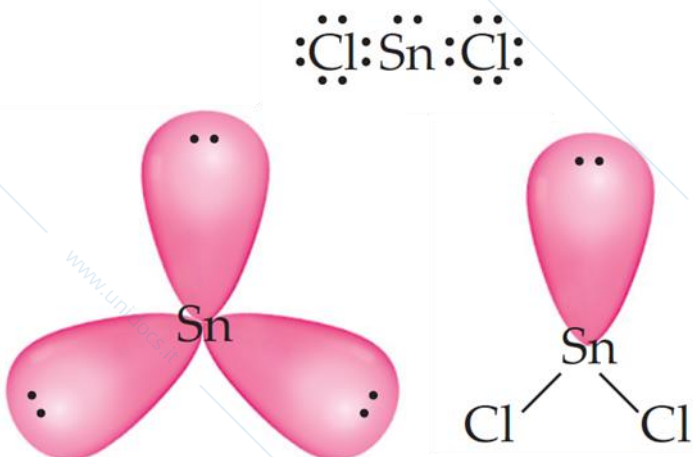
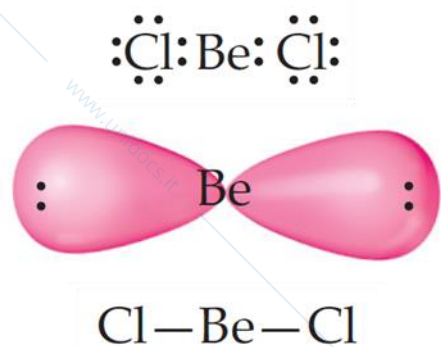
- Per conoscere la geometria delle molecole la teoria di Lewis non è sufficiente, specialmente quando sono presenti orbitali d e doppietti elettronici non di legame.
- La teoria della *repulsione dei doppietti elettronici del guscio di valenza* (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*, VSEPR) risolve la distribuzione spaziale degli atomi nelle molecole seguendo delle semplici regole.

Le coppie di elettroni si respingono a vicenda, indipendentemente dal fatto che siano in legami chimici (coppie di legame) o non condivise (coppie solitarie). Le coppie di elettroni assumono orientamenti su un atomo per ridurre al minimo le repulsioni.



La Teoria VSEPR

1. La VSEPR si basa sulla geometria attorno all'atomo centrale;
2. Si determina il numero totale di coppie di elettroni appartenenti all'atomo centrale;
3. Si posizionano queste coppie ad angoli che permettono la massima distanza tra loro;
4. Doppi e tripli legami vengono considerati come i legami singoli.

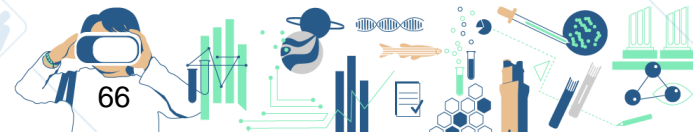


La Teoria VSEPR

- Per descrivere la geometria delle molecole esistono le **forme geometriche base**.
- Esse indicano la disposizione nello spazio dei doppietti, potendo così *dedurre la forma reale delle molecole seguendo la disposizione dei soli doppietti impegnati nei legami*.
- Nomenclatura → **A** atomo centrale, **X** gli m leganti ed **E** gli n doppietti di elettroni liberi:

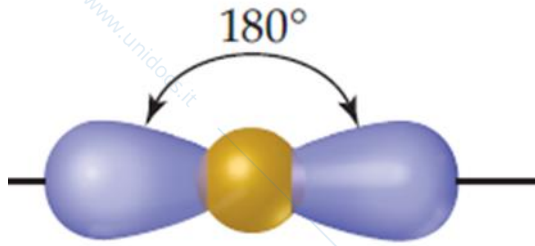


- La somma $m + n$ (i.e., *numero totale dei doppietti del guscio di valenza*) determina la **forma geometrica base**, mentre il numero m dei leganti determina la **forma reale della molecola**.



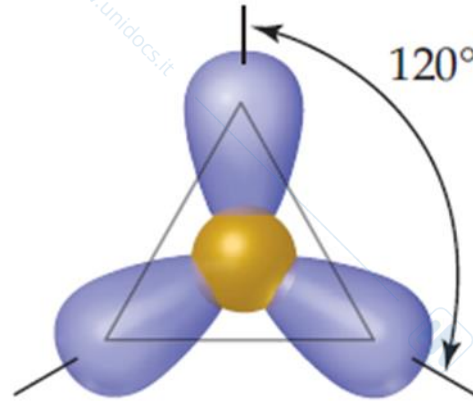
Le Geometrie nella Teoria VSEPR

due coppie di e⁻



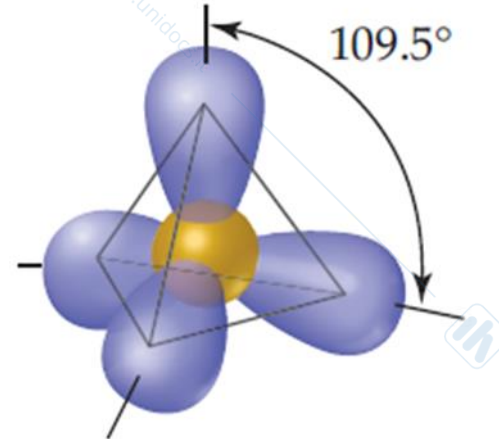
lineare

tre coppie di e⁻



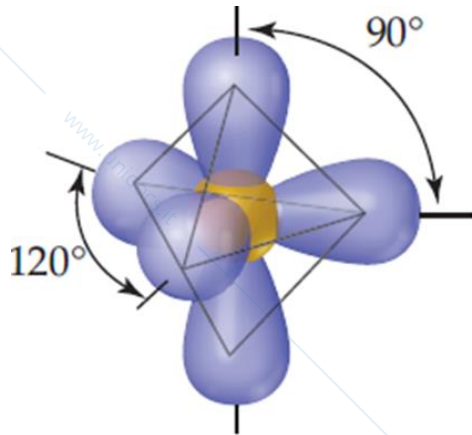
triangolare

quattro coppie di e⁻



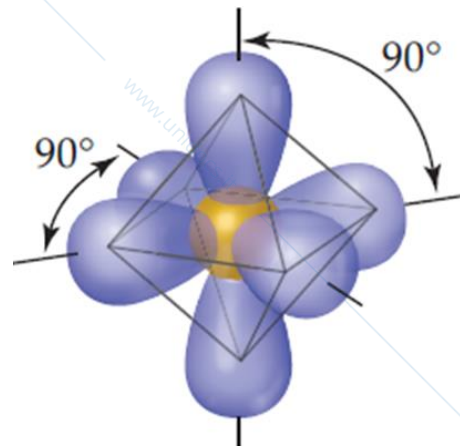
tetraedrico

cinque coppie di e⁻

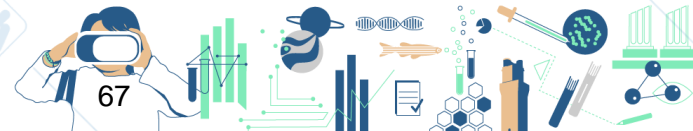


trigonale

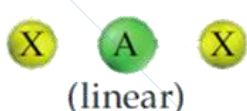
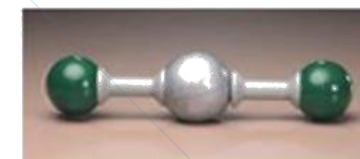
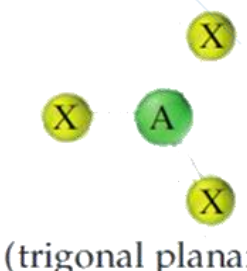

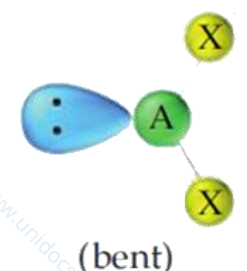

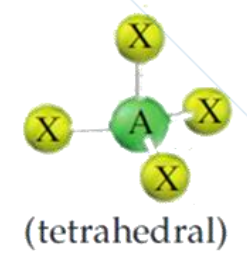

sei coppie di e⁻

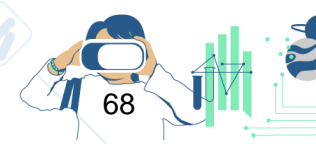


ottaedrica

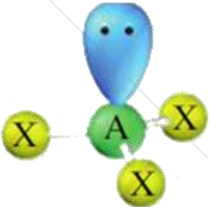
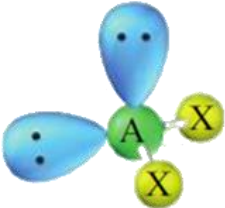
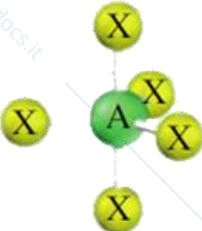


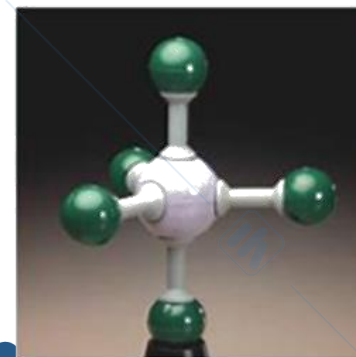
Le Geometrie nella Teoria VSEPR

Number of Electron Groups	Electron-Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Ideal Bond Angles	Example
2	linear	0	AX ₂	 <p>(linear)</p>	180°	BeCl ₂ 
3	trigonal planar	0	AX ₃	 <p>(trigonal planar)</p>	120°	BF ₃ 
3	trigonal planar	1	AX ₂ E	 <p>(bent)</p>	120°	SO ₂ 
4	tetrahedral	0	AX ₄	 <p>(tetrahedral)</p>	109.5°	CH ₄ 

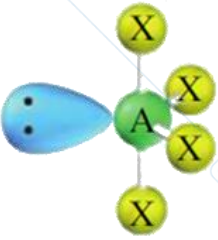
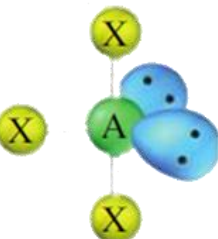
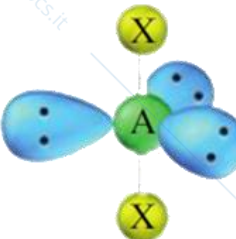


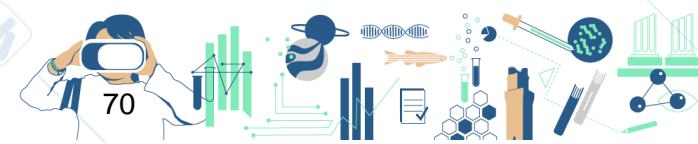
Le Geometrie nella Teoria VSEPR

Number of Electron Groups	Electron-Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Ideal Bond Angles	Example
	tetrahedral	1	AX ₃ E	 (trigonal pyramidal)	109.5°	NH ₃
	tetrahedral	2	AX ₂ E ₂	 (bent)	109.5°	H ₂ O
5	trigonal bipyramidal	0	AX ₅	 (trigonal bipyramidal)	90°, 120°	PCl ₅

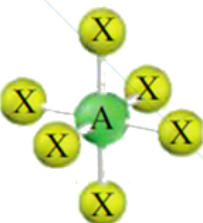
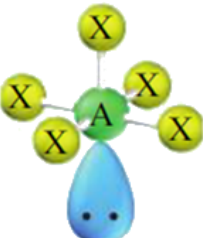
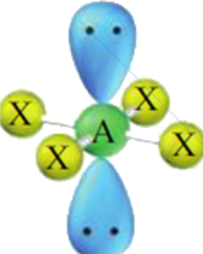


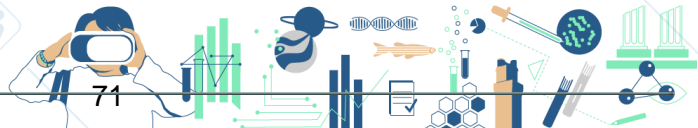
Le Geometrie nella Teoria VSEPR

Number of Electron Groups	Electron-Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Ideal Bond Angles	Example
	trigonal bipyramidal	1	AX_4E^b	 (seesaw)	$90^\circ, 120^\circ$	SF_4
	trigonal bipyramidal	2	AX_3E_2	 (T-shaped)	90°	ClF_3
	trigonal bipyramidal	3	AX_2E_3	 (linear)	180°	XeF_2



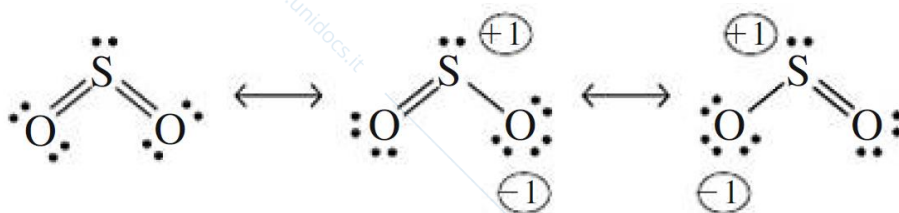
Le Geometrie nella Teoria VSEPR

Number of Electron Groups	Electron-Group Geometry	Number of Lone Pairs	VSEPR Notation	Molecular Geometry	Ideal Bond Angles	Example
6	octahedral	0	AX_6	 <p>(octahedral)</p>	90°	SF_6
	octahedral	1	AX_5E	 <p>(square pyramidal)</p>	90°	BrF_5
	octahedral	2	AX_4E_2	 <p>(square planar)</p>	90°	XeF_4



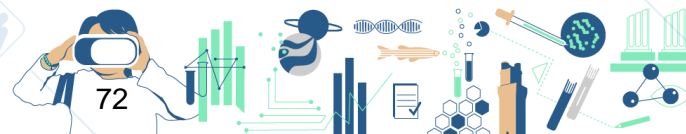
Legami Multipli nella Teoria VSEPR

- Tre ibridi di risonanza per la molecola SO_2 :



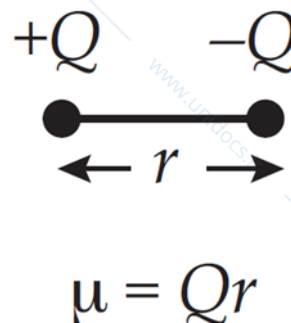
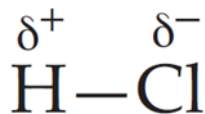
La molecola può essere rappresentata dalla formula AX_2E , quindi la *formula base* è trigonale planare, *reale a V* con angolo di 120° (sperimentalmente 119°).

$m + n$	Formula	Forma geometrica	Esempi
2	AX_2	Lineare	$\text{CO}_2, \text{NO}_2^+$
3	AX_3	Triangolare	$\text{COCl}_2, \text{NO}_3^-, \text{SO}_3$
	AX_2E	A forma di V	O_3, SO_2
4	AX_4	Tetraedrica	$\text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{SO}_4^{2-}$
	AX_3E	Piramide trigonale	ClO_3^-
	AX_2E_2	A forma di V	ClO_2^-
5	AX_5	Bipiramide trigonale	SOF_4
	AX_4E	Tetraedrica distorta	IO_2F_2^-
6	AX_6	Ottaedrica	H_5IO_6
	AX_5E	Piramide quadrata	XeOF_4

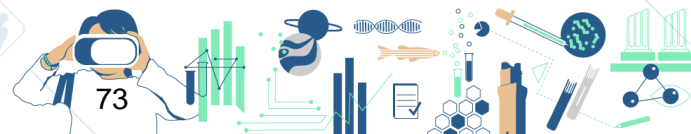


La Polarità delle Molecole

- La **distribuzione di carica** nella molecola è determinata dalla disposizione geometrica dei legami in una molecola, delle coppie di elettroni solitari e dai valori di elettronegatività degli atomi.
- La distribuzione di carica è fondamentale per definire le proprietà inter e intra molecolari.
- Nelle molecole biatomiche eteronucleari si parla di **legame covalente polare**, a causa della differente elettronegatività dei due atomi (e.g., HCl).
- Poiché l'elettronegatività di Cl è maggiore di quella di H allora gli elettroni di legame ***non sono ugualmente ripartiti fra Cl e H.***

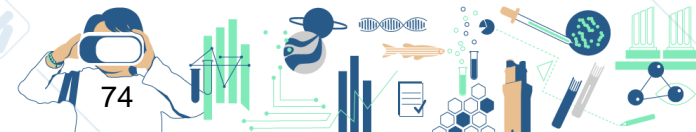
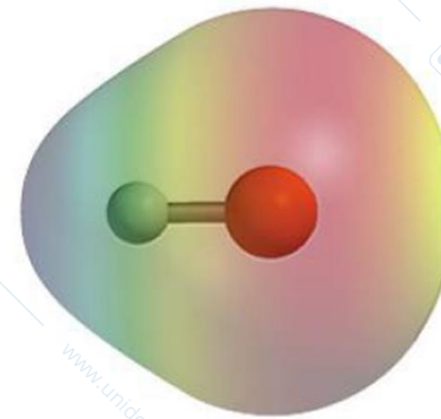


- Si forma un **dipolo**, con **momento dipolare μ** .



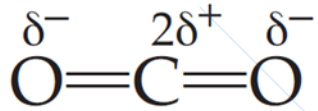
La Polarità delle Molecole

Molecola	Momento dipolare ($\times 10^{-30} \text{ C m}$)
HF	6.36
HCl	3.43
HBr	2.63
HI	1.27
H ₂ O	6.17
H ₂ S	3.12
NH ₃	4.88
PCl ₃	2.30
BCl ₃	0
SO ₂	5.42
CO ₂	0



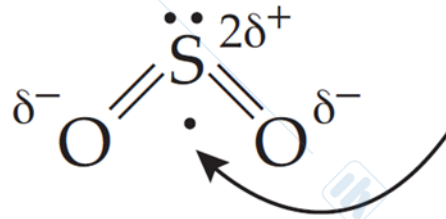
Geometria vs. Polarità

- Affinché una molecola abbia un momento dipolare, il baricentro delle cariche negative non deve coincidere con il baricentro delle cariche positive.



AX_2 , lineare

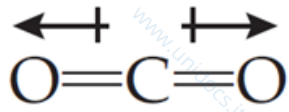
$$\mu = 0.00 \text{ Cm}$$



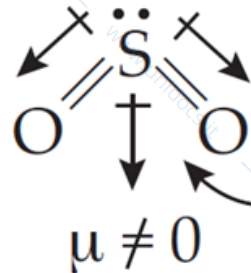
Centro della carica negativa

AX_2E , angolare

$$\mu = 5.42 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

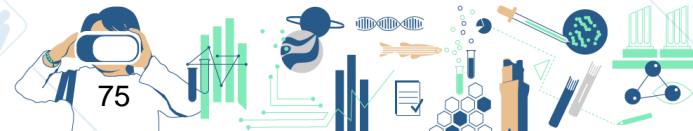


$$\mu = 0$$



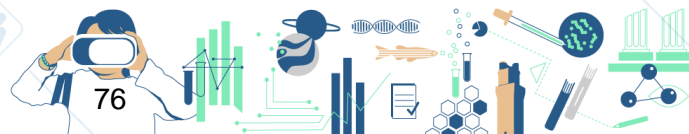
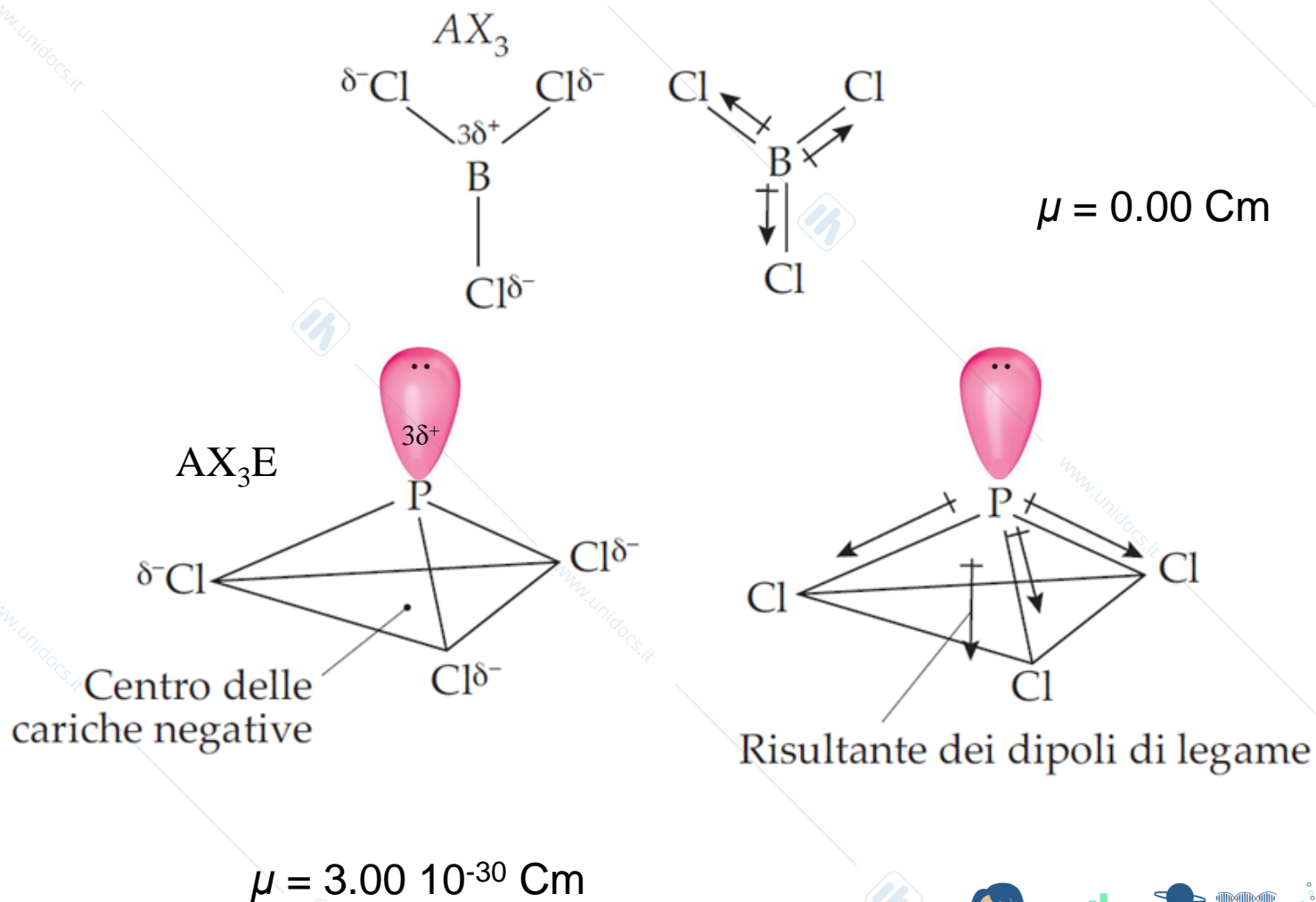
Somma vettoriale dei momenti dipolari SO

$$\mu \neq 0$$

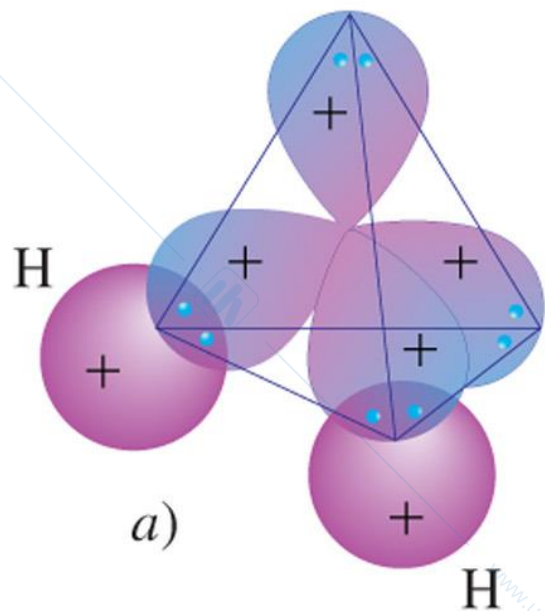


Geometria vs. Polarità

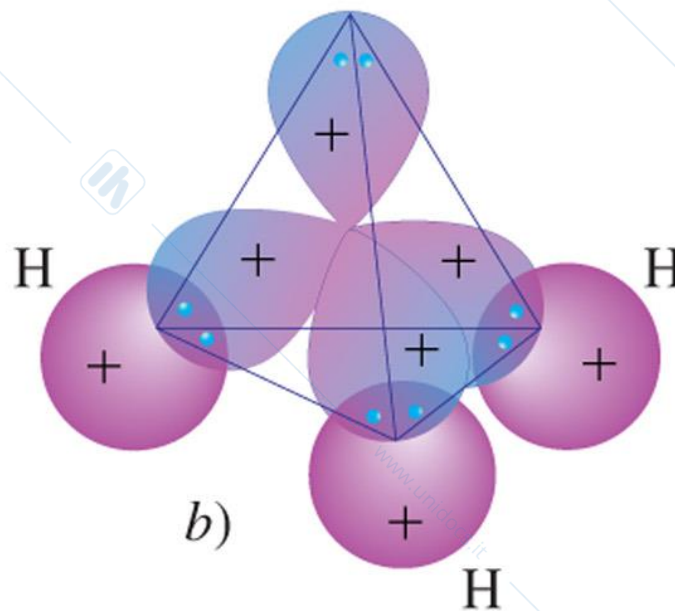
- La presenza di coppie solitarie di elettroni induce la presenza di momenti di dipolo nelle molecole:



La molecola d'acqua

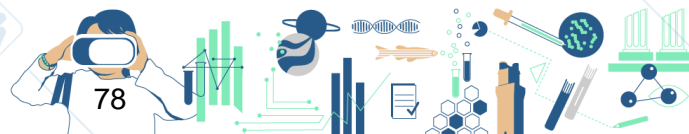


La molecola di ammoniaca



La Teoria degli Orbitali Molecolari

- Le teorie descritte finora danno una chiara descrizione di come sono legati gli atomi per formare le molecole e di quali sono le geometrie assunte, ma *non spiegano certe proprietà elettroniche delle molecole.*
- Nella **Teoria dell'Orbitale Molecolare** si vanno ad *assegnare gli elettroni di una molecola ad una serie di orbitali molecolari che appartengono alla molecola stessa nel suo complesso* (non sono localizzati in un atomo preciso).
- Questi orbitali molecolari sono funzioni matematiche tanto quanto quelle viste per gli orbitali atomici e descrivono la probabilità di trovare gli elettroni in un determinato volume.



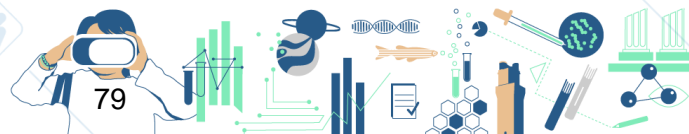
La Teoria degli Orbitali Molecolari

La Teoria degli Orbitali Molecolari segue alcune regole analoghe a quelle usate per descrivere la distribuzione elettronica negli atomi polielettronici:

1. si considera un sistema molecolare, inizialmente con un unico elettrone e con i vari nuclei alle distanze di equilibrio proprie della molecola completa;
2. si scrive l'equazione di Schrödinger per la molecola (con Ψ orbitale molecolare e non orbitale atomico):

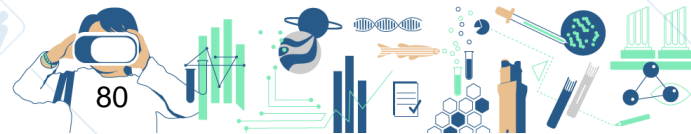
$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m (E - E_p)}{h^2} \Psi = 0$$

3. si risolve questa equazione e si trovano le soluzioni, cioè si determinano i vari orbitali molecolari (policentrici) che possono esistere nel campo creato da questo insieme di nuclei;
4. ciascuna funzione d'onda molecolare corrisponde a un preciso valore dell'energia, E . I valori di energia relativi ai vari orbitali molecolari individuano l'insieme dei livelli energetici della molecola considerata;
5. le Ψ sono caratterizzate da appropriati numeri quantici e prendono i nomi seguenti: orbitale molecolare σ , π , ϵ , etc.;



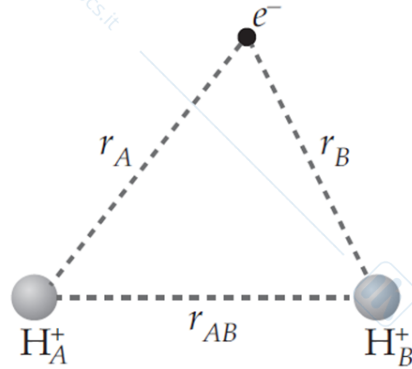
La Teoria degli Orbitali Molecolari

6. le soluzioni dell'equazione di Schrödinger hanno lo stesso significato fisico che avevano per i singoli atomi e quindi $|\Psi|dV^2$ descrive la probabilità di trovare l'elettrone nell'elemento di volume dV ed il suo integrale vale 1;
7. una volta ottenuti gli orbitali molecolari, il riempimento avviene secondo il principio dell'Aufbau (uno alla volta negli orbitali a disposizione iniziando il riempimento dall'orbitale molecolare a più bassa energia, tenendo conto del principio di esclusione di Pauli e della massima molteplicità di Hund);
8. non si riesce comunque a risolvere esattamente l'equazione di Schrödinger.

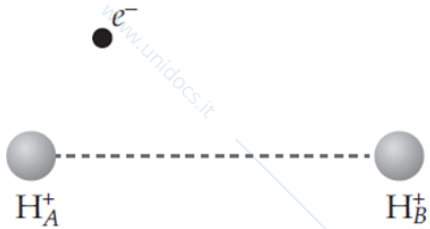


Il metodo LCAO

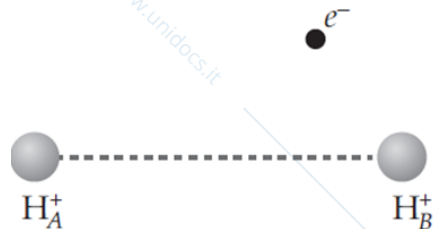
- Molecola modello lo ione H_2^+ , ovvero la molecola più semplice possibile (due protoni ed un elettrone).



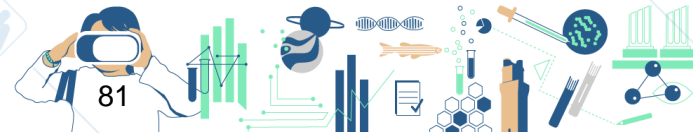
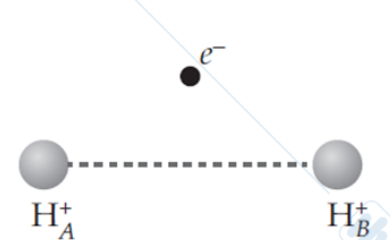
H_A^+ e H_B^+ distanti con e^- vicino a H_A^+ $\rightarrow \Psi$ descritta da Ψ_A



H_A^+ e H_B^+ distanti con e^- vicino a H_B^+ $\rightarrow \Psi$ descritta da Ψ_B



H_A^+ e H_B^+ vicini con e^- vicino ad entrambi $\rightarrow \Psi$ descritta da Ψ_A e Ψ_B



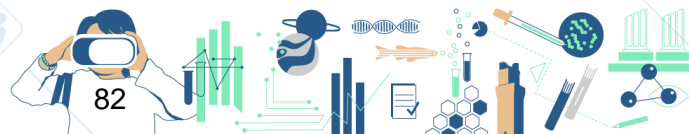
Il metodo LCAO

- L'orbitale molecolare Ψ sarà definito come $\Psi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$, con C_A e C_B coefficienti numerici.
- A questo punto si danno dei *valori variabili* a C_A e C_B e si calcola l'energia (E_N) associata al risultante $\Psi \rightarrow E_N$ dovrà avere un valore inferiore a all'energia dei due atomi presi separatamente e la combinazione di C_A e C_B che darà il valore più basso sarà quella che meglio approssimerà Ψ .
- Quando ciò avviene si ha un minimo di E nella molecola considerata e quindi si otterranno due equazioni lineari:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

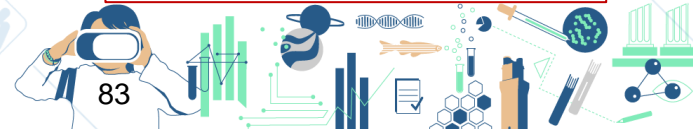
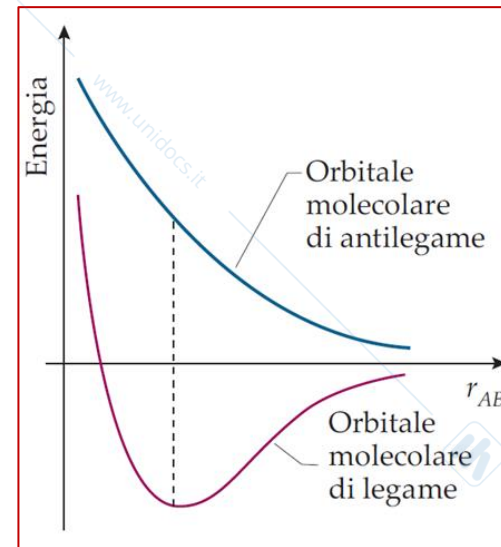
- Risolte le equazioni si ottengono dei valori di E e C_A/C_B .
- L'equazione dalla quale si può ottenere l'energia ha due radici, una per $C_A = C_B$ e un'altra per $C_A = -C_B$, vi sono quindi due combinazioni lineari:

$$\Psi_\ell = C_A(\psi_A + \psi_B) \quad \text{e} \quad \Psi_a = C_A(\psi_A - \psi_B)$$



Il metodo LCAO

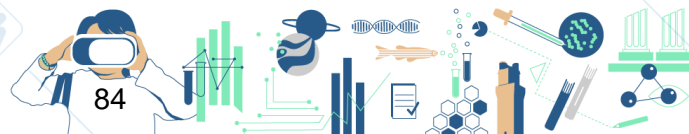
- La funzione Ψ_e (**orbitale molecolare legante**) descrive una nuvola di carica nella quale vi è un accumulo di densità dell'elettrone nella regione tra i nuclei (efficace schermaggio tra di loro), portando alla formazione di un legame.
- La funzione Ψ_a (**orbitale molecolare antilegante**) rappresenta uno stato di più alta energia nel quale gli elettroni sono dislocati fuori dalla regione internucleare.
- **Una Ψ_e effettiva solo se:**
 1. Ψ_A e Ψ_B rappresentano stati di energia vicina;
 2. Ψ_A e Ψ_B si sovrappongono per una notevole estensione;
 3. Ψ_A e Ψ_B hanno la stessa simmetria rispetto all'asse molecolare AB.
- L'andamento dell'energia in funzione della distanza interatomica ha un minimo per Ψ_e , mentre continua a scendere per Ψ_a .
- quando n orbitali atomici si combinano si originano n orbitali molecolari (metà di legame e metà di antilegame), a cui corrispondono livelli energetici che possono essere tra loro tutti distinti o anche in parte coincidenti.



Le Funzioni d'Onda degli OM

- In H_2^+ le funzioni d'onda Ψ_A e Ψ_B corrispondono agli orbitali atomici $1s_A$ e $1s_B$, la cui combinazione lineare per dare l'orbitale molecolare è:

$$\begin{array}{l} \Psi_\ell = N_\ell (\Psi_A + \Psi_B) \quad e \quad \Psi_a = N_a (\Psi_A - \Psi_B) \quad \xrightarrow{\text{fattore di normalizzazione}} \\ \downarrow \\ \int_{V=\infty} |\Psi_\ell|^2 dV = 1 \\ \downarrow \\ \int_{V=\infty} [N_\ell (\Psi_A + \Psi_B)]^2 dV = 1 \\ \downarrow \\ N_\ell^2 \int_{V=\infty} \Psi_A^2 dV + N_\ell^2 \int_{V=\infty} \Psi_B^2 dV + 2N_\ell^2 \int_{V=\infty} \Psi_A \Psi_B dV = 1 \\ \downarrow \\ N_\ell^2 \cdot 1 + N_\ell^2 \cdot 1 + 2N_\ell^2 \cdot S = 1 \end{array}$$



Le Funzioni d'Onda degli OM

$$N_\ell = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

$$N_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

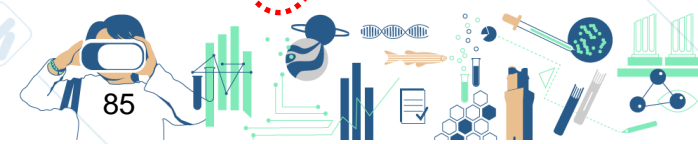
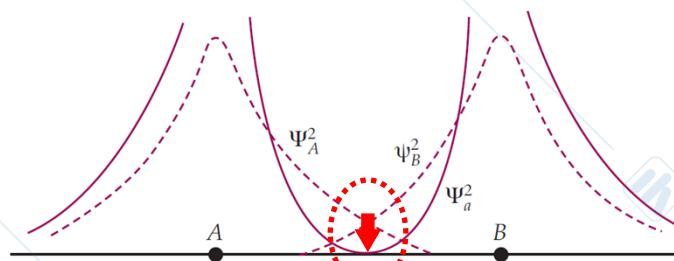
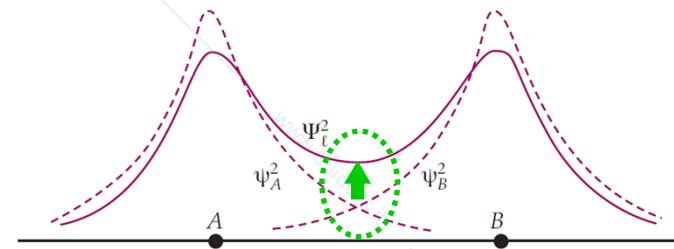
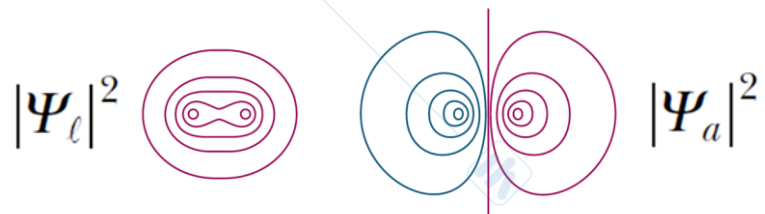


≈

$$\psi_\ell = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A + \psi_B) \quad \text{e} \quad \psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_A - \psi_B)$$

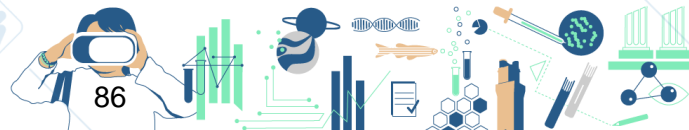
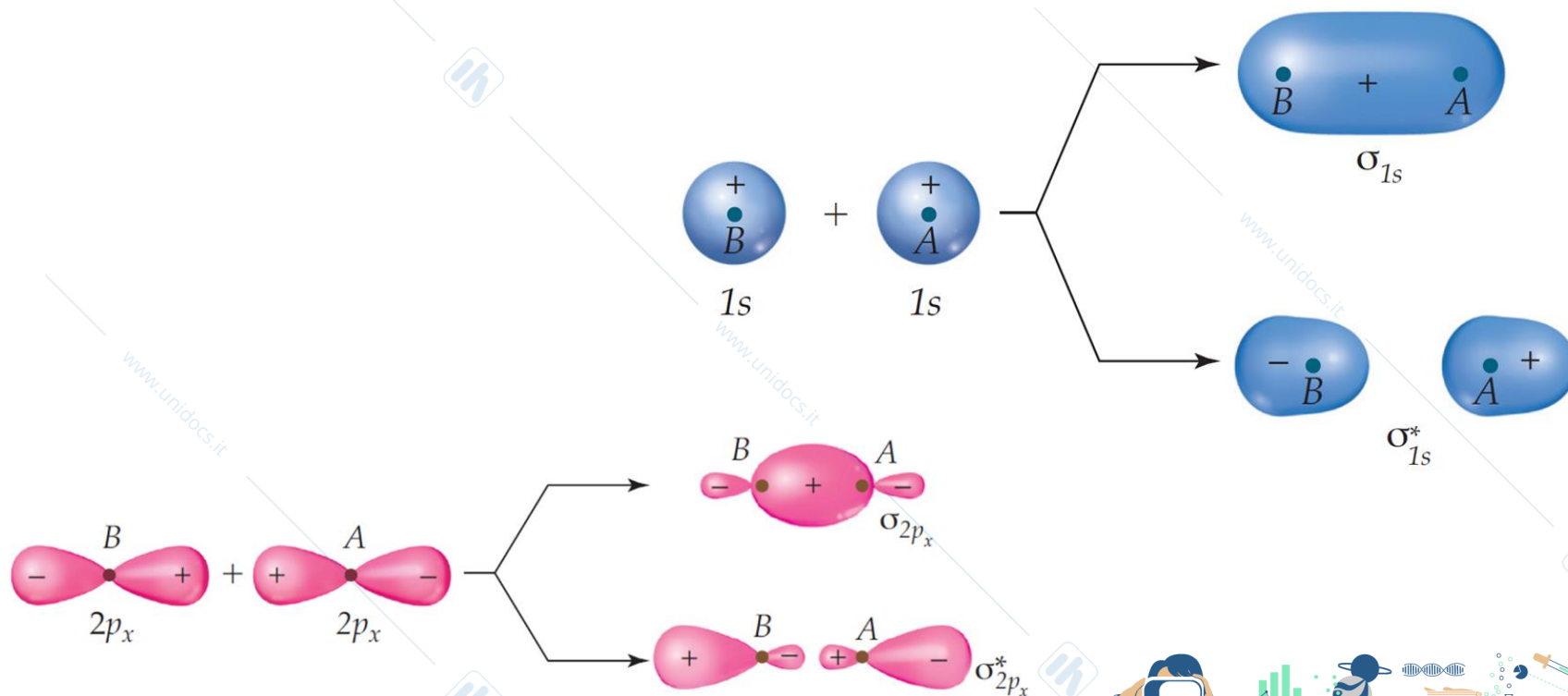
$$|\Psi_\ell|^2 = \frac{1}{2}(\psi_A^2 + \psi_B^2 + 2\psi_A\psi_B)$$

$$|\Psi_a|^2 = \frac{1}{2}(\psi_A^2 + \psi_B^2 - 2\psi_A\psi_B)$$



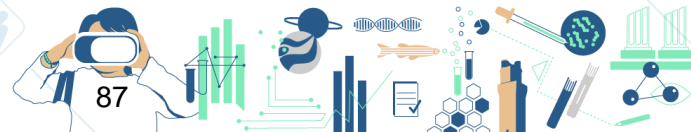
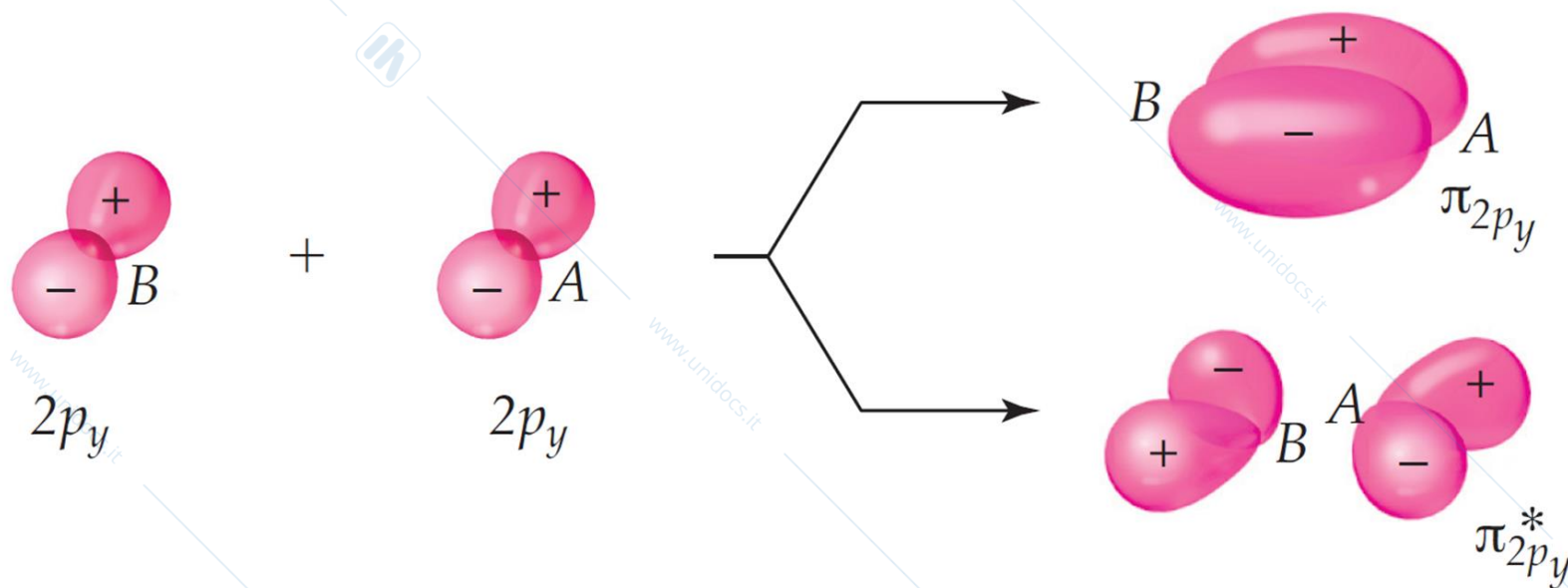
Gli Orbitali Molecolari σ e σ^*

- Gli orbitali molecolari di legame a simmetria cilindrica, come quello visto in H_2^+ , vengono indicati con la lettera $\underline{\sigma}$ avente come *pedice l'orbitale atomico di origine* (e.g., $1s$).
- Gli orbitali molecolari di antilegame, sempre a simmetria cilindrica, vengono indicati con la lettera $\underline{\sigma^*}$.
- OM provenienti da OA con n superiore (e.g., $2s$) saranno indicati anch'essi con la lettera σ , ma avranno energia superiore.



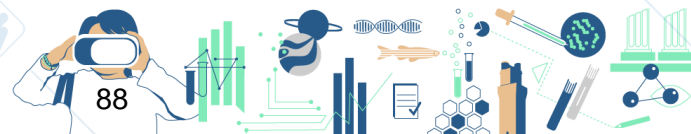
Gli Orbitali Molecolari π e π^*

- Nella combinazione di orbitali atomici di tipo np_y e np_z entrambi i lobi (*i.e.*, negativo e positivo) si sovrappongono, formando degli orbitali molecolari di tipo $\pi_{np_y/z}$ e $\pi^*_{np_y/z}$, di legame ed antilegame, rispettivamente.

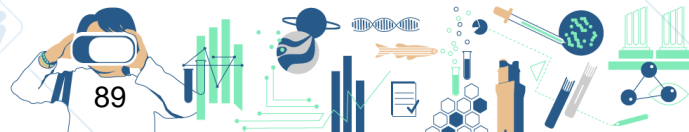
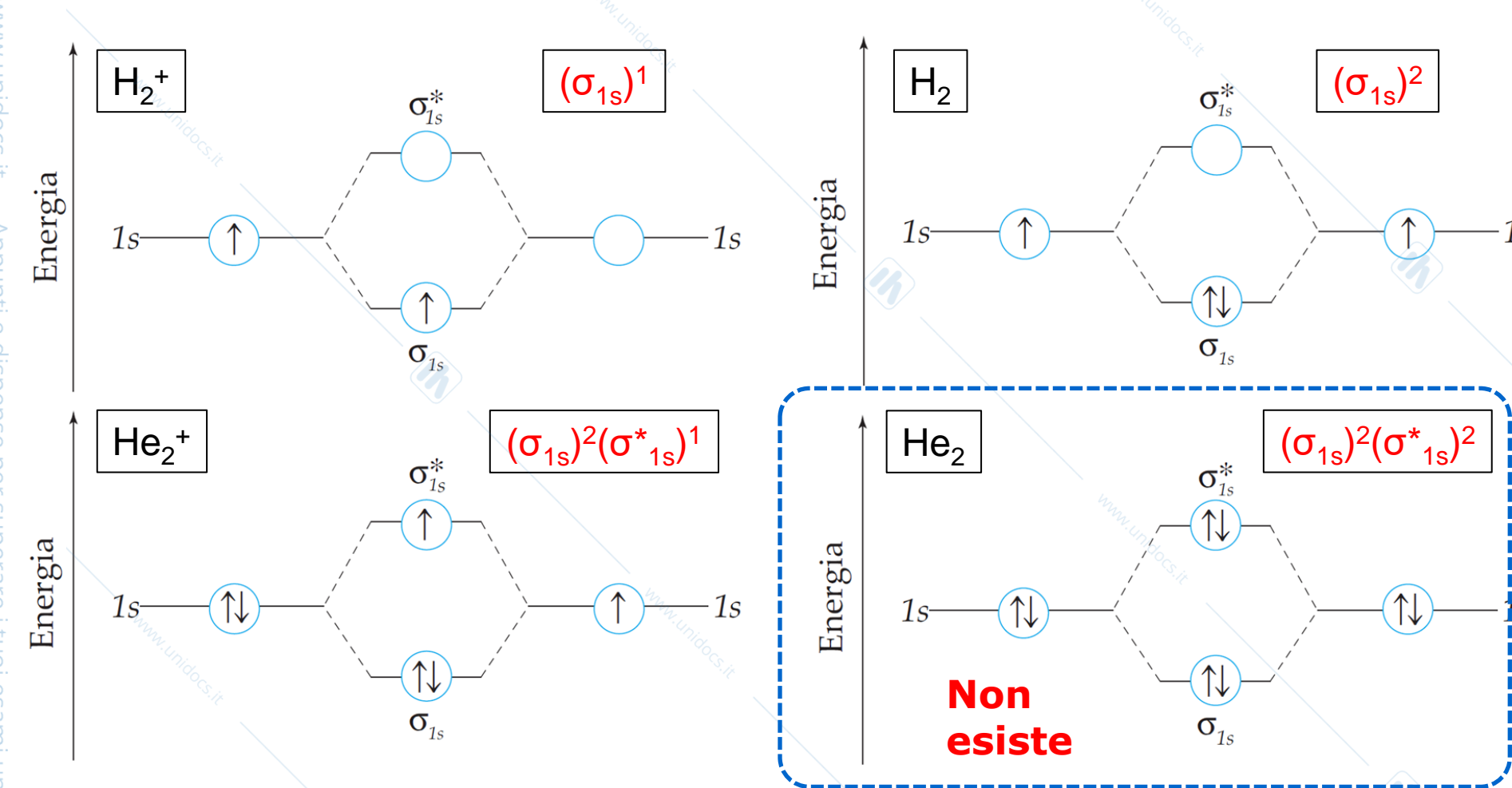


I Diagrammi dei Livelli Energetici

- Schema per *disegnare i livelli energetici nelle molecole*:
 1. Si disegna il diagramma posizionando agli estremi (*i.e.*, dx e sx) gli orbitali atomici (OA), mentre al centro gli orbitali molecolari (OM);
 2. Il numero degli OM che si formano è pari al numero totale degli OA che si combinano;
 3. Dei due OM che si formano, uno è di legame ed ha energia inferiore, l'altro è di antilegame ed ha energia superiore;
 4. Si determina il numero totale di elettroni provenienti dagli atomi che compongono la molecola, inserendoli negli OA;
 5. Si aggiungono poi questi elettroni negli OM mettendo ogni elettrone nel livello energetico più basso possibile;
 6. Al massimo due elettroni con spin opposto per singolo OM (principio di Pauli);
 7. Gli elettroni debbono occupare tutti gli orbitali della stessa energia singolarmente ed a spin parallelo prima che inizi l'appaiamento (regola di Hund).



Esempi di Diagrammi - 1° periodo



Esempi di Diagrammi - 2° periodo

- Negli elementi con $Z < 8$ l'ordine energetico degli OM è:

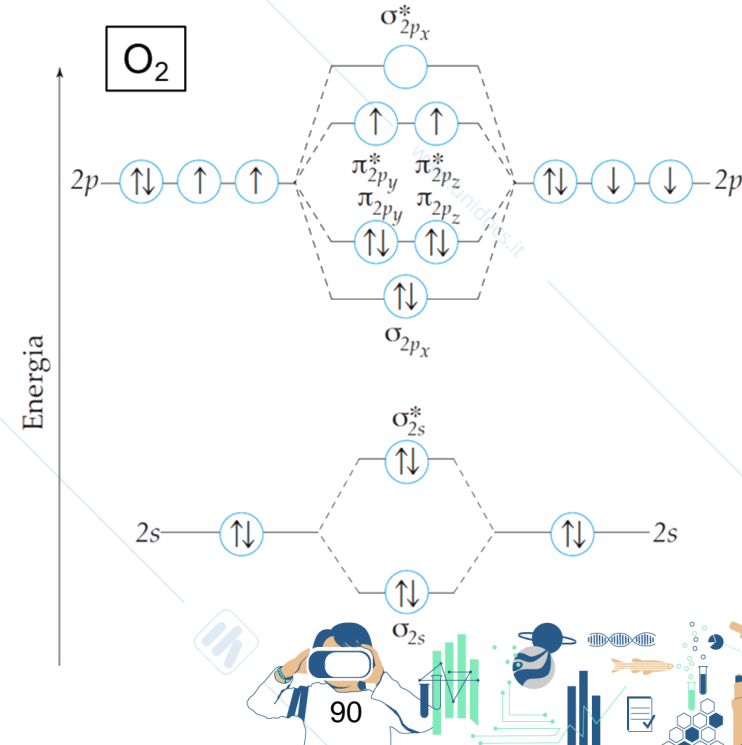
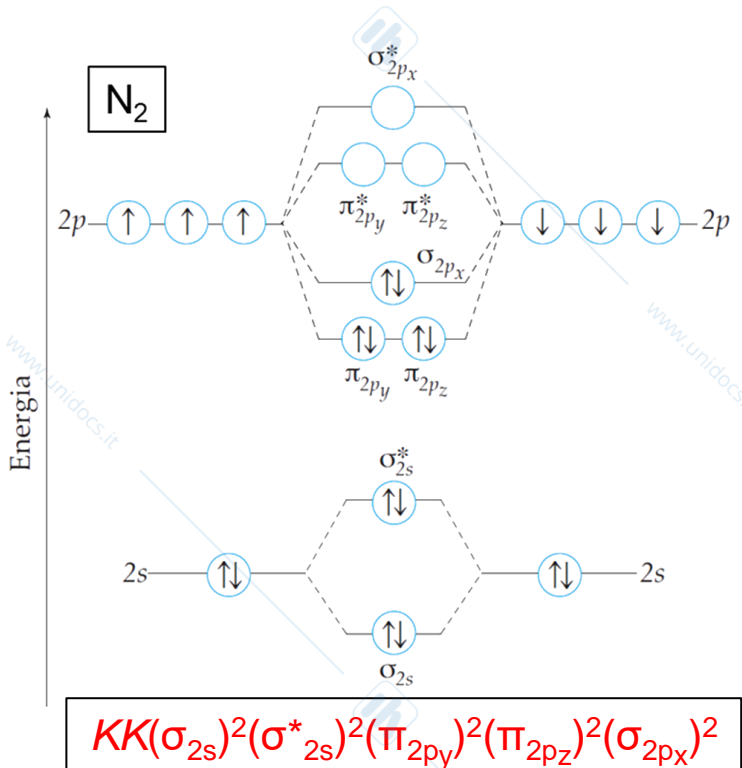
$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \sigma_{2px} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

- Negli elementi con $Z \geq 8$ l'ordine energetico degli OM è:

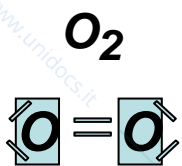
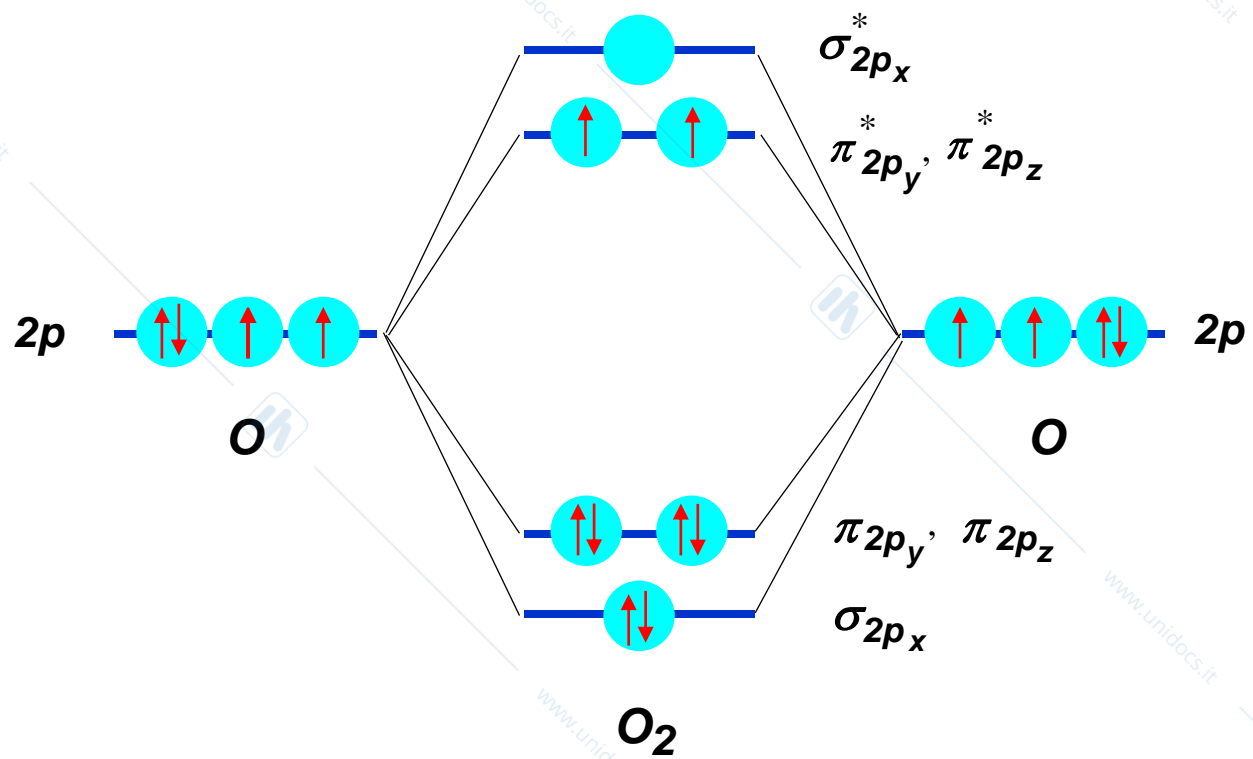
$$\sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2px} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* < \sigma_{2px}^*$$

- Si possono trascurare i 4 elettroni contenuti negli orbitali atomici 1s perché non danno alcun contributo alla stabilità delle molecole e nessun contributo al legame.

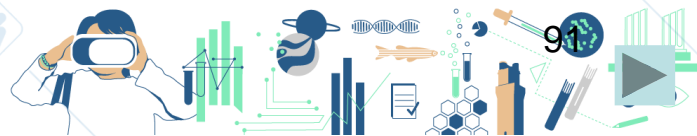
$$KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1(\pi_{2pz}^*)^1$$



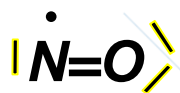
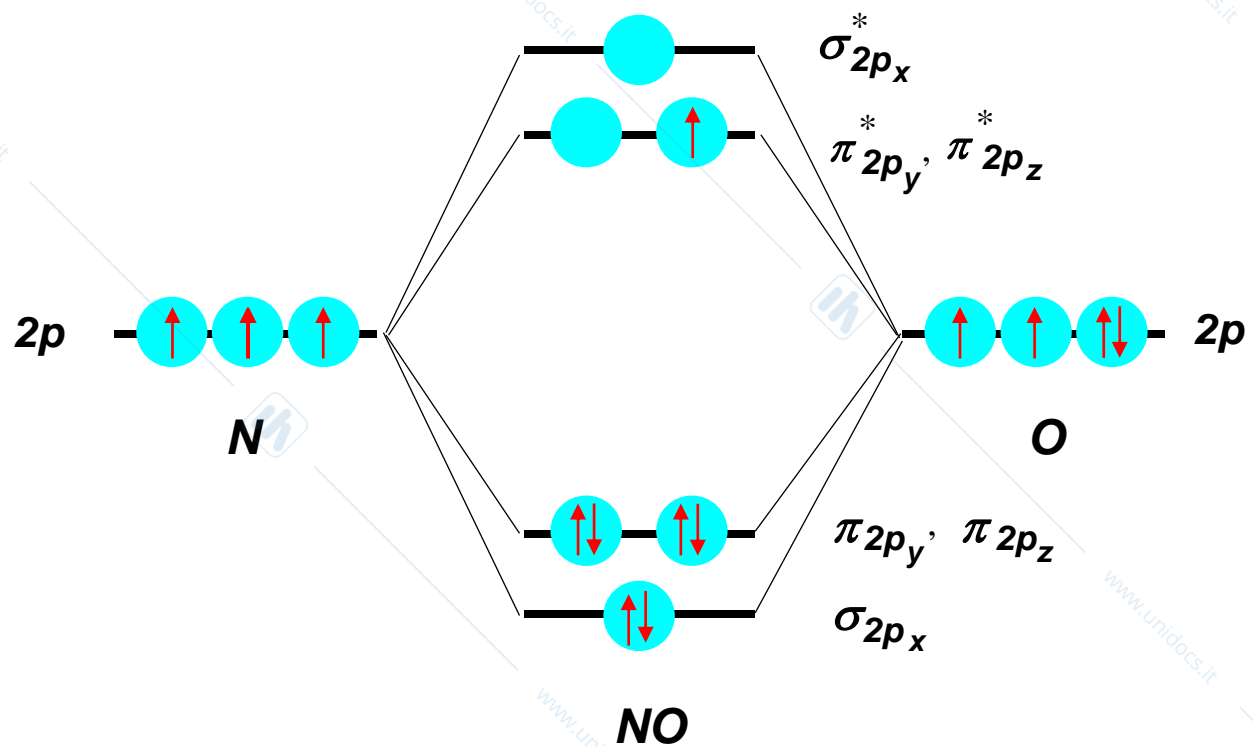
● Molecola O₂



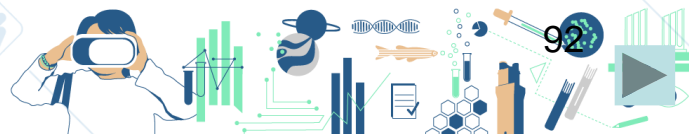
O.L. = 2 Molecola paramagnetica



● **Molecola NO**



O.L. = 2,5 Molecola paramagnetica

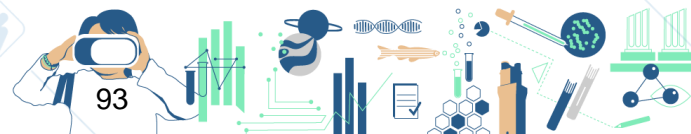


L'Ordine di Legame

- L'Ordine di Legame viene definito come la metà della differenza tra gli elettroni che occupano gli orbitali molecolari di legame (n_ℓ) e gli elettroni che occupano gli orbitali molecolari di legame (n_a):

$$\text{ordine di legame} = \frac{n_\ell - n_a}{2}$$

- La presenza di *elettroni negli orbitali di legame porta alla formazione del legame*, mentre la presenza di *elettroni negli orbitali di antilegame si oppone alla formazione del legame*.
- Affinché il legame sia stabile n_ℓ deve essere maggiore di n_a .
- Se l'ordine di legame è 1 si parla di legame singolo, se è 2, di legame doppio, se è 3, di legame triplo.
- Quanto *più alto è l'ordine di legame*, tanto *maggiore è l'energia di legame*.



L'Ordine di Legame

$$\text{ordine di legame } (H_2^+) = \frac{1 - 0}{2} = \frac{1}{2}$$

$$E = 270 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{ordine di legame } (H_2) = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

$$E = 435 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{ordine di legame } (He_2^+) = \frac{2 - 1}{2} = \frac{1}{2}$$

$$\text{ordine di legame } (He_2) = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

Non esiste!

$$\text{ordine di legame } (N_2) = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

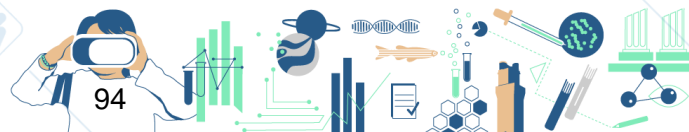
$$E = 942 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Triplo legame, 1
 σ e 2 π

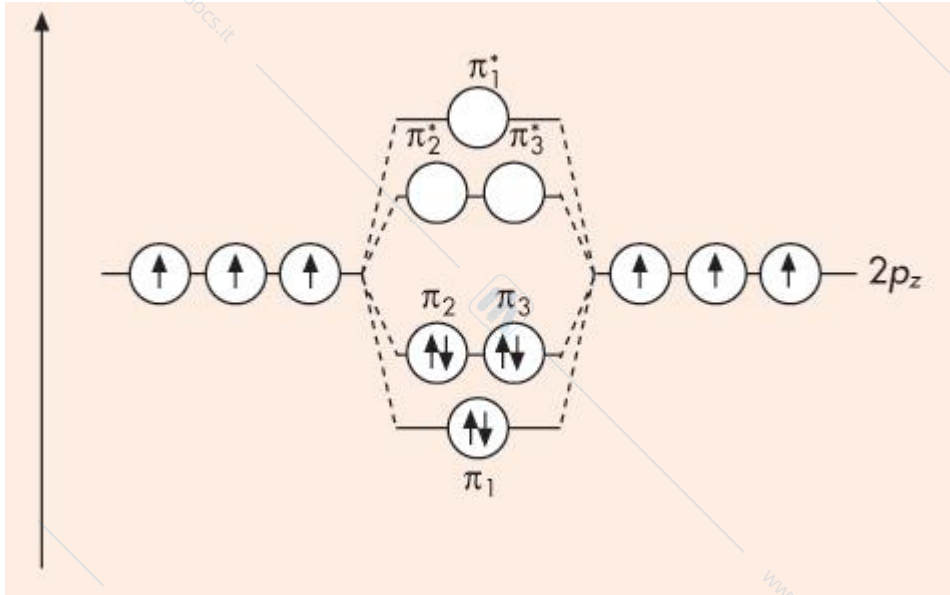
$$\text{ordine di legame } (O_2) = \frac{10 - 6}{2} = 2$$

$$E = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$$

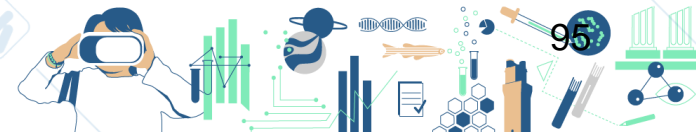
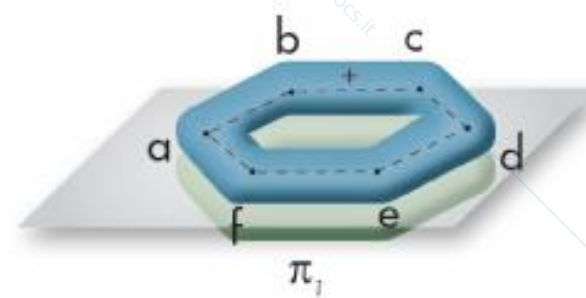
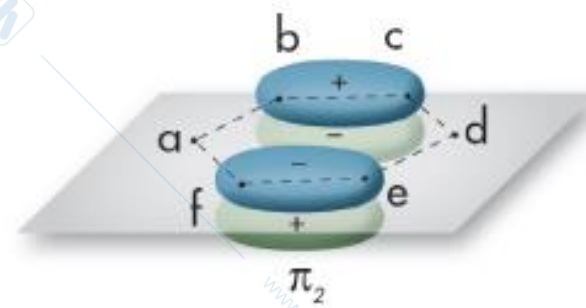
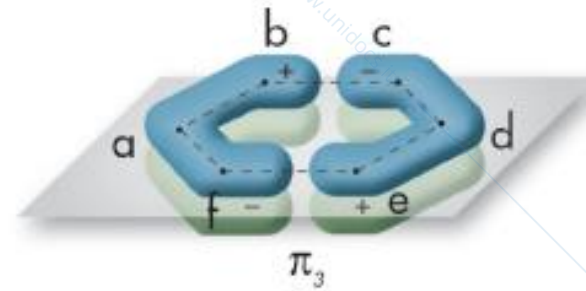
Doppio legame



Schema di distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari π del benzene

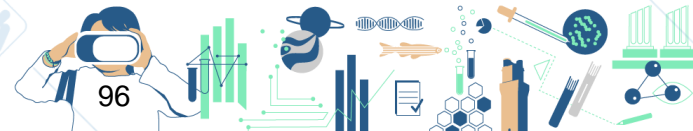
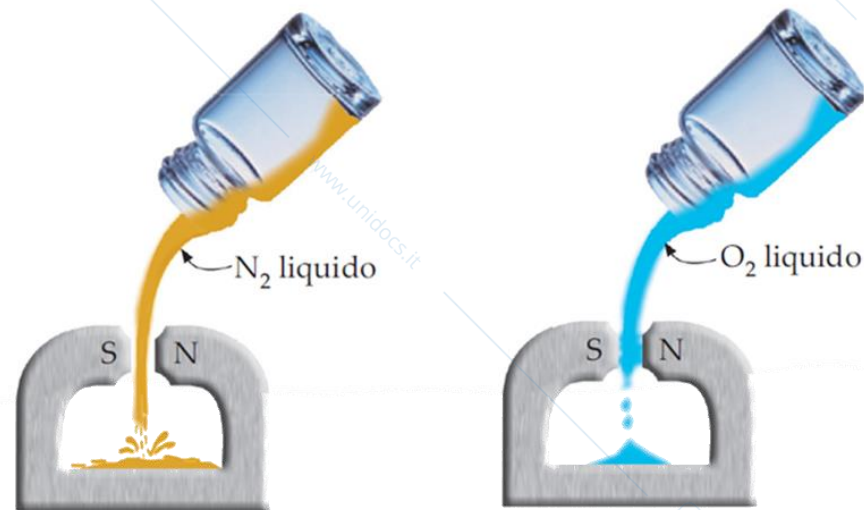


Distanza legami C-C 1.39 Å
Distanza legami C-H 1.08 Å



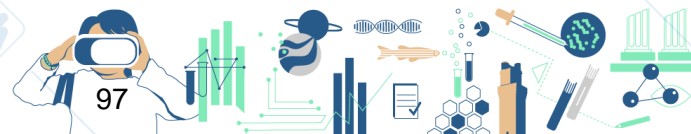
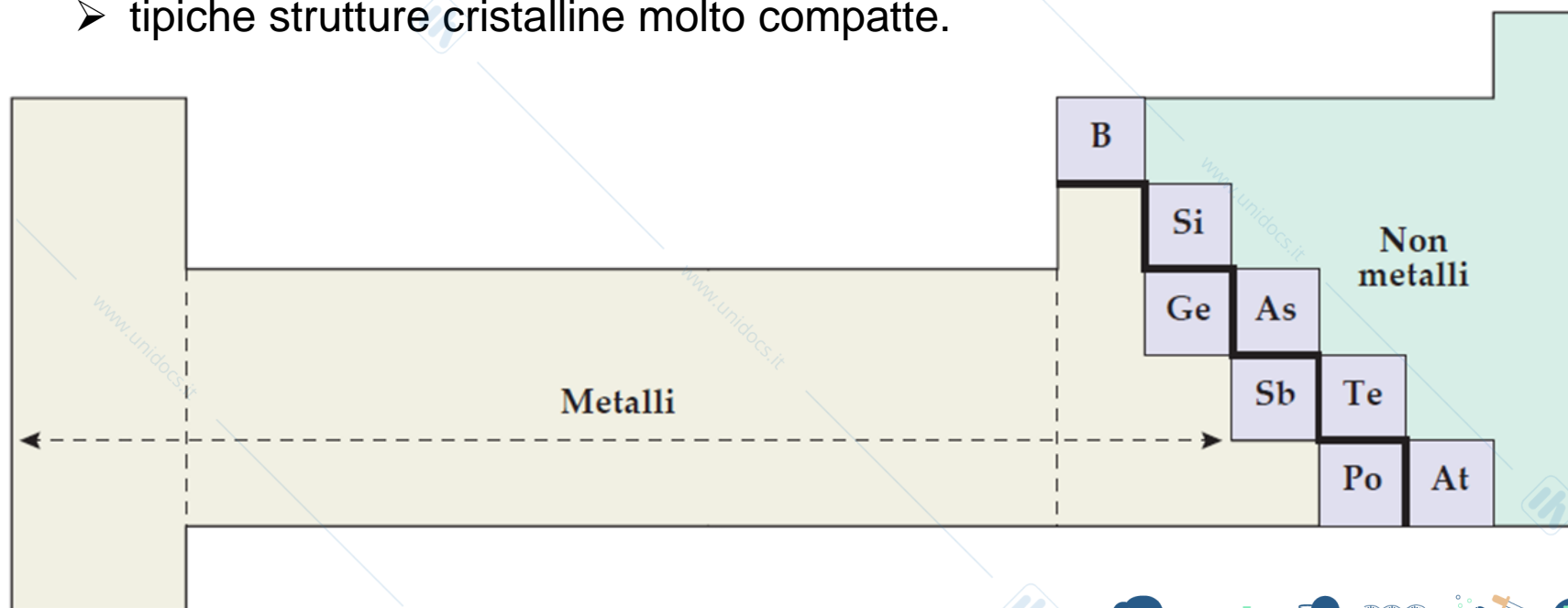
Le Proprietà Magnetiche

- Materiali paramagnetici: sono quelle sostanze che **interagiscono con dei campi magnetici** e possono essere debolmente attratte dai poli di un magnete. Il paramagnetismo è dovuto alla **presenza di elettroni spaiati nella molecola** (e.g., in H_2^+ e O_2), ognuno dei quali si comporta come un piccolo magnete che interagisce con il campo magnetico esterno.
- Materiali diamagnetici: sono quelle sostanze che **non interagiscono con un campo magnetico esterno**. In queste sostanze **tutti gli elettroni presenti nei vari orbitali sono accoppiati** (e.g., in H_2 e N_2), in quanto il campo magnetico di un elettrone viene annullato dal campo magnetico dell'elettrone con spin opposto.



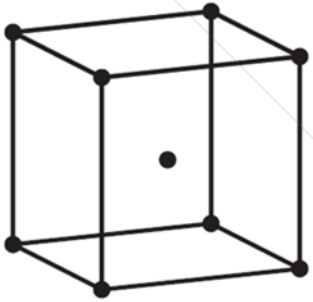
I Metalli

- I metalli esibiscono caratteristiche comuni dovute alla loro simile natura, dette *proprietà metalliche*:
 - elevata conducibilità elettrica;
 - energia di prima ionizzazione relativamente bassa;
 - buona malleabilità (capacità di ridursi in lamine sottili) e duttilità (capacità di ridursi in fili sottili);
 - elevato potere riflettente della luce;
 - tipiche strutture cristalline molto compatte.

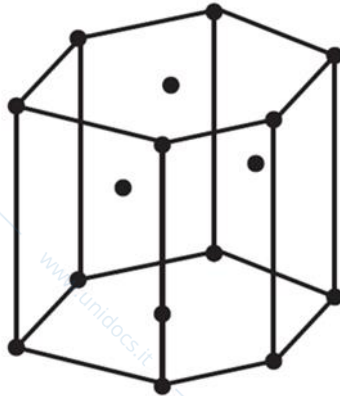


I Sistemi Cristallini dei Metalli

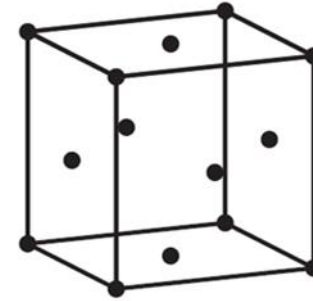
- I sistemi cristallini dei metalli prevedono strutture molto compatte dove ogni atomo è circondato da un gran numero di altri atomi a diretto contatto tra loro.
- Esempi di strutture cristalline adottate dai metalli sono:



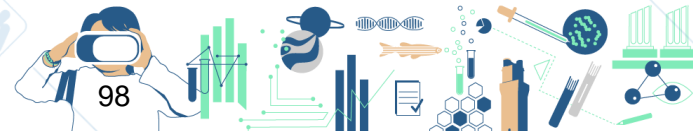
*cubica a corpo
centrato (e.g., sodio)*



*esagonale fortemente
ammassata (e.g., zinco)*

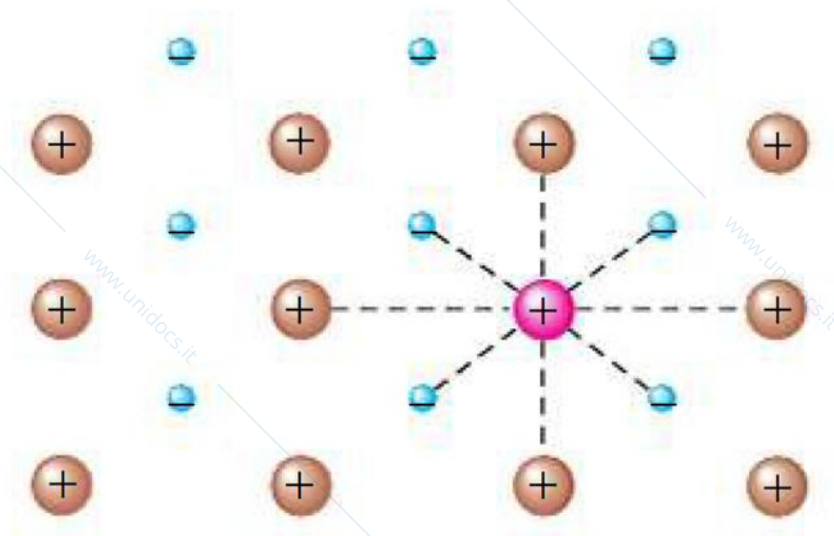


*cubica a facce centrate
(e.g., rame)*

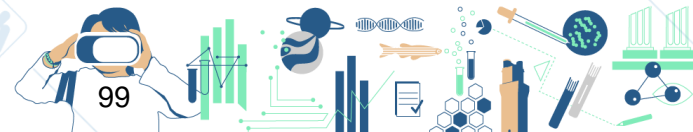


Il Legame Metallico

- Il *legame ionico* non può descrivere i legami che avvengono nei metalli perché in questi tutti gli atomi sono uguali.
- I *legami deboli* (e.g., Van der Waals) hanno energie troppo basse per spiegare le interazioni presenti tra gli atomi dei metalli.
- I *legami covalenti* necessitano la presenza di coppie elettroniche localizzate, i cui elettroni provengono da ciascun atomo, cosa impossibile per i metalli alcalini (i.e., se condividono il loro unico elettrone con un altro atomo, non ne hanno più da condividere con gli altri adiacenti).

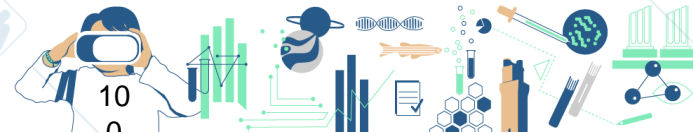
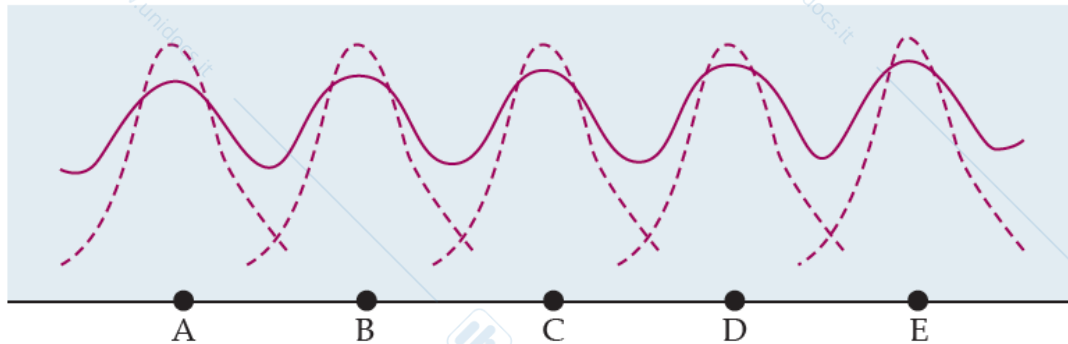
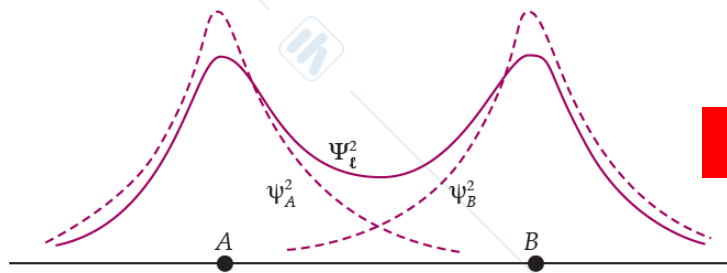


- Nei metalli gli elettroni di valenza sono delocalizzati, cioè *uniformemente diffusi fra tutti gli atomi del reticolo*.

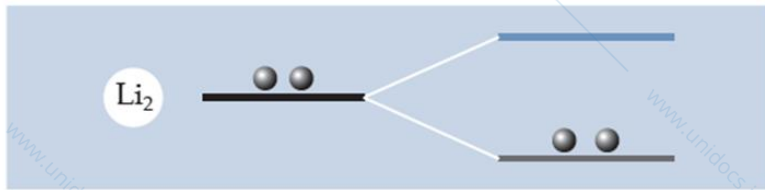
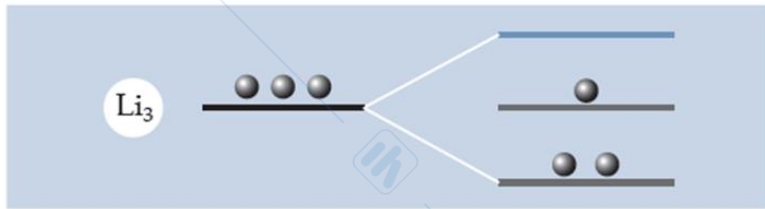
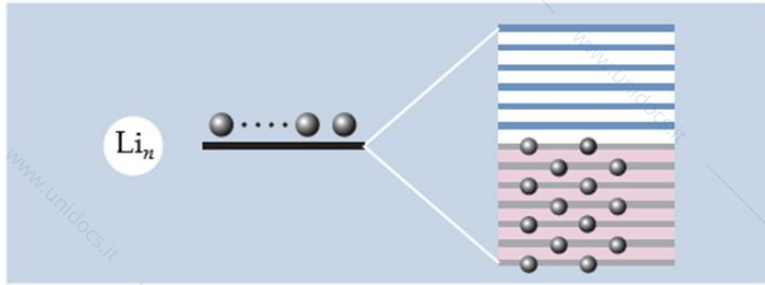


Le Funzioni d'Onda di Bloch

- Il legame metallico può essere spiegato come *estensione della teoria degli orbitali molecolari*, considerando il cristallo come una grande molecola.
- L'orbitale molecolare del legame metallico risulterà come combinazione lineare di N_A atomi.
- Questi OM delocalizzati che descrivono la *distribuzione degli elettroni di valenza degli atomi nel reticolo cristallino di un metallo* sono noti come funzioni d'onda di Bloch, e la teoria del legame metallico come teoria delle bande.



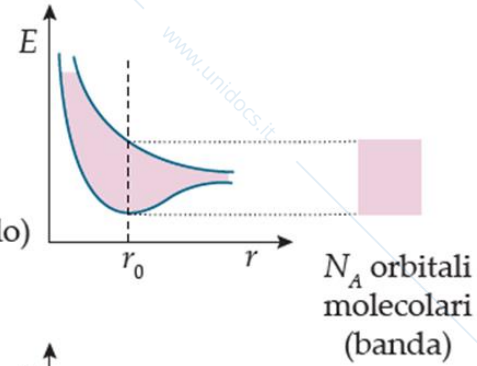
La Teoria delle Bande



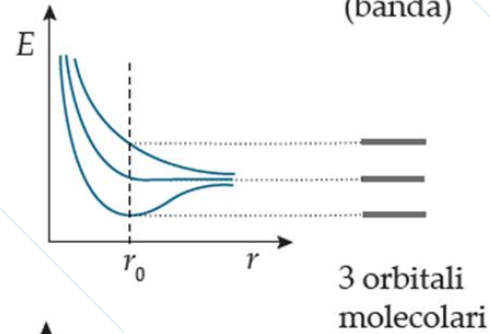
Orbitali atomici

Orbitali molecolari

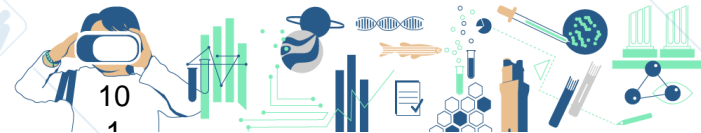
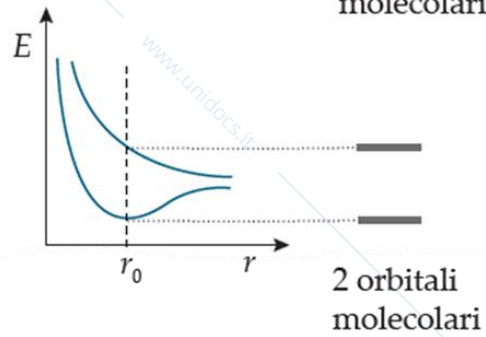
N_A atomi
(barretta di metallo)



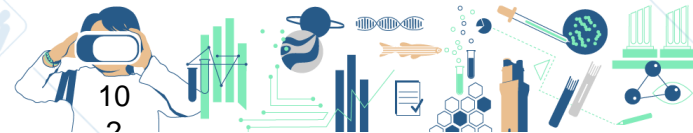
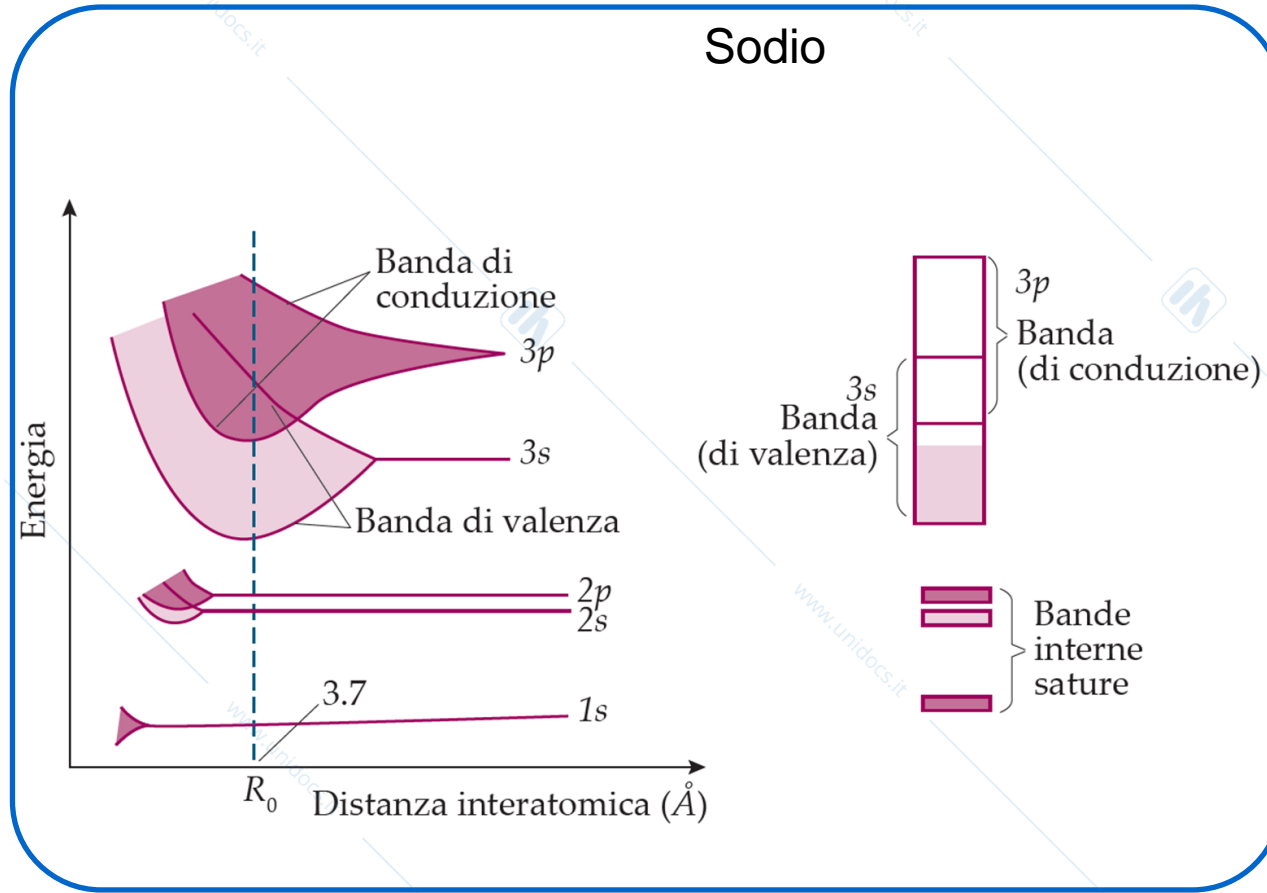
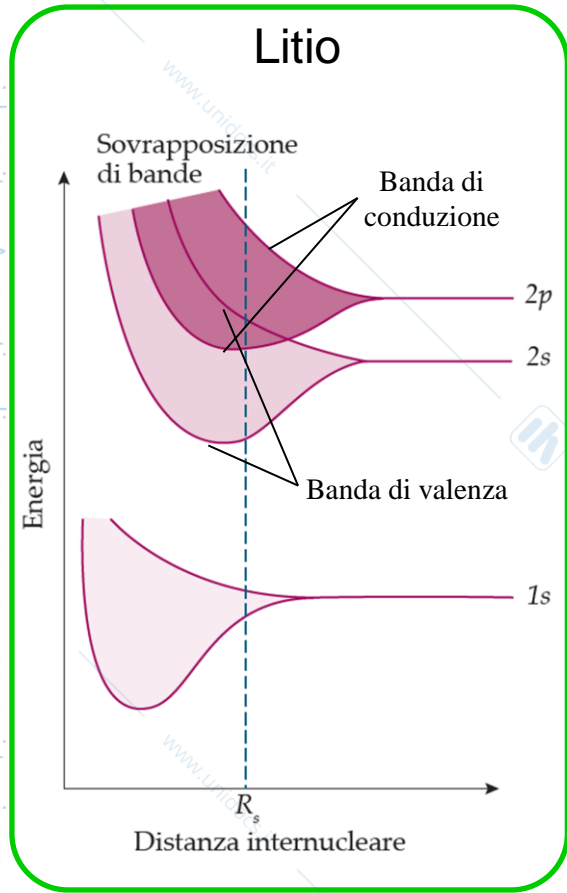
3 atomi



2 atomi



Le Bande di Valenza e di Conduzione



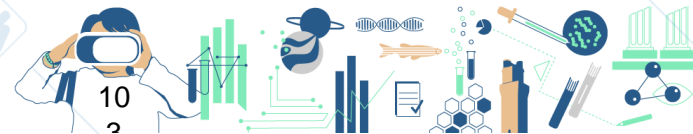
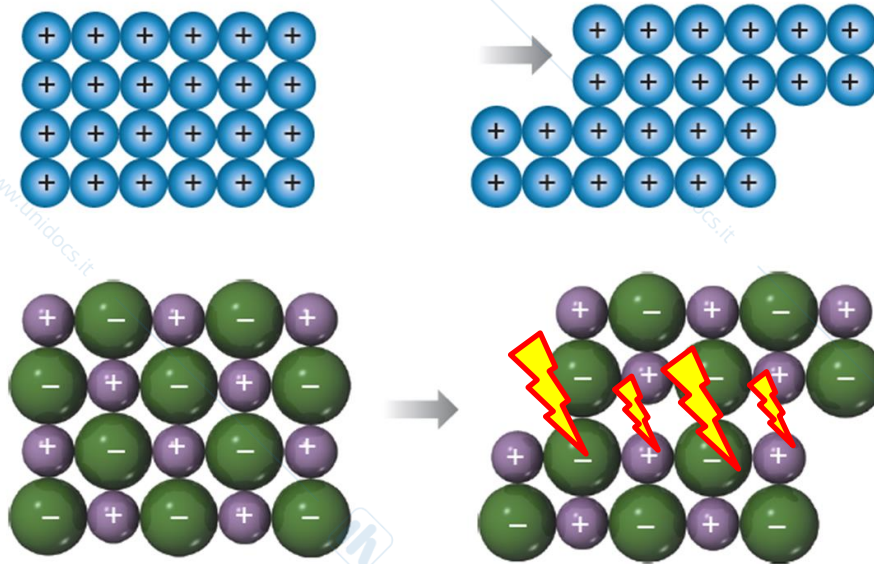
Le Proprietà Metalliche

- Lucentezza:

- a causa dell'*elevata mobilità elettronica* e della «*vicinanza energetica*» tra i livelli energetici (la banda di valenza e di conduzione sono sovrapposte) basta poca energia per *promuovere gli elettroni in livelli energetici eccitati* → i metalli *assorbono facilmente le varie lunghezze d'onda della luce, emettendo poi radiazioni*.

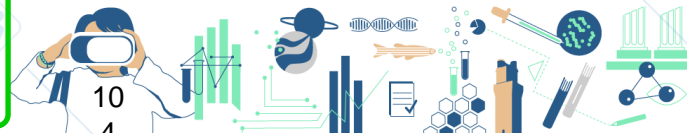
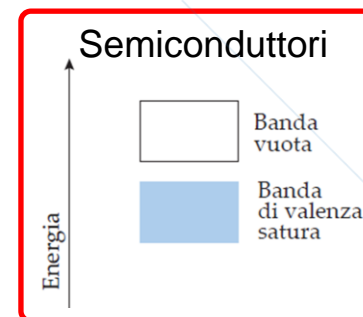
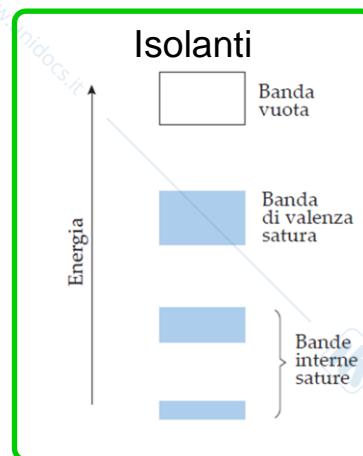
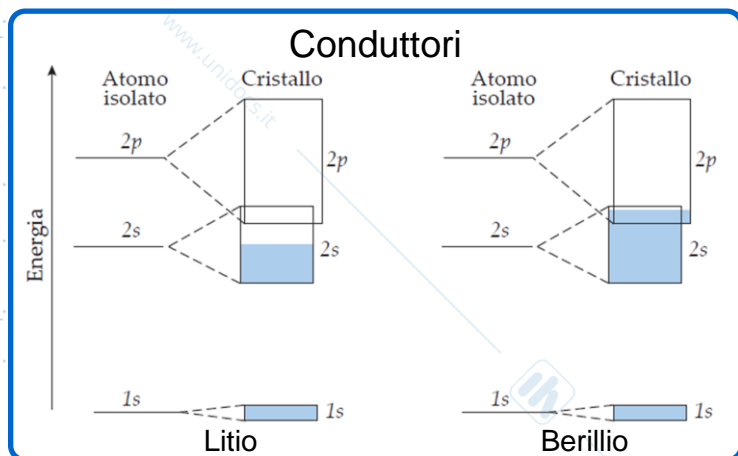
- Malleabilità e Duttilità:

- i piani reticolari sono costituiti tutti da ioni positivi che *possono scorrere facilmente l'uno sull'altro, senza che venga sostanzialmente modificata la struttura del reticolo*.



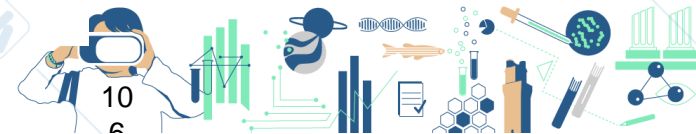
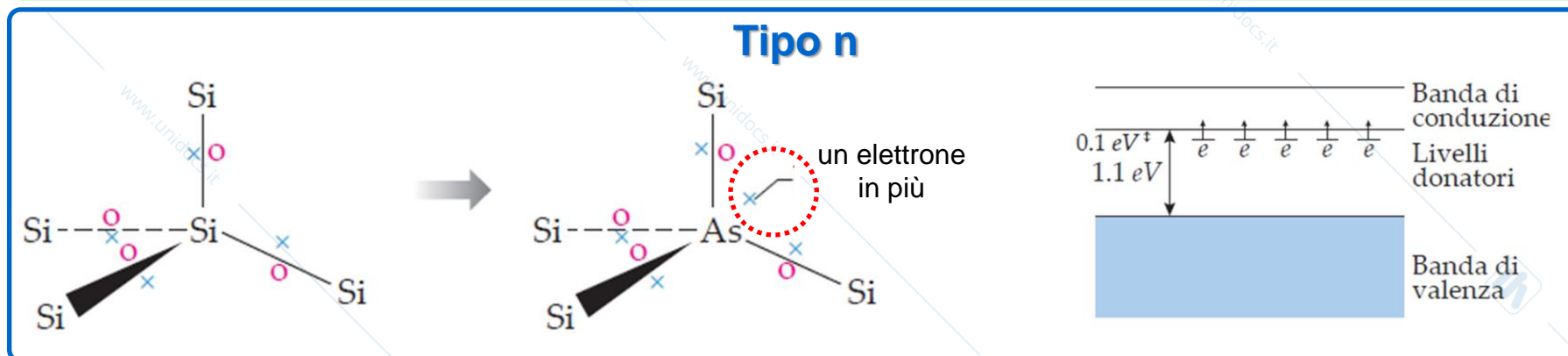
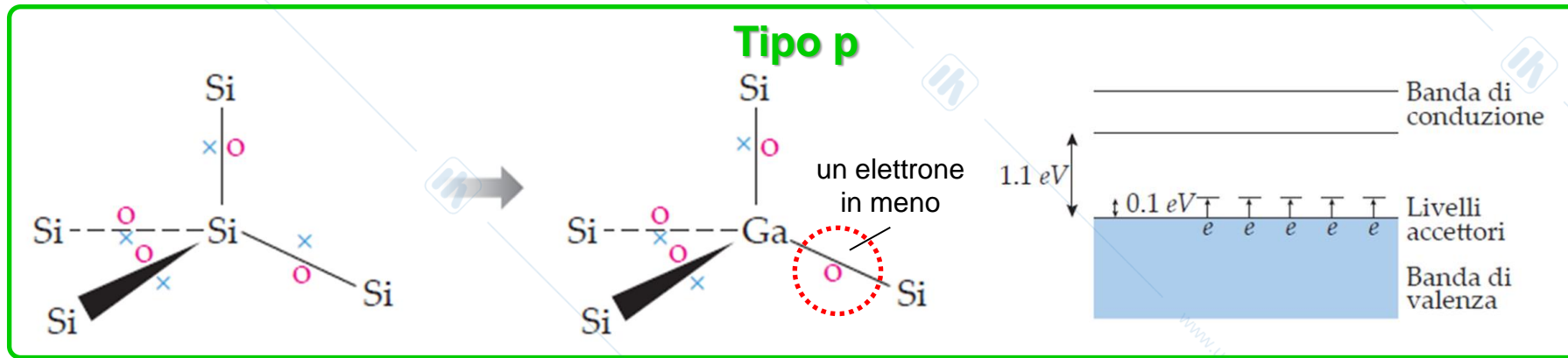
Le Proprietà Metalliche

- Conduzione elettrica: la modalità di sovrapposizione delle bande di valenza e di conduzione ed il loro riempimento modificano le proprietà elettriche dei materiali e si possono distinguere tre diversi comportamenti:
 - **conduttori elettrici**: la banda elettronica di valenza è parzialmente vuota oppure la distanza internucleare tra gli atomi del metallo è tale da dar luogo alla sovrapposizione tra le bande degli orbitali molecolari ottenuti rispettivamente dagli orbitali ns e dagli orbitali np ;
 - **isolanti elettrici**: al contrario, le due bande hanno una notevole separazione energetica che fa da barriera;
 - **semiconduttori**: la distanza internucleare è tale da dar luogo a una modesta separazione tra il limite superiore della banda di valenza e il limite inferiore della banda sovrastante vuota ed il gap energetico può essere facilmente superato.



I Semiconduttori Elettrici Estrinseci

- La conduzione elettrica può essere **indotta o aumentata mediante l'introduzione (o drogaggio)** di piccole quantità (in genere 1 atomo di materiale drogante ogni $10^9 - 10^{10}$ atomi di semiconduttore puro) di *elementi che appartengono al gruppo antecedente o successivo* (e.g., 13 [B, Al, Ga, In, Tl] o 15 [P, As, Sb, Bi] per drogare il silicio [gruppo 14]).

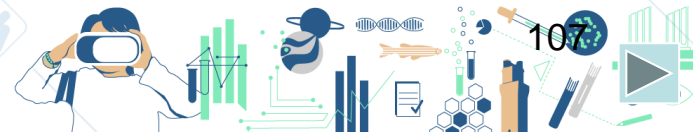


Legami deboli o secondari

Forze intermolecolari (di van der Waals)

- ***Forze di dispersione (di London)***
- ***Interazioni dipolo-dipolo***
- ***Legame di idrogeno***
- ***Forze di induzione (di Debye)***

Interazioni ione- molecole dipolari



107

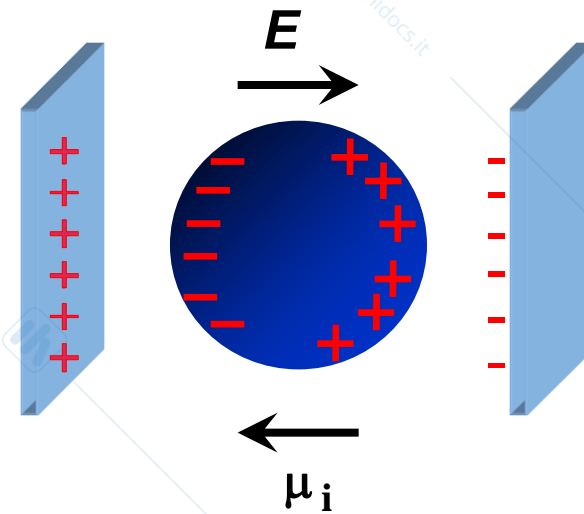
● **Forze di dispersione (di London): polarizzazioni istantanee**

$$\mu_i = \alpha E$$

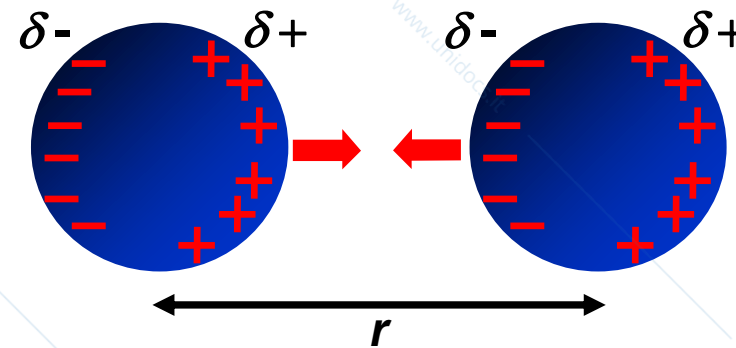
μ_i = momento di dipolo indotto

α = polarizzabilità della molecola,
proporzionale alle dimensioni

E = campo elettrico esterno



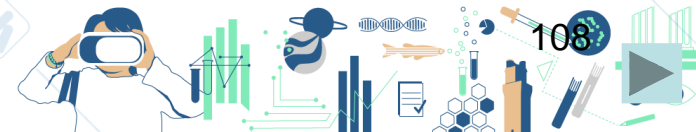
$$E_L = - \frac{3}{4} E_i \frac{\alpha^2}{r^6}$$



E_L = energia di attrazione di London

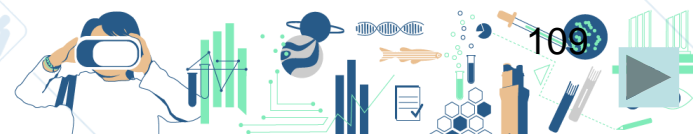
E_i = energia di ionizzazione della molecola

r = distanza tra le molecole



● **Influenza delle forze di London:
temperature di ebollizione di alogeni e gas nobili**

Alogeni	Temperatura di ebollizione (K)		Gas nobili	Temperatura di ebollizione (K)	
F₂	85,1	(-188 °C)	He	4,2	(-269 °C)
Cl₂	238,5	(-34,6 °C)	Ne	27,1	(-246 °C)
Br₂	331,9	(58,7 °C)	Ar	87,3	(-185,8 °C)
I₂	457,5	(184,3 °C)	Kr	120,3	(-152,8 °C)
			Xe	166,1	(-107 °C)
			Rn	208,2	(-65 °C)



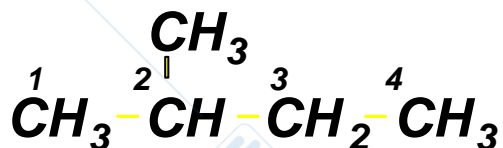
● **Influenza della struttura geometrica sulle forze di London**

C_5H_{12} pentano



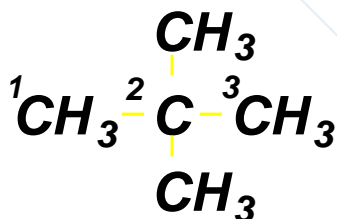
n-pentano

t. eb. = 36,1 °C
densità = 0,626 g/ml



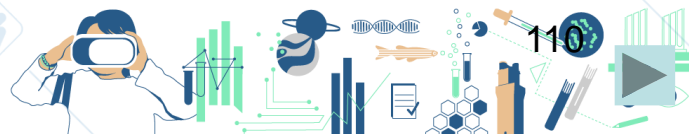
iso-pentano o 2-metil-butano

t. eb. = 27,9 °C
densità = 0,620 g/ml



neo-pentano o 2,2-dimetil-propano

t. eb. = 9,5 °C
densità = 0,591 g/ml



● Interazioni dipolo-dipolo

$$E_D = - \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{k r^6 T}$$

E_D = energia di interazione dipolo-dipolo

μ = momento di dipolo della molecola

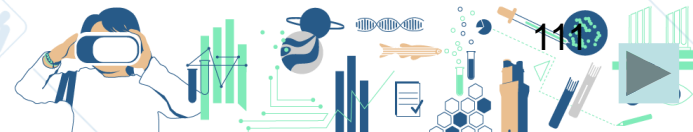
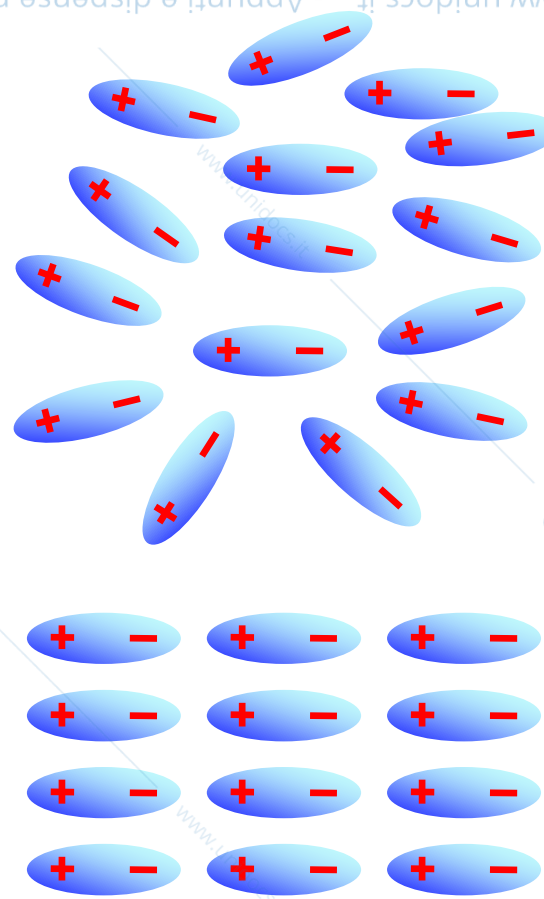
r = distanza tra le molecole

k = costante di Boltzmann

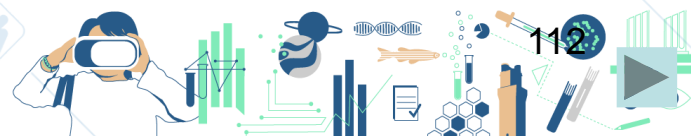
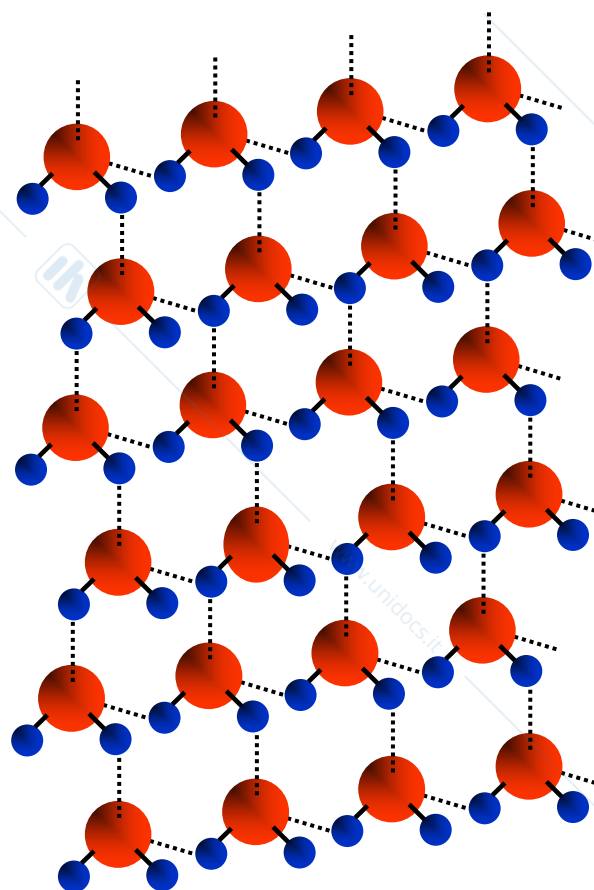
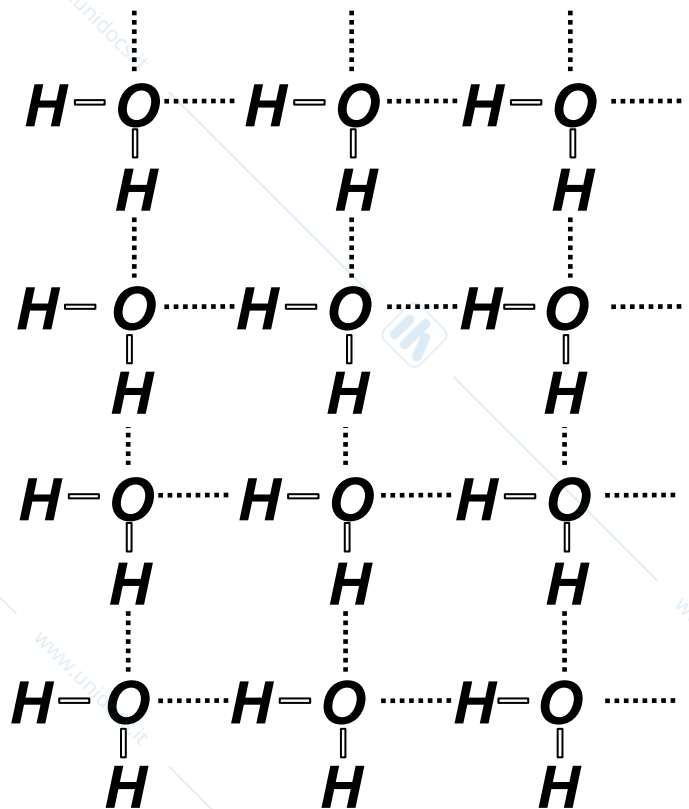
T = temperatura assoluta

$$k = \frac{R}{N_0} = \frac{8,314}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Temperatura

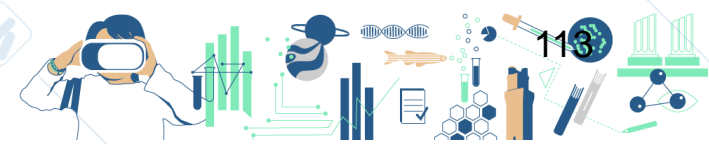
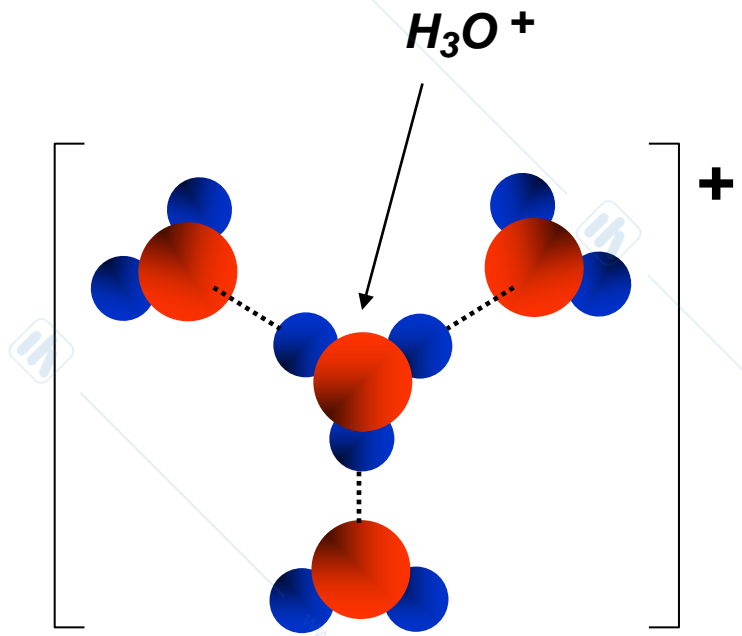


● **Legame a ponte di idrogeno (solo quando H è legato a N, O, F)**

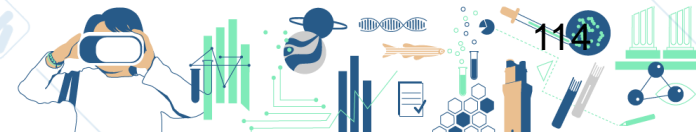
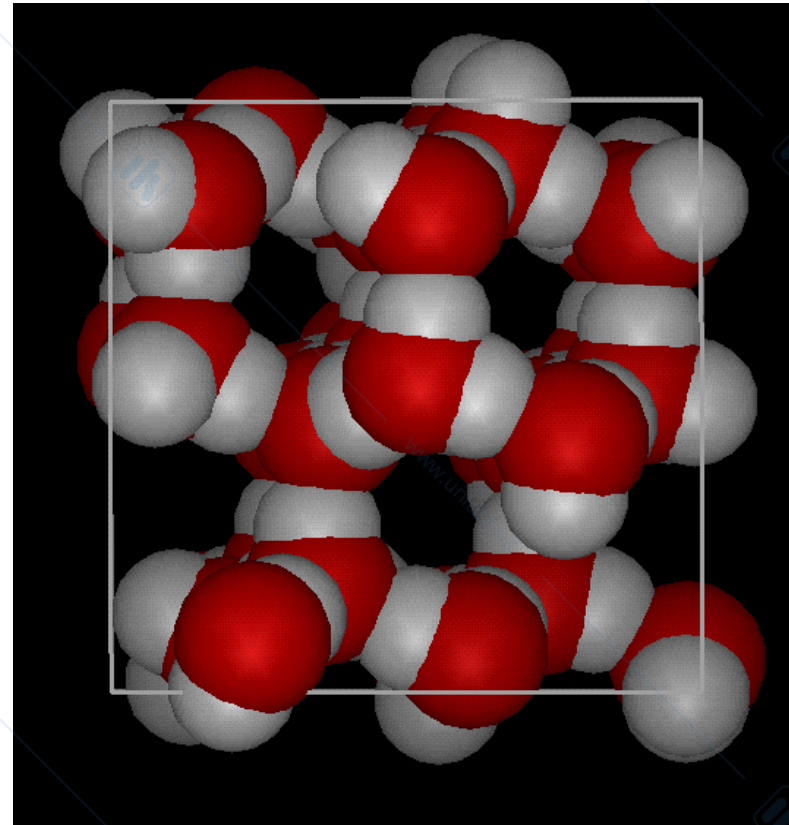
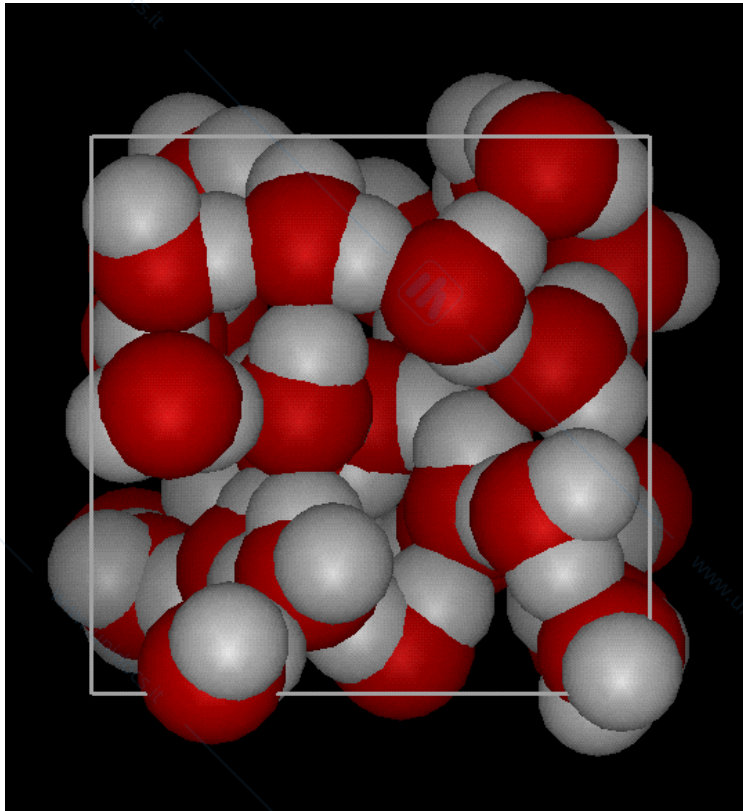


● **ione idronio $[H_3O^+]$**

H_3O^+ ione ossonio

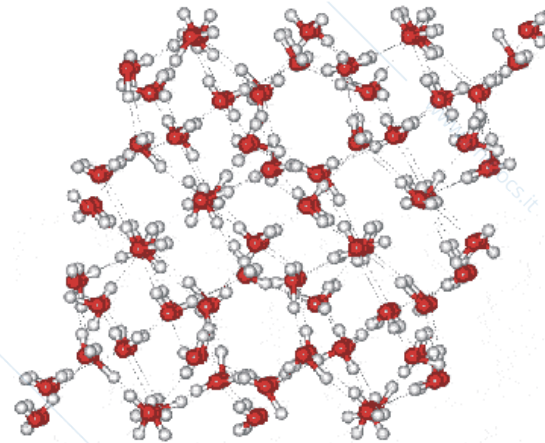


Legami a idrogeno nel ghiaccio : ogni molecola forma 4 legami a idrogeno; distanza O---O 2.76 Angstroms; angolo O---O---O di 109° a tipica struttura tetraedrica; densità 0.931 g/cm^3 da confrontare con 1.00 g/cm^3 dell'acqua a 4°C . Ci sono almeno 11 forme cristalline diverse di ghiaccio delle quali quella esagonale detta 1h è la sola naturale.

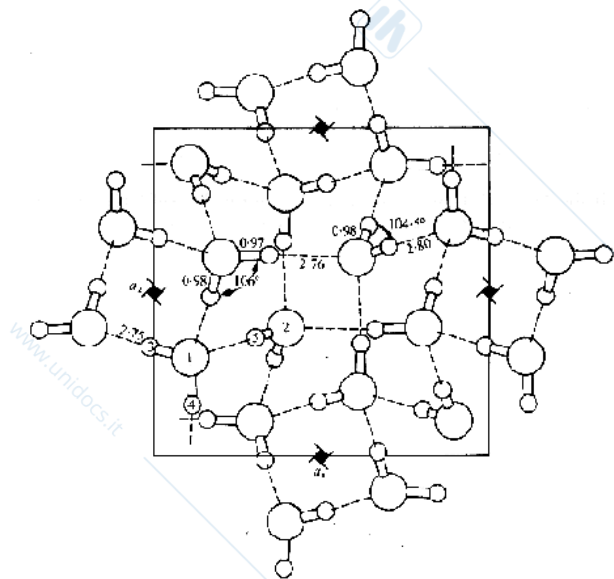




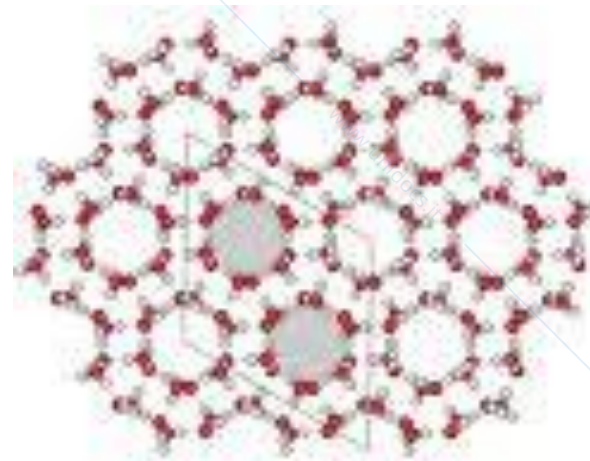
Ghiaccio 1h



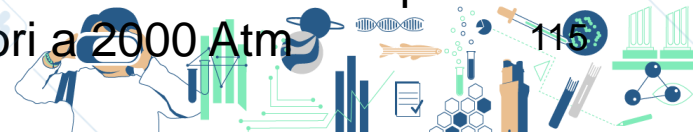
Ghiaccio IV : esiste a circa -20°C e a pressioni tra 4-6 Atm



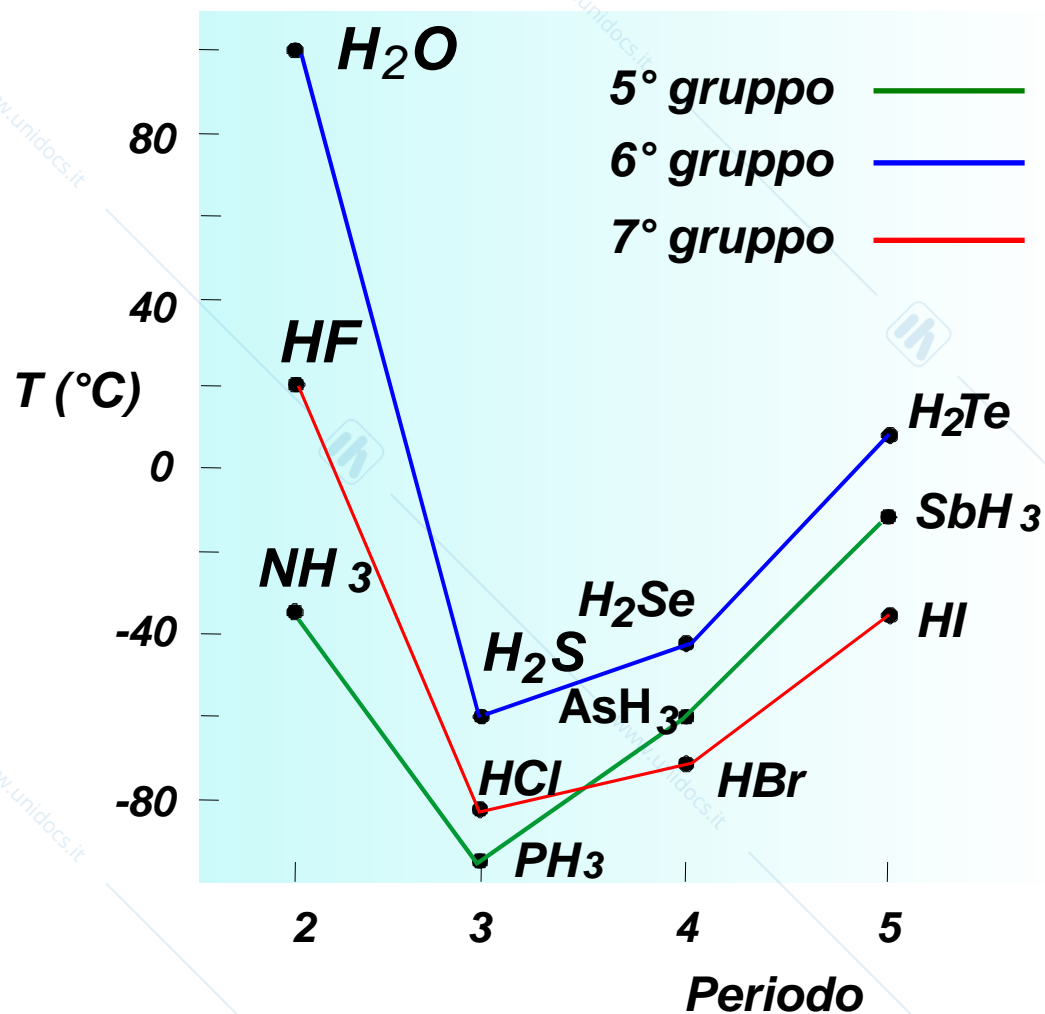
Ghiaccio IX : esiste sotto -80°C e a pressioni tra 3 e 7 Atm



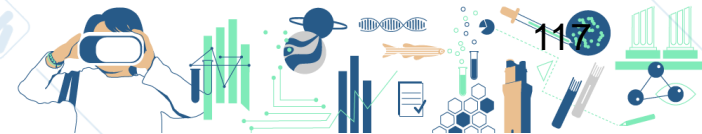
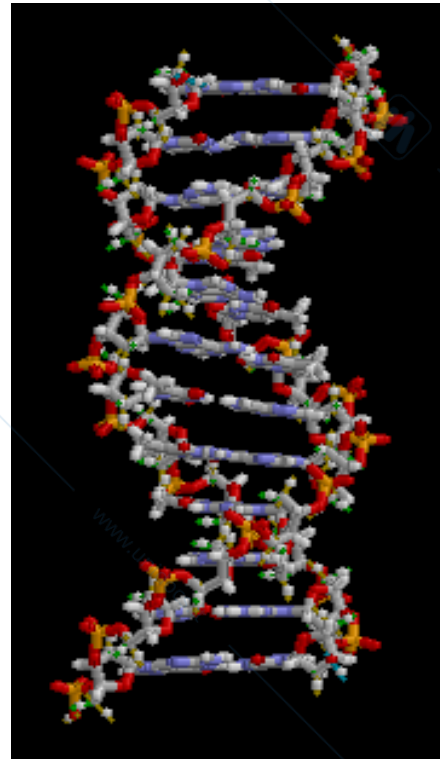
Ghiaccio II : esiste solo a pressioni superiori a 2000 Atm

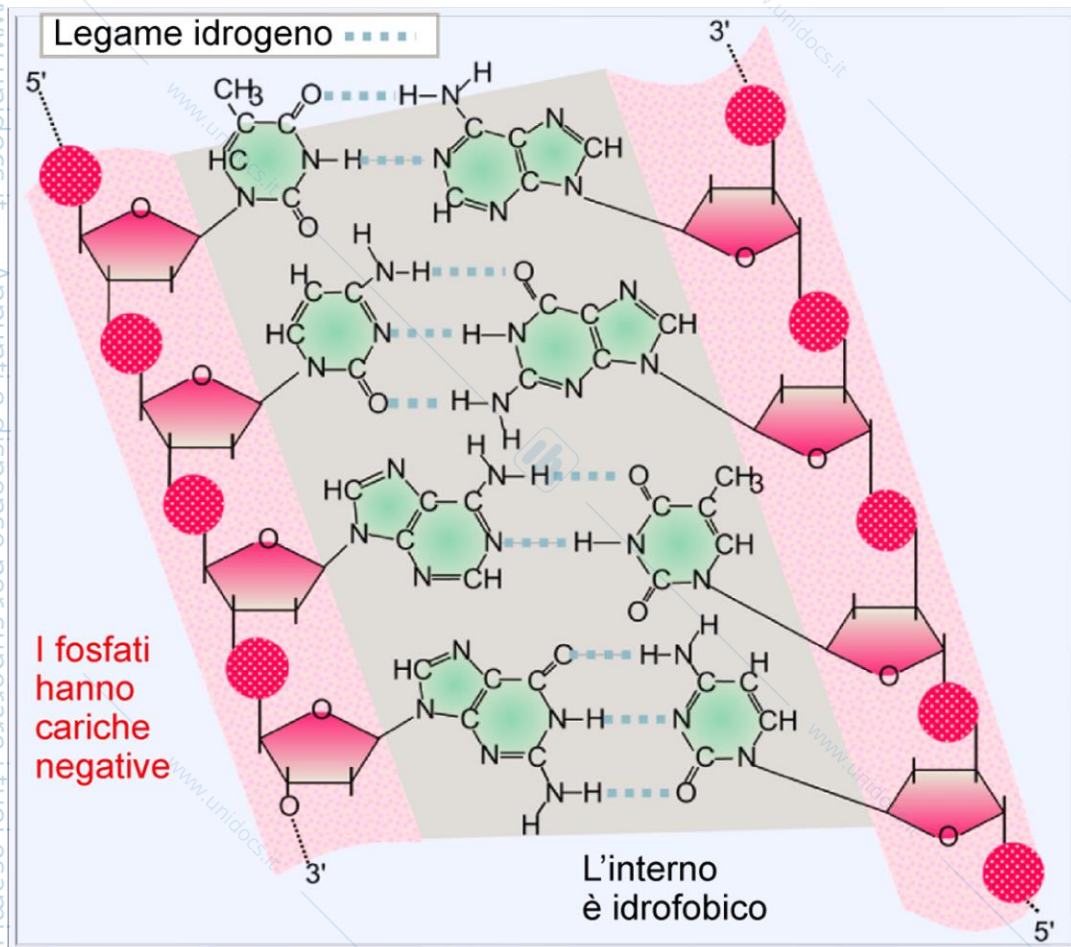


● **Punti di ebollizione degli idruri del V, VI e VII gruppo**

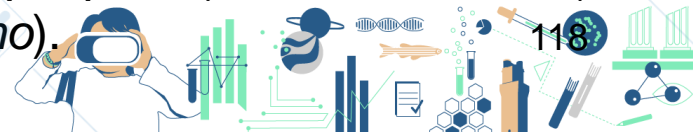


La Struttura del DNA

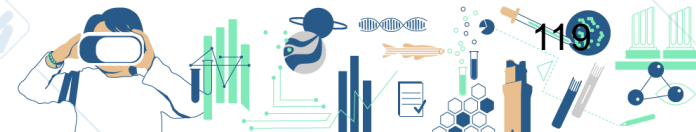
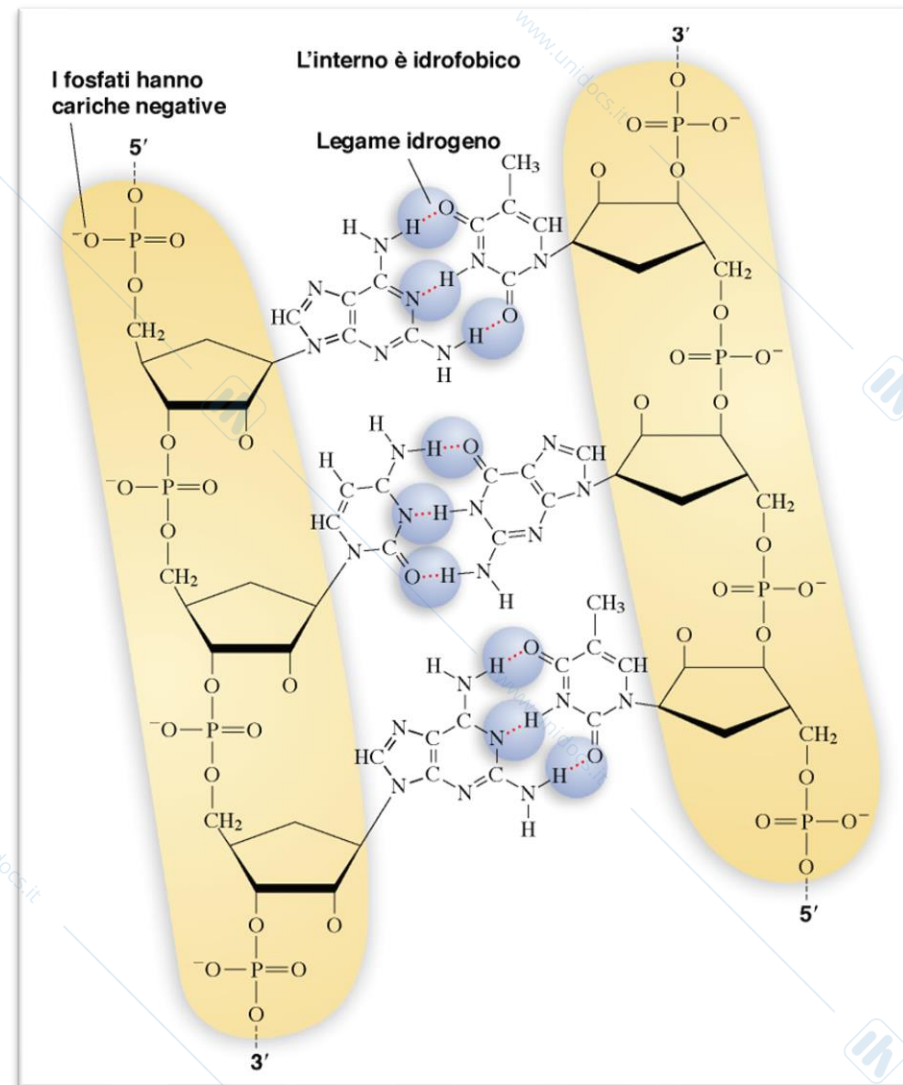




La struttura laterale del DNA è composta da unità ripetute ed alternate di gruppi fosfato e di 2-deossiribosio, uno zucchero pentoso (a cinque atomi di carbonio) che si lega ai fosfati adiacenti attraverso legami fosfodiesterici presso il terzo ed il quinto carbonio. Conseguenza di questi legami asimmetrici è il fatto che ogni filamento di DNA ha un senso. In una doppia elica, il senso di un filamento è opposto a quello del filamento complementare. Per tale motivo, i due filamenti che costituiscono una doppia elica sono detti antiparalleli. Le estremità asimmetriche di un filamento di DNA sono definite *estremità 5'* (*cinque primo*) ed *estremità 3'* (*tre primo*).

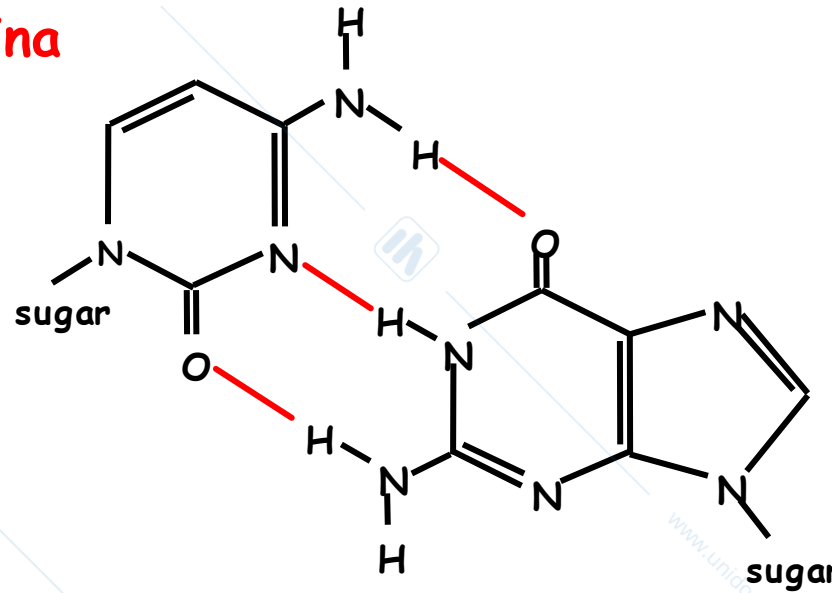


La larghezza è sempre di 22-26 Å ed è costante. Infatti i “pioli” che formano questa scala sono divisi in 2 gruppi: pirimidinici (Guanina e Adenina) che sono più grandi rispetto alle purine (Citosina e Timina).



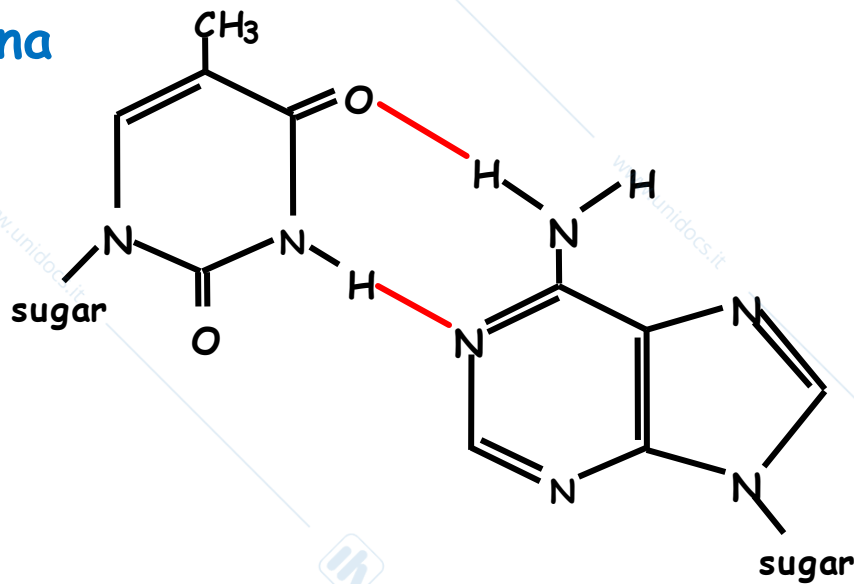
L'appaiamento delle basi implica la formazione di legami idrogeno

citosa

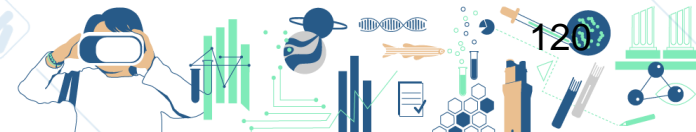


guanina

timina

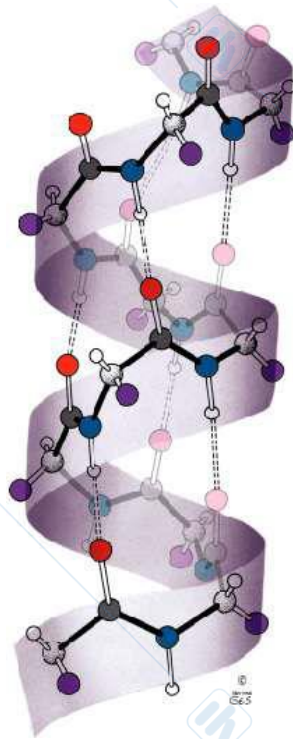
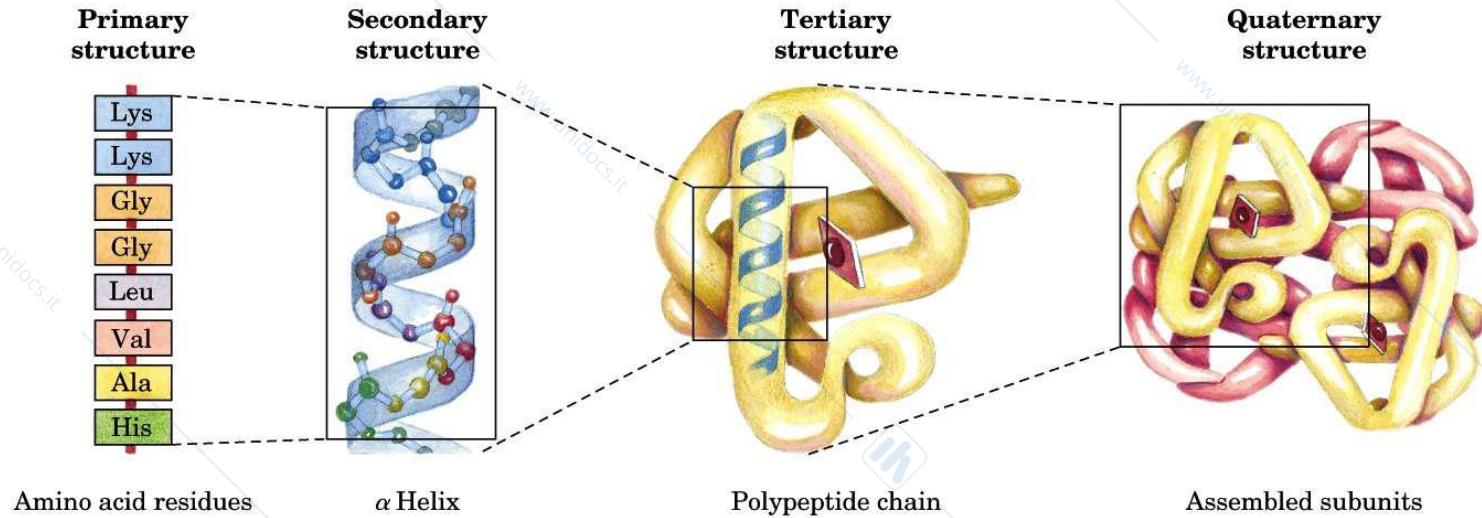


adenina

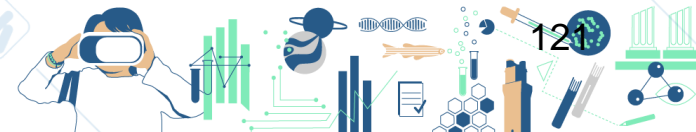


120

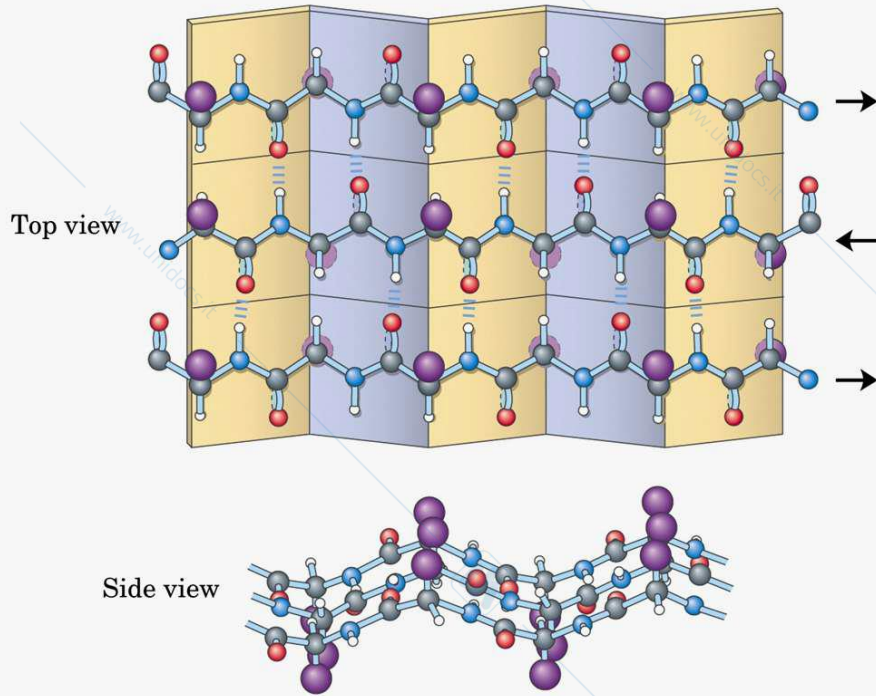
La struttura delle proteine



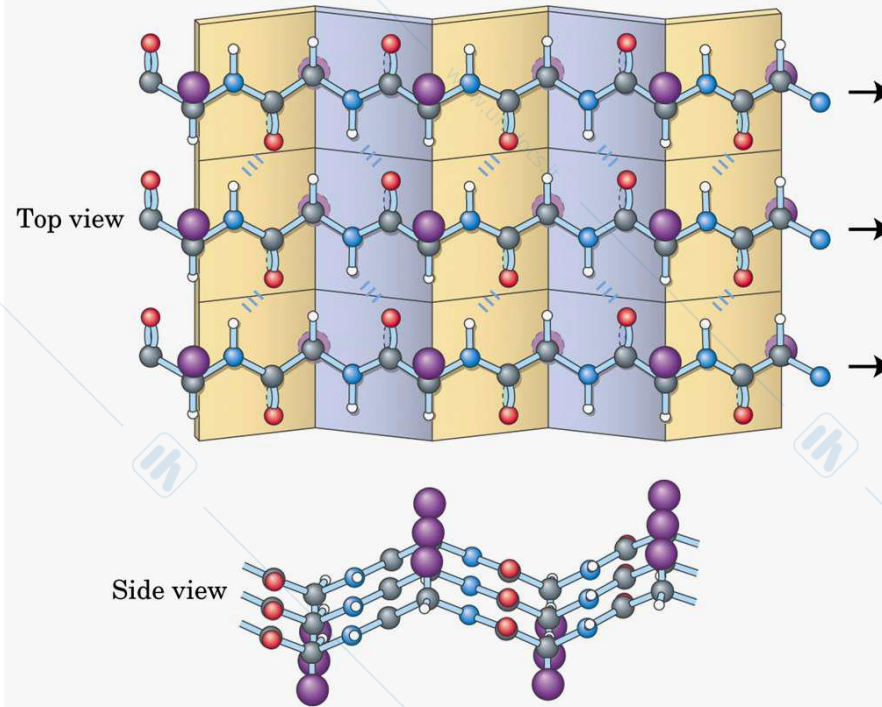
3,6 residui per giro
Catene laterali verso l'esterno
Passo di 5,4 Å
Legame idrogeno ottimale
(2,8 Å) tra C=O e N-H di
quattro residui successivi



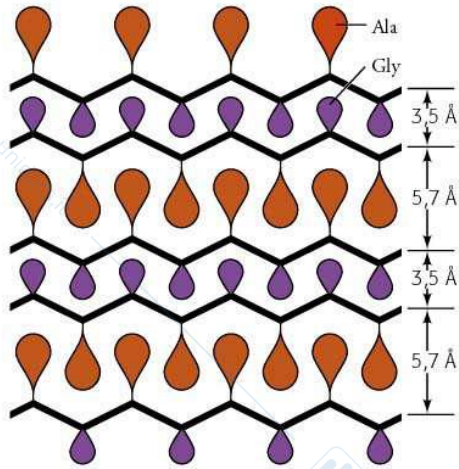
(a) Antiparallelo



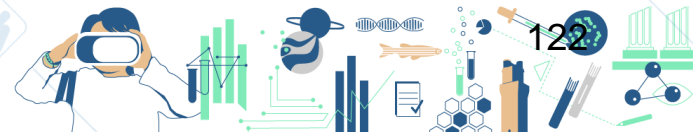
(b) Parallelo



Struttura beta delle catene proteiche



La fibroina della seta



● **Forze di induzione (o di Debye)**

Si forma un momento dipolare indotto tra una molecola non polare e uno ione o una molecola dipolare

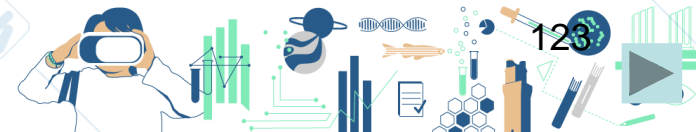
Tra due molecole dipolari uguali si ha un'induzione reciproca con un'energia di interazione:

$$E_i = - \frac{2 \mu^2 \alpha}{r^6}$$

μ = **momento del dipolo permanente**

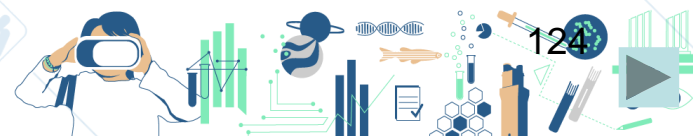
α = **polarizzabilità della molecola**

r = **distanza tra le molecole**

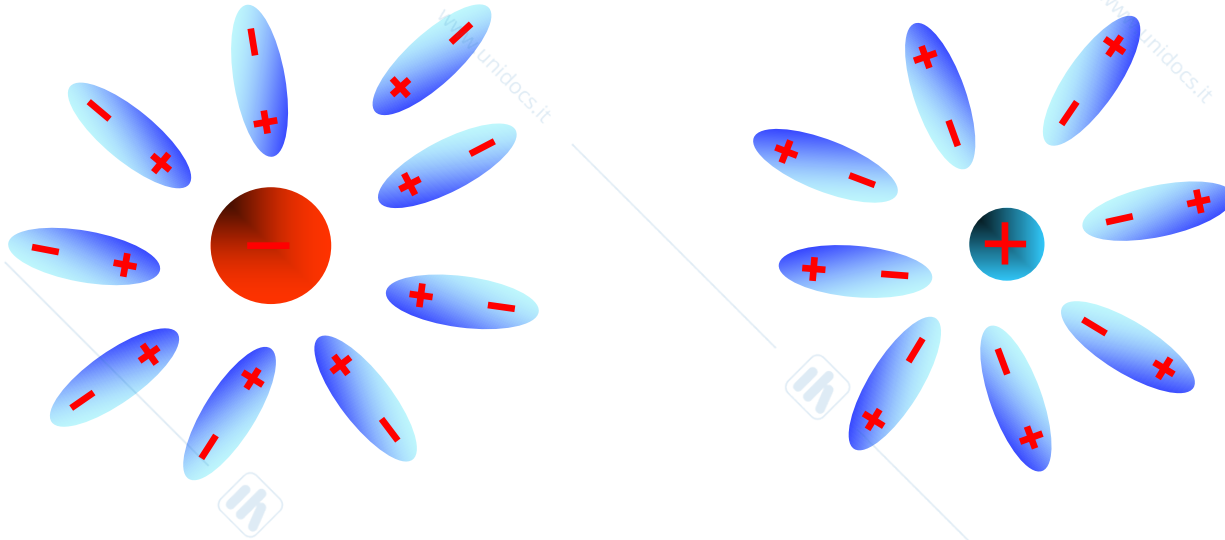


● Contributo % dei meccanismi di attrazione intermolecolare

Molecola	Momento dipolare μ (debye)	Polarizzabilità $\alpha \cdot 10^{24}$ (cm ³)	Interazione di London	Interazione dipolo - dipolo	Interazione di induzione
CO	0,1	2,0	100%		
HI	0,4	5,4	99%		1%
HBr	0,8	3,6	95%	3%	2%
HCl	1,0	2,6	81%	15%	4%
NH ₃	1,5	2,2	50%	45%	5%
H ₂ O	1,8		19%	77%	4%



● Interazioni ione-molecole dipolari



$$E_{i-d} = - \frac{q^2 \mu^4}{3 r^4 k T}$$

q = carica dello ione

r = distanza ione-dipolo

T = temperatura

μ = momento del dipolo

k = costante di Boltzmann

