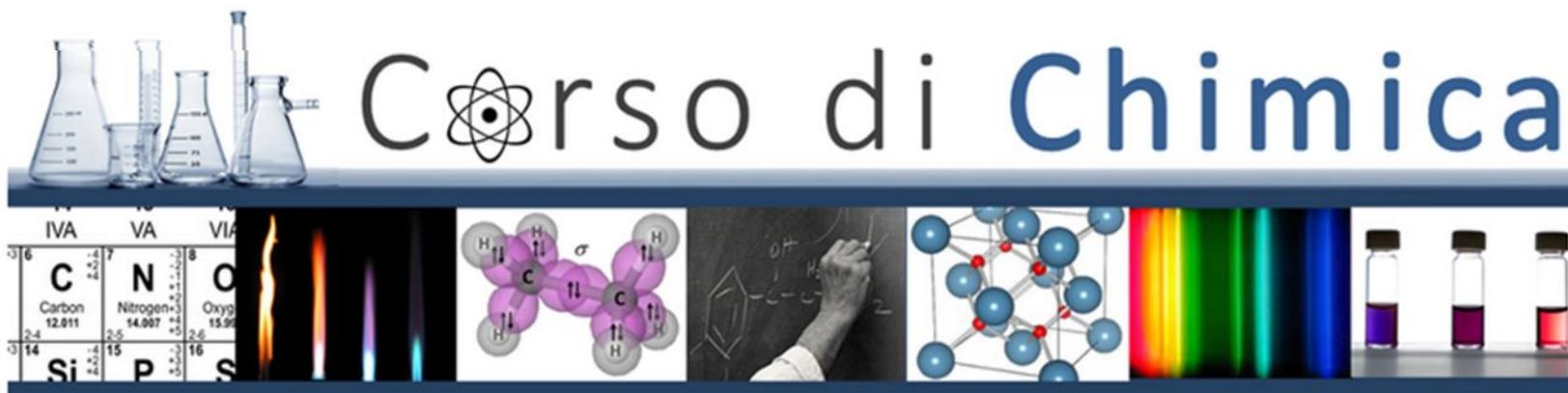




UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

Dipartimento di Ingegneria ed Architettura



docente

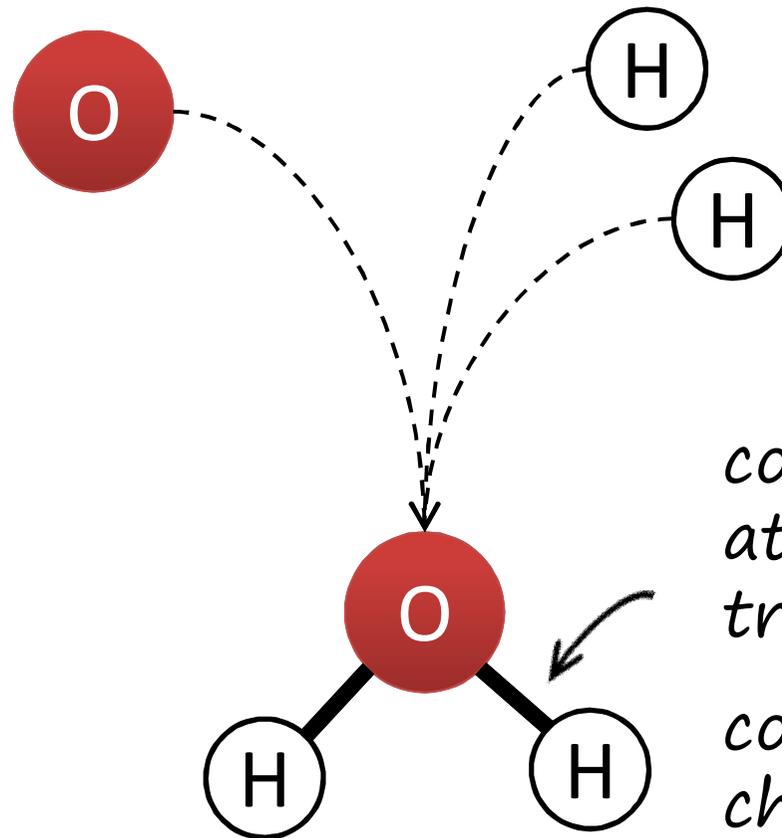
Alois Bonifacio

(abonifacio@units.it)

Parte 3: Il legame chimico

Università di Trieste
2020-21
A. A.

atomi si legano tra loro per dare origine a **composti**



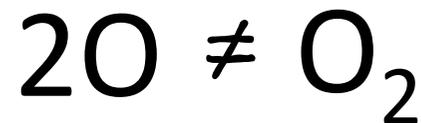
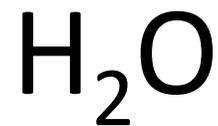
*come e perchè 2
atomi si legano
tra loro?*

*cos'è un legame
chimico?*

dare un nome ai composti: la nomenclatura chimica

*formula
chimica*

rappresentazione schematica della
composizione qualitativa e
quantitativa di un composto chimico



attenzione ai coefficienti

dare un nome ai composti: la nomenclatura chimica

*formula
chimica*

rappresentazione schematica della
composizione qualitativa e
quantitativa di un composto chimico

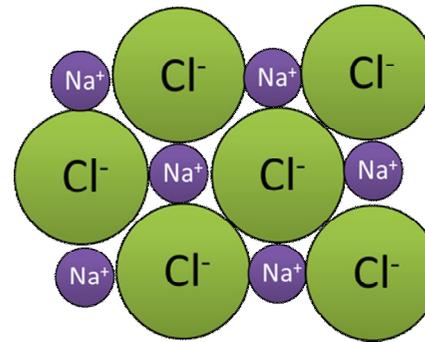
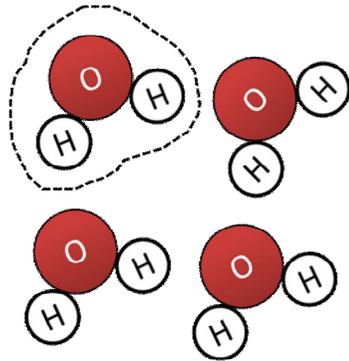
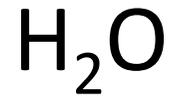
formula minima (o empirica)



formula molecolare (o bruta, o vera)



formula ed entità molecolare



molecola

unità di materia identificabile composta da due o più atomi in rapporti definiti

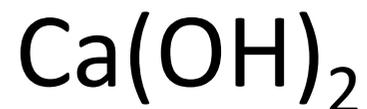
una formula chimica può riferirsi ad una molecola oppure no

dare un nome ai composti: la nomenclatura chimica

*formula
chimica*

rappresentazione schematica della
composizione qualitativa e
quantitativa di un composto chimico

*formule possono essere anche
anche complesse*



nomenclatura degli ioni monoatomici

atomi, **gruppi di atomi** o **molecole** che hanno acquistato una o più **cariche elettriche** mediante **perdita** od **acquisto** di **elettroni**

CATIONI

H^+ ione idrogeno

Ca^{2+} ione calcio

K^+ ?

ANIONI

H^- ione idru**ro**

Cl^- ione clor**uro**

S^{2-} ione solf**uro**

O^{2-} ione **ossido**

Br^- ?

slides
delle lezioni
A. A. NIFACIO

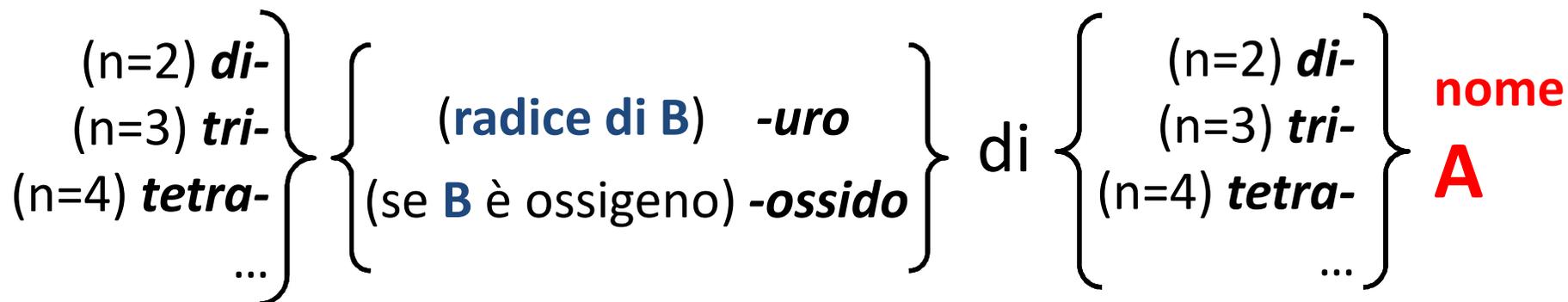
Università di Trieste
2020-21
A. A.

nomenclatura dei composti binari

(formati da
2 elementi)

A è un
metallo
o semi-metallo
(oppure H)

B è un
non-metallo
(oppure H)



prefisso radice suffisso
tetra - **solf** - **uro** di

tri - **ferro**

idracidi (particolari composti binari)

H_nX X: alogeni, S, Se, pseudoalogeni

***composti binari dell'idrogeno con alogeni ed
altri non-metalli***

(nome tradizionale)

HF	fluor uro di idrogeno	acido fluor idrico
HCl	clor uro di idrogeno	acido clor idrico
HBr	brom uro di idrogeno	acido brom idrico
HI	iod uro di idrogeno	acido iod idrico
H ₂ S	solf uro di di idrogeno	acido solf idrico
H ₂ Se	seleni uro di di idrogeno	acido selen idrico
HCN	cian uro di idrogeno	acido cian idrico

ossidi composti binari dell'ossigeno



con metalli

Li_2O ossido di **dilitio**

CaO ossido di calcio

Fe_2O_3 **triossido di diferro**

FeO ossido di ferro

con non-metalli

(anidridi)

SO_3 **triossido di zolfo**

Cl_2O_5 **pentossido di dicloro**

CO_2 **diossido di carbonio**

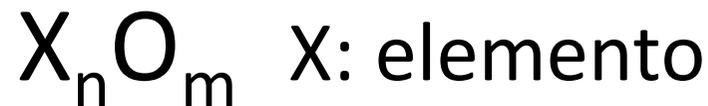
CO monossido di carbonio

con semi-metalli

Al_2O_3 **triossido di dialluminio**

SiO_2 **diossido di silicio**

ossidi composti binari dell'ossigeno



con metalli

Li_2O ossido di *dilitio*

CaO ossido di calcio

Fe_2O_3 *triossido di diferro*

FeO ossido di ferro

con non-metalli

(anidridi)

SO_3 *triossido di zolfo*

Cl_2O_5 *pentossido di dicloro*

CO_2 *diossido di carbonio*

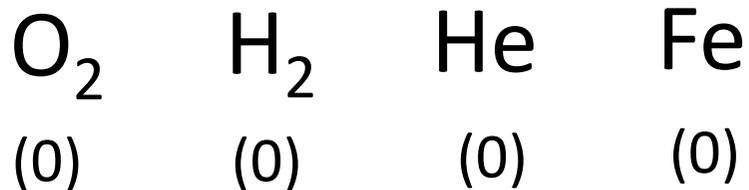
CO ossido di carbonio

*lo stesso elemento si
combina con l'ossigeno in
diverse proporzioni !*

→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

numero che misura il grado di ossidazione di un atomo in un composto. E' definito secondo certe regole prestabilite

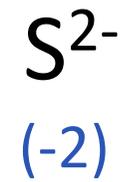
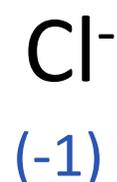
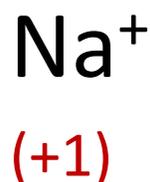
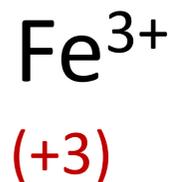
1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0



→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

numero che misura il grado di ossidazione di un atomo in un composto. E' definito secondo certe regole prestabilite

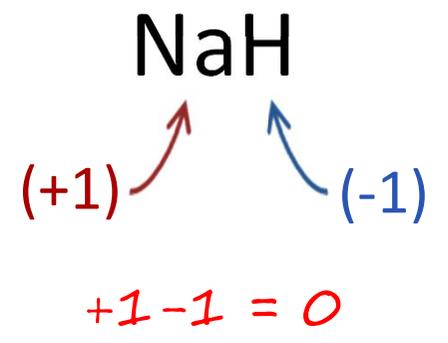
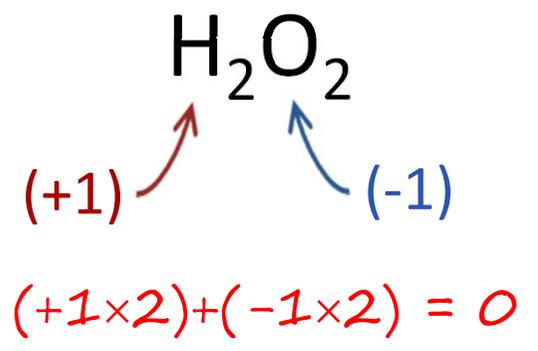
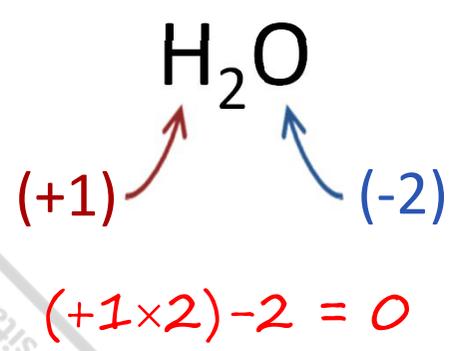
1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0
2. per uno ione monoatomico, lo s.o. corrisponde alla carica dello ione



→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

numero che misura il grado di ossidazione di un atomo in un composto. E' definito secondo certe regole prestabilite

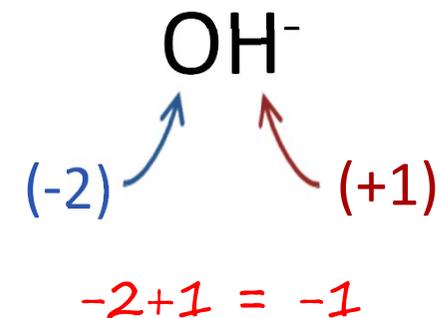
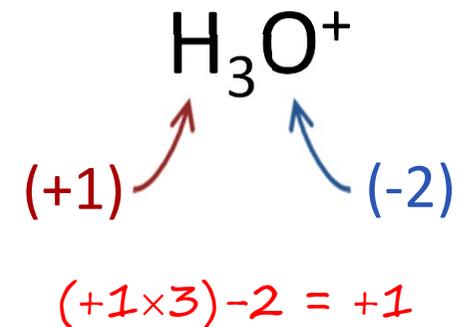
1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0
2. per uno ione monoatomico, lo s.o. corrisponde alla carica dello ione
3. l'H ha uno s.o. di 1 e l'O di -2 (con eccezione di **idruri** (H⁻), **perossidi** (O²⁻))



→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

numero che misura il grado di ossidazione di un atomo in un composto. E' definito secondo certe regole prestabilite

1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0
2. per uno ione monoatomico, lo s.o. corrisponde alla carica dello ione
3. l'H ha uno s.o. di 1 e l'O di -2 (con eccezione di idruri (H^{-1}), perossidi (O^{-1}))
4. La somma algebrica degli s.o. di tutti gli atomi di una molecola neutra deve essere zero, di uno ione deve essere pari alla carica dello ione



→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

*utile per prevedere in che rapporti si combinano
gli elementi per formare i composti*

*numeri di
ossidazione
sulla tavola
periodica*

16	-2
S	+4
Sulfur	+6
32.07	

zolfo ossigeno

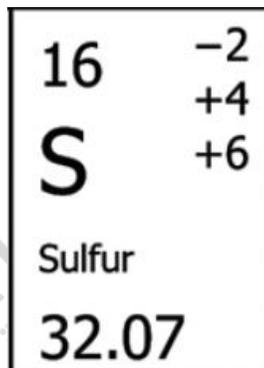
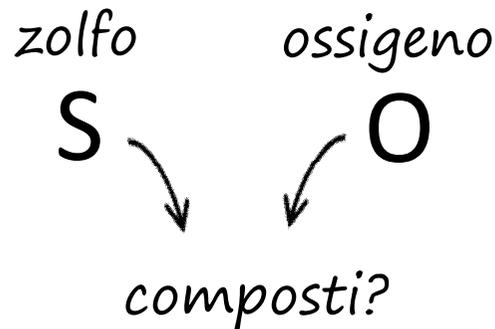
S O

composti?

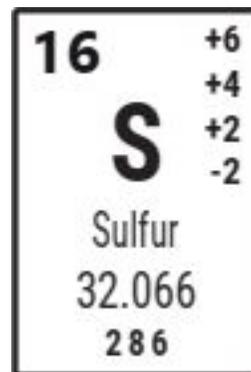


→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

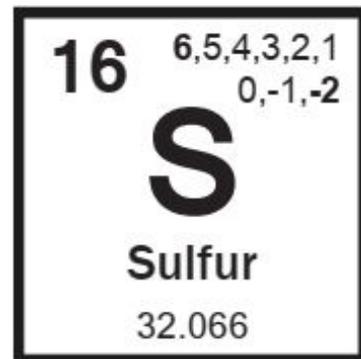
*utile per prevedere in che rapporti si combinano
gli elementi per formare i composti*



(-2,+4,+6)



(-2,+2,+4,+6)



(-2,-1,+1,+2,+3,+4,+5,+6)

ATTENZIONE!
*alcuni numeri di
ossidazione più
comuni di altri*

→ concetto di stato (o numero) di ossidazione

(+3) Fe_2O_3 **triossido di *diferro***

(+2) FeO ossido di ferro

(+4) SO_2 **diossido di zolfo**

(+6) SO_3 **triossido di zolfo**

(+1) Cl_2O ossido di ***dicloro***

(+3) Cl_2O_3 **triossido di *dicloro***

(+5) Cl_2O_5 **pentaossido di *dicloro***

(+7) Cl_2O_7 **eptaossido di *dicloro***

→ concetto di stato (o numero) di ossidazione

nomenclatura tradizionale

slides
delle lezioni
A. BENIFACIO



ossido ferrico



ossido ferroso



anidride solforica



anidride solforosa

stato
ossidazione
maggiore

(radice) - *ico*

stato
ossidazione
minore

(radice) - *oso*

suffisso



*ossidi di
non-metalli*

A. A.
2020-21
Università di Trieste

→ concetto di stato (o numero) di ossidazione

nomenclatura tradizionale

(+7) Cl_2O_7 anidride perclorica

(+5) Cl_2O_5 anidride clorica

(+3) Cl_2O_3 anidride clorosa

(+1) Cl_2O anidride ipoclorosa

prefisso suffisso
↓ ↓
per - (radice) - *ico*

(radice) - *ico*

(radice) - *oso*

ipo - (radice) - *oso*

→ concetto di stato (o numero) di ossidazione

	<i>nome</i>	<i>nomenclatura</i>
Fe_2O_3 ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$)	triossido di <i>diferro</i>	IUPAC
	ossido di ferro (III)	Stock
	ossido ferr <u><i>ico</i></u>	tradizionale

ossoanioni

$X_nO_m^{z-}$ X: non-metalli, semi-metalli, alcuni metalli

(+6) SO_4^{2-} ione solfato

(+4) SO_3^{2-} ione solfito

(+5) NO_3^- ione nitrato

(+3) NO_2^- ione nitrito

(+5) PO_4^{3-} ione fosfato

(+3) PO_3^{3-} ione fosfito

(+4) CO_3^{2-} ione carbonato

OH^- ione idrossido

stato
ossidazione
maggiore (radice) - *ato*

suffisso



stato
ossidazione
minore (radice) - *ito*

ossoanioni

$X_n O_m^{z-}$ X: non-metalli, semi-metalli, alcuni metalli

(+7) ClO_4^- ione **perclorato**

(+5) ClO_3^- ione **clorato**

(+3) ClO_2^- ione **clorito**

(+1) ClO^- ione **ipoclorito**

prefisso suffisso
↓ ↓
per - (radice) - *ato*

(radice) - *ato*

(radice) - *ito*

ipo - (radice) - *ito*

ossoanioni

$X_nO_m^{z-}$ X: non-metalli, semi-metalli, alcuni metalli

*altri ossoanioni
comuni*

(+7) MnO_4^- ione **permanganato**

(+6) CrO_4^{2-} ione **cromato**

(+6) $Cr_2O_7^{2-}$ ione **bicromato**

prefisso suffisso
↓ ↓
per - (radice) - *ato*

(radice) - *ato*

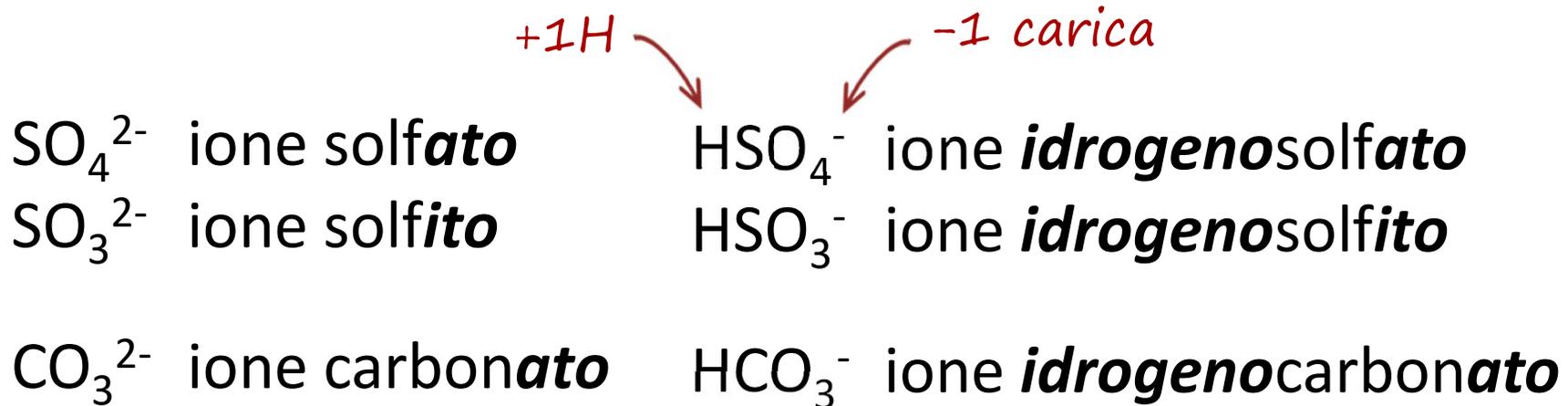
(radice) - *ito*

ipo - (radice) - *ito*

ossoanioni

$X_n O_m^{z-}$ X: non-metalli, semi-metalli, alcuni metalli

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



anche detti:

- bicarbonato, bisolfato, etc.
- carbonato acido, solfato acido, etc.



A. A.
2020-21
Università di Trieste

ossiacidi

$H_k X_n O_m$ X: non-metalli, semimetalli, alcuni metalli

H_2SO_4	acido solforico	SO_4^{2-}	ione solfato
H_2SO_3	acido solforoso	SO_3^{2-}	ione solfito
HNO_3	acido nitrico	NO_3^-	ione nitrato
HNO_2	acido nitroso	NO_2^-	ione nitrito
H_3PO_4	acido fosforico	PO_4^{3-}	ione fosfato
H_2CO_3	acido carbonico	CO_3^{2-}	ione carbonato
$HClO$	acido ipocloroso	ClO^-	ione ipoclorito
$HClO_2$	acido cloroso	ClO_2^-	ione clorito
$HClO_3$	acido clorico	ClO_3^-	ione clorato
$HClO_4$	acido perclorico	ClO_4^-	ione perclorato

per-(...)-ico
(...)-ico
(...)-oso
ipo-(...)-oso

↑
stato ossidaz.

idrossidi (o idrati)



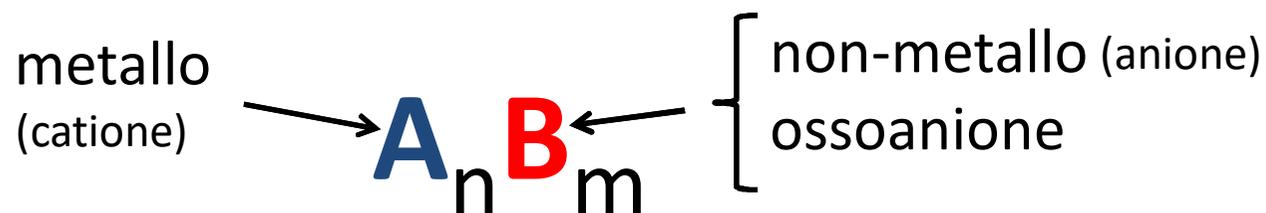
KOH idrossido di potassio

Ca(OH)₂ **di**idrossido di calcio

Fe(OH)₂ **di**idrossido di ferro

Fe(OH)₃ **tri**idrossido di ferro

sali

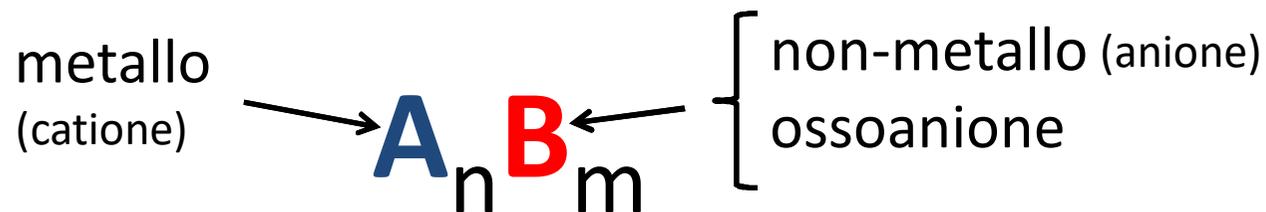


*come per
composti binari*

NaCl clor**uro** di sodio
KI iod**uro** di potassio
CaF₂ **difluoruro** di calcio
LiBr brom**uro** di litio
CuCl₂ **dicloruro** di rame

Na₂SO₄ solf**ato** di sodio
CaSO₃ solf**ito** di calcio
KNO₃ nitr**ato** di potassio
Fe(NO₂)₃ **trinitrito** di ferro
Ca₃(PO₄)₂ **difosfato** di calcio
CaCO₃ carbon**ato** di calcio
NaHCO₃ bicarbon**ato** di sodio
NaClO **ipoclorito** di sodio

sali



$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ cloruro di calcio **esaidrato**

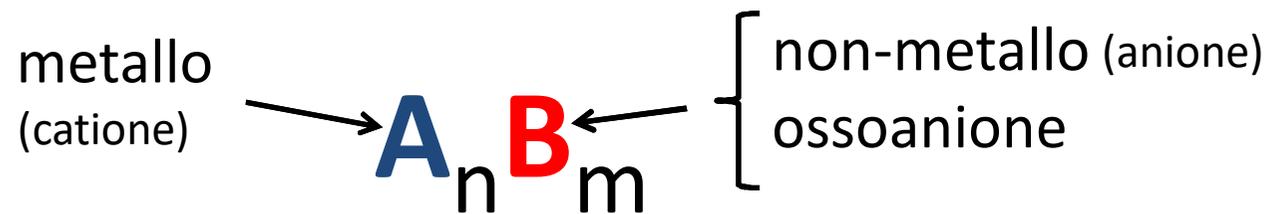
acqua di cristallizzazione



$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

sali



sali misti

due cationi



carbonato di potassio e sodio



fluoruro *trifosfato* di *pentacalcio*

due anioni

altri nomi di composti comuni

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*ioni
poliatomici*

NH_4^+ ione ammonio

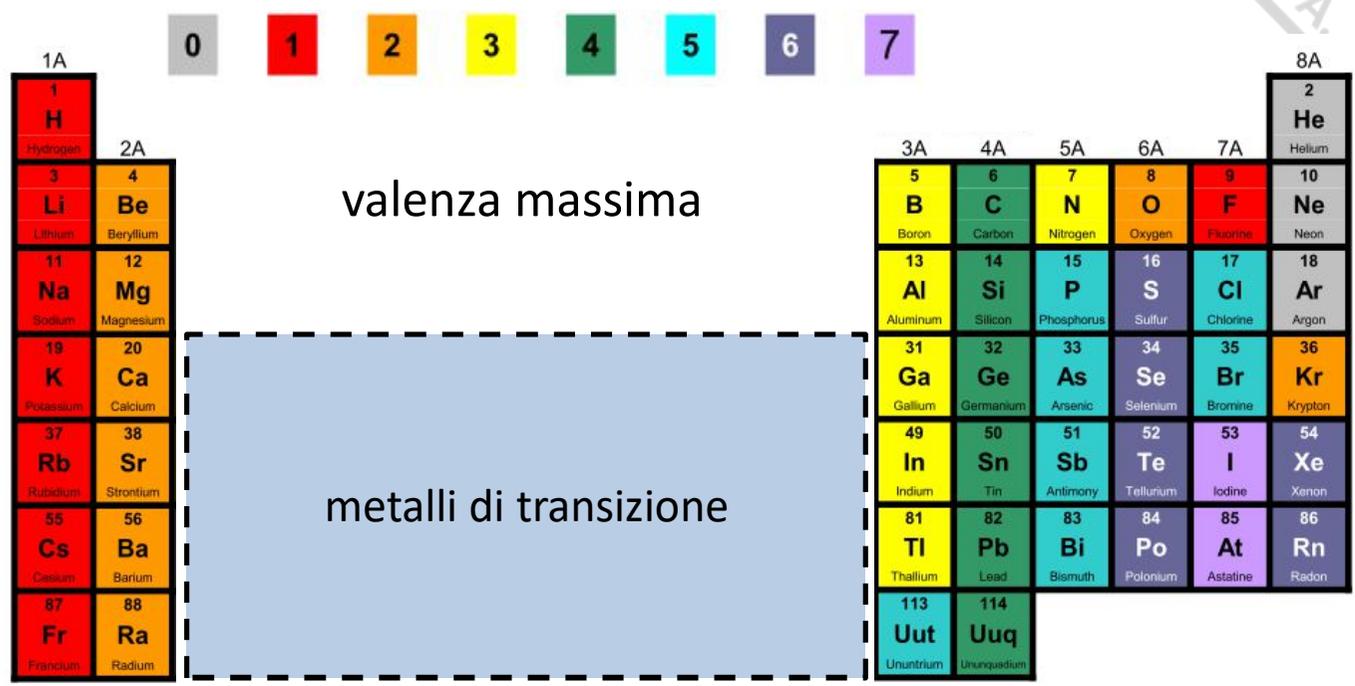
CN^- ione cianuro

H_3O^+ idrossonio
(o catione ossonio)

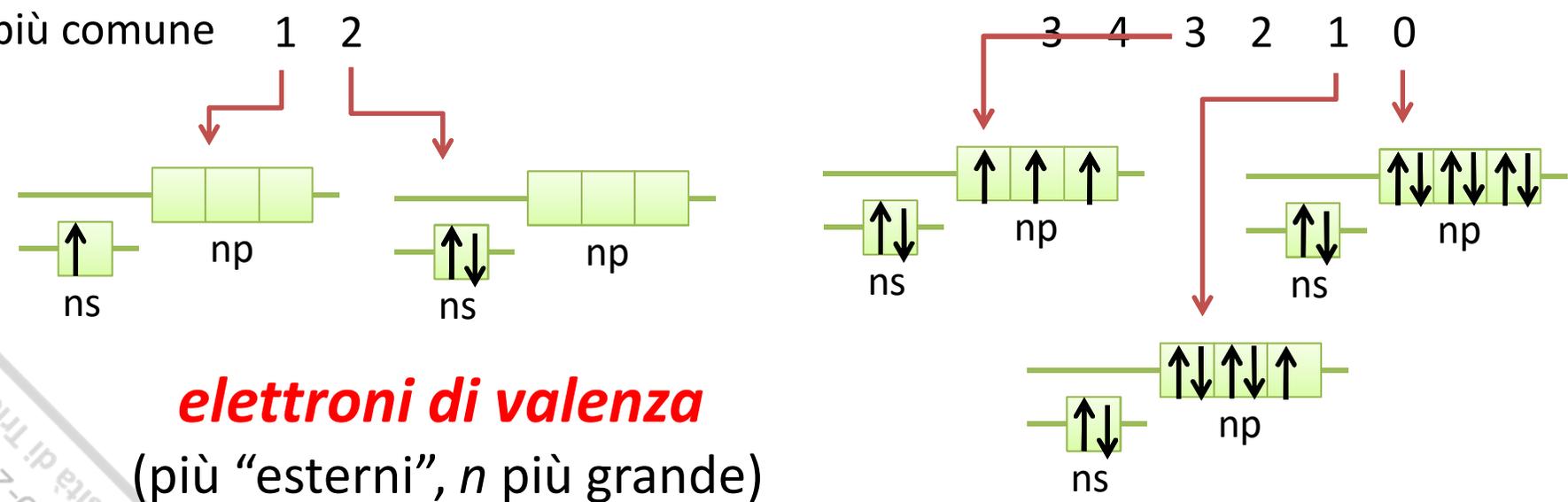
CH_3COOH acido acetico

CH_3COO^- ione acetato

A. A.
2020-21
Università di Trieste



valenza più comune

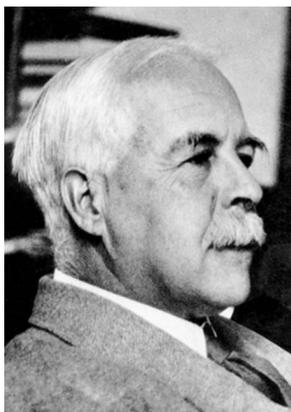


elettroni di valenza
(più "esterni", n più grande)

il legame covalente come condivisione di elettroni

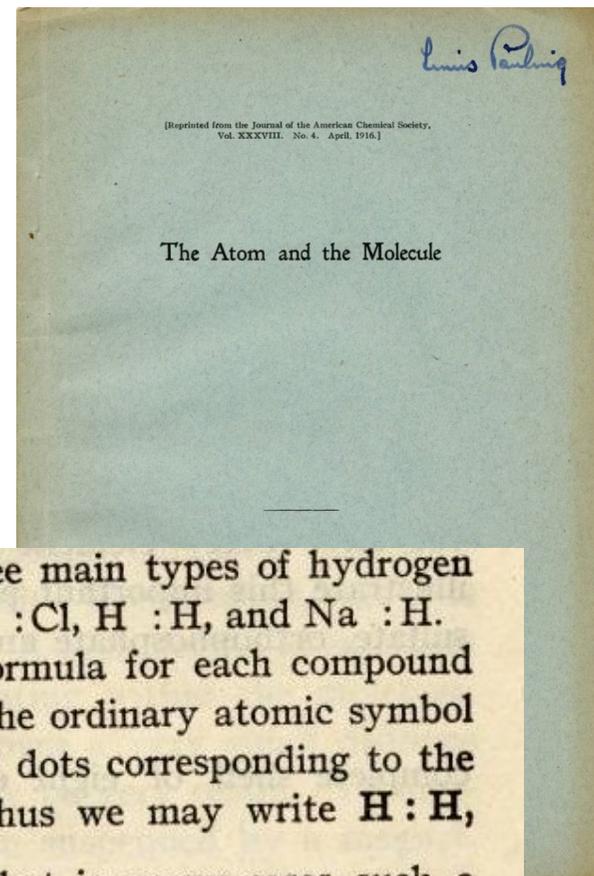
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

G.N.Lewis



1916

diagrammi di Lewis



H₂ is far less polar even than Cl₂. The three main types of hydrogen compounds may be represented therefore by H :Cl, H :H, and Na :H.

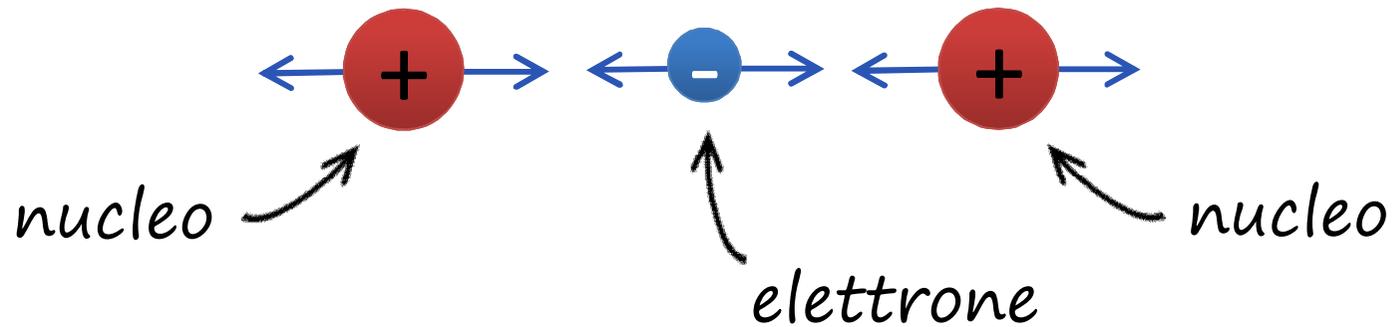
We may go further and give a complete formula for each compound by using the symbol of the kernel instead of the ordinary atomic symbol and by adjoining to each symbol a number of dots corresponding to the number of electrons in the atomic shell. Thus we may write **H : H**, $\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:\text{H}$, $\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}:$, $:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}::$, but we shall see that in many cases such a formula represents only one of the numerous extreme tautomeric forms.

A. A.
2020-21
Università di Trieste

spiegazione classica del legame covalente

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

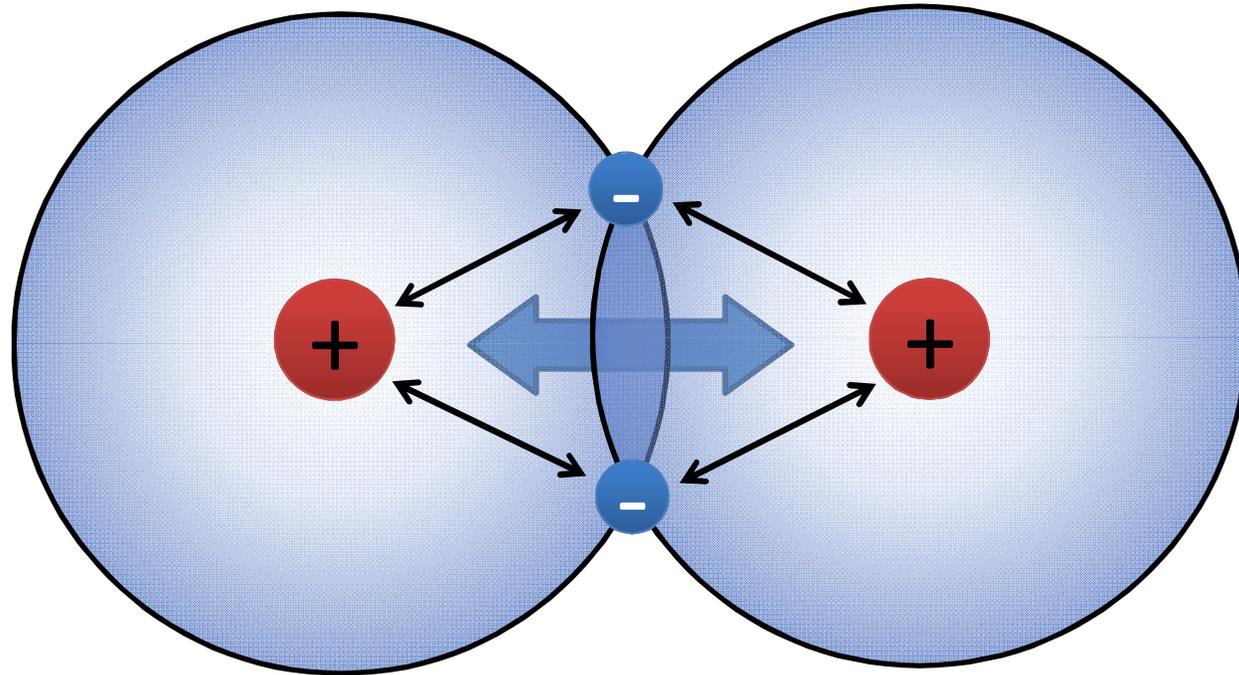
*equilibrio tra
attrazione elettrone - nucleo
e
repulsione nucleo - nucleo*



A. A.
2020-21
Università di Trieste

spiegazione classica del legame covalente

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

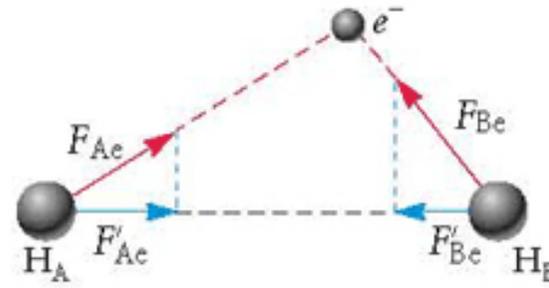


*elettroni tra i nuclei come colla
che li tiene insieme*

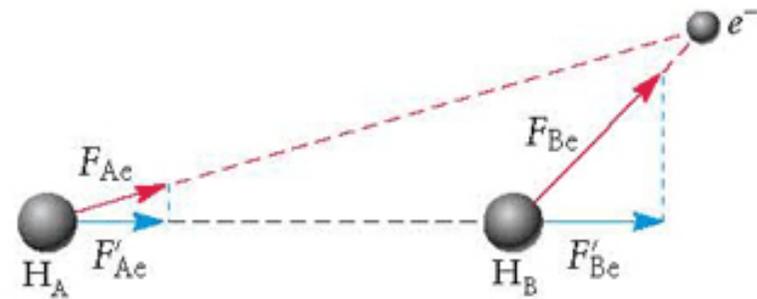
A. A.
2020-21
Università di Trieste

spiegazione classica del legame covalente

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



*in termini di
vettori*



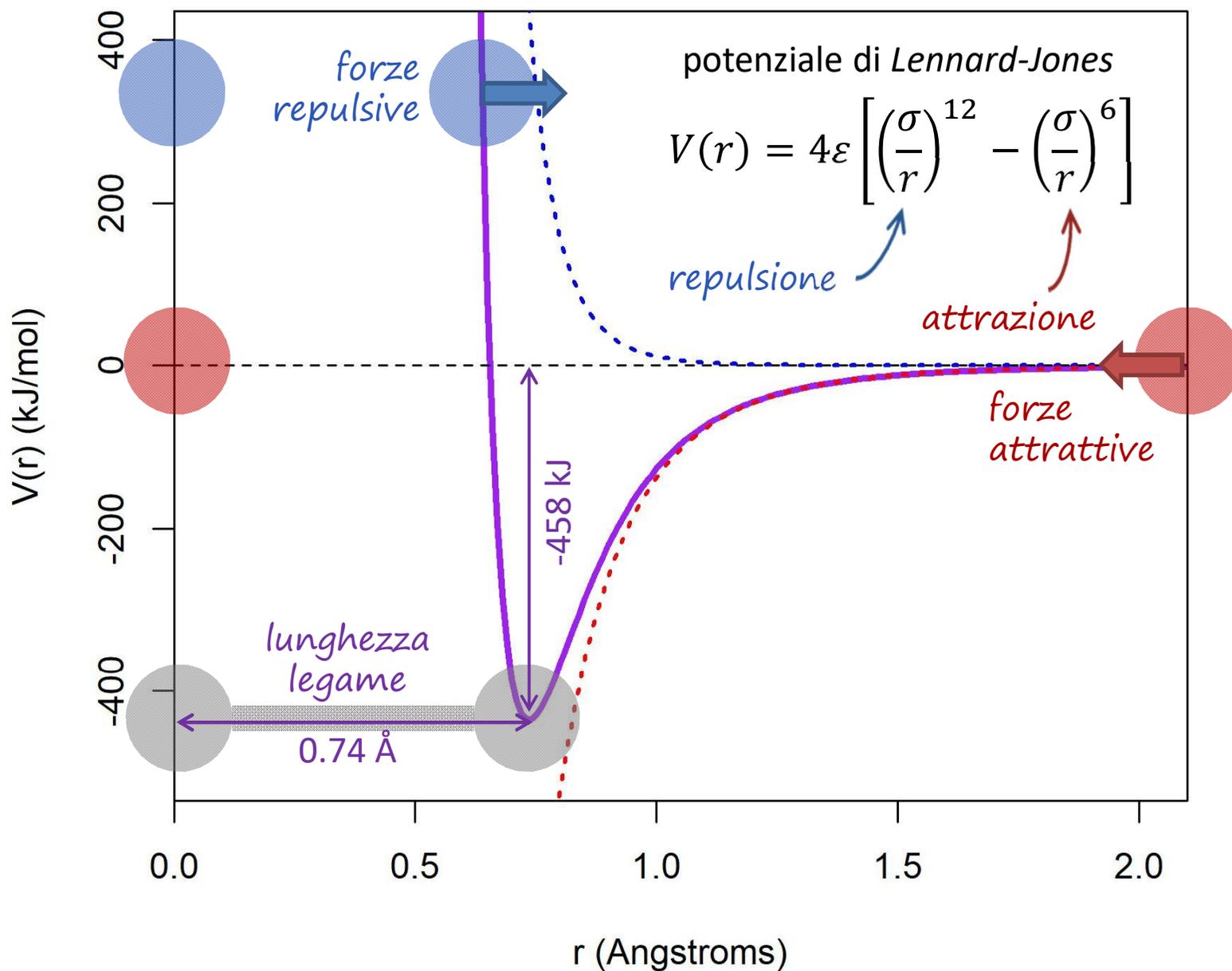
Università di Trieste
2020-21
A. A.

spiegazione classica del legame covalente

regione dove
gli elettroni
NON causano
attrazione tra
i nuclei



energia potenziale per la molecola di idrogeno



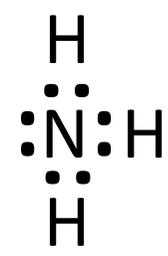
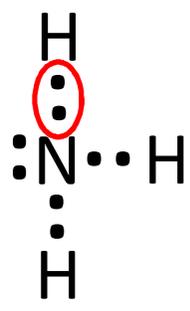
valenza 3



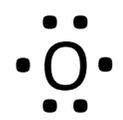
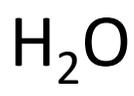
5 elettroni
di valenza
[He] $2s^2 2p^3$



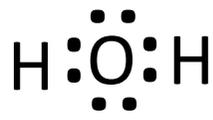
1 elettrone
di valenza
 $1s^1$



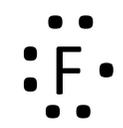
valenza 2



6 elettroni
[He] $2s^2 2p^4$



valenza 1

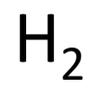


7 elettroni
[He] $2s^2 2p^5$



valenza 0

gusci elettronici completi



2 elettroni
di valenza
 $1s^2$

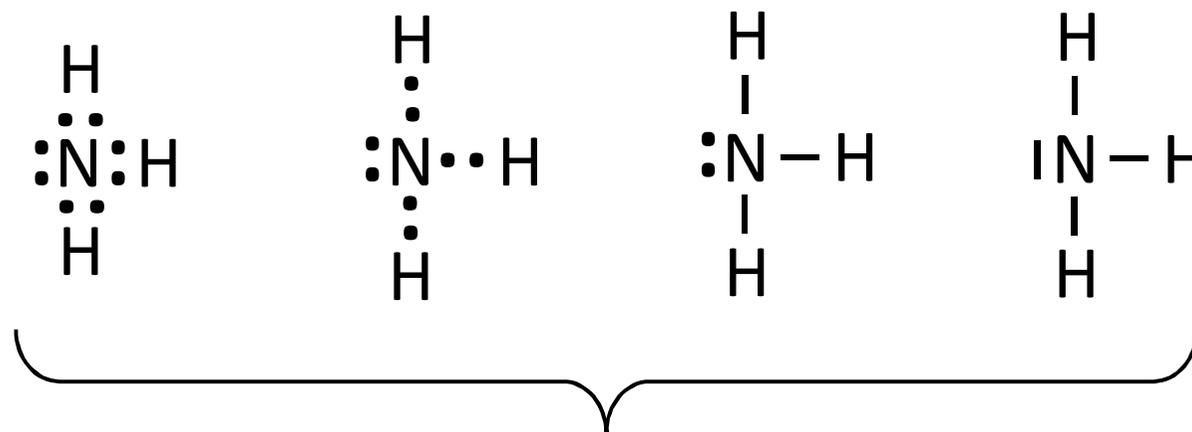


8 elettroni
di valenza
[He] $2s^2 2p^6$

legame covalente

condivisione di elettroni

fino a raggiungere
configurazione stabile
(regola "ottetto")



strutture o diagrammi di Lewis

servono a rappresentare
come sono legati gli atomi tra loro
attraverso la **condivisione di elettroni di valenza**

strutture di Lewis

? HNO₃ ?

1. *calcolare il totale di elettroni di valenza (V),
aggiungendo o sottraendo elettroni nel caso
di ioni*

O [He] 2s² 2p⁴ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

N [He] 2s² 2p³ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

H 1s¹ (1 elettrone di valenza) H \cdot

$$V = (6 \times 3) + 5 + 1 = 24$$

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

2. *calcolare il numero totale (T) di elettroni necessario affinché ciascun atomo abbia 8 elettroni (l'idrogeno 2)*

O [He] $2s^2 2p^4$ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

H $1s^1$ (1 elettrone di valenza) H \cdot

$$V = 24$$

$$T = (8 \times 3) + 8 + 2 = 34$$

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

3. *calcolare il numero di legami L (i.e. 2 elettroni condivisi) come $(T-V) / 2$*

O [He] $2s^2 2p^4$ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

H $1s^1$ (1 elettrone di valenza) H \cdot

$$V = 24$$

$$T = 34$$

$$\text{N}^\circ \text{ legami} = (T-V) / 2 = (34-24) / 2 = 5$$

strutture di Lewis

? HNO₃ ?

4. assegnare i legami (i.e. coppie di elettroni di valenza) tra gli atomi della molecola prendendoli da V

O [He] 2s² 2p⁴ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

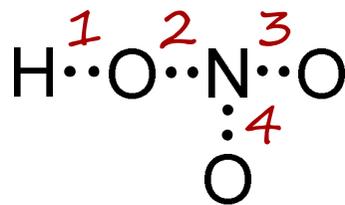
N [He] 2s² 2p³ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

H 1s¹ (1 elettrone di valenza) H \cdot

$$V = 24$$

$$T = 34$$

$$N^{\circ} \text{ legami} = 5$$



4 legami
(8 elettroni)
e⁻ rimanenti: 16

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

5. se rimangono ancora legami da assegnare, assegnare legami doppi (4 coppie) o tripli (6 coppie) tra C,N,O,S, prendendoli da V

O [He] $2s^2 2p^4$ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

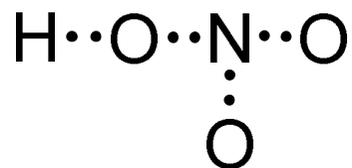
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

H $1s^1$ (1 elettrone di valenza) H \cdot

$$V = 24$$

$$T = 34$$

$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



4 legami
(8 elettroni)

ordine di legame

*legami multipli comuni per legami
che coinvolgono 2 tra C, N, O, S*



ordine di
legame
numero di
coppie condivise

energia di
legame
energia richiesta per
rompere il legame

lunghezza di
legame
distanza tra i
due nuclei

	ordine	energia (kJ/mol)	lunghezza (pm)
C••C	1	347	154
C::C	2	614	134
C:::C	3	839	120

strutture di Lewis

? HNO₃ ?

5. se rimangono ancora legami da assegnare, assegnare legami doppi (4 coppie) o tripli (6 coppie) tra C,N,O,S, prendendoli da V

O [He] 2s² 2p⁴ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

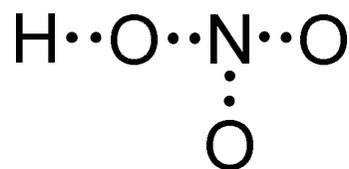
N [He] 2s² 2p³ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

H 1s¹ (1 elettrone di valenza) H \cdot

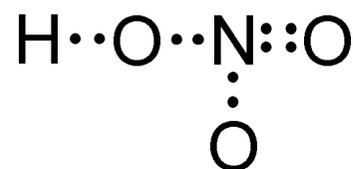
$$V = 24$$

$$T = 34$$

$$N^{\circ} \text{ legami} = 5$$



4 legami
(8 elettroni)



5 legami
(10 elettroni)
e⁻ rimanenti: 14

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

6. se rimangono ancora elettroni di valenza, sistemarli come coppie di non-legame, in modo che tutti gli atomi abbiano 8 elettroni*

* tranne H

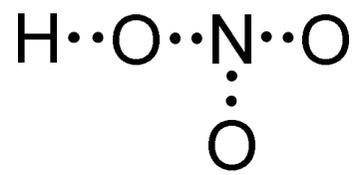


**REGOLA
DELL' OTTETTO**

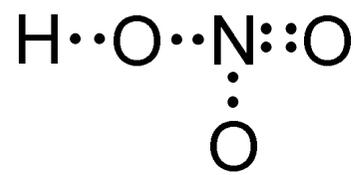
$V = 24$

$T = 34$

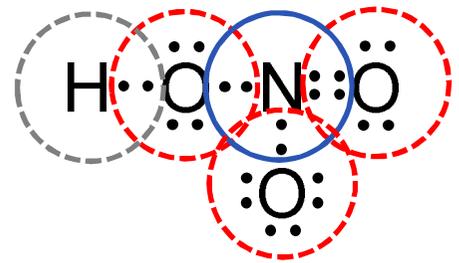
$N^\circ \text{ legami} = 5$



4 legami
(8 elettroni)



5 legami
(10 elettroni)



5 legami +
7 coppie
(24 elettroni)

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

7. *calcolare la carica formale (= elettroni di valenza - elettroni nella struttura di Lewis, equamente divisi per ciascun atomo)*

O [He] $2s^2 2p^4$ (6 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

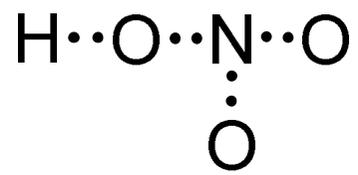
H $1s^1$ (1 elettrone di valenza) H \cdot

*somma delle cariche formali
= carica molecola o ione*

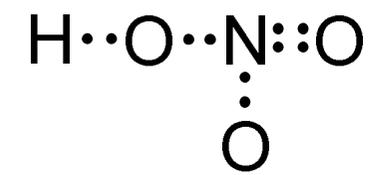
$V = 24$

$T = 34$

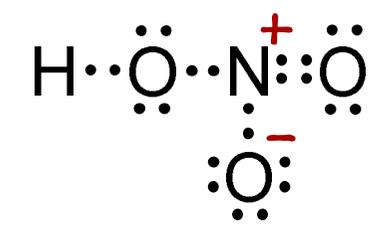
$N^\circ \text{ legami} = 5$



*4 legami
(8 elettroni)*



*5 legami
(10 elettroni)*



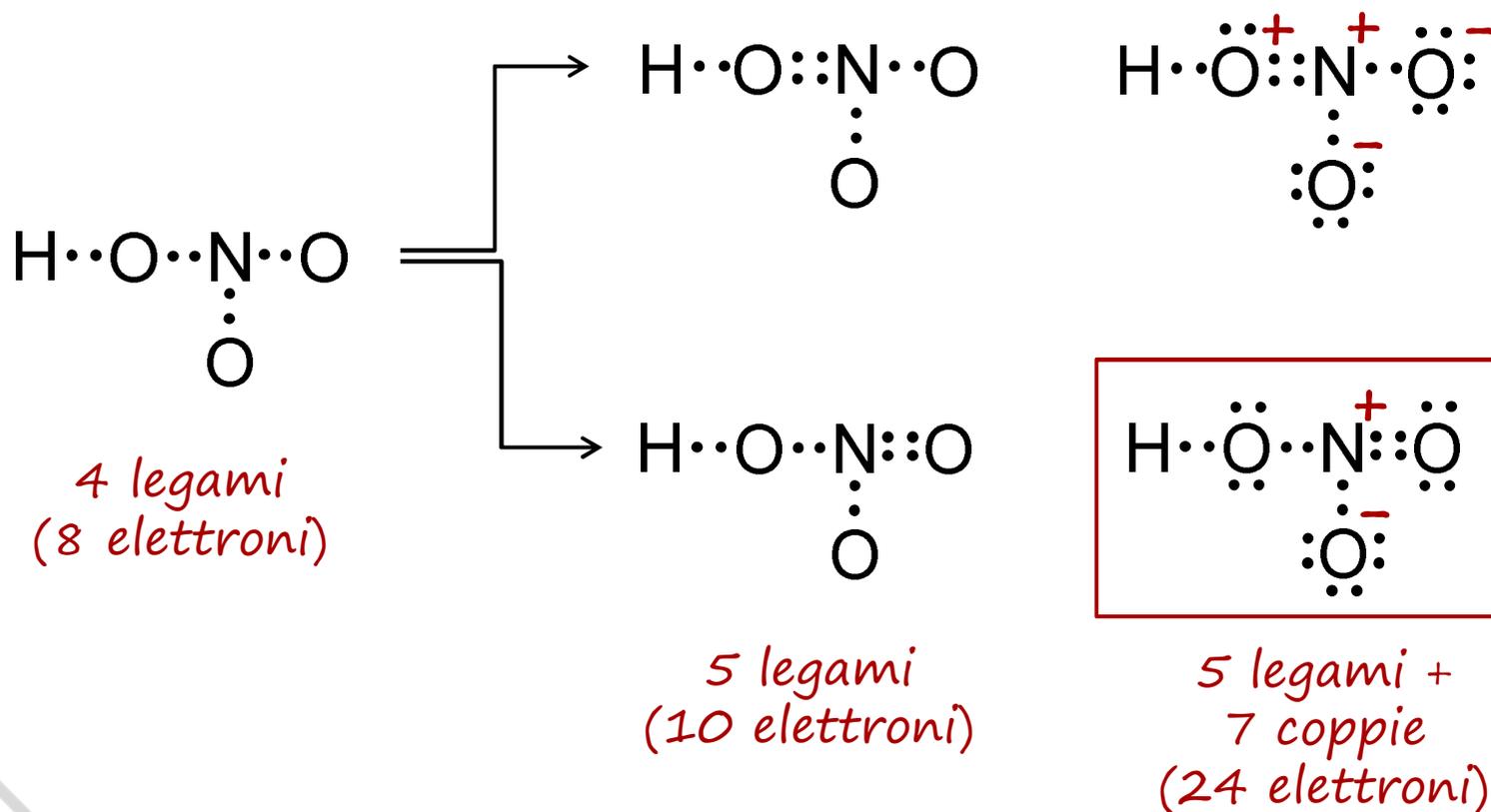
*5 legami +
7 coppie
(24 elettroni)*

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

N° legami = 5

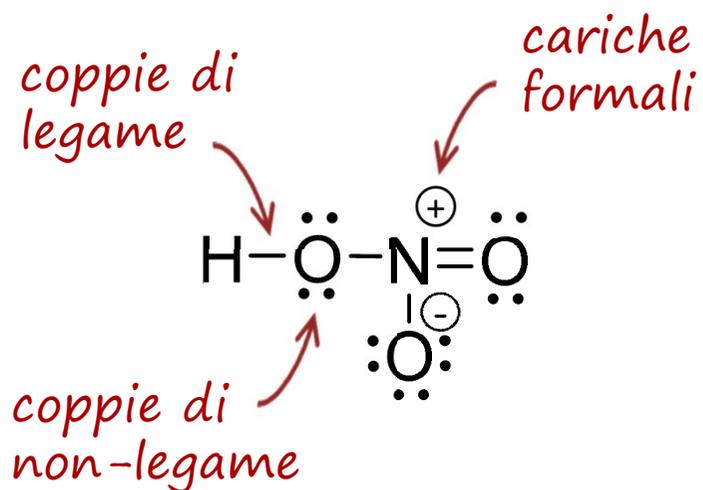
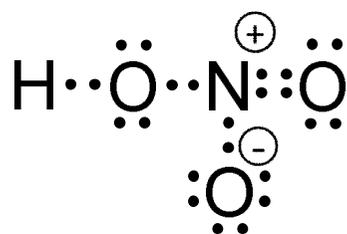
8. *in caso di più strutture possibili, scegliere quella col minor numero di cariche formali*



strutture di Lewis

? HNO₃ ?

struttura di Lewis più corretta



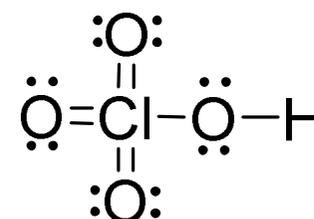
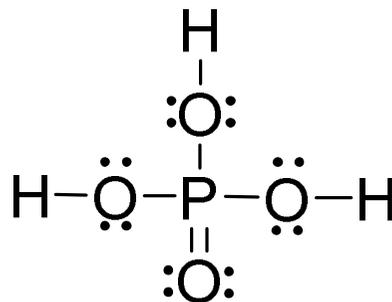
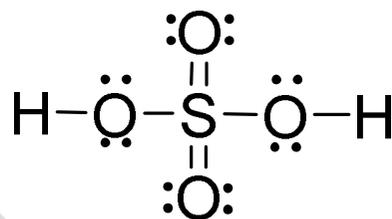
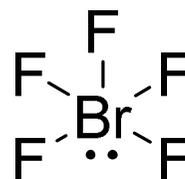
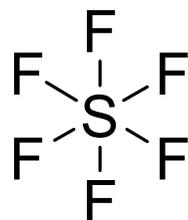
eccezioni alla regola dell'ottetto*

* possibili più o meno di 8 elettroni condivisi

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

1. espansione del guscio di valenza
(più di 8 elettroni condivisi)

comune per S, P, alogeni (F, Cl, Br, I)

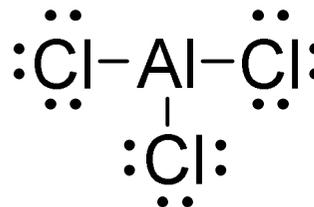
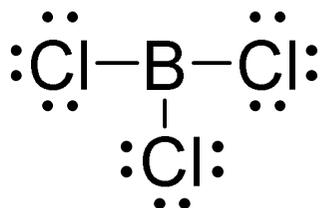


eccezioni alla regola dell'ottetto*

* possibili più o meno di 8 elettroni condivisi

2. ottetto incompleto
(meno di 8 elettroni condivisi)

comune per H, B, Al



eccezioni alla regola dell'ottetto*

* possibili più o meno di 8 elettroni condivisi

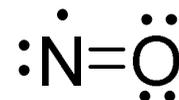
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

3. numero dispari di elettroni (*radicali*) (7 elettroni condivisi)

comune per N, O ed altri



(radicale ossidrile,
idrossile o ossidrile)

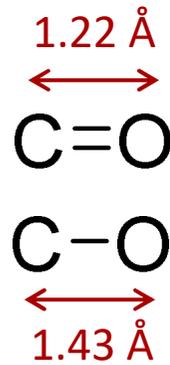
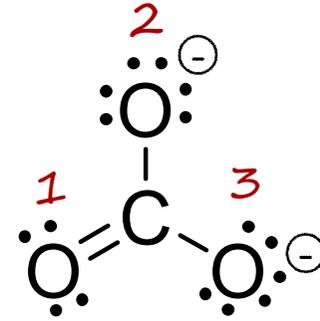
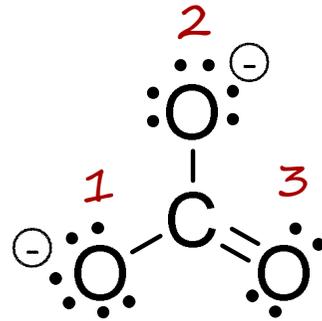
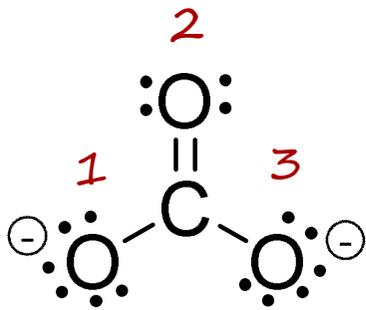
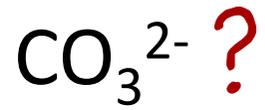


(monossido
di azoto)

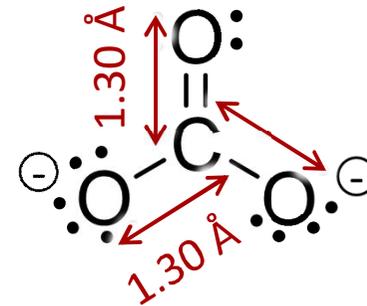
ROS (Reactive Oxygen Species)

A. A.
2020-21
Università di Trieste

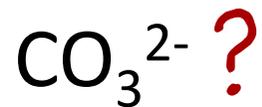
mesomeria (o risonanza)



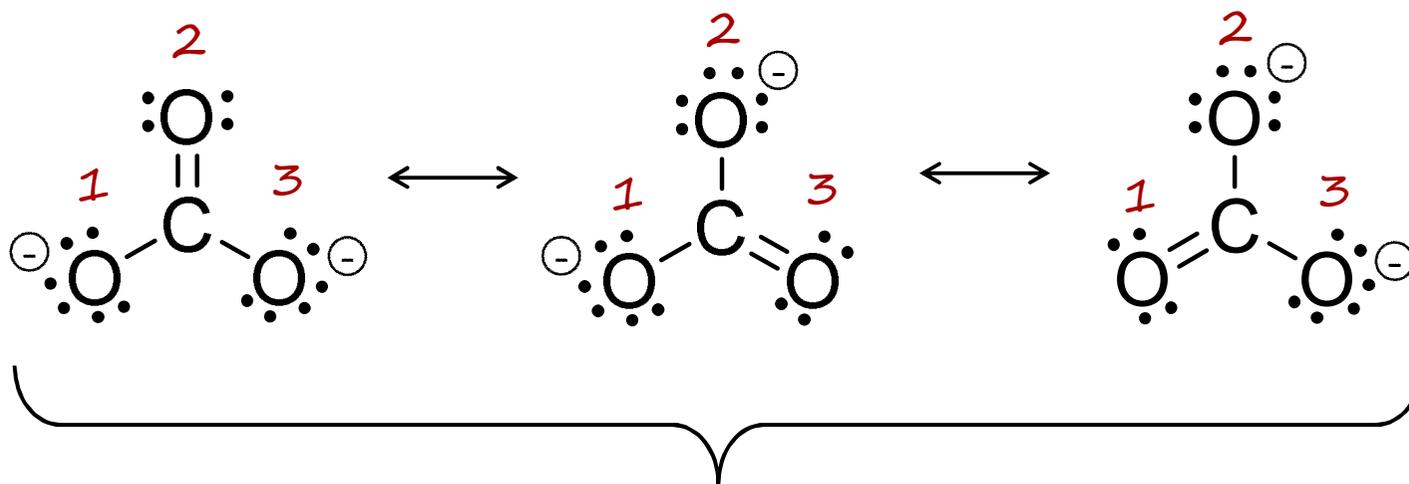
distanza tra C e O
misurata nel CO_3^{2-} :
1.30 Å !!!



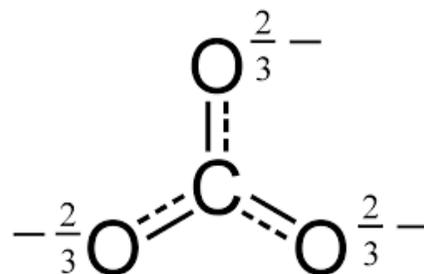
mesomeria (o risonanza)



strutture LIMITE



limite del
formalismo
di Lewis

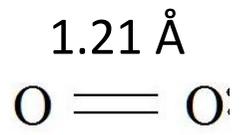
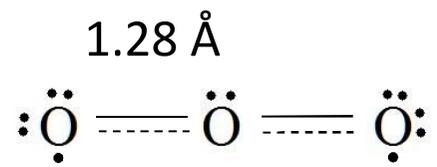
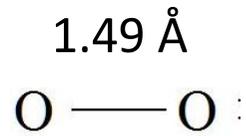
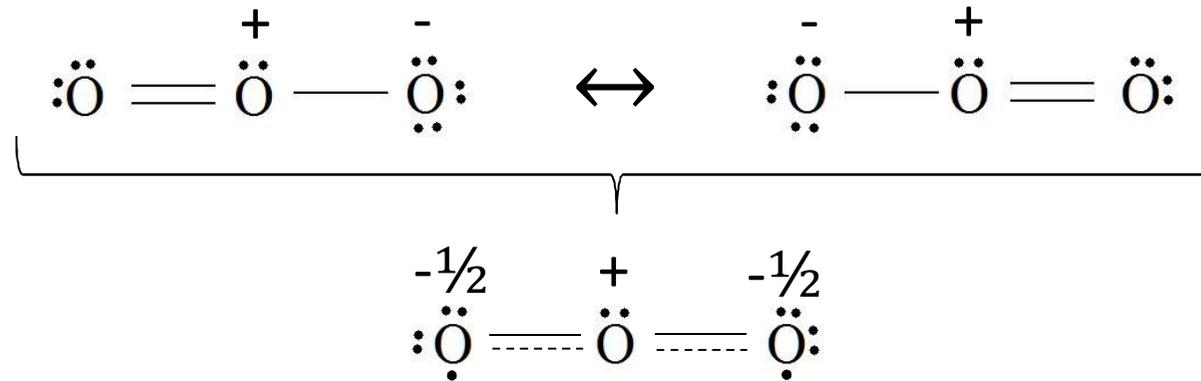


IBRIDO di risonanza

mesomeria (o risonanza)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

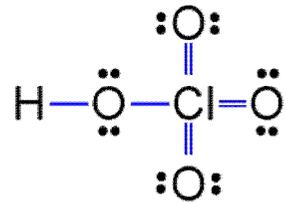
O₃ ?
ozono



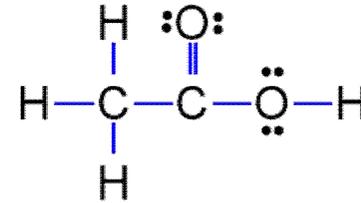
A. A.
2020-21
Università di Trieste

Strutture di Lewis di altri composti importanti

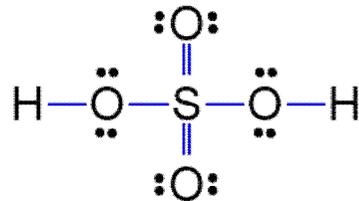
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



acido
perclorico



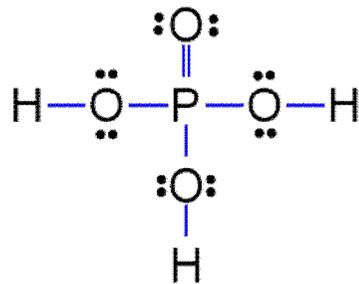
acido
acetico



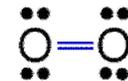
acido
solforico



acido
cianidrico



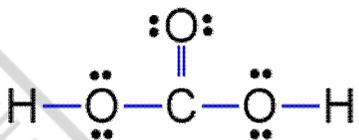
acido
fosforico



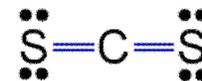
ossigeno molecolare



azoto molecolare



acido
carbonico

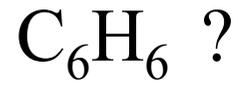


disolfuro di carbonio

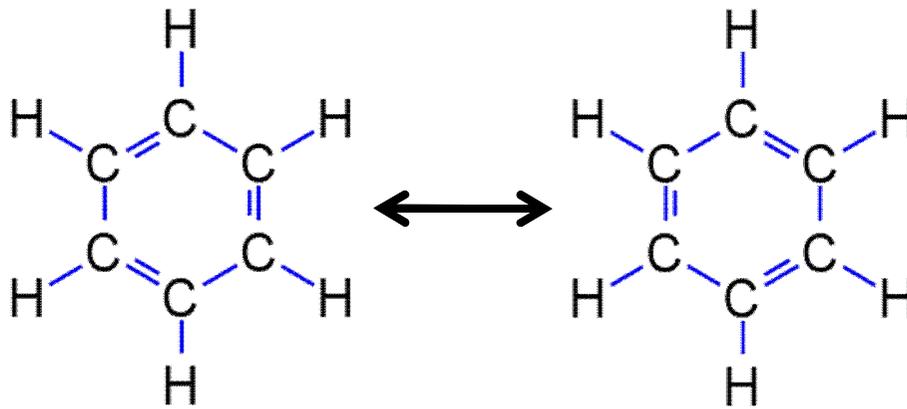
A.A.
2020-21
Università di Trieste

la struttura del benzene

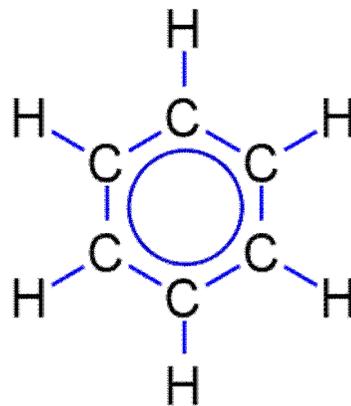
F.A. Kekulé



1865



ibrido di
risonanza



rappresentazione di molecole

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

diagramma
di Lewis

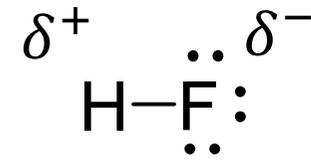
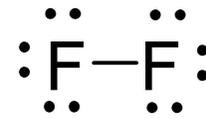
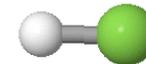
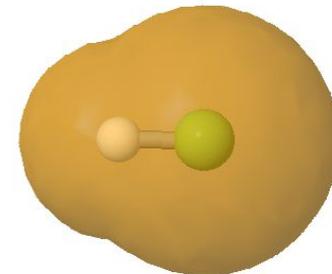
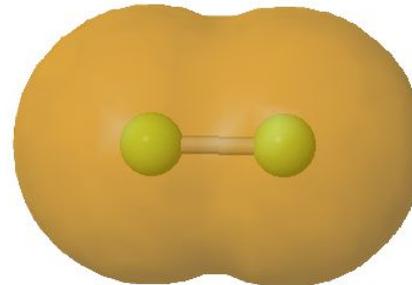
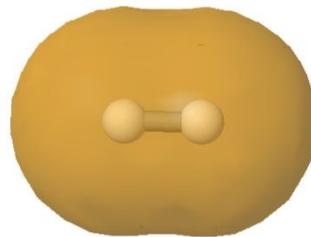


diagramma
sfere e bastoncini



superficie
molecolare

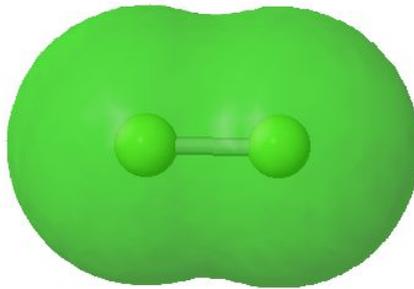


A. A.
2020-21
Università di Trieste

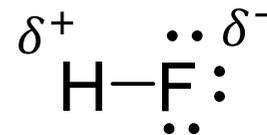
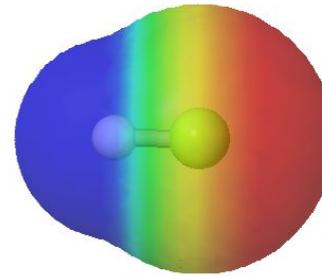
rappresentazione di molecole

Molecular Electrostatic Potential (MEP)

condivisione
equa



condivisione
NON equa



*excesso di
carica
negativa*

δ^-



δ^+

*excesso di
carica
positiva*

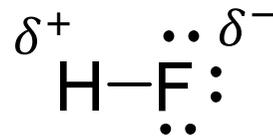
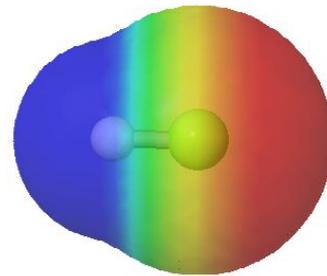
affinità elettronica
ed
energia di ionizzazione
sono diverse per H e F



elettronegatività
(Mullikan)

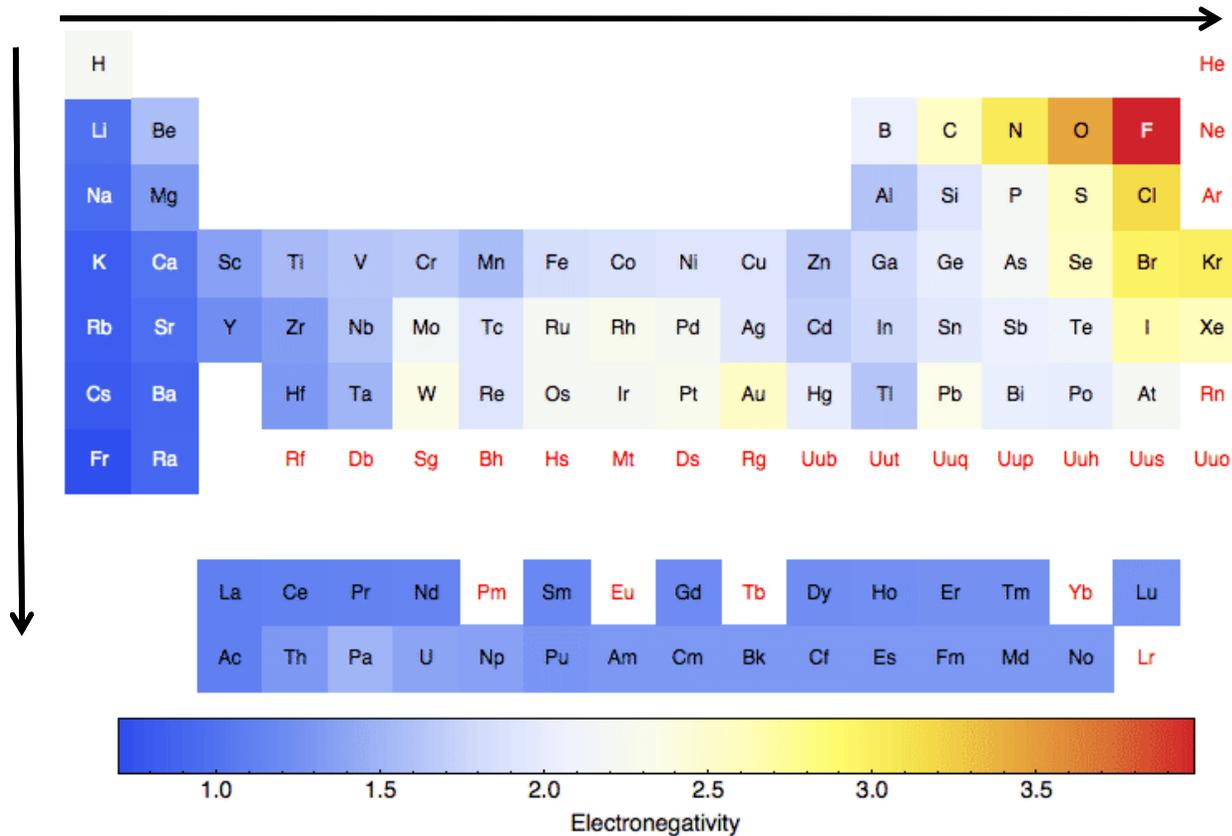
media aritmetica di affinità
elettronica ed energia di
ionizzazione

H 3.06 F 4.42



elettronegatività di Pauling (1931)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



elettronegatività (χ)

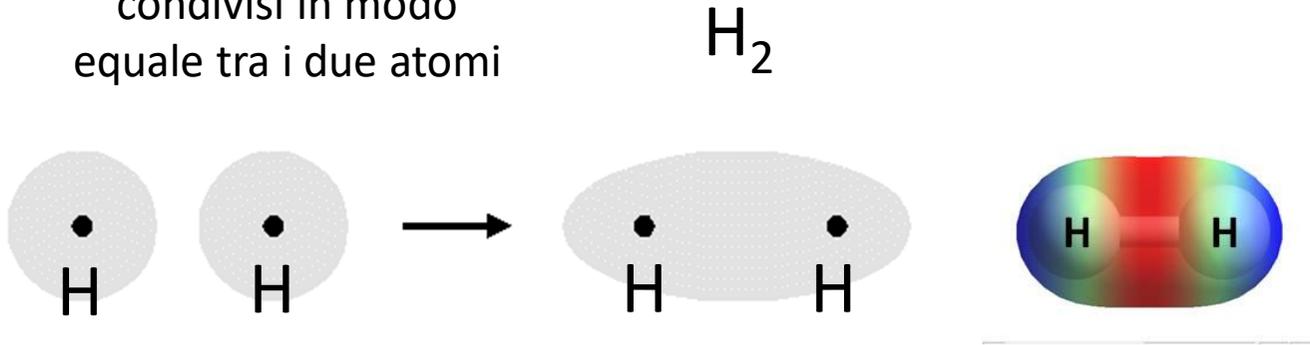
misura della tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame

$$|\chi_A - \chi_B| = k\sqrt{\Delta}$$

$$\Delta = E_{(A-B)} - \frac{1}{2}[E_{(A-A)} + E_{(B-B)}]$$

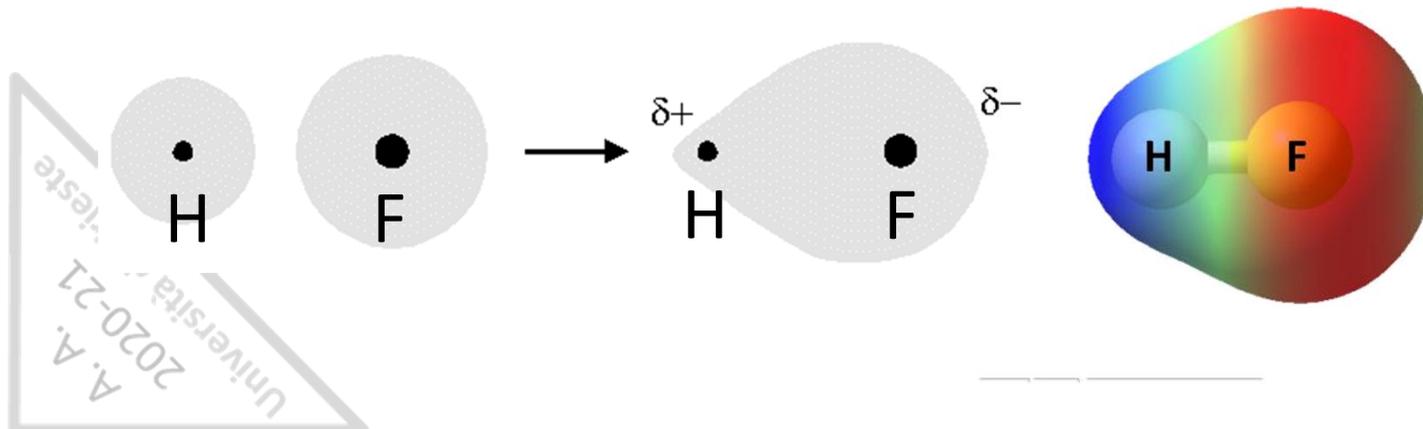
A.A. 2020-21
Università di Trieste

elettroni di legame sono
condivisi in modo
eguale tra i due atomi



legame
COVALENTE
"puro"

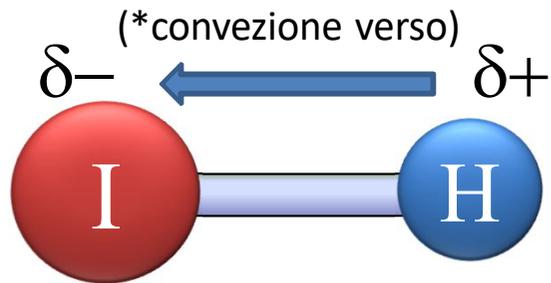
elettroni di legame **NON**
sono condivisi in modo
eguale tra i due atomi



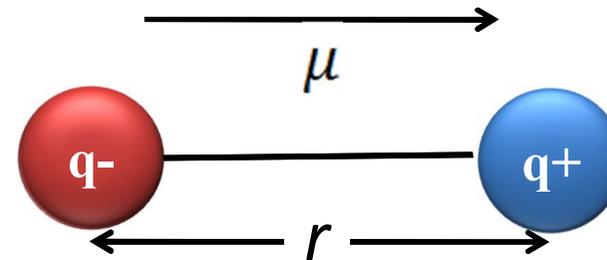
legame
COVALENTE
polare

momento di dipolo elettrico

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



Lo iodio attrae
maggiormente gli elettroni
(più elettronegativo)



$$\mu = Qr$$

momento di dipolo

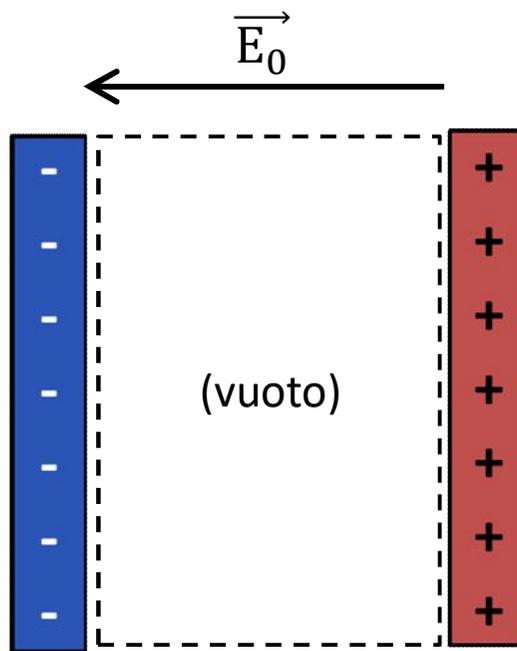
(Debye $1D = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$)

misura del momento di dipolo

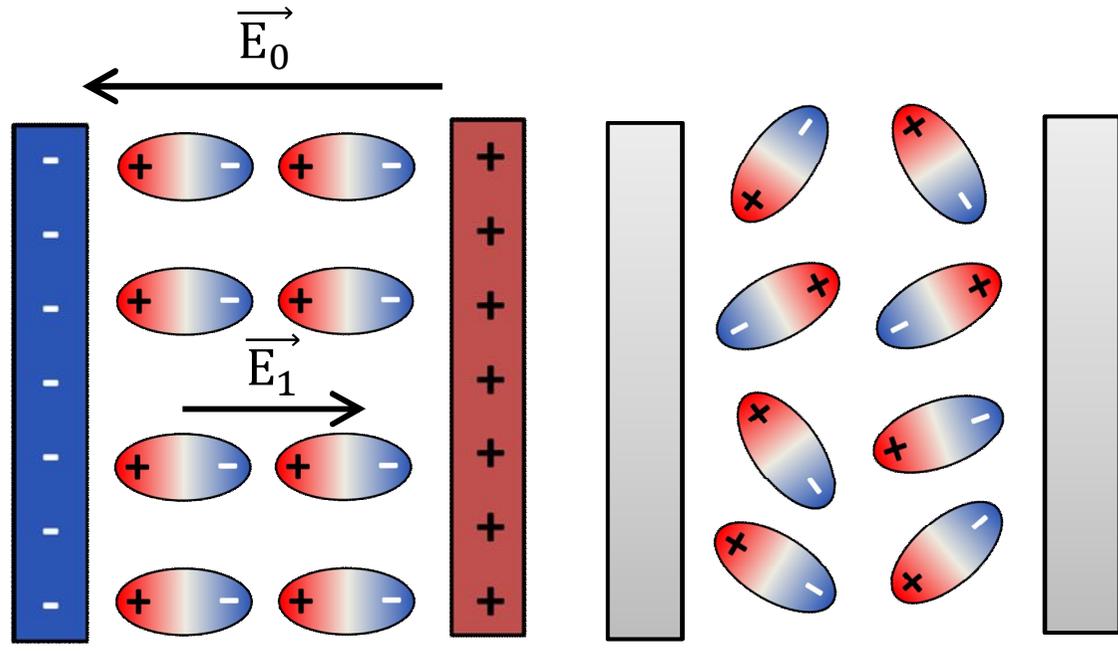
da misure di
capacità
elettrica

$$C \propto \frac{1}{|E|}$$

capacità inversamente
proporzionale al
campo tra le piastre



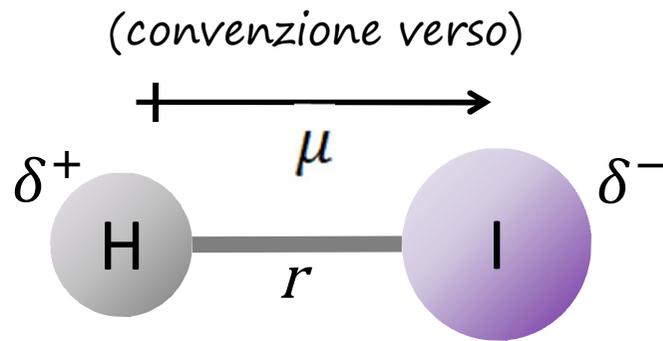
$$\vec{E} = \vec{E}_0$$



$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$$

↓ diminuzione E
↑ aumento C

momento di dipolo elettrico

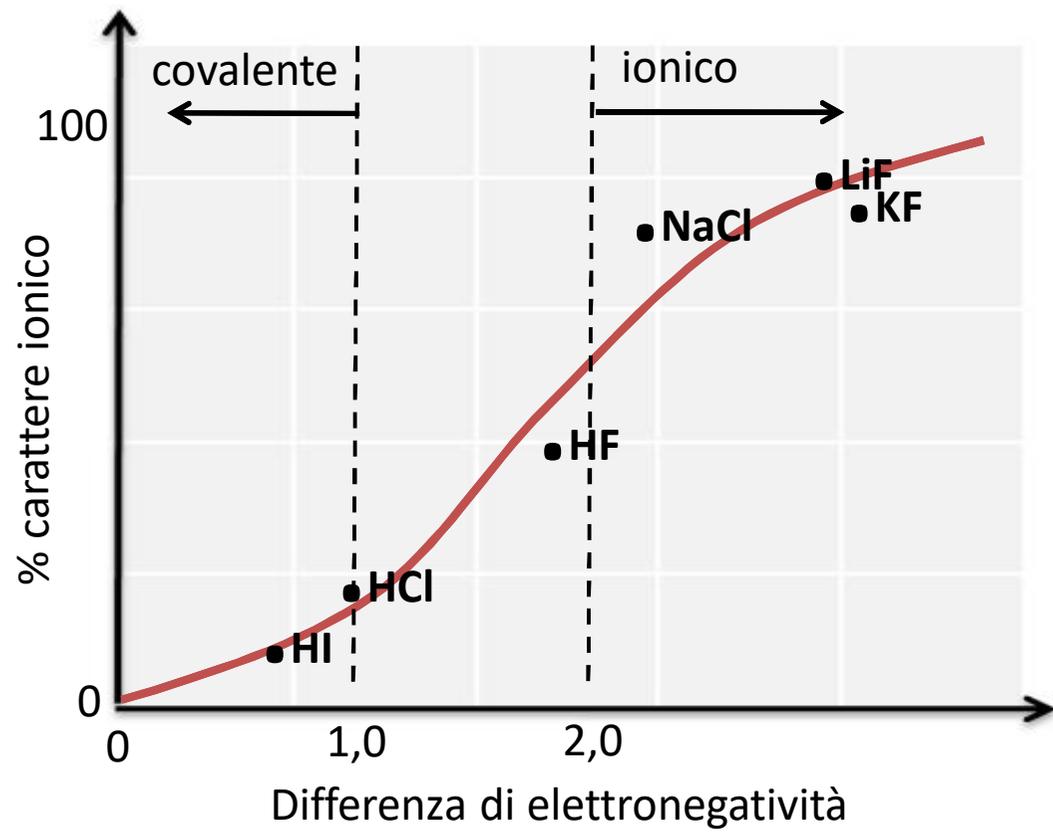


$$\mu = Qr$$

se conosco μ e r posso ricavare Q
(frazione di carica, ossia δ^+ , δ^-)

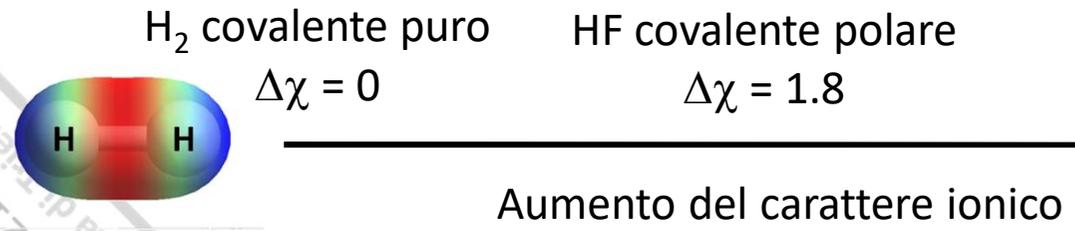
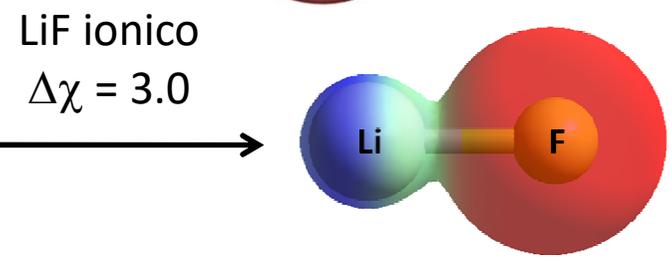
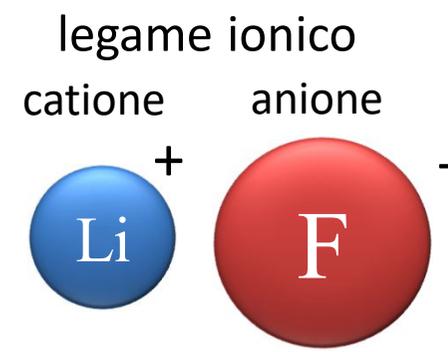
$$\% \text{ carattere ionico} = 100\% \cdot \frac{\mu_{\text{reale}}}{\mu_{\text{ionico}}}$$

misurato ← μ_{reale}
teorico ← μ_{ionico}



$$\mu = Qr$$

se conosco momento
dipolare e distanza di
legame posso ricavare Q
(frazione di carica)



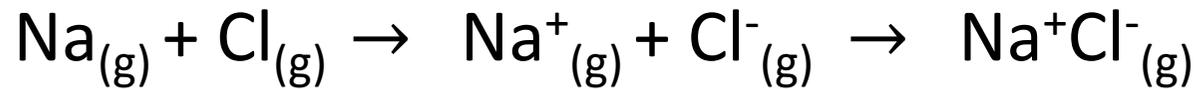
il legame ionico

$$\Delta\chi > 2.0$$

elevata differenza
in elettronegatività



“spostamento” di uno o più
elettroni dall'atomo meno
elettronegativo a quello più
elettronegativo



legame chimico

condivisione o trasferimento di elettroni

elettroni condivisi
equamente

elettroni condivisi
iniquamente

elettroni trasferiti
(attrazione coulombiana)

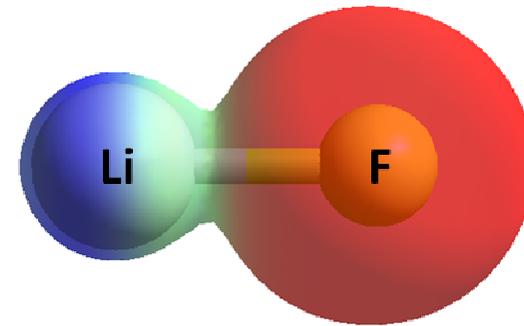
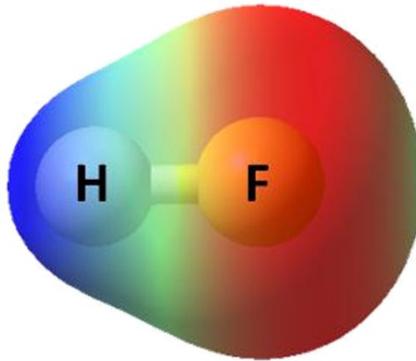
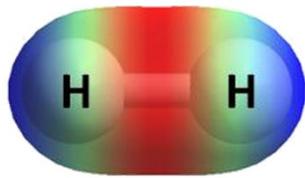
covalente

covalente polare

ionico

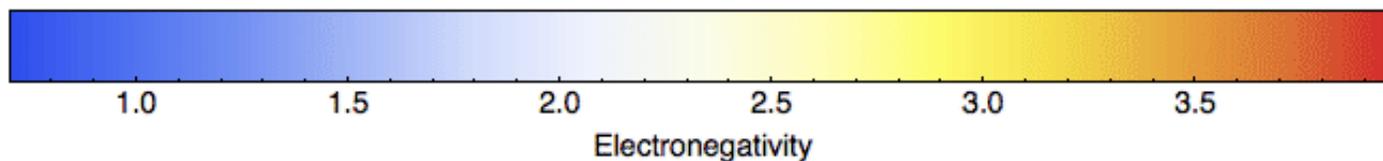


Aumento del carattere ionico



H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

χ



NaF ?

Fe₂O₃ ?

H₂O ?

CH₄ ?

TiO₂ ?

CaO ?

SiO₂ ?

covalente

ionico

0

1

2

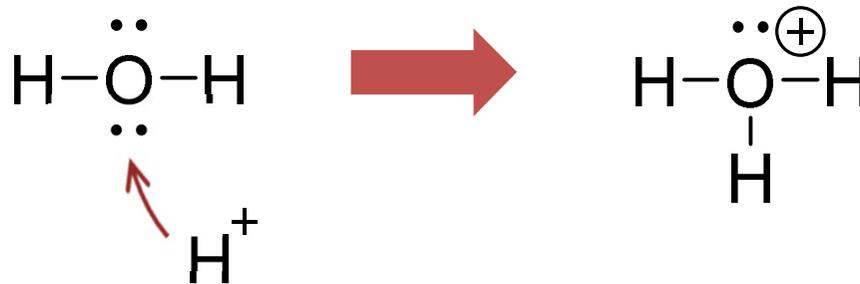
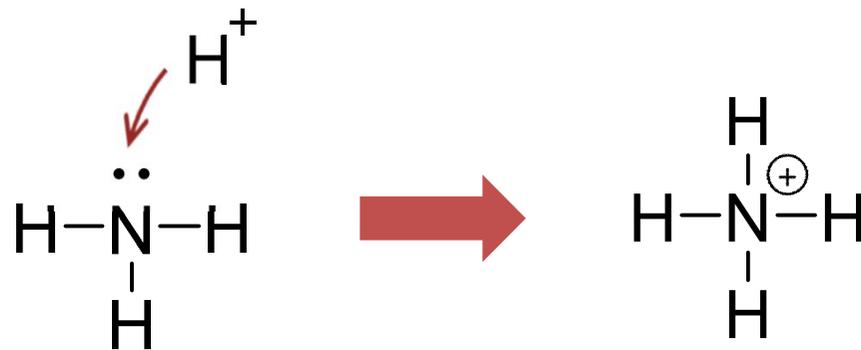
$\Delta\chi$

slides
delle lezioni
ONIFACIO

A.A. 2020-21
Università di Trieste

legame covalente dativo (o di coordinazione)

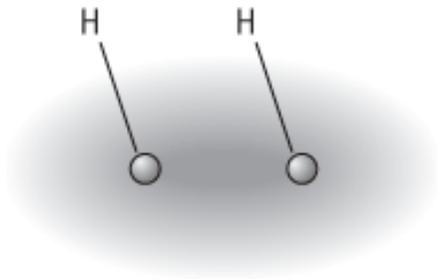
quando entrambi gli elettroni di legame sono messi a disposizione da un atomo



legame chimico

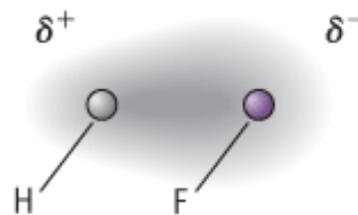
condivisione o trasferimento di elettroni

elettroni condivisi
equamente



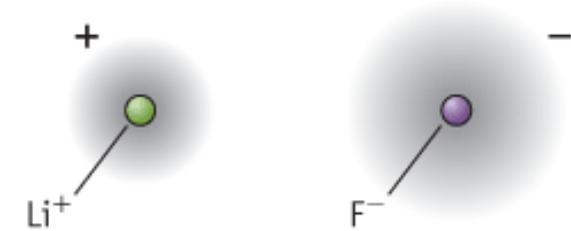
covalente

elettroni condivisi
iniquamente

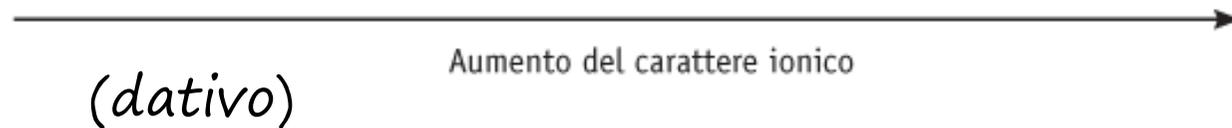


covalente polare

elettroni trasferiti
(attrazione coulombiana)



ionico



*... e per i metalli puri?
(maggioranza degli elementi)*

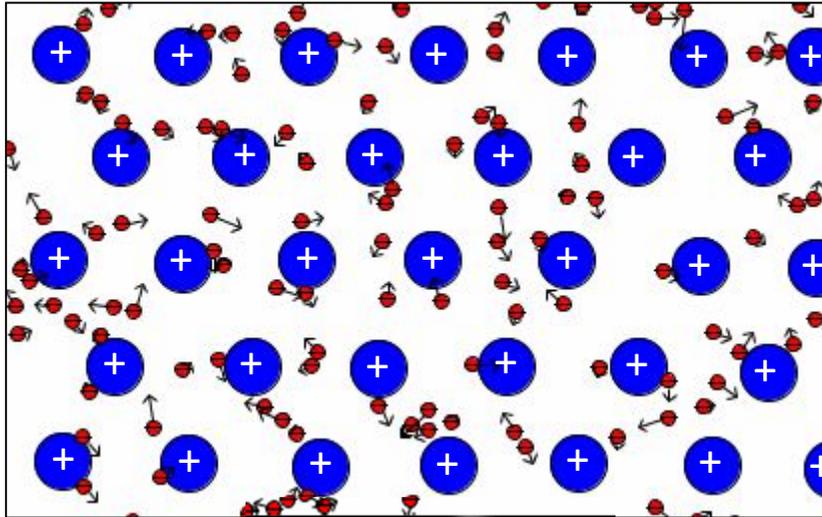
il legame metallico (parte I)



caratteristiche dei metalli

- **elevata conducibilità elettrica**
- elevata conducibilità termica
- **lucentezza**
- **malleabilità e duttilità**
- effetto fotoelettrico

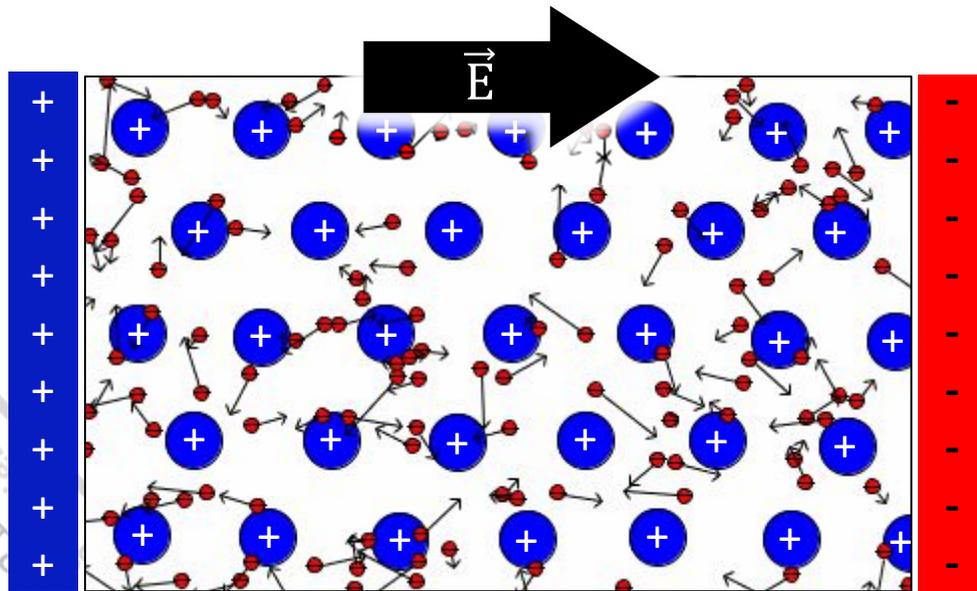
il modello di Drude-Lorentz



delocalizzazione
degli elettroni di legame
su più nuclei (bassa E.N.)

(“mare o gas di elettroni”)

- ⊕ ioni positivi (nuclei ed gusci interni)
- ⊙ elettroni esterni (di valenza)



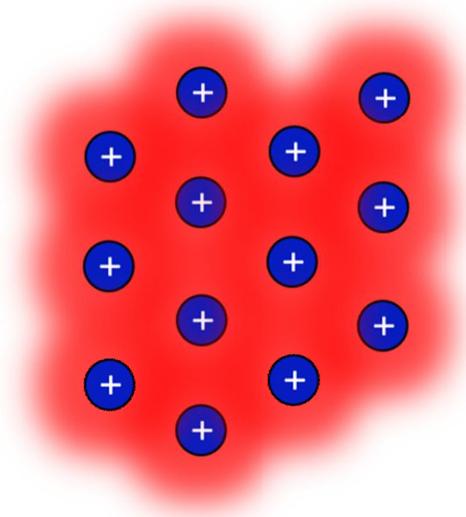
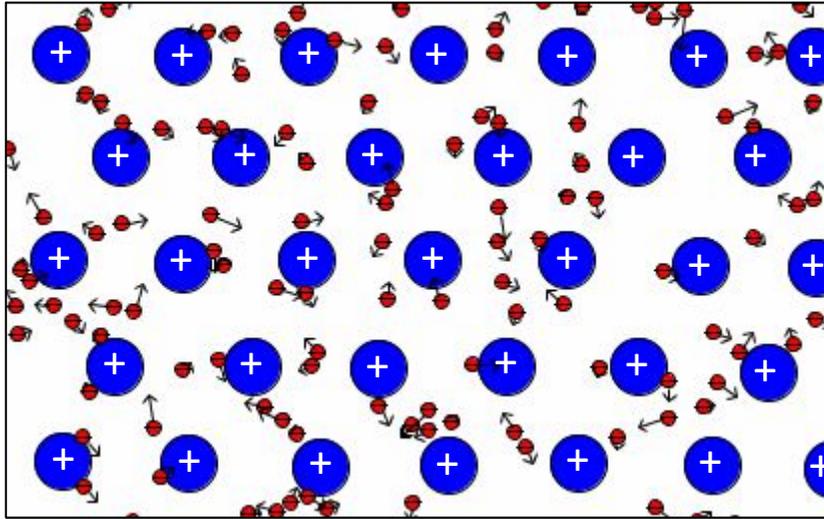
*se applichiamo un
campo elettrico esterno,
elettroni liberi di muoversi*

spiega

- conducibilità elettrica*
- lucentezza*
- effetto fotoelettrico*

il modello di Drude-Lorentz

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



*modello molto semplice,
utile per spiegare alcuni fenomeni*

*esiste teoria più complessa
(teoria della struttura a bande...)*

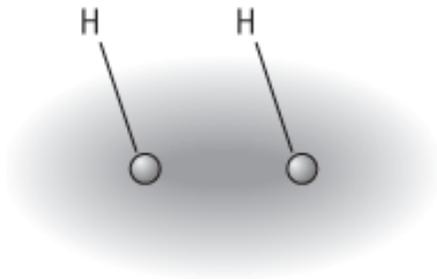
A. A.
2020-21
Università di Trieste

legame chimico

condizione o trasferimento di elettroni

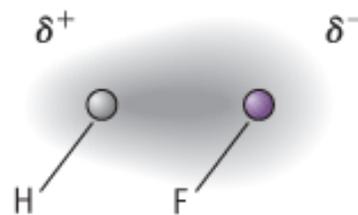
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

elettroni condivisi
equamente



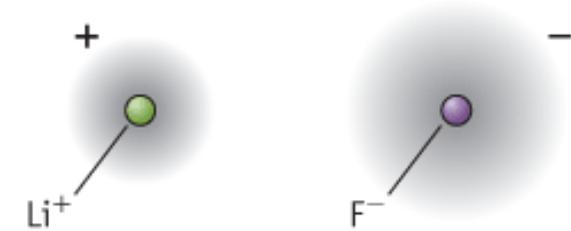
covalente

elettroni condivisi
iniquamente



covalente polare

elettroni trasferiti
(attrazione coulombiana)



ionico



Aumento del carattere ionico

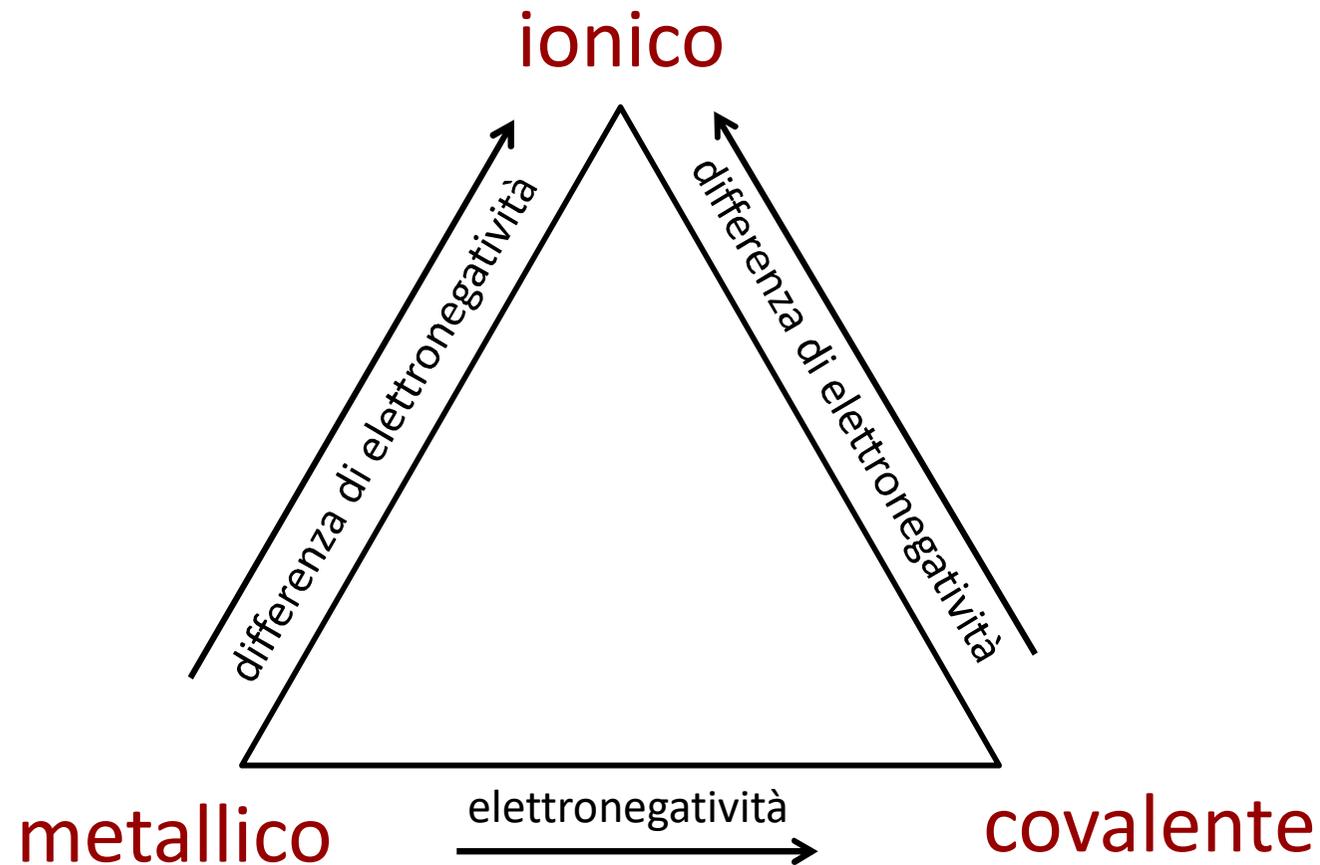
(dativo)

**legame
metallico**

A. A.
2020-21
Università di Trieste

diagramma di van Arkel - Ketelaar

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

numeri di ossidazione

1A

+1 -1

2A

+1 +2

+1 +2

+1 +2

+1 +2

+1 +2

utili per prevedere
i rapporti atomici
nei composti

3A

4A

5A

6A

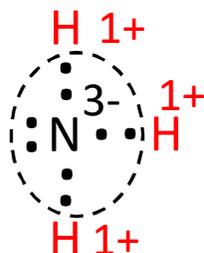
7A

8A

+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3	-2	-1	
+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3	-2 +6 +4	-1 +7 +5 +3 +1	
+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3	-2 +6 +4	-1 +7 +5 +3 +1	
+3	+2	-3 +5 +3	-2 +6 +4	-1 +7 +5 +3 +1	
+3	+2				

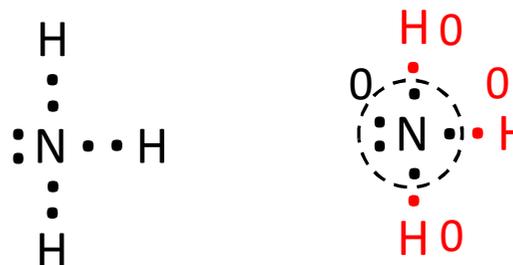
gruppo	configurazione elettronica		n° elettroni di valenza	differenza con gas nobile precedente	differenza con gas nobile successivo	numeri di ossidazione	ioni più comuni
-	1s ¹ (H)	↑	1	-1	+1	-1, +1	1+
1A	ns ¹	↑	1	-1	+7	+1	1+
2A	ns ²	↑↓	2	-2	+6	+2	2+
3A	ns ² np ¹	↑↓ ↑	3	-3	+5	+3	3+
4A	ns ² np ²	↑↓ ↑ ↑	4	-4	+4	-4, +4, +2	2+
5A	ns ² np ³	↑↓ ↑ ↑ ↑	5	-5	+3	-3, +5, +3	3-
6A	ns ² np ⁴	↑↓ ↑↓ ↑ ↑	6	-6	+2	-2, +6, +4	2-
7A	ns ² np ⁵	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	7	-7	+1	-1, +7, +5, +3, +1	1-
8A	ns ² np ⁶	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	8	0	0	0	0

numero di ossidazione



carica ipotetica di un atomo in un composto considerando tutti i legami come 100% ionici, assegnando gli elettroni all'elemento più elettronegativo

carica formale



carica ipotetica di un atomo in un composto considerando tutti i legami come 100% covalenti, dividendo equamente gli elettroni di legame tra gli atomici coinvolti

significato fisico

*solo per composti ionici:
corrisponde alla carica
degli ioni*

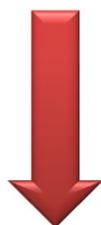
nessuno

utilità

*bilanciamento reazioni di
ossido-riduzione;
calcolo rapporti atomici
nei composti*

*valutazione stabilità
strutture di Lewis*

come prevedere i rapporti in cui si legano gli atomi nei composti?



considerare i **numeri di ossidazione**, la cui somma algebrica deve essere pari alla carica complessiva del composto (zero per composti neutri)



formula molecolare

come prevedere come sono legati gli atomi in un composto?



per gli elementi dei gruppi principali, considerare gli elettroni di valenza e quindi la **struttura di Lewis**



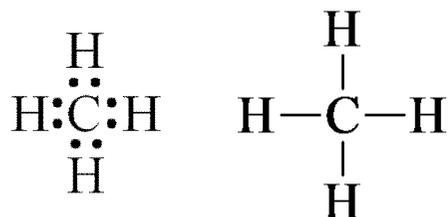
formula di struttura

geometria molecolare

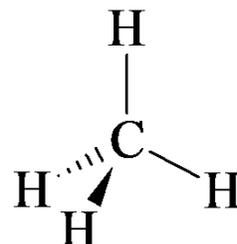
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



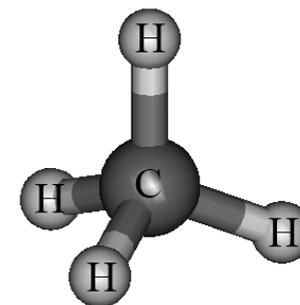
formula
molecolare



strutture
di Lewis



disegno
in prospettiva



modello a sfere
e bastoncini

teoria VSEPR

(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

le **coppie elettroniche del guscio di valenza** (i.e. elettroni di legame o di non legame) attorno ad un atomo centrale tendono a disporsi in modo da rendere massima la loro distanza e quindi minima la loro **repulsione**

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

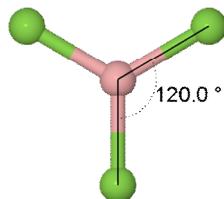
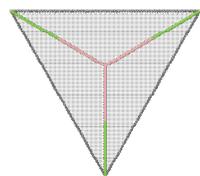
Lineare



AX₂

Esempio BeF₂

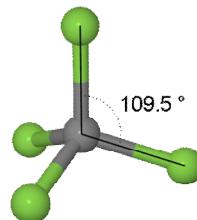
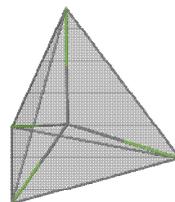
Trigonale planare



AX₃

Esempio BF₃

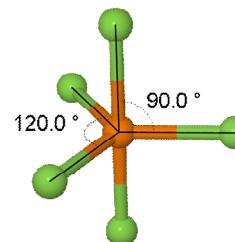
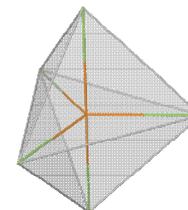
Tetraedrica



AX₄

Esempio CF₄

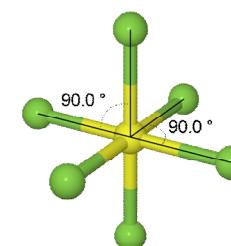
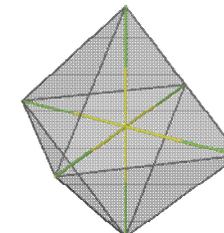
Bipiramide trigonale



AX₅

Esempio PF₅

Ottaedrica



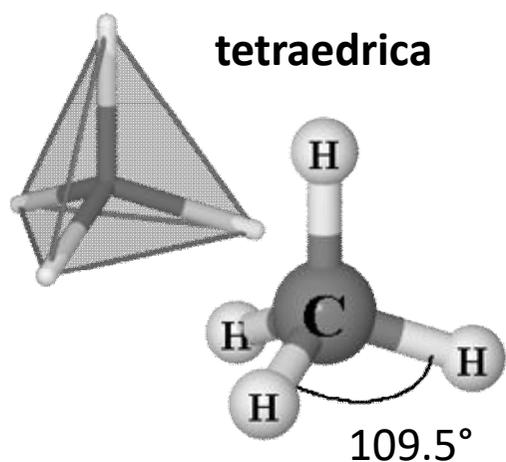
AX₆

Esempio SF₆

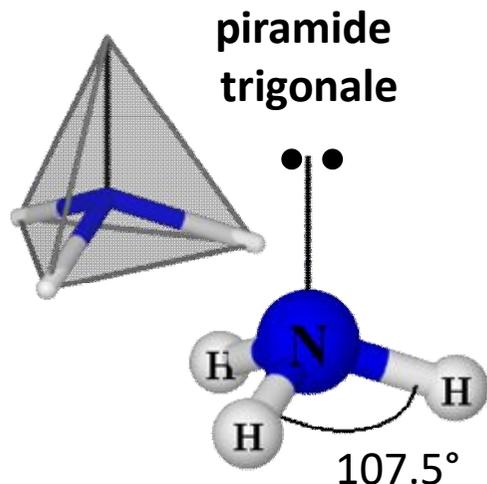
Università di Trieste
2020-21
A.A.

lo spazio occupato da una **coppia solitaria** di elettroni è maggiore dello spazio occupato da una **coppia di legame**

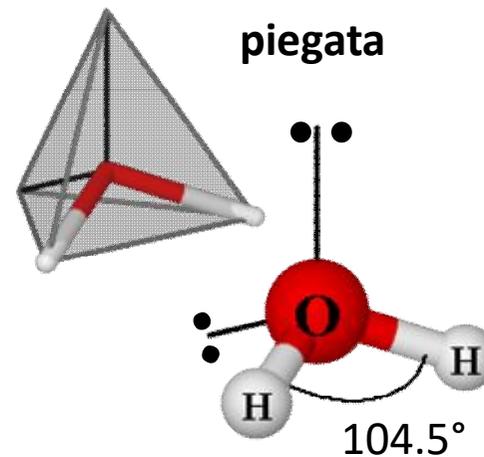
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



Metano, CH₄
4 coppie di legame
nessuna coppia solitaria



Ammoniaca, NH₃
3 coppie di legame
1 coppia solitaria

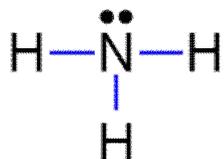


Acqua, H₂O
2 coppie di legame
2 coppie solitarie

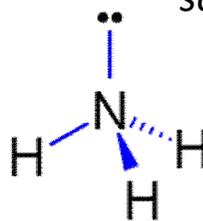
per il nome della geometria, contano solo gli atomi e non le coppie solitarie

Università di Trieste
2020-21
A.A.

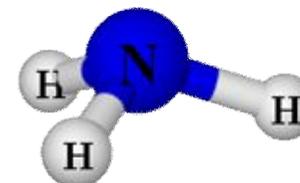
NH₃



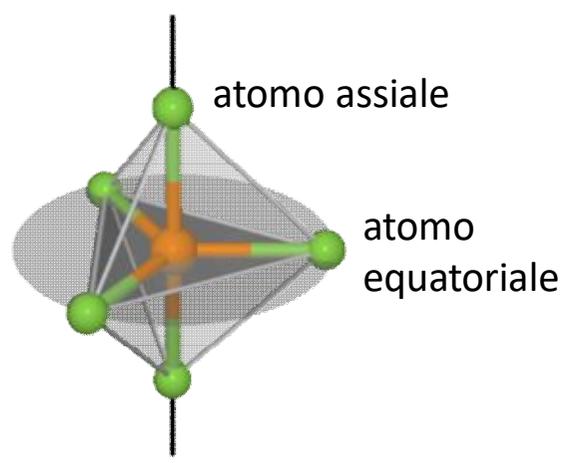
Struttura di Lewis



Geometria delle
Coppie elettroniche

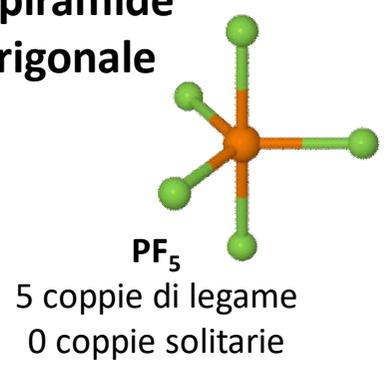


Geometria
molecolare

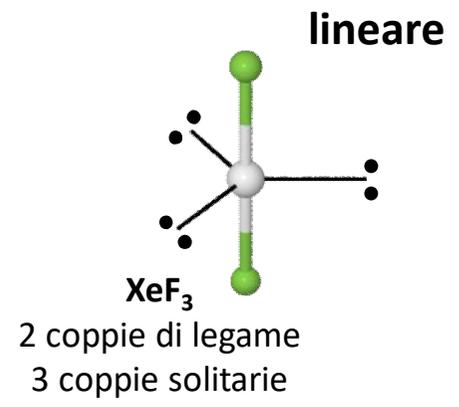
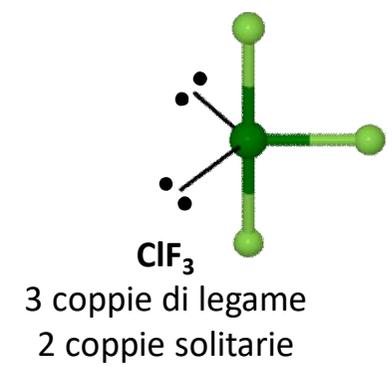
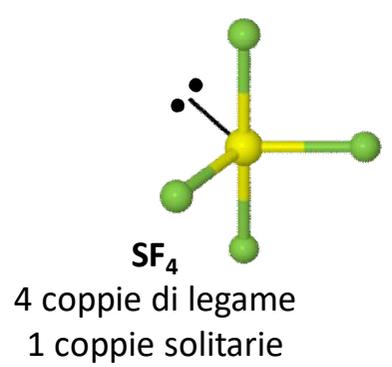


posizioni **assiali** ed **equatoriali** non sono equivalenti: le coppie solitarie tendono ad occupare posizioni che rendono minima la repulsione con altre coppie elettroniche

bipiramide trigonale

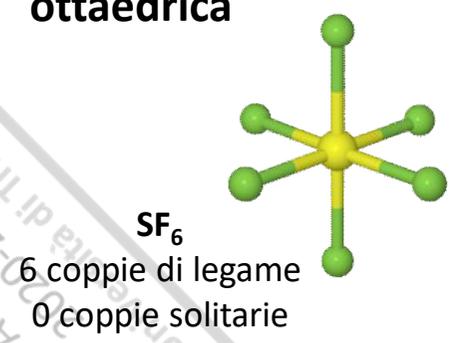


5 COPPIE ELETTRONICHE

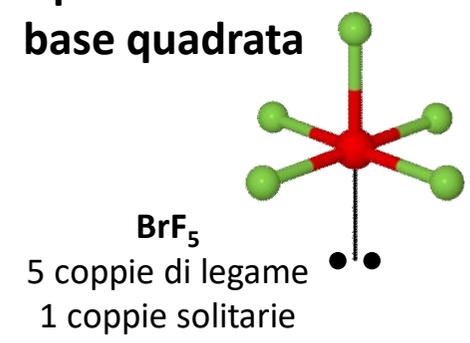


6 COPPIE ELETTRONICHE

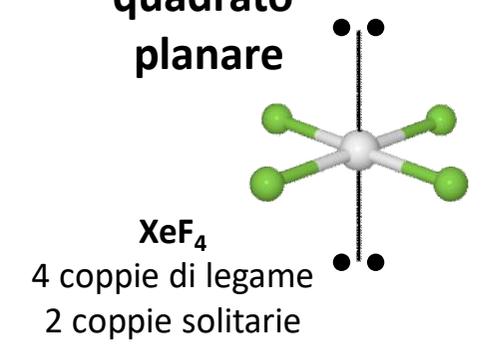
ottaedrica



piramide a base quadrata

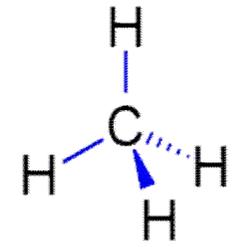
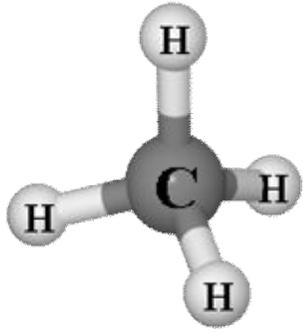


quadrato planare

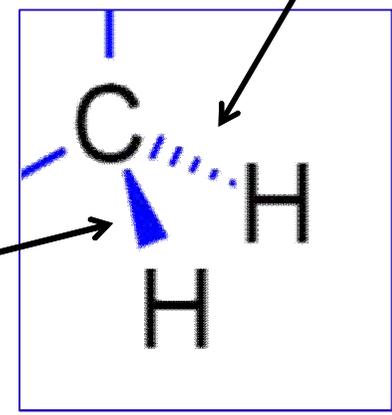


modi corretti di **rappresentare graficamente** le geometrie molecolari

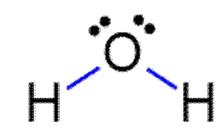
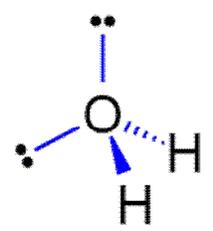
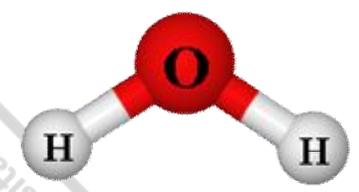
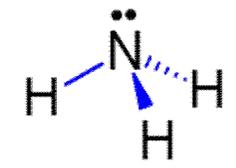
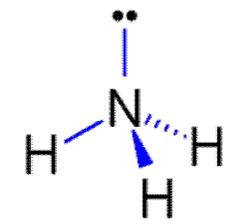
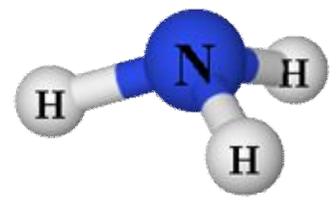
slides
delle lezioni
BONIFACIO



legame che
"entra" oltre al
piano del foglio



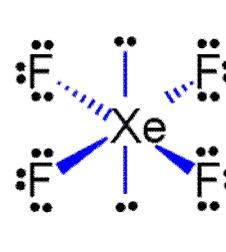
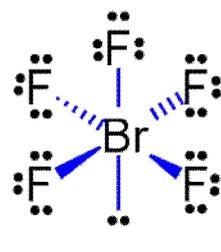
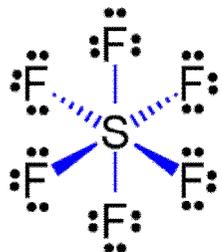
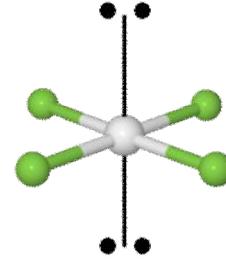
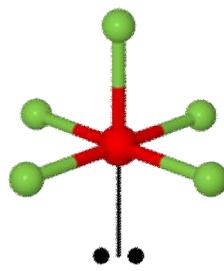
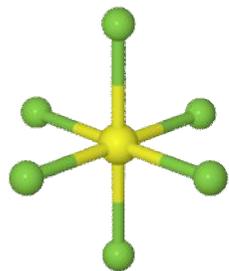
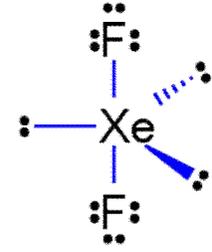
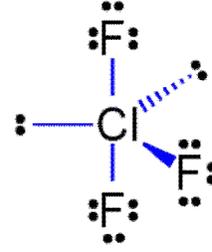
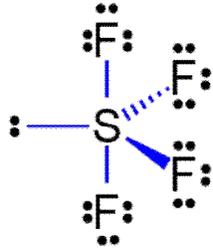
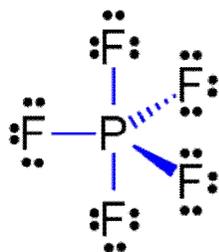
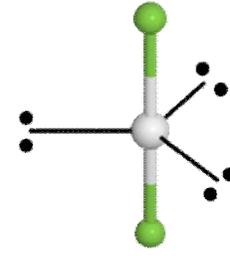
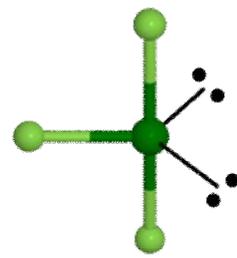
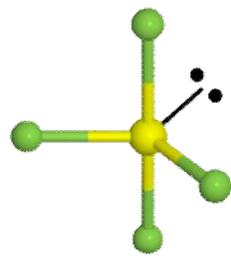
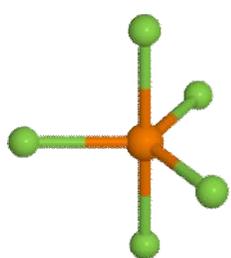
legame che "esce"
dal piano del foglio



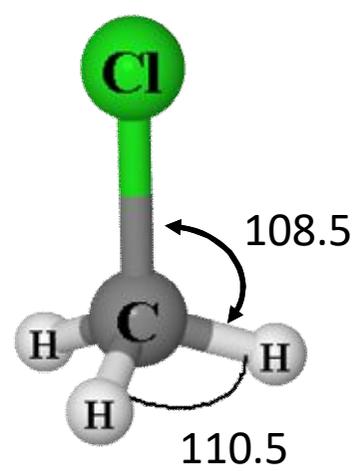
A. A.
2020-21
Università di Trieste

modi corretti di **rappresentare graficamente** le geometrie molecolari

slides
delle lezioni
BONIFACIO

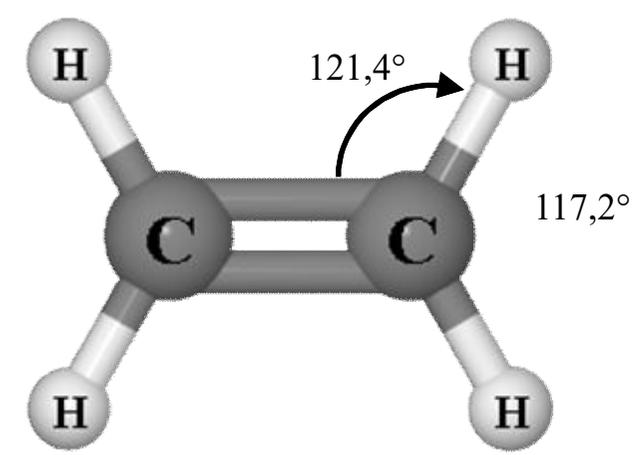


Università di Trieste
2020-21
A. A.



lo spazio occupato da una coppia di elettroni di legame diminuisce all'aumentare dell'elettronegatività degli atomi legati all'atomo centrale

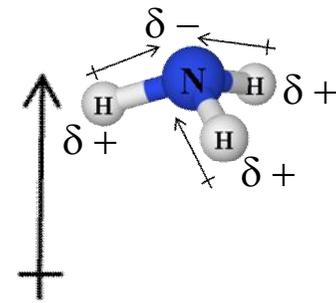
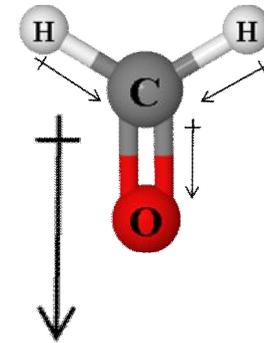
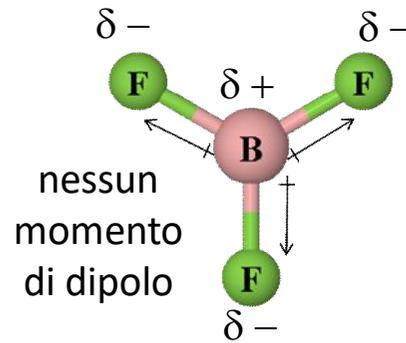
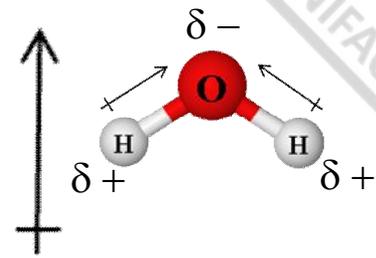
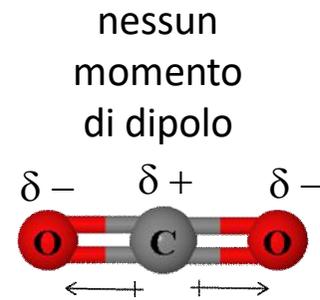
le due coppie di elettroni di un legame doppio o le tre coppie di un legame triplo occupano uno spazio un po' più grande di una coppia di elettroni di un legame singolo



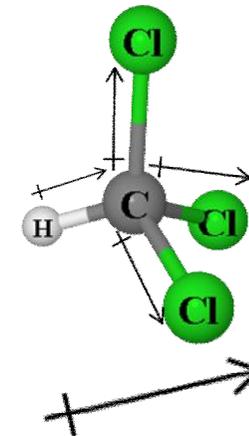
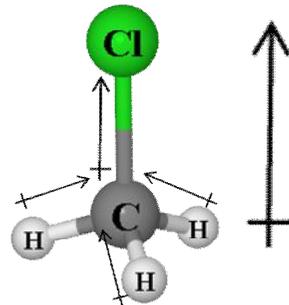
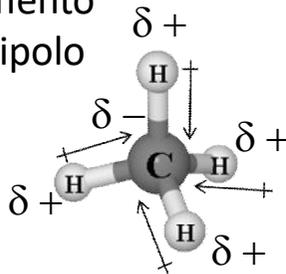
momento di dipolo elettrico

di molecole poliatomiche

una volta nota la geometria, possiamo calcolare il momento di dipolo elettrico



nessun momento di dipolo



slides delle lezioni
A. BONIFACIO

Università di Trieste
2020-21
A. A.

limiti teoria VSEPR



è una teoria semplice da applicare, con ottime capacità predittive



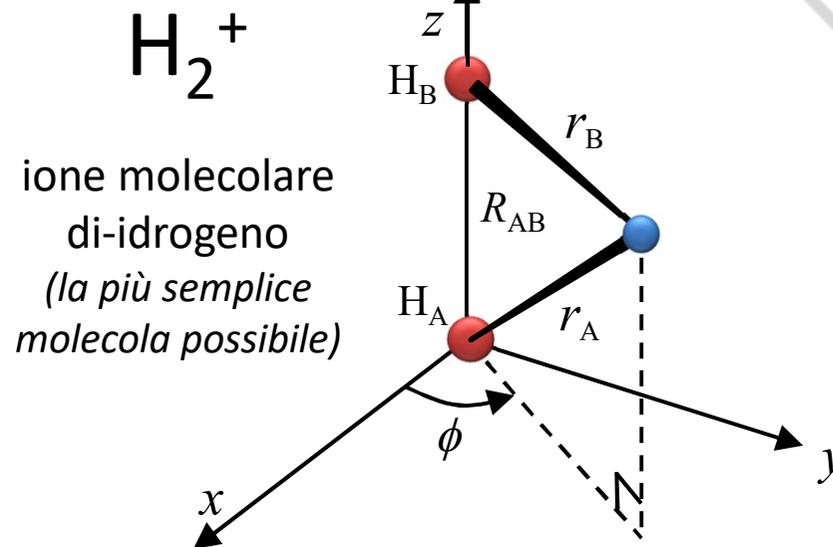
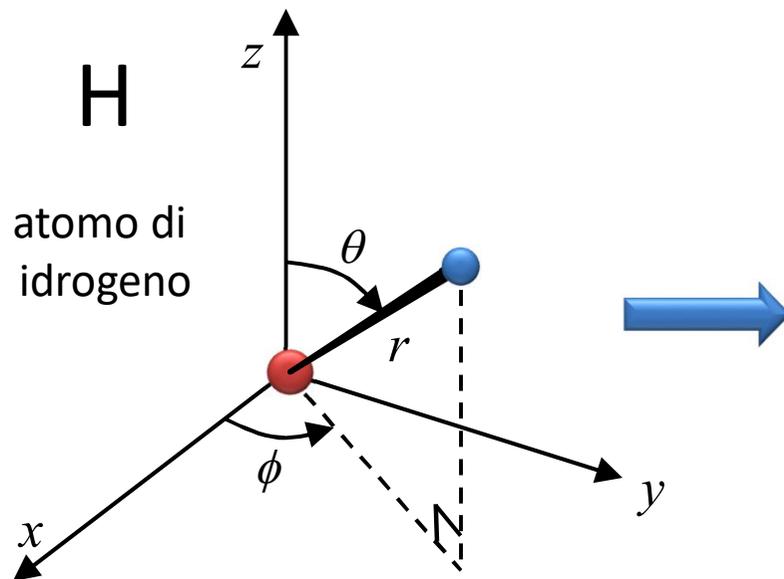
fornisce previsioni qualitative e non quantitative



non funziona per i composti dei metalli di transizione e per alcuni altri composti:

- alcuni idruri del V gruppo (PH_3 , AsH_3) e del VI gruppo (H_2S , H_2Se), con angoli H-A-H di circa 90°
- alcuni alogenuri del II gruppo (CaCl_2 , BaCl_2 , BaF_2 , BaBr_2) che presentano geometrie non lineari

trattazione quantomeccanica del legame chimico



$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

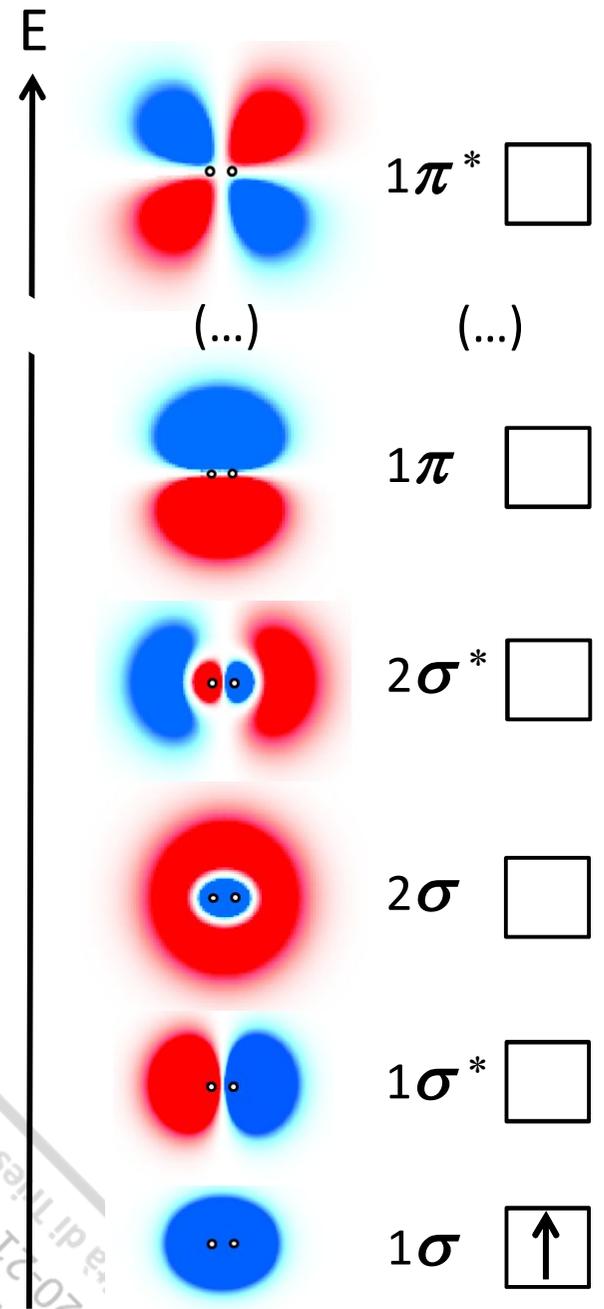
$$E_n \Psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$$

orbitali atomici

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$E_n \Psi_{nlm}(r_A, r_B, \phi; R_{AB})$$

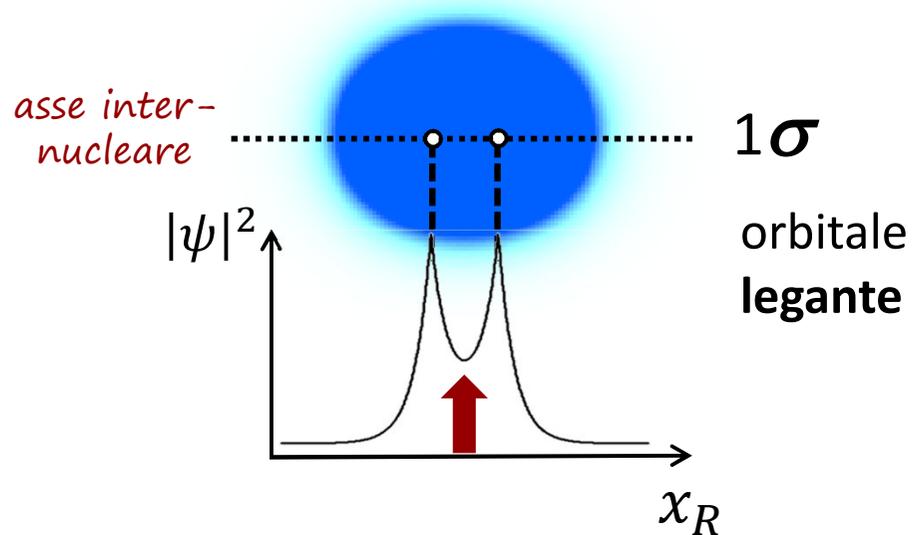
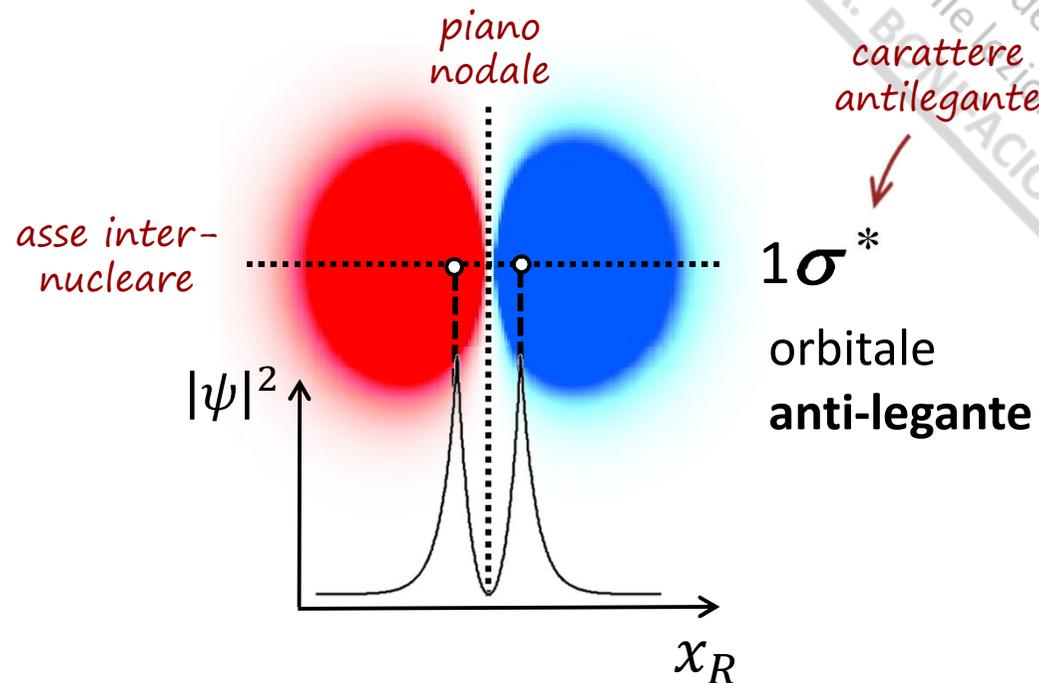
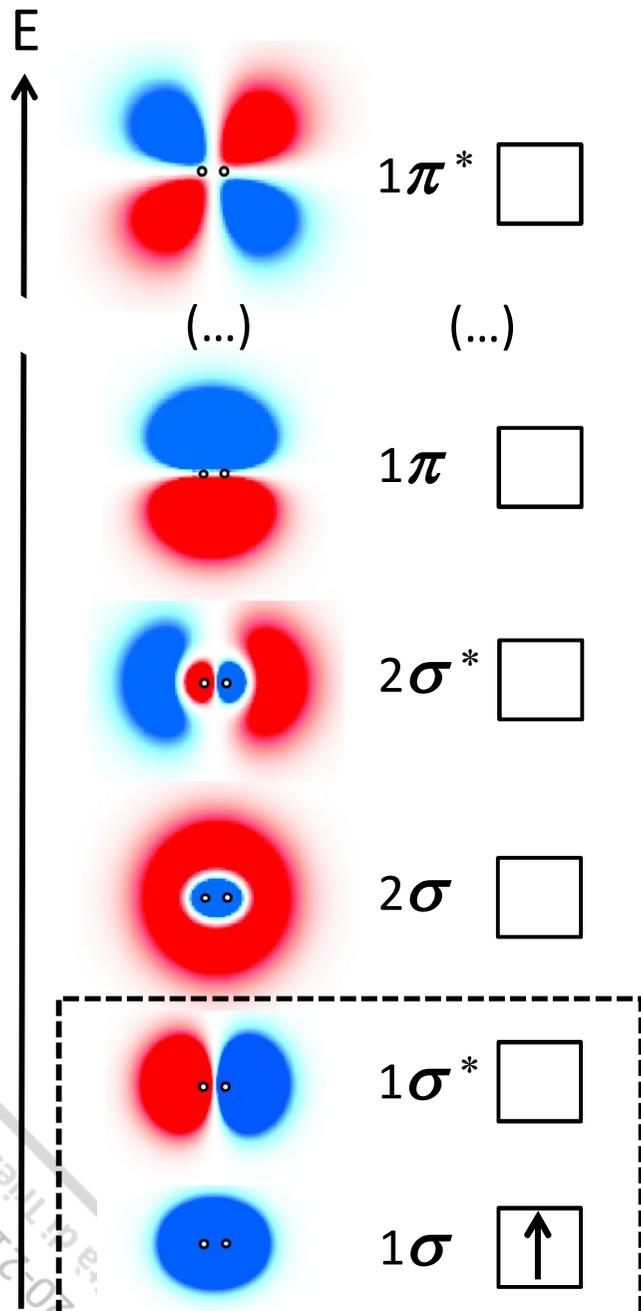
orbitali molecolari



soluzioni **esatte** dell'equazione di Schrödinger per lo ione molecolare H_2^+

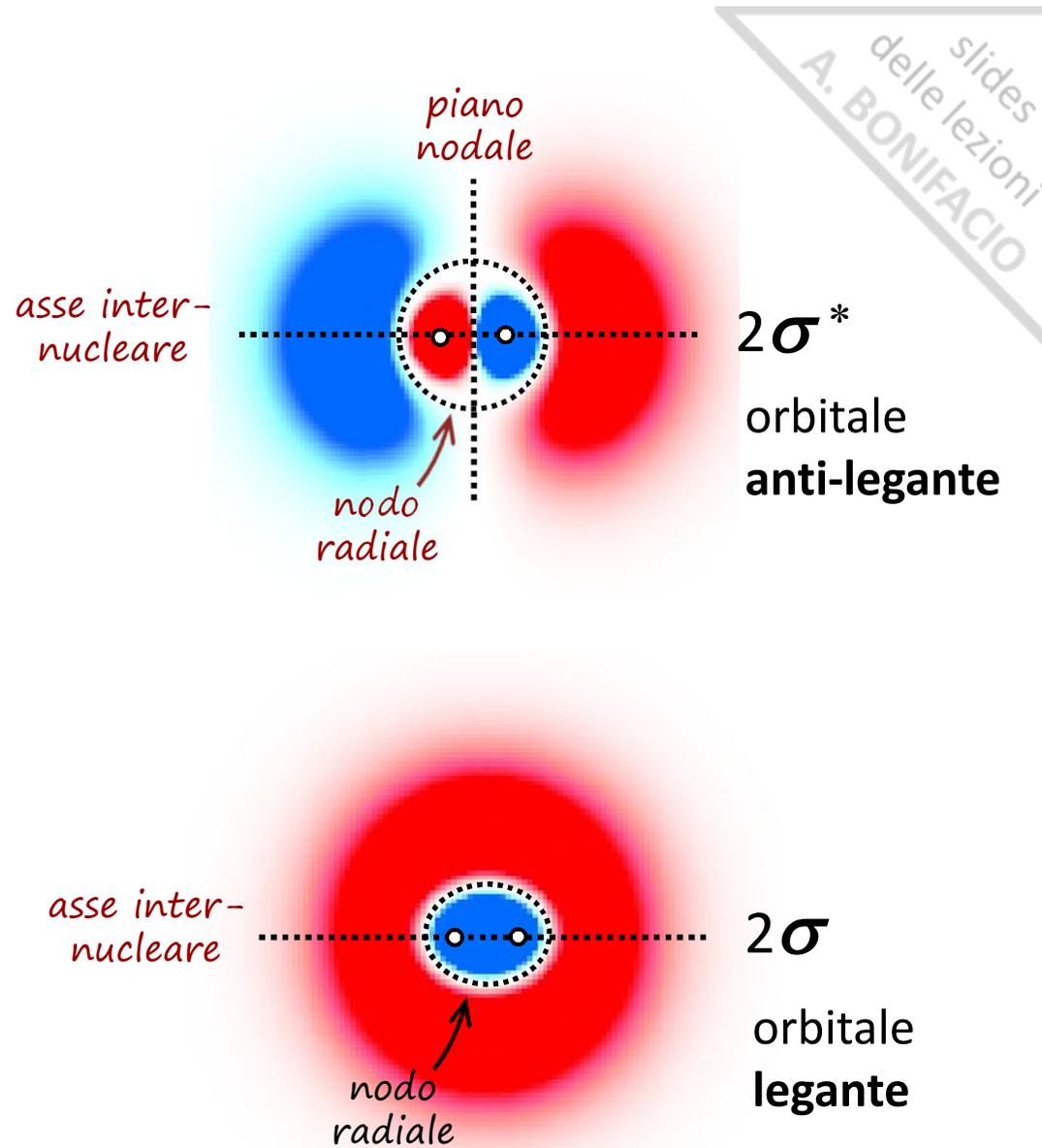
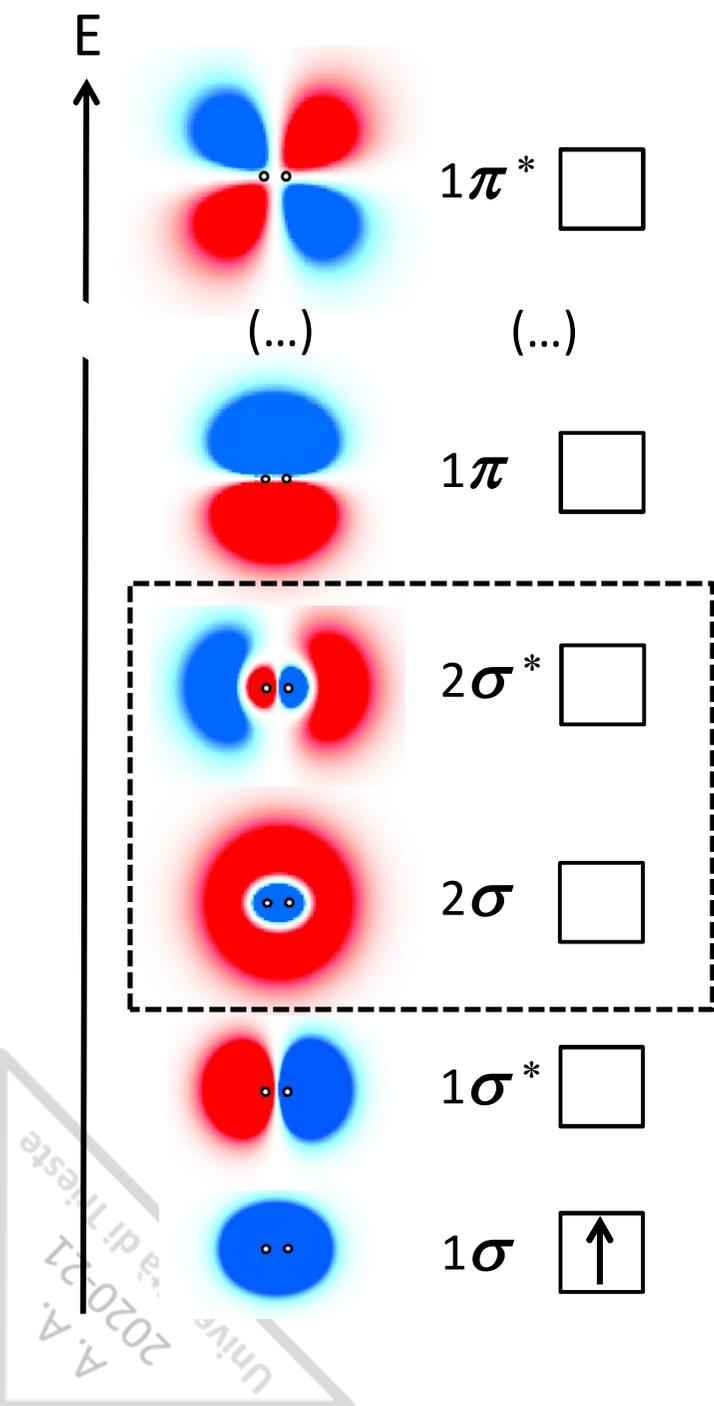
$$\Psi_{nlm}(r_A, r_B, \phi; R_{AB})$$

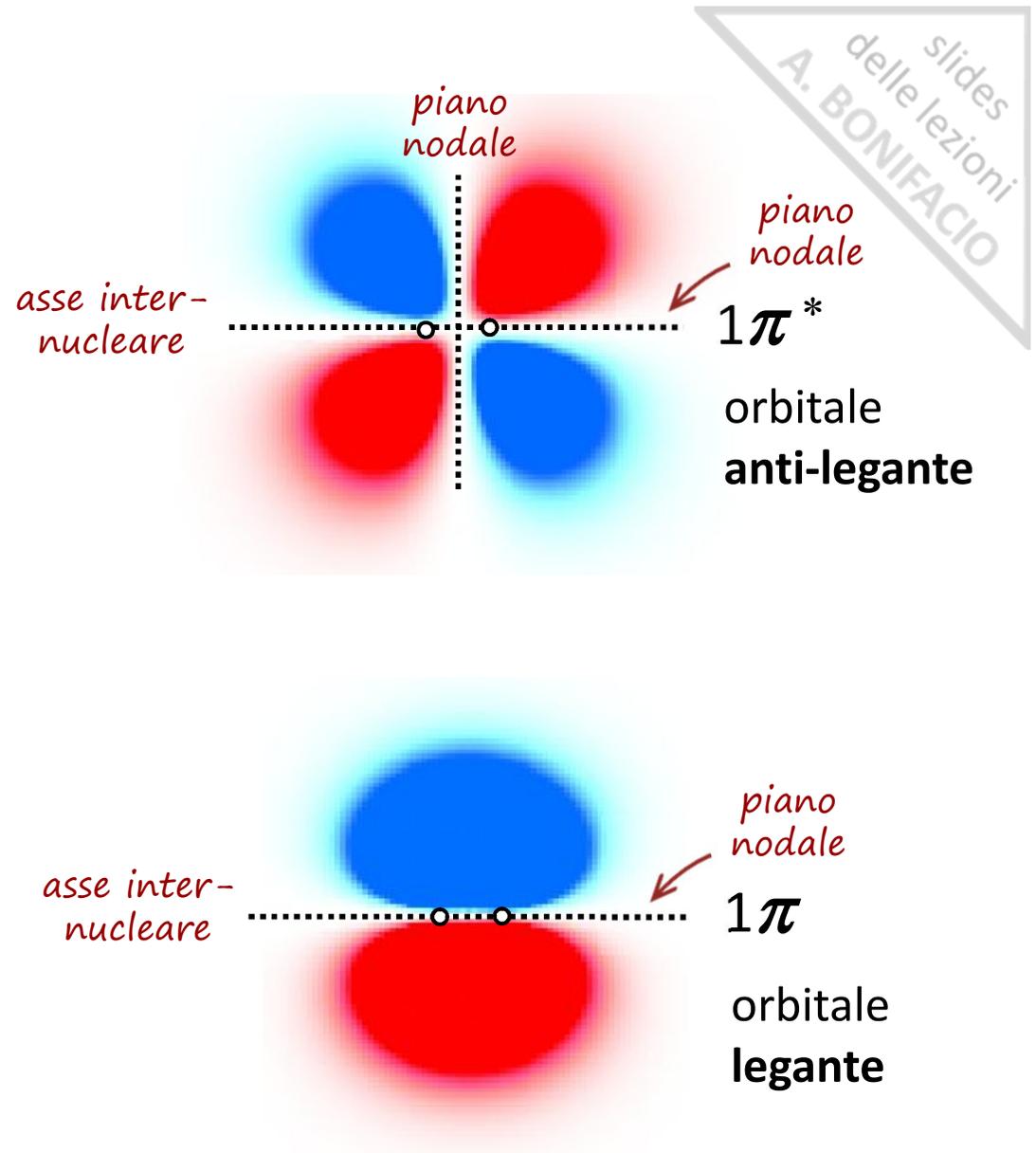
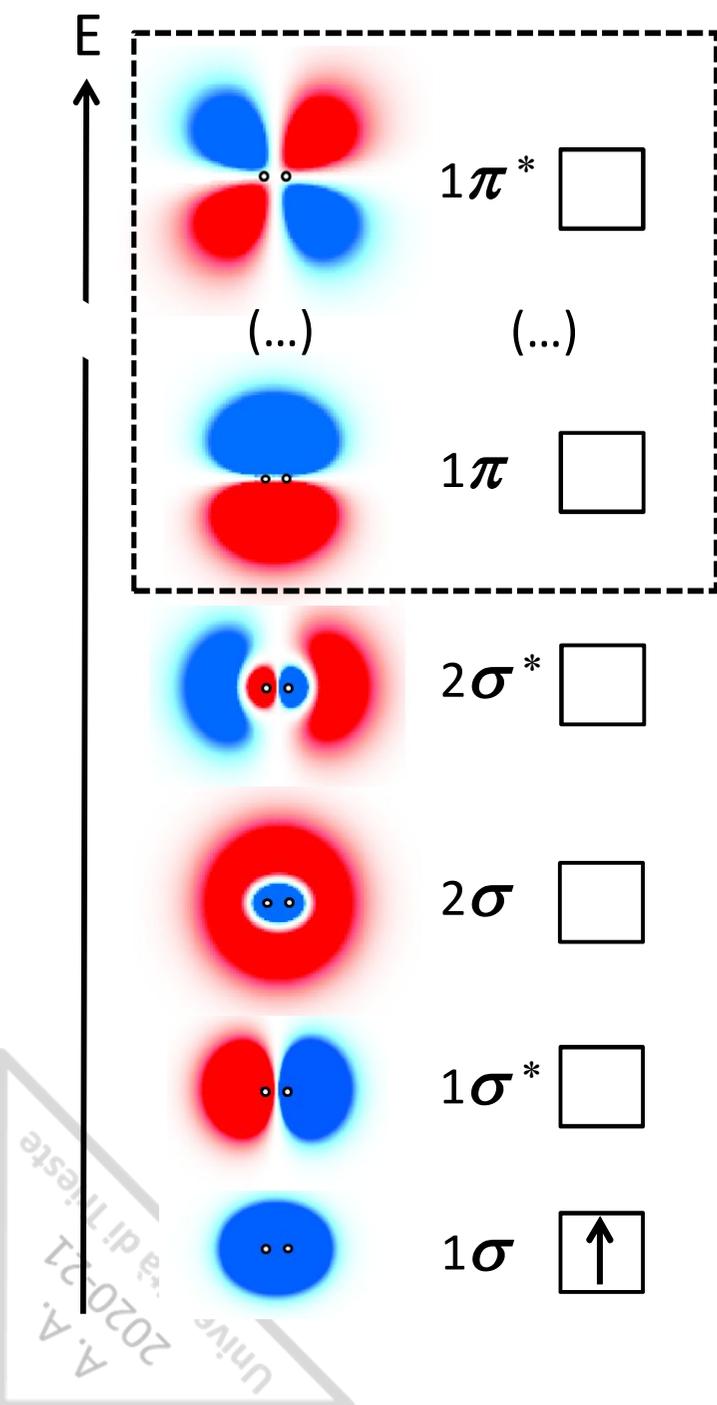
(orbitali molecolari)



slides
delle lezioni
A. BONACCIO

Univ. Trieste
2020-21
A. A.





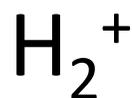
1 elettrone



atomo di idrogeno

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

orbitali atomici



ione molecolare di-idrogeno

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

orbitali molecolari

2 elettroni



molecola di idrogeno

~~$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$~~

non risolvibile

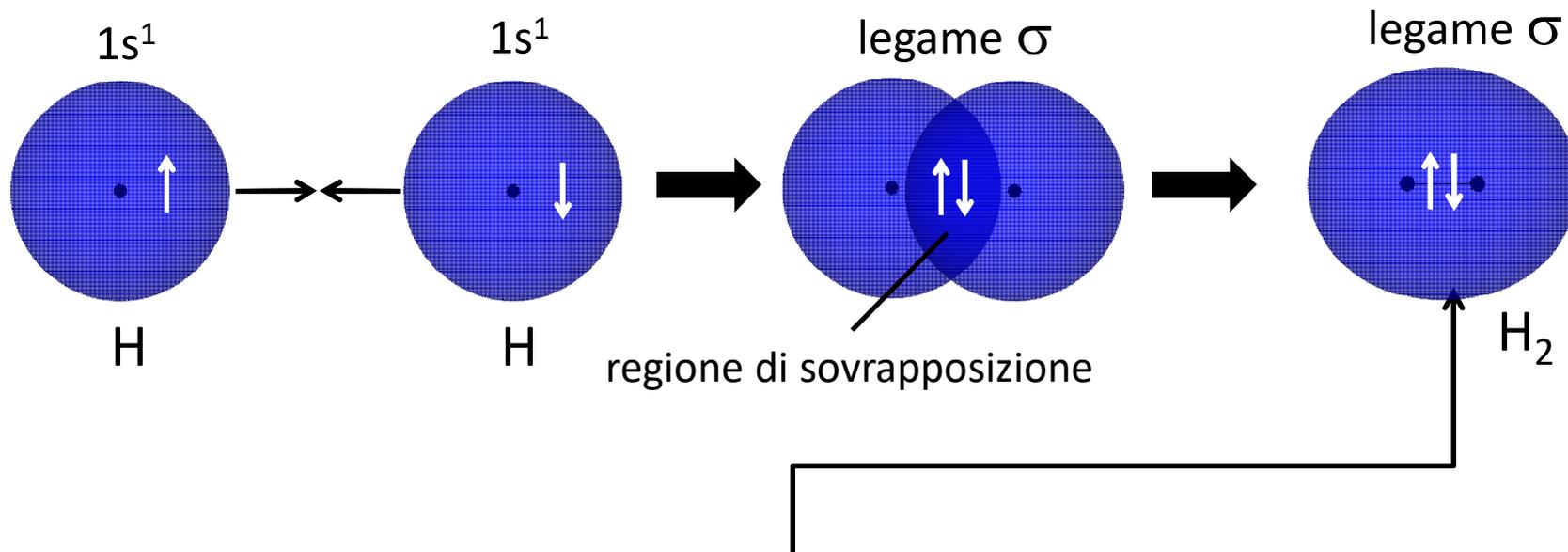
approssimazioni (VBT, MO-LCAO)

slides delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A. 2020-21
Università di Trieste

teoria del legame di valenza (VBT)

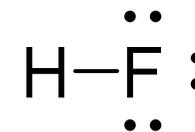
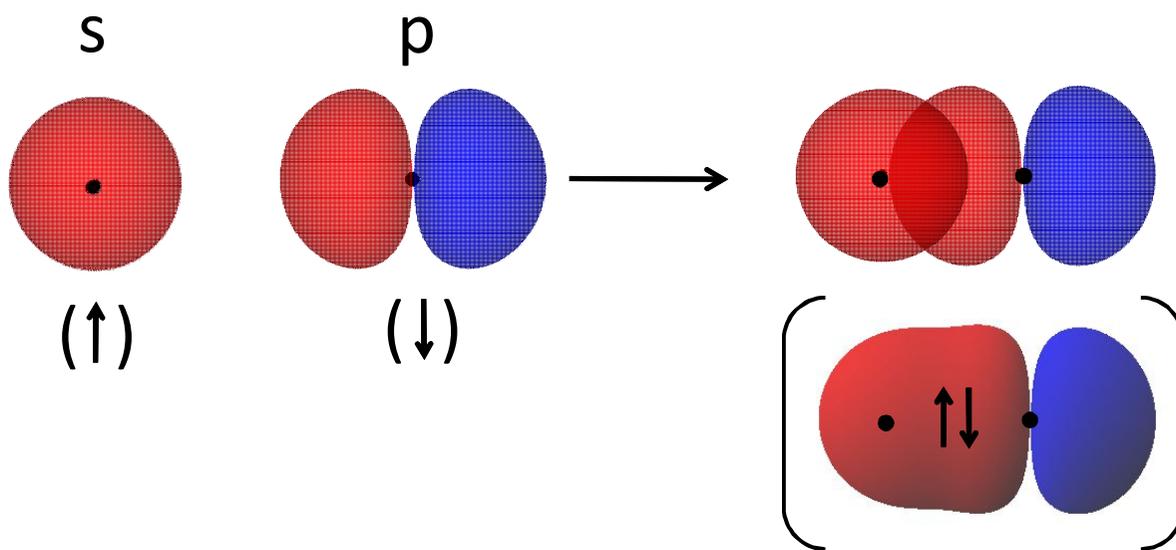
legame covalente come **sovrapposizione** tra due orbitali atomici aventi elettroni spaiati, **localizzata** tra i due nuclei



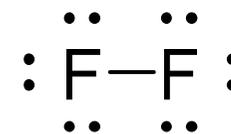
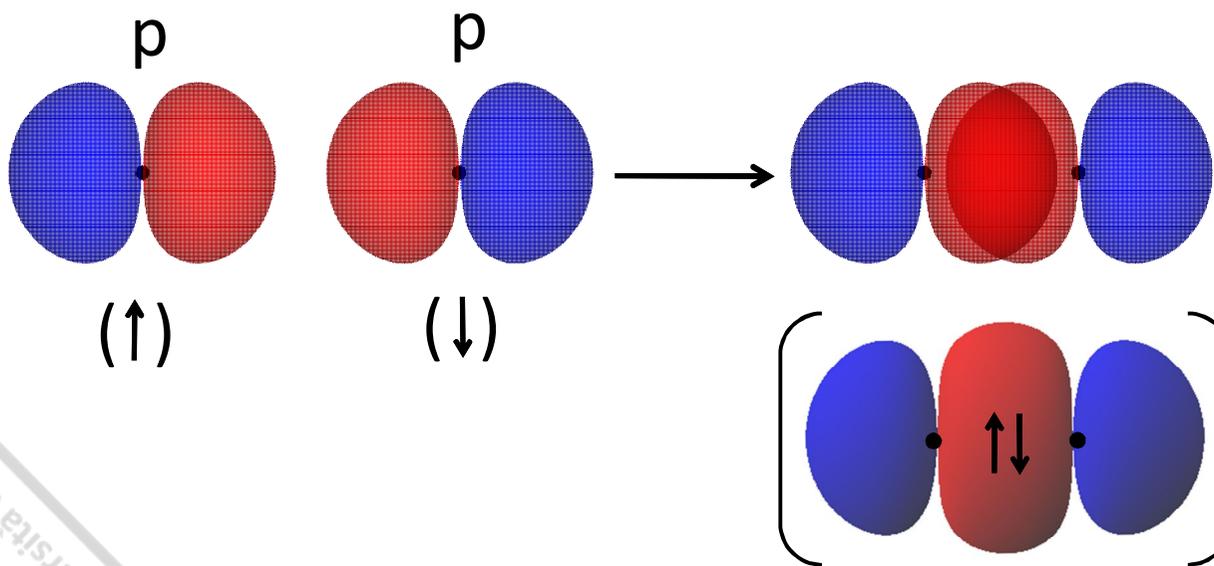
funzione d'onda risultante come **prodotto** di due funzione d'onda monoelettroniche localizzate sugli atomi che formano il legame

esempi VBT per molecole bi-atomiche

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



funzione d'onda
bi-elettronica

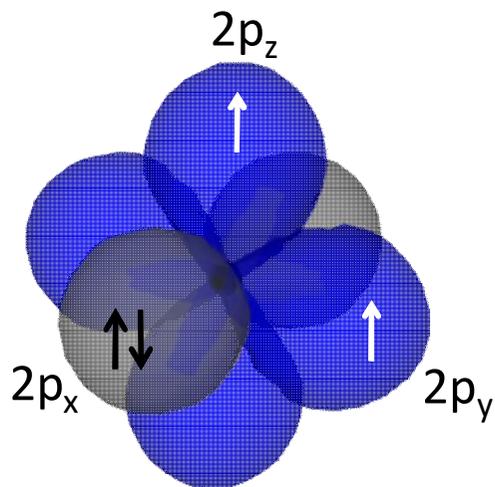
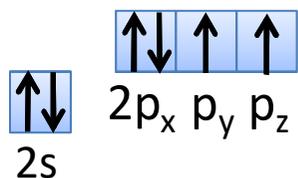


funzione d'onda
bi-elettronica

A. A.
2020-21
Università di Trieste

ossigeno molecolare O_2

ossigeno

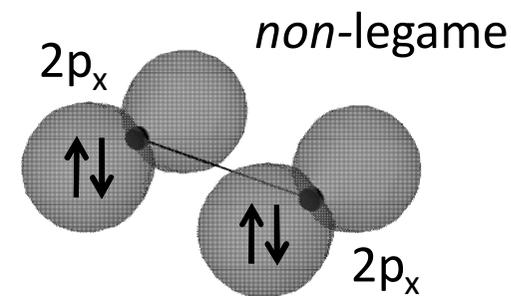
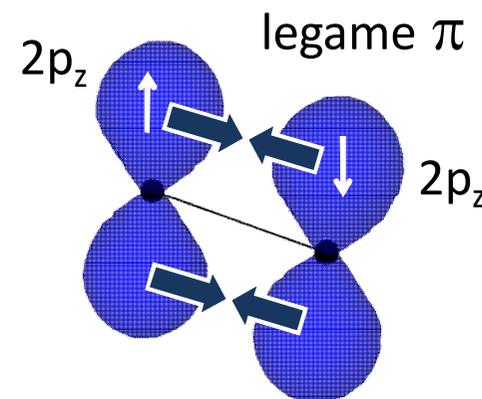
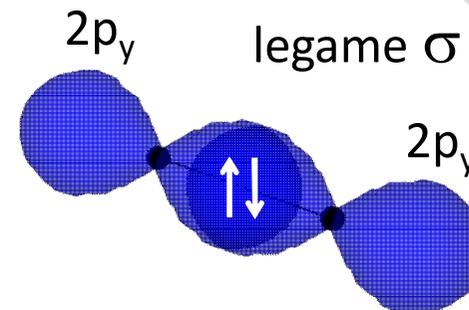
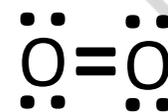


orbitali p
nell'ossigeno

sovrapposizione
lungo asse internucleare
"testa a testa"

sovrapposizione
sopra e sotto asse
internucleare
"laterale"

nessuna
sovrapposizione
orbitali già occupati
orbitali di "non-legame"

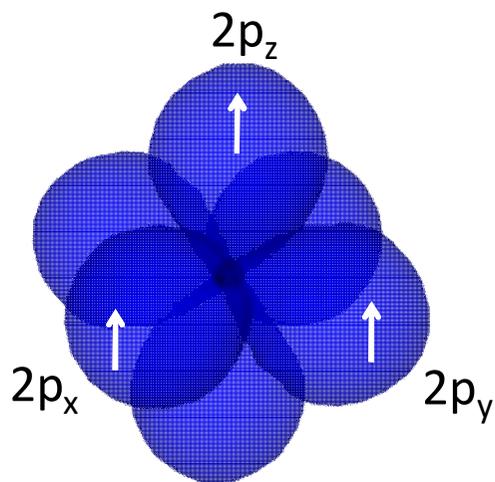
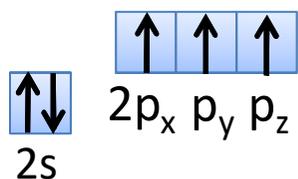


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

azoto molecolare N_2

azoto

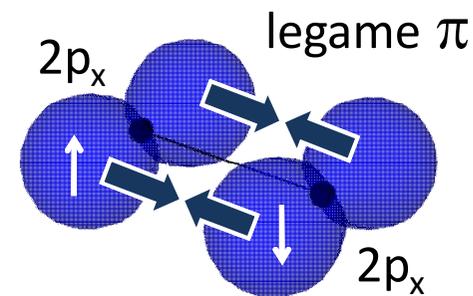
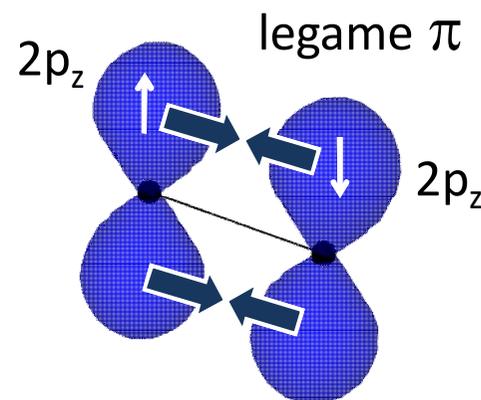
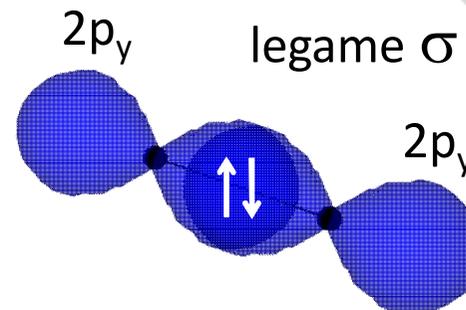


orbitali p
nell'azoto

sovrapposizione
lungo asse internucleare
"testa a testa"

sovrapposizione
sopra e sotto asse
internucleare
"laterale"

sovrapposizione
destra e sinistra asse
internucleare
"laterale"

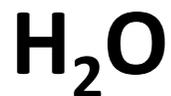


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

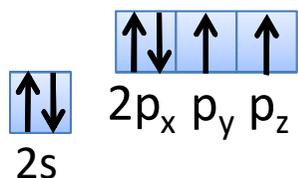
A. A.
2020-21
Università di Trieste

molecole poliatomiche

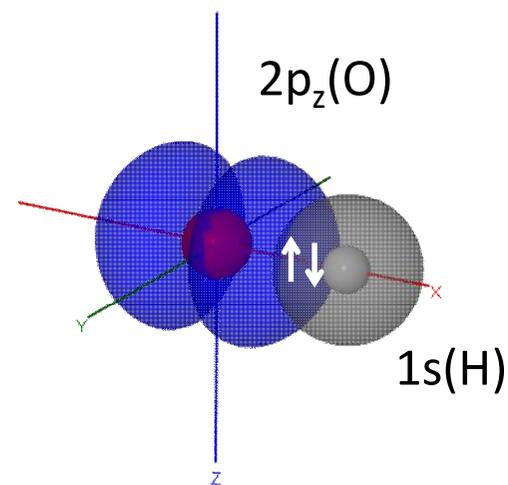
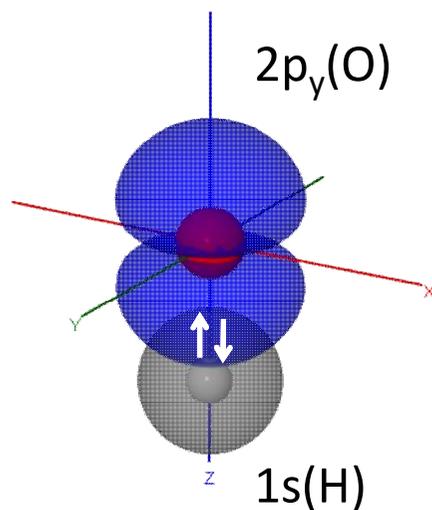
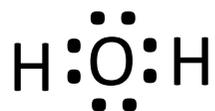
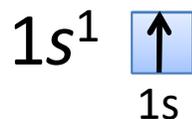
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



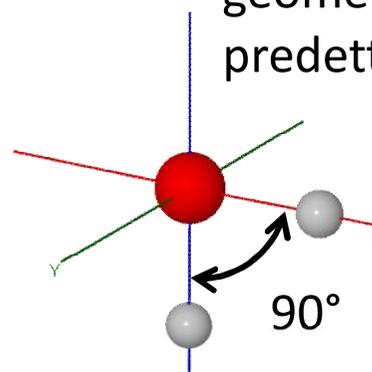
ossigeno



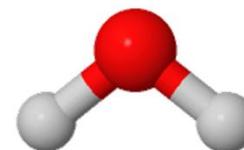
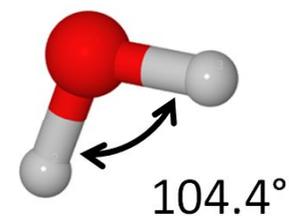
idrogeno



geometria
predetta



geometria
reale



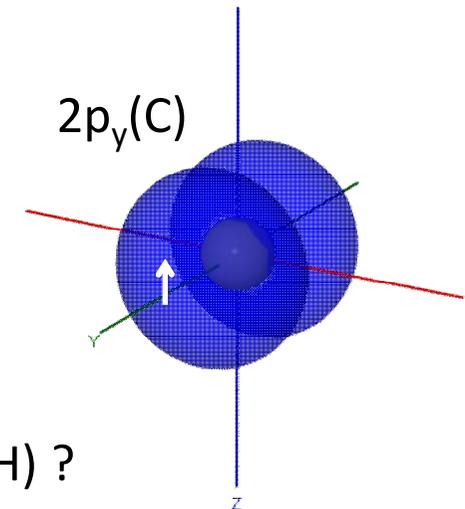
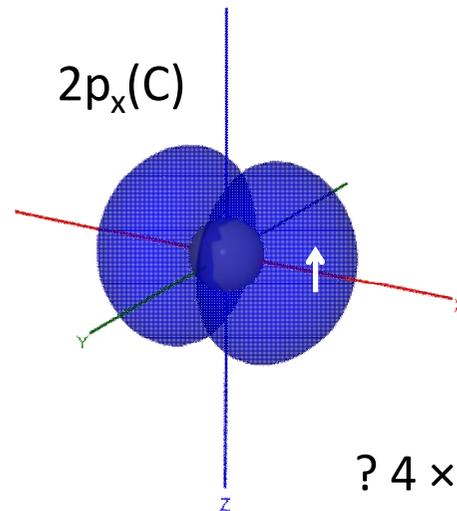
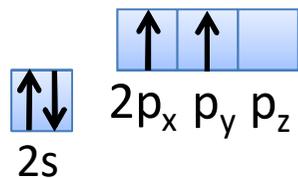
A. A.
2020-21
Università di Trieste

molecole poliatomiche

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

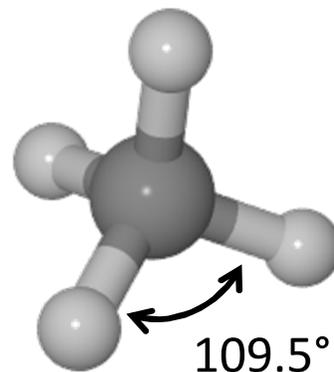
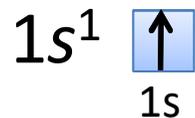


carbonio

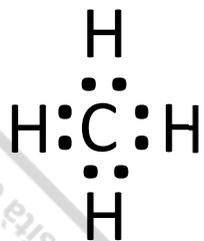


? 4 × 1s(H) ?

idrogeno



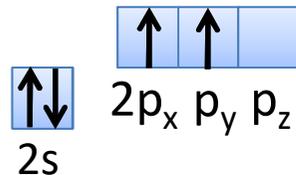
1. come faccio a sistemare **4 elettroni 1s** (dei 4 H) se il C ha solo **2 elettroni 2p**?
2. come spiego l'angolo sperimentale di **109.5°**?



A. A. Università di Trieste
2020-21

possibile spiegazione

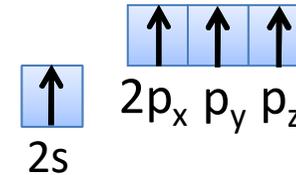
carbonio



*stato
fondamentale*



carbonio



*stato
eccitato*

(1) promozione elettroni a stato eccitato
ad E più alta

*(“conto energetico” pagato
dalla formazione di legami)*

possibile spiegazione

(2)

gli **orbitali atomici di valenza** di un determinato atomo sono **descrivibili in modi diversi** a seconda che questo si trovi come

atomo isolato

oppure

legato ad altri atomi

in una molecola

possibile spiegazione

(proprietà degli operatori lineari)

Se Ψ_1 e Ψ_2 sono soluzioni di $\hat{H}\Psi = E\Psi$ allora
anche

combinazione
lineare 

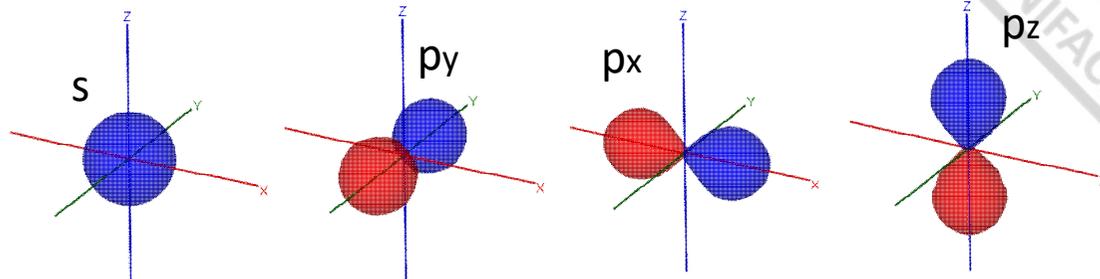
$$a \cdot \Psi_1 + b \cdot \Psi_2$$

è una soluzione.

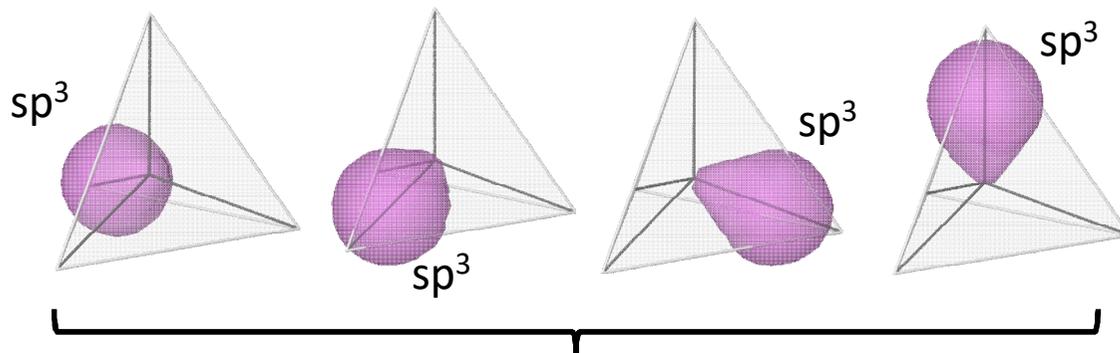
gli orbitali ibridi

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

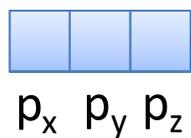
orbitali p ed s
aventi energie simili
si combinano tra
loro per formare
nuovi orbitali detti
"orbitali ibridi"



Si ibridizzano tra loro per formare 4 orbitali ibridi sp^3



ibridizzazione sp^3



sp^3



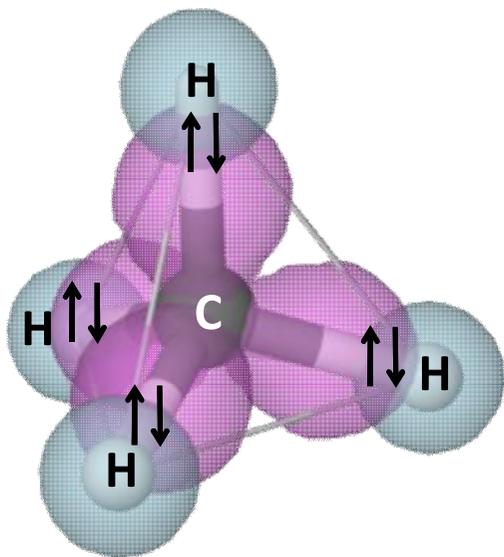
$$1s + 3p = 4sp^3$$

4 orbitali ibridi sp^3

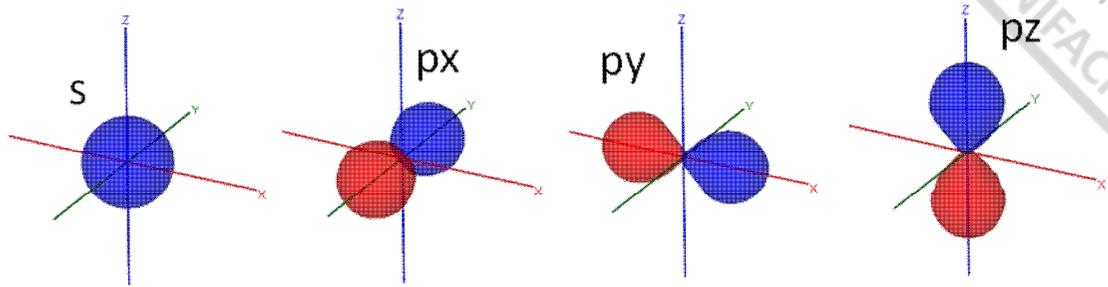
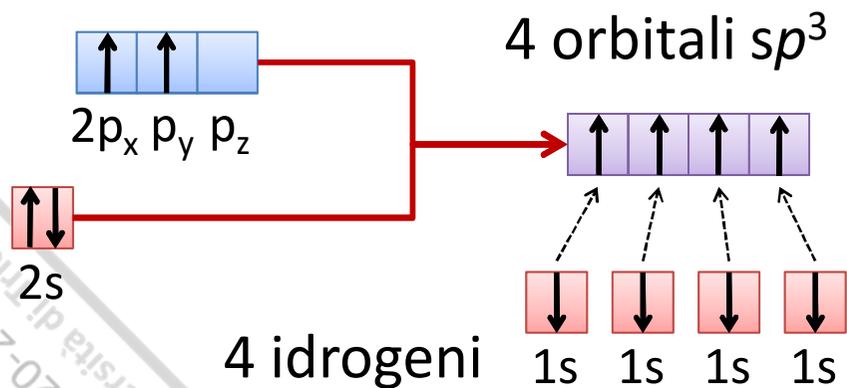
A. A. Università del
2020-21
Fisica

gli orbitali ibridi

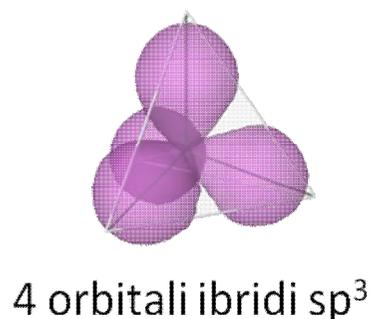
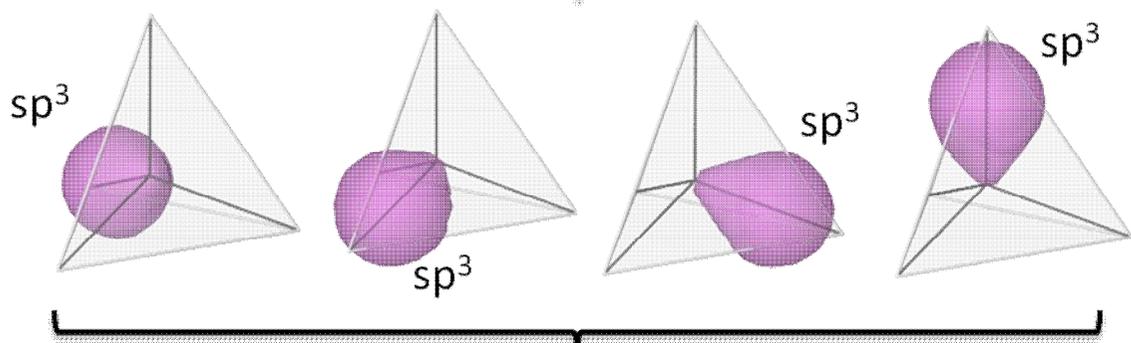
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



carbonio



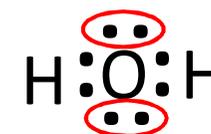
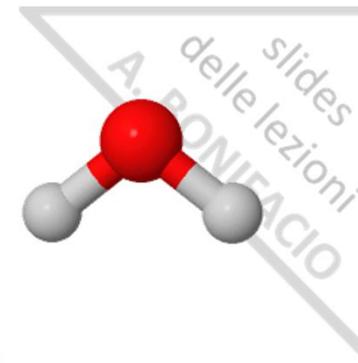
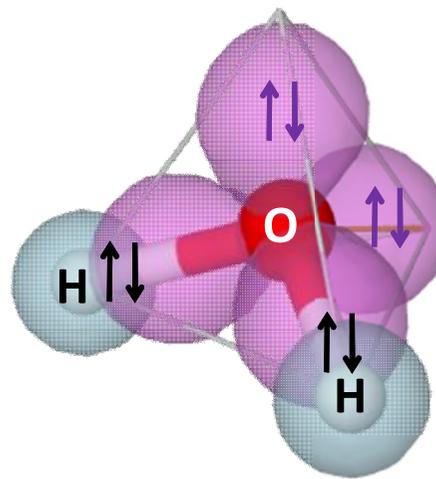
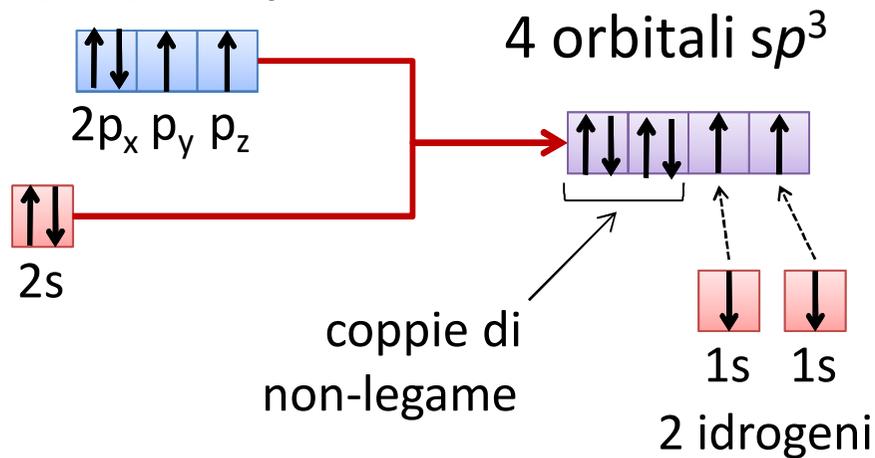
Si ibridizzano tra loro per formare 4 orbitali ibridi sp^3



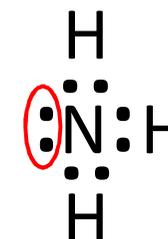
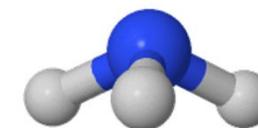
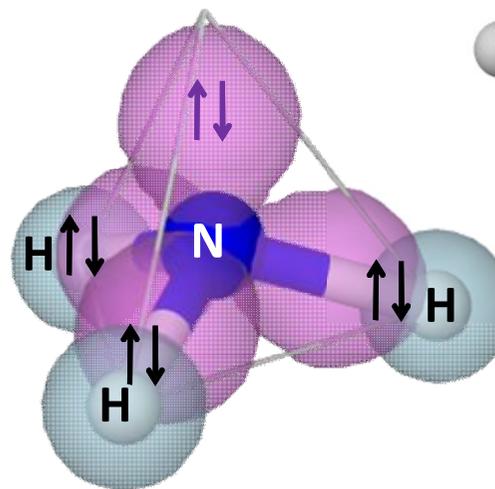
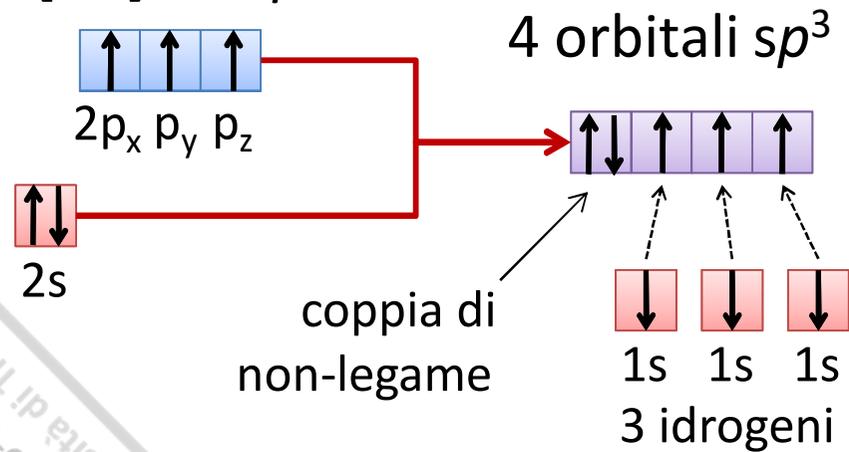
4 orbitali ibridi sp^3

A. A.
2020-21
Università di Trieste

ossigeno

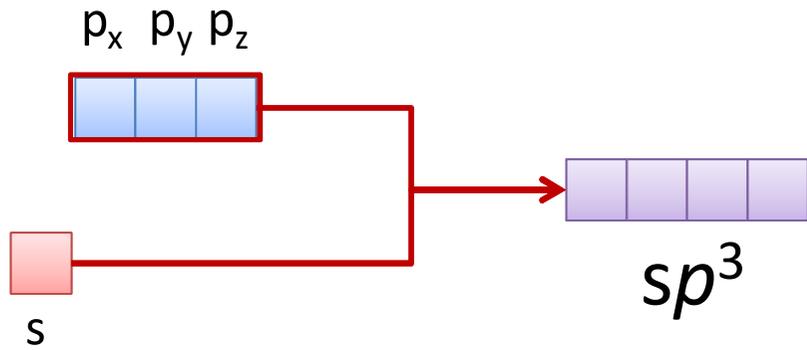


azoto

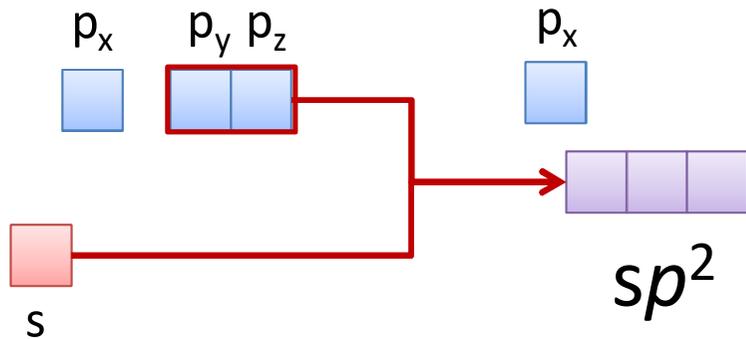


altri tipi di ibridazione:

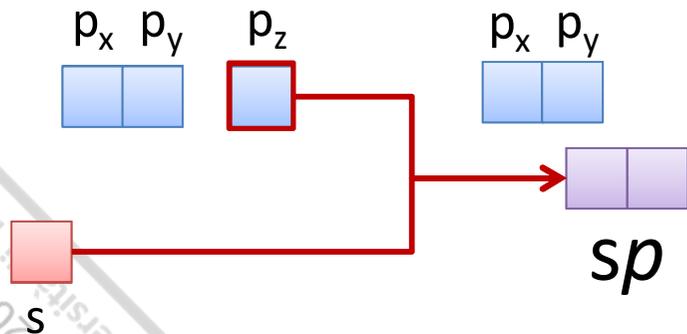
n° di orbitali ibridi = n° di orbitali combinati



$$1s + 3p = 4sp^3$$

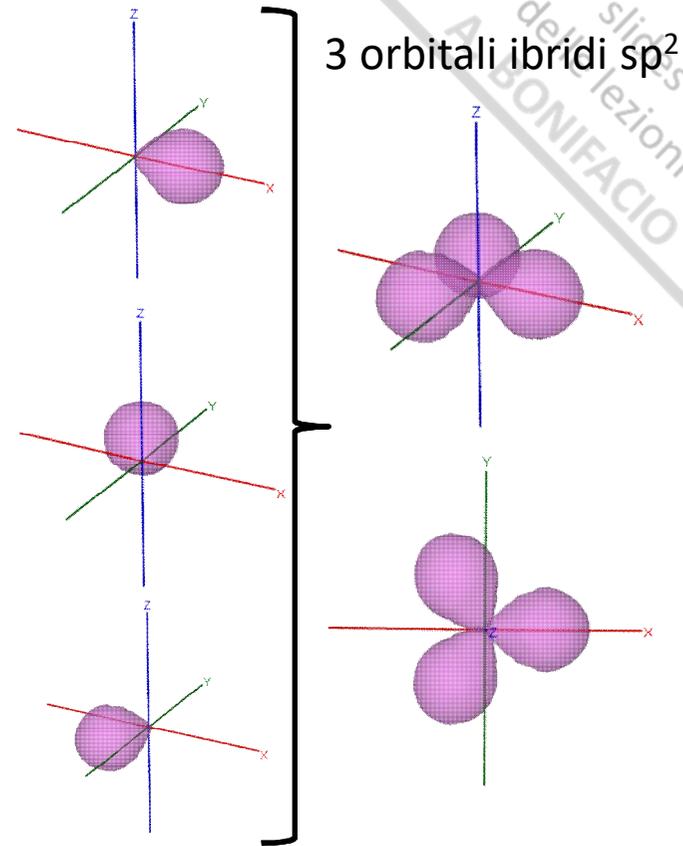
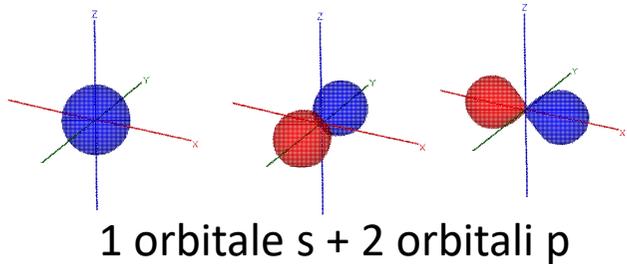
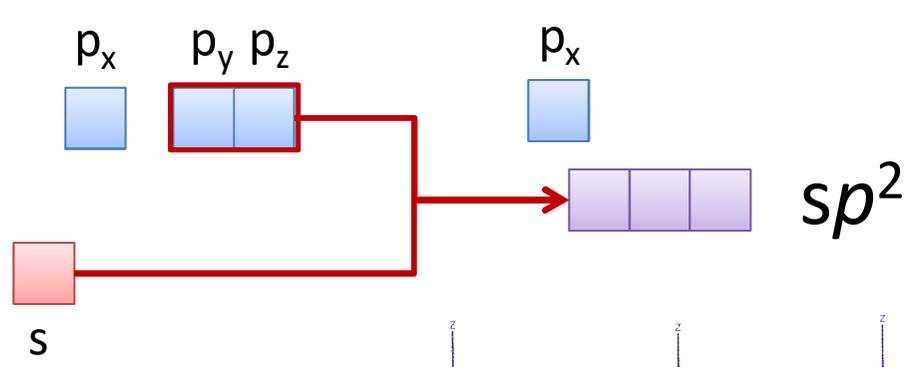


$$1s + 2p = 3sp^2$$

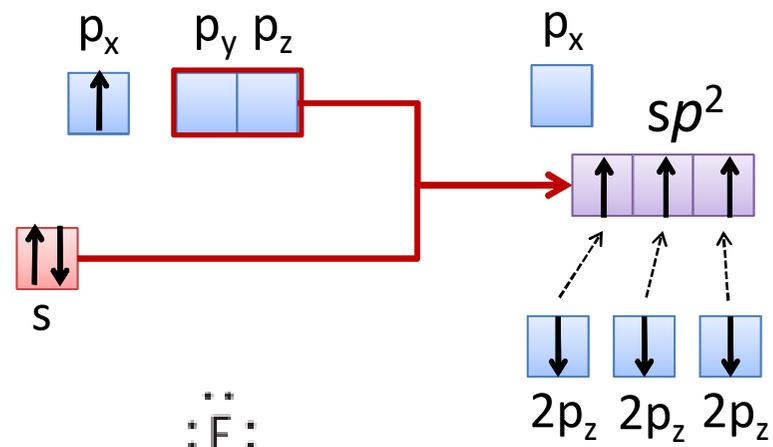


$$1s + 1p = 2sp$$

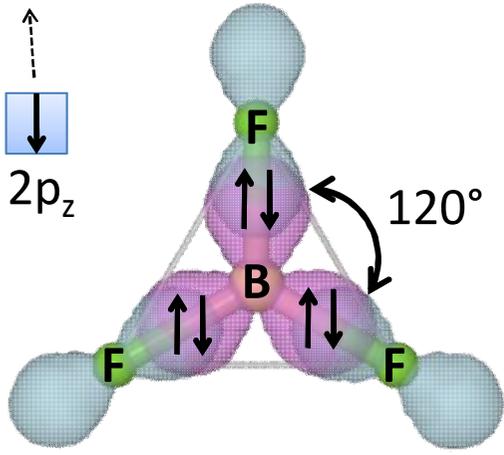
alcuni orbitali p non partecipano alla combinazione, rimanendo disponibili per elettroni di legame o non-legame



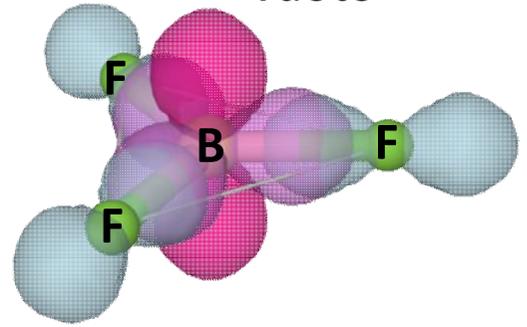
boro

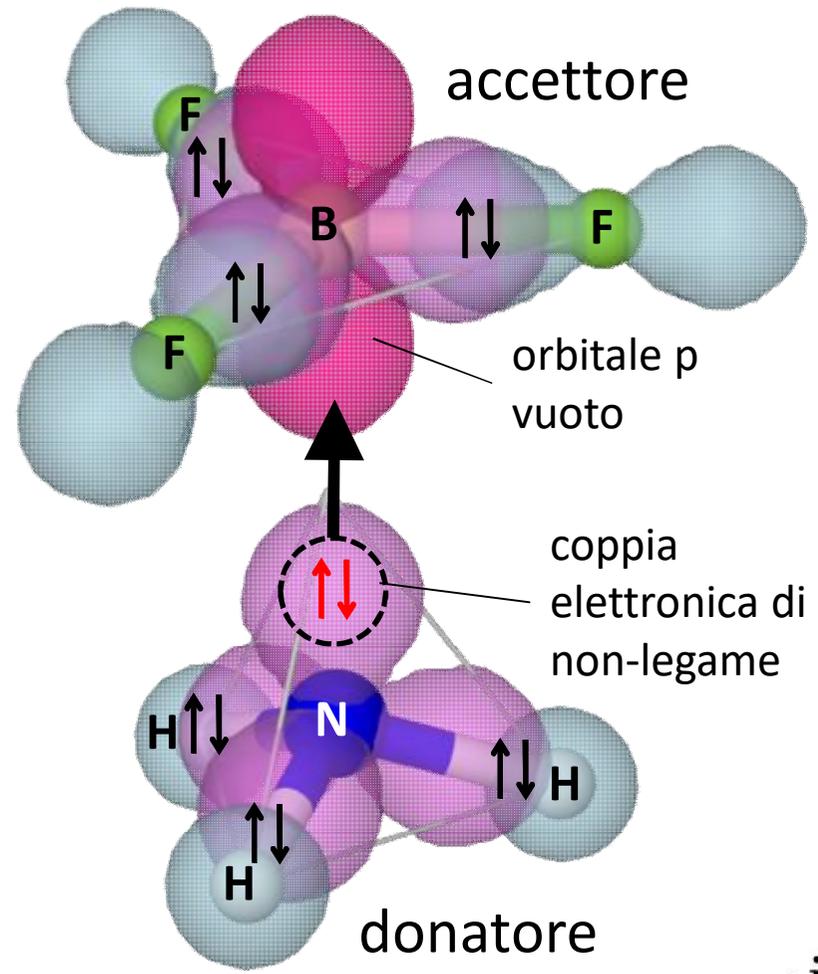


3 fluori



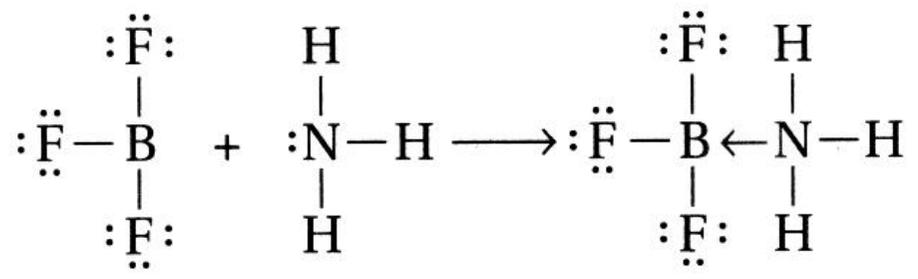
orbitale p vuoto

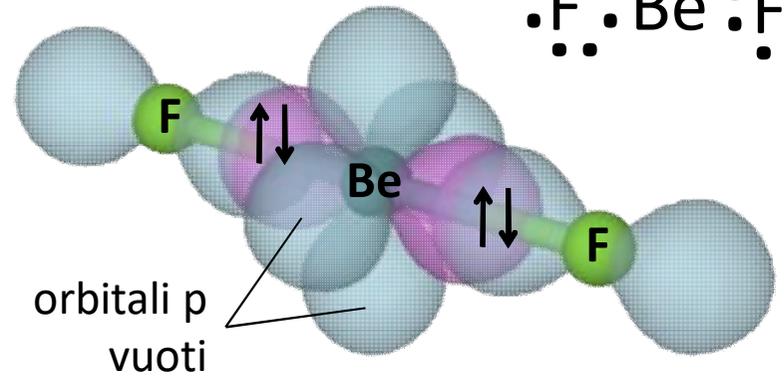
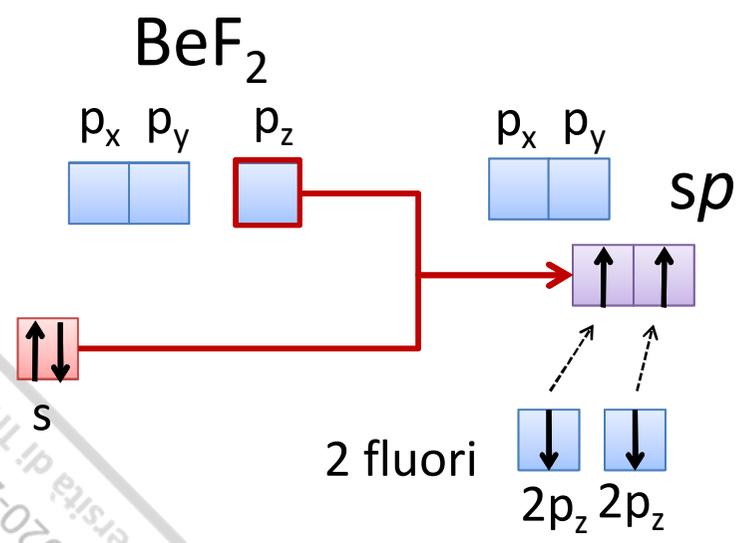
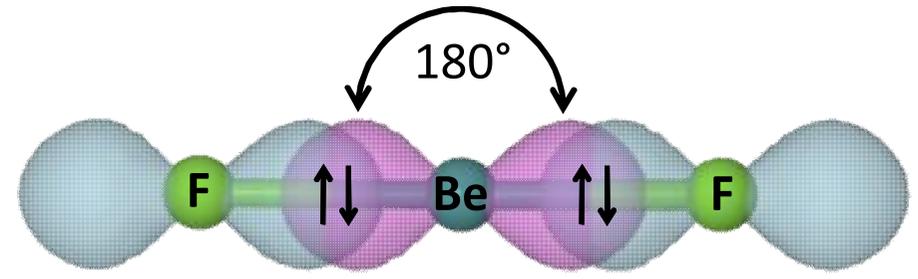
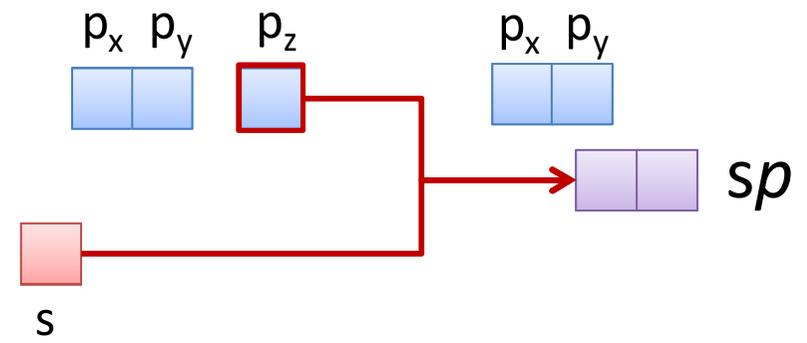
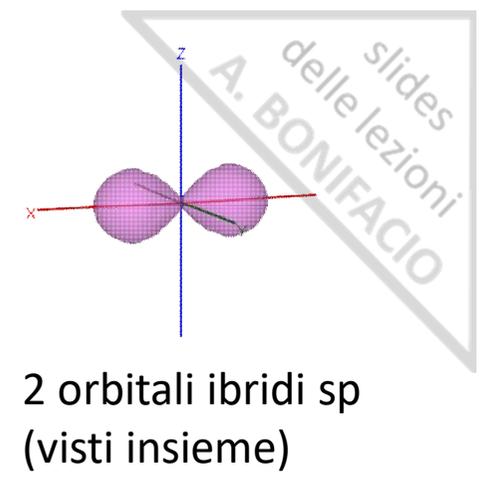
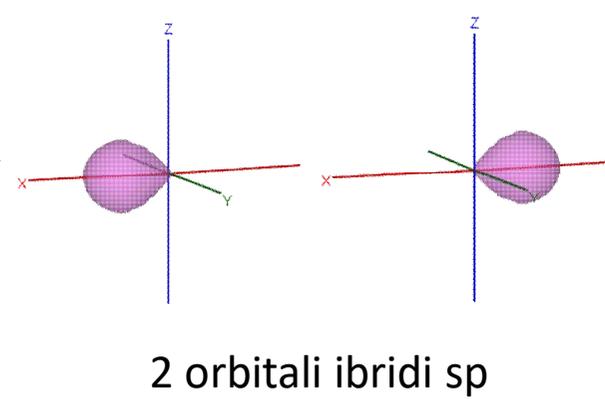
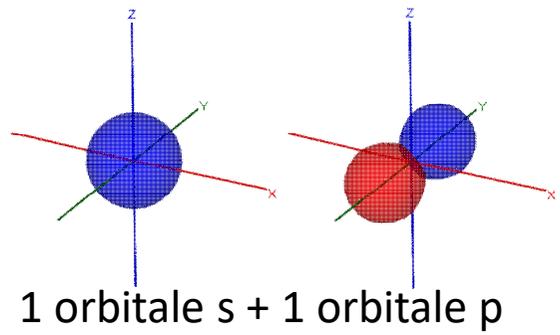


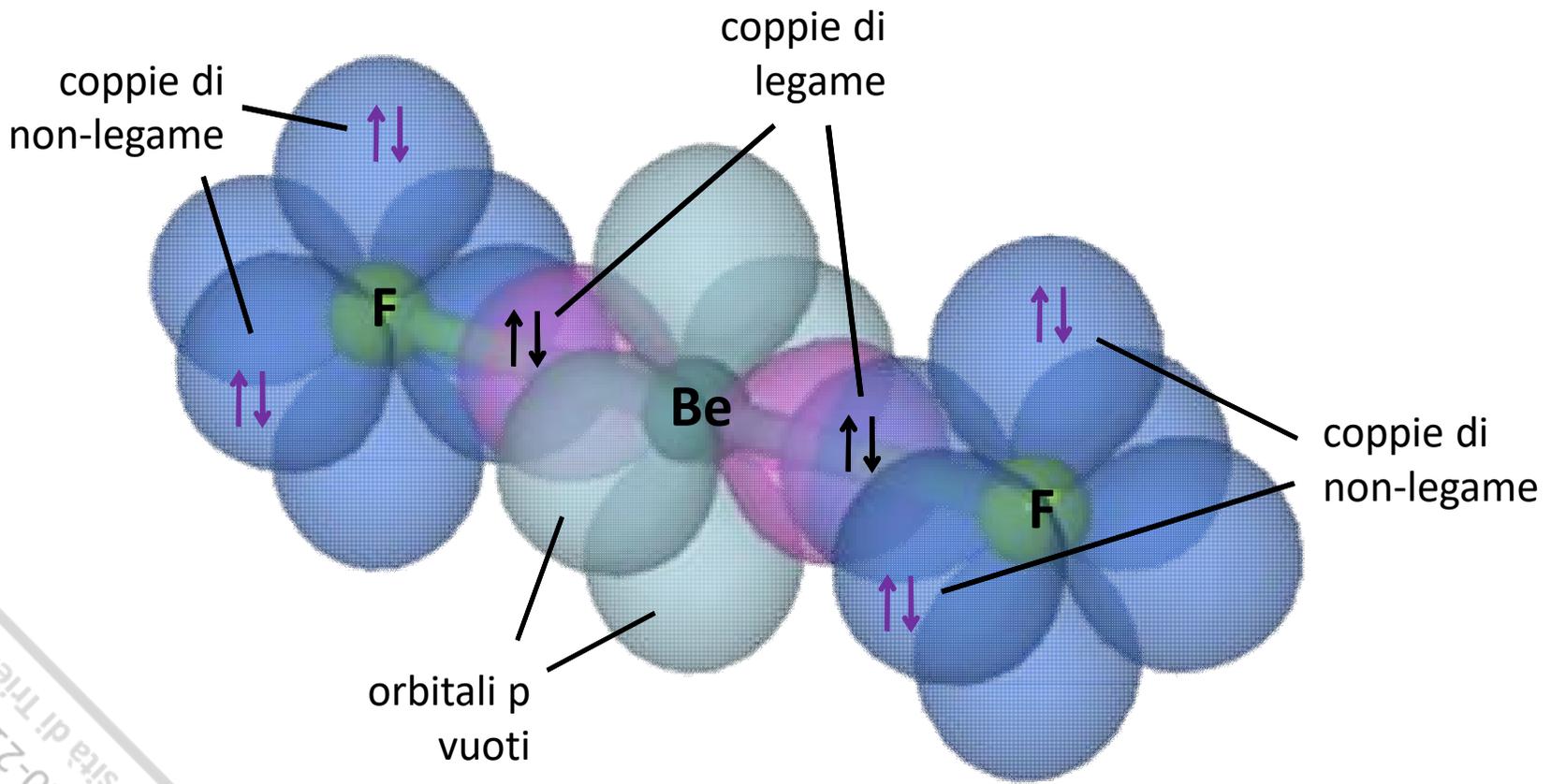
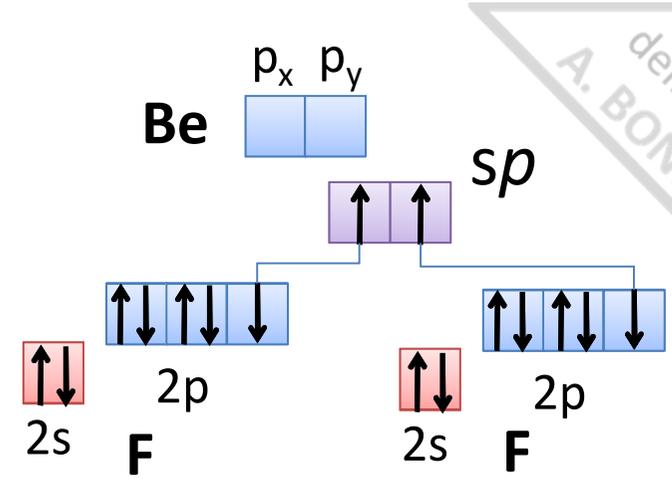


formazione legame
covalente coordinato
("di coordinazione" o "dativo")

quando un atomo forma un
legame "donando" una coppia
solitaria originariamente di
non legame

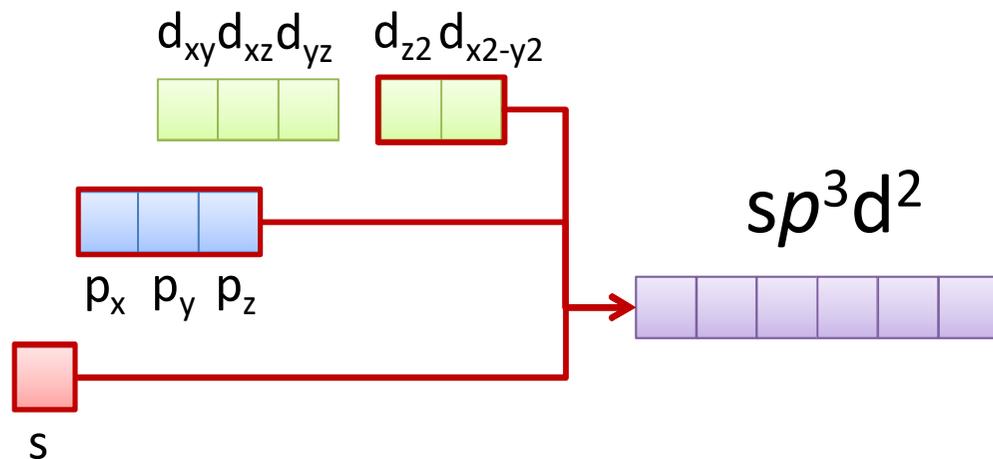






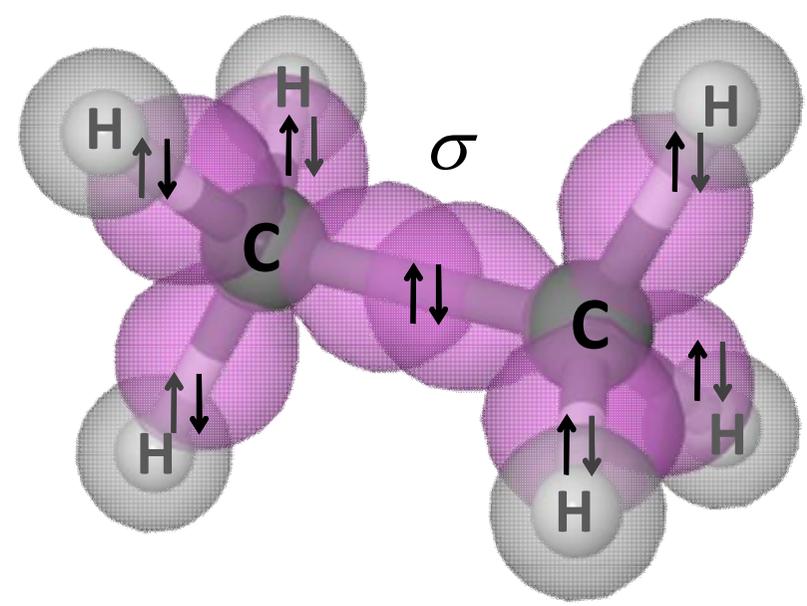
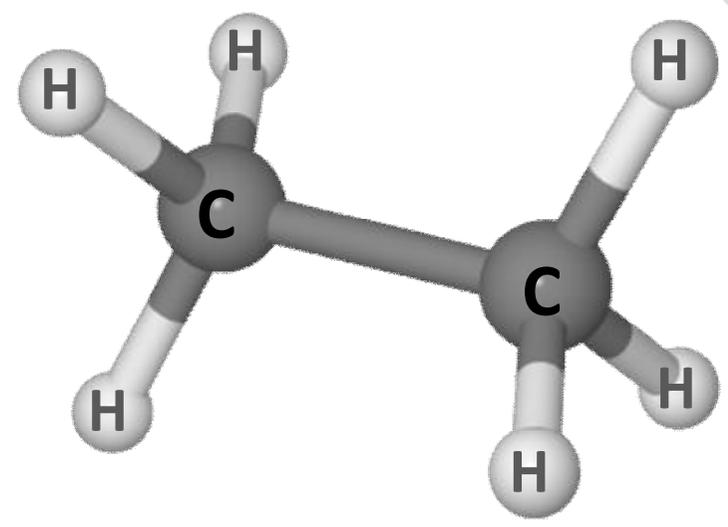
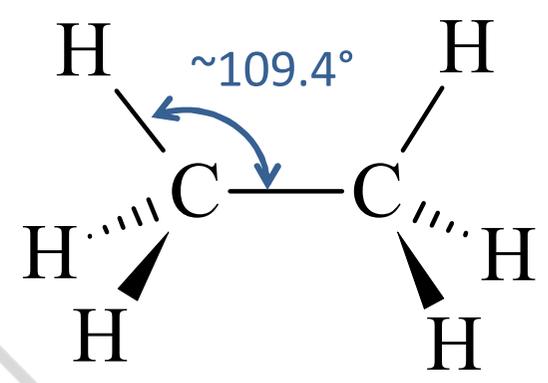
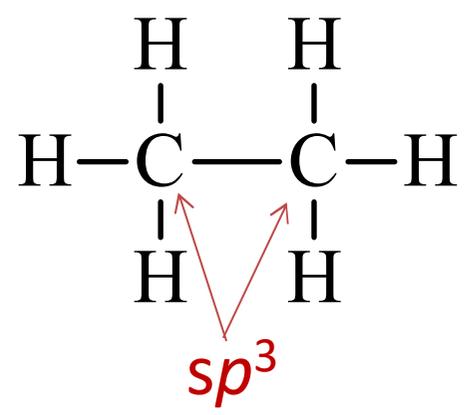
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste



per composti del tipo AB_5 (es. PF_5) e AB_6 (es. SF_6) esiste la possibilità di usare gli **orbitali d** per l'ibridazione con gli s e p

C_2H_6 **etano**



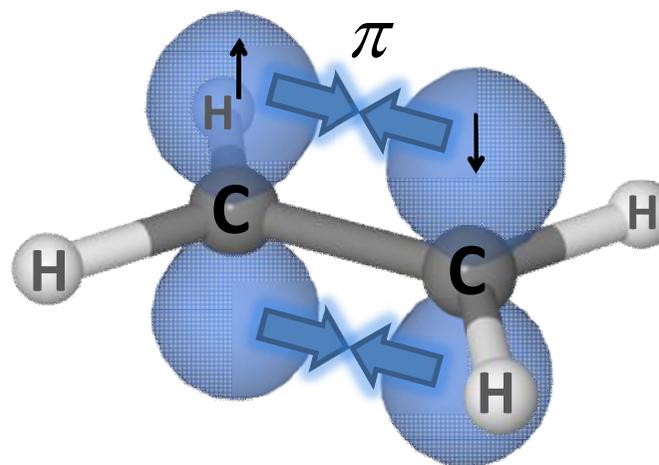
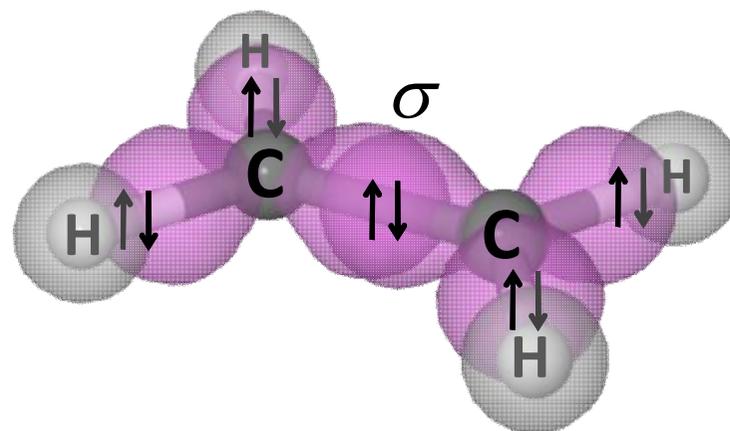
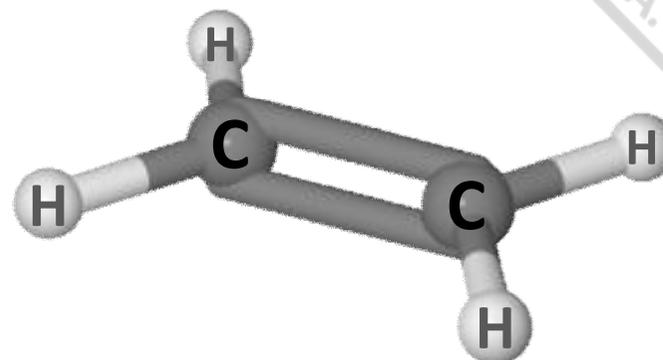
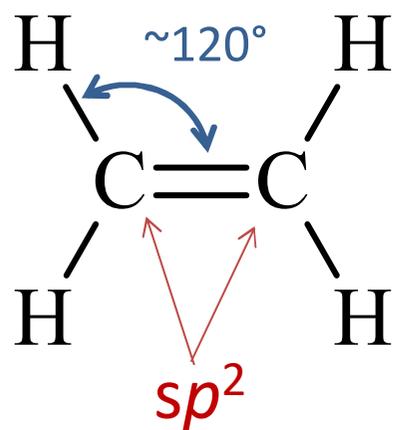
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste



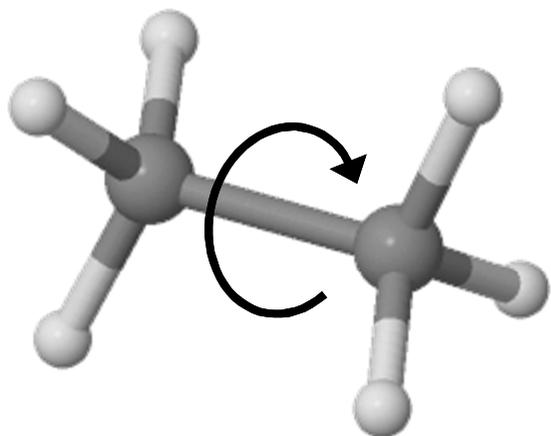
etilene

(o etene)

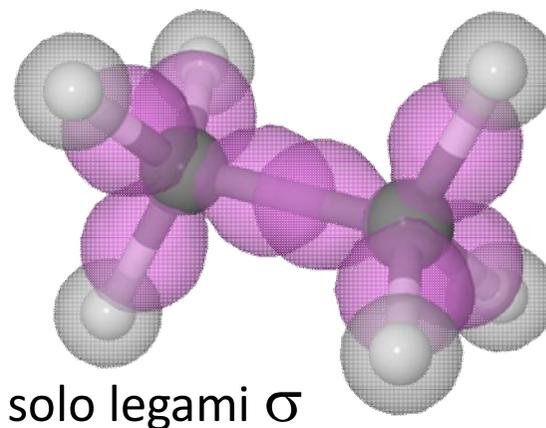


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

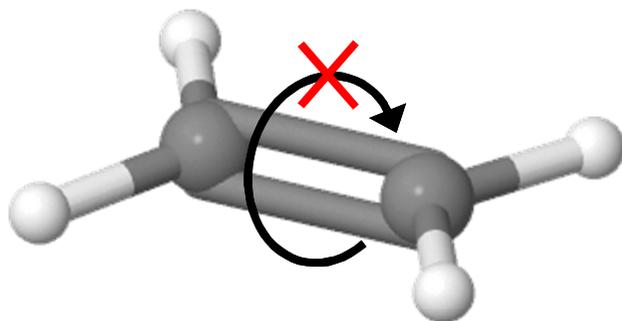


rotazione **libera** attorno al legame



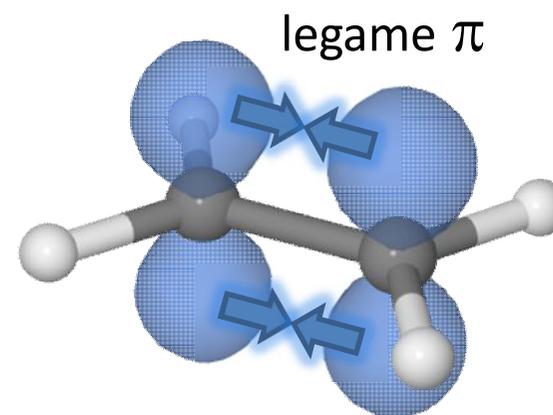
solo legami σ

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

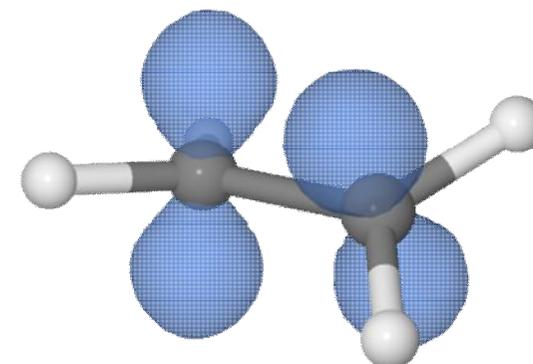


rotazione **molto sfavorita**

rotazione
diminuisce la
sovrapposizione
tra orbitali *p*



legame π

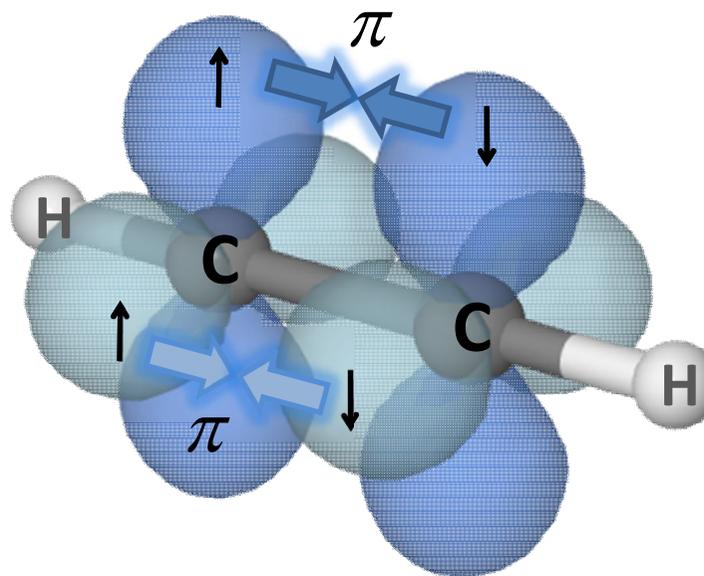
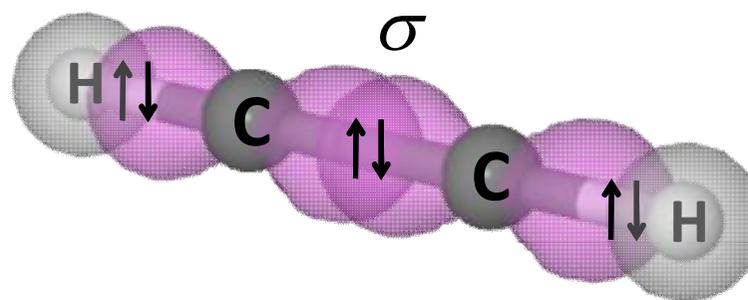
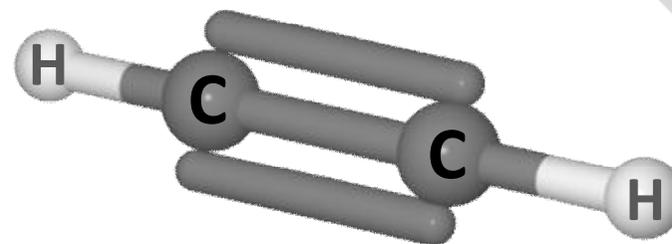
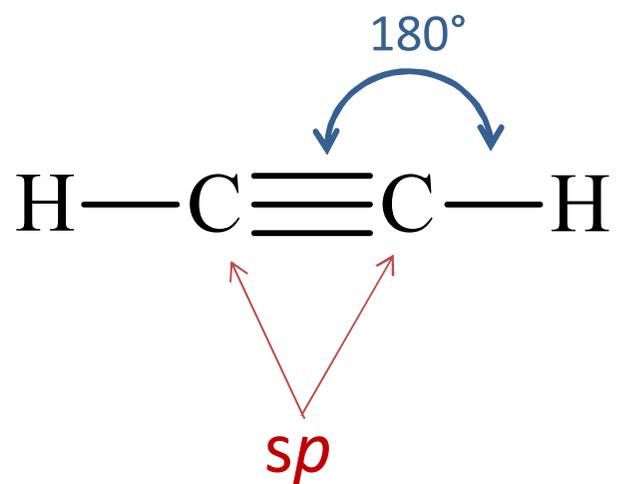


A. A.
2020-21
Università di Trieste



acetilene

(o etino)

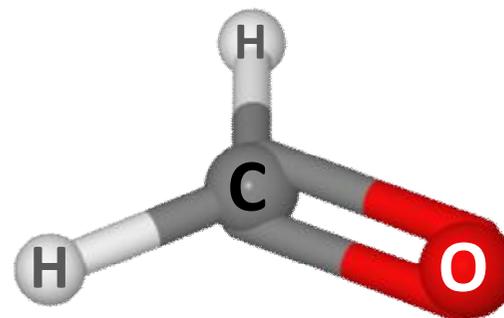
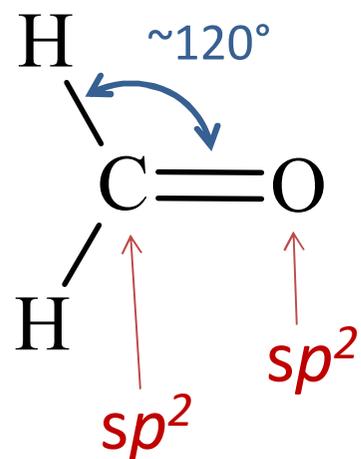


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

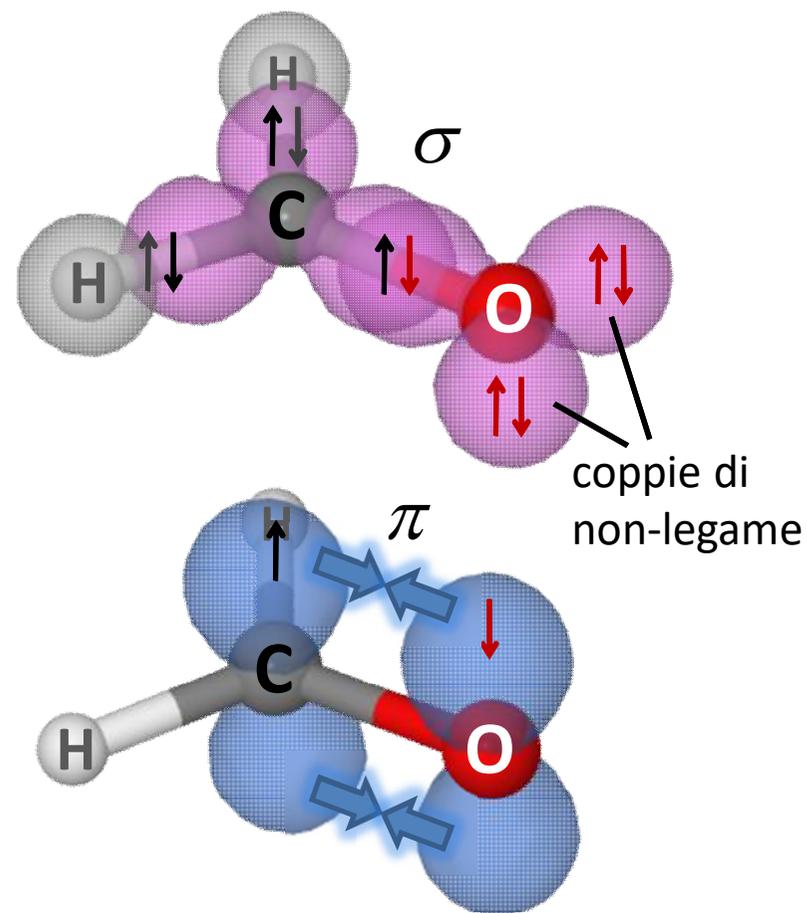
A. A.
2020-21
Università di Trieste



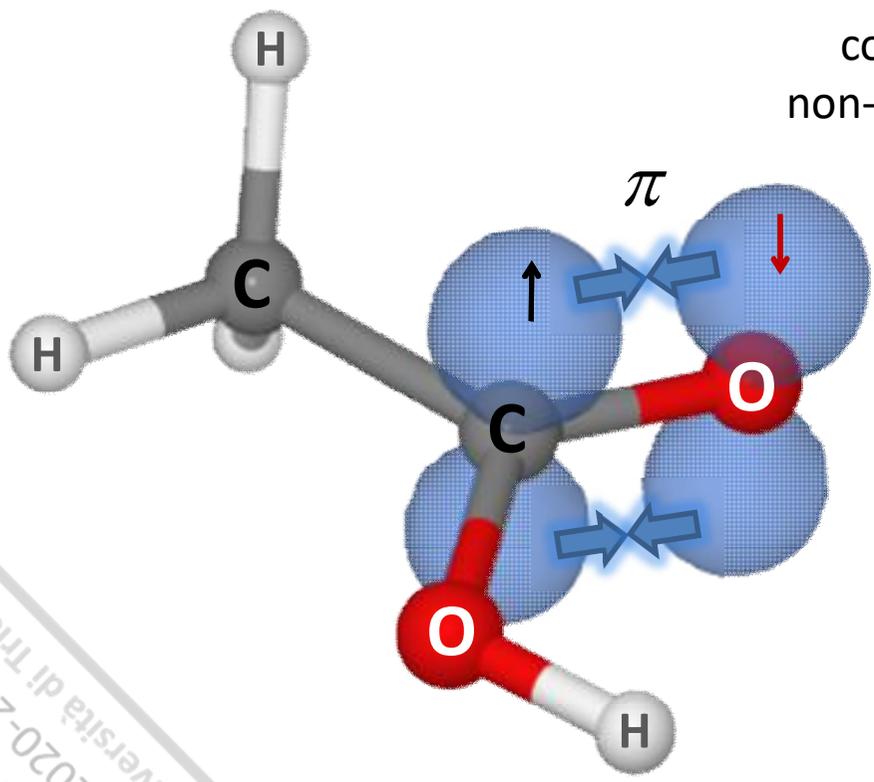
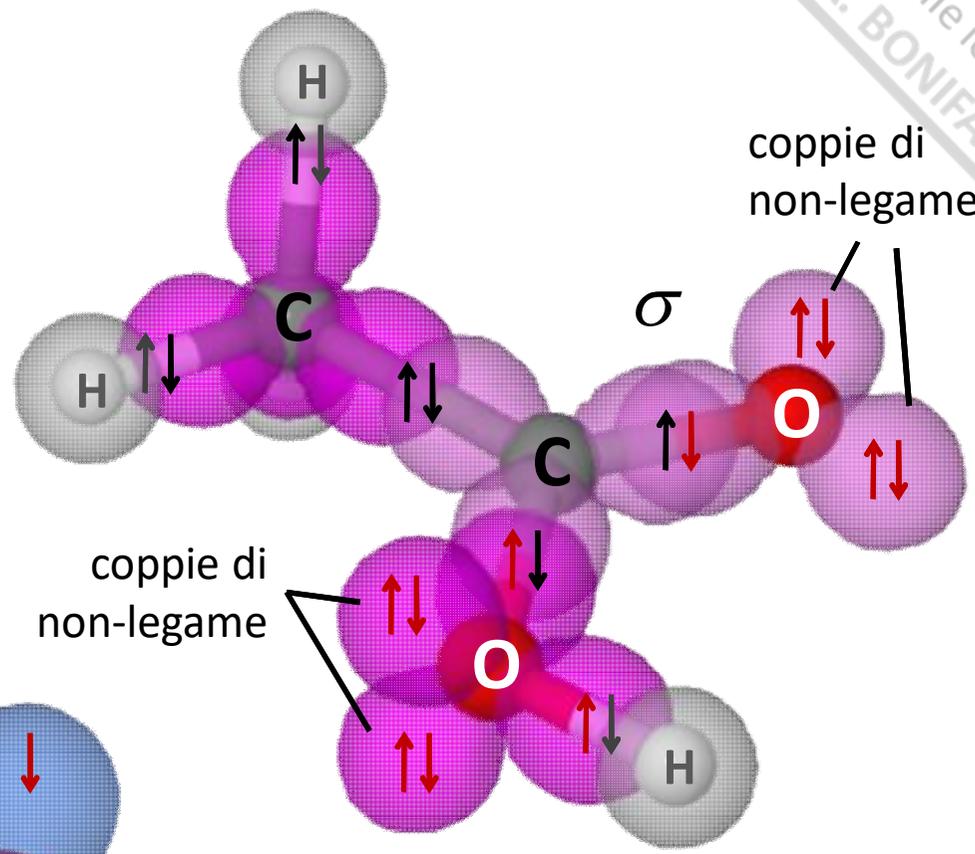
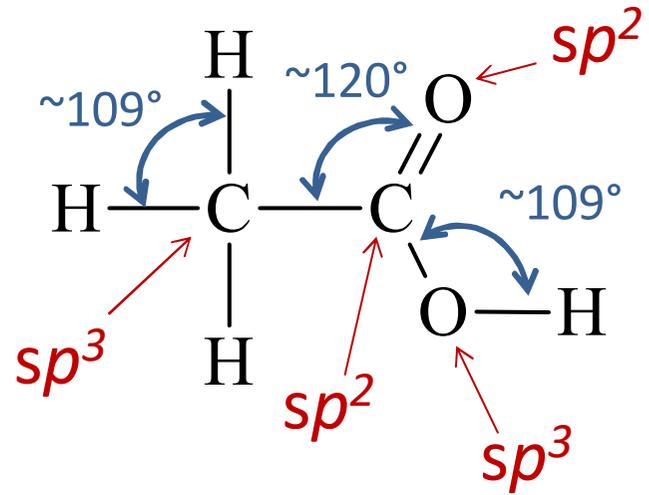
formaldeide



slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

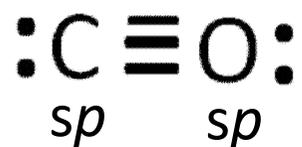


A. A.
2020-21
Università di Trieste

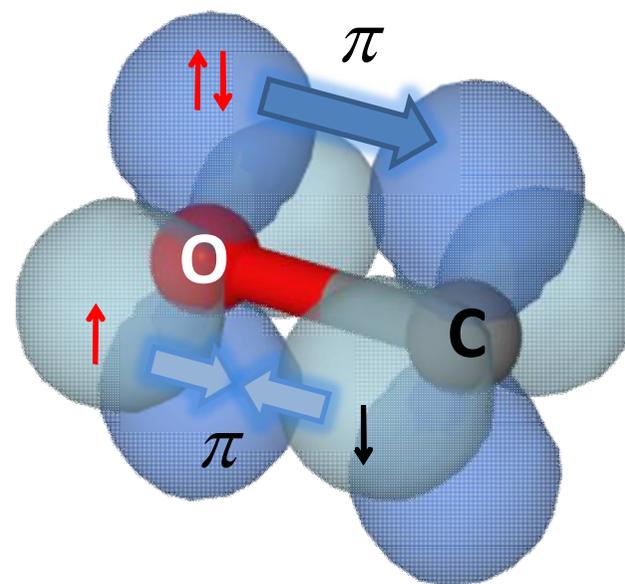
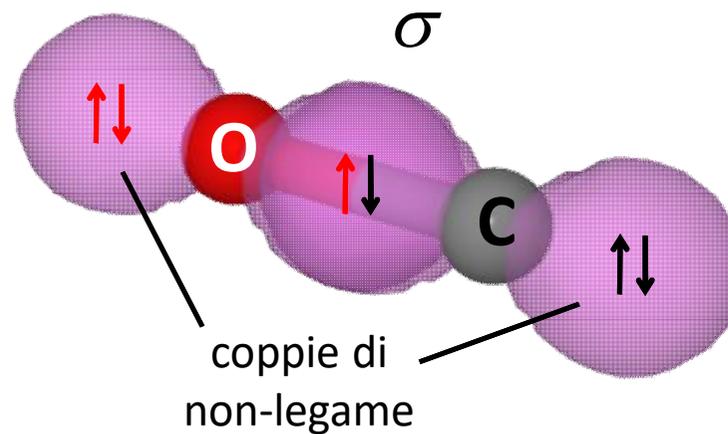


acido acetico
 CH_3COOH

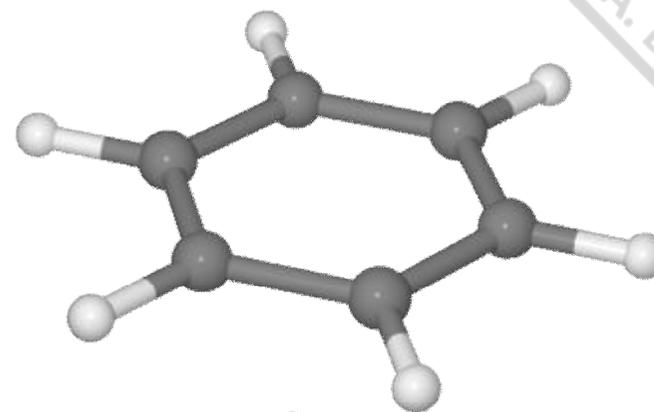
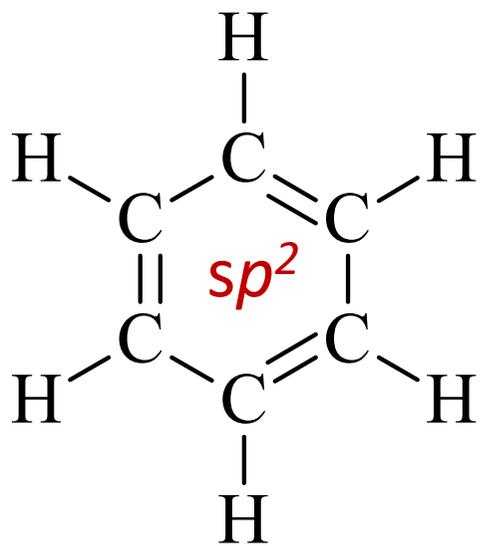
monossido di carbonio



particolarità:
l'ossigeno
contribuisce con 2
elettroni ad uno dei
due legami π

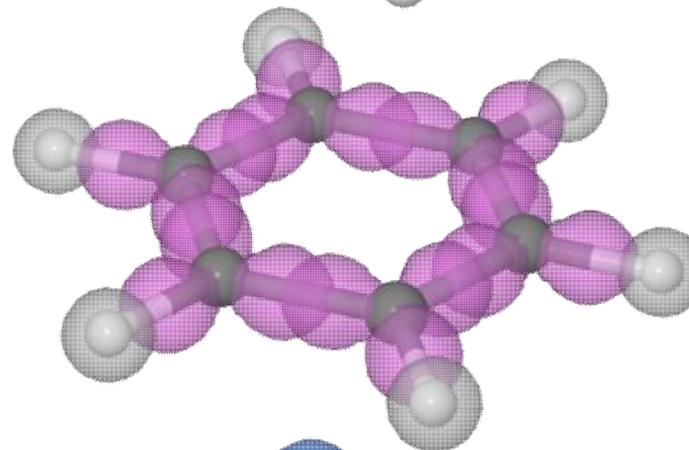


C_6H_6 **benzene**

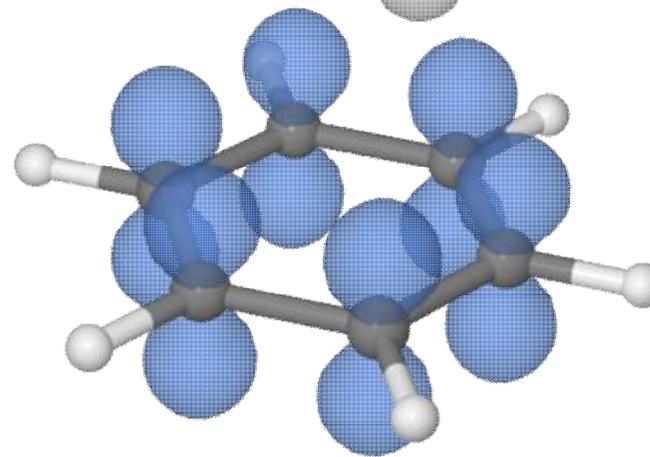


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

σ



π



diamagnetismo e paramagnetismo

sostanze

diamagnetiche

debolmente respinte

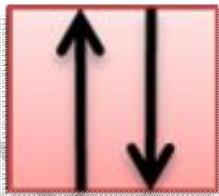
da un campo

magnetico

(effetto trascurabile)

presente in sostanze con tutti gli

elettroni accoppiati



sostanze

paramagnetiche

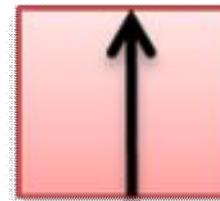
fortemente attratte

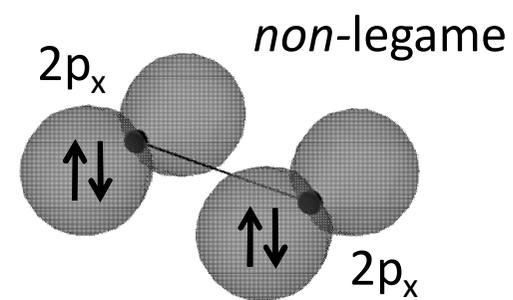
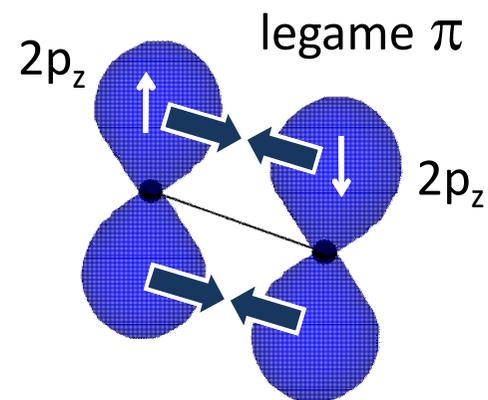
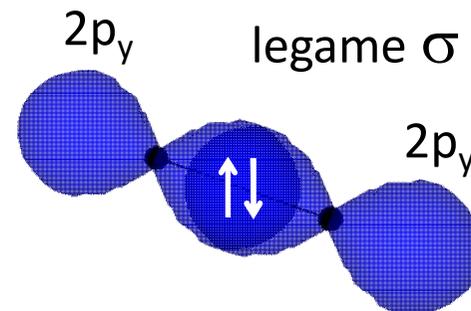
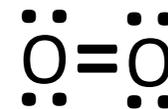
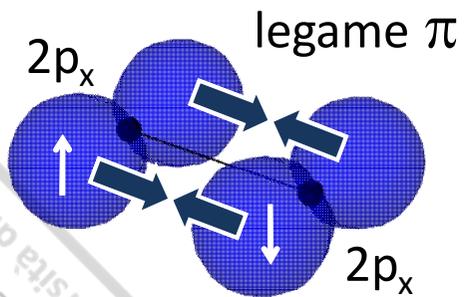
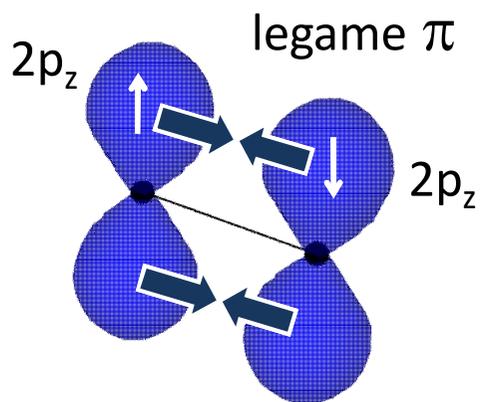
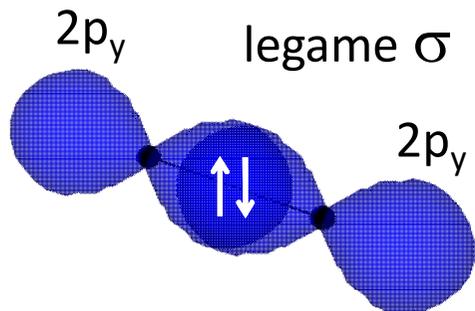
da un campo

magnetico

presente in sostanze con

elettroni spaiati





secondo la VBT

N_2 e O_2
diamagnetici

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria degli orbitali molecolari (MO-LCAO)

slides
delle lezioni
A. ABRONIFACIO

Molecular

Orbitali

Orbital as

Molecolari come

Linear

Combinazione

Combination of

Lineare di

Atomic

Orbitali

Orbitali

Atomici

A. A.
2020-21
Università di Trieste

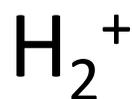
1 elettrone



atomo di idrogeno

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

orbitali atomici



ione molecolare di-idrogeno

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

orbitali molecolari

2 elettroni



molecola di idrogeno

~~$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$~~

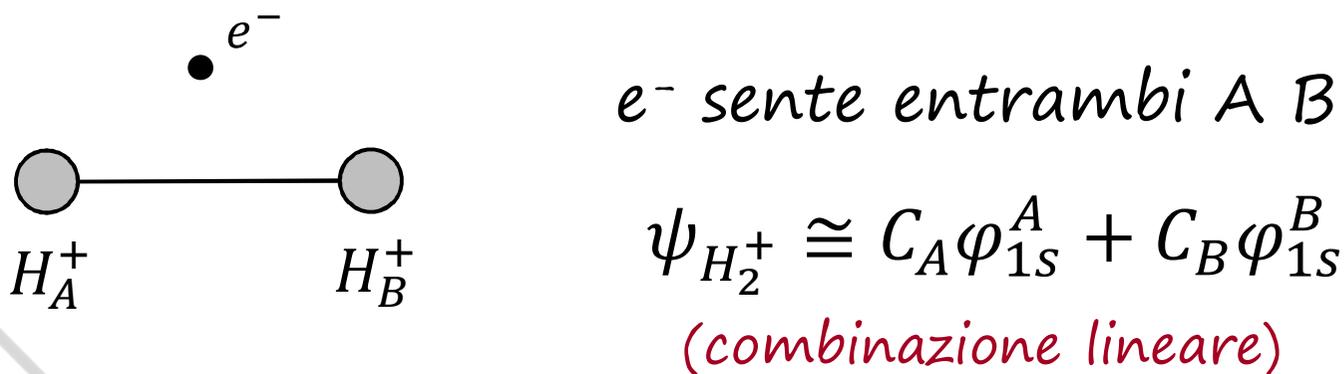
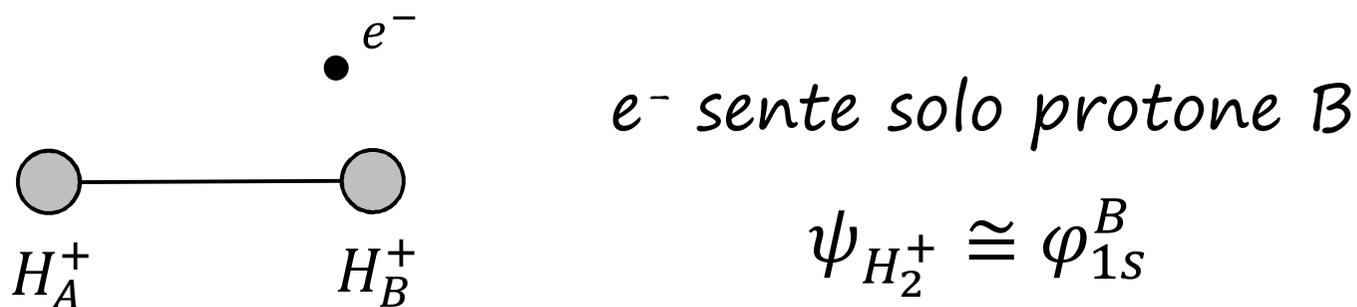
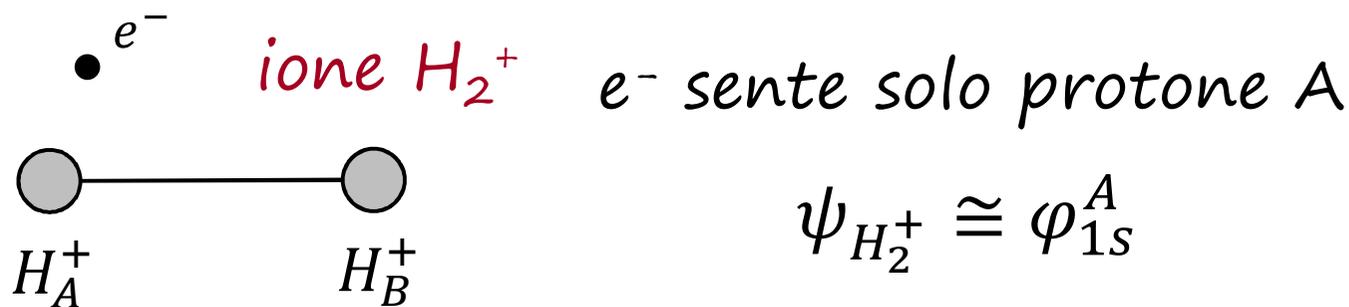
non risolvibile

approssimazioni (VBT, MO-LCAO)

slides delle lezioni
A. BONIFACIO

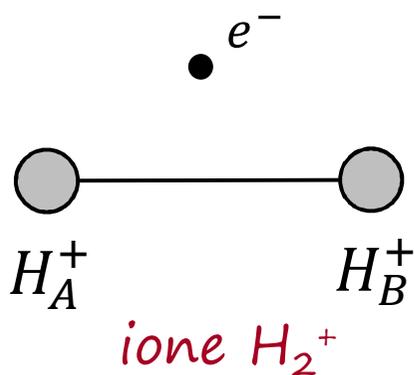
A. A. 2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali



teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$$\psi_{H_2^+} = C_A \varphi_{1s}^A + C_B \varphi_{1s}^B$$

ipotesi centrale

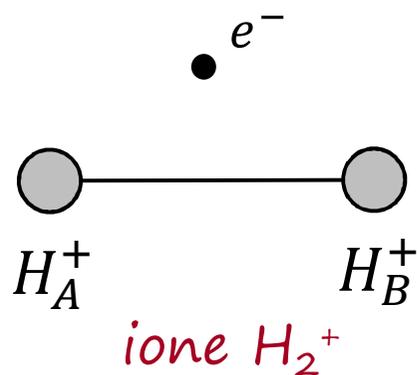
*orbitale
molecolare*

funzione d'onda molecolare
approssimabile come
combinazione lineare di
orbitali atomici

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$$\psi_{H_2^+} = C_A \varphi_{1s}^A + C_B \varphi_{1s}^B$$



$$|C_A| = |C_B|$$

(orbitali su A e B identici)

$$C_A = C_B \text{ oppure } C_A = -C_B$$

$$\psi_{\sigma_{1s}} = C \varphi_{1s}^A + C \varphi_{1s}^B = C(\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B)$$

$$\psi_{\sigma_{1s}^*} = C \varphi_{1s}^A - C \varphi_{1s}^B = C(\varphi_{1s}^A - \varphi_{1s}^B)$$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

$$\psi_{\sigma_{1s}} = C(\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B)$$

*coefficienti si determinano
imponendo la condizione di
normalizzazione*

$$\int_{V=\infty} |\psi_{\sigma_{1s}}|^2 dV = 1$$

$$\int_{V=\infty} |C(\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B)|^2 dV = 1$$

$$\int_{V=\infty} C^2 \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 + 2\varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B \right] dV = 1$$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

$$\psi_{\sigma_{1s}} = C(\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B)$$

*coefficienti si determinano
imponendo la condizione di
normalizzazione*

*integrale di
sovrapposizione*

$$C^2 \int (\varphi_{1s}^A)^2 dV + C^2 \int (\varphi_{1s}^B)^2 dV + 2C^2 \int \varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B dV = 1$$

$$\int_{V=\infty} C^2 \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 + 2\varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B \right] dV = 1$$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

$$\psi_{\sigma_{1s}} = C(\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B)$$

coefficienti si determinano imponendo la condizione di normalizzazione

$$C^2 \int (\varphi_{1s}^A)^2 dV + C^2 \int (\varphi_{1s}^B)^2 dV + 2C^2 \int \varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B dV = 1$$

integrale di sovrapposizione

$$2C^2 + 2C^2 S = 1$$

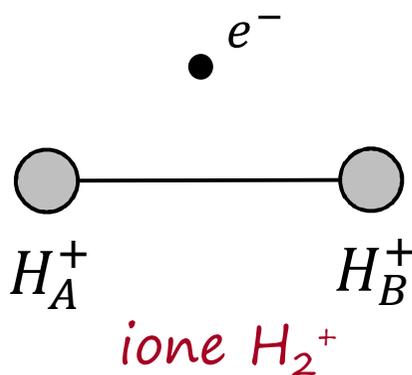
$$2C^2(1 + S) = 1$$

$$C = \sqrt{\frac{1}{2(1 + S)}} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}$$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$$\psi_{\sigma_{1s}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}^A + \varphi_{1s}^B)$$

$$\psi_{\sigma_{1s}^*} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{1s}^A - \varphi_{1s}^B)$$

*densità di
probabilità*

↓

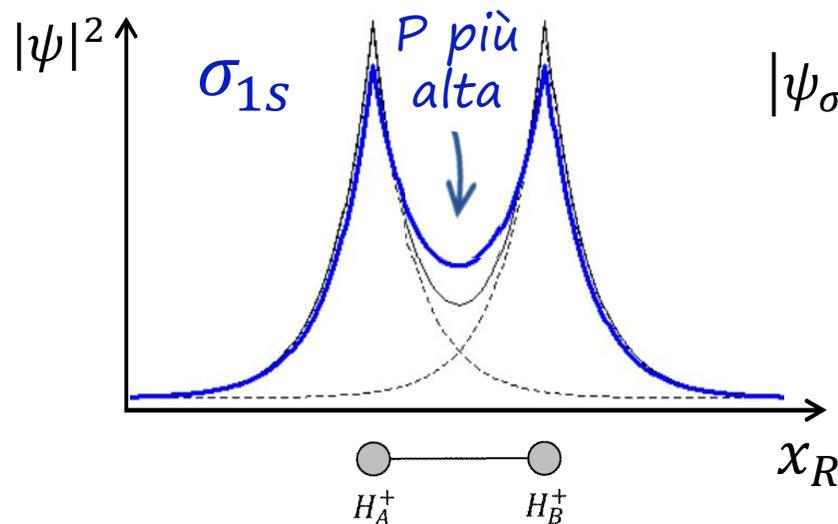
$$|\psi_{\sigma_{1s}}|^2 = \frac{1}{2} \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 + 2\varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B \right]$$

$$|\psi_{\sigma_{1s}^*}|^2 = \frac{1}{2} \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 - 2\varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B \right]$$

A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

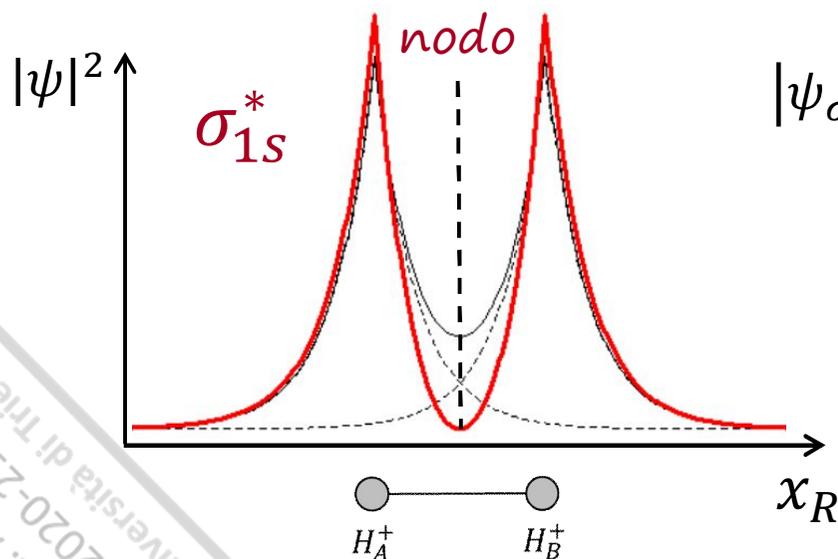
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



$$|\psi_{\sigma_{1s}}|^2 = \frac{1}{2} \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 + 2\varphi_{1s}^A\varphi_{1s}^B \right]$$

maggiore probabilità di trovare e^- tra i 2 nuclei

ORBITALE LEGANTE



$$|\psi_{\sigma_{1s}^*}|^2 = \frac{1}{2} \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 - 2\varphi_{1s}^A\varphi_{1s}^B \right]$$

zero probabilità di trovare e^- tra i 2 nuclei (nodo)

ORBITALE ANTI-LEGANTE

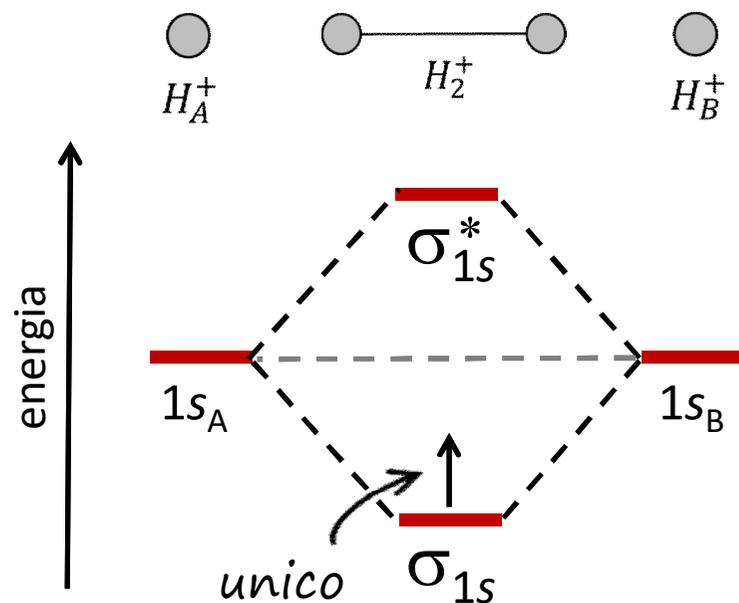
A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

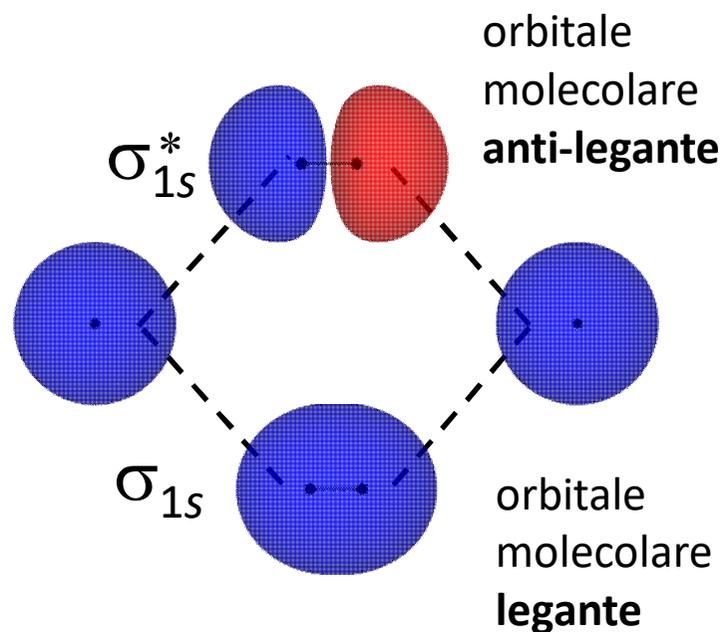
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

diagramma di
correlazione

*diagramma qualitativo delle
energie relative degli AO e MO*



*unico
elettrone
inserito
secondo
aufbau*



A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO - fondamentali

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

parallelismo

atomi

approssimazione della
funzione d'onda
dell'**atomo** come
prodotto di

orbitali atomici

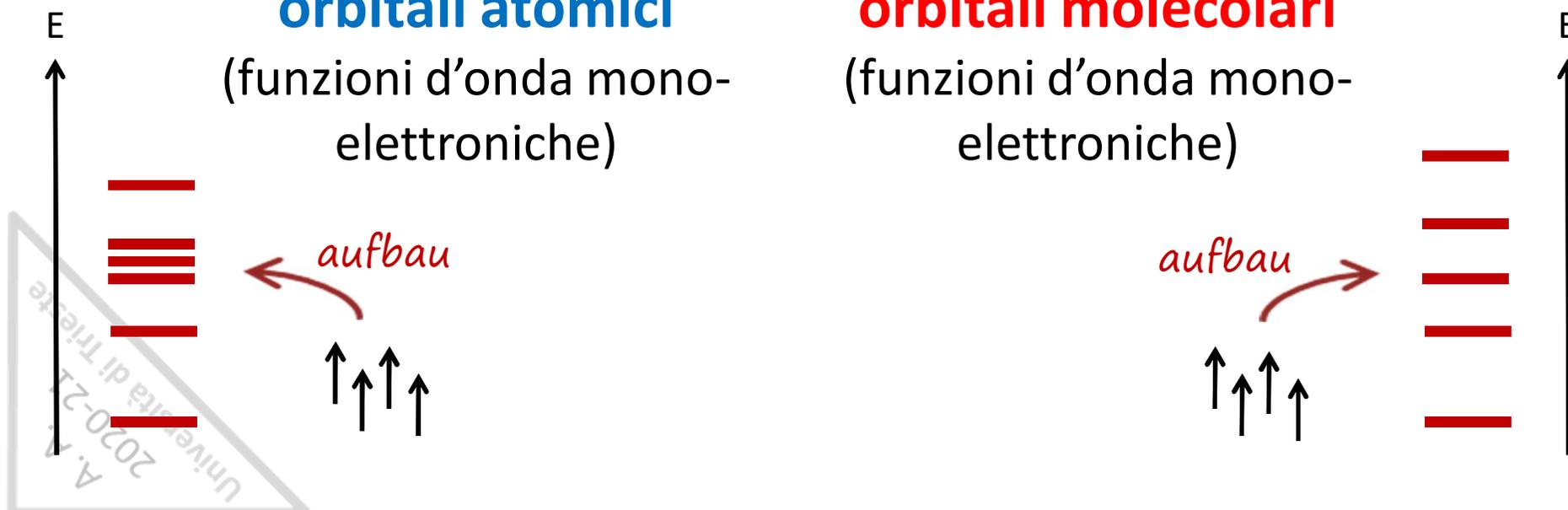
(funzioni d'onda mono-
elettroniche)

molecole

approssimazione della
funzione d'onda
della **molecola** come
prodotto di

orbitali molecolari

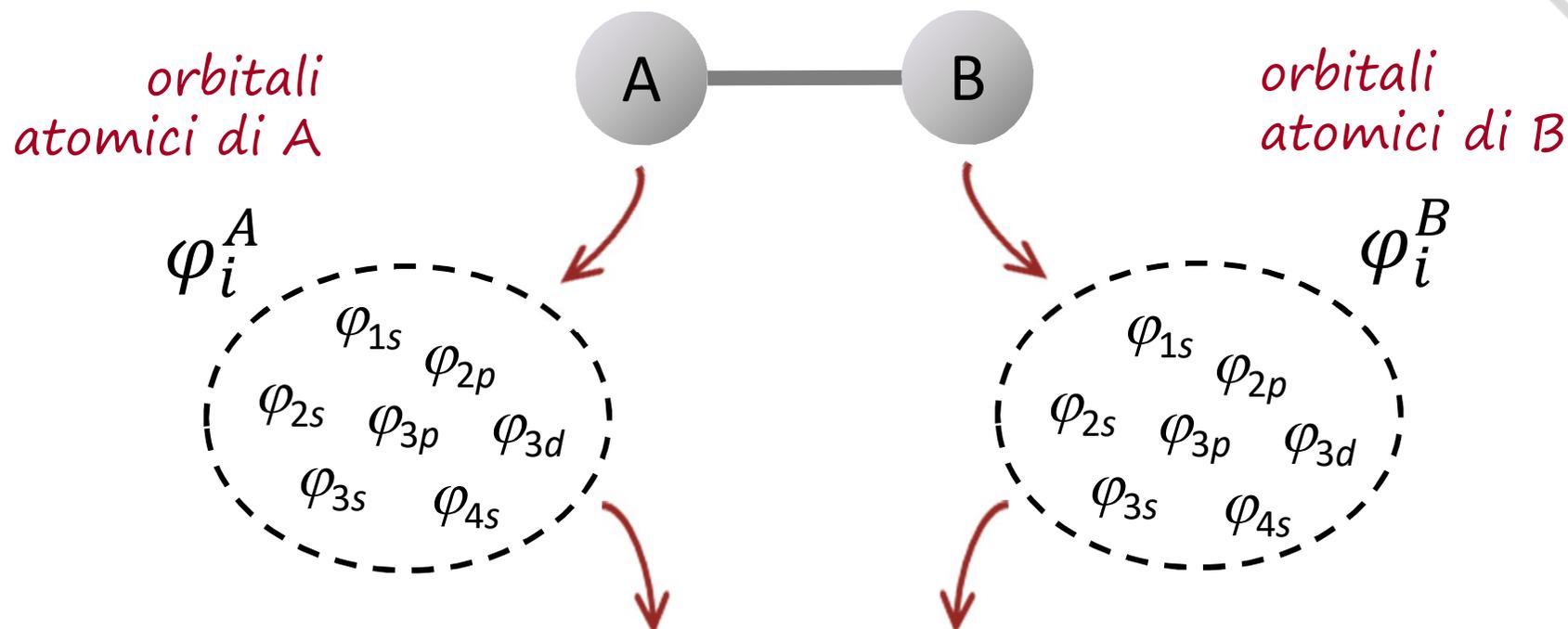
(funzioni d'onda mono-
elettroniche)



A. M.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO – metodo generale

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



combinazione lineare

di orbitali atomici

$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

$$\left(\psi_{MO} = \sum_{i,k} C_k \varphi_i^k \right)$$

Università di Trieste
2020-21
A. A.

teoria MO-LCAO – metodo generale

combinazione lineare
di orbitali atomici

$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

fatti importanti:

A. Il numero di MO = numero di AO combinati

$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi_{MO} = C(\varphi_i^A - \varphi_i^B) \\ \psi_{MO}^* = C(\varphi_i^A + \varphi_i^B) \end{array} \right.$$

2 orbitali atomici

2 orbitali molecolari

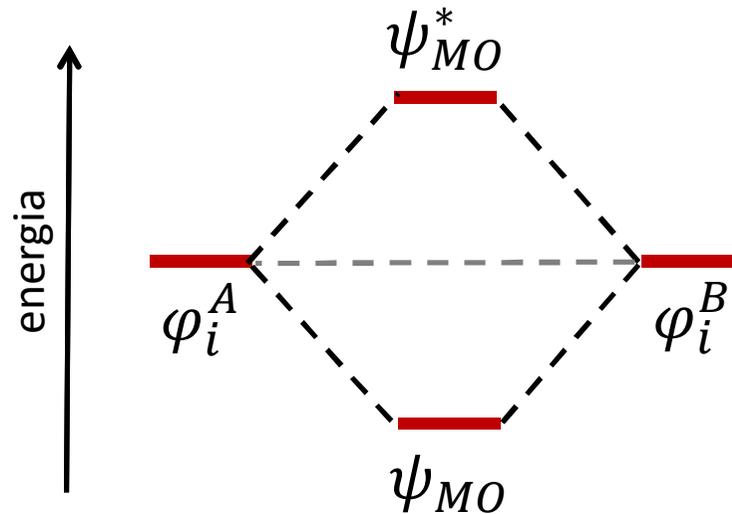
teoria MO-LCAO – metodo generale

combinazione lineare
di orbitali atomici

$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

fatti importanti:

B. E orbitali leganti $<$ E orbitali antileganti



teoria MO-LCAO – metodo generale

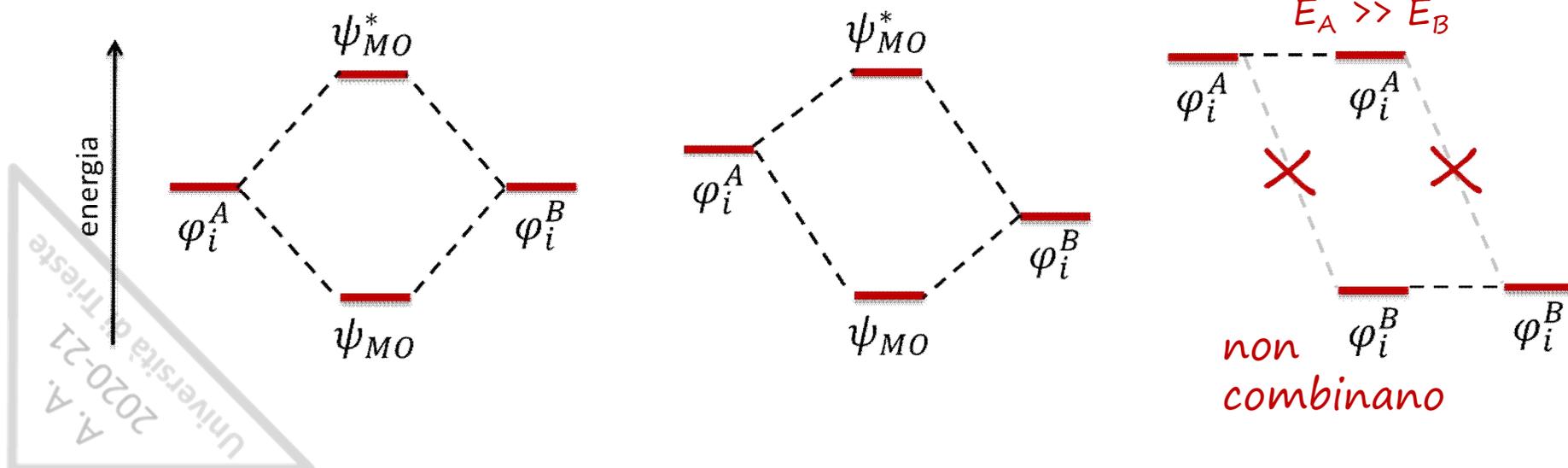
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

combinazione lineare
di orbitali atomici

$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

*combinazione possibile solo se
verificate alcune condizioni:*

1. φ_i^A e φ_i^B devono avere **energie simili**



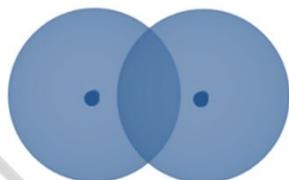
teoria MO-LCAO – metodo generale

combinazione lineare
di orbitali atomici

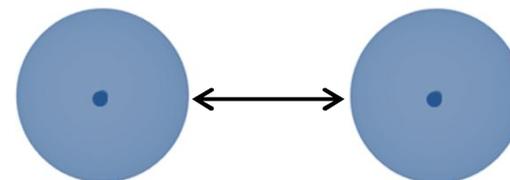
$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

*combinazione possibile solo se
verificate alcune condizioni:*

1. φ_i^A e φ_i^B devono avere **energie simili**
2. φ_i^A e φ_i^B devono avere un **integrale di sovrapposizione S** non trascurabile



$$S = \int \varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B dV$$



teoria MO-LCAO – metodo generale

combinazione lineare
di orbitali atomici

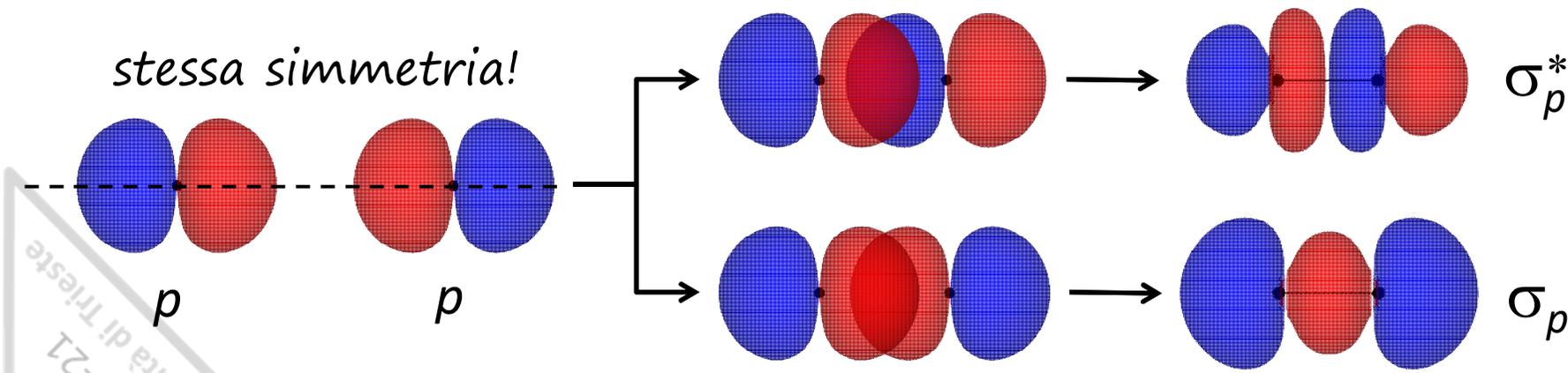
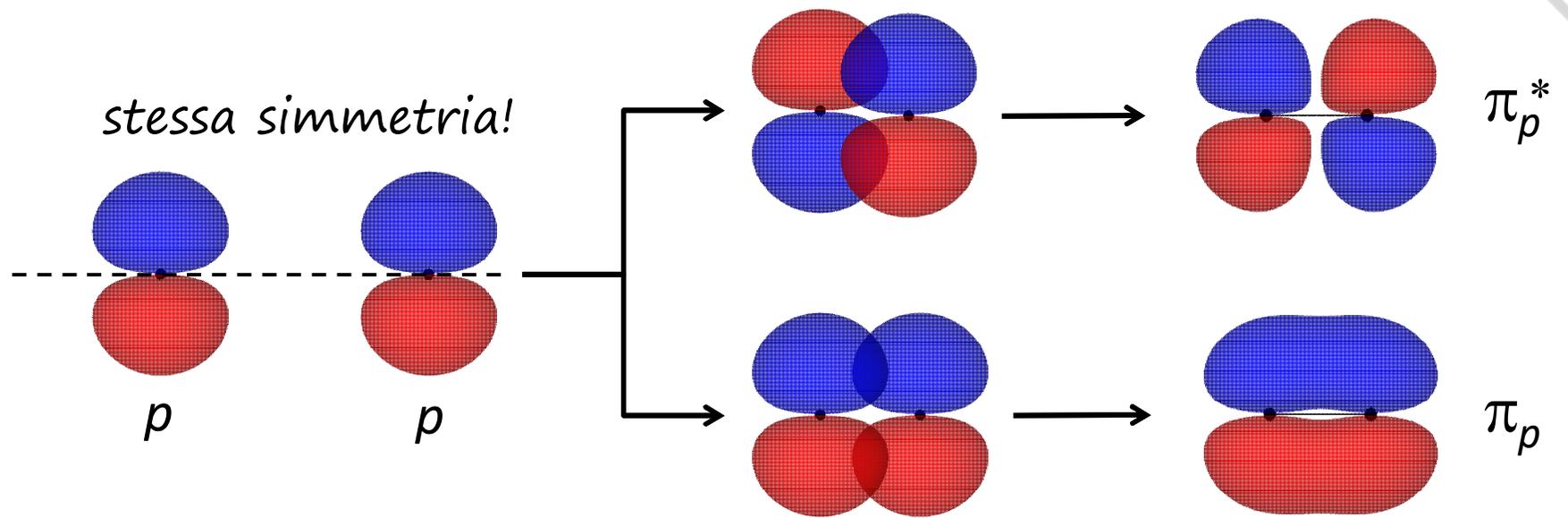
$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

*combinazione possibile solo se
verificate alcune condizioni:*

1. φ_i^A e φ_i^B devono avere **energie simili**
2. φ_i^A e φ_i^B devono avere un **integrale di sovrapposizione S** non trascurabile
3. φ_i^A e φ_i^B devono avere la **stessa simmetria** rispetto all'asse inter-nucleare

teoria MO-LCAO – metodo generale

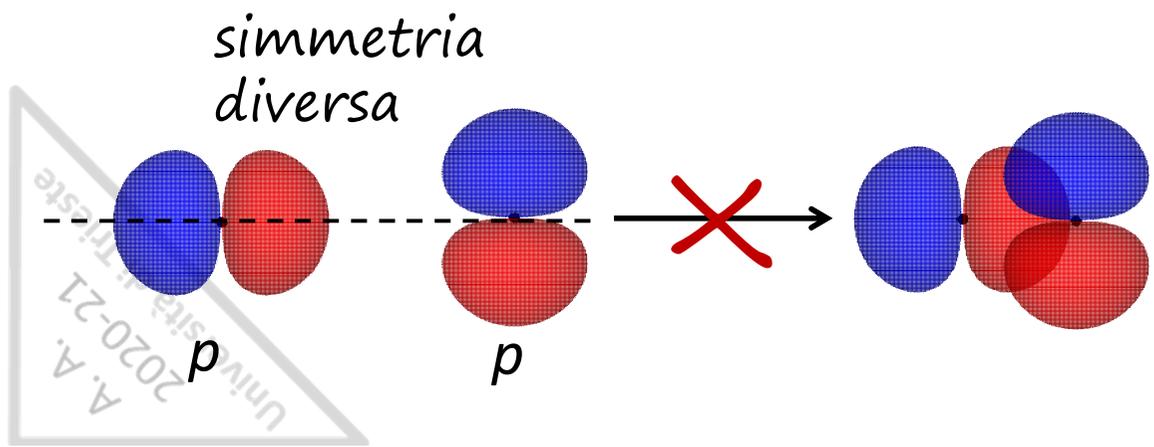
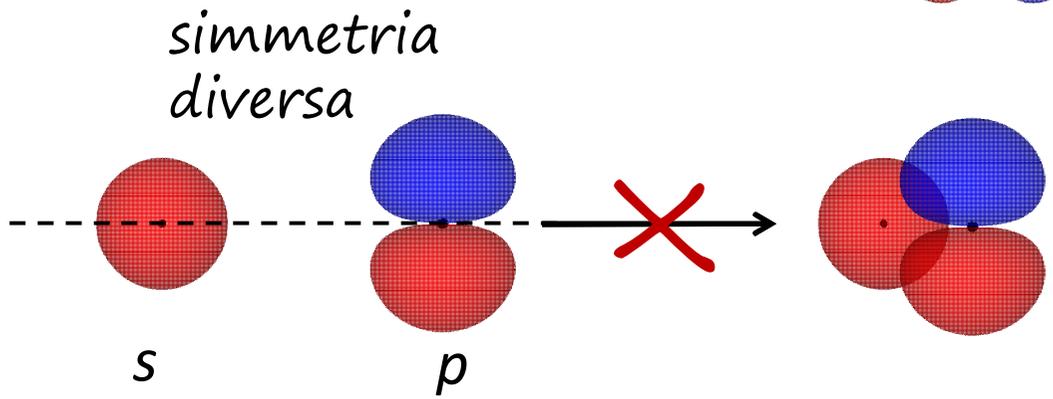
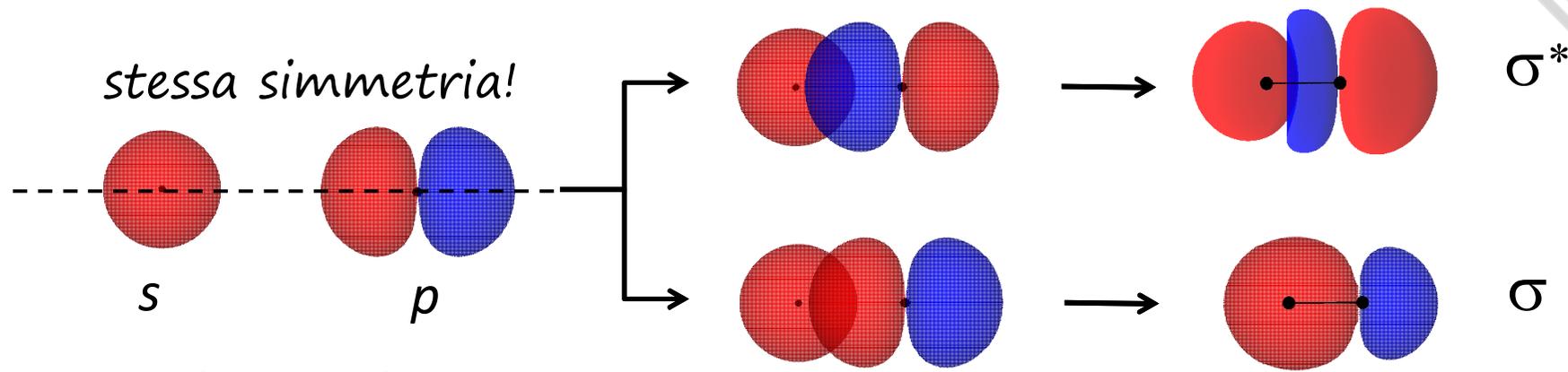
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

teoria MO-LCAO – metodo generale

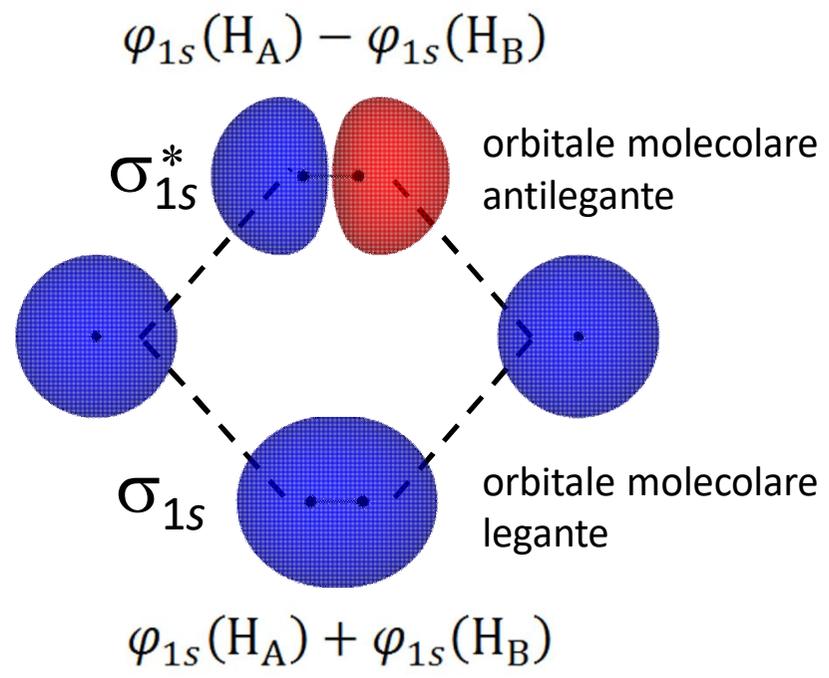
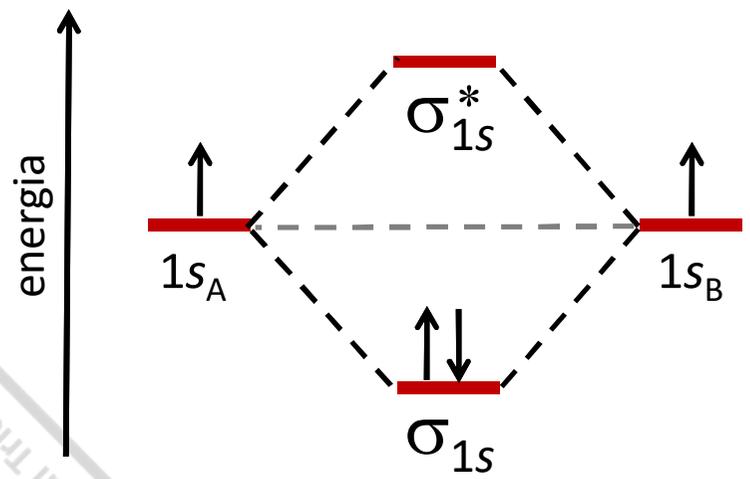
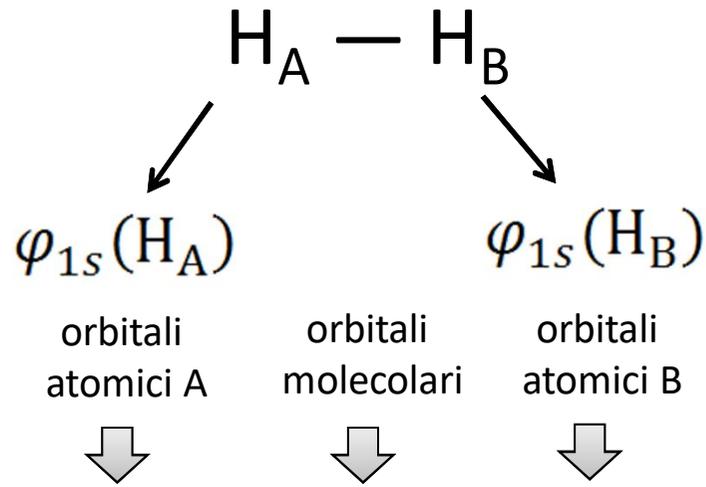
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A. 2020-21
Università Trieste

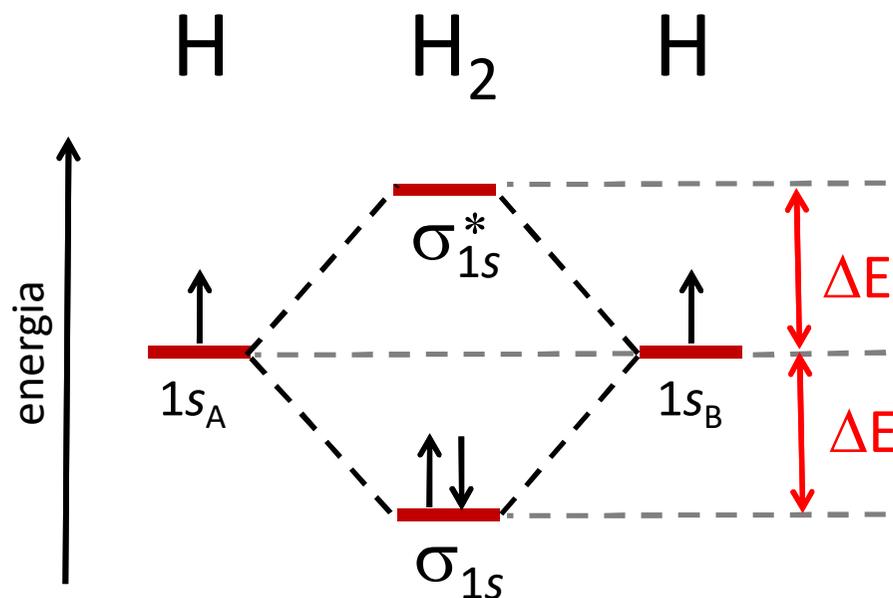
MO-LCAO per molecola di di-idrogeno H₂

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

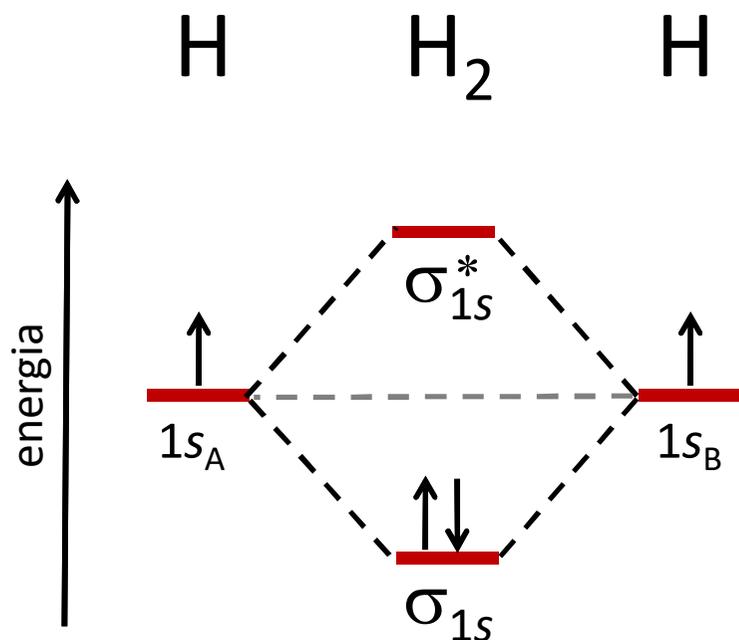
energia di legame



l'energia della molecola bi-atomica è più bassa di $2 \cdot \Delta E$ rispetto agli atomi isolati (i.e. la molecola è più stabile degli atomi isolati)

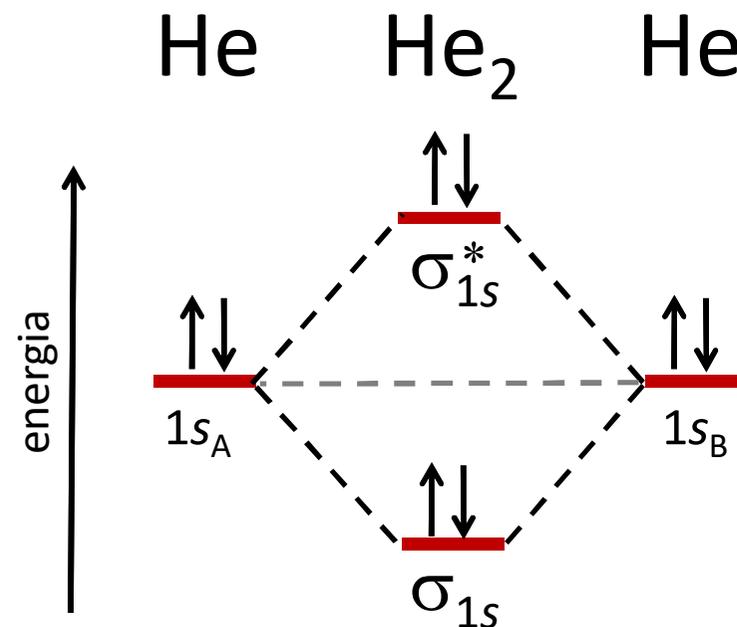
ordine di legame

$\frac{1}{2}$ (elettroni in OM leganti - elettroni in OM antileganti)



ordine di legame

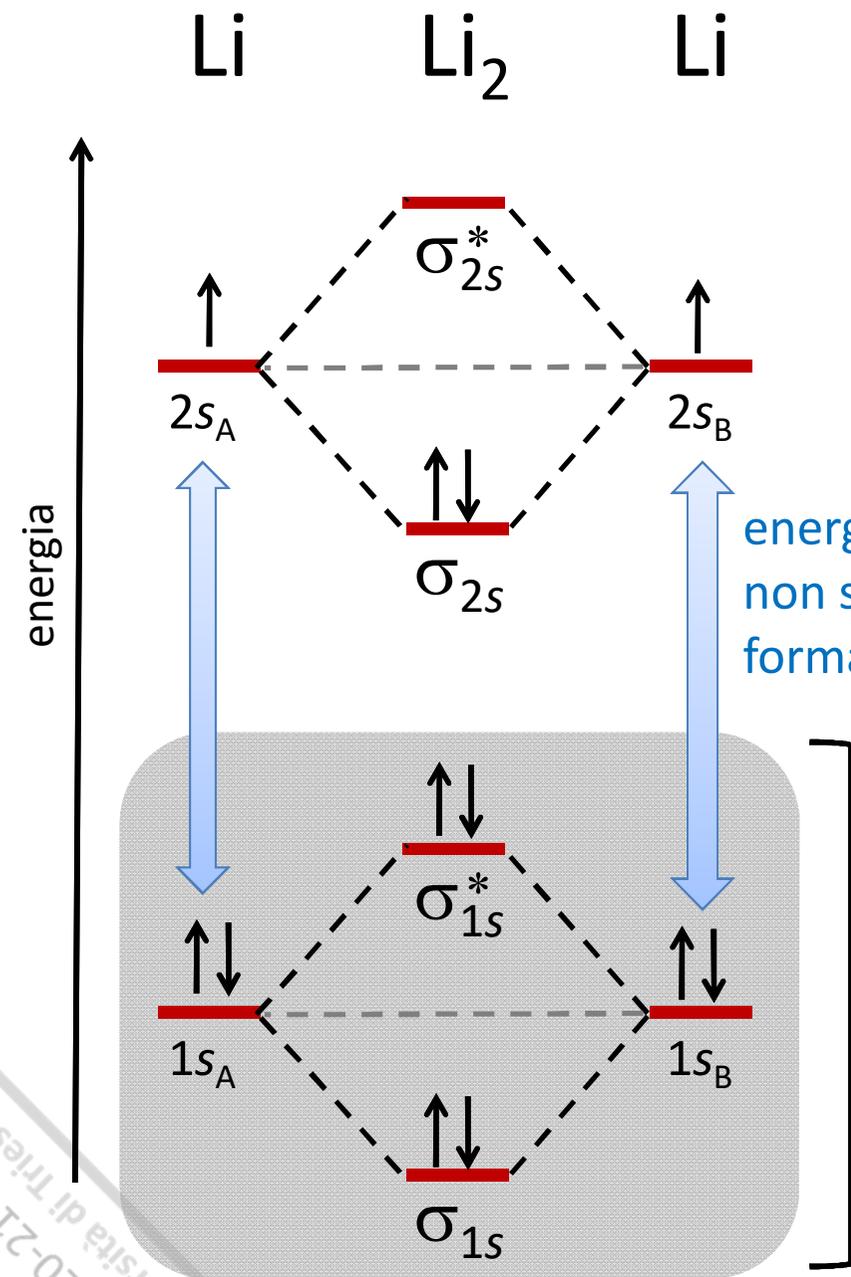
$$\frac{1}{2} (2-0) = 1$$



ordine di legame

$$\frac{1}{2} (2-2) = 0$$

non c'è legame,
He esiste in forma atomica



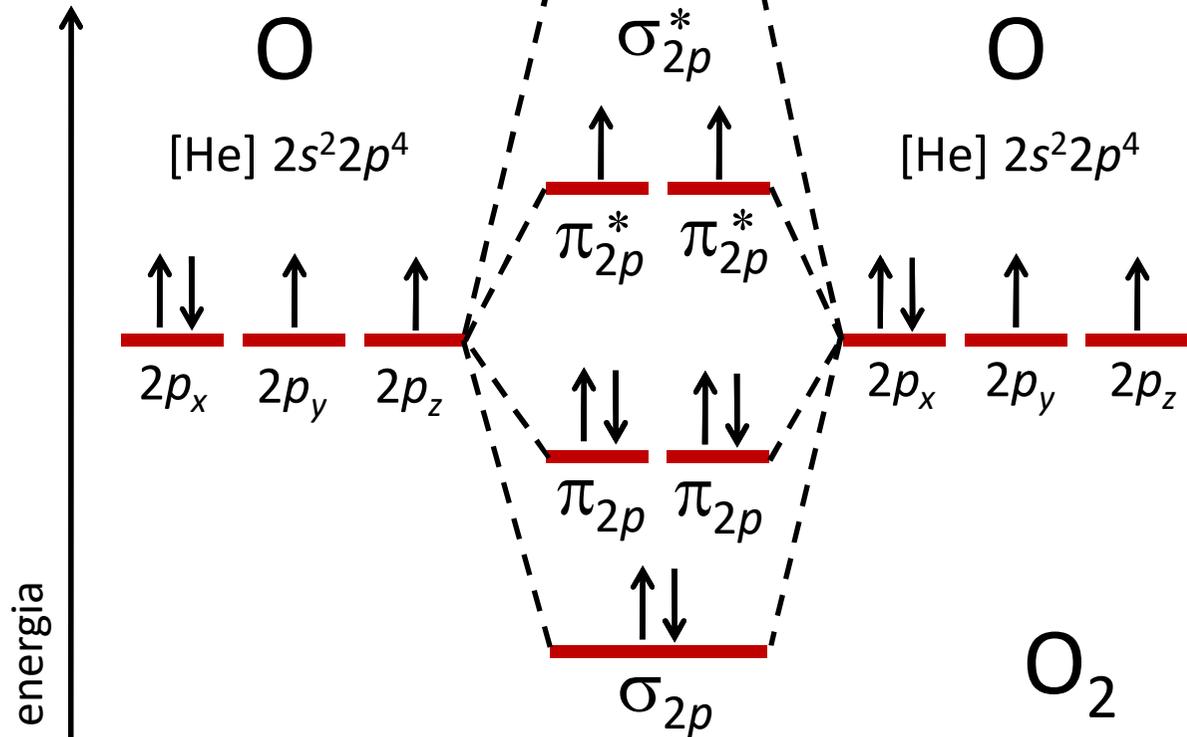
energia troppo diversa
non si combinano per
formare OM

4. *gli OA si combinano per formare OM tanto più efficacemente quanto più simile è l'energia da essi posseduta*

COROLLARIO: I gusci interno possono essere ignorati

ordine di legame
 $\frac{1}{2} (4-2) = 1$

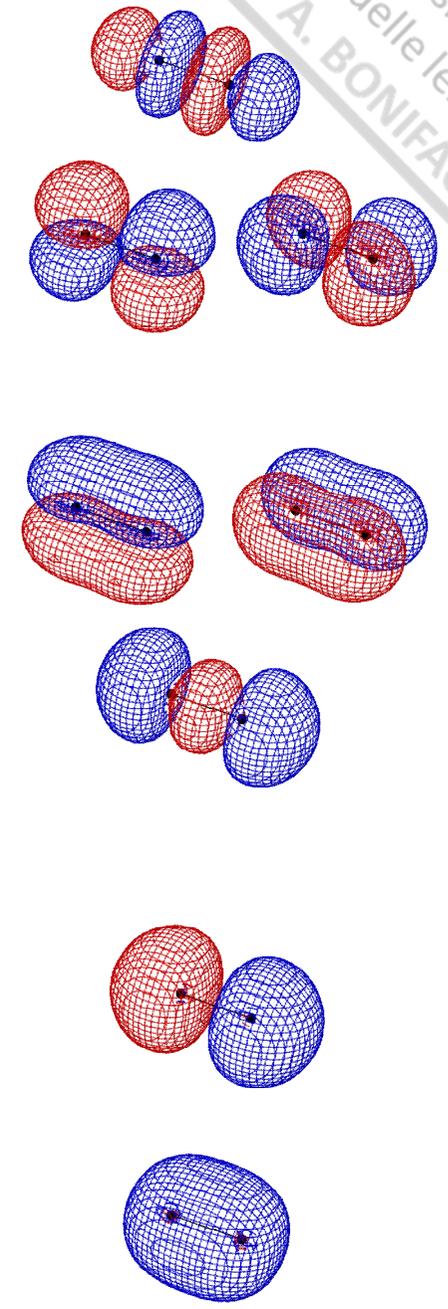
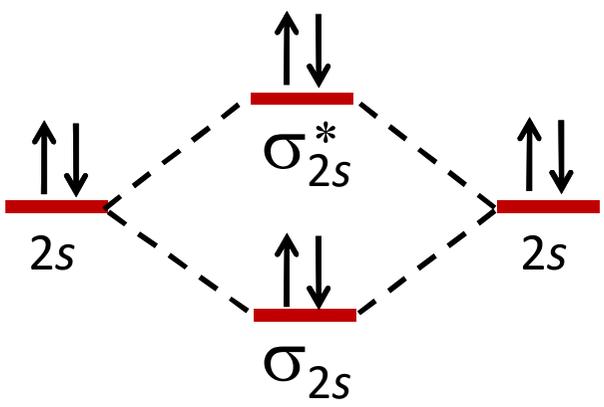
orbitali molecolari
formati da orbitali
atomici di gusci interni



O_2

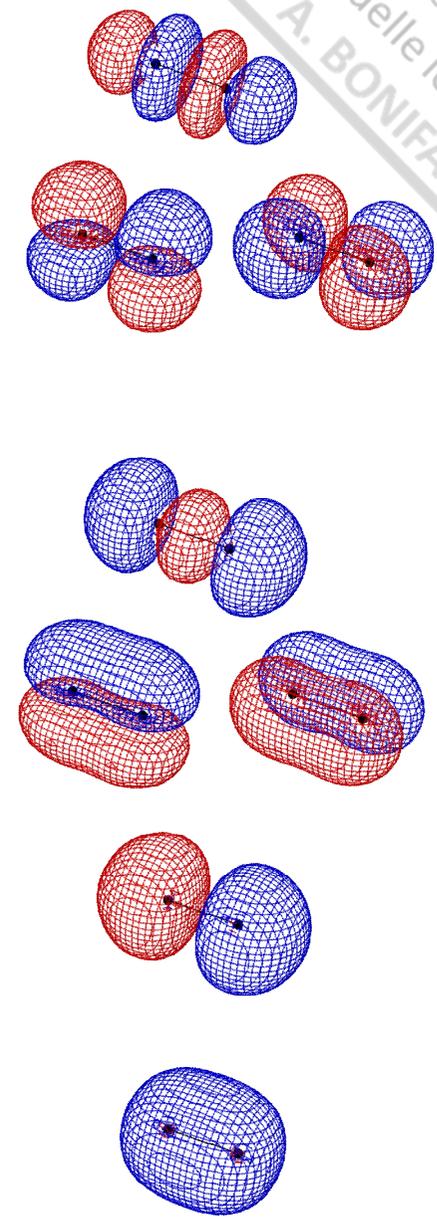
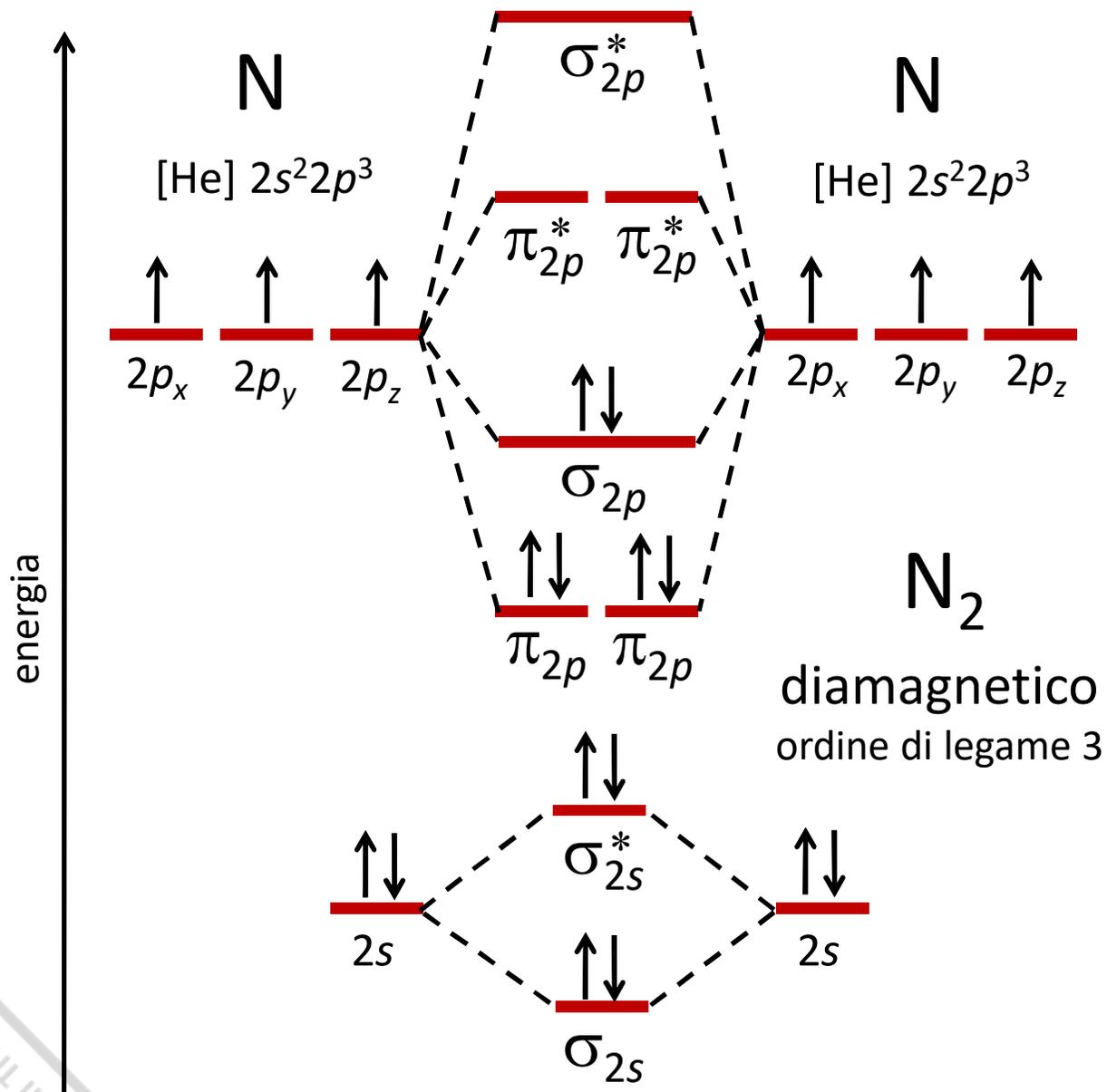
paramagnetico

ordine di legame 2



slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

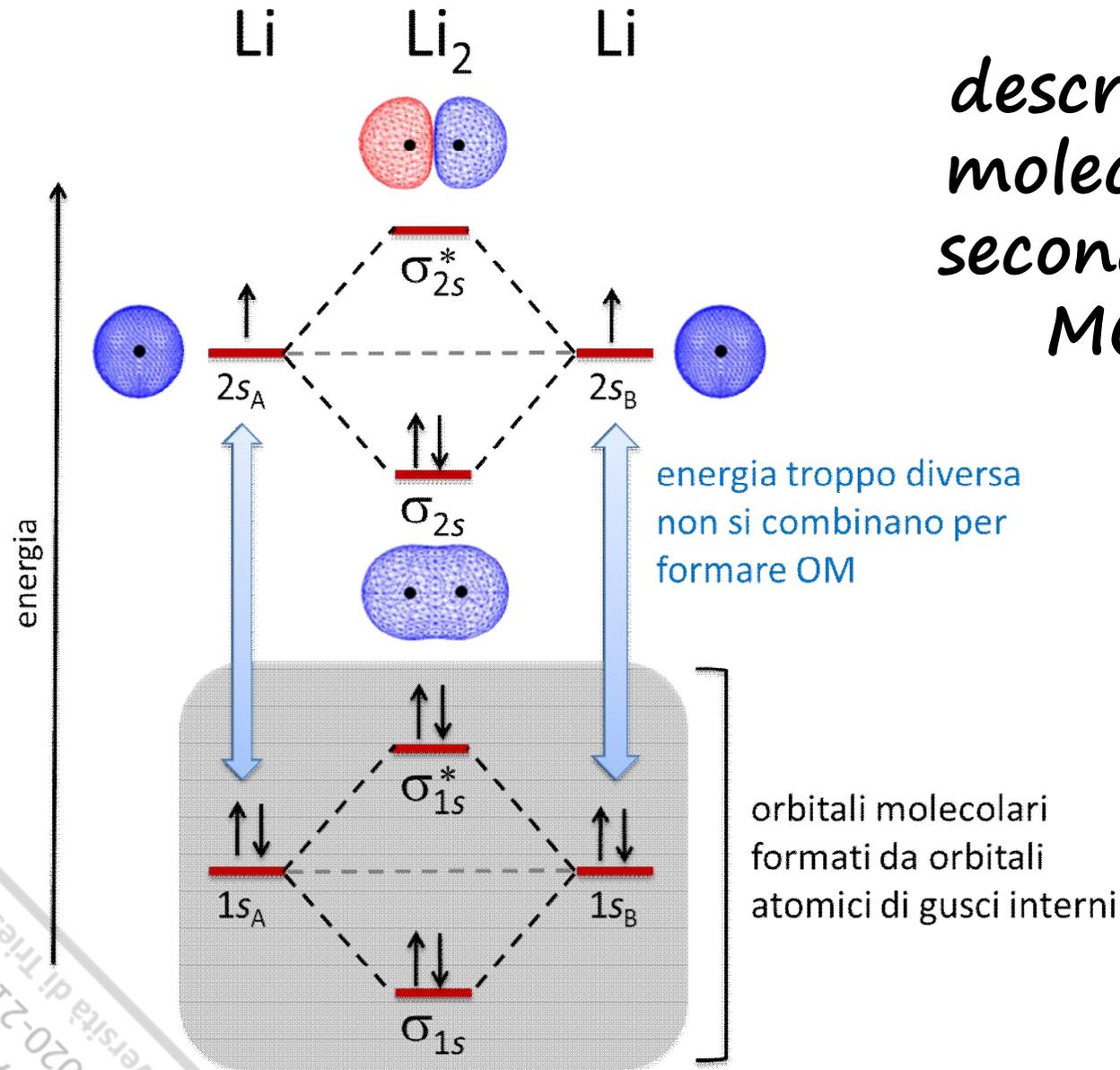
A. A.
2020-21
Università di Trieste



legame metallico – parte II (teoria delle bande)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

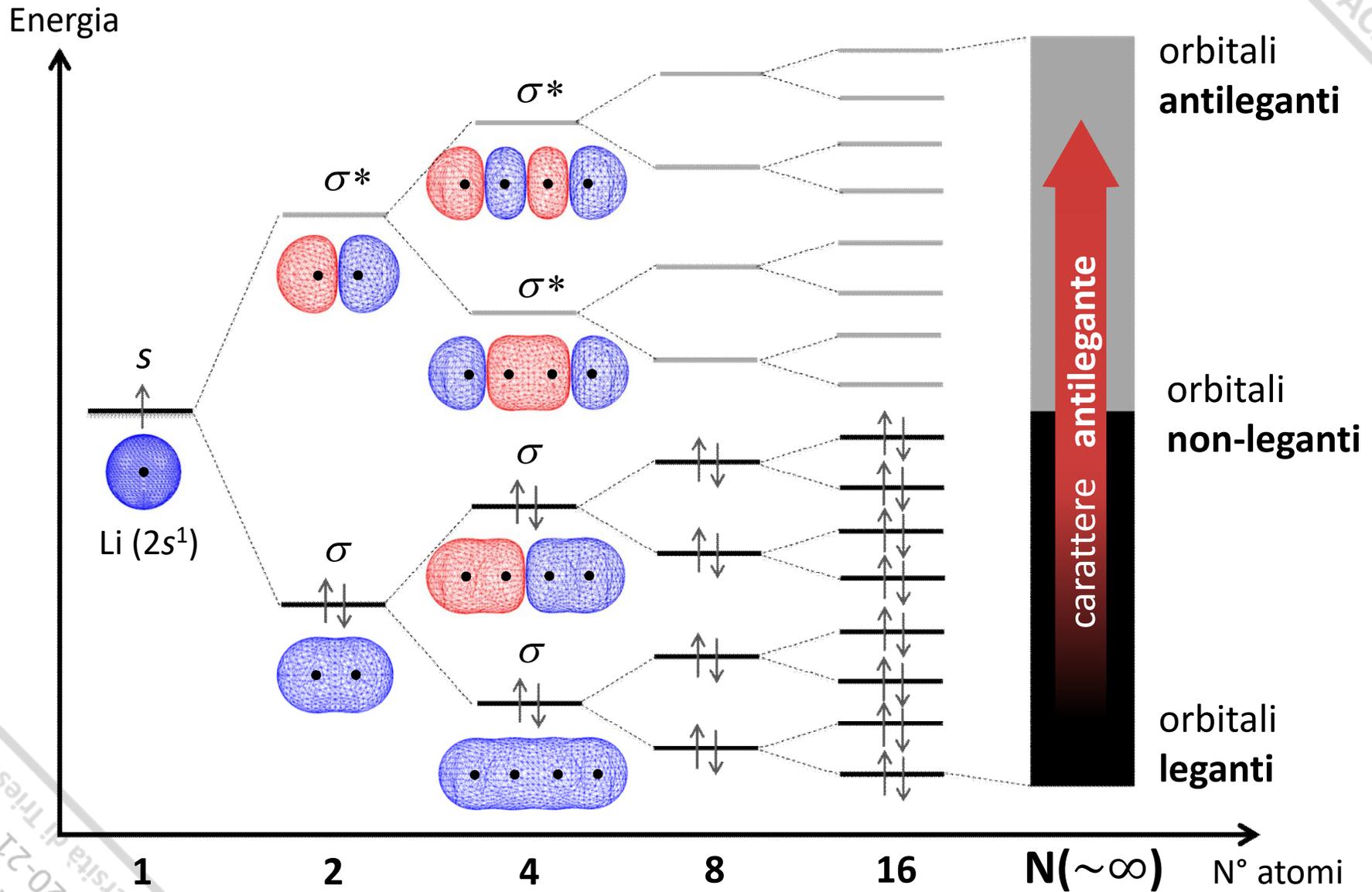
descrizione della
molecola di Litio
secondo la teoria
MO-LCAO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

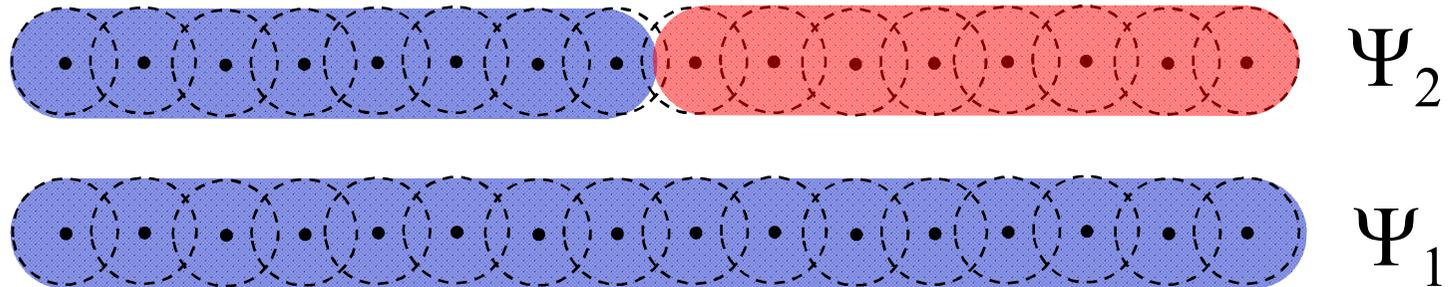


A. A. Università di Trieste
2020-21

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

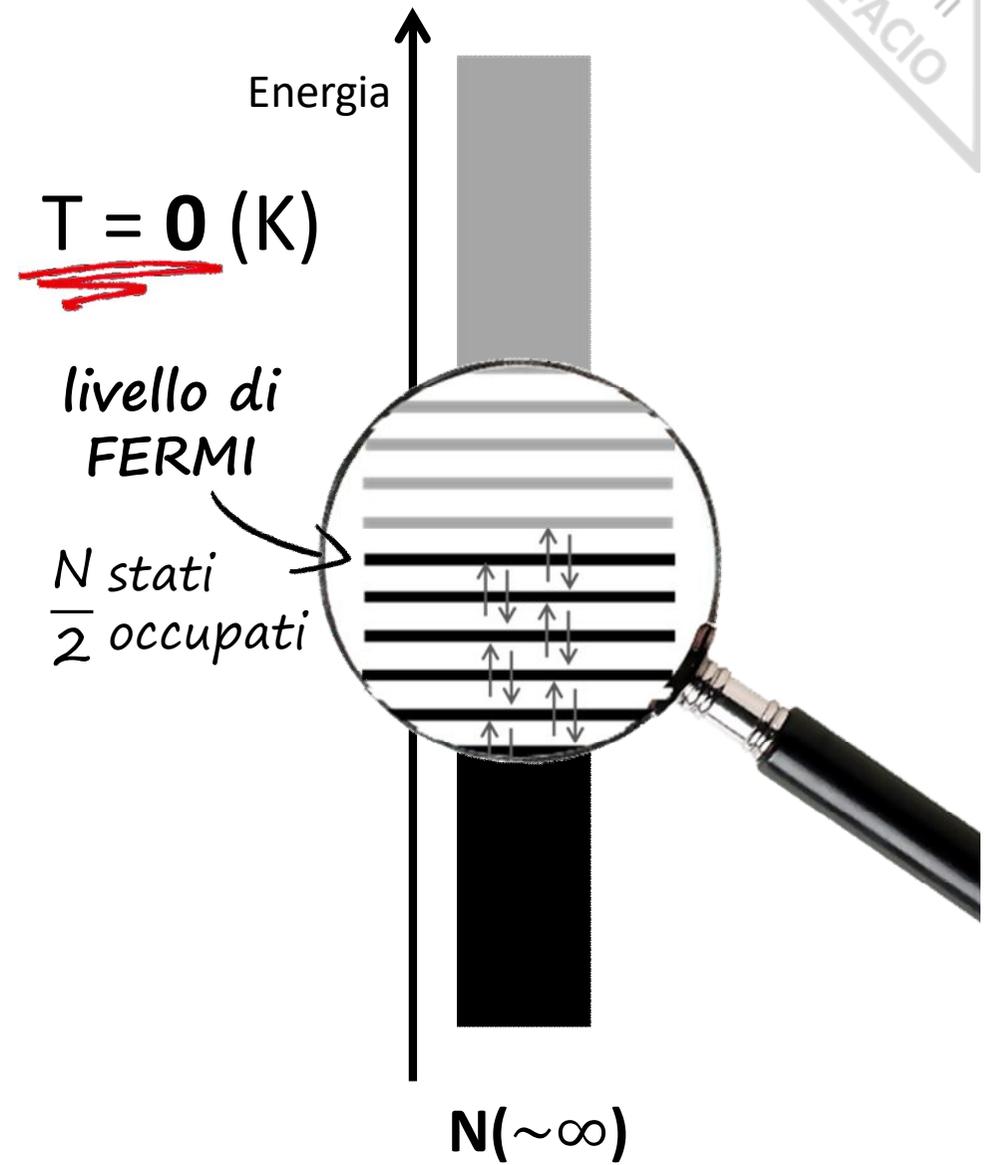
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*sistema pensabile come una
unica grande molecola*



funzioni d'onda di **Bloch**
(*orbitali molecolari estesi*)

livello di Fermi

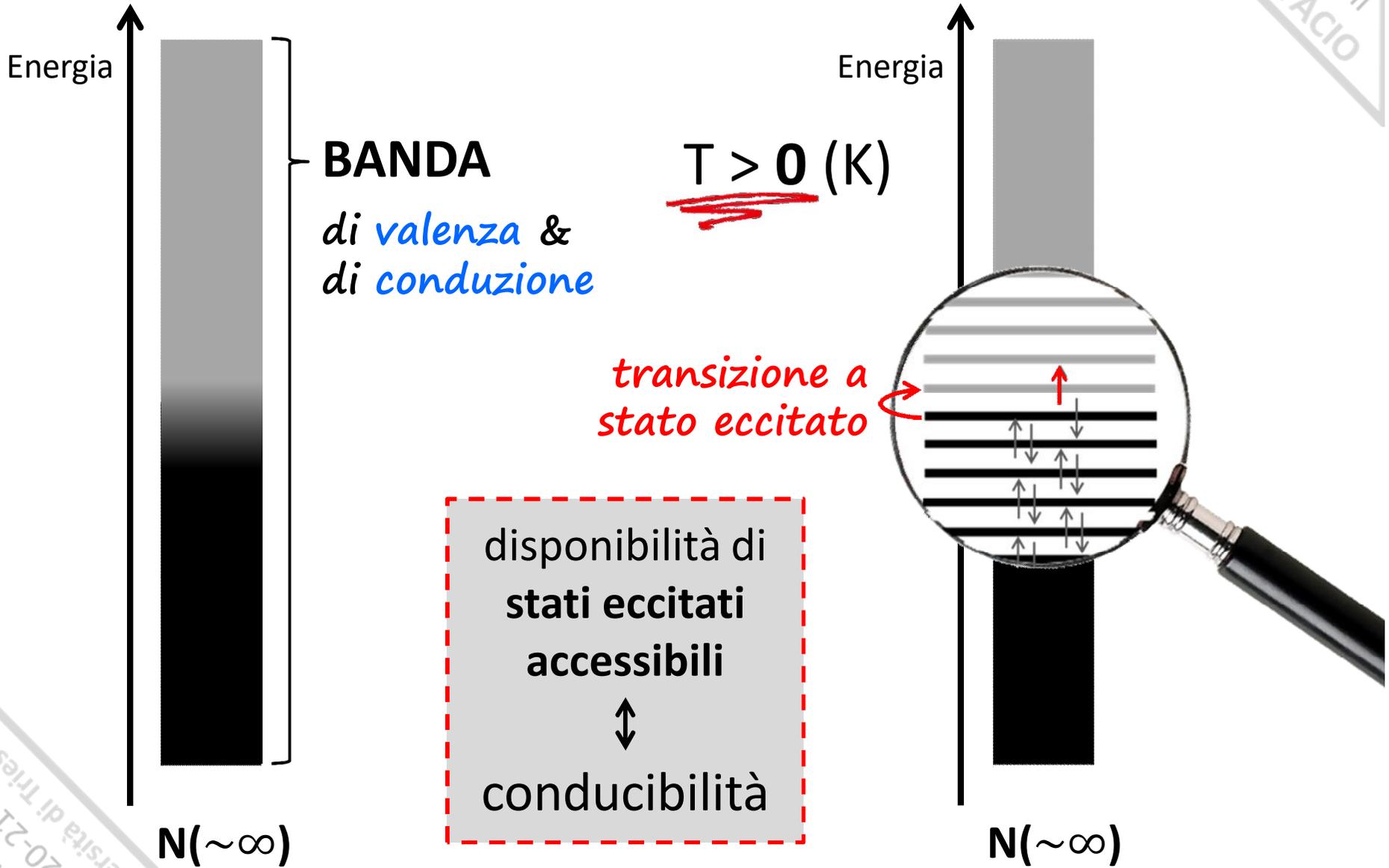


slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

A. A.
2020-21
Università di Trieste

spiegazione conduzione elettrica

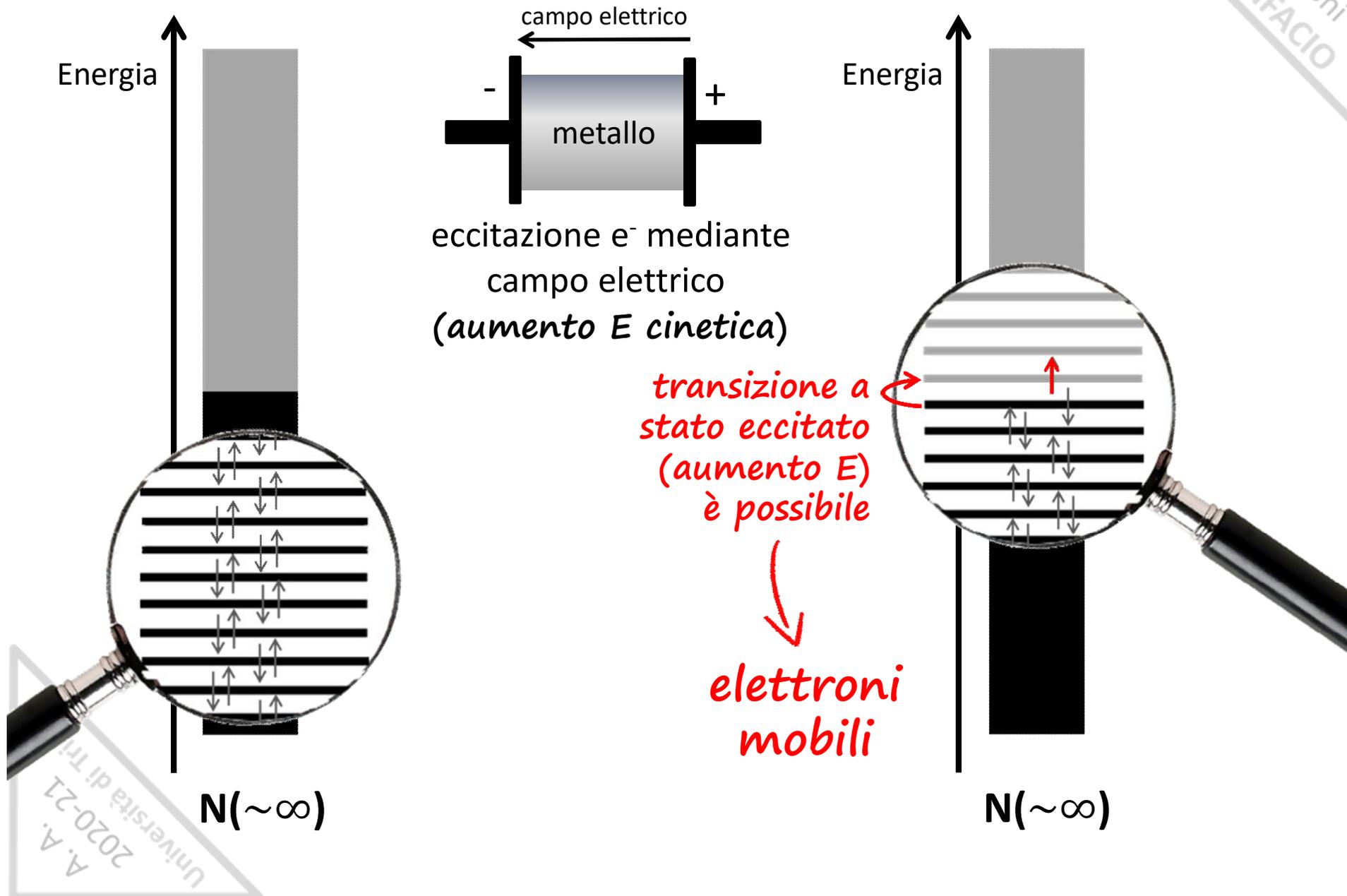
slides
delle lezioni
A. BONIFACIO



A. A.
2020-21
Università di Trieste

spiegazione conduzione elettrica

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

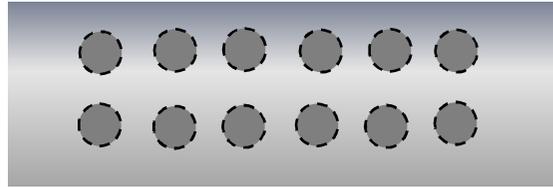


A. A.
2020-21
Università di Tri

spiegazione conduzione elettrica

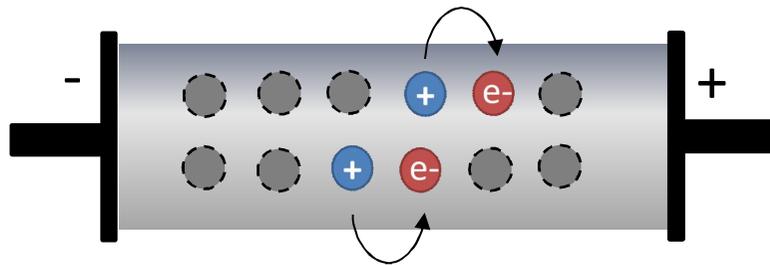
atomi neutri

1



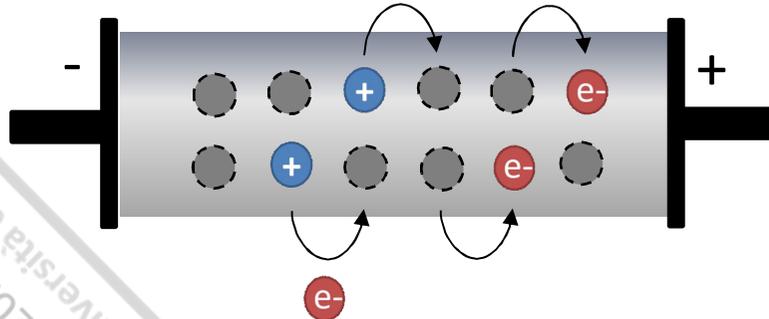
elettrone si muove,
lasciando un posto (+)

2



altri elettroni
riempiono il posto

3

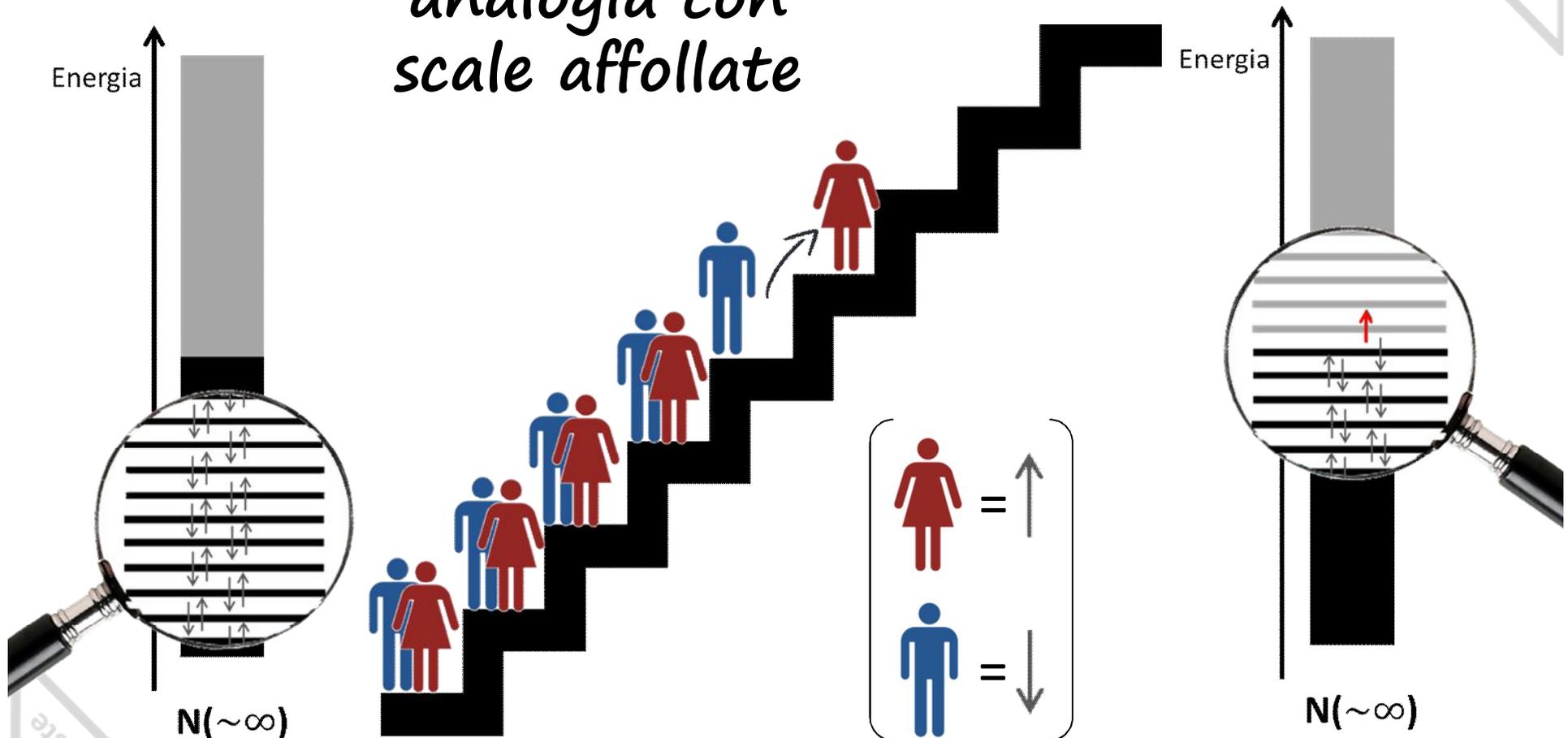


è come se ci fossero
cariche positive che si
muovono (lacune),
oltre a quelle negative
(elettroni)

spiegazione conduzione elettrica

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*analogia con
scale affollate*



A. A.
2020-21
Università di Trieste

spiegazione conduzione elettrica

*sala
completamente
affollata?*



*nessuno si può
muovere!!!*

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

...e nel caso del berillio? $\text{Be } (1s^2 2s^2)$

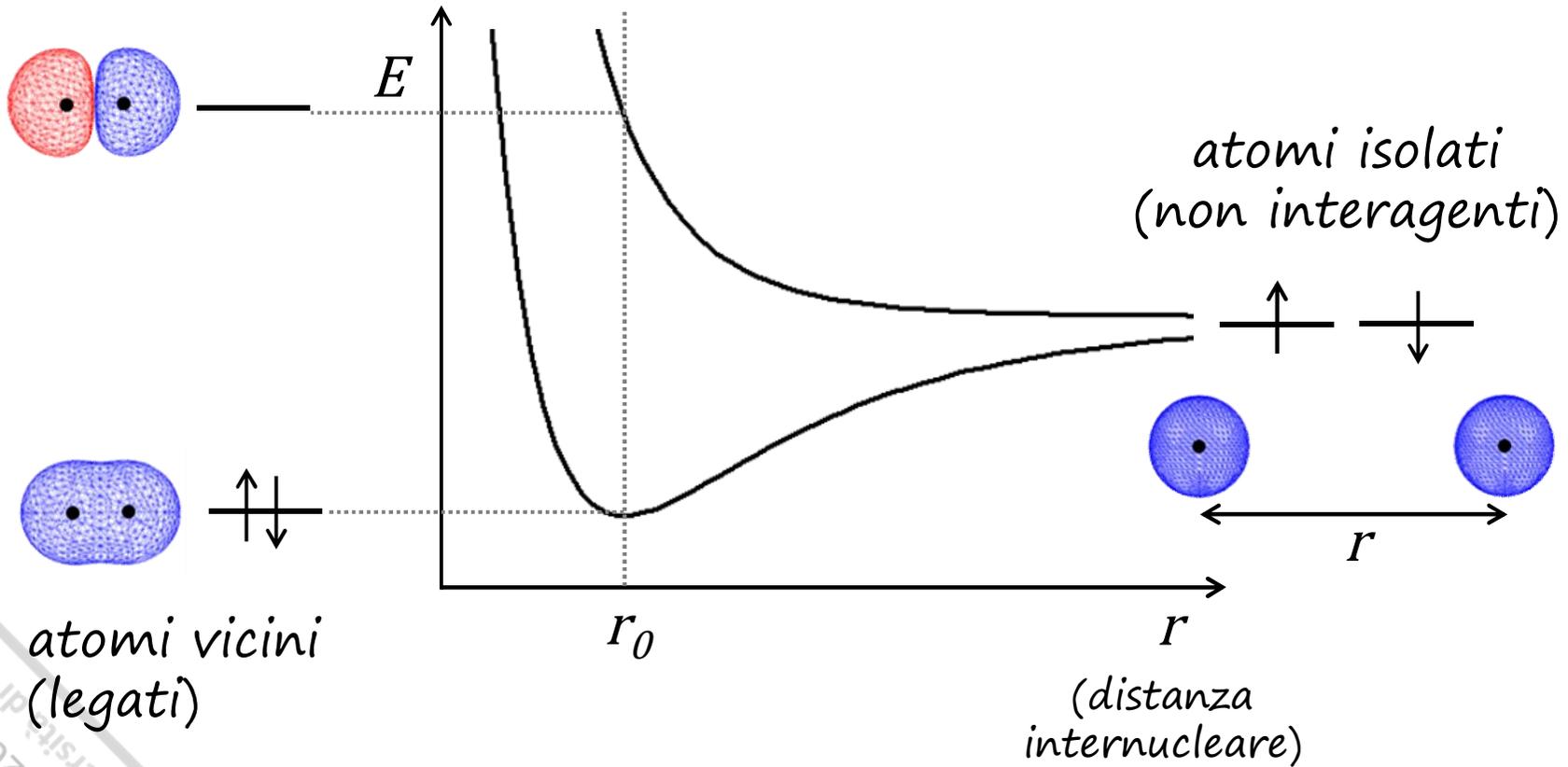


A. A.
2020-21
Università di Trieste

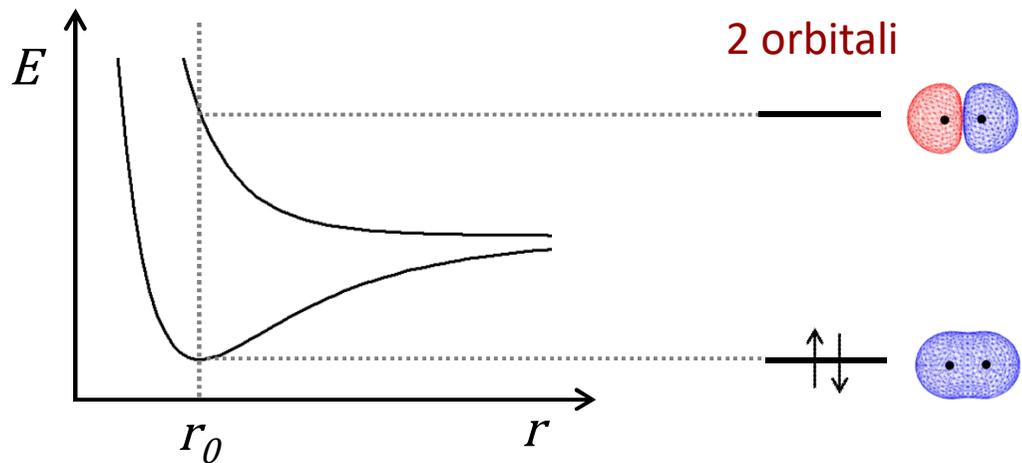
legame metallico – parte II (teoria delle bande)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

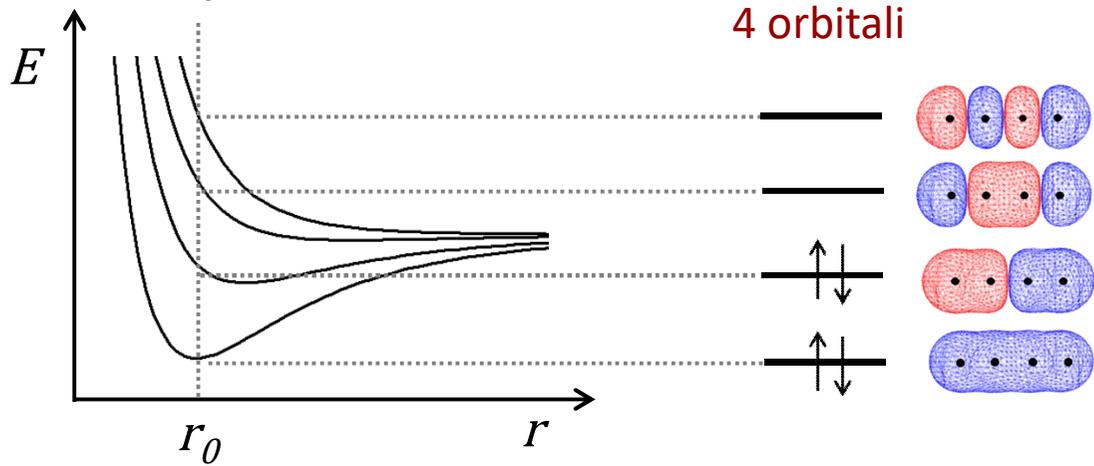
come varia l'energia degli orbitali con la distanza tra i nuclei?



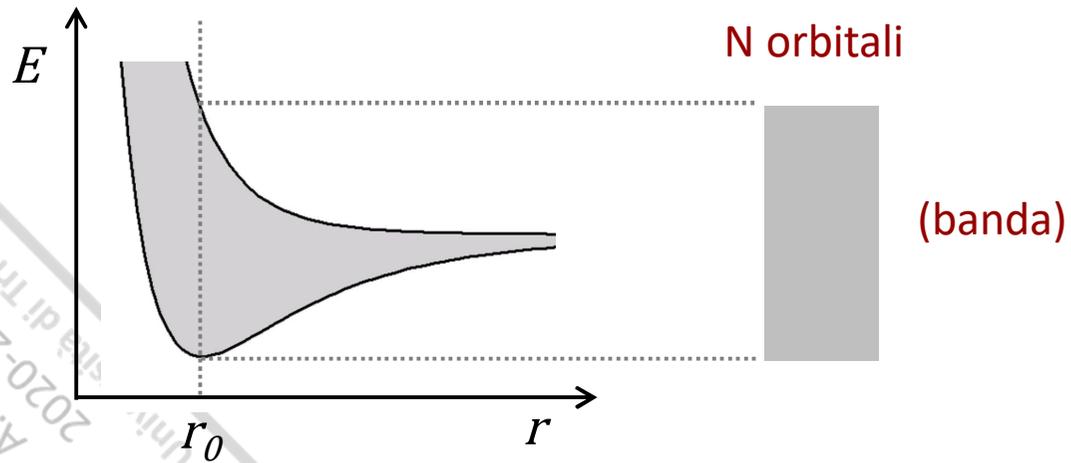
A. A.
2020-21
Università di Trieste



2 atomi



4 atomi

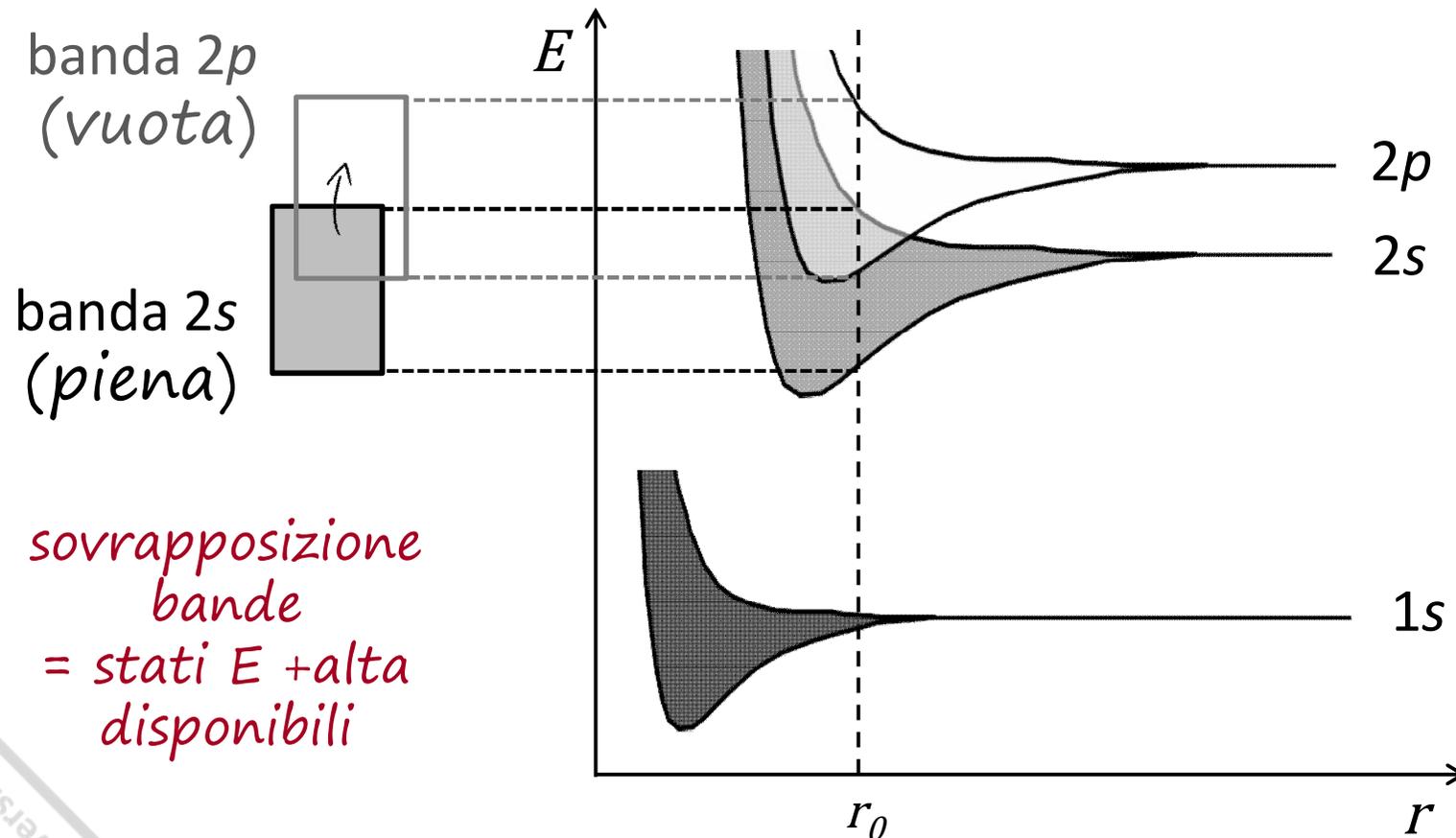


N atomi

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

slides
delle lezioni
A. BONIFACIO

*nel caso del berillio
(e degli altri metalli alcalini terrosi – $2S^2$):*



*sovrapposizione
bande
= stati E + alta
disponibili*

A. A.
2020-21
Università di Trieste