

# Il legame chimico

- ✓ Elettronegatività e polarità
- ✓ Strutture di Lewis
- ✓ Carica Formale
- ✓ Strutture limite di risonanza
- ✓ Angoli di legame e geometria delle molecole
- ✓ Ibridazione degli orbitali

## **ORGANICO:**

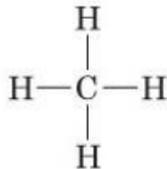
Che si riferisce a, o ha rapporto con, gli organismi viventi, animali o vegetali (in quanto questi sono organizzati, dotati cioè di organi):

**Regno o.**, il regno animale e vegetale insieme (contrapp. al *regno inorganico o minerale*);

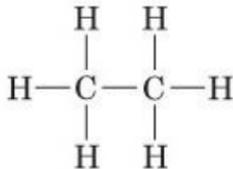
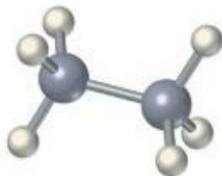
**Sostanze o.** (contrapposte alle *sostanze inorganiche*), le sostanze di cui sono costituiti gli organismi viventi o che essi elaborano o producono, ma anche quelle di origine sintetica aventi in comune con le prime la caratteristica di contenere nella molecola atomi di carbonio;

**Chimica o.**, originariamente, quella parte della chimica il cui oggetto di studio era costituito dai composti presenti negli organismi, animali e vegetali (dove la denominazione), e che in seguito è stata ridefinita come lo studio dei composti del carbonio, sia quelli esistenti negli organismi, sia quelli ottenuti per sintesi; **pur essendo composti del carbonio, non sono considerati composti organici l'ossido di carbonio, il diossido di carbonio (o anidride carbonica) e derivati (carbonati), e, in genere, i cianuri, i cianati e i tiocianati.**

**Le molecole organiche sono “piccole” e non possono essere “osservate” direttamente. Occorre raccogliere indizi, per es. Raggi X, proprietà spettroscopiche (interazione con lo spettro elettromagnetico , luce)**



**Metano, CH<sub>4</sub>**



**Etano, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

# Le molecole organiche

Molecole che contengono atomi di C.

Eccezione: ossidi di carbonio e loro sali, cianuri metallici

Il C è l'unico elemento in grado di legarsi fortemente a se stesso e formare lunghe catene o anelli e allo stesso tempo legarsi a elementi non metallici: **H, O, N e alogeni**

 Diversi milioni di composti, 98% dei composti noti

**FIGURA 1.1** Posizione del carbonio nella tavola periodica. Gli altri elementi che si ritrovano comunemente nei composti organici sono raffigurati nel colore tipicamente usato per rappresentarli.

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|---|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | C  | N |   | He |    |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  |    | 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 | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |   |   |    |    |
| Fr | Ra | Ac | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |   |    |    |

ci occuperemo di elementi che completano il guscio di valenza con 2 o max 8 elettroni

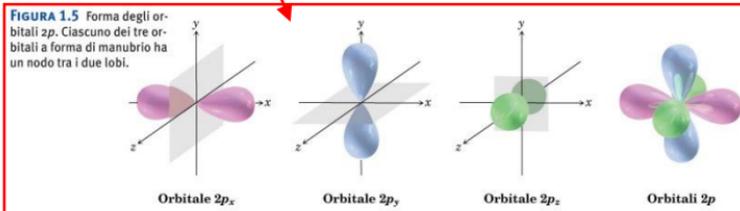
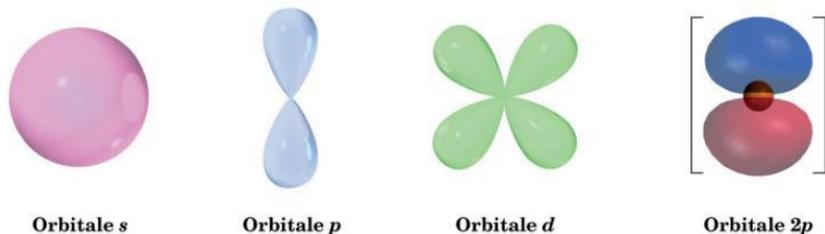
Eccezioni: S, P, Cl, Si:  
hanno orbitali 3d liberi

## Un po' di «ricordi» della chimica generale....

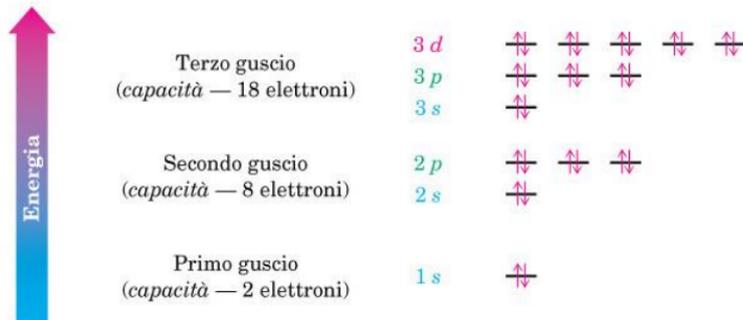
### Orbitali e configurazione elettronica

- Un orbitale è una regione di spazio che può contenere due elettroni
- Nella configurazione elettronica fondamentale di un atomo sono occupati solo gli orbitali a minore energia

**FIGURA 1.3** Rappresentazione degli orbitali  $s$ ,  $p$  e  $d$ . Gli orbitali  $s$  sono sferici, gli orbitali  $p$  hanno una forma a manubrio, e quattro dei cinque orbitali  $d$  hanno una forma a quadrifoglio. I differenti lobi degli orbitali  $p$  vengono spesso raffigurati per convenienza a forma di lacrima, ma la loro vera forma rassomiglia piuttosto ad una maniglia, come indicato nella rappresentazione generata al computer di un orbitale  $2p$  dell'idrogeno sulla destra.



**FIGURA 1.4** Livelli energetici degli elettroni in un atomo. Il primo guscio contiene un solo orbitale  $1s$ ; il secondo guscio contiene un massimo di otto elettroni in un orbitale  $2s$  e tre orbitali  $2p$ ; il terzo guscio contiene un massimo di diciotto elettroni in un orbitale  $3s$ , tre orbitali  $3p$  e cinque orbitali  $3d$ , e così via. I due elettroni in ciascun orbitale sono rappresentati da frecce in su e in giù,  $\uparrow\downarrow$ . Anche se non viene mostrato, il livello energetico dell'orbitale  $4s$  cade tra il  $3p$  ed il  $3d$ .



Ogni guscio può contenere massimo  $2n^2$  elettroni  
 $n =$  numero del guscio

## Un po' di «ricordi» della chimica generale....

### Orbitali e configurazione elettronica

- In accordo con il modello di Lewis, gli atomi si legano in modo tale che ciascun atomo coinvolto nel legame acquisti una configurazione elettronica del guscio di valenza uguale a quella dei gas nobili.
- Atomi che perdono elettroni per ottenere un guscio di valenza completo diventano cationi e formano legami ionici

**Tabella 1.3** Configurazione elettronica dello stato fondamentale degli elementi 1–18

| Primo Periodo* |   |        | Secondo Periodo |    |                         | Terzo Periodo |    |                         |
|----------------|---|--------|-----------------|----|-------------------------|---------------|----|-------------------------|
| H              | 1 | $1s^1$ | Li              | 3  | $[\text{He}] 2s^1$      | Na            | 11 | $[\text{Ne}] 3s^1$      |
| He             | 2 | $1s^2$ | Be              | 4  | $[\text{He}] 2s^2$      | Mg            | 12 | $[\text{Ne}] 3s^2$      |
|                |   |        | B               | 5  | $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ | Al            | 13 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ |
|                |   |        | C               | 6  | $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ | Si            | 14 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ |
|                |   |        | N               | 7  | $[\text{He}] 2s^2 2p^3$ | P             | 15 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ |
|                |   |        | O               | 8  | $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ | S             | 16 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ |
|                |   |        | F               | 9  | $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ | Cl            | 17 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ |
|                |   |        | Ne              | 10 | $[\text{He}] 2s^2 2p^6$ | Ar            | 18 | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$ |

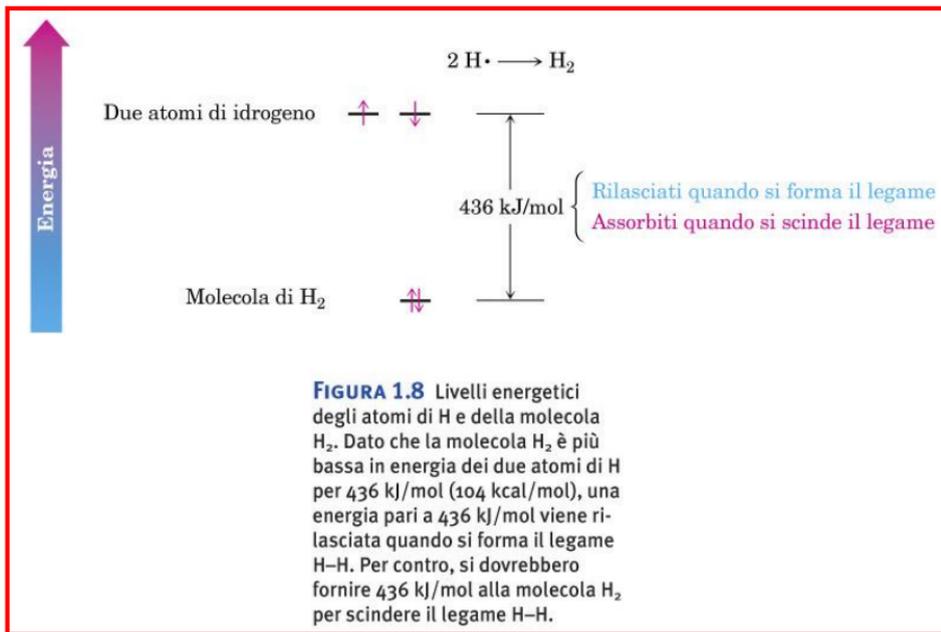
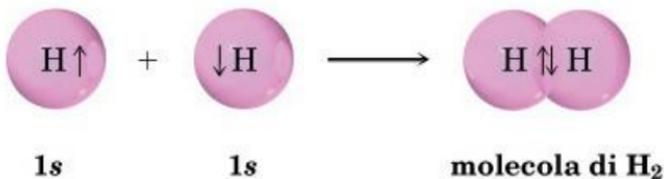
\*Gli elementi sono indicati con il loro simbolo, numero atomico e configurazione elettronica semplificata dello stato fondamentale.

Gli atomi si legano tra loro in modo da acquisire una configurazione elettronica del guscio elettronico esterno uguale a quella del gas nobile più simile come configurazione elettronica.

Il C è l'unico elemento in grado di legarsi fortemente a se stesso e formare lunghe catene o anelli e allo stesso tempo legarsi a elementi non metallici: H, O, N e alogeni. **Perchè?**



## Perchè esistono le molecole? Ci deve essere un vantaggio energetico rispetto alla condizione di atomo isolato



Perché due atomi si legano attraverso legami e la condivisione di elettroni? Che vantaggio ne consegue?

<https://www.youtube.com/watch?v=09Vx5VHiMHA>

## Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

### Elettronegatività

1. L'elettronegatività generalmente aumenta all'aumentare del numero atomico
2. L'elettronegatività è una misura dell'attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo
3. L'elettronegatività generalmente aumenta dall'alto verso il basso lungo un gruppo della tabella periodica
4. I seguenti legami sono disposti in ordine di polarità crescente:  
C-H   N-H   O-H

**Tabella 1.5** Valori di elettronegatività di alcuni atomi (scala di Pauling)

| 1A  |     | 2A  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 3A  | 4A  | 5A  | 6A | 7A |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| Li  | Be  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | B   | C   | N   | O   | F   |    |    |
| 1.0 | 1.5 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 | 4.0 |    |    |
| Na  | Mg  | 3B  | 4B  | 5B  | 6B  | 7B  | 8B  |     |     | 1B  | 2B  | Al  | Si  | P   | S   | Cl  |    |    |
| 0.9 | 1.2 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.5 | 3.0 |    |    |
| K   | Ca  | Sc  | Ti  | V   | Cr  | Mn  | Fe  | Co  | Ni  | Cu  | Zn  | Ga  | Ge  | As  | Se  | Br  |    |    |
| 0.8 | 1.0 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.6 | 1.6 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.8 |    |    |
| Rb  | Sr  | Y   | Zr  | Nb  | Mo  | Tc  | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd  | In  | Sn  | Sb  | Te  | I   |    |    |
| 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 1.9 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 2.1 | 2.5 |    |    |
| Cs  | Ba  | La  | Hf  | Ta  | W   | Re  | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg  | Tl  | Pb  | Bi  | Po  | At  |    |    |
| 0.7 | 0.9 | 1.1 | 1.3 | 1.5 | 1.7 | 1.9 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.4 | 1.9 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 2.0 | 2.2 |    |    |

|  |  |  |
|--|--|--|
| <span style="background-color: #e0f2f1; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> <1.0      | <span style="background-color: #e1bee7; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 1.5 – 1.9 | <span style="background-color: #ffe0b2; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 2.5 – 2.9 |
| <span style="background-color: #e2efda; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 1.0 – 1.4 | <span style="background-color: #d1c4e9; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 2.0 – 2.4 | <span style="background-color: #ffccbc; border: 1px solid black; padding: 2px;"> </span> 3.0 – 4.0 |

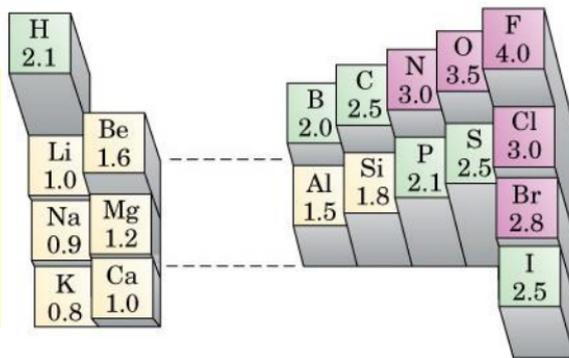
## Un po' di «ricordi» dalla chimica generale....

(vero/falso)

### Elettronegatività

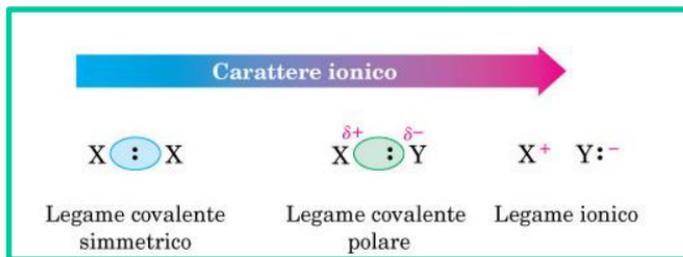
- ~~1. L'elettronegatività generalmente aumenta all'aumentare del numero atomico~~
2. L'elettronegatività è una misura dell'attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo
- ~~3. L'elettronegatività generalmente aumenta dall'alto verso il basso lungo un gruppo della tabella periodica~~
4. I seguenti legami sono disposti in ordine di polarità crescente:  
C-H   N-H   O-H

**FIGURA 5.1** Elettronegatività di alcuni comuni elementi.

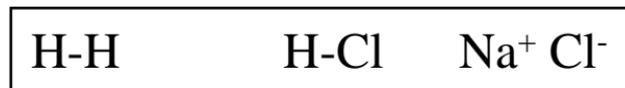


L'elettronegatività è una misura della forza di attrazione di un atomo per gli elettroni che esso condivide in un legame chimico con un altro atomo

**FIGURA 2.1** Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo  $\delta$  (lettera greca delta minuscola) indica una carica parziale, sia positiva ( $\delta^+$ ) per gli atomi poveri di elettroni sia negativa ( $\delta^-$ ) per gli atomi ricchi di elettroni.

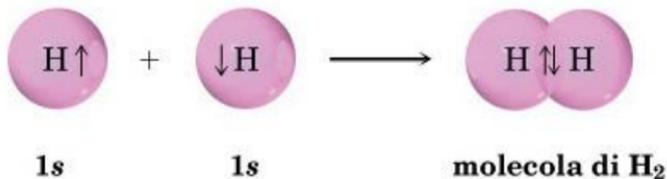


Il carbonio ha elettronegatività (2.5) inferiore rispetto a N, O e alogeni, ma superiore all'H



$$\Delta EN = \quad 0 \quad \quad 0.9 \quad \quad 2.1$$

0.5 ÷ 1.9

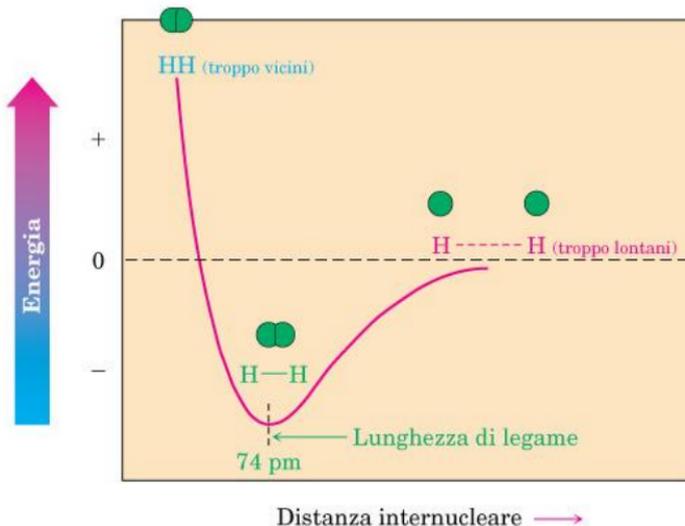


| Bond | Length | Energy      |
|------|--------|-------------|
| H--H | 74 pm  | 436 kJ/mol) |

0.74 Å

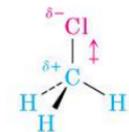
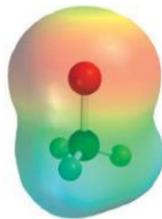
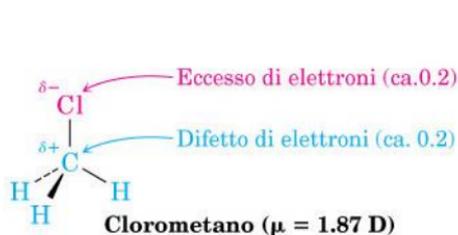
**FIGURA 1.9** Grafico dell'energia contro la distanza internucleare per due atomi di idrogeno. La distanza tra i nuclei al punto di minima energia è la lunghezza di legame.

Å  $10^{-10}$  m  
 pm  $10^{-12}$  m



# Legami polari

## Mappe di potenziale elettrostatico:



Clorometano

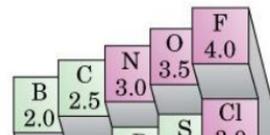
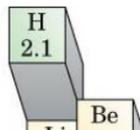
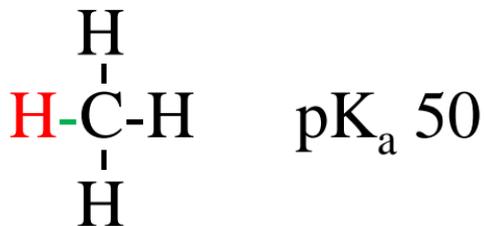
$$\begin{array}{l} \text{Cloro: EN} = 3.0 \\ \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \hline \text{Differenza} = 0.5 \end{array}$$

Rosso  $\delta^-$   
Blu  $\delta^+$

Il carbonio ha elettronegatività (2.5) inferiore rispetto a N, O e alogeni, ma superiore all'H

Conseguenza della  
condivisione  
diseguale degli  
elettroni

# La polarità dei legami influisce sulla loro reattività: per esempio reattività acida

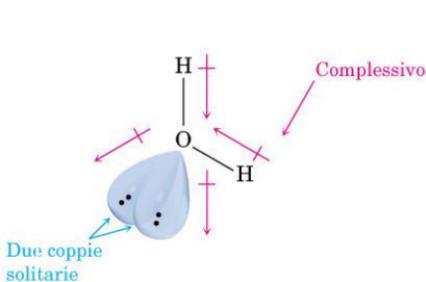


# Come la geometria della molecola influisce sulla sua polarità:

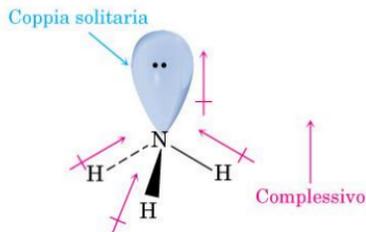
Molecole polari:

-possiedono legami polari

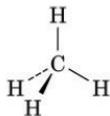
-il baricentro delle parziali cariche negative non coincide con il baricentro delle parziali cariche positive (i.e. i vettori somma non si annullano)-



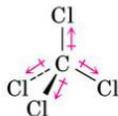
Acqua,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu = 1.85 \text{ D}$ )



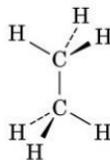
Ammoniaca,  $\text{NH}_3$  ( $\mu = 1.47 \text{ D}$ )



Metano  
( $\mu = 0 \text{ D}$ )



Tetraclorometano  
( $\mu = 0 \text{ D}$ )



Etano  
( $\mu = 0 \text{ D}$ )

[https://www.youtube.com/watch?v=4ykSzYl\\_4vI](https://www.youtube.com/watch?v=4ykSzYl_4vI)

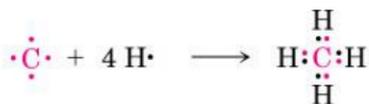
$\mu =$  momento dipolare

D = Debay

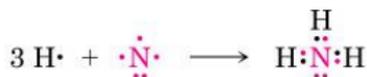
# Rappresentazione delle molecole organiche

- Determinare il numero degli elettroni di valenza della molecola o dello ione
- Determinare la disposizione degli atomi
- Sistemare gli elettroni residui in coppie in modo che ciascun atomo abbia un guscio di valenza completo (legami o doppietti solitari/spaiati)
- Inserire dove necessario legami multipli

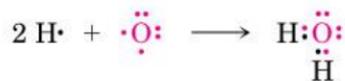
# Rappresentazione degli elettroni di valenza: strutture di Lewis



Metano (CH<sub>4</sub>)



Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)



Acqua (H<sub>2</sub>O)

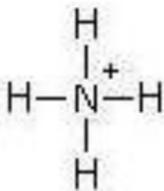


Metanolo (CH<sub>3</sub>OH)

**TABELLA 1.2** Strutture di Lewis e Kekulé di alcune molecole semplici

| Nome                         | Struttura di Lewis   | Struttura di Kekulé  | Nome                          | Struttura di Lewis   | Struttura di Kekulé  |
|------------------------------|--|--|-------------------------------|--|--|
| Acqua (H <sub>2</sub> O)     | $\text{H}:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot:\text{H}$                                     | $\text{H}-\text{O}-\text{H}$   | Metano (CH <sub>4</sub> )     | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$          |
| Ammoniaca (NH <sub>3</sub> ) | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot:\text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$ | Metanolo (CH <sub>3</sub> OH) | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}:\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot:\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot:\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$ |

# Carica formale



Ione ammonio

|    |    |   |   |   |   |   |
|----|----|---|---|---|---|---|
| H  | 1  | 1 |   |   |   |   |
| He | 2  | 2 |   |   |   |   |
| Li | 3  | 2 | 1 |   |   |   |
| Be | 4  | 2 | 2 |   |   |   |
| B  | 5  | 2 | 2 | 1 |   |   |
| C  | 6  | 2 | 2 | 1 | 1 |   |
| N  | 7  | 2 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| O  | 8  | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 |
| F  | 9  | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| Ne | 10 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

[https://www.youtube.com/watch?v=R\\_SljijCouE](https://www.youtube.com/watch?v=R_SljijCouE)

Elettroni di valenza nell'atomo neutro non legato: **5**

**meno** il numero totale di **elettroni non condivisi** (cioè di non legame o solitari): **0**

e la **metà degli elettroni condivisi**: **8/2=4**

$$\text{CF} = \text{e.v.} - (\text{bonds} + \text{dots}) = 5 - 4 = +1$$

e.v. = elettroni di valenza

# Carica formale:

**TABELLA 2.2** Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

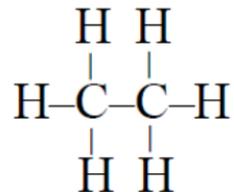
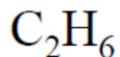
| Atomo                             | C                 |                  |                                 | N                 |                                 |  | O                               |                                 |  |
|-----------------------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|--|---------------------------------|---------------------------------|--|
| Struttura                         | $\text{—C}^+$<br> | $\text{—C—}$<br> | $\text{—}\ddot{\text{C}}^-$<br> | $\text{—N}^+$<br> | $\text{—}\ddot{\text{N}}^-$<br> | $\text{—}\ddot{\ddot{\text{N}}}^-$<br> | $\text{—}\ddot{\text{O}}^+$<br> | $\text{—}\ddot{\text{O}}^-$<br> | $\text{—}\ddot{\ddot{\text{O}}}^-$<br> |
| Numero di legami                  | 3                 | 4                | 3                               | 4                 | 3                               | 2                                      | 3                               | 2                               | 1                                      |
| Coppie elettroniche non condivise | 0                 | 0                | 1                               | 0                 | 1                               | 2                                      | 1                               | 2                               | 3                                      |
| Carica formale                    | +1                | 0                | -1                              | +1                | 0                               | -1                                     | +1                              | 0                               | -1                                     |

$$\text{CF} = \text{e.v.} - (\text{bonds} + \text{dots})$$

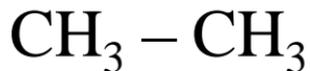
# Rappresentazione e scrittura delle molecole organiche: esempio ETANO

Formula strutturale molecolare

Formula molecolare

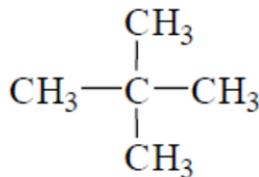
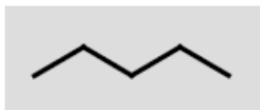


Struttura condensata



# Scrittura a scheletro

- Minima informazione ma non ambigua
- I carboni non sono mostrati, si assume che siano all'intersezione di due o più linee e al termine di ogni linea
- Gli idrogeni non sono mostrati
- Tutti gli atomi diversi da C e H sono mostrati



# Angoli di legame e geometria molecolare



# Angoli di legame e geometria molecolare

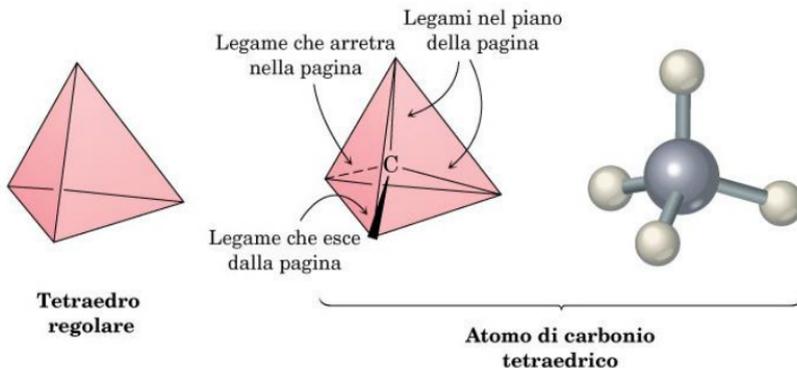
Con quale geometria il C forma i legami ?

|    |    | 1s | 2s | 2px | 2py | 2pz |
|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| H  | 1  | 1  |    |     |     |     |
| He | 2  | 2  |    |     |     |     |
| Li | 3  | 2  | 1  |     |     |     |
| Be | 4  | 2  | 2  |     |     |     |
| B  | 5  | 2  | 2  | 1   |     |     |
| C  | 6  | 2  | 2  | 1   | 1   |     |
| N  | 7  | 2  | 2  | 1   | 1   | 1   |
| O  | 8  | 2  | 2  | 2   | 1   | 1   |
| F  | 9  | 2  | 2  | 2   | 2   | 1   |
| Ne | 10 | 2  | 2  | 2   | 2   | 2   |

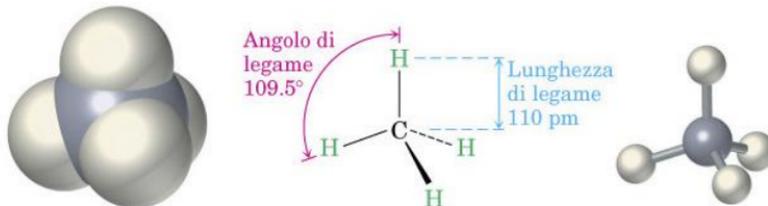
# Angoli di legame e geometria molecolare

I doppietti elettronici si sistemano nello spazio in maniera da minimizzare gli effetti repulsivi

**FIGURA 1.6** L'atomo di carbonio tetraedrico secondo van't Hoff. Le linee continue giacciono nel piano della pagina, la linea a cuneo pieno esce dal piano della pagina, e la linea tratteggiata va all'interno della pagina.

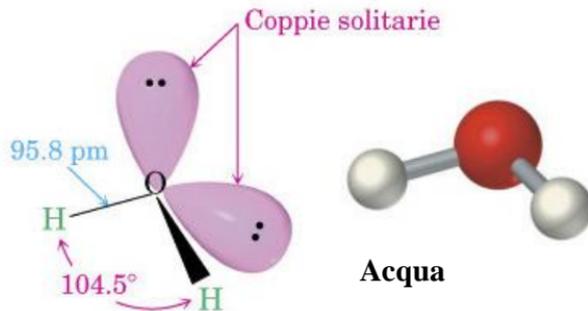
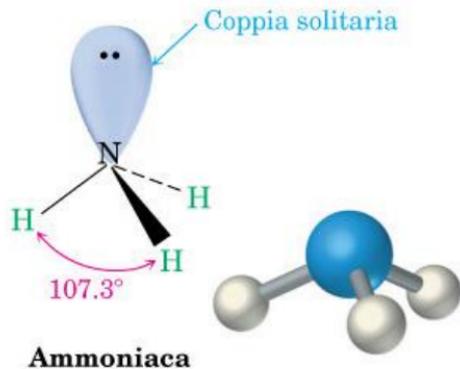


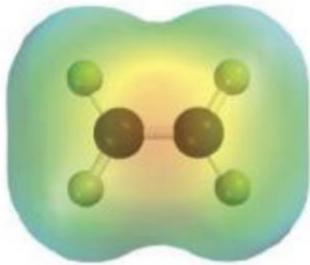
**FIGURA 1.11** Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di  $109.5^\circ$ .



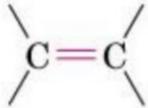
Valence Shell Electron Pair Repulsion

**I doppietti elettronici si sistemano nello spazio in maniera da minimizzare gli effetti repulsivi**

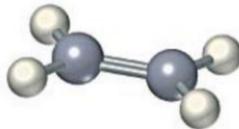
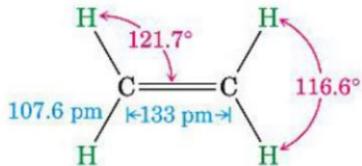




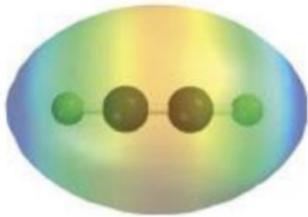
# Geometria trigonale planare



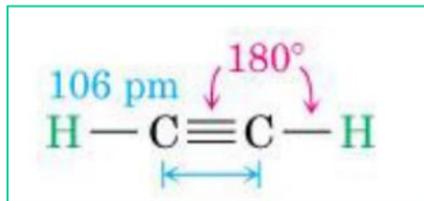
**Alchene**



# Geometria lineare



**Alchino**

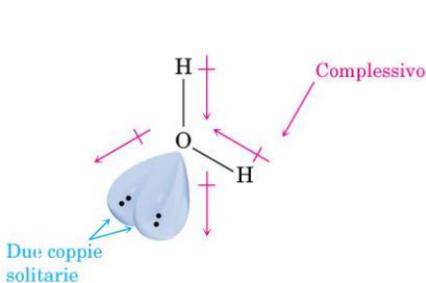


# Come la geometria della molecola influisce sulla sua polarità:

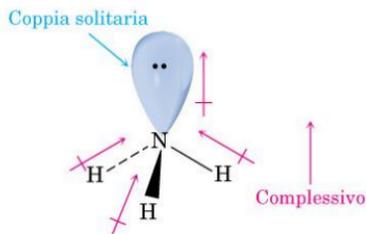
Molecole polari:

-possiedono legami polari

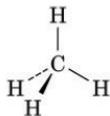
-il baricentro delle parziali cariche negative non coincide con il baricentro delle parziali cariche positive (i.e. i vettori somma non si annullano)-



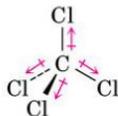
Acqua,  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\mu = 1.85 \text{ D}$ )



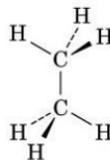
Ammoniaca,  $\text{NH}_3$  ( $\mu = 1.47 \text{ D}$ )



Metano  
( $\mu = 0 \text{ D}$ )



Tetraclorometano  
( $\mu = 0 \text{ D}$ )



Etano  
( $\mu = 0 \text{ D}$ )

[https://www.youtube.com/watch?v=4ykSzYl\\_4vI](https://www.youtube.com/watch?v=4ykSzYl_4vI)

$\mu =$  momento dipolare

D = Debay

# ORBITALI IBRIDI

Come si sovrappongono gli orbitali nella formazione dei legami chimici?

[https://www.youtube.com/watch?v=ty  
sMdDp5HeU](https://www.youtube.com/watch?v=ty<br/>sMdDp5HeU)

**FIGURA 1.3** Rappresentazione degli orbitali *s*, *p* e *d*. Gli orbitali *s* sono sferici, gli orbitali *p* hanno una forma a manubrio, e quattro dei cinque orbitali *d* hanno una forma a quadrifoglio. I differenti lobi degli orbitali *p* vengono spesso raffigurati per convenienza a forma di lacrima, ma la loro vera forma rassomiglia piuttosto ad una maniglia, come indicato nella rappresentazione generata al computer di un orbitale *2p* dell'idrogeno sulla destra.



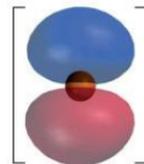
Orbitale *s*



Orbitale *p*

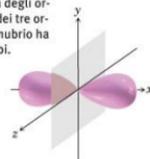


Orbitale *d*

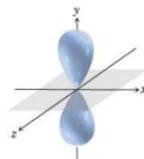


Orbitale *2p*

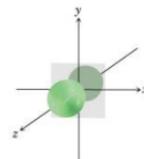
**FIGURA 1.5** forma degli orbitali *2p*. Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.



Orbitale *2p<sub>x</sub>*



Orbitale *2p<sub>y</sub>*

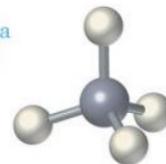
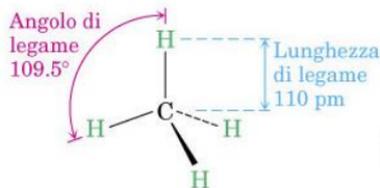


Orbitale *2p<sub>z</sub>*



Orbitali *2p*

Però la geometria dei legami di metano, ammoniaca ed acqua non è compatibile con la geometria degli orbitali che abbiamo studiato!

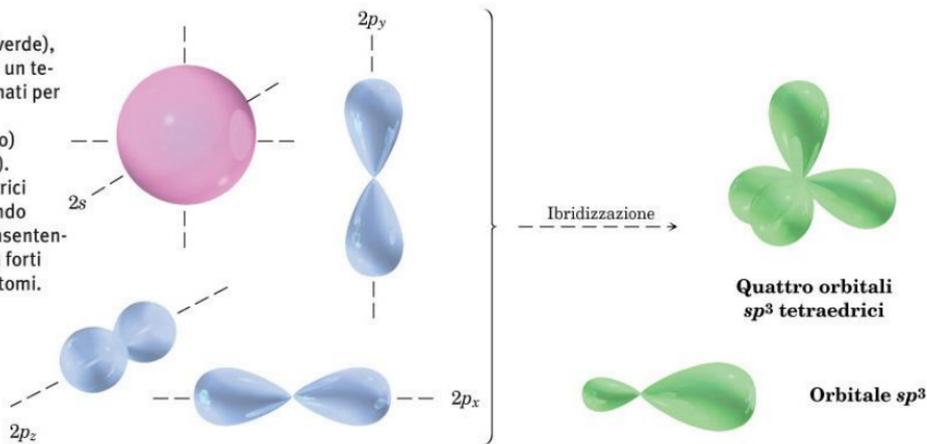


Per spiegare come gli orbitali di atomi diversi riescono a sovrapporsi e formare legami occorre ricorrere alla teoria degli orbitali ibridi

<https://www.youtube.com/watch?v=tysMdDp5HeU>

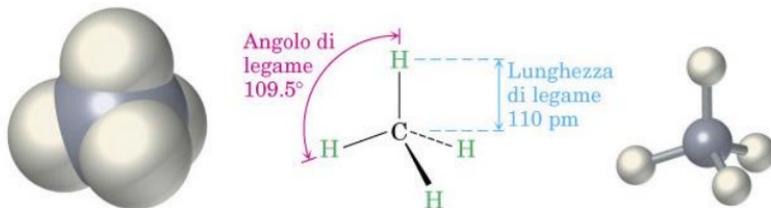
**FIGURA 1.10**

Quattro orbitali ibridi  $sp^3$  (verde), orientati verso gli angoli di un tetraedro regolare, sono formati per combinazione di un orbitale atomico  $s$  (rosso) e tre orbitali atomici  $p$  (blu). Gli ibridi  $sp^3$  sono asimmetrici rispetto al nucleo, conferendo loro una direzionalità e consentendogli di formare legami più forti quando si legano ad altri atomi.



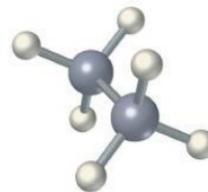
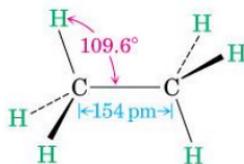
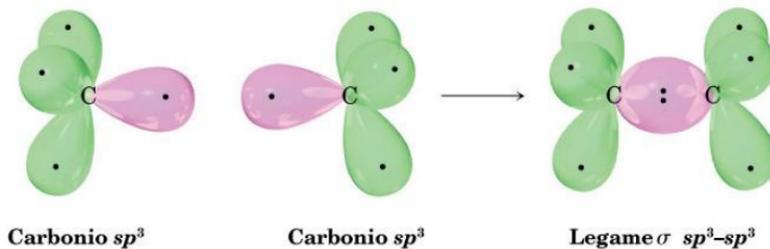
**FIGURA 1.11**

Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di  $109.5^\circ$ .



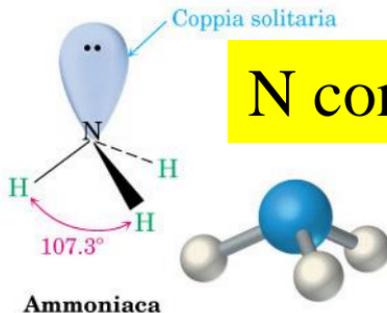
# C con 4 orbitali ibridi $sp^3$

**FIGURA 1.12** Struttura dell'etano. Il legame carbonio-carbonio viene formato per sovrapposizione  $\sigma$  di due orbitali ibridi  $sp^3$ . (Per chiarezza, i lobi piú piccoli degli orbitali ibridi  $sp^3$  non vengono mostrati).



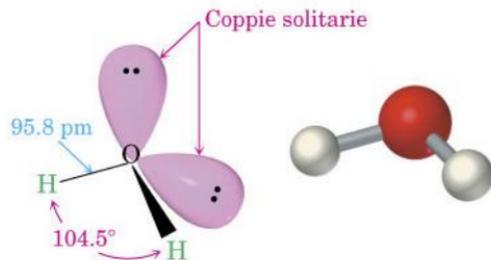
Metano ed etano sono **ALCANI**: molecole organiche che contengono solo C e H legati tramite legami singoli

**FIGURA 1.18** Ibridizzazione dell'azoto nell'ammoniaca. L'atomo di azoto è ibridizzato  $sp^3$ , dando angoli di legame H-N-H di  $107.3^\circ$ .

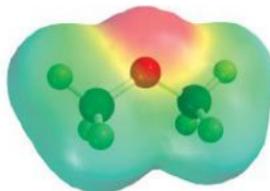
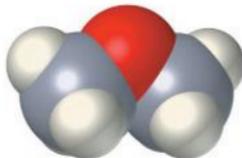
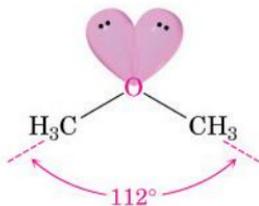


N con 4 orbitali ibridi  $sp^3$

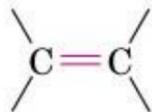
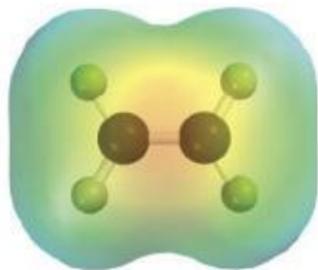
**FIGURA 1.19** Struttura dell'acqua. L'atomo di ossigeno è ibridizzato  $sp^3$  e possiede due coppie elettroniche solitarie. L'angolo di legame H-O-H è di  $104.5^\circ$ .



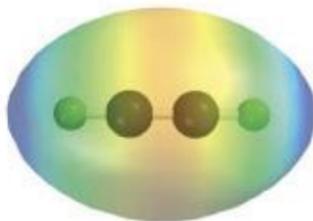
O con 4 orbitali ibridi  $sp^3$



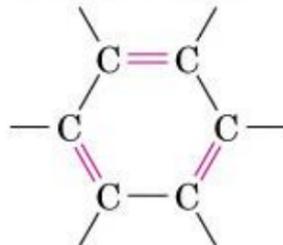
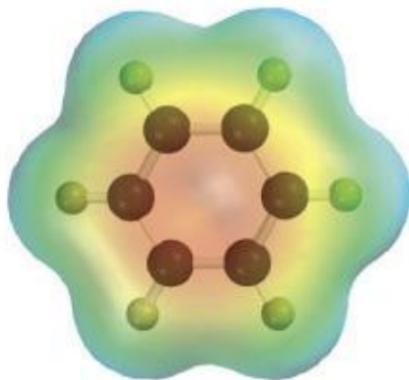
# I legami multipli e la geometria delle molecole



**Alchene**



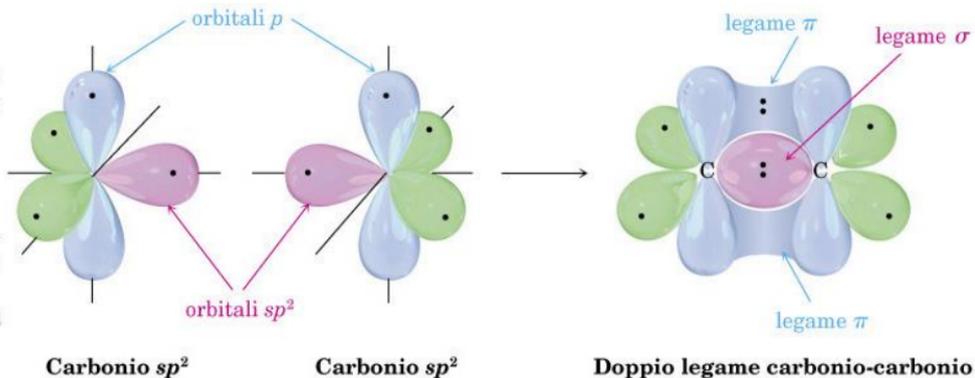
**Alchino**



**Arene**  
**(anello aromatico)**

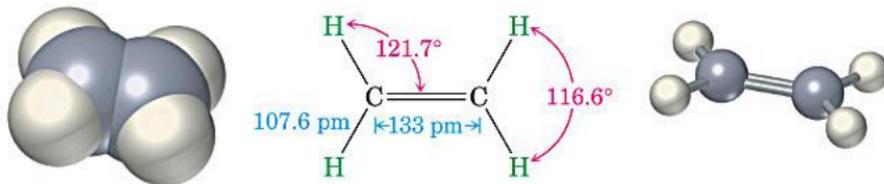
# Alcheni

**FIGURA 1.14** Sovrapposizione orbitale di due atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  a formare un doppio legame carbonio-carbonio. Una parte del doppio legame deriva dalla sovrapposizione  $\sigma$  (testa-testa) degli orbitali  $sp^2$  (rosso), e l'altra parte deriva dalla sovrapposizione  $\pi$  (laterale) degli orbitali  $p$  non ibridizzati (blu). Il legame  $\pi$  ha regioni di densità elettronica su ciascun lato di una linea tracciata tra i nuclei.

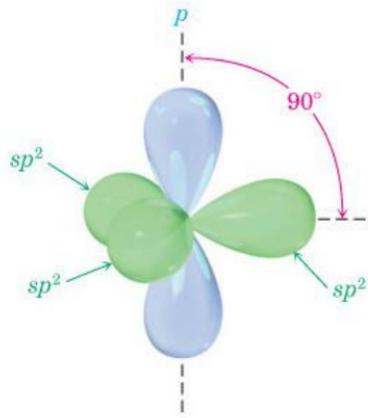


C con 3 orbitali ibridi  $sp^2$  e 1 orbitale  $p$  «puro»

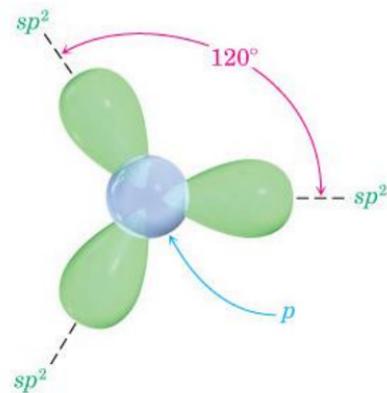
**FIGURA 1.15** Struttura dell'etilene.



**FIGURA 1.13** Un carbonio ibridizzato  $sp^2$ . I tre orbitali ibridi  $sp^2$  equivalenti (verde) giacciono in un piano ad un angolo di  $120^\circ$  l'uno rispetto all'altro, ed un singolo orbitale  $p$  non ibridizzato (blu) è perpendicolare al piano  $sp^2$ .



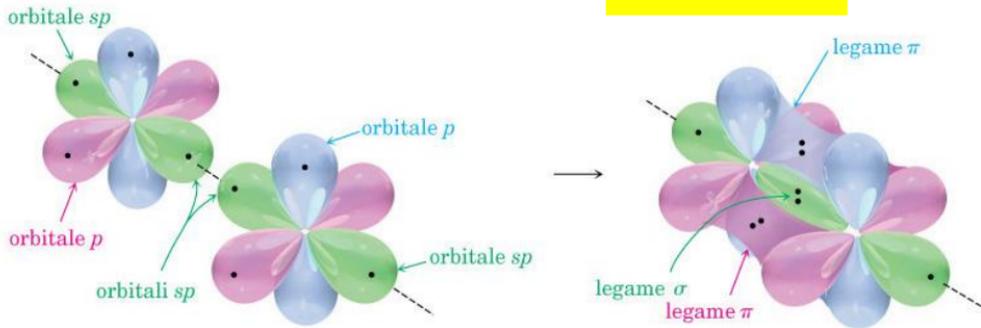
**Vista laterale**



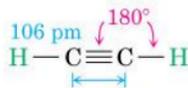
**Vista dall'alto**

**C con 3 orbitali ibridi  $sp^2$  e 1 orbitale  $p$  «puro»**

# Alchini

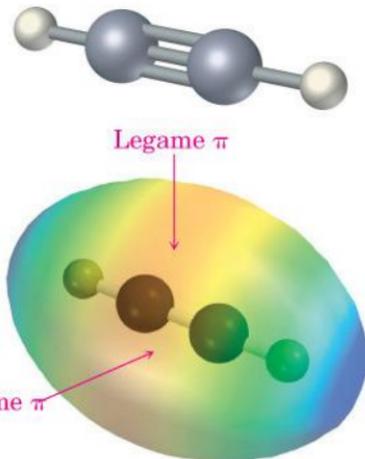


**FIGURA 1.17** Struttura dell'acetilene. I due atomi di carbonio ibridizzati  $sp$  sono uniti da un legame  $\sigma$   $sp-sp$  e da due legami  $\pi$   $p-p$ .



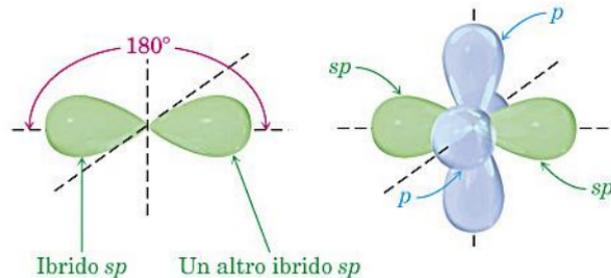
**FIGURA 8.1** Struttura dell'aceti-

**Triplo legame carbonio-carbonio**



C con 2 orbitali ibridi  $sp$  e 2 orbitali  $p$  «puri»

**FIGURA 1.16** Un atomo di carbonio ibridizzato  $sp$ . I due orbitali ibridi  $sp$  (verde) sono orientati a  $180^\circ$  l'uno dall'altro, e sono perpendicolari ai due orbitali  $p$  rimanenti (blu).



C con 2 orbitali  
ibridi  $sp$  e 2  
orbitali  $p$  «puri»

| Lunghezza dei legami |      |                                  |                |                |      |
|----------------------|------|----------------------------------|----------------|----------------|------|
| C-H                  | (pm) | C-C                              | Length<br>(pm) | Multipli       | (pm) |
| sp <sup>3</sup> -H   | 110  | sp <sup>3</sup> -sp <sup>3</sup> | 154            | <u>Benzene</u> | 140  |
| sp <sup>2</sup> -H   | 109  | sp <sup>3</sup> -sp <sup>2</sup> | 150            | <u>Alchene</u> | 134  |
| sp-H                 | 108  | sp <sup>2</sup> -sp <sup>2</sup> | 147            | <u>Alchino</u> | 120  |
|                      |      | sp <sup>3</sup> -sp              | 146            |                |      |
|                      |      | sp <sup>2</sup> -sp              | 143            |                |      |
|                      |      | sp-sp                            | 137            |                |      |

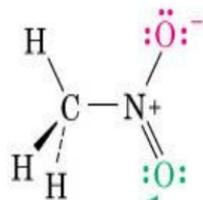
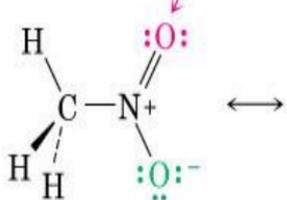
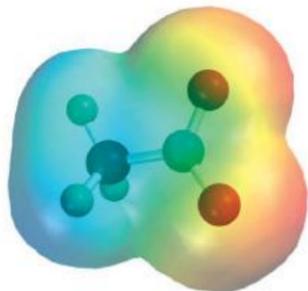
All'aumentare del carattere s degli orbitali diminuisce la lunghezza dei legami

**A volte una struttura di Lewis non basta:  
strutture di risonanza**

# RISONANZA

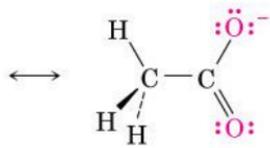
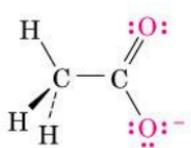
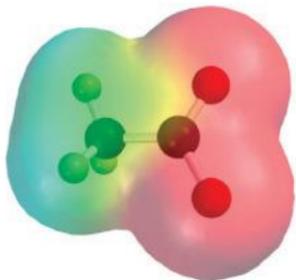
- Vi sono molecole le cui proprietà non sono ben spiegate da *una singola* struttura di Lewis che tenga conto cioè delle proprietà osservate (contenuto energetico, lunghezza dei legami, comportamento chimico, etc.)
- Si è allora costretti a sostituire a una singola formula un *insieme di formule* di Lewis.

Doppio legame con questo ossigeno?



Nitrometano

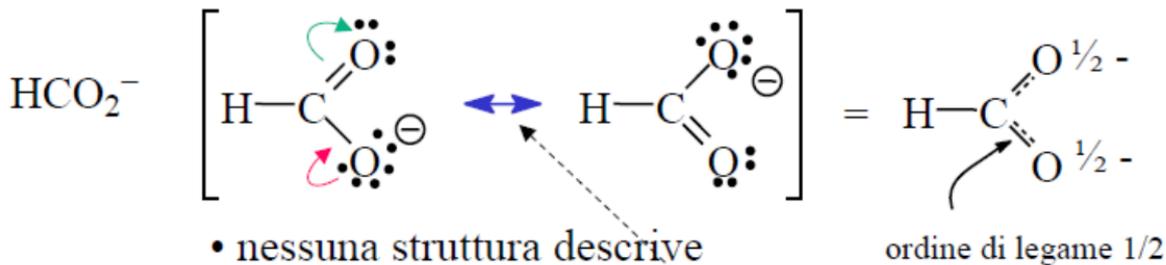
O con questo?



Anione acetato (due forme di risonanza)

# Esempio: ione formiato

Simultaneamente due elettroni del legame  $\pi$  C=O si spostano sull'ossigeno in alto diventando un lone pair



- nessuna struttura descrive accuratamente lo ione formiato
- la specie reale è una media delle due

La freccia ricurva rossa indica che un lone pair si muove dall'ossigeno in basso per diventare parte del doppio legame C=O

freccia unica a doppia punta

*gli elettroni sono delocalizzati*

# Cos'è un ibrido di risonanza?

## E' la struttura reale della molecola

- È un **ibrido** delle forme di risonanza, e la struttura reale è chiamata **ibrido di risonanza**.
- L'ibrido di risonanza è più stabile di ogni singola forma di risonanza individuale.

# Perché?

- È importante riconoscere la risonanza all'interno delle molecole e ioni perché:
  - Le strutture di risonanza ci informano sulla distribuzione degli elettroni o cariche all'interno della molecola.
  - Conoscere la distribuzione elettronica in una molecola consente di identificare i **siti reattivi** della molecola o dello ione.

- Le forme di risonanza o *forme contributive* si differenziano solo per la **posizione degli elettroni**.
- Solo gli elettroni (lone pairs o  $\pi$ ) possono muoversi.
- I nuclei e gli angoli di legame restano gli stessi.
- La risonanza genera una *delocalizzazione* di carica elettrica.

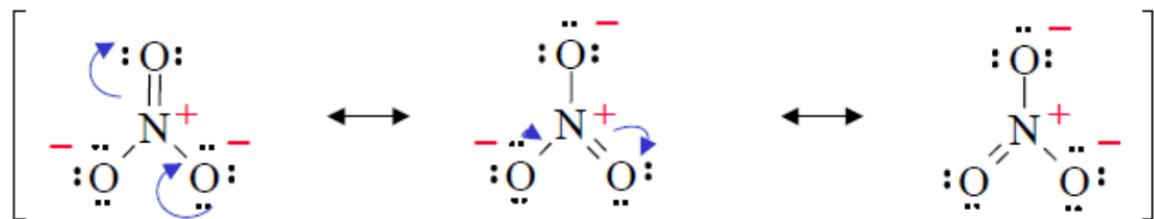
# Riassumendo:

## Regole per scrivere le strutture di risonanza

- Stesso numero di elettroni di valenza
- Cambia solo la distribuzione degli elettroni di valenza
- I nuclei non vanno spostati
- Devono essere rispettati i numeri massimi di elettroni nel guscio di valenza (2, 8)

## Esempio: ione nitrato

- Possiamo immaginare che gli elettroni si muovano *in coppia* per convertire una forma di risonanza in un'altra.



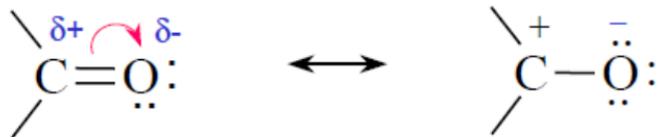
- Il movimento di *due* elettroni viene indicato con **freccie ricurve** a *doppia* punta.

# Strutture contributive

- Tutte le strutture contributive devono essere corrette strutture di Lewis.
- Tutte le strutture contributive devono avere il medesimo numero di elettroni condivisi e non condivisi, solo diversamente distribuiti.
- Gli atomi occupano lo stesso posto in entrambe le forme.
- Le forme di risonanza individuali sono *immaginarie*.

# Risonanza in legami polari

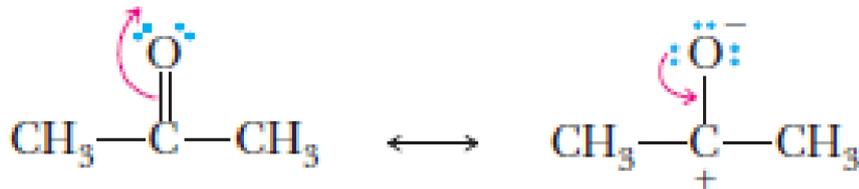
- Per evidenziare la polarità di taluni legami polari, è consentita la separazione delle cariche, anche se lascia uno dei due atomi senza otetto.



- La carica **negativa** deve stare sull'atomo **più elettronegativo**, la carica positiva sull'atomo meno elettronegativo.

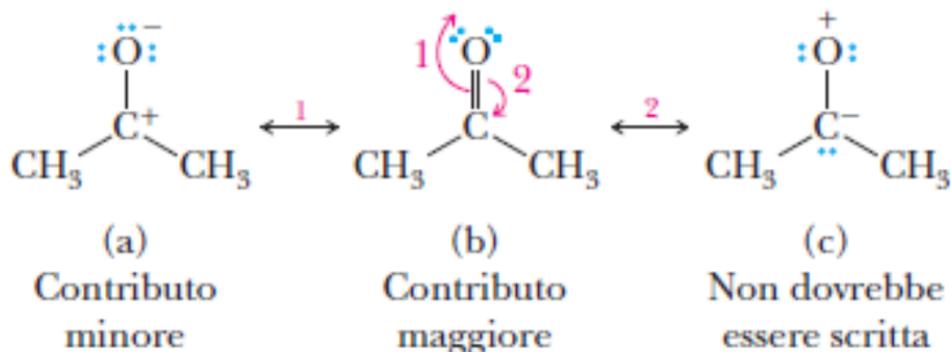
# Contributo/importanza delle diverse strutture di risonanza: priorità

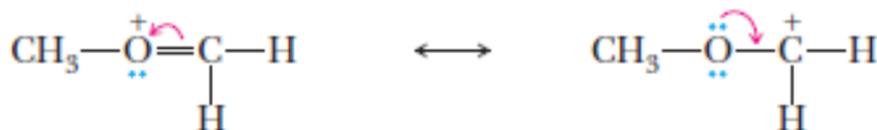
1. Gusci di valenza riempiti
2. Massimo numero di legami covalenti
3. Assenza di separazione di carica
4. Carica negativa sull'atomo più elettronegativo



Contributo maggiore:  
nessuna separazione  
di cariche opposte

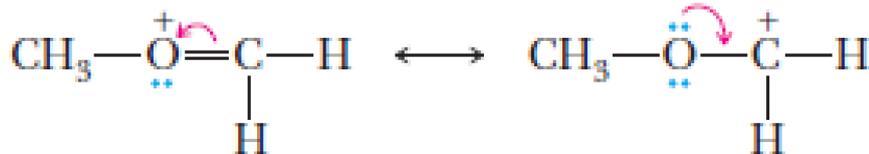
Contributo minore:  
separazione  
di cariche opposte





Contributo maggiore: sia l'atomo di carbonio sia l'atomo di ossigeno hanno gusci di valenza completi

Contributo minore: l'atomo di carbonio ha solo sei elettroni nel suo guscio di valenza



Contributo maggiore: otto legami covalenti

Contributo minore: sette legami covalenti