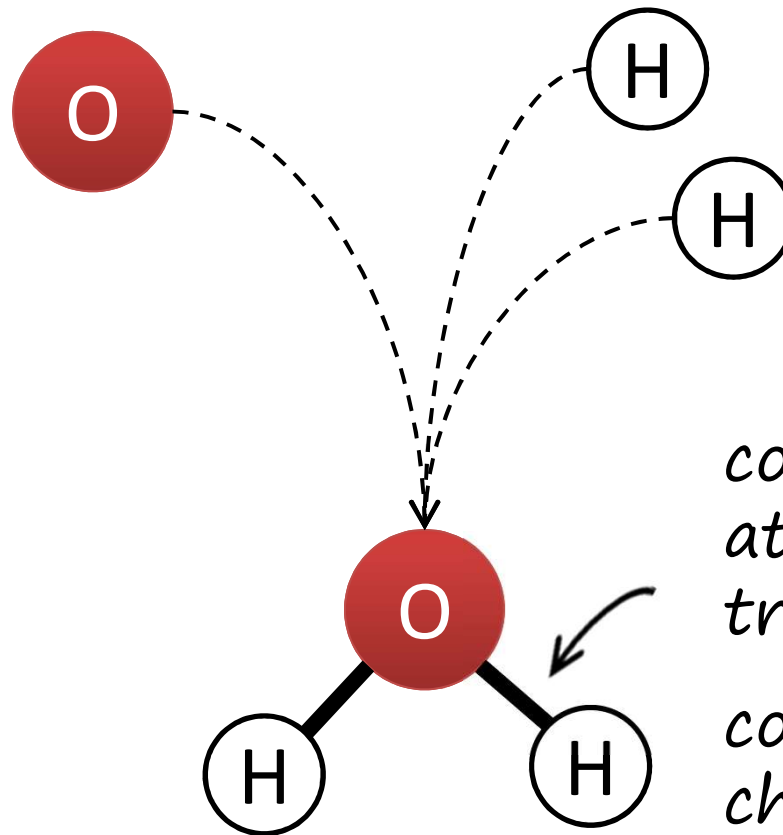


atomi si legano tra loro per dare origine a **composti**



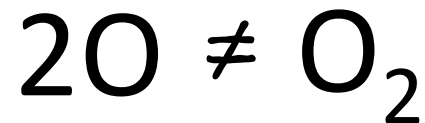
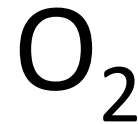
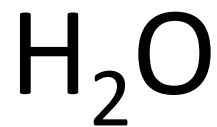
*come e perchè 2
atomi si legato
tra loro?*

*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

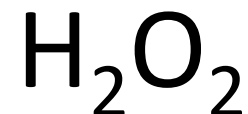
*formula
chimica*

rappresentazione schematica della
composizione qualitativa e
quantitativa di un composto chimico

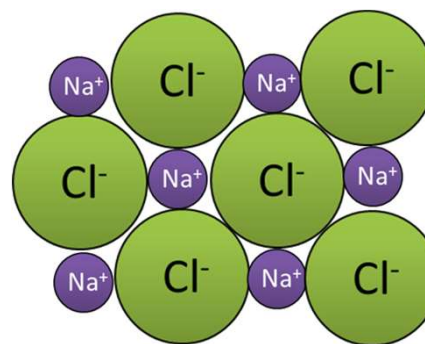
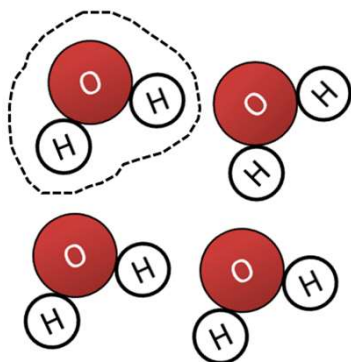
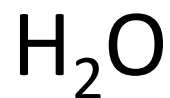
formula minima (o empirica)



formula molecolare (o bruta, o vera)



formula ed entità molecolare



molecola

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

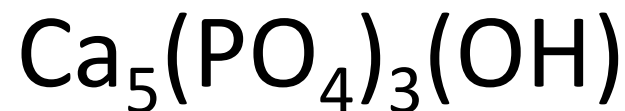
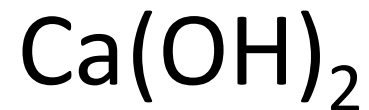
*una formula chimica può riferirsi
ad una molecola oppure no*

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 idruro

Cl^- ione cloruro

S^{2-} ione solfuro

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

Br^- ?

ioni monoatomici multivalenti

1A		2A										3A	4A	5A	6A	7A	8A
H ⁺																H ⁻	
Li ⁺																F ⁻	
Na ⁺	Mg ²⁺											Al ³⁺		N ³⁻	O ²⁻	Cl ⁻	
K ⁺	Ca ²⁺		Ti ⁴⁺		Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ⁺				P ³⁻	S ²⁻	Br ⁻	
Rb ⁺	Sr ²⁺				Cr ³⁺		Fe ³⁺	Co ³⁺		Cu ²⁺	Zn ²⁺				Se ²⁻		
Cs ⁺	Ba ²⁺									Ag ⁺	Cd ²⁺		Sn ²⁺		Te ²⁻	I ⁻	
											Hg ₂ ²⁺ Hg ²⁺		Pb ²⁺	Bi ³⁺			

per un elemento sono possibili più ioni con cariche diverse



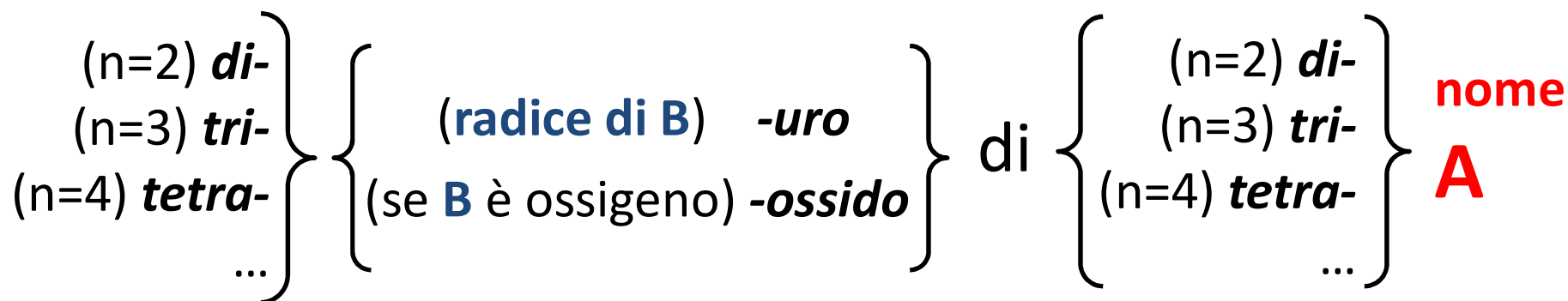
ione ferro (2+) (ione ferroso) , ione ferro (3+) (ione ferrico)

nomenclatura dei composti binari

(formati da
2 elementi)

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

B è un
non-metallo
(oppure H)



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 **l**itio

CaO ossido di calcio

Fe_2O_3 **tr**iossido di **d**iferro

FeO ossido di ferro

con non-metalli

(anidridi)

SO_3 **tr**iossido di zolfo

Cl_2O_5 **pent**ossido di **d**icloro

CO_2 **d**iossido di carbonio

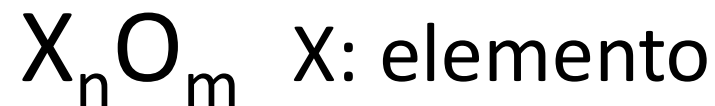
CO monossido di carbonio

con semi-metalli

Al_2O_3 **tr**iossido di **d**ialluminio

SiO_2 **d**iossido 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 !*

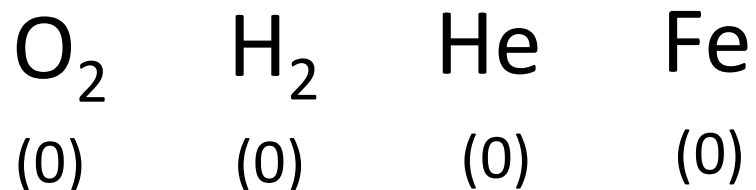
→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

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

→ 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

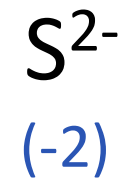
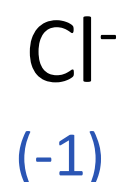
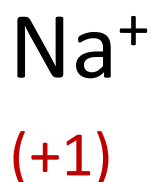
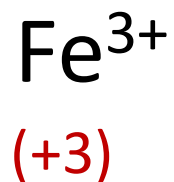
1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0



→ 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

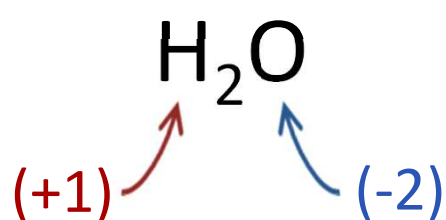
1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0
2. per uno ione monoatomico, lo s.o. corrisponde alla carica dello ione



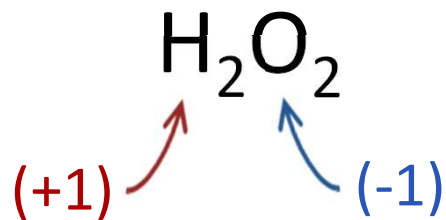
→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

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

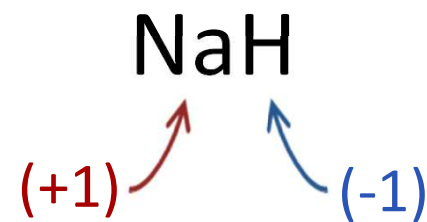
1. lo s.o. di un atomo allo stato elementare è 0
2. per uno ione monoatomico, lo s.o. corrisponde alla carica dello ione
3. l'H ha uno s.o. di 1 e l'O di -2 (con eccezione di **idruri** (H^-), **perossidi** (O^{2-}))



$$(+1 \times 2) - 2 = 0$$



$$(+1 \times 2) + (-1 \times 2) = 0$$

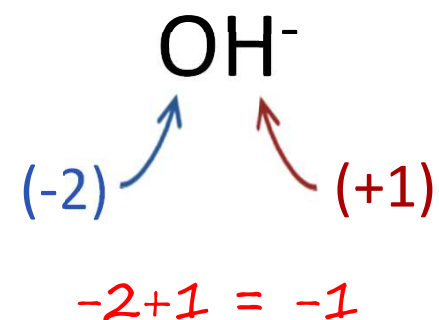
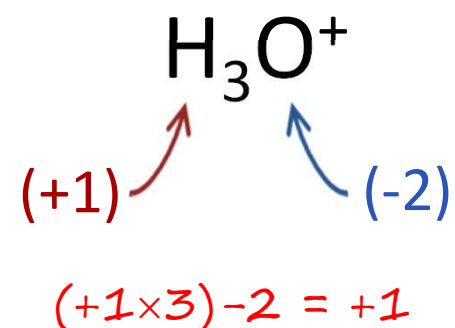


$$+1 - 1 = 0$$

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

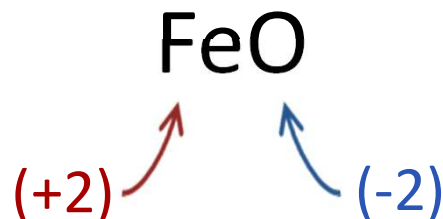
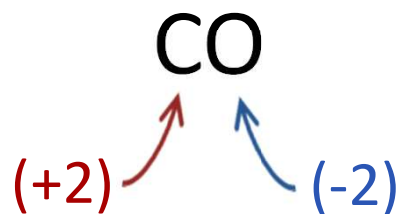
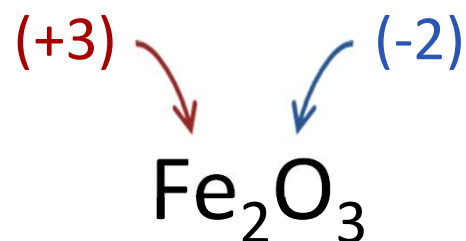
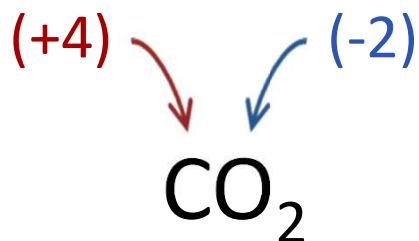
numero che misura il grado di ossidazione di un atomo in un composto. E' definito secondo certe regole prestabilite

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
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



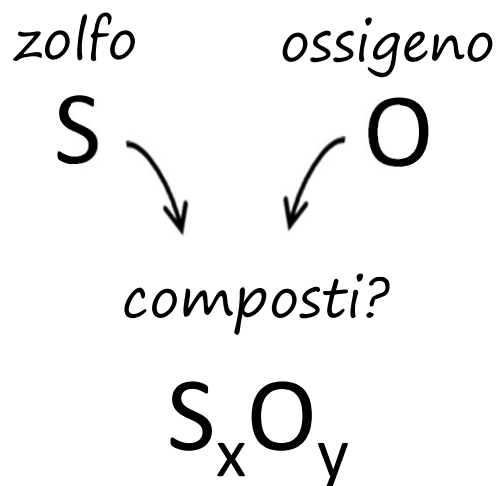
→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

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



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

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

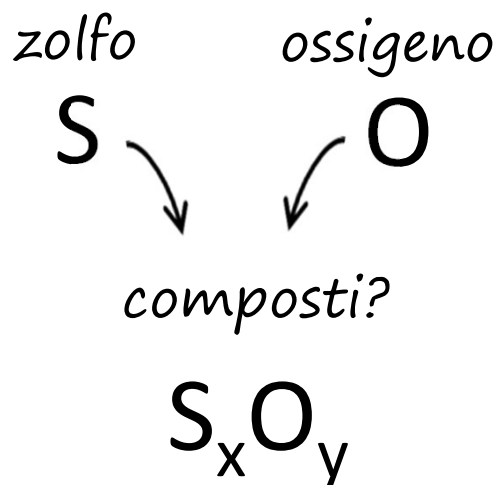


→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

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

*numeri di
ossidazione
sulla tavola
periodica*

16	-2
S	+4
	+6
Sulfur	
32.07	



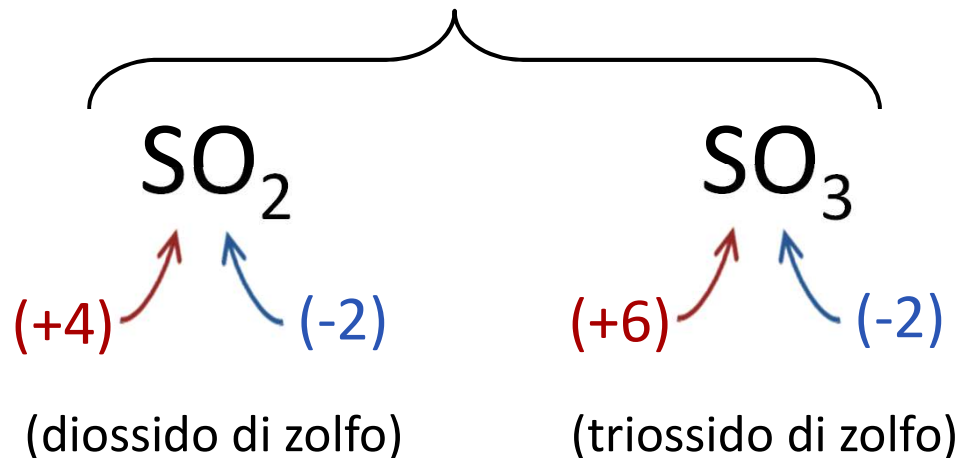
→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

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

*numeri di
ossidazione
sulla tavola
periodica*

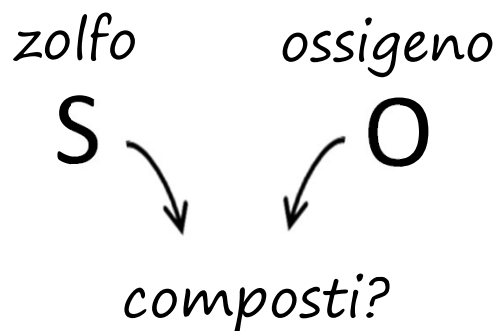
16	-2
S	+4
Sulfur	+6
32.07	

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*



16	-2
S	+4
Sulfur	+6
32.07	

(-2,+4,+6)

16	+6
S	+4
Sulfur	+2
32.066	-2
286	

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

16	6,5,4,3,2,1
S	0,-1,-2
Sulfur	
32.066	

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

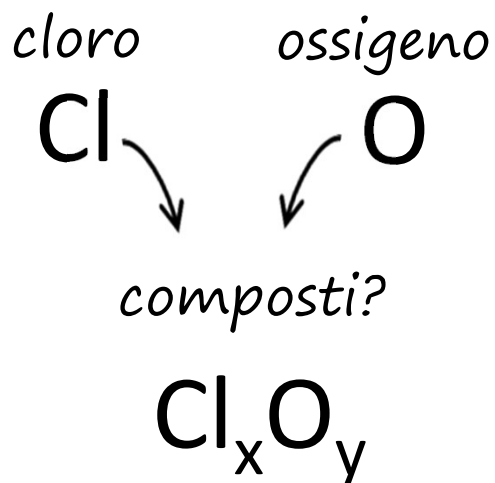
ATTENZIONE!
*alcuni numeri di
ossidazione più
comuni di altri*

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

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

17	35,4527
	7,5,3,1,-1
3,16	Cl
[Ne]3s ² 3p ⁵	
Cloro	

(-1, +1, +3, +5, +7)

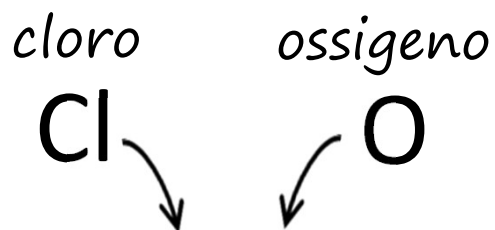


→ concetto di **stato** (o numero) **di ossidazione**

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

17	35,4527
	7,5,3,1,-1
3,16	Cl
[Ne]3s ² 3p ⁵	
Cloro	

(-1, +1, +3, +5, +7)



→ concetto di stato (o numero) di ossidazione

(+3) Fe_2O_3 **triossido di *dif*erro**

(+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

			suffisso ↓
(+3) Fe_2O_3	ossido ferr <u>ico</u>	stato ossidazione maggiore	(radice) - ico
(+2) FeO	ossido ferr <u>oso</u>		
(+6) SO_3	anidride solfor <u>ica</u>	stato ossidazione minore	(radice) - oso
(+4) SO_2	anidride solfor <u>osa</u>		

ossidi di non-metalli ↗

→ 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 ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$)	<i>trio</i> ssido 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 solf**ato**

(+4) SO_3^{2-} ione solf**ito**

(+5) NO_3^- ione nitr**ato**

(+3) NO_2^- ione nitr**ito**

(+5) PO_4^{3-} ione fosf**ato**

(+3) PO_3^{3-} ione fosf**ito**

(+4) CO_3^{2-} ione carbon**ato**

OH^- ione idrossido

stato
ossidazione
maggiore (radice) - **ato**
suffisso
↓
stato
ossidazione
minore (radice) - **ito**

ossoanioni

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

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

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

(+5) ClO_3^- ione clor**ato**

(radice) - *ato*

(+3) ClO_2^- ione clor**ito**

(radice) - *ito*

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

ipo - (radice) - *ito*

ossoanioni

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

*altri ossoanioni
comuni*

prefisso suffisso
↓ ↓
per - (radice) - ato

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

(radice) - *ato*

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

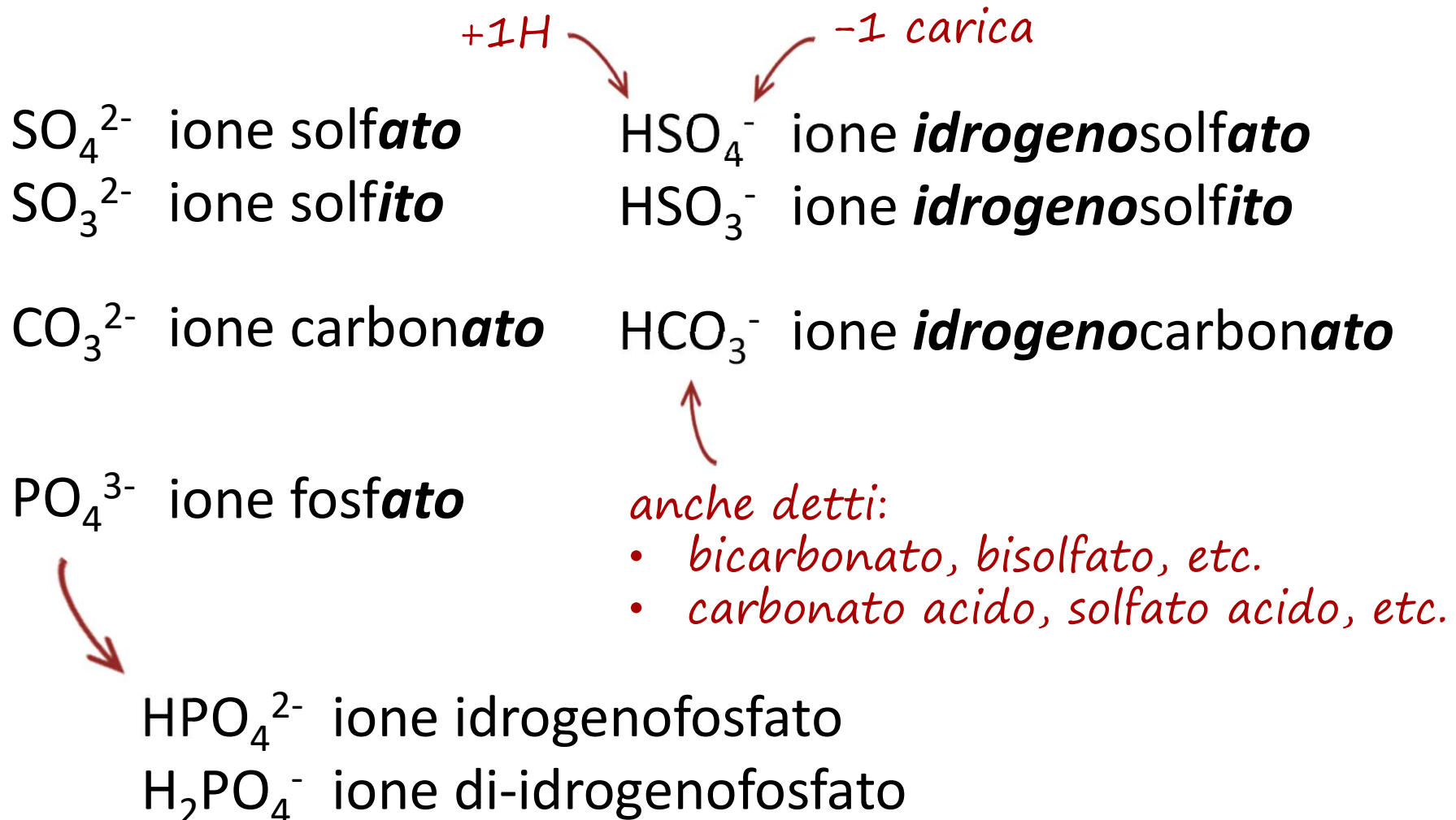
(radice) - *ito*

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

ipo - (radice) - ito

ossoanioni

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



ossiacidi

$H_kX_nO_m$ X: non-metalli, semimetalli, alcuni metalli

H_2SO_4	acido solfor ico	SO_4^{2-}	ione solf ato
H_2SO_3	acido solfor oso	SO_3^{2-}	ione solf ito
HNO_3	acido nitric o	NO_3^-	ione nitr ato
HNO_2	acido nitro so	NO_2^-	ione nitr ito
H_3PO_4	acido fosfor ico	PO_4^{3-}	ione fosf ato
H_2CO_3	acido carbon ico	CO_3^{2-}	ione carbon ato
$HClO$	acido ipocloroso	ClO^-	ione ipoclorito
$HClO_2$	acido cloro so	ClO_2^-	ione clor ito
$HClO_3$	acido clor ico	ClO_3^-	ione clor ato
$HClO_4$	acido perclorico	ClO_4^-	ione perclorato

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

↑
stato ossidaz.

idrossidi (o idrati)



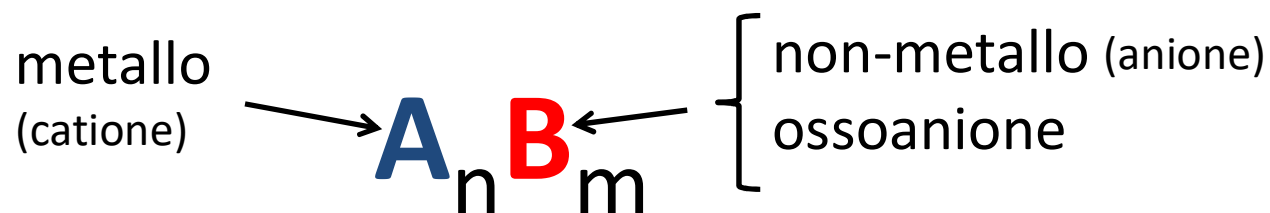
KOH idrossido di potassio

$Ca(OH)_2$ **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 difluor**uro** di calcio
LiBr brom**uro** di litio
CuCl₂ diclor**uro** di rame

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

prefissi o no?

cloruro ^{OK!}
di calcio

CaCl_2
(dicloruro di calcio)

un solo
composto
possibile

←
lecito non usare
il prefisso
(non c'è ambiguità)

carbonato ^{OK!}
di sodio

Na_2CO_3
(carbonato di disodio)

un solo
composto
possibile

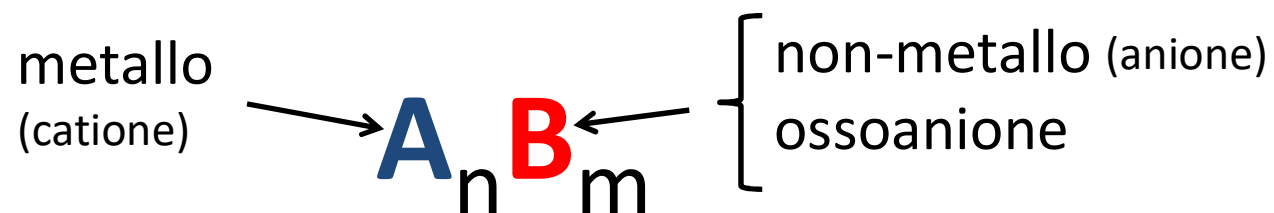


ossido di
ferro
(incompleto...)

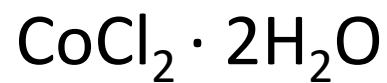
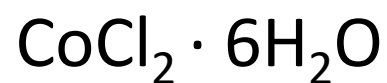
Fe_2O_3
(triossido di di ferro)
 FeO
(ossido di ferro)

più di un
composto
possibile

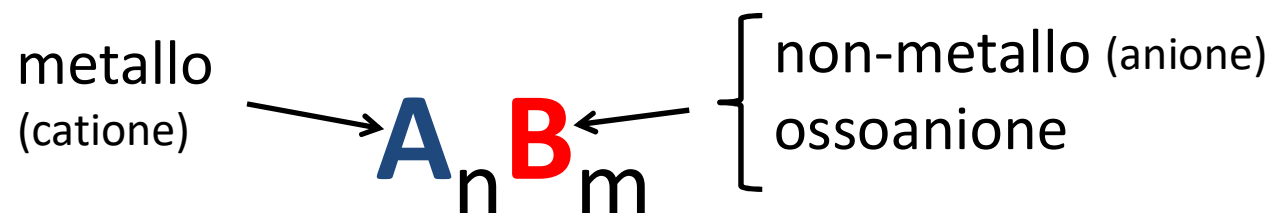
sali



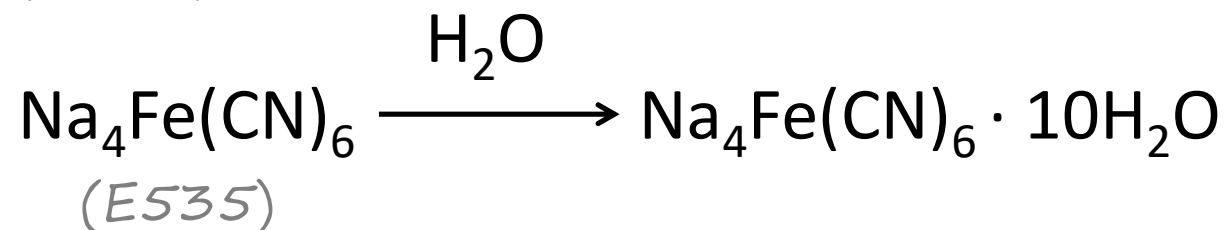
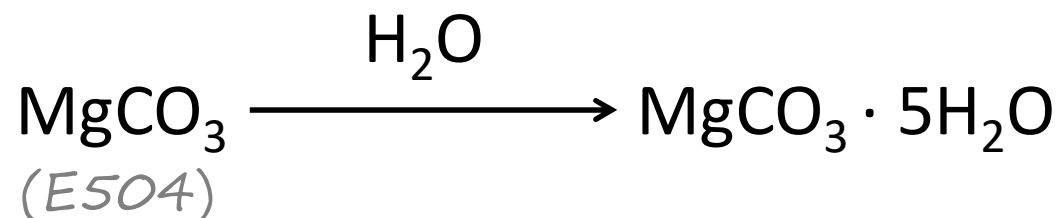
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ cloruro di calcio ***esaidrato***
acqua di cristallizzazione



sali

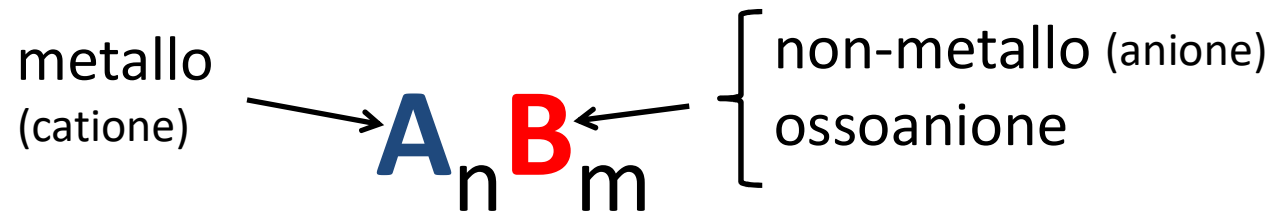


acqua di cristallizzazione



esacianoferrato di tetrasodio
ferrocianuro di sodio

sali

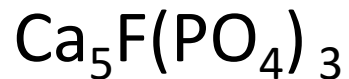


sali misti

due cationi



carbon**ato** di potassio e sodio



fluor**uro trifosfato** di **pentacalcio**

due anioni

altri nomi di composti comuni

*ioni
poliatomici*

NH_4^+ ione ammon**io**

CN^- ione cian**uro**

H_3O^+ idross**onio**
(o catione ossonio)

CH_3COOH acido acetico

CH_3COO^- ione acetato

il concetto di “valenza”

“il numero massimo di atomi di H o Cl che possono combinarsi con un determinato atomo” (IUPAC)

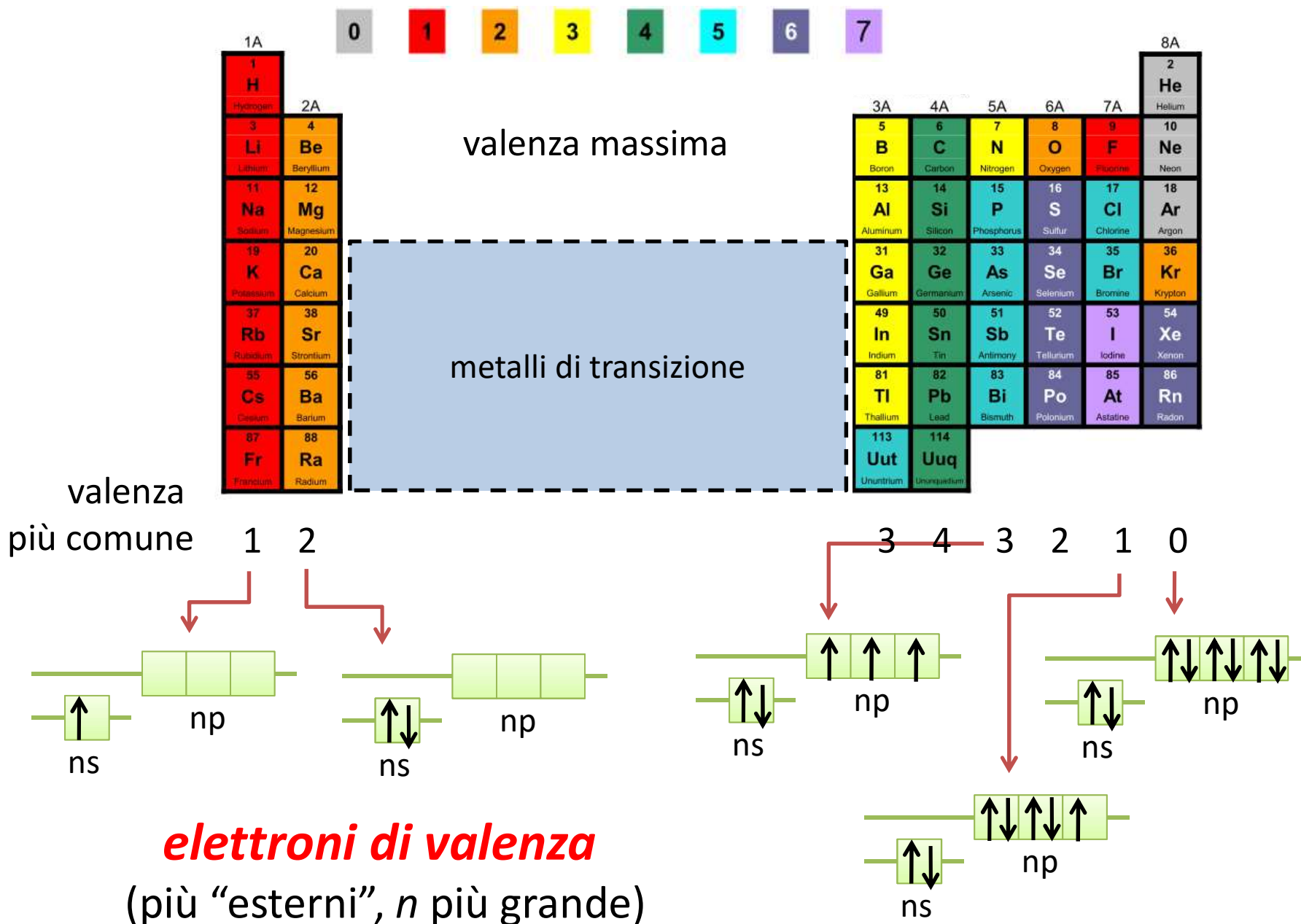
(misura della capacità di un atomo di formare legami)

esempi

- 1 LiH
- 2 MgCl₂
- 3 AlCl₃
- 4 CH₄
- 5 PCl₅
- (...)

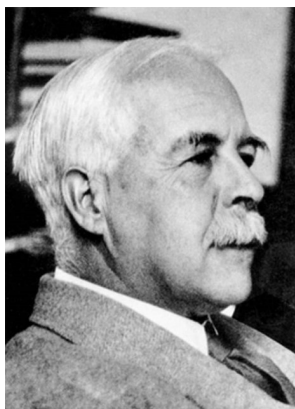
valenza
più comune

1A		0	1	2	3	4	5	6	7	8A		
1		valenza massima										2
H												He
Hydrogen	2A											Helium
3	4											10
Li	Be											Ne
Lithium	Beryllium											Neon
11	12											18
Na	Mg											Ar
Sodium	Magnesium											Argon
19	20											36
K	Ca											Kr
Potassium	Calcium											Krypton
37	38											54
Rb	Sr											Xe
Rubidium	Strontium											Xenon
55	56											86
Cs	Ba											Rn
Cesium	Barium											Radon
87	88											
Fr	Ra											
Francium	Radium											



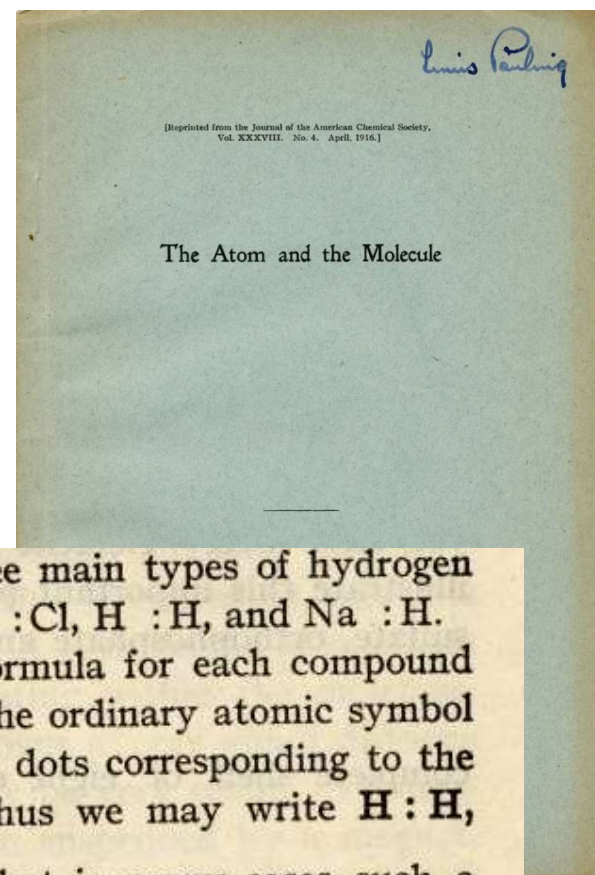
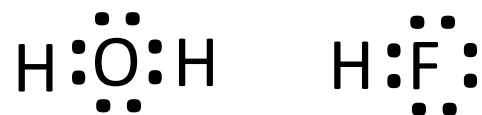
il legame covalente come condivisione di elettroni

G.N.Lewis



1916

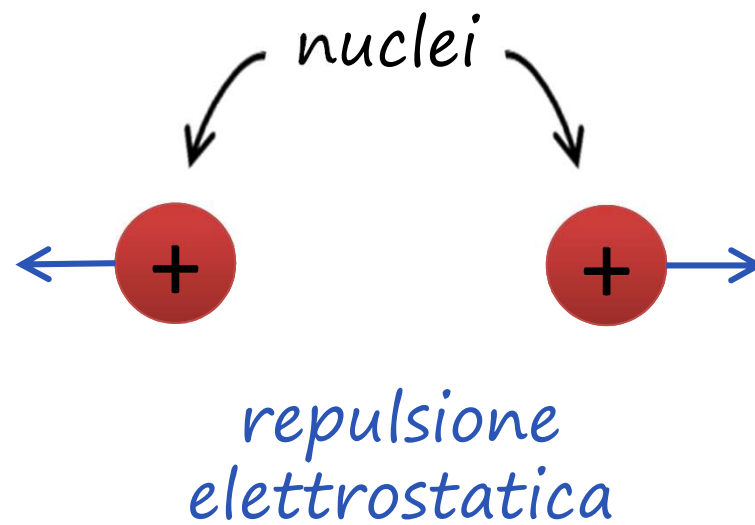
diagrammi di Lewis



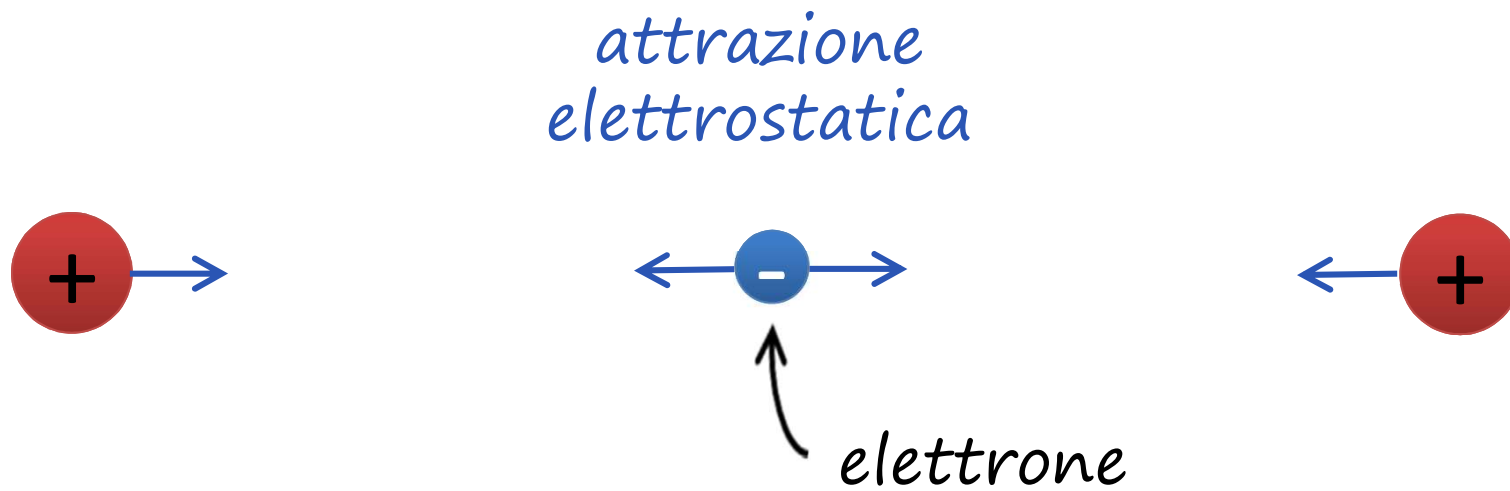
H₂ is far less polar even than Cl₂. The three main types of hydrogen compounds may be represented therefore by H :Cl, H :H, and Na :H.

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, H : $\ddot{\text{O}}$:H, H : $\ddot{\text{I}}$:, : $\ddot{\text{I}}$: $\ddot{\text{I}}$:, but we shall see that in many cases such a formula represents only one of the numerous extreme tautomeric forms.

spiegazione classica del legame covalente

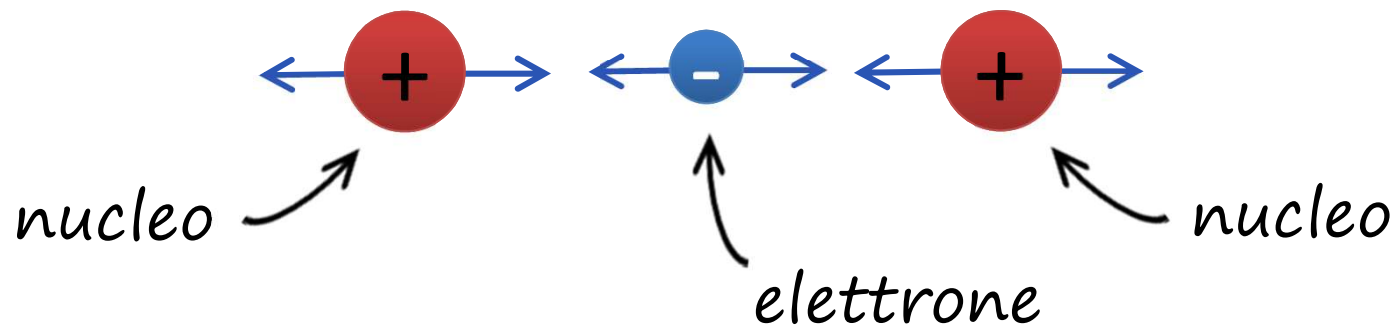


spiegazione classica del legame covalente

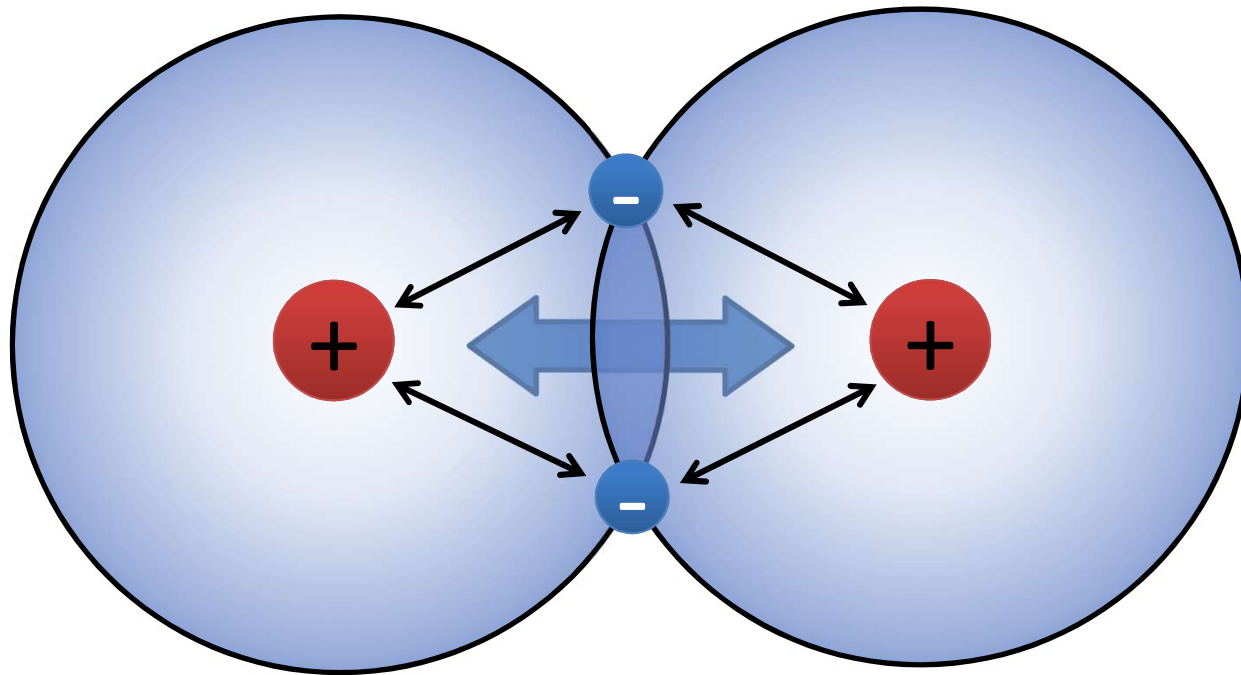


spiegazione classica del legame covalente

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

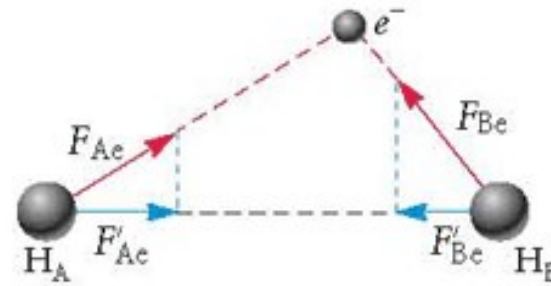


spiegazione classica del legame covalente

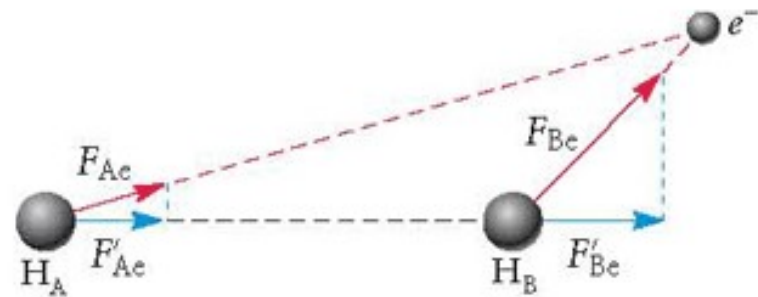


*elettroni tra i nuclei come colla
che li tiene insieme*

spiegazione classica del legame covalente



*in termini di
vettori*

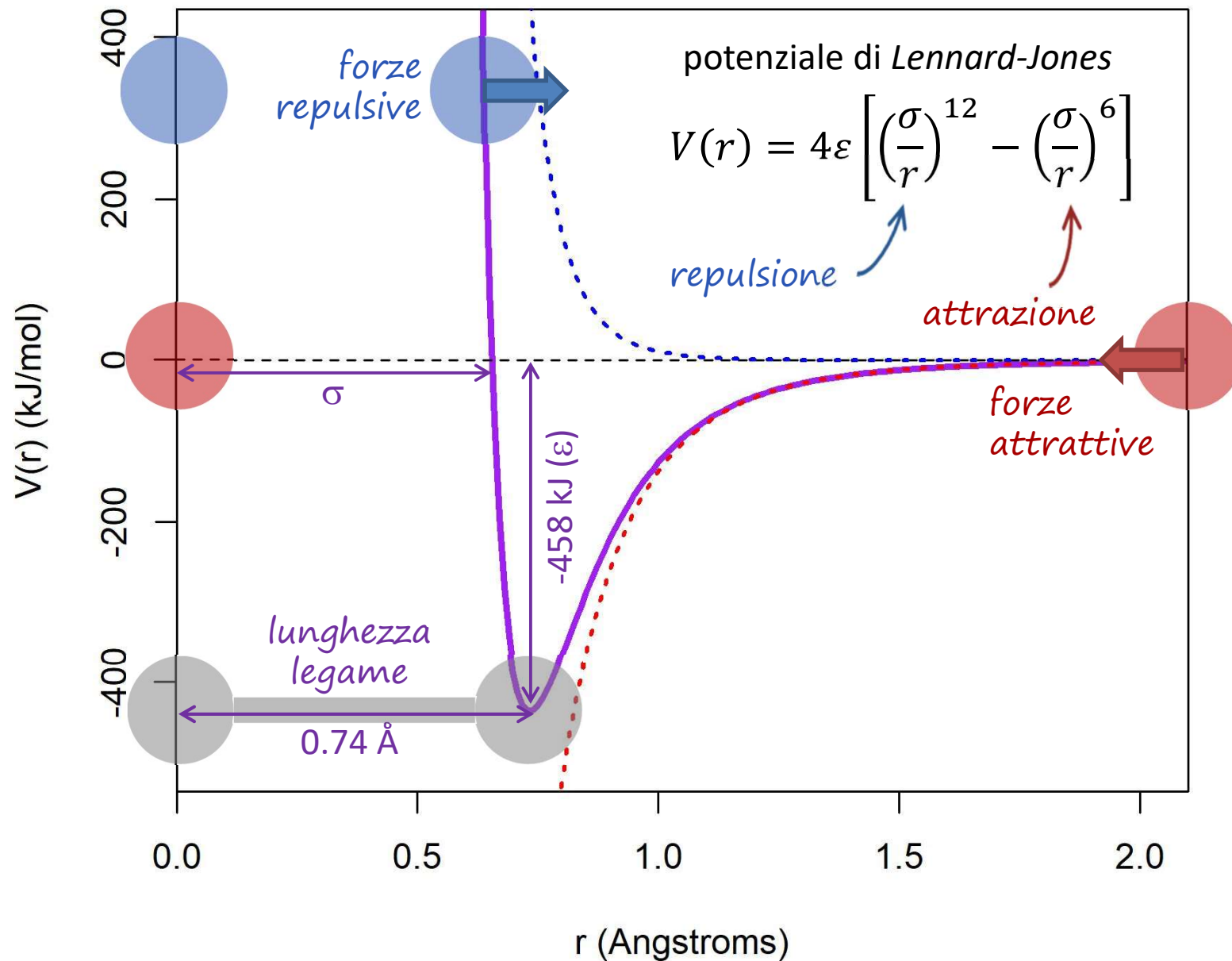


spiegazione classica del legame covalente

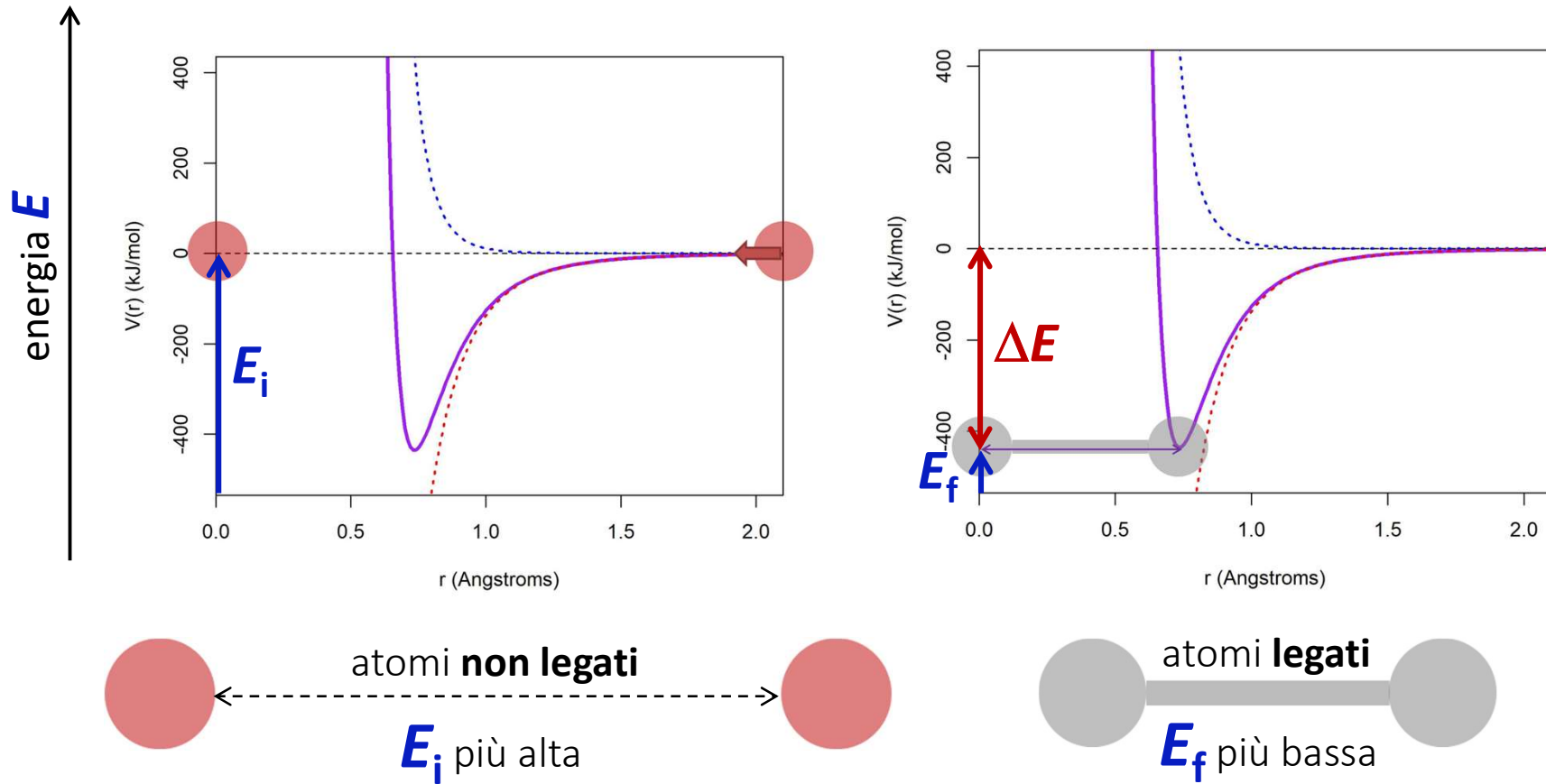
*regione dove
gli elettroni
NON causano
attrazione tra
i nuclei*



energia potenziale per la molecola di idrogeno



legame chimico ed energia



formazione legame $\rightarrow$ energia **rilasciata** (ΔE)

rottura legame $\rightarrow$ energia **assorbita** (ΔE)

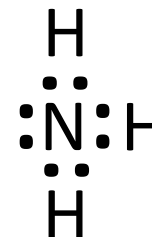
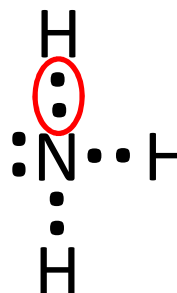
valenza 3



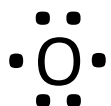
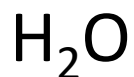
5 elettroni
di valenza
[He] $2s^2 2p^3$



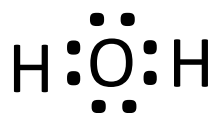
1 elettrone
di valenza
 $1s^1$



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
 $1s^2$

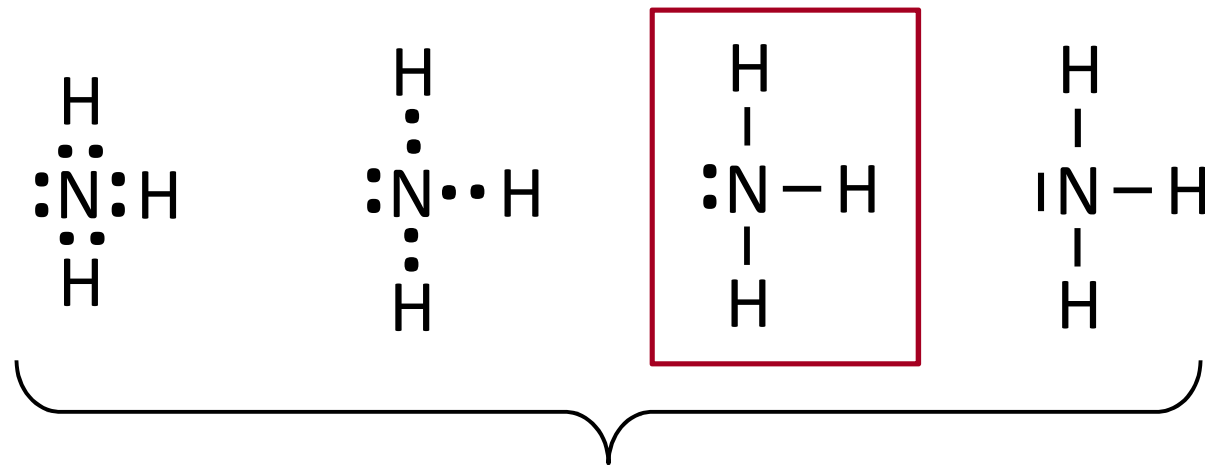


8 elettroni
di valenza
[He] $2s^2 2p^6$

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

? HNO_3 ?

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

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 $\cdot$

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

strutture di Lewis

? HNO₃ ?

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

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 $\cdot$

$$V = 24$$

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

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

? HNO_3 ?

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

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

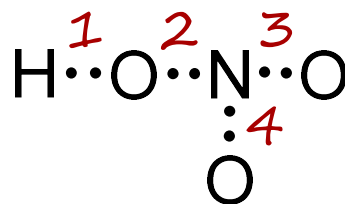
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

$$V = 24$$

$$T = 34$$

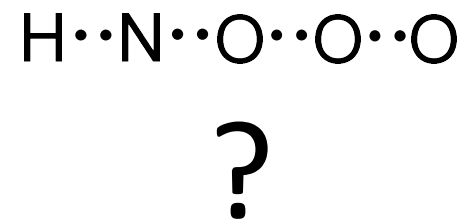
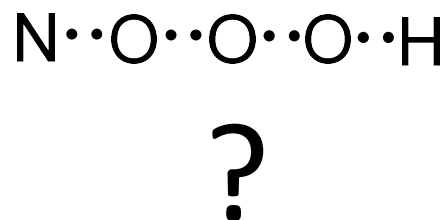
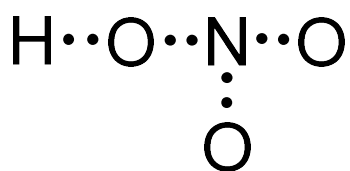
$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



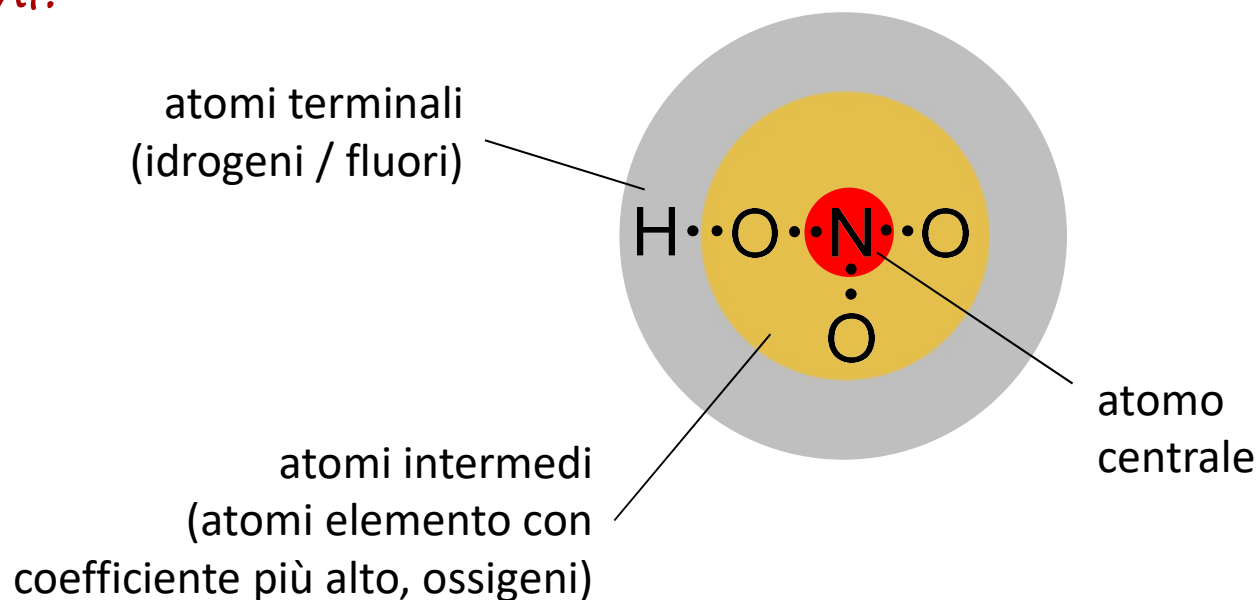
4 legami
(8 elettroni)
 e^- rimanenti: 16

strutture di Lewis

passaggio più difficile: come sistemare / connettere gli atomi?



*per anidridi, ossiacidi
e ossoanioni:*



strutture di Lewis

? HNO_3 ?

5. se rimangono ancora legami da assegnare, assegnare legami doppi (2 coppie) o tripli (3 coppie) tra C,N,O,S, prendendoli da V

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

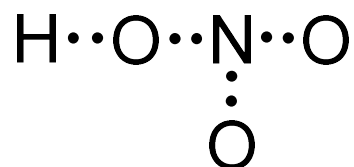
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

? 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) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

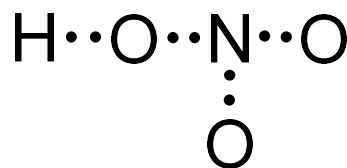
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

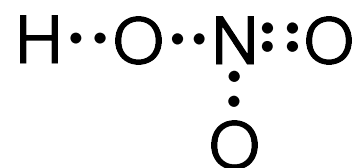
$$V = 24$$

$$T = 34$$

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



4 legami
(8 elettroni)



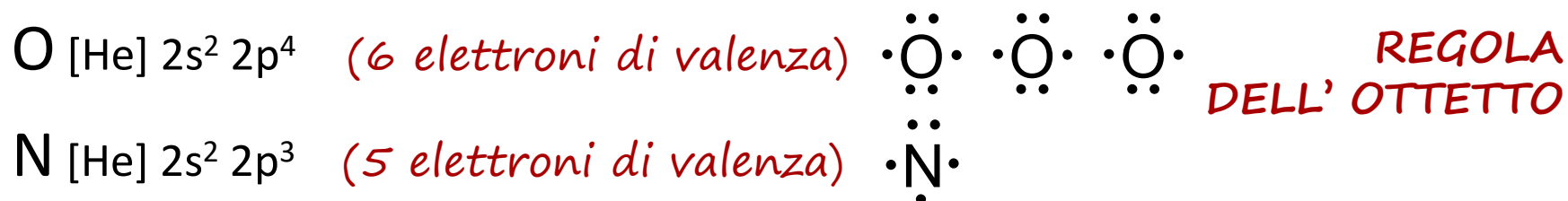
5 legami
(10 elettroni)
 e^- rimanenti: 14

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*

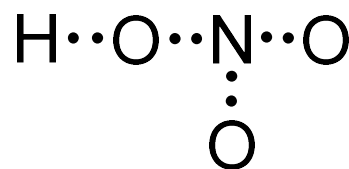
* tranne H



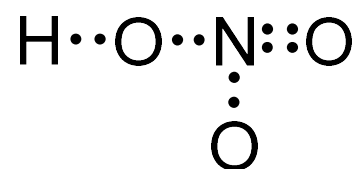
$V = 24$

$T = 34$

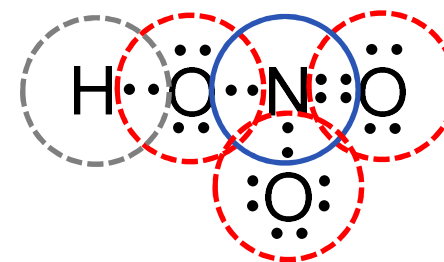
$N^\circ \text{ legami} = 5$



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) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

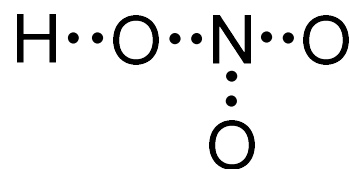
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

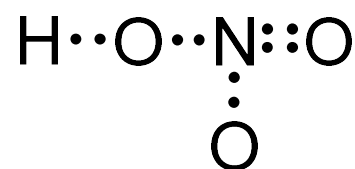
$V = 24$

$T = 34$

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

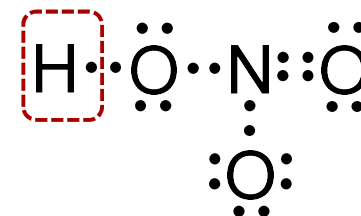


4 legami
(8 elettroni)



5 legami
(10 elettroni)

$1 - 1 = 0$



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) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

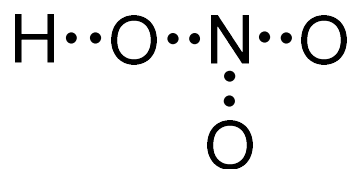
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

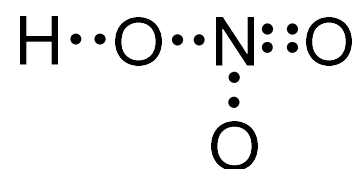
$$V = 24$$

$$T = 34$$

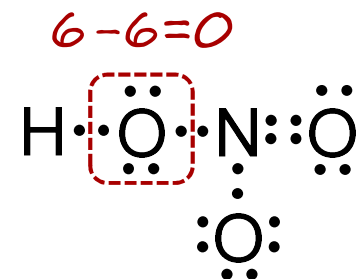
$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



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) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

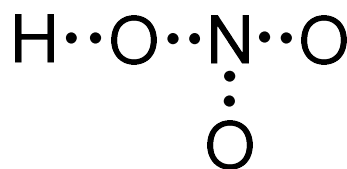
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

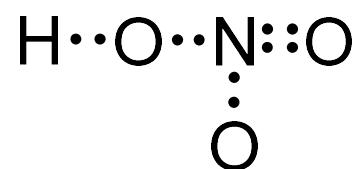
$$V = 24$$

$$T = 34$$

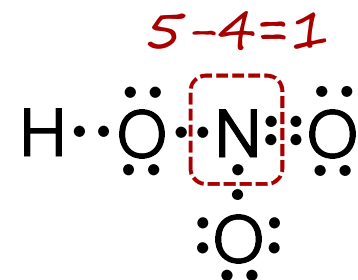
$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



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) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

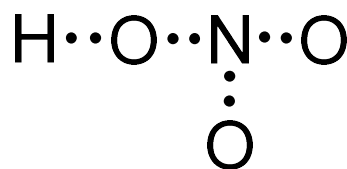
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

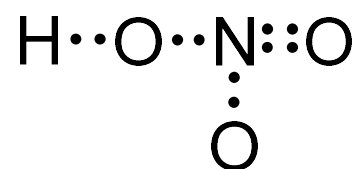
$$V = 24$$

$$T = 34$$

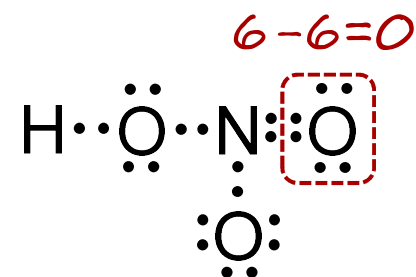
$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



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) $\cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$

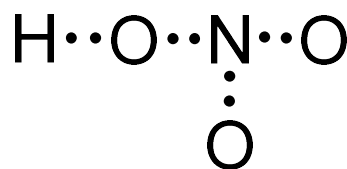
N [He] $2s^2 2p^3$ (5 elettroni di valenza) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

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

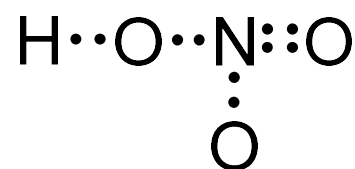
$$V = 24$$

$$T = 34$$

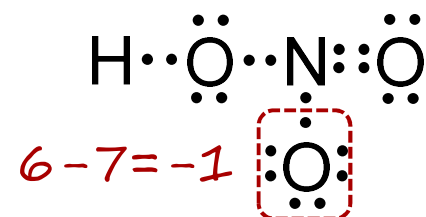
$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



4 legami
(8 elettroni)



5 legami
(10 elettroni)



$$6 - 7 = -1$$

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) $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$

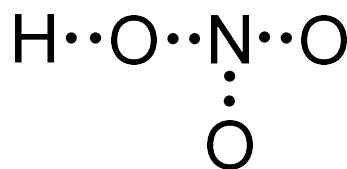
H $1s^1$ (1 elettrone di valenza) H $\cdot$

*somma delle cariche formali
= carica molecola o ione*

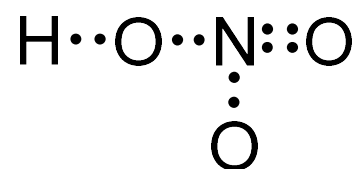
$$V = 24$$

$$T = 34$$

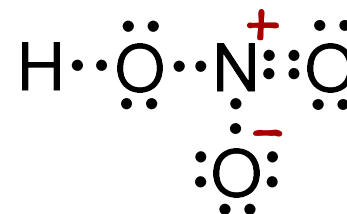
$$N^\circ \text{ legami} = 5$$



*4 legami
(8 elettroni)*



*5 legami
(10 elettroni)*



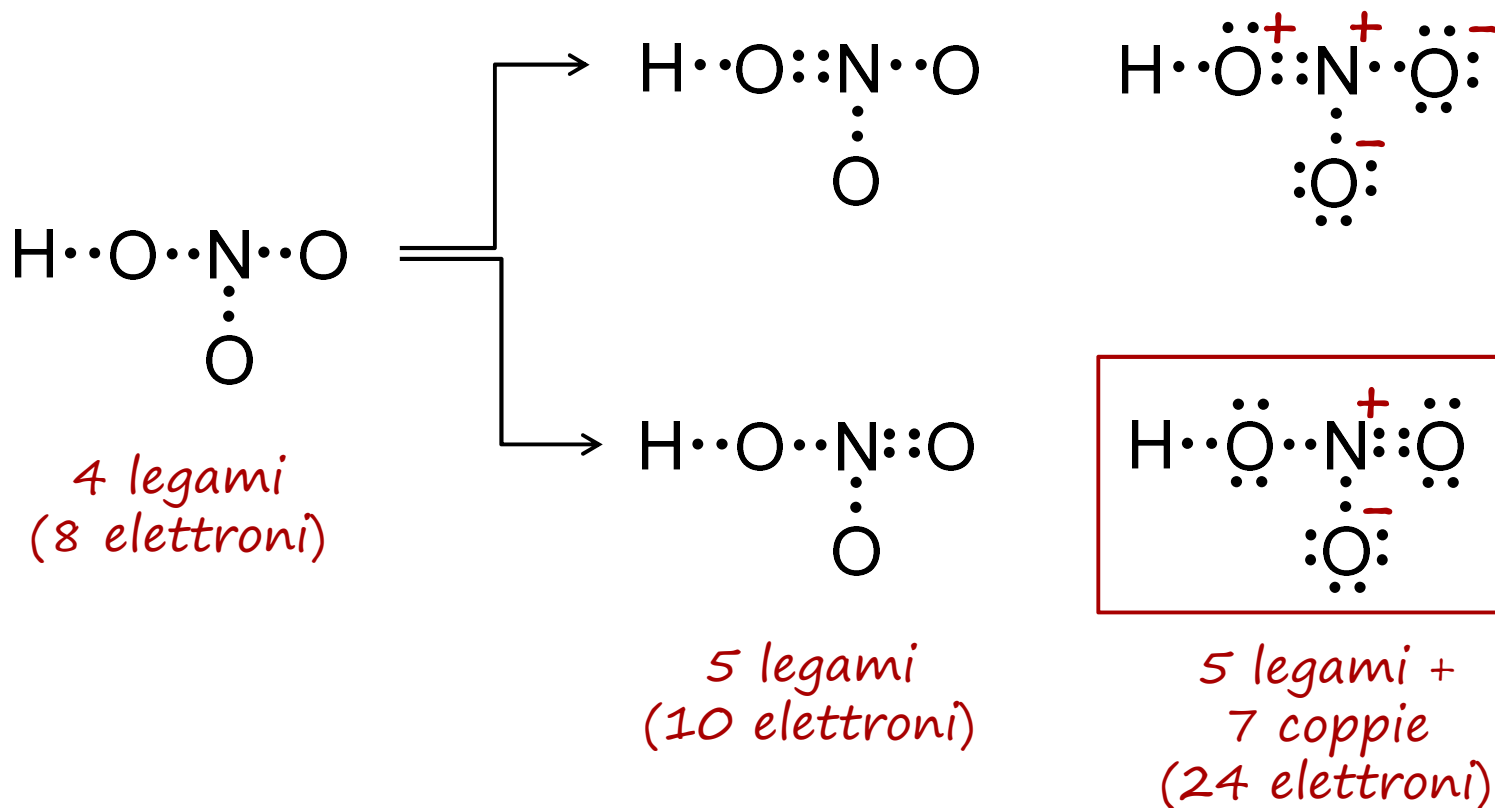
*5 legami +
7 coppie
(24 elettroni)*

strutture di Lewis

? HNO_3 ?

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

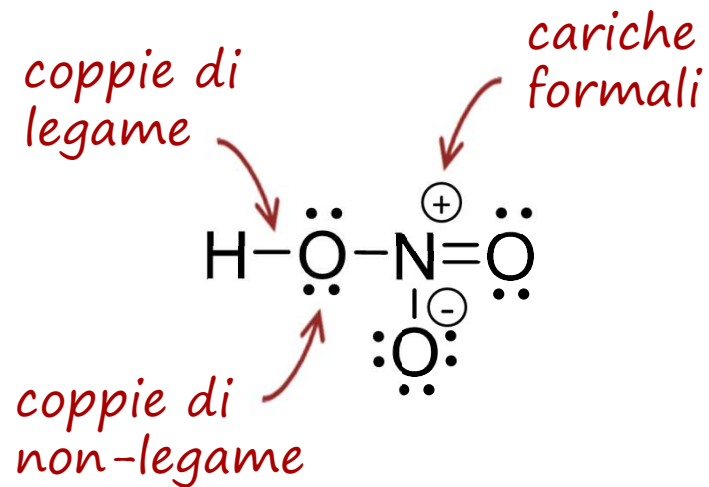
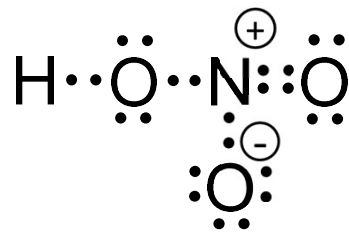
8. *in caso di più strutture possibili, scegliere quella col minor numero di cariche formali*



strutture di Lewis

? HNO_3 ?

struttura di Lewis più corretta



algoritmo per costruire le strutture di Lewis

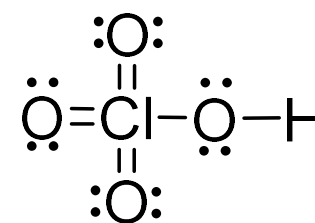
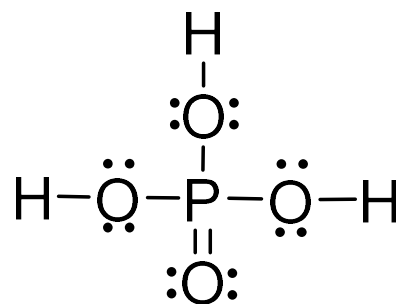
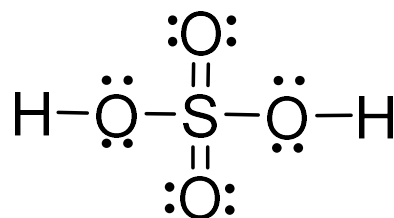
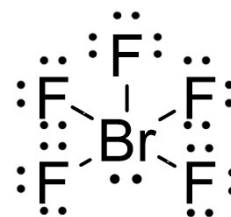
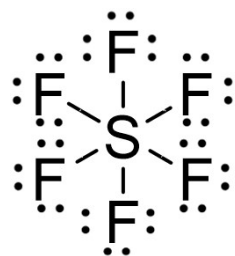
1. calcolare il **totale di elettroni di valenza (V)**, aggiungendo o sottraendo elettroni nel caso di ioni
2. calcolare il **numero totale (T)** di elettroni necessario affinché ciascun atomo abbia 8 elettroni (l'idrogeno 2)
3. calcolare il **numero di legami L** (i.e. 2 elettroni condivisi) come $(T - V) / 2$
4. assegnare i legami (i.e. coppie di elettroni di valenza) tra gli atomi della molecola **prendendoli da V**
5. se rimangono ancora legami da assegnare, assegnare **legami doppi** (2 coppie) o **tripli** (3 coppie) tra C, N, O, S, prendendoli da V
6. se rimangono ancora elettroni di valenza, sistemarli come coppie di non-legame, in modo che tutti gli atomi abbiano 8 elettroni*
7. calcolare la **carica formale** (= elettroni di valenza - elettroni nella struttura di Lewis, equamente divisi per ciascun atomo)
8. in caso di più strutture possibili, scegliere quella col **minor numero di cariche formali**

eccezioni alla regola dell'ottetto*

** possibili più o meno
di 8 elettroni condivisi*

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

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

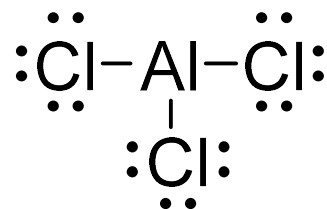
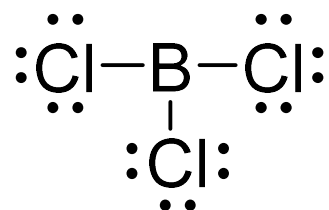


eccezioni alla regola dell'ottetto*

* possibili più o meno
di 8 elettroni condivisi

2. ottetto incompleto (meno di 8 elettroni condivisi)

comune per H, B, Al

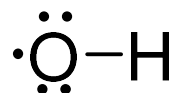


eccezioni alla regola dell'ottetto*

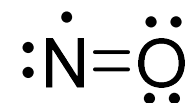
* possibili più o meno
di 8 elettroni condivisi

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

comune per N, O ed altri



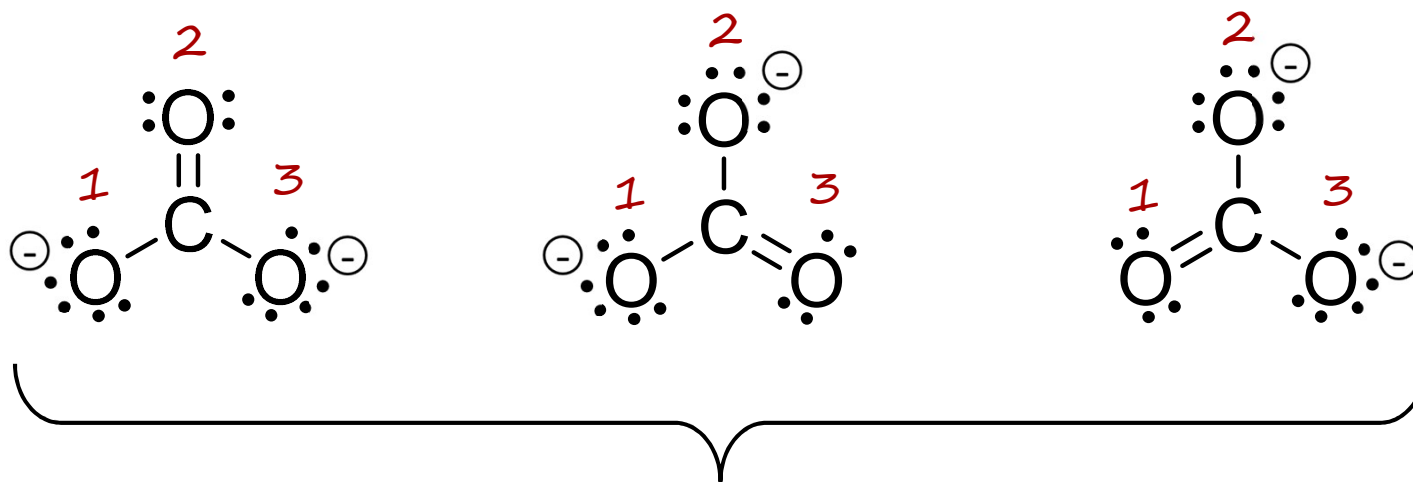
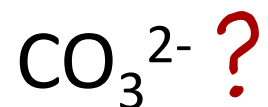
(radicale ossidrilico,
idrossile o ossidrilico)



(monossido
di azoto)

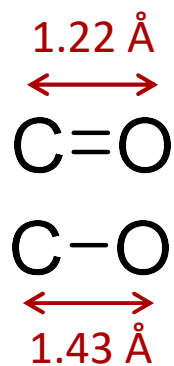
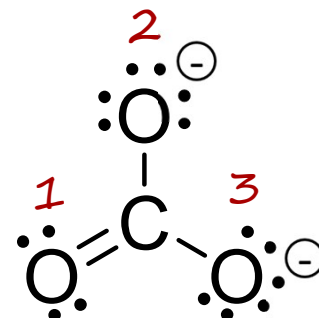
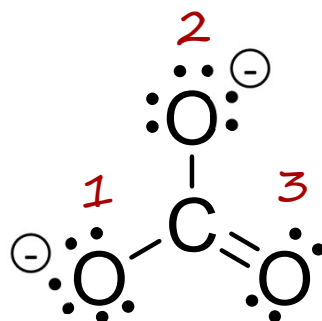
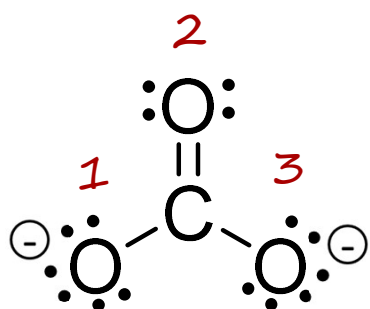
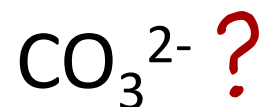
ROS (Reactive Oxygen Species)

mesomeria (o risonanza)

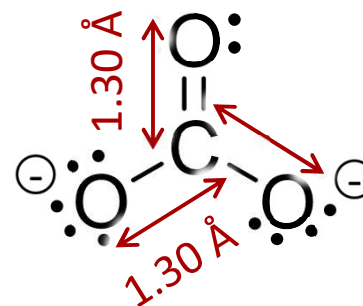


*strutture equivalenti tra loro
tutte 1 legame doppio e 2 legami singoli*

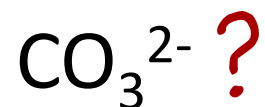
mesomeria (o risonanza)



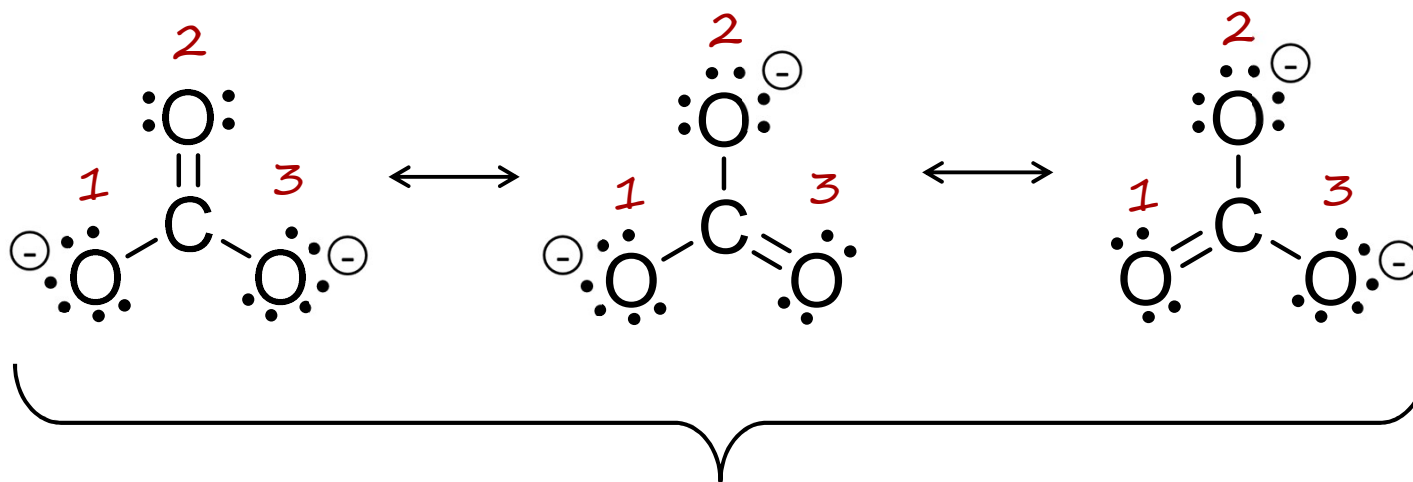
*distanza tra C e O
misurata nel CO_3^{2-} :
1.30 Å !!!*



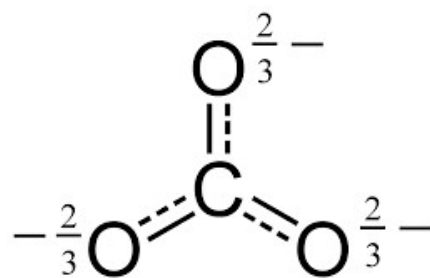
mesomeria (o risonanza)



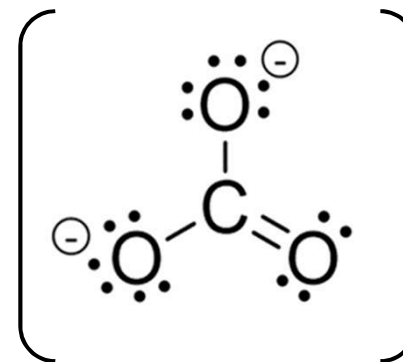
strutture LIMITE



limite del
formalismo
di Lewis

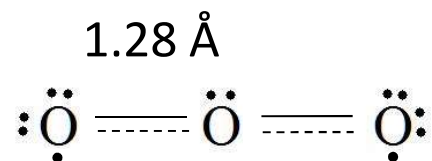
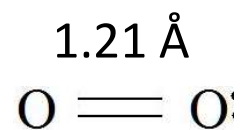
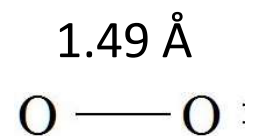
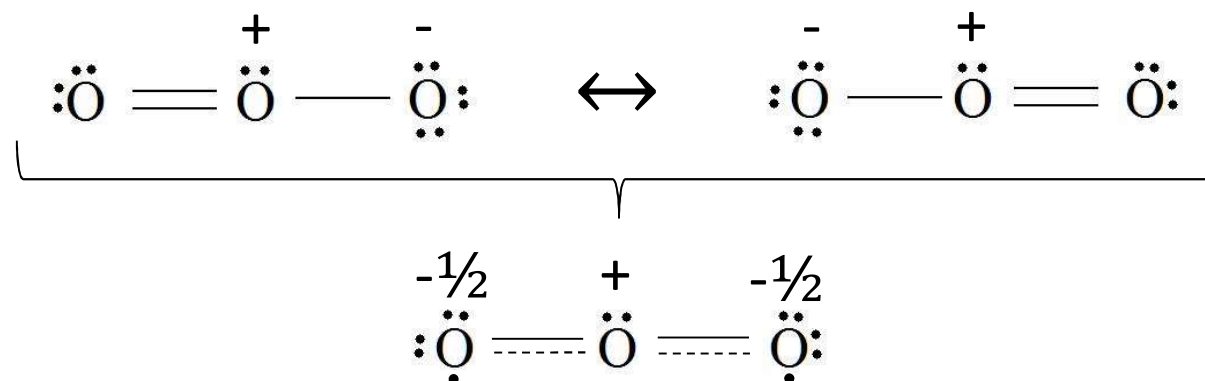


IBRIDO di risonanza



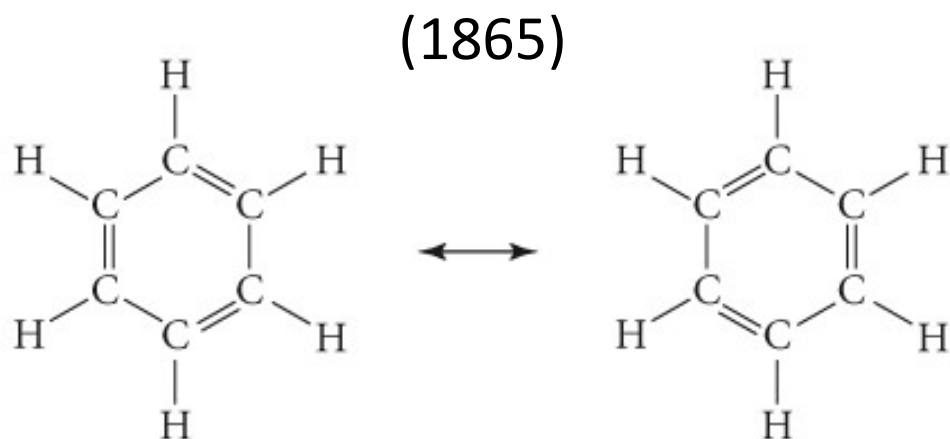
mesomeria (o risonanza)

O₃ ?
ozono

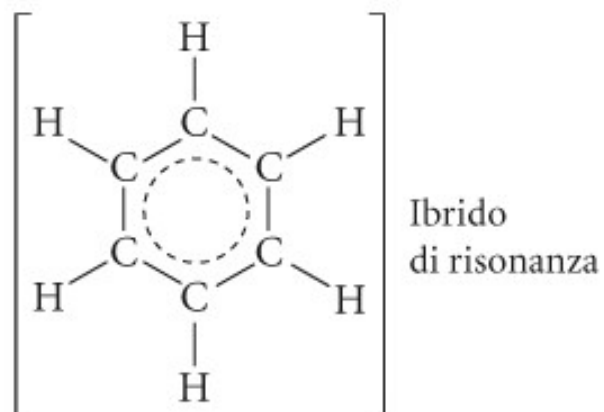


mesomeria (o risonanza)

C_6H_6 ?
benzene



August Kekulé
(1829-1896)



formule ed informazione

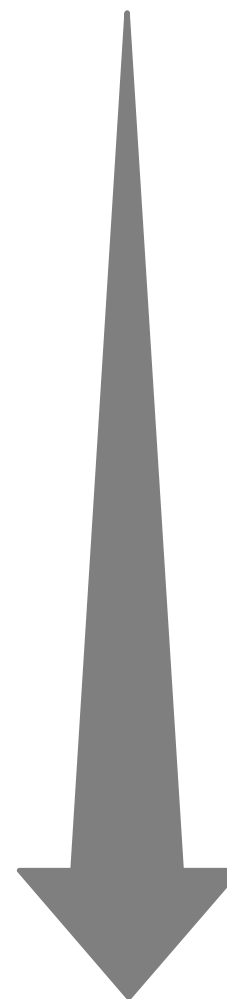
formula...

...minima (o empirica) HO

...molecolare (o bruta) H₂O₂

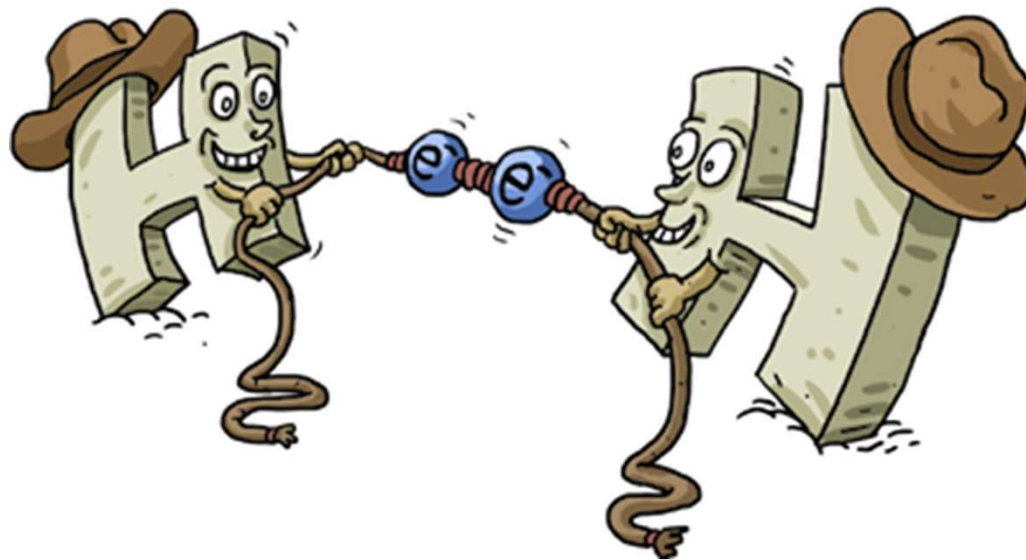
*...di struttura
(o di Lewis)* H-Ö-Ö-H

quantità di
informazioni



legame covalente

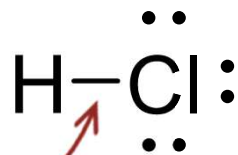
*legame = condivisione di elettroni
(Lewis)*



*...sono sempre
equamente condivisi?*

legame covalente

*legame = condivisione di elettroni
(Lewis)*



*condivisione
NON equa*

rappresentazione di molecole

diagramma
di Lewis

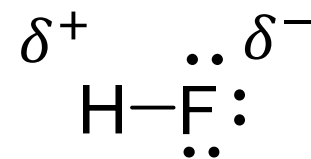
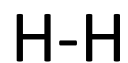
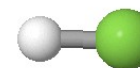
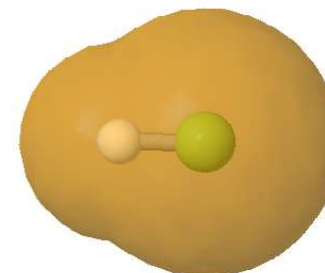
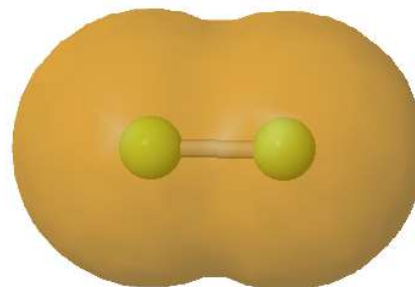
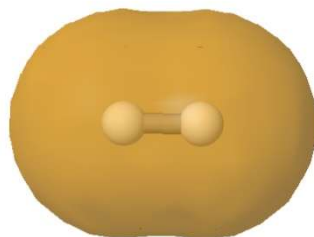


diagramma
sfere e bastoncini



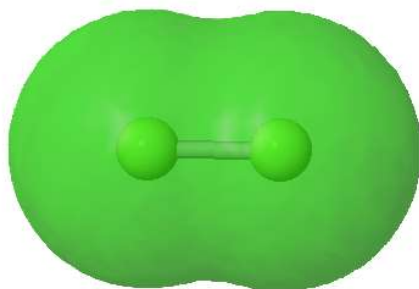
superficie
molecolare



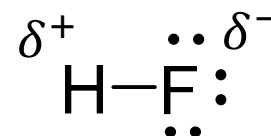
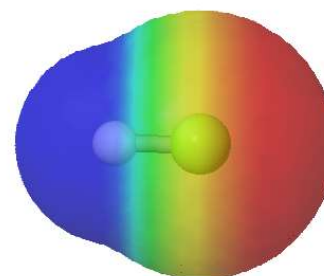
rappresentazione di molecole

Molecular Electrostatic
Potential (MEP)

*condivisione
equa*



*condivisione
NON equa*



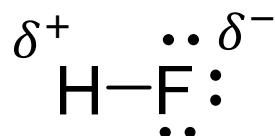
*eccesso di
carica
negativa*

δ^-



δ^+

*eccesso di
carica
positiva*



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

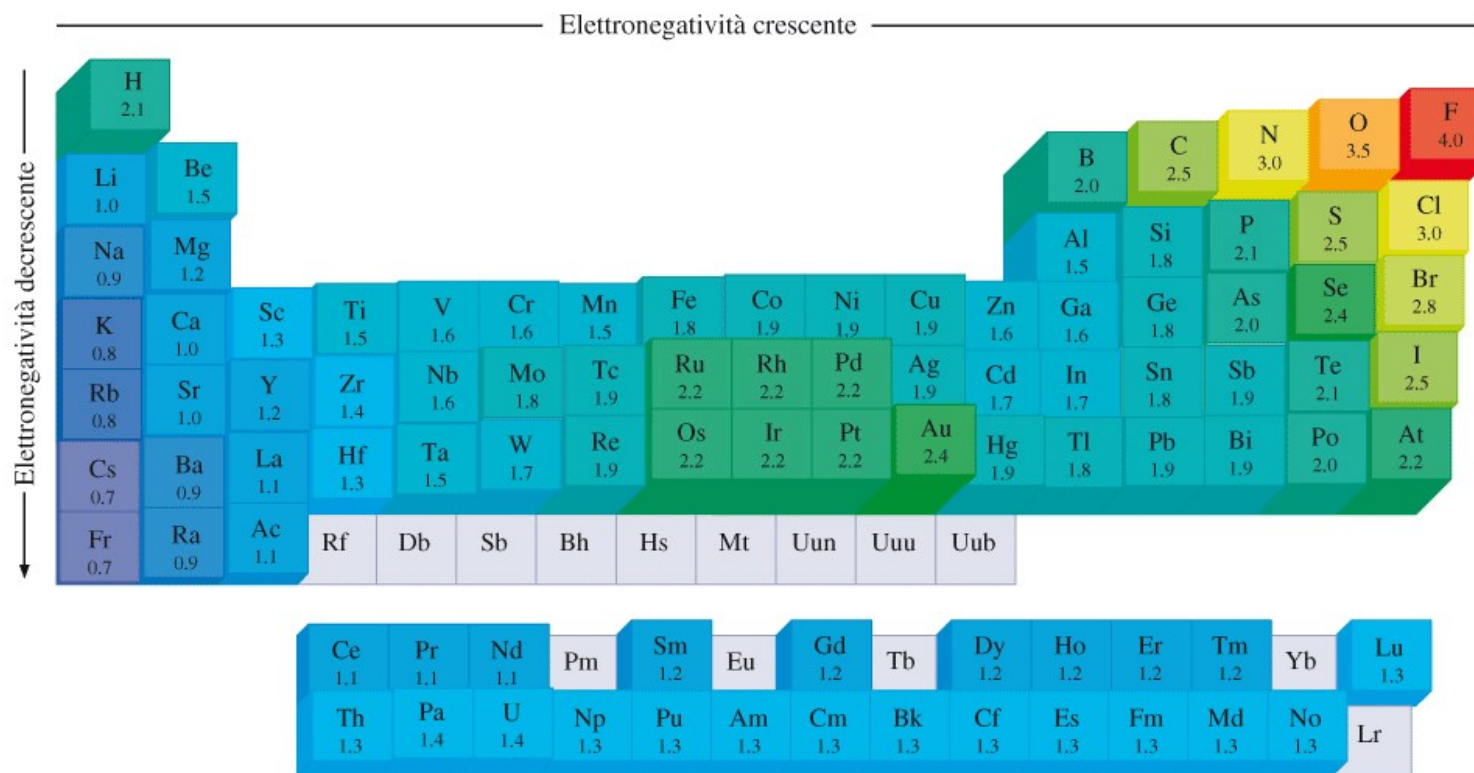


elettronegatività
(Mullikan)

media aritmetica di affinità
elettronica ed energia di
ionizzazione

H 3.06 F 4.42

elettronegatività di Pauling (1931)



elettronegatività (χ)

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

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

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

contributo covalente (teorico)

energie di dissociazione

elettronegatività di Pauling (1931)

- Spiega meglio elettronegatività Pauling

$$E_{(H-F)} = 569 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{(H-H)} = 436 \text{ kJ/mol}$$

$$E_{(F-F)} = 160 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{(H-F)} = E_{(H-F)} - \frac{1}{2} [E_{(H-H)} + E_{(F-F)}]$$

$$\Delta_{(H-F)} = 569 - \frac{1}{2} [436 + 160] = 431 \text{ kJ/mol}$$

$$|\chi_H - \chi_F| = 0.102 \cdot \sqrt{431} = 2.11$$

elettronegatività (χ)

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

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

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

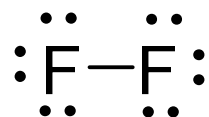
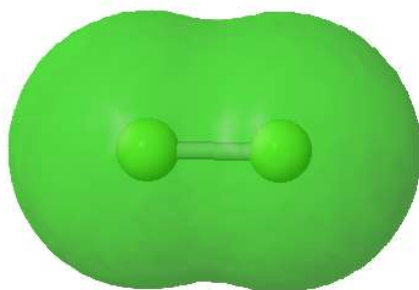
contributo covalente (teorico)

↑ energie di dissociazione ↑

legami covalenti polari e puri

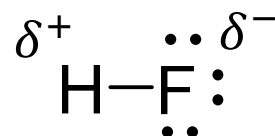
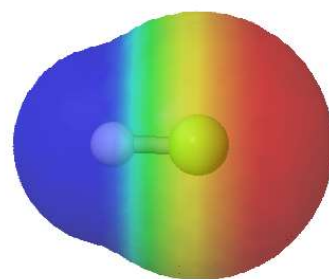
legame covalente
PURO

*condivisione
equa*



legame covalente
POLARE

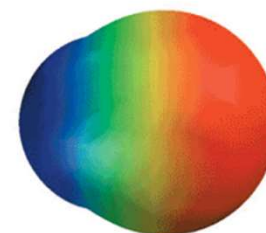
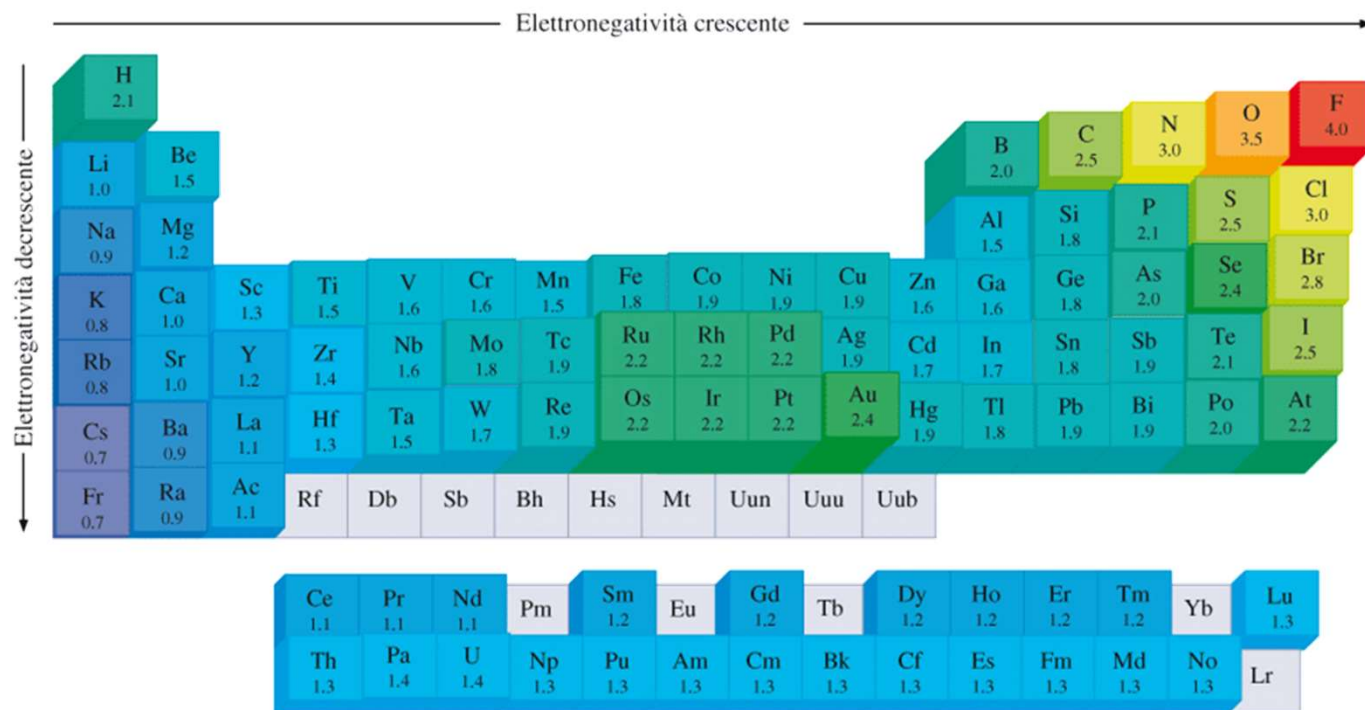
*condivisione
NON equa*



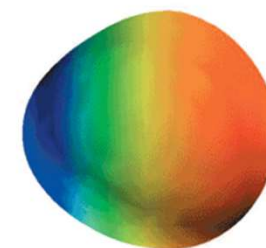
differenza di
elettronegatività



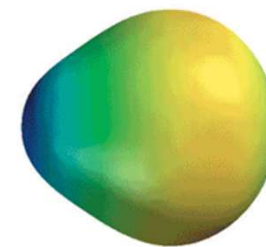
natura polare
del legame



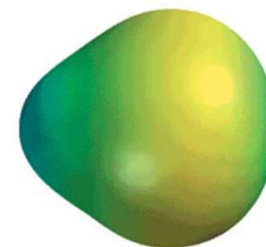
HF



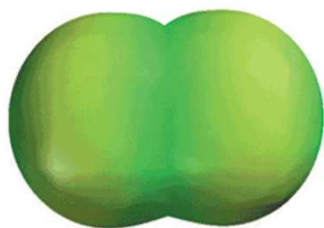
HCl



HBr



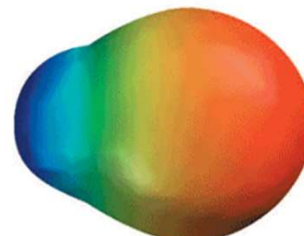
HI



F₂

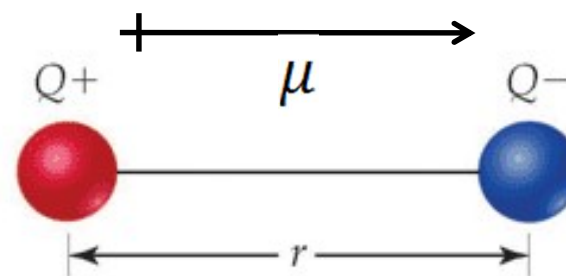
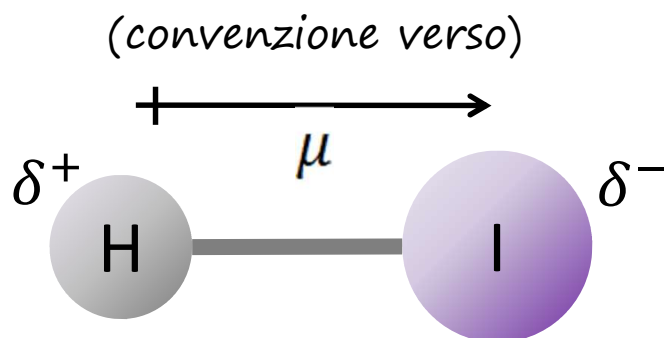


HF



LiF

momento di dipolo elettrico



$$\mu = Qr$$

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

TABELLA 8.8 Momenti dipolari di alcuni composti binari			
Composto	Momento dipolare (D)*	Composto	Momento dipolare (D)*
H ₂	0.00	ClF	0.88
HF	1.91	BrF	1.29
HCl	1.07	NO	0.16
HBr	0.79	CO	0.13
HI	0.38	O ₂	0.00

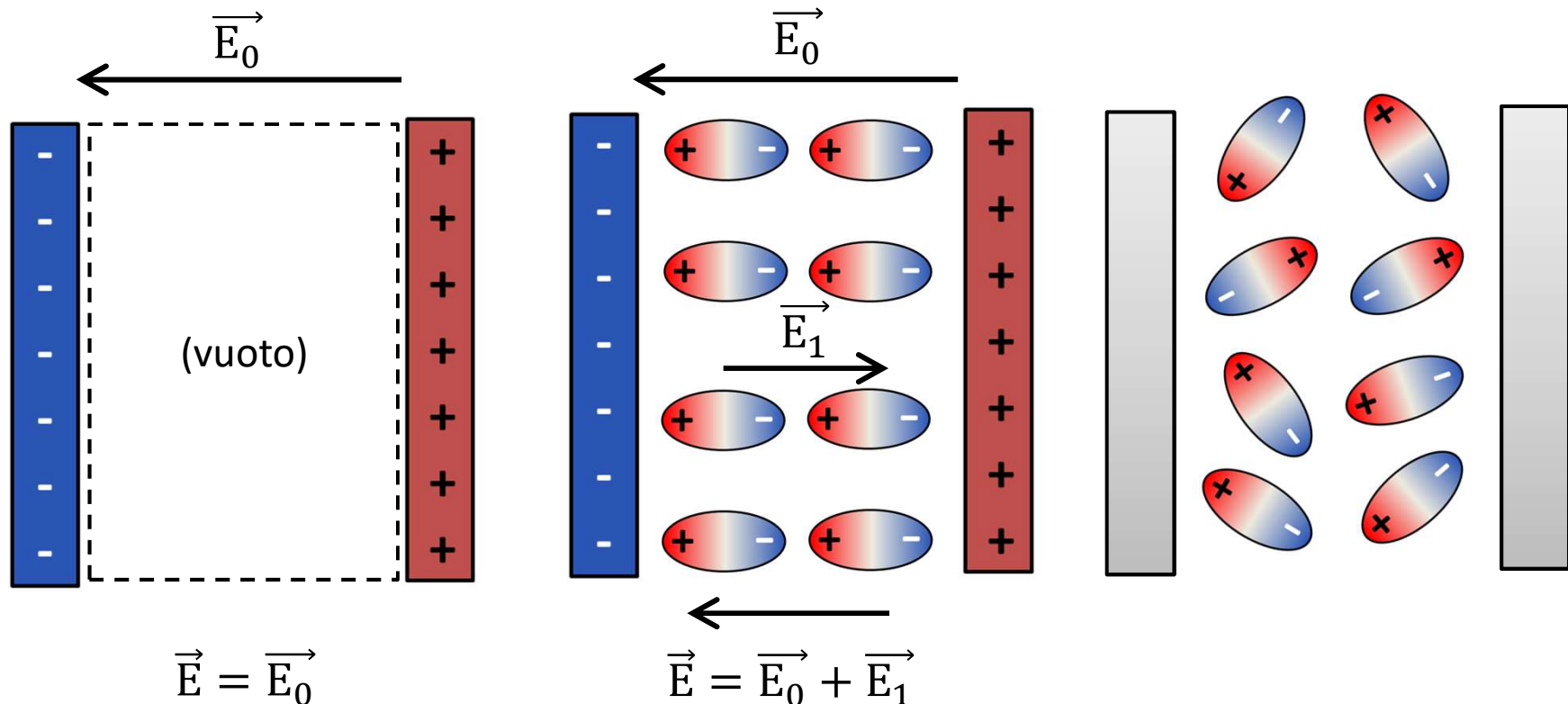
*D sta per debye.

misura del momento di dipolo

da misure di
capacità
elettrica

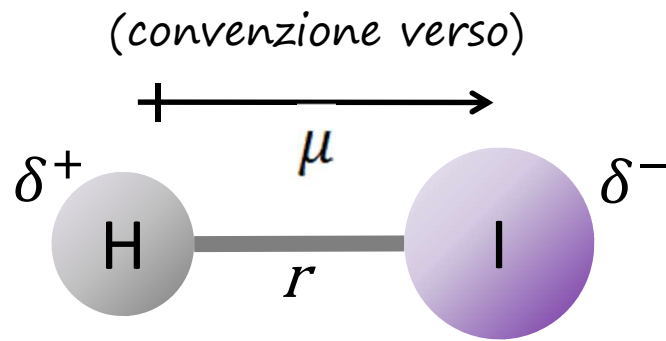
$$C \propto \frac{1}{|E|}$$

capacità inversamente
proporzionale al
campo tra le piastre



↓ diminuzione E
↑ aumento C

momento di dipolo elettrico



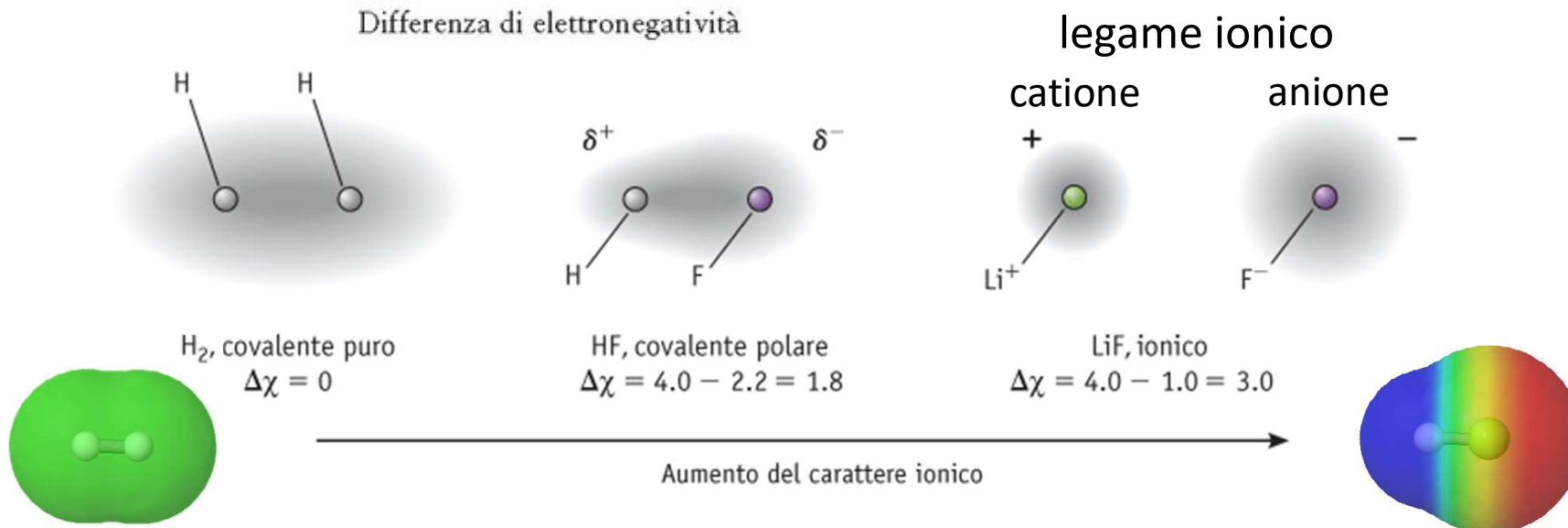
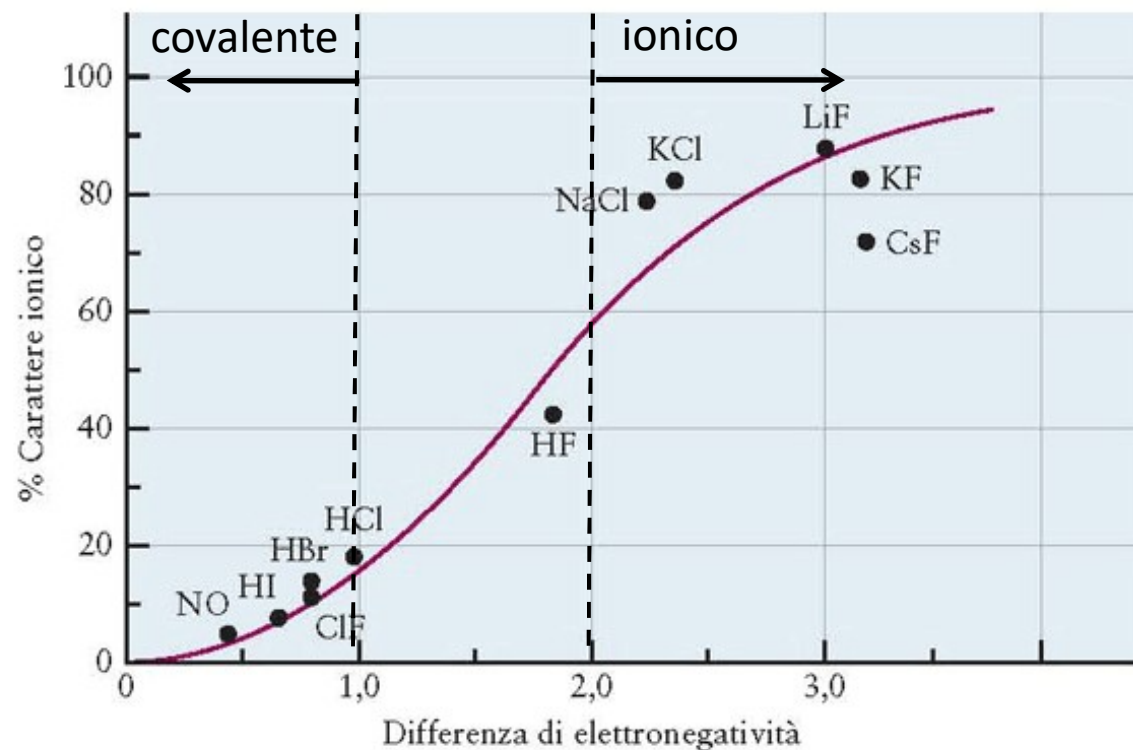
$$\mu = Qr$$

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

teorico

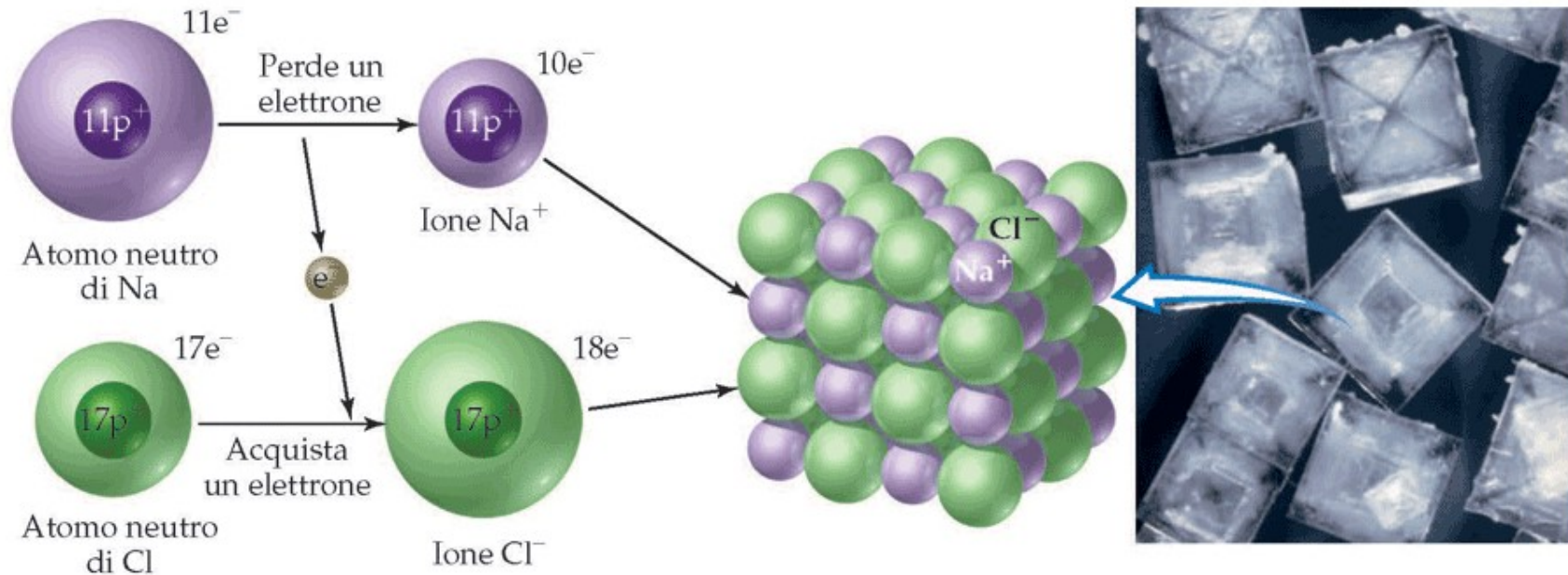


il legame ionico

$\Delta\chi > 2.0$
elevata differenza
in elettronegatività



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



il legame ionico

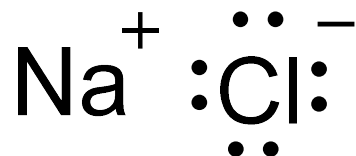
$\Delta\chi > 2.0$
elevata differenza
in elettronegatività



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



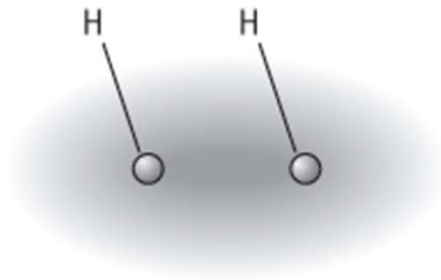
*(notazione di Lewis
per composti ionici)*



legame chimico

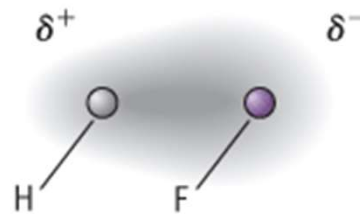
condivisione o trasferimento di elettroni

elettroni condivisi
equamente



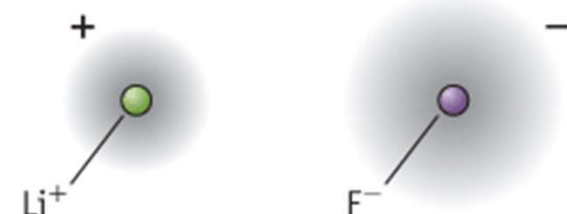
covalente

elettroni condivisi
iniquamente



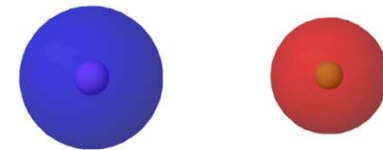
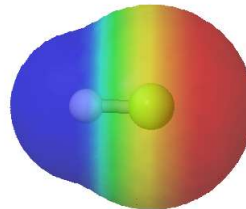
covalente polare

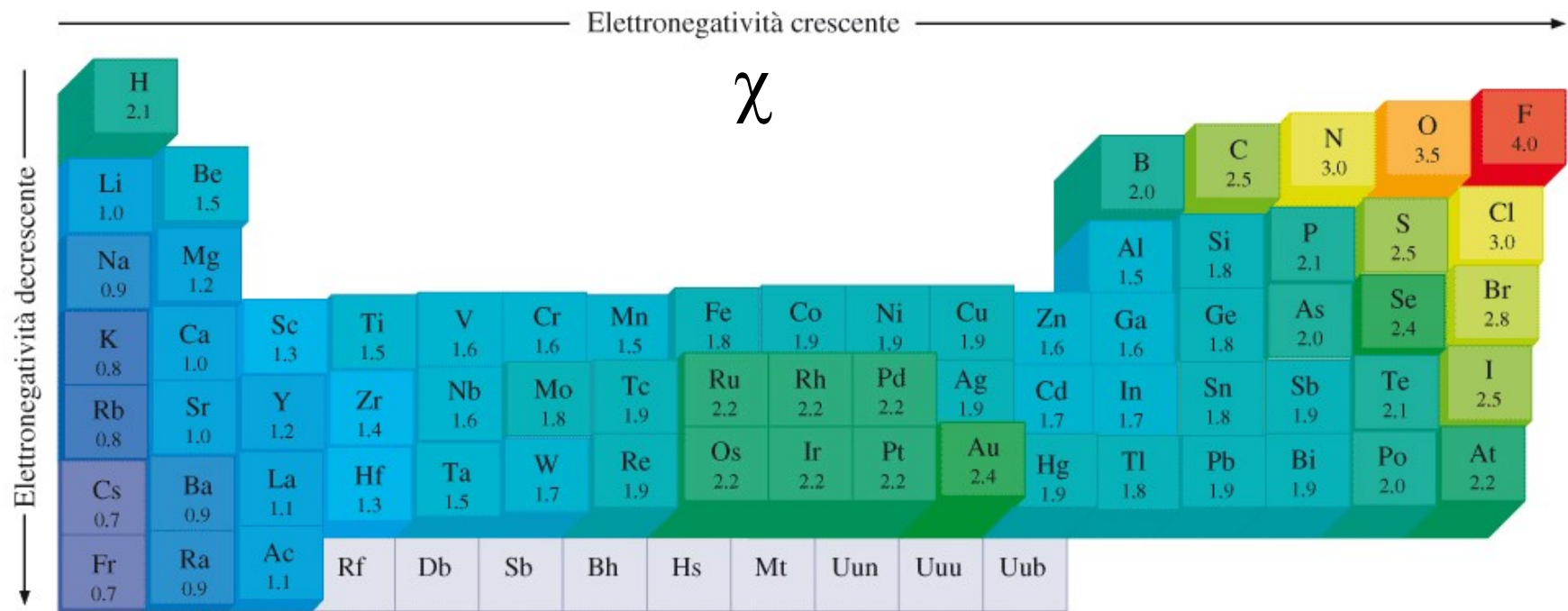
elettroni trasferiti
(attrazione coulombiana)



ionico

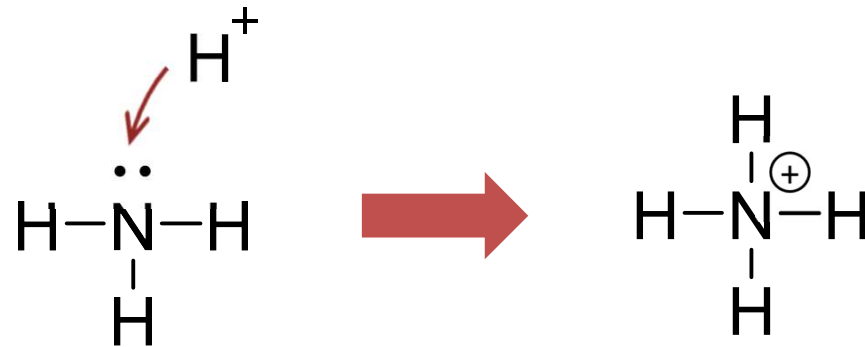
—————→
Aumento del carattere ionico





legame covalente dativo (o di coordinazione)

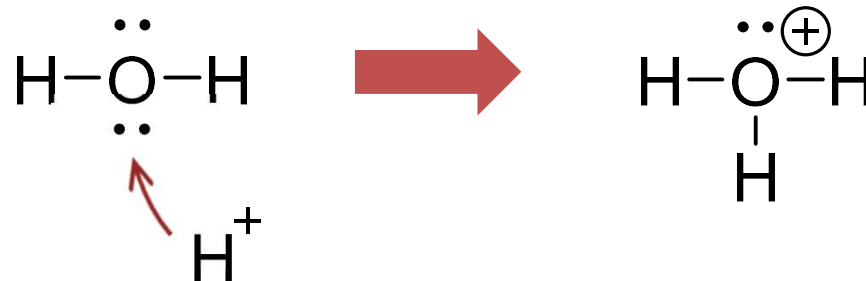
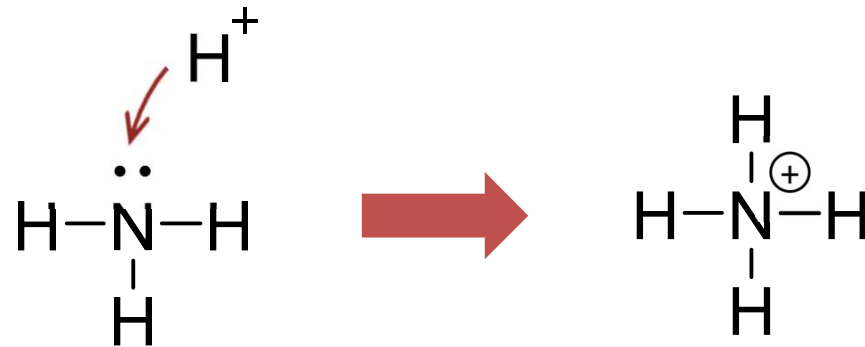
*quando entrambi gli elettroni
di legame sono messi a
disposizione da un atomo*



*(a tutti gli effetti è un
legame covalente)*

legame covalente dativo (o di coordinazione)

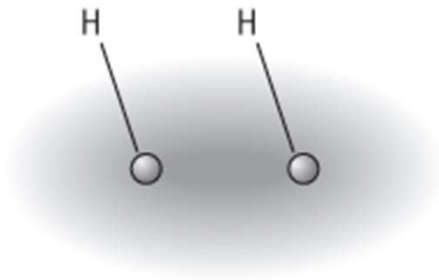
*quando entrambi gli elettroni
di legame sono messi a
disposizione da un atomo*



legame chimico

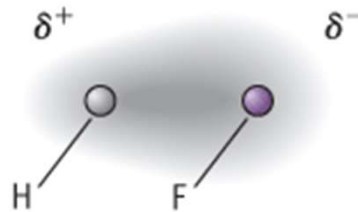
condivisione o trasferimento di elettroni

elettroni condivisi
equamente



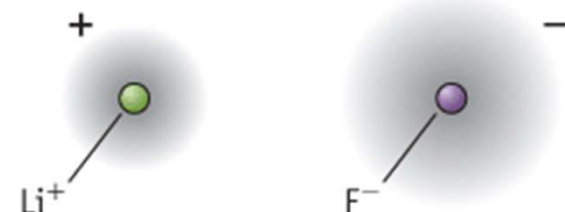
covalente

elettroni condivisi
iniquamente



covalente polare

elettroni trasferiti
(attrazione coulombiana)



ionico

—————→
(dativo) Aumento del carattere ionico

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

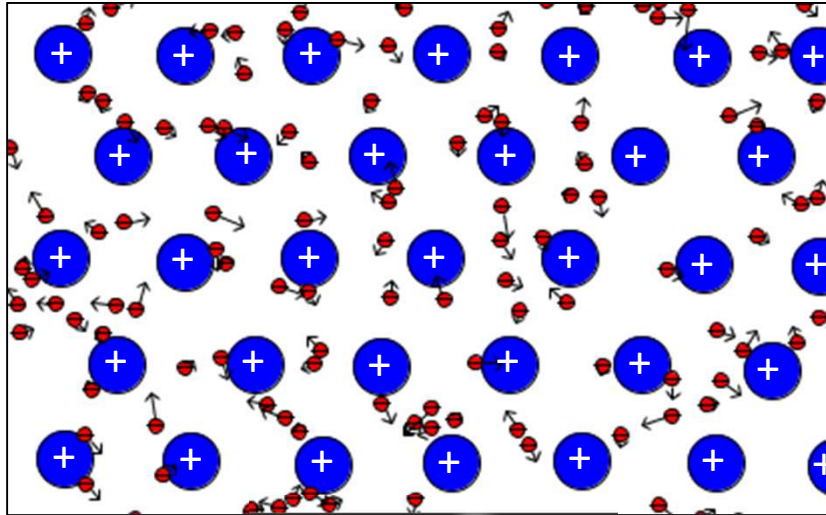
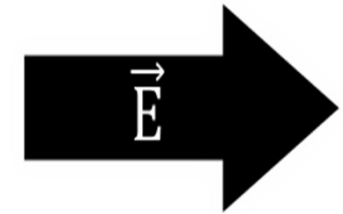
il legame metallico (parte I)



caratteristiche dei metalli

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

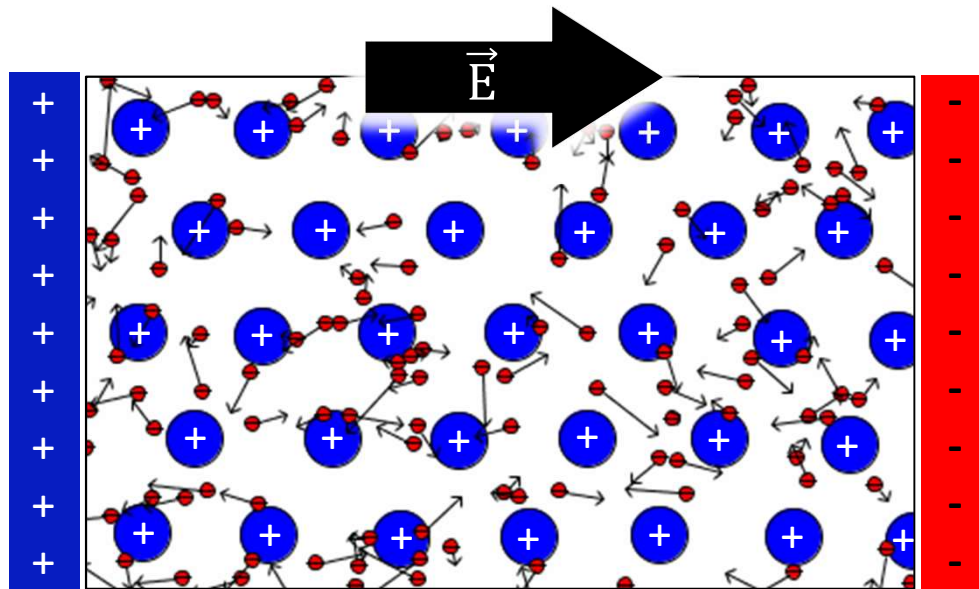
il modello di Drude-Lorentz



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)

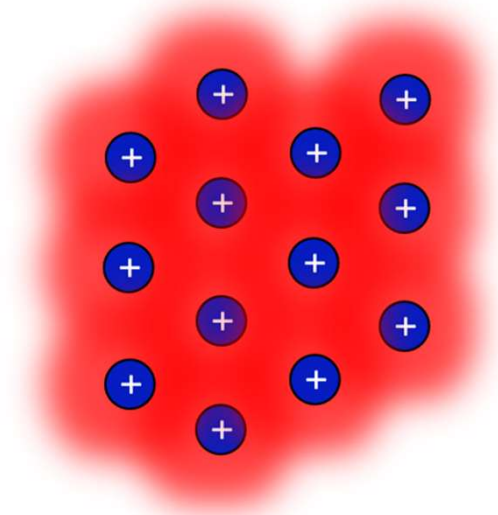
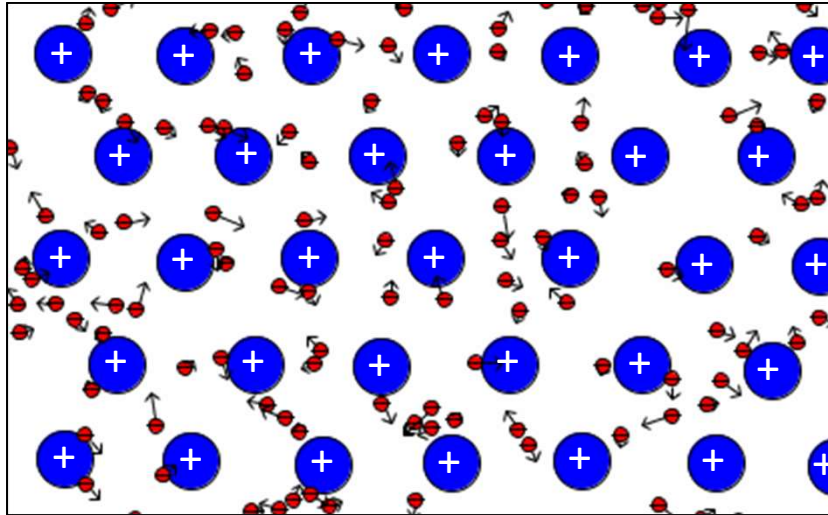


se applichiamo un
campo elettrico esterno,
elettroni liberi di muoversi

spiega

- *conducibilità elettrica*
- *lucentezza*
- *effetto fotoelettrico*

il modello di Drude-Lorentz



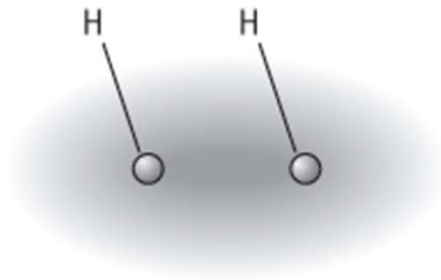
*modello molto semplice,
utile per spiegare alcuni fenomeni*

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

legame chimico

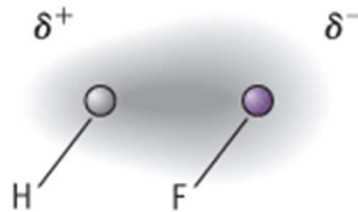
condivisione o trasferimento di elettroni

elettroni condivisi
equamente



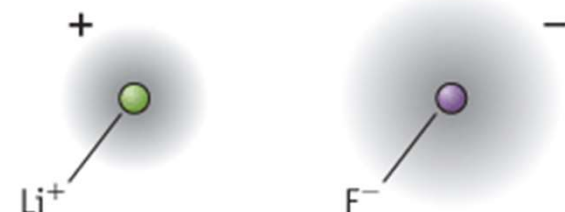
covalente

elettroni condivisi
iniquamente



covalente polare

elettroni trasferiti
(attrazione coulombiana)



ionico

—————→
(dativo) Aumento del carattere ionico

**legame
metallico**

diagramma di van Arkel - Ketelaar

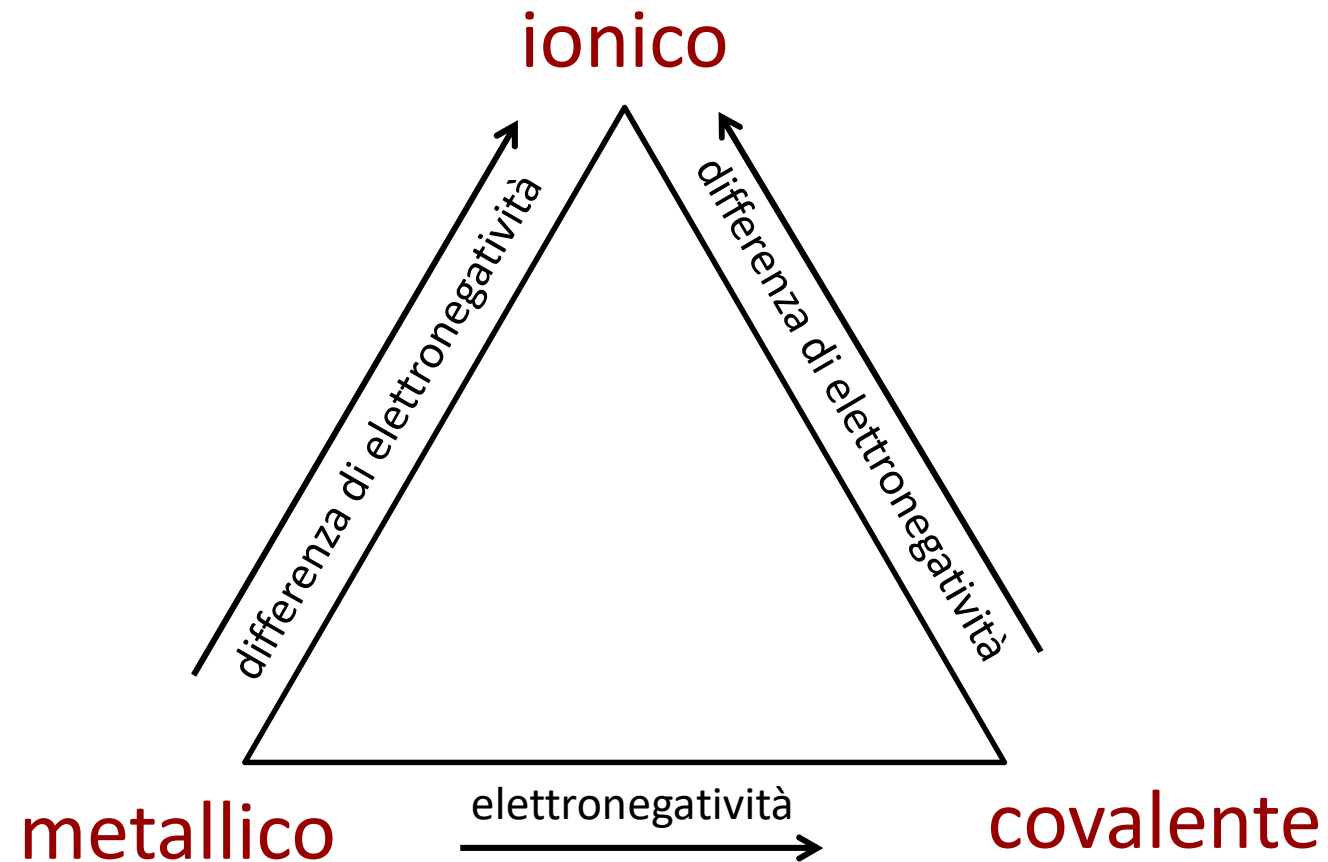
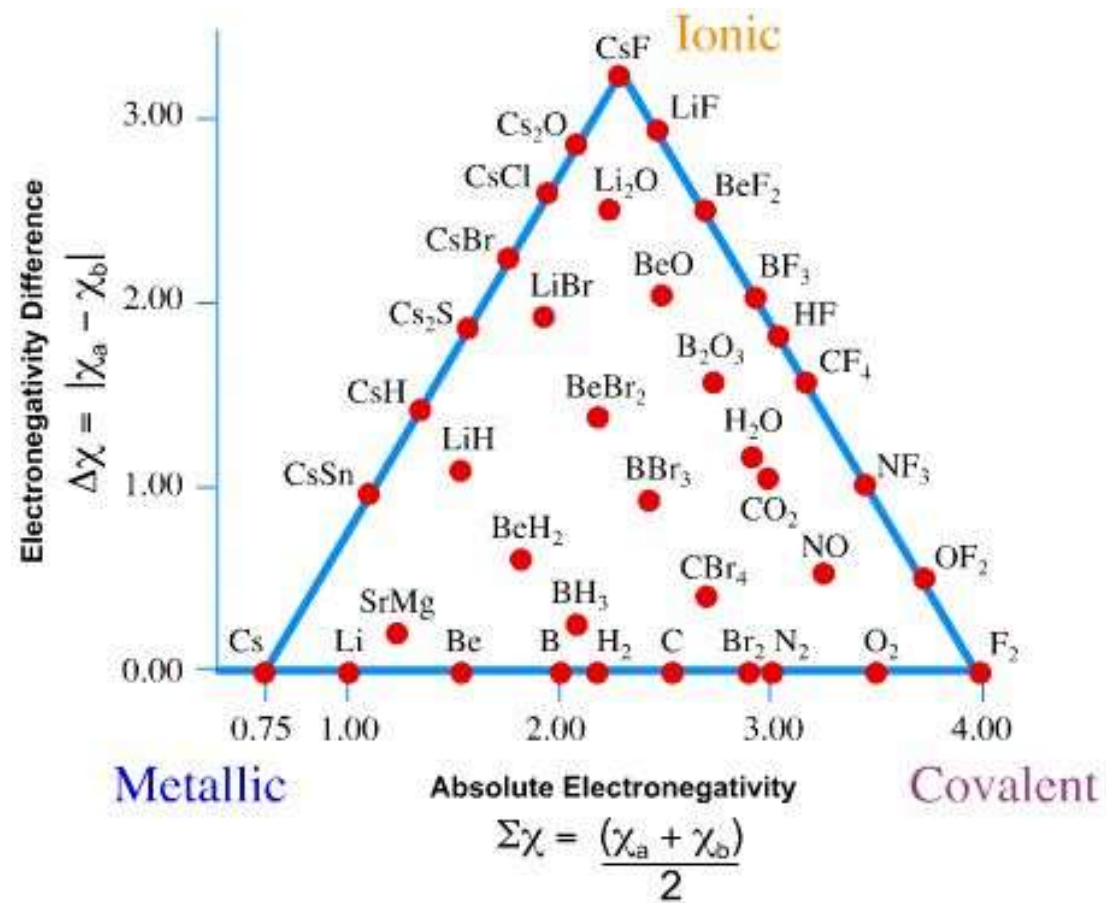


diagramma di van Arkel - Ketelaar



1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
+1 -1																	
+1	+2											+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3	-2	-1	
+1	+2											+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3	-2 +6 +4	-1 +7 +5 +3 +1	
+1	+2											+3	-4 +4 +2	-3 +5 +3	-2 +6 +4	-1 +7 +5 +3 +1	
+1	+2											+3	+2	-3 +5 +3	-2 +6 +4	-1 +7 +5 +3 +1	
+1	+2											+3	+2				

numeri di ossidazione

utili per prevedere
i rapporti atomici
nei composti

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

valenza

elettroni del
guscio più esterno
(n più grande)

• H • N •

$$\cdot \text{H} \quad \cdot \text{N} \cdot$$

ossidazione

carica ipotetica di
un atomo in un
composto
considerando tutti
i legami come
100% ionici

The diagram shows a central Nitrogen (N) atom enclosed in a dashed circle. It is bonded to three Hydrogen (H) atoms. Each bond is represented by a pair of dots (electron pair). Above the N atom is an H atom with a red '1+' charge. To the right of the N atom is an H atom with a red '1+' charge. Below the N atom is an H atom with a red '1+' charge. The Nitrogen atom itself has a red '3-' charge. There is one lone pair of dots on the top of the Nitrogen atom.

Valenza

n° di elettroni che un atomo usa per instaurare legami con altri atomi

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{:N} \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$$

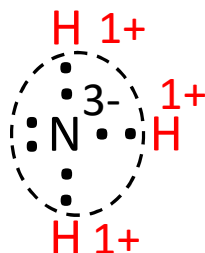
= n° elettroni di valenza — n° elettroni di non legame

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \cdot \\ | \\ \cdot \\ \text{:N} \cdot \cdot \text{H} \\ | \\ \cdot \\ | \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$$

$$= \begin{array}{c} \text{n° elettroni} \\ \text{di valenza} \end{array} - \begin{array}{c} \text{n° elettroni di} \\ \text{non legame} \end{array}$$

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

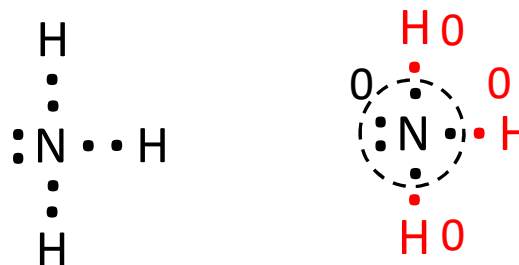
significato fisico

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

utilità

*calcolo rapporti atomici
nei composti*

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

nessuno

*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**

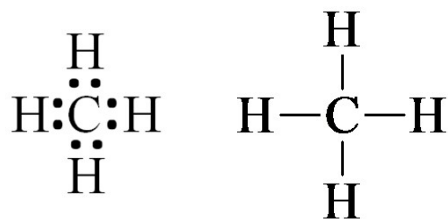


formula di struttura

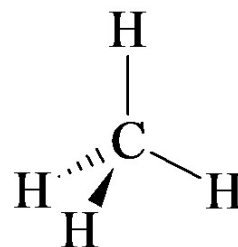
geometria molecolare



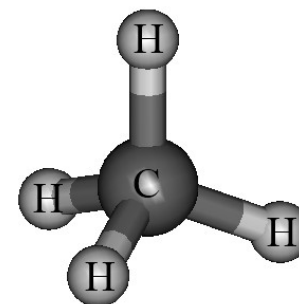
formula
molecolare



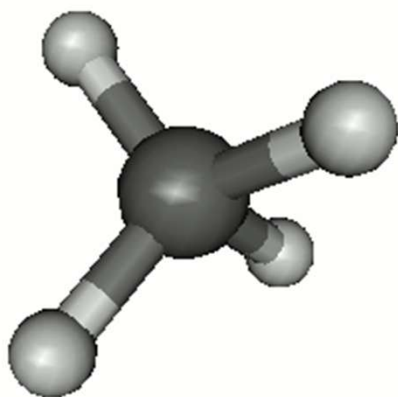
formule di struttura
(diagrammi di Lewis)



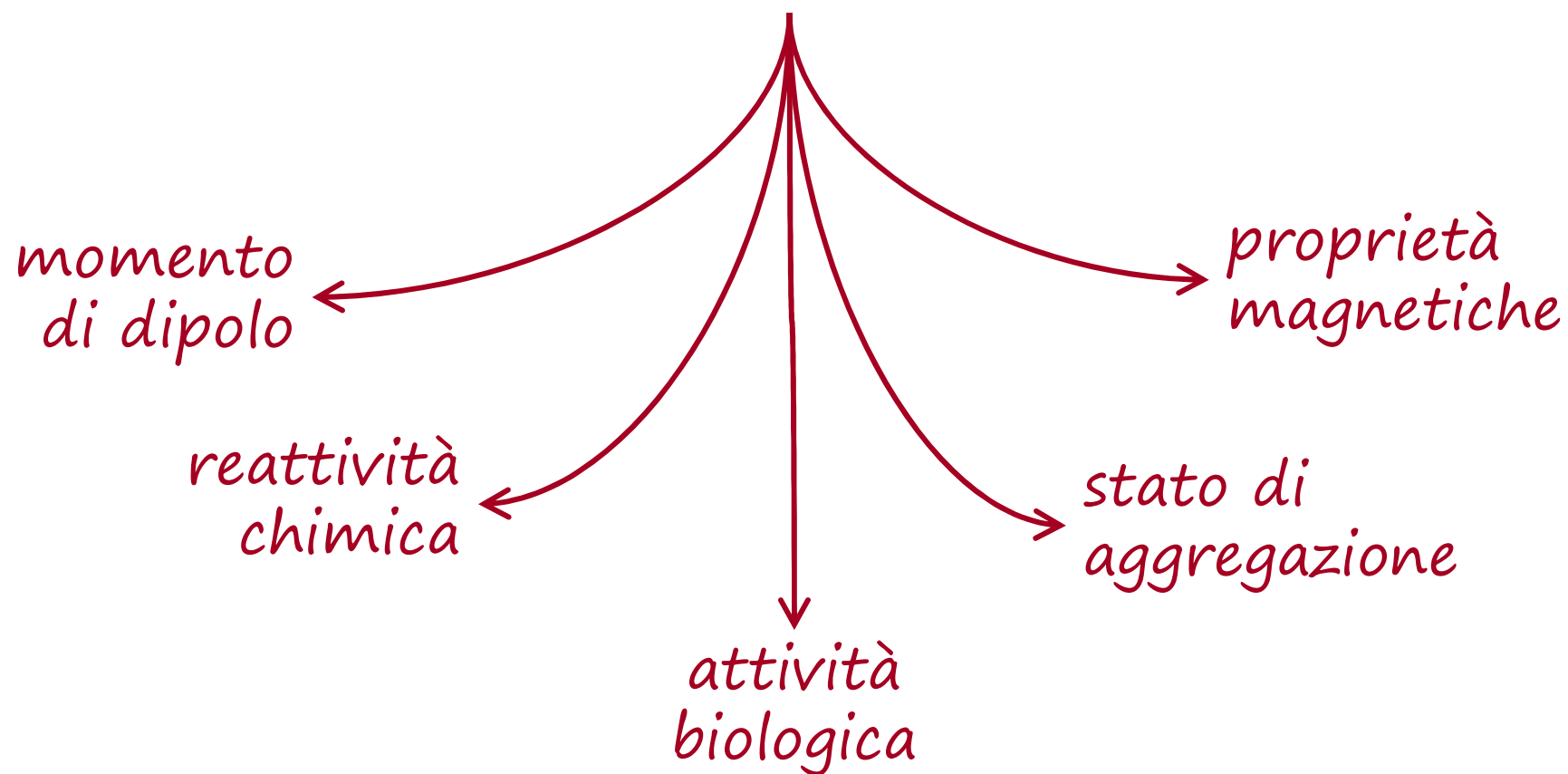
formula di struttura
prospettica



modello a sfere
e bastoncini

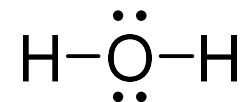
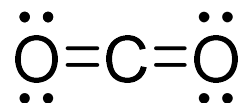


geometria molecolare

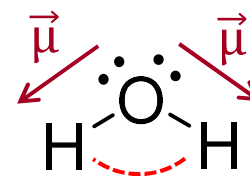
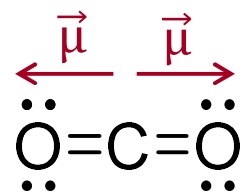


geometria molecolare

struttura di Lewis



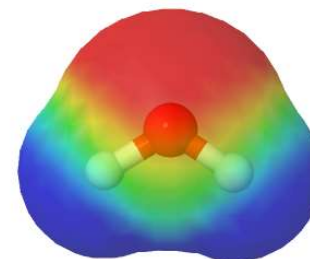
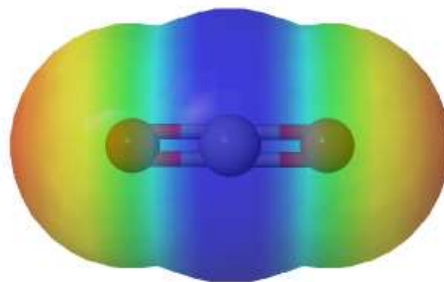
*struttura di Lewis
+ geometria*



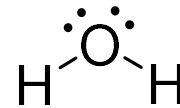
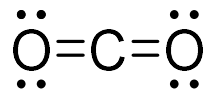
modello B&S



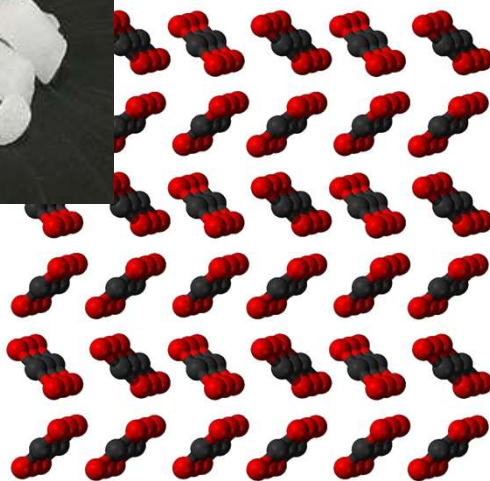
*modello B&S
+ superficie MEP*



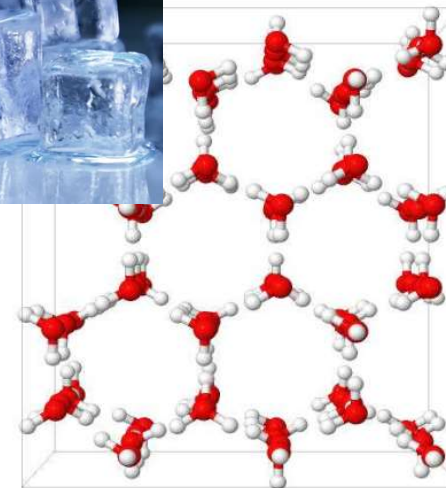
geometria molecolare



1.56 g/cm³



0.92 g/cm³



teoria VSEPR

(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

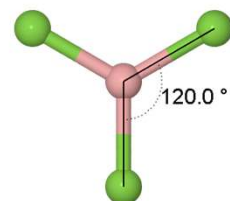
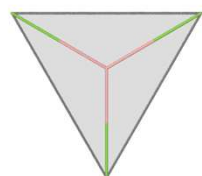
le **coppie elettroniche del guscio di valenza** (i.e. elettroni di legame o di non legame) attorno ad un atomo centrale tendono a disporsi in modo da rendere massima la loro distanza e quindi minima la loro **repulsione**

lineare



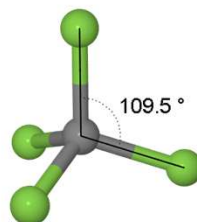
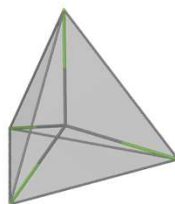
AX₂^{CO₂}
Esempio BeF₂

trigonale planare



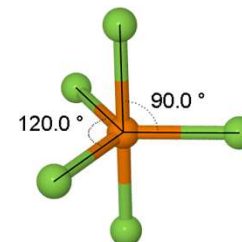
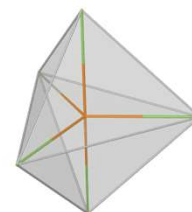
AX₃
Esempio BF₃

tetraedrica



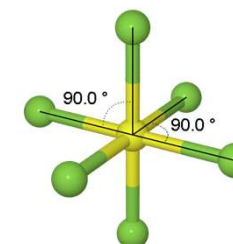
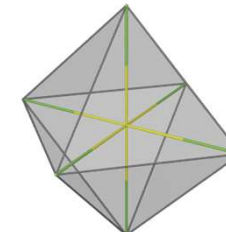
AX₄
Esempio CF₄

bipiramide trigonale



AX₅
Esempio PF₅

ottaedrica



AX₆
Esempio SF₆

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**



Linear



Trigonal planar



Tetrahedral

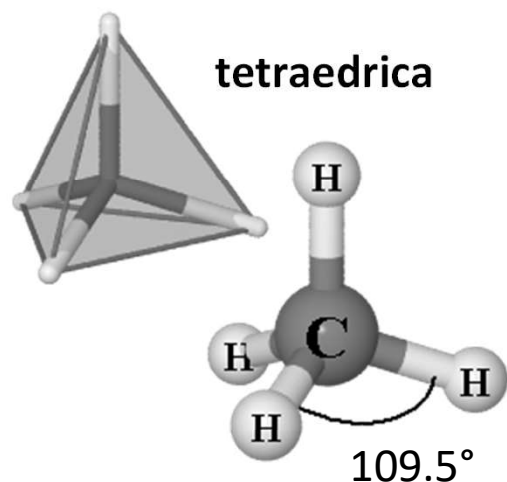


Trigonal bipyramidal

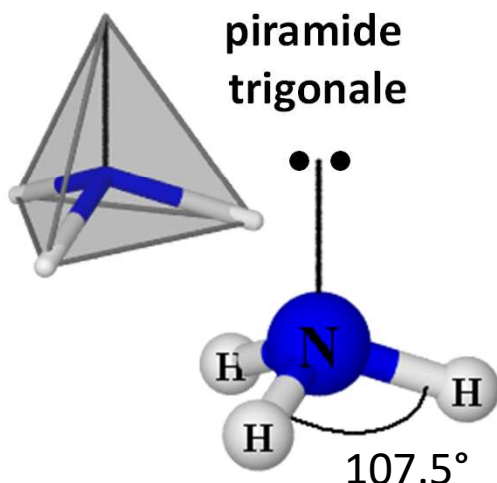


Octahedral

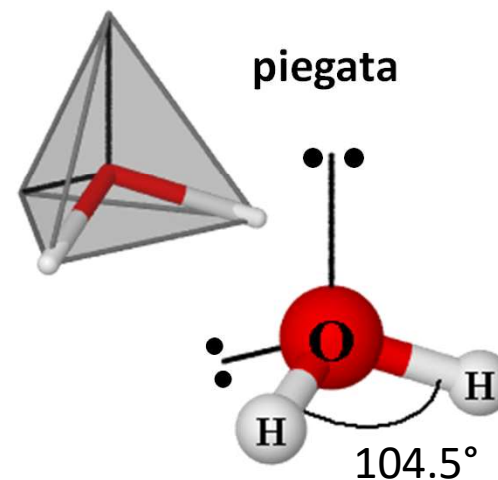
lo spazio occupato da una **coppia solitaria** di elettroni è maggiore dello spazio occupato da una **coppia di legame**



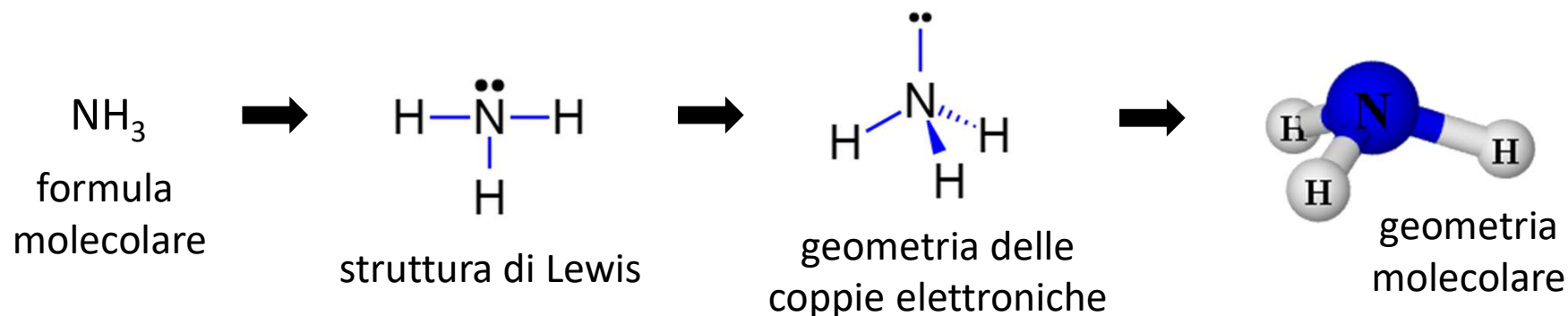
Metano, CH₄
4 coppie di legame
nessuna coppia solitaria



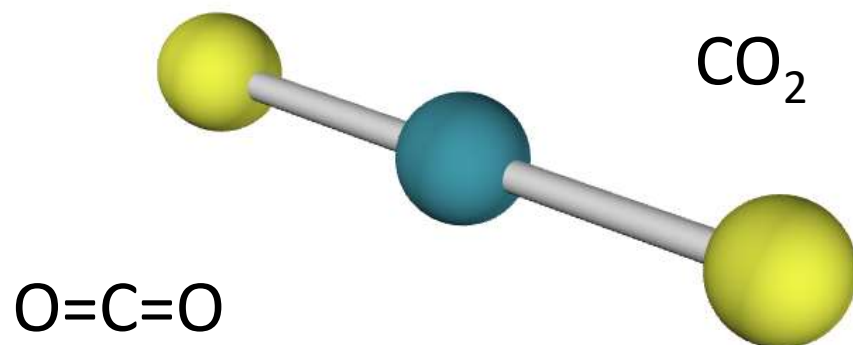
Ammoniaca, NH₃
3 coppie di legame
1 coppia solitaria



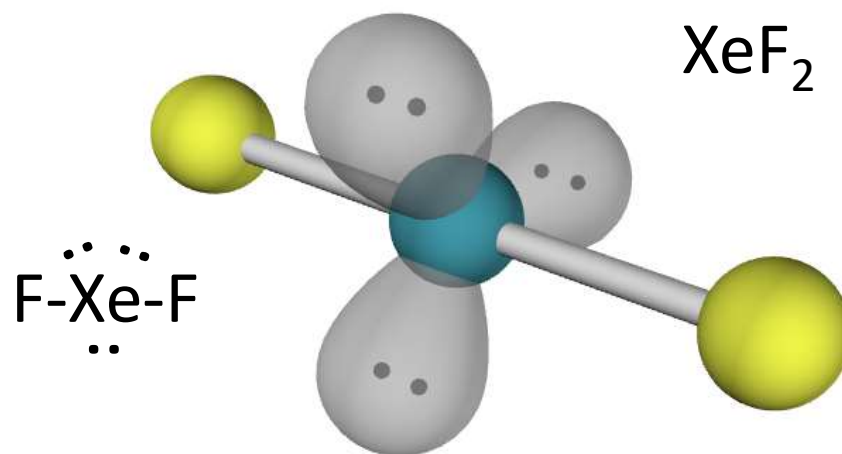
Acqua, H₂O
2 coppie di legame
2 coppie solitarie



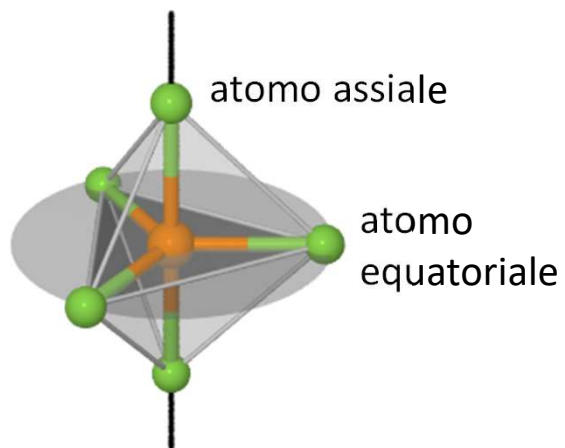
per il **nome** della geometria, contano
solo gli atomi e non le coppie solitarie



lineare

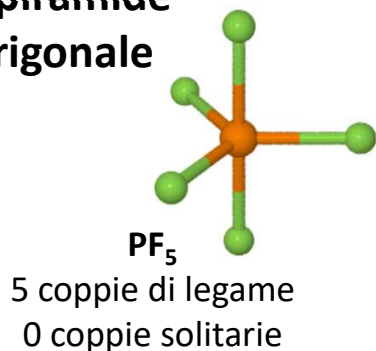


lineare

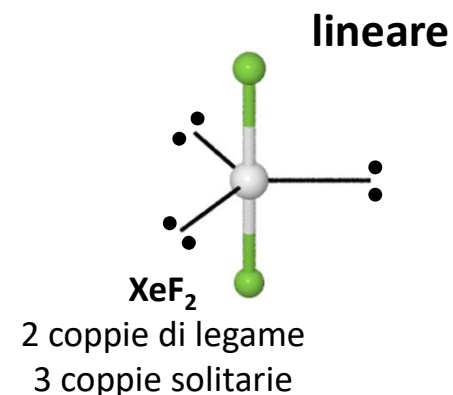
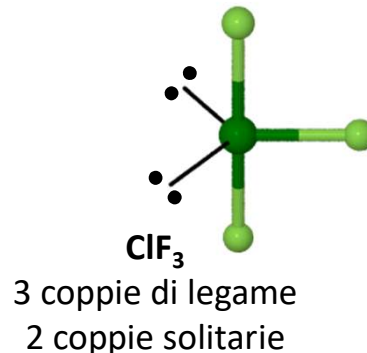
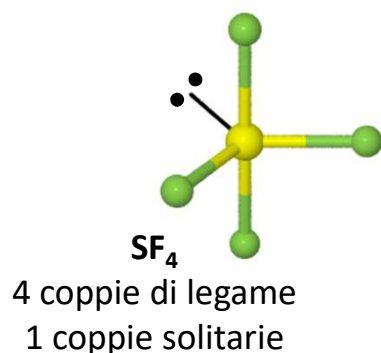


posizioni **assiali** ed **equatoriali** non sono equivalenti: le coppie solitarie tendono ad occupare posizioni che rendono minima la repulsione con altre coppie elettroniche

bipiramide trigonale

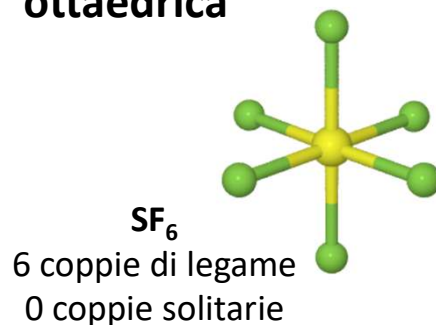


5 COPPIE ELETTRONICHE

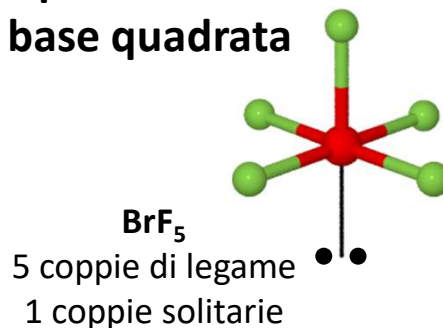


6 COPPIE ELETTRONICHE

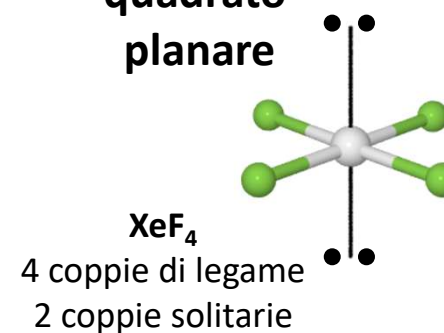
ottaedrica



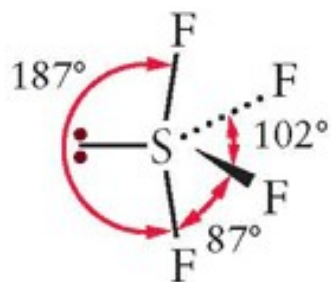
piramide a base quadrata



quadrato planare



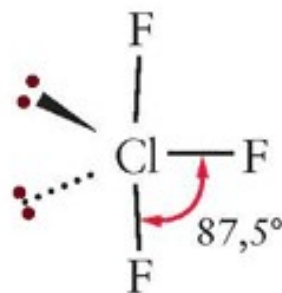
alcuni esempi



(b) SF_4



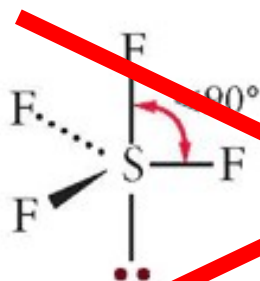
Flussionale
(bassa energia, favorita)



(d) ClF_3



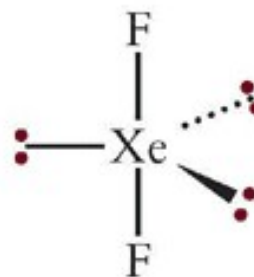
T distorta



(c) SF_4



Piramide distorta
(alta energia, sfavorita)

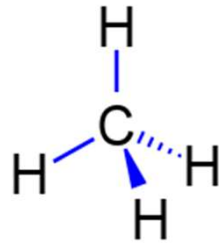
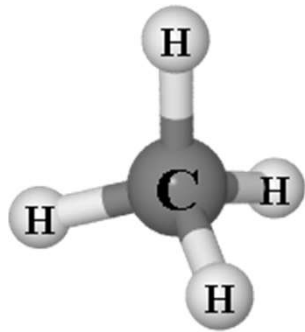


(e) XeF_2



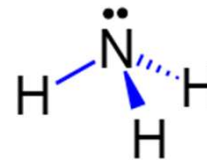
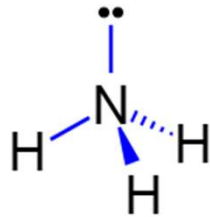
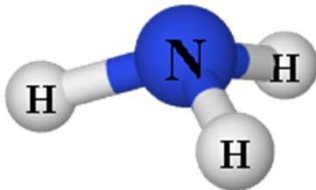
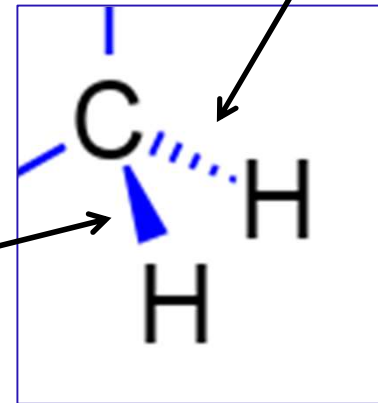
Lineare

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

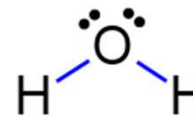
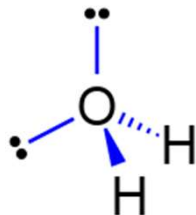
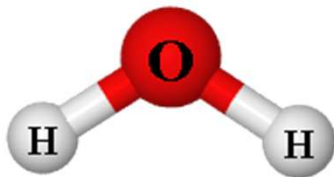


legame che
“entra” oltre al
piano del foglio

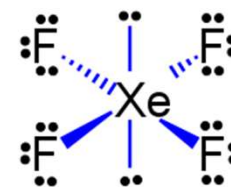
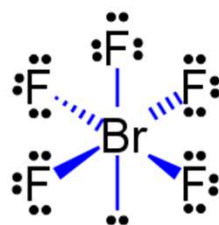
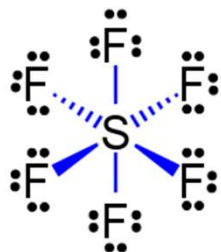
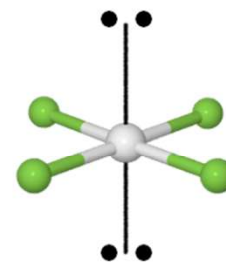
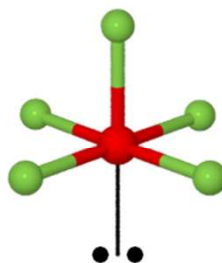
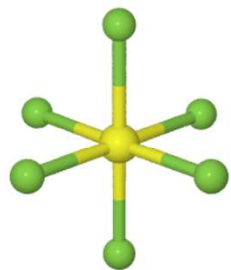
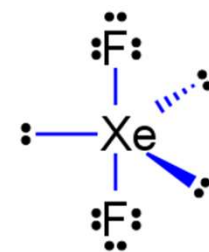
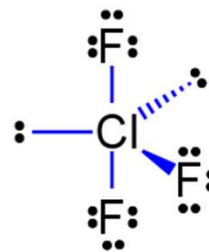
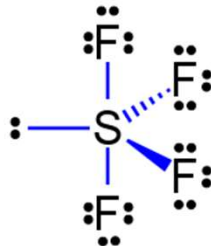
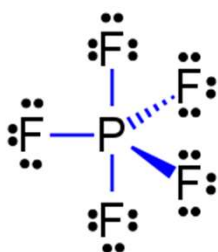
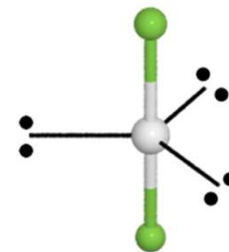
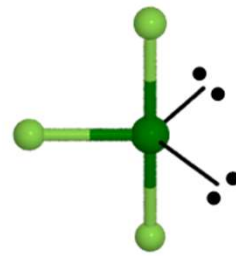
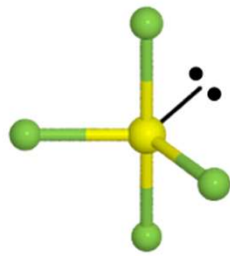
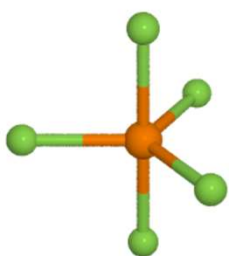
legame che “esce”
dal piano del foglio

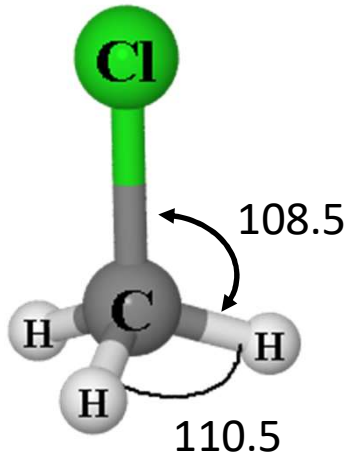


formule di
struttura
prospettiche



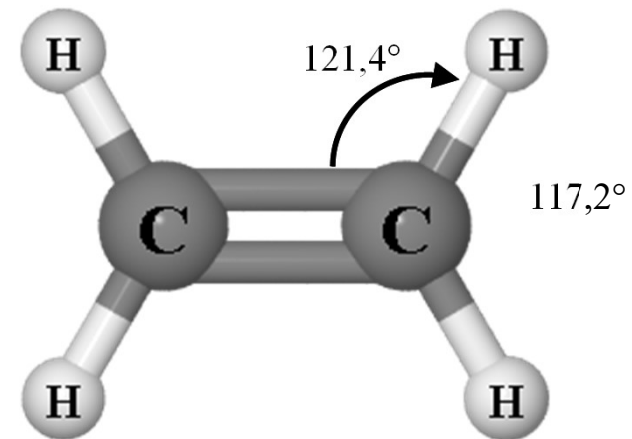
modi corretti di **rappresentare graficamente** le geometrie molecolari





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

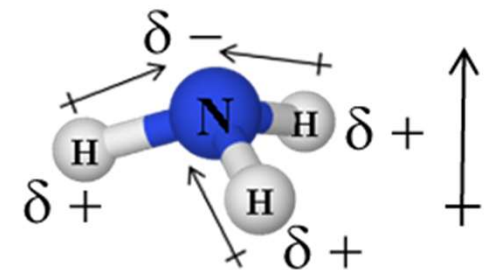
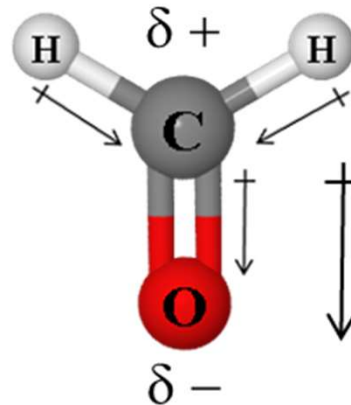
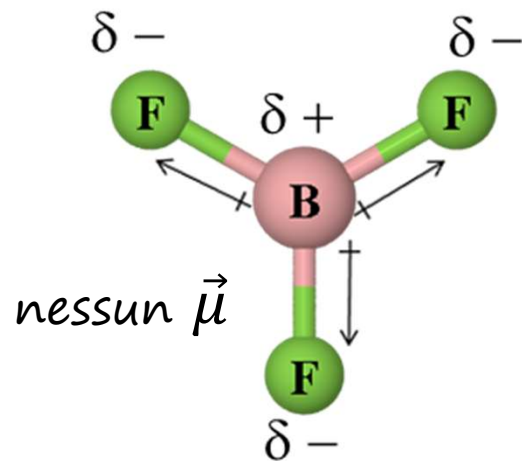
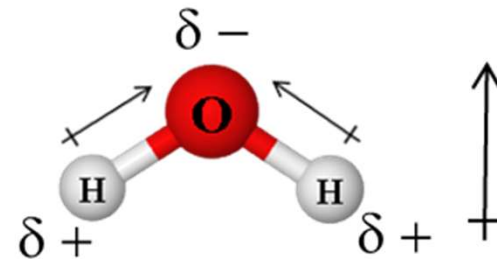
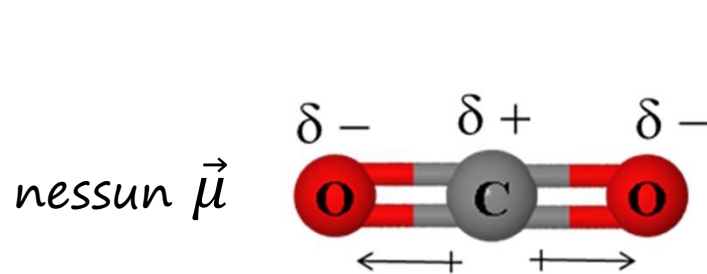
le due coppie di elettroni di un legame doppio o le tre coppie di un legame triplo occupano uno spazio un po' più grande di una coppia di elettroni di un legame singolo



momento di dipolo elettrico

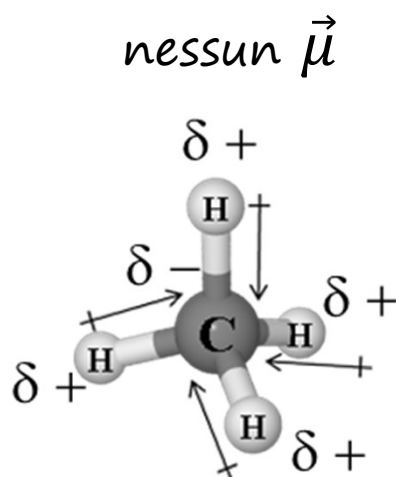
di molecole poliatomiche

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

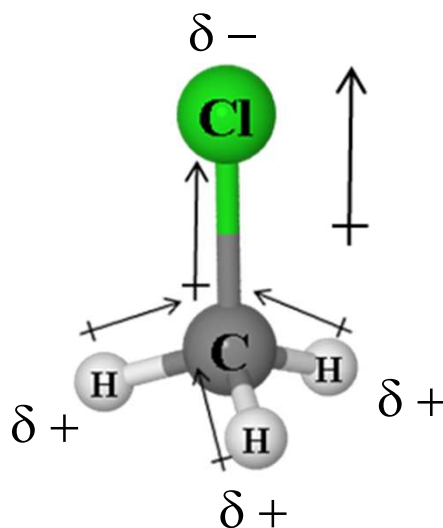


momento di dipolo elettrico

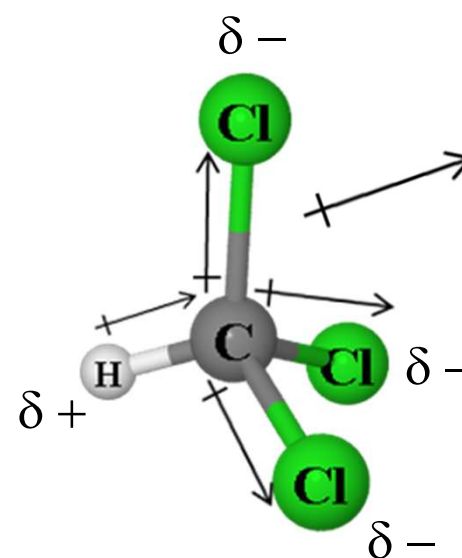
di molecole poliatomiche



CH4



CH3Cl



CHCl3

limiti teoria VSEPR



è una teoria semplice da applicare, con ottime capacità predittive



fornisce previsioni qualitative e non quantitative



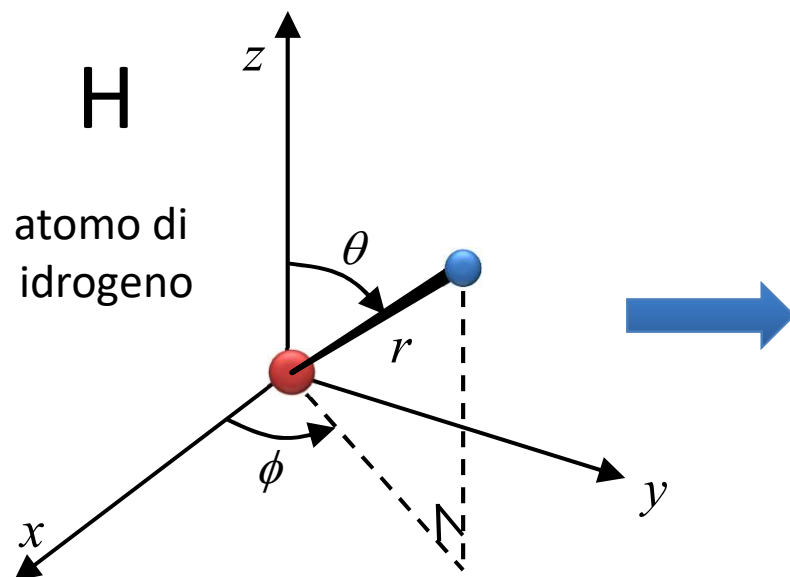
non funziona per i composti dei metalli di transizione e per alcuni altri composti:

- 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

*come possiamo
descrivere il legame
chimico utilizzando il
modello quantistico
degli atomi?*

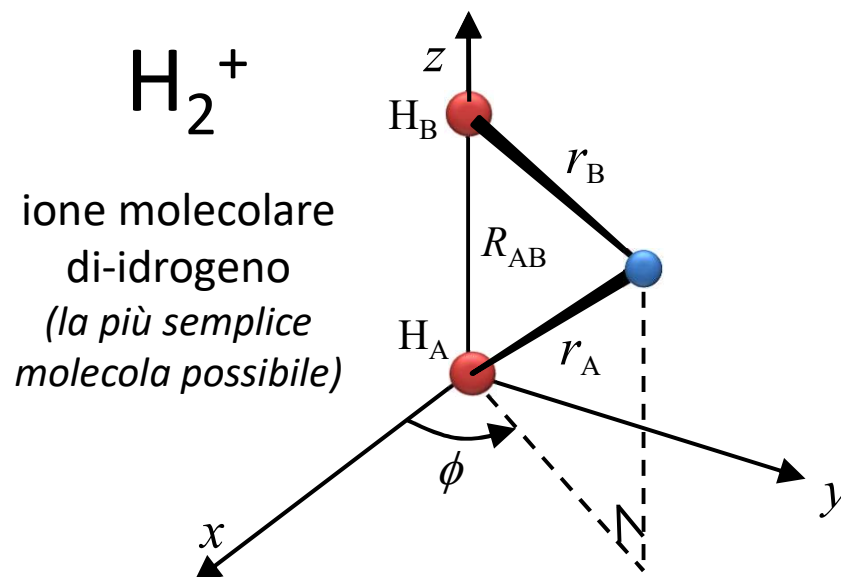
trattazione quantomeccanica del legame chimico



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

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

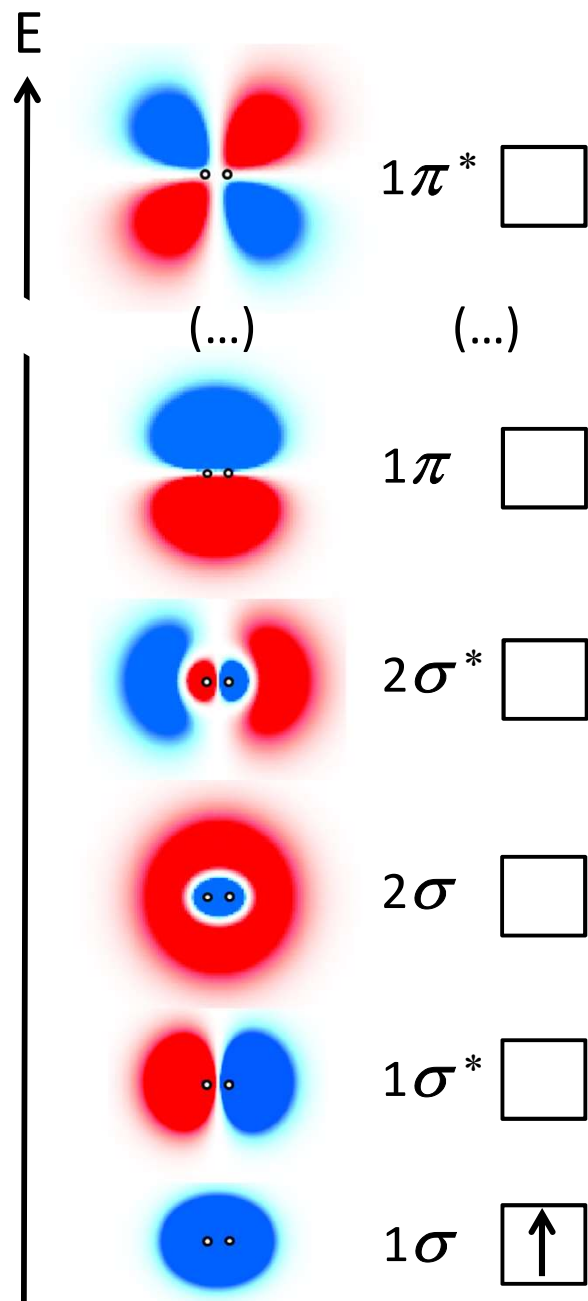
orbitali atomici



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

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

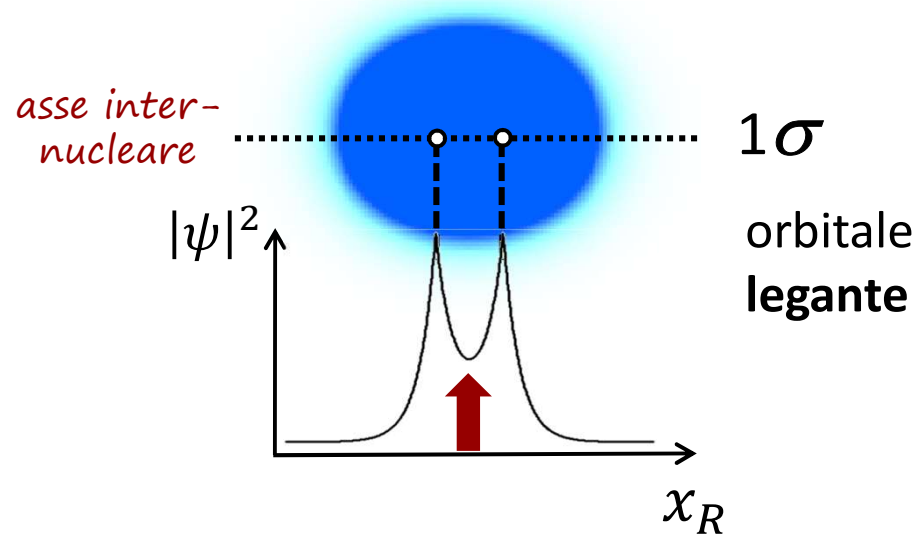
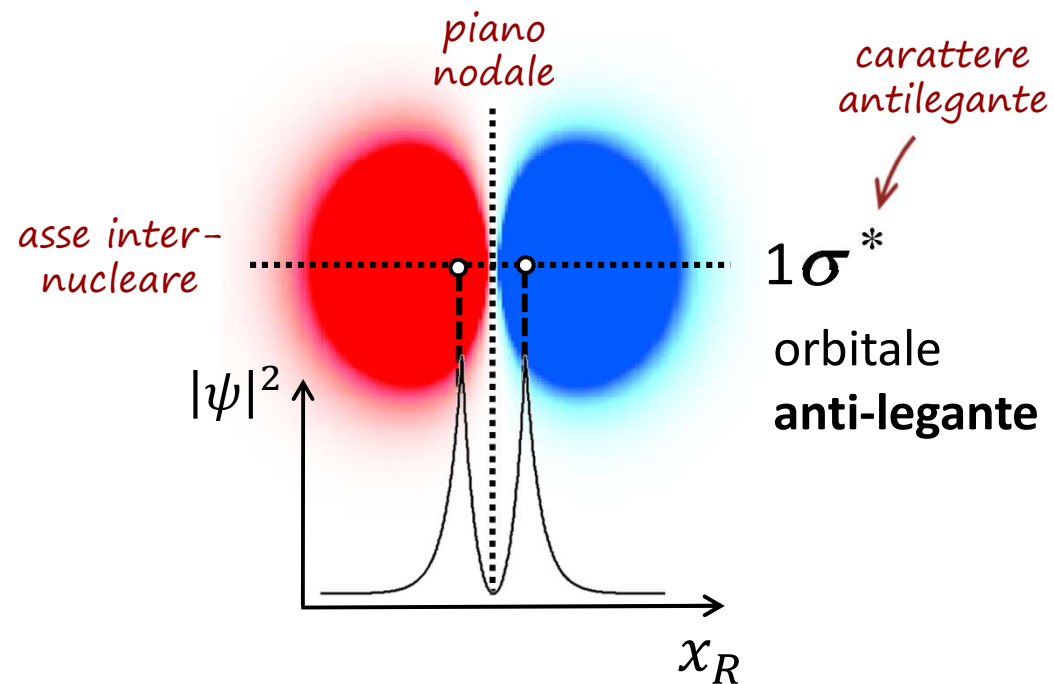
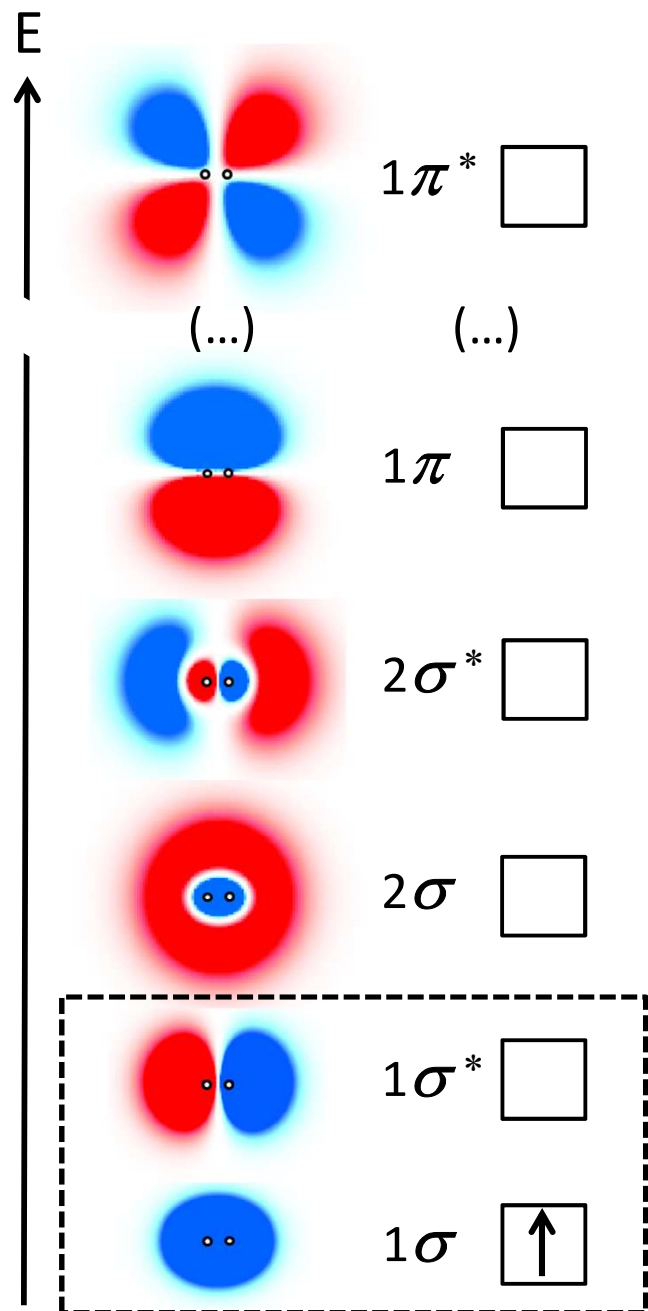
orbitali molecolari

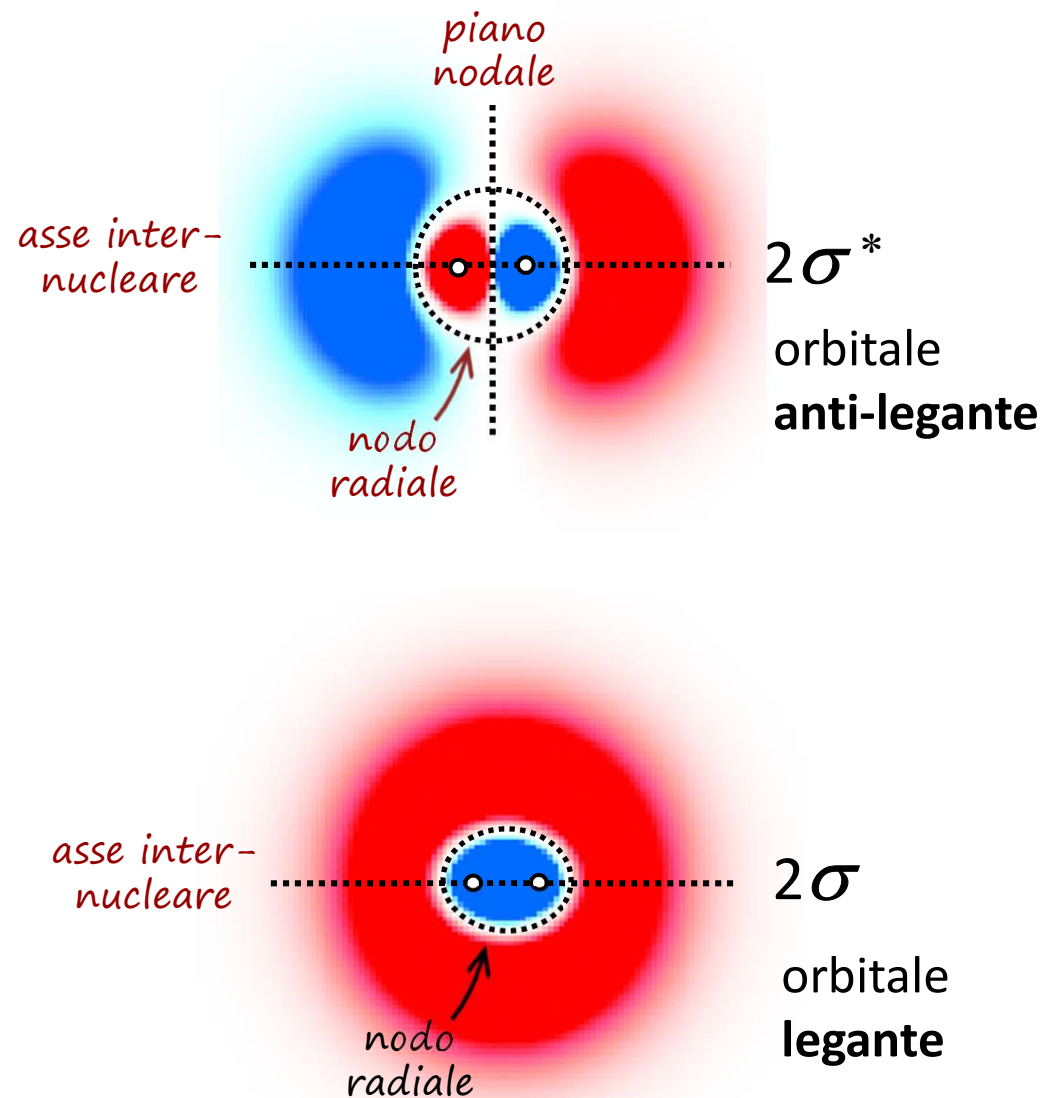
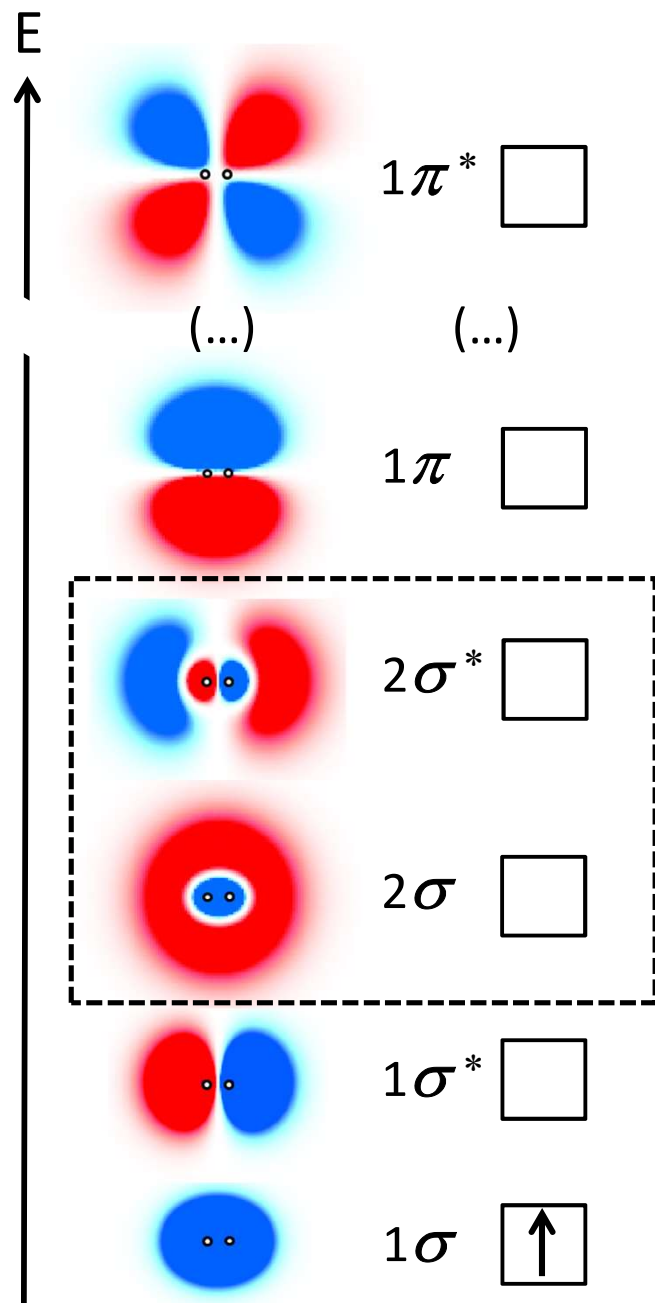


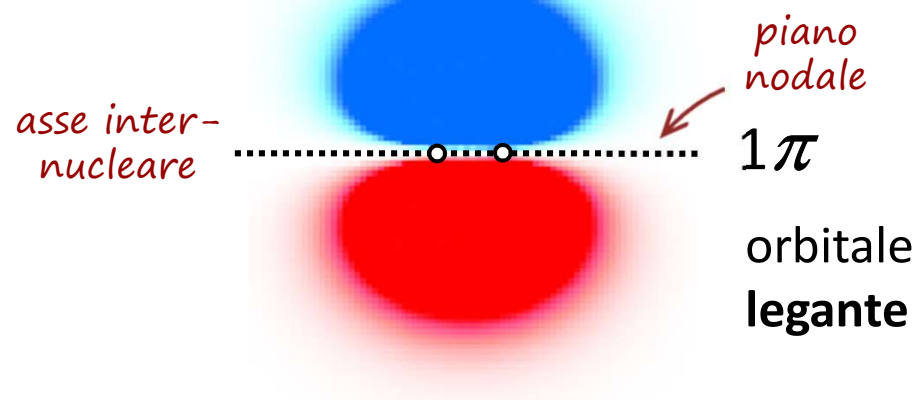
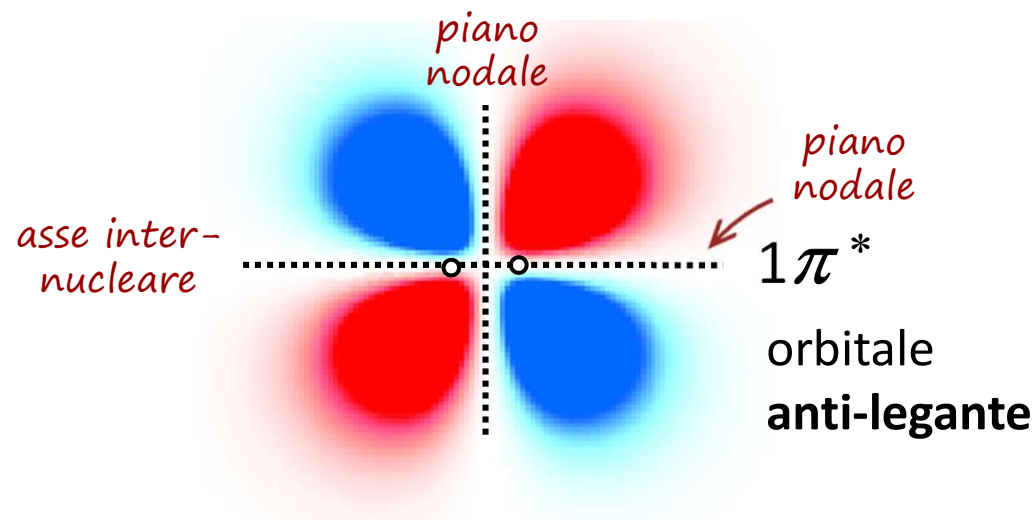
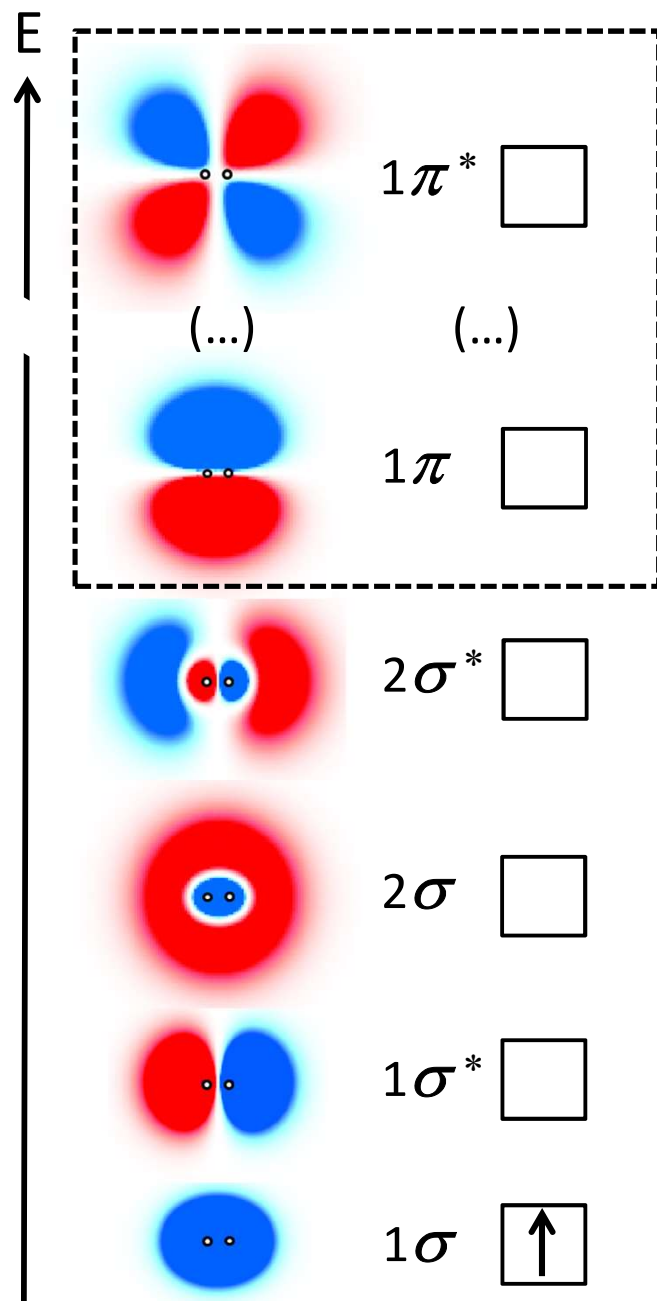
soluzioni **esatte** dell'equazione di Schrödinger per lo ione molecolare H_2^+

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

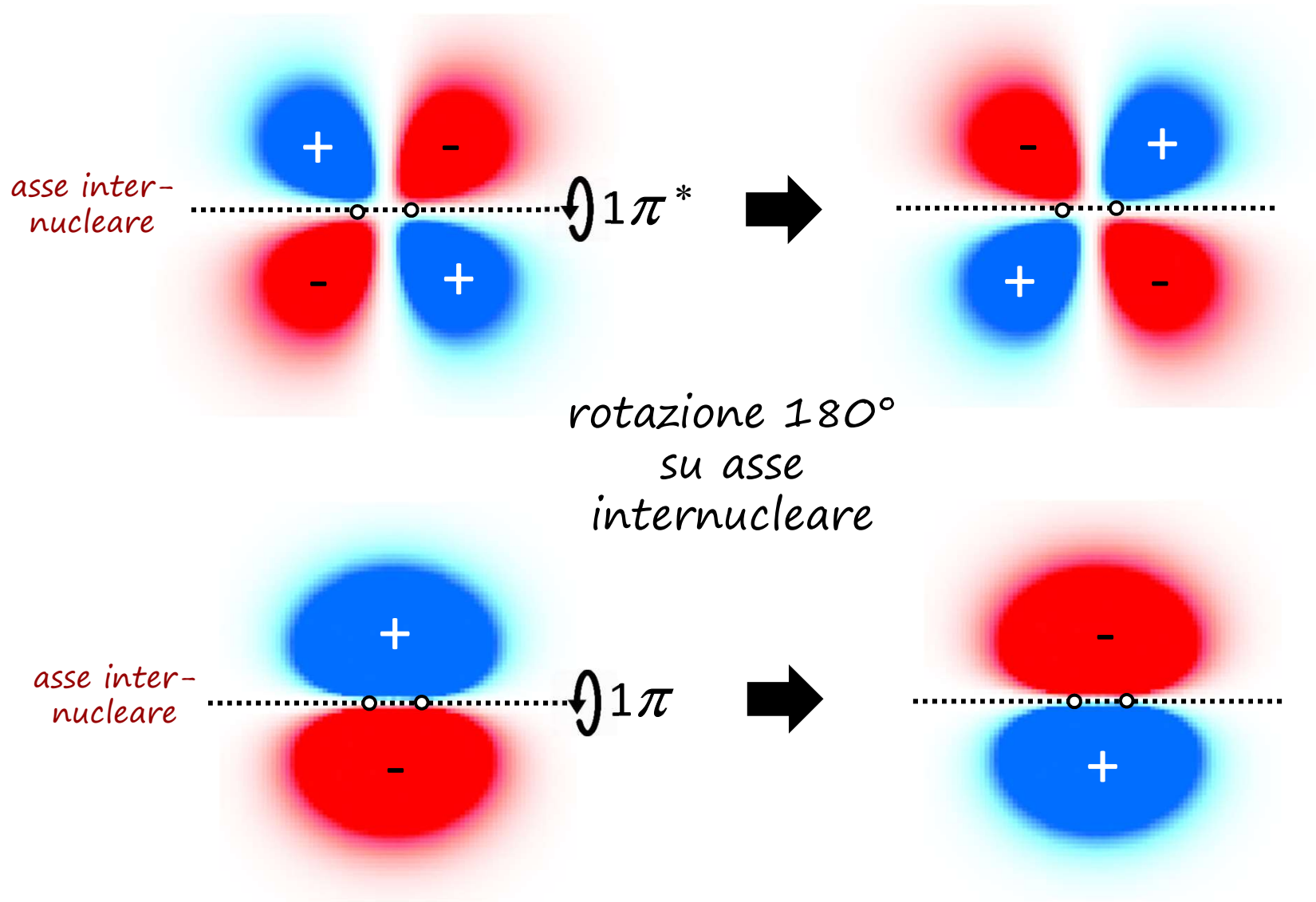
(orbitali molecolari)





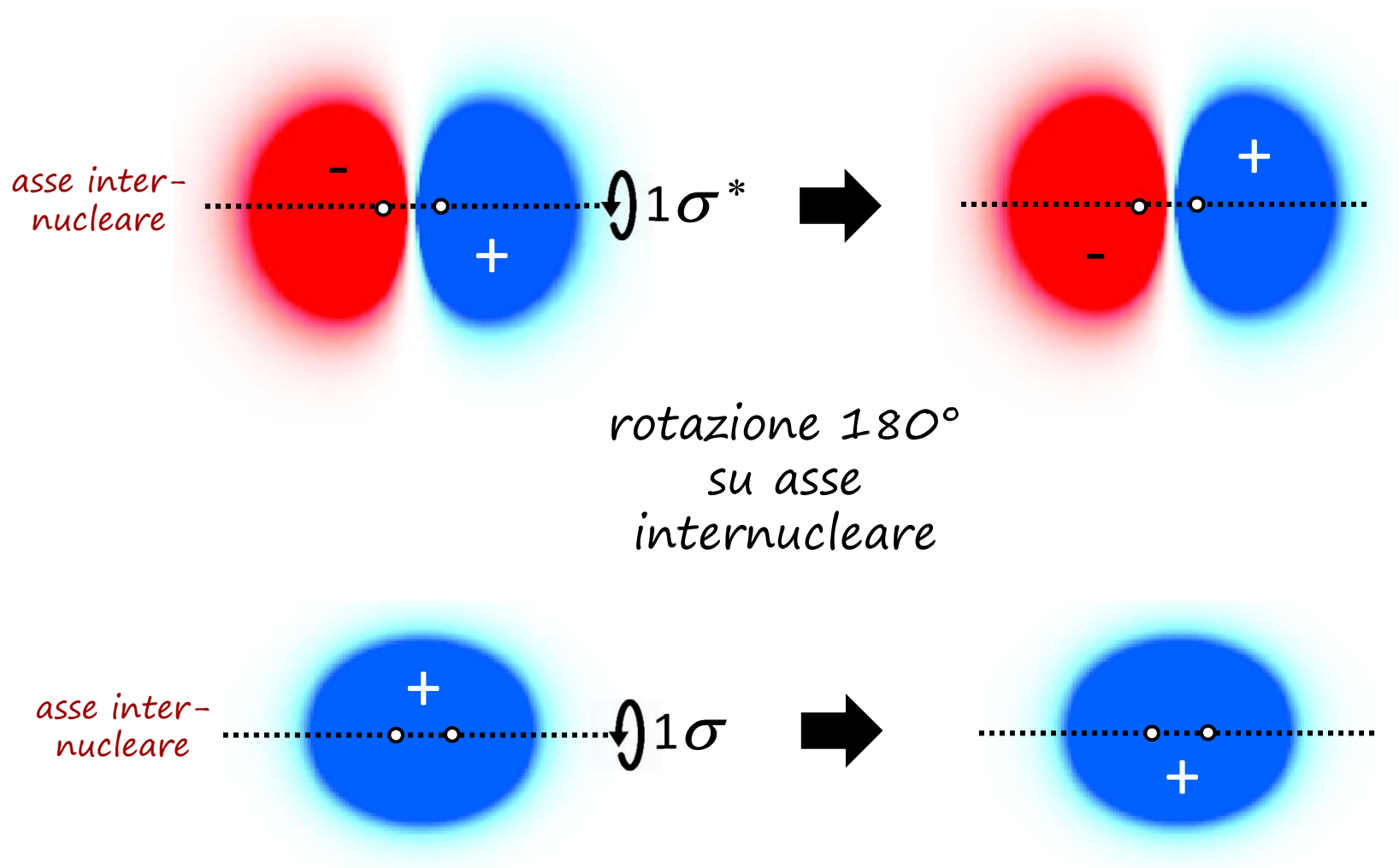


orbitali molecolari sigma e pi



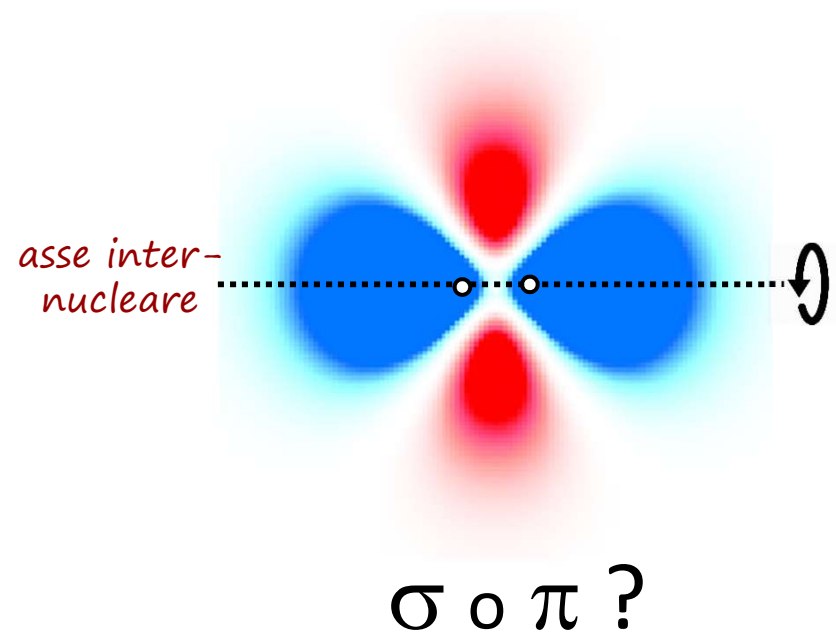
la funzione d'onda cambia segno! (π)

orbitali molecolari sigma e pi



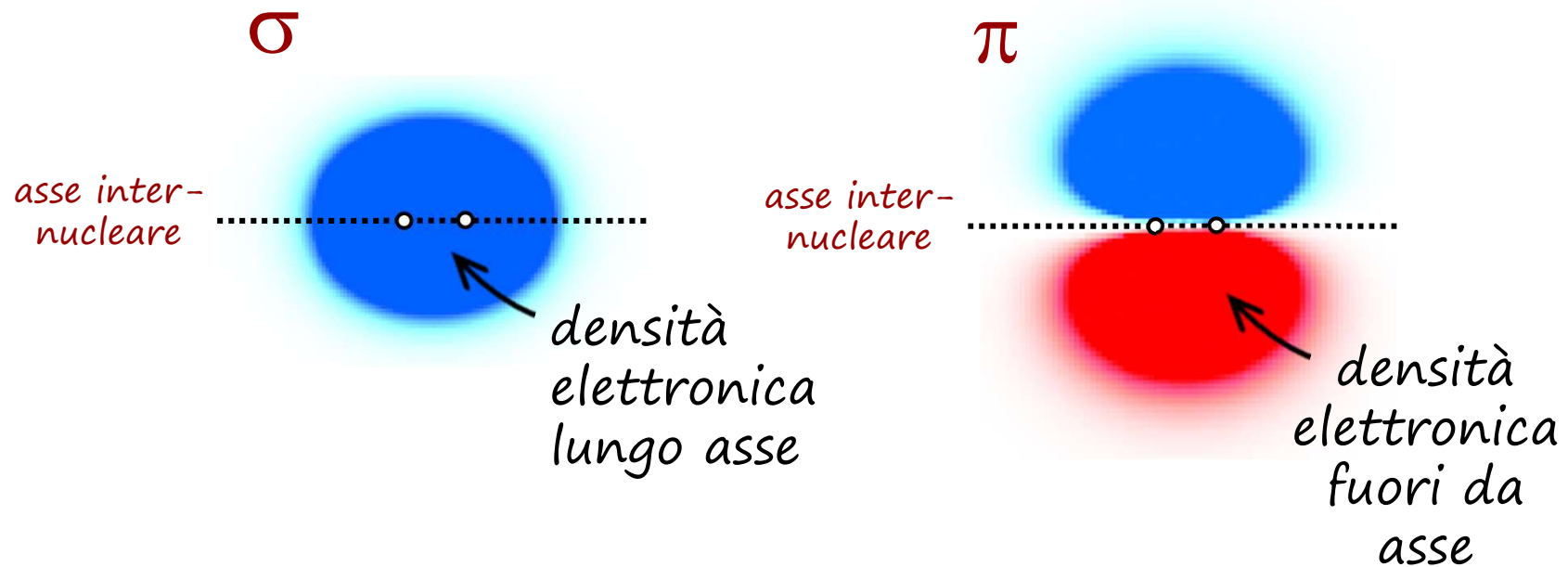
la funzione d'onda NON cambia segno! (σ)

orbitali molecolari sigma e pi



orbitali molecolari sigma e pi

σ e π hanno un diverso modo di legare i nuclei



1 elettrone

H

atomo di
idrogeno

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


orbitali
atomici

H₂⁺

ione molecolare
di-idrogeno

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


orbitali
molecolari

2 elettroni

H₂

molecola di
idrogeno

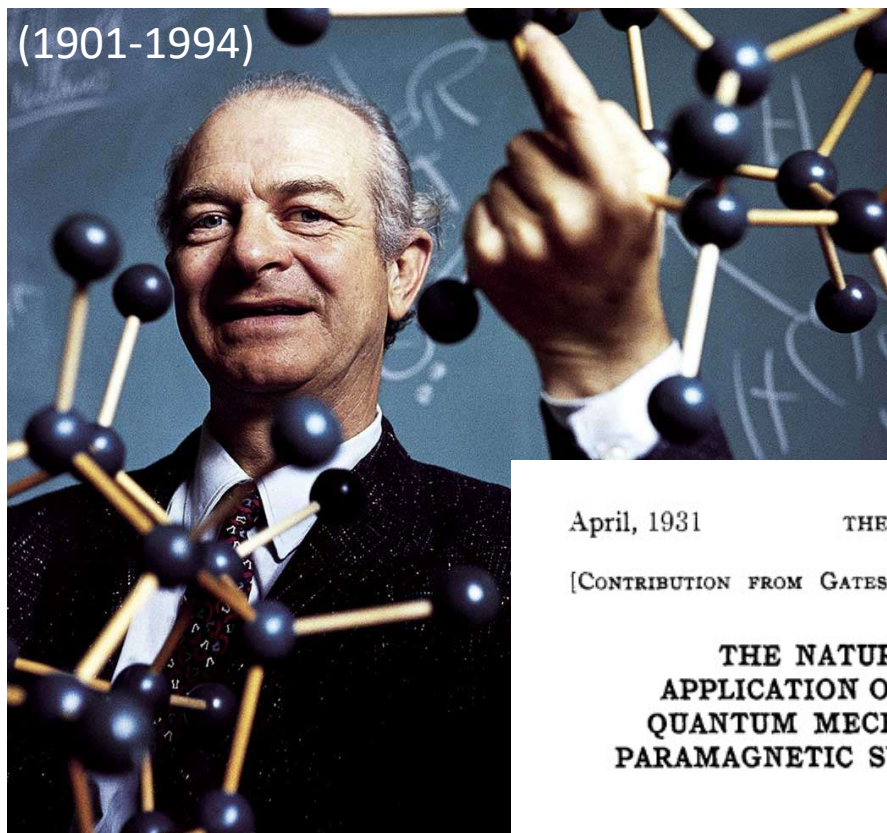

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$


*non
risolvibile*



approssimazioni
(VBT, MO-LCAO)

Linus Pauling e la Teoria del Legame di Valenza (1931)



Nobel
Chimica
(1954)



Nobel
Pace
(1962)

April, 1931

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND

1367

[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 280]

THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. APPLICATION OF RESULTS OBTAINED FROM THE QUANTUM MECHANICS AND FROM A THEORY OF PARAMAGNETIC SUSCEPTIBILITY TO THE STRUCTURE OF MOLECULES

BY LINUS PAULING

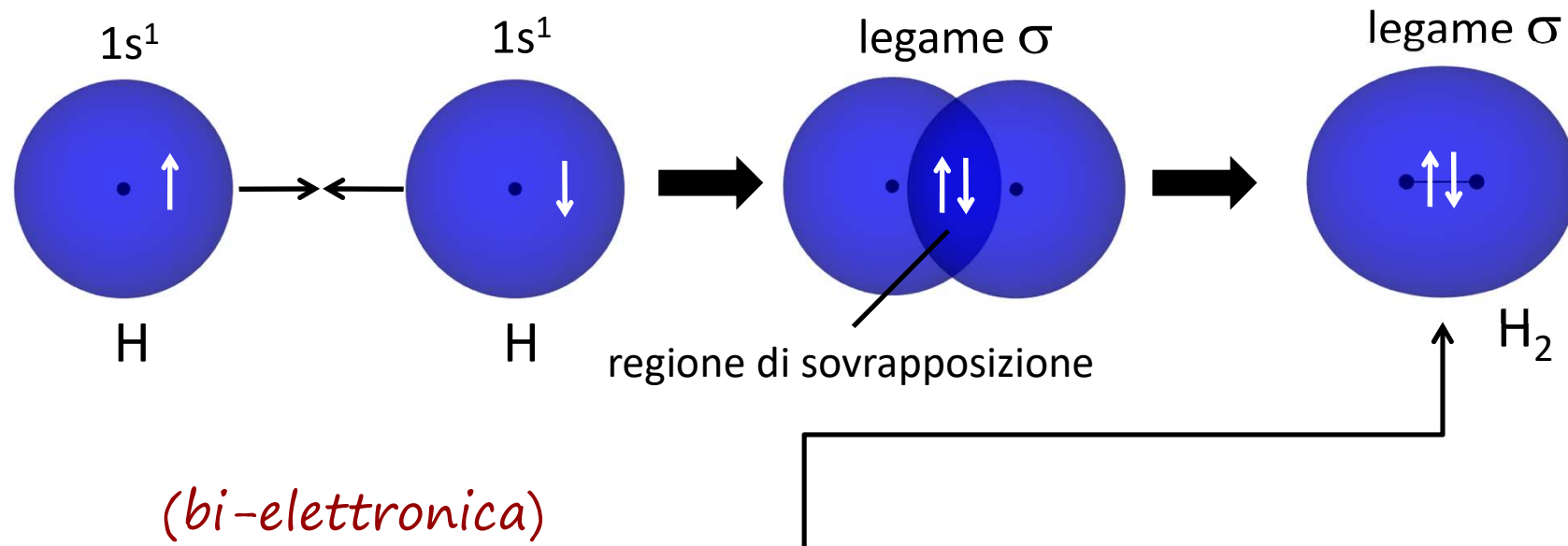
RECEIVED FEBRUARY 17, 1931

PUBLISHED APRIL 6, 1931

During the last four years the problem of the nature of the chemical bond has been attacked by theoretical physicists, especially Heitler and London, by the application of the quantum mechanics. This work has led to an approximate theoretical calculation of the energy of formation and of other properties of very simple molecules, such as H_2 , and has also provided a formal justification of the rules set up in 1916 by G. N. Lewis for his electron-pair bond. In the following paper it will be shown that many more results of chemical significance can be obtained from the quantum mechanical equations, permitting the formulation of an extensive and powerful set of rules for the electron-pair bond supplementing those of

teoria del legame di valenza (VBT)

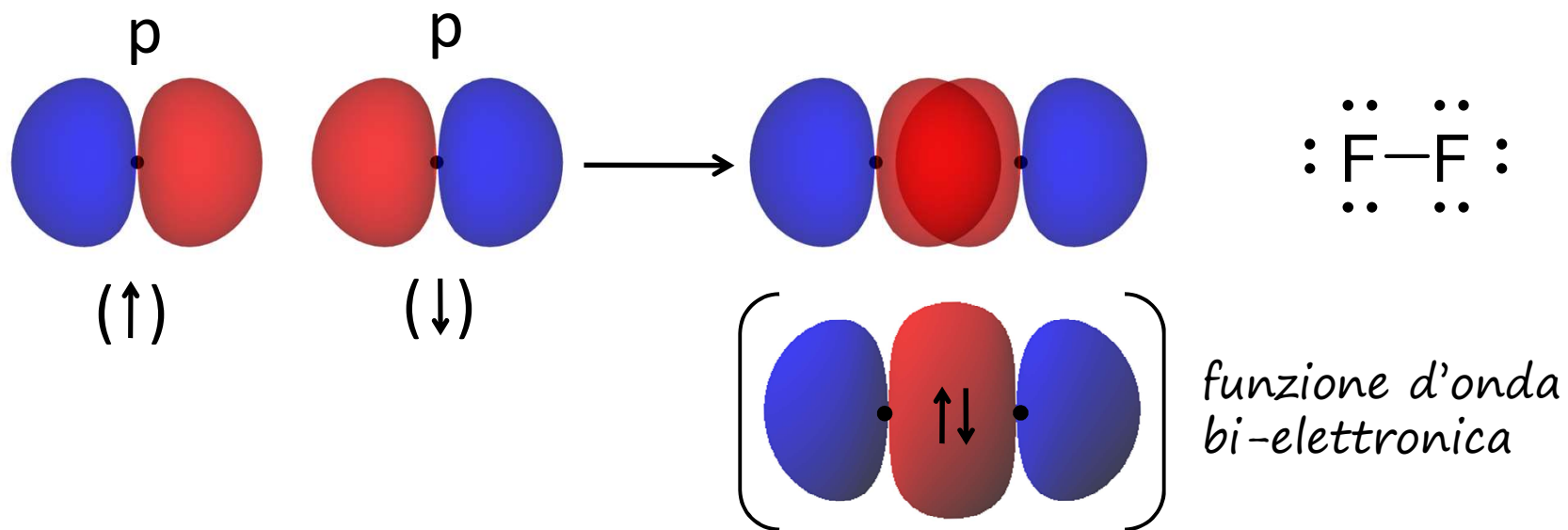
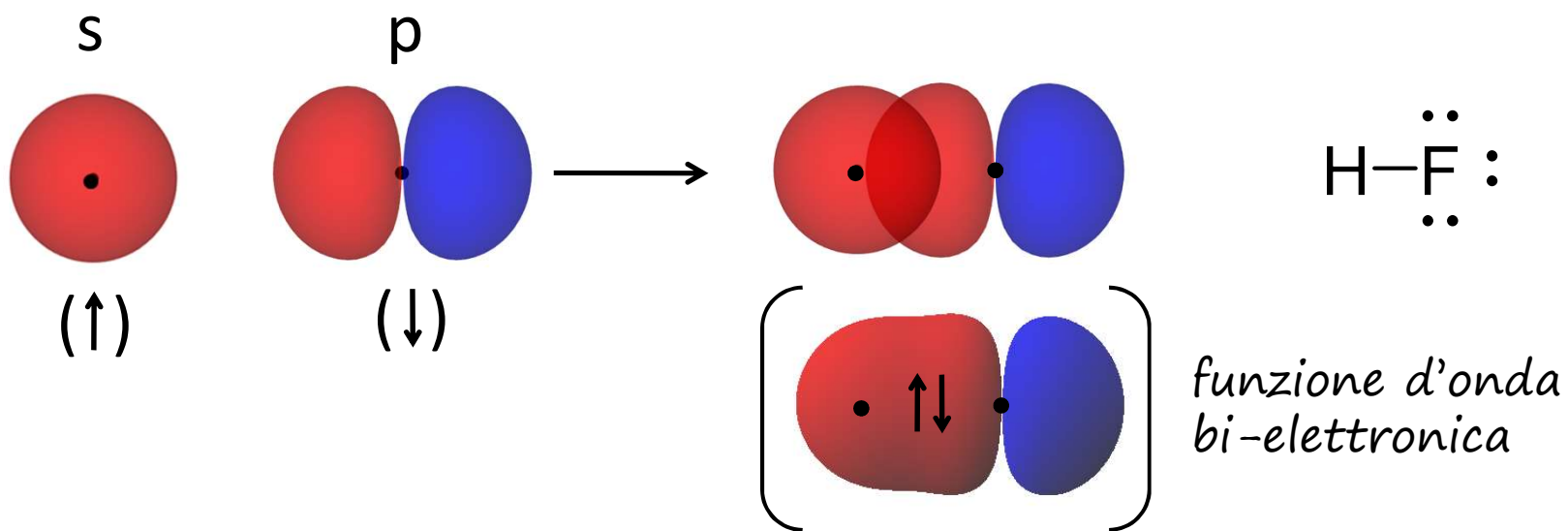
legame covalente come **sovrapposizione** tra due orbitali atomici aventi elettroni spaiati, **localizzata** tra i due nuclei



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

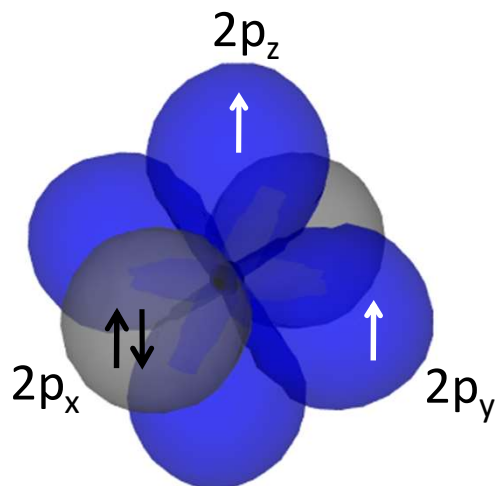
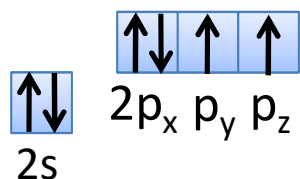
INTERFERENZA COSTRUTTIVA delle Ψ

esempi VBT per molecole bi-atomiche



ossigeno molecolare O_2

ossigeno

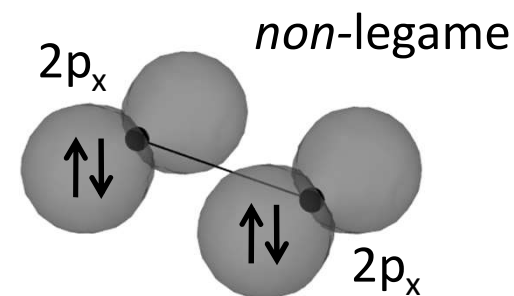
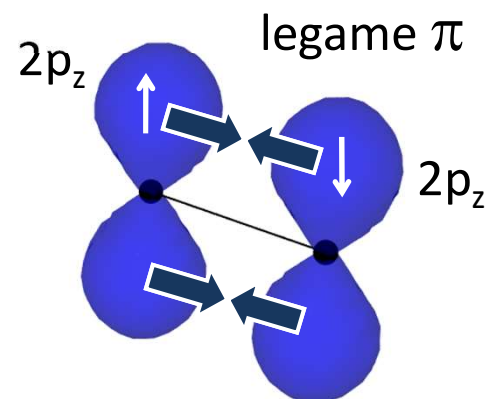
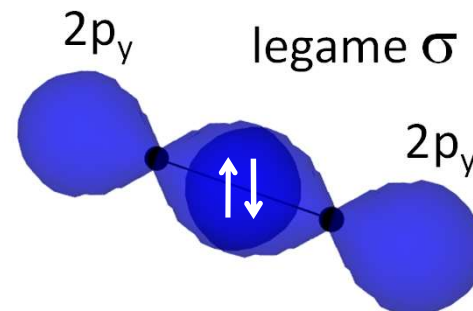
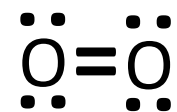


orbitali p
nell'ossigeno

sovrapposizione
lungo asse internucleare
"testa a testa"

sovrapposizione
sopra e sotto asse
internucleare
"laterale"

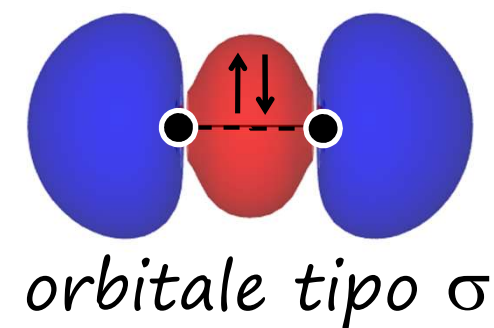
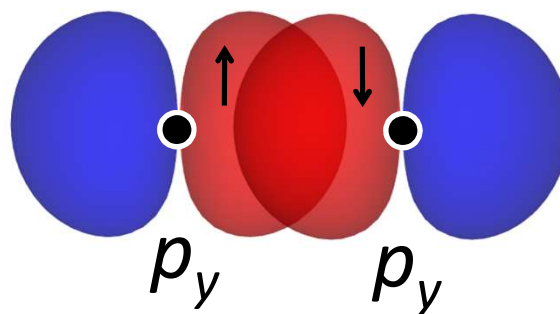
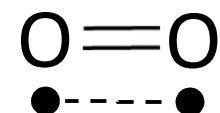
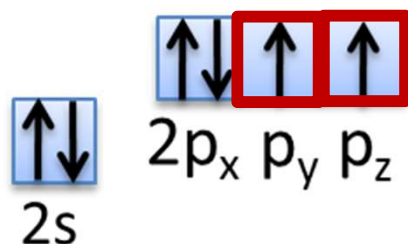
nessuna
sovrapposizione
orbitali già occupati
orbitali di "non-legame"



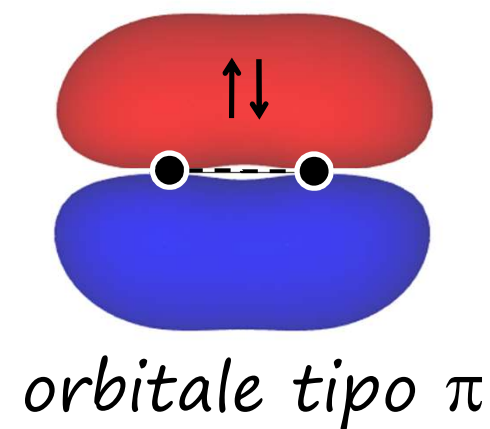
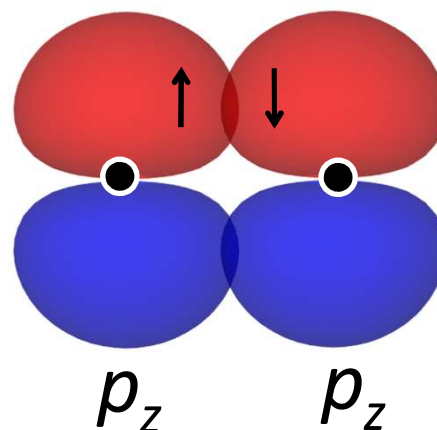
ossigeno molecolare O_2

ossigeno

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



(non simmetrico
rispetto all'asse
internucleare)

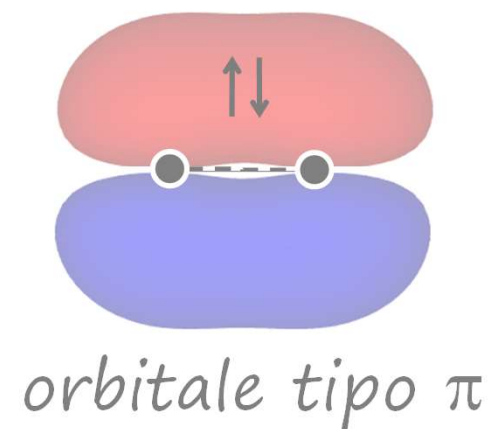
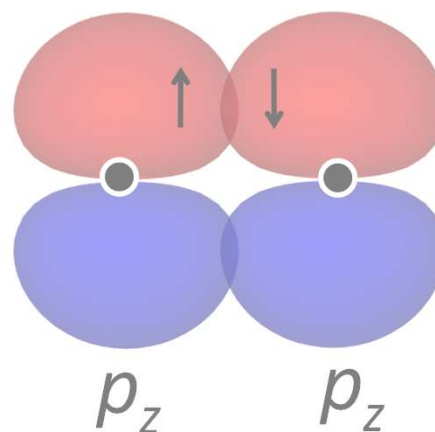
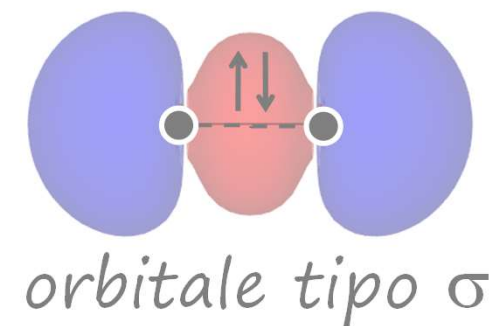
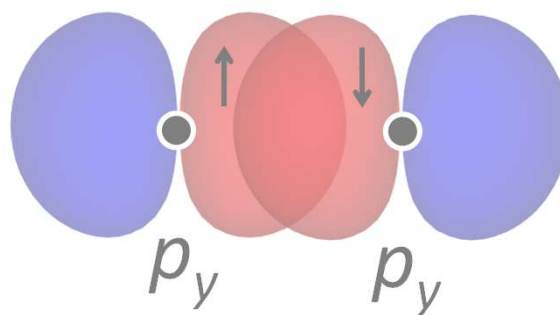
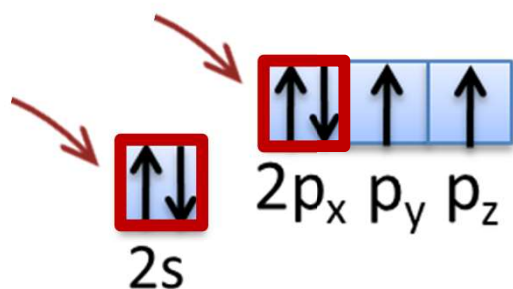


ossigeno molecolare O_2

ossigeno

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

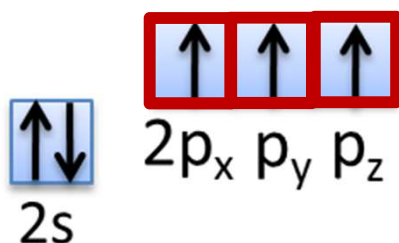
s, p_y coppie di
non-legame $\rightarrow \ddot{O}=\ddot{O}$



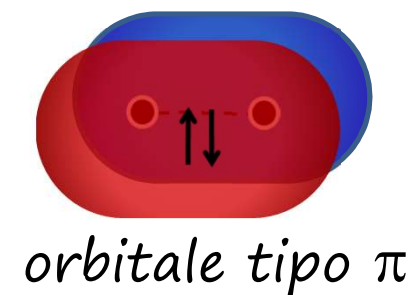
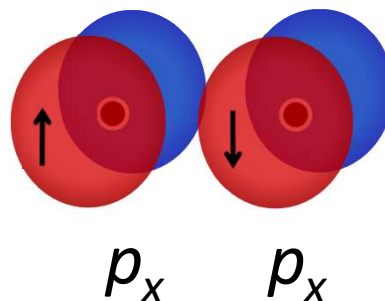
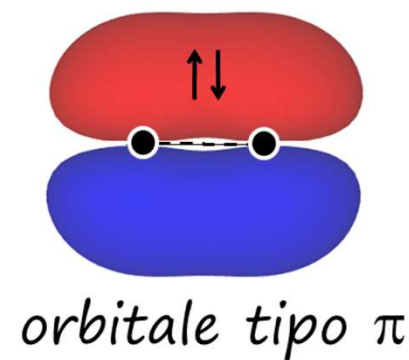
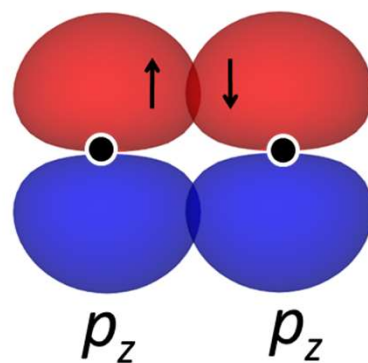
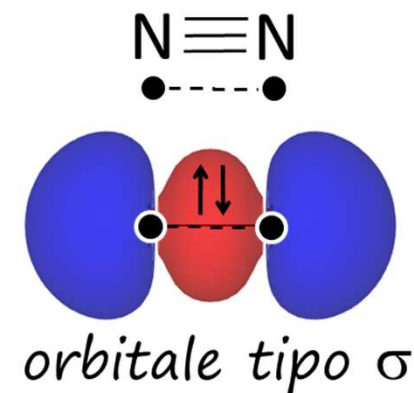
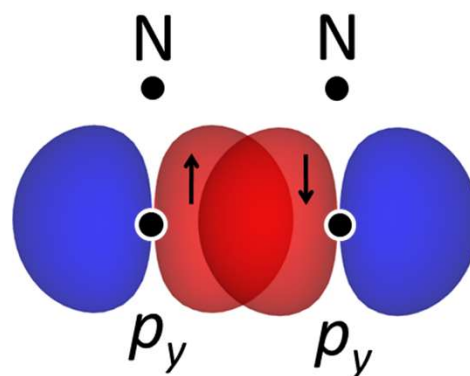
azoto molecolare N_2

azoto

$[He] 2s^2 2p^3$



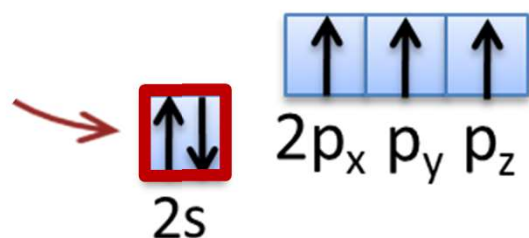
(non simmetrici
rispetto all'asse
internucleare)



azoto molecolare N_2

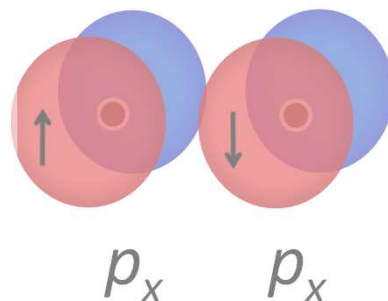
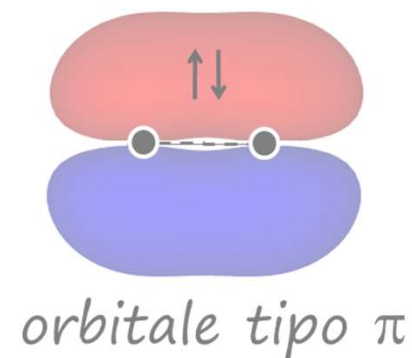
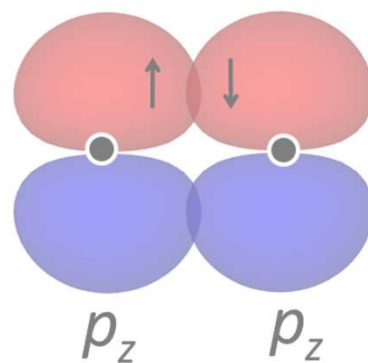
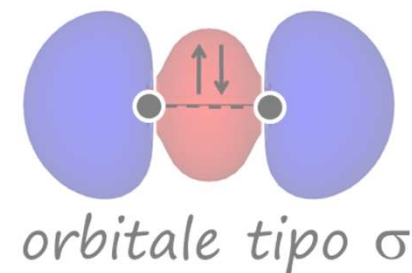
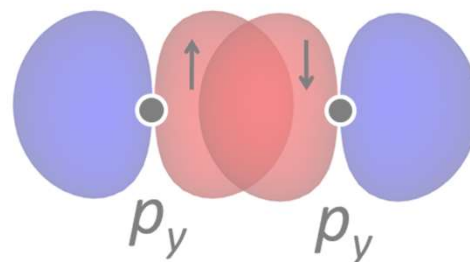
azoto

$[He] 2s^2 2p^3$



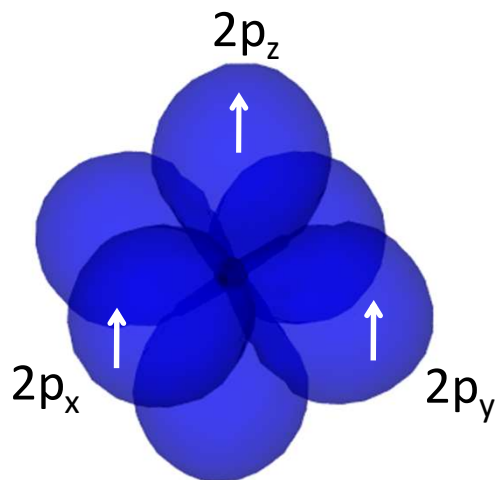
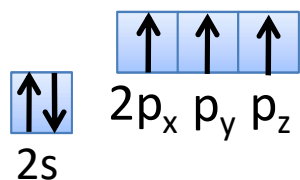
(non simmetrici
rispetto all'asse
internucleare)

*s coppie
di non-legame*



azoto molecolare N_2

azoto

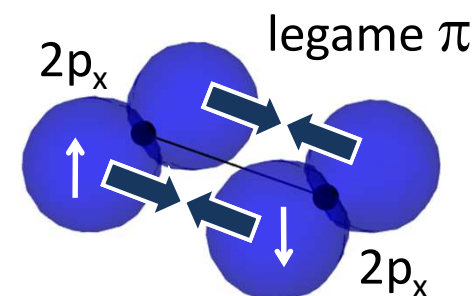
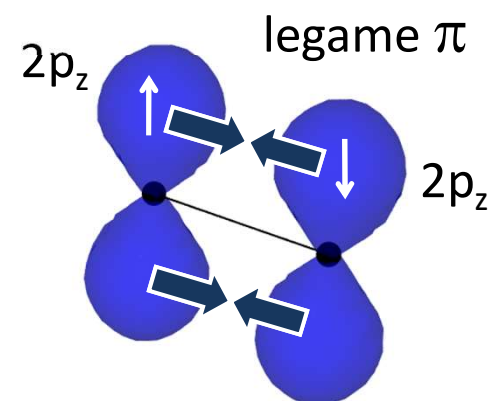
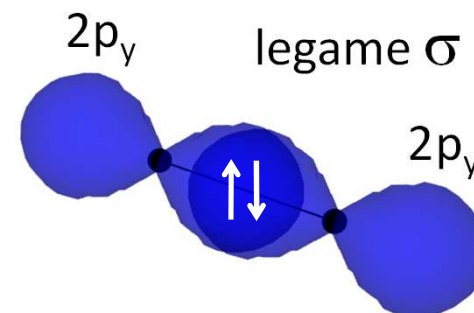


orbitali p
nell'azoto

sovrapposizione
lungo asse internucleare
"testa a testa"

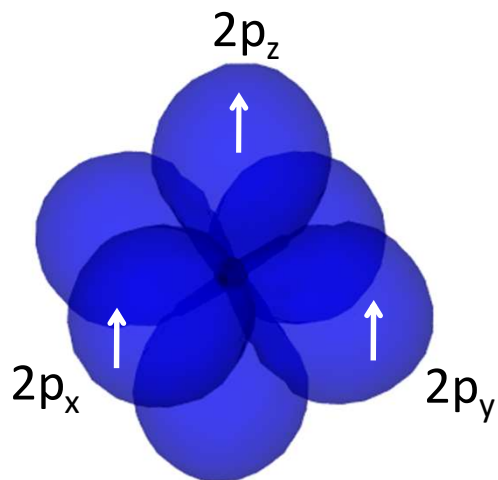
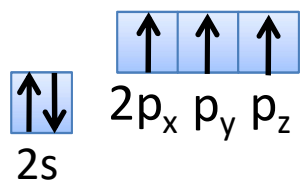
sovrapposizione
sopra e sotto asse
internucleare
"laterale"

sovrapposizione
destra e sinistra asse
internucleare
"laterale"



azoto molecolare N_2

azoto

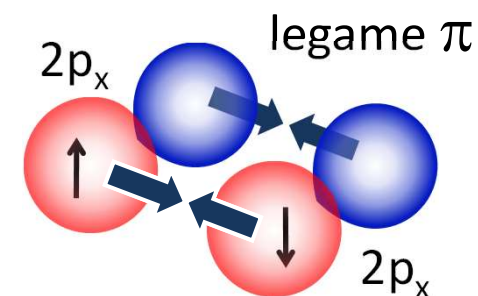
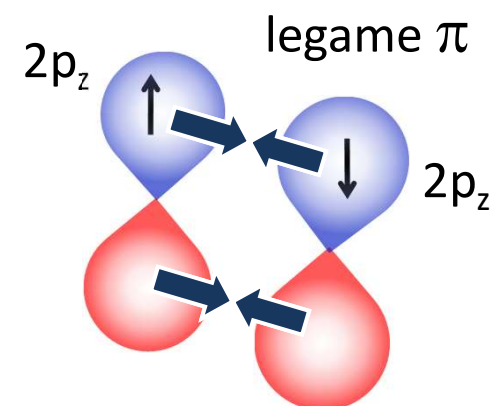
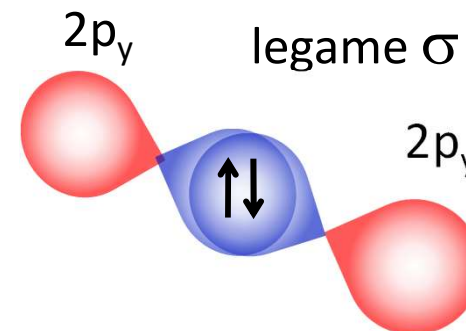


orbitali p
nell'azoto

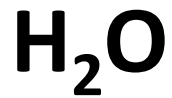
sovrapposizione
lungo asse internucleare
"testa a testa"

sovrapposizione
sopra e sotto asse
internucleare
"laterale"

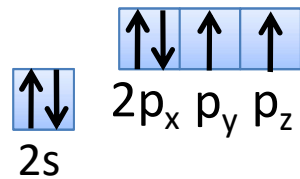
sovrapposizione
destra e sinistra asse
internucleare
"laterale"



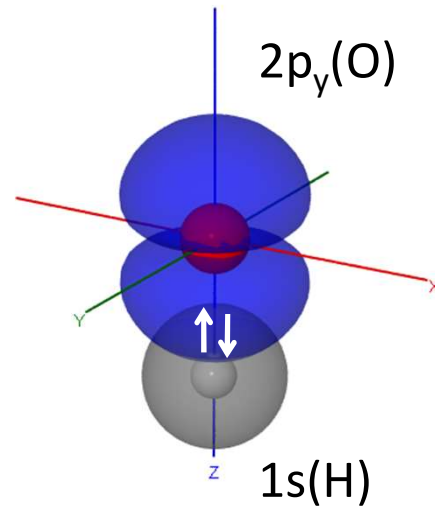
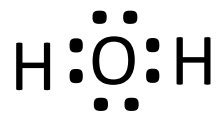
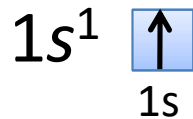
molecole poliatomiche



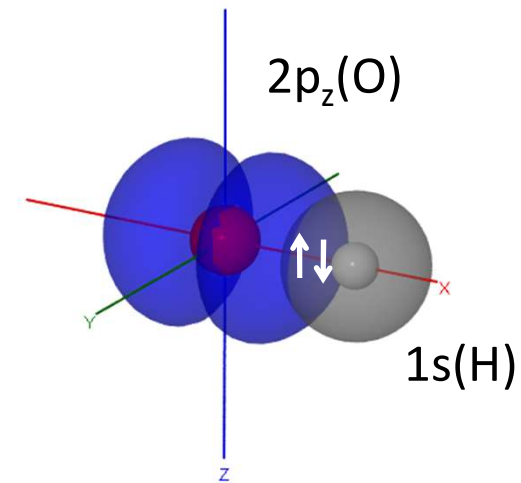
ossigeno



idrogeno



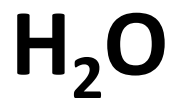
*orbitale di
legame*



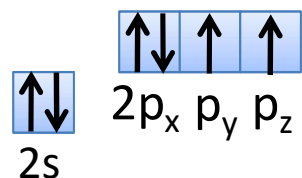
*orbitale di
legame*

*1 orbitale (funzione
d'onda bi-elettronica)
per ogni legame*

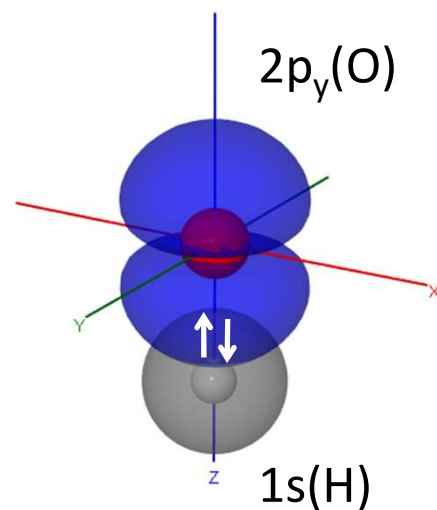
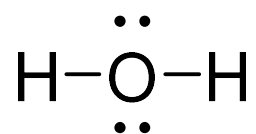
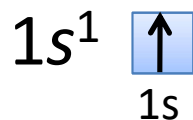
molecole poliatomiche



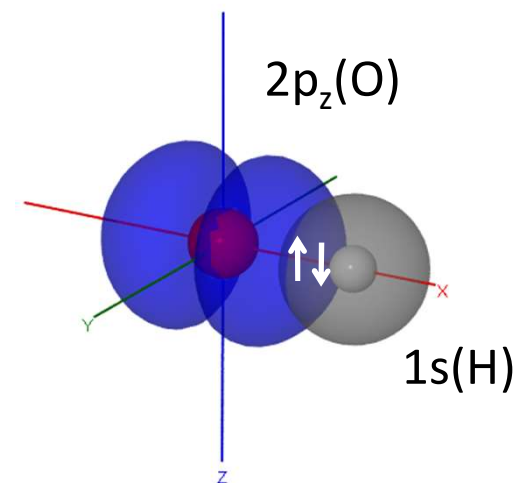
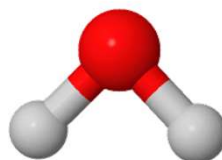
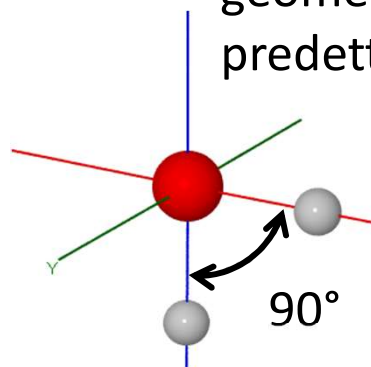
ossigeno



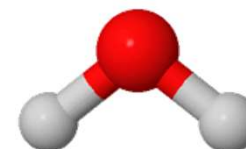
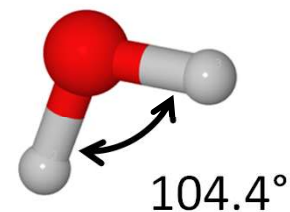
idrogeno



geometria
predetta



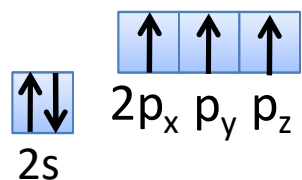
geometria
reale



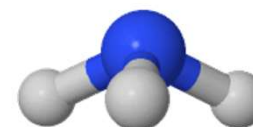
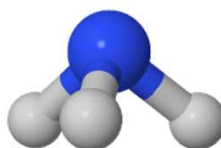
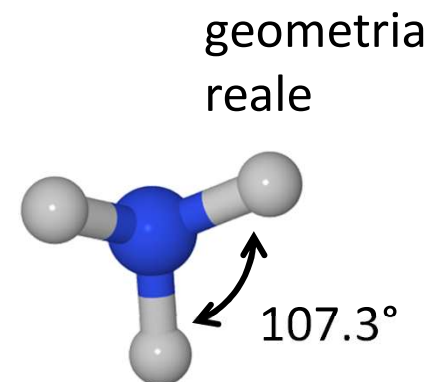
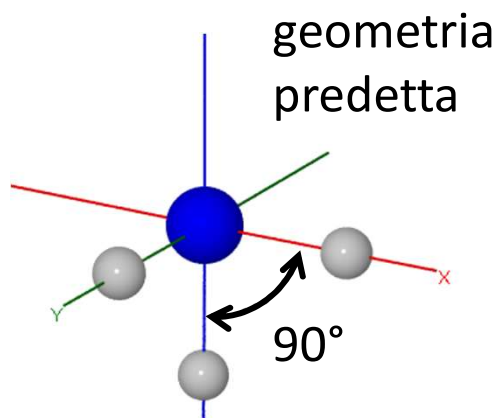
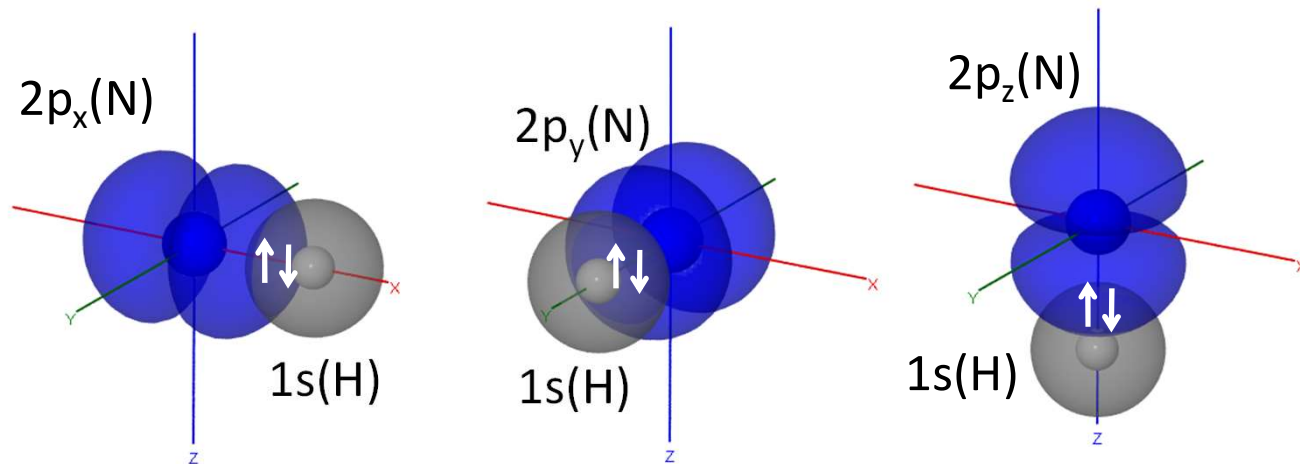
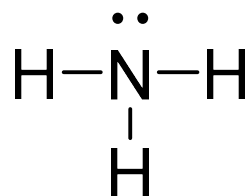
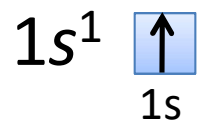
molecole poliatomiche



azoto



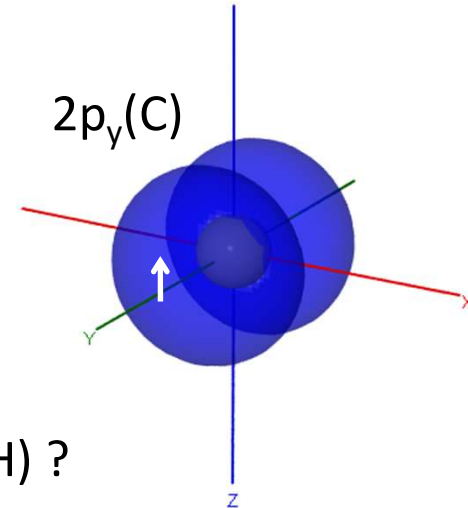
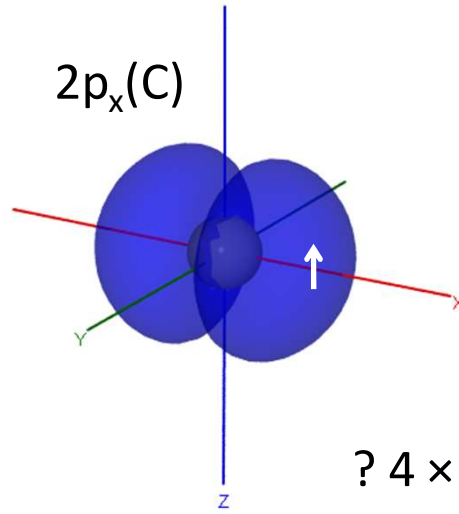
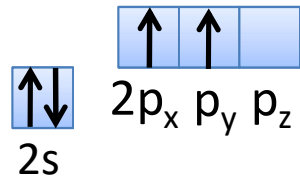
idrogeno



molecole poliatomiche

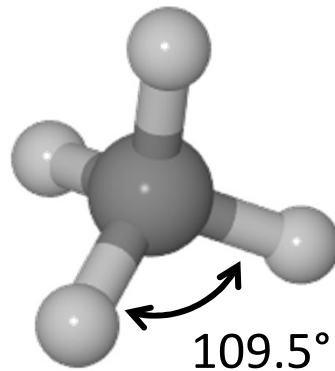
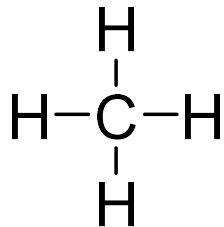
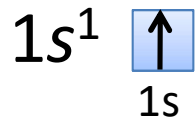


carbonio



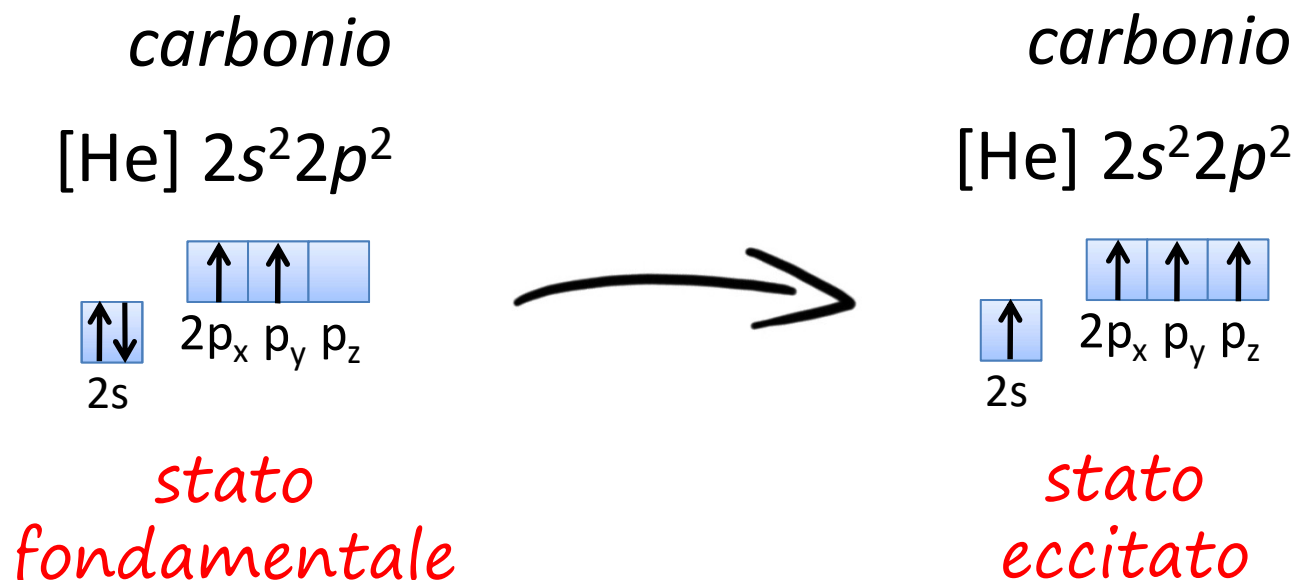
? 4 × 1s(H) ?

idrogeno



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

possibile spiegazione



(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.

possibile spiegazione

se $\Psi_{2s}, \Psi_{2px}, \Psi_{2py}, \Psi_{2pz}$

sono soluzioni di $\hat{H}\Psi = E\Psi$ allora anche

$$a \cdot \Psi_{2s} + b \cdot \Psi_{2px} + c \cdot \Psi_{2py} + d \cdot \Psi_{2pz}$$

è una soluzione.

$$(a \cdot s + b \cdot p_x + c \cdot p_y + d \cdot p_z)$$

possibili combinazioni

2s	2p _x	2p _y	2p _z
+	+	+	+
+	+	-	-
+	-	+	-
+	-	-	+

$$2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$$

$$2s + 2p_x - 2p_y - 2p_z$$

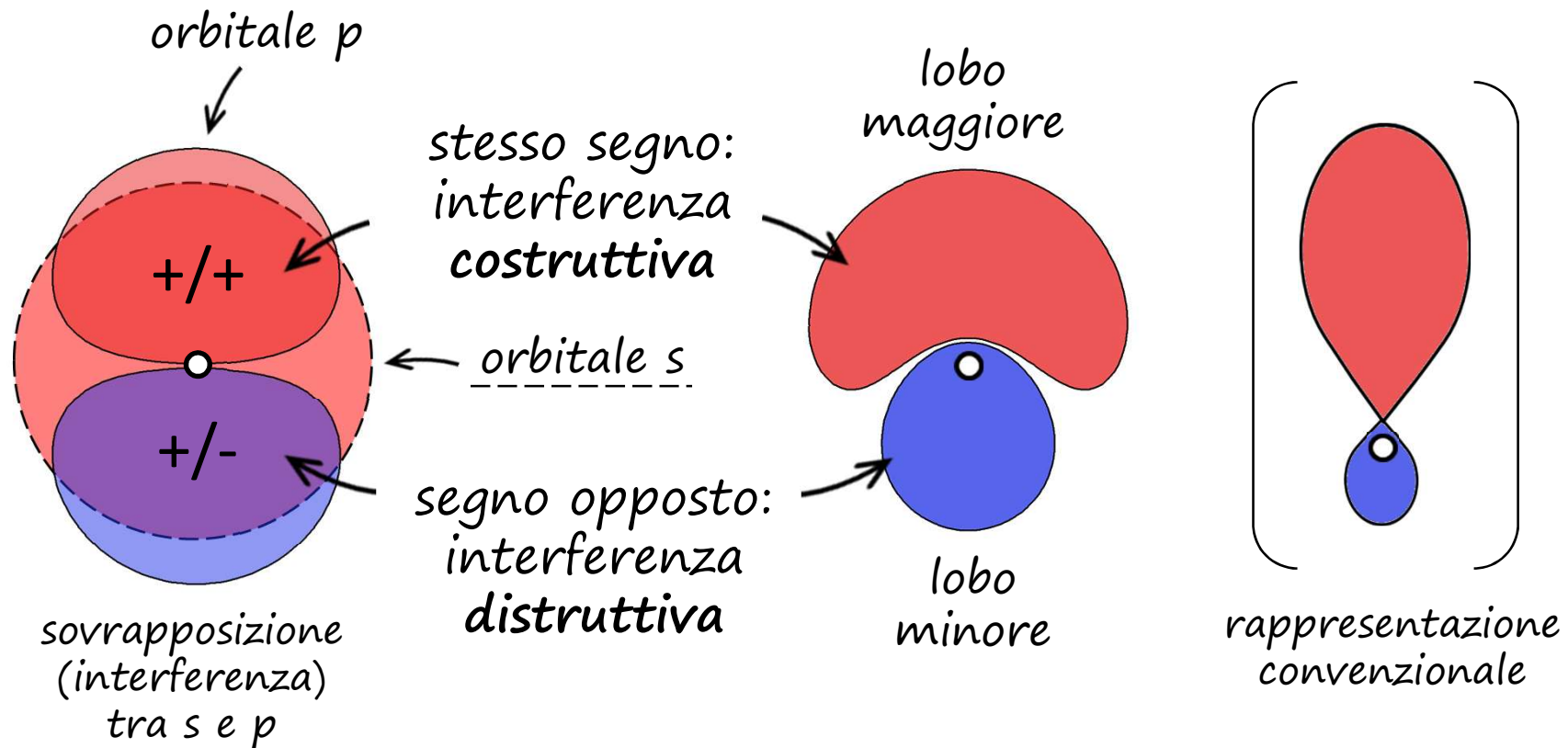
$$2s - 2p_x + 2p_y - 2p_z$$

$$2s - 2p_x - 2p_y + 2p_z$$

4 nuove Ψ
(ibride)

forma degli orbitali ibridi ($s + p$)

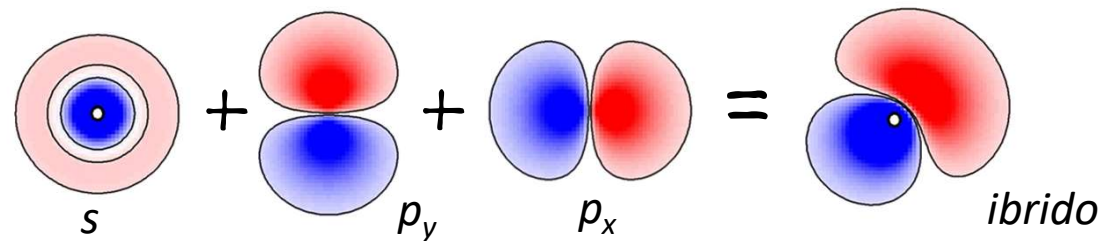
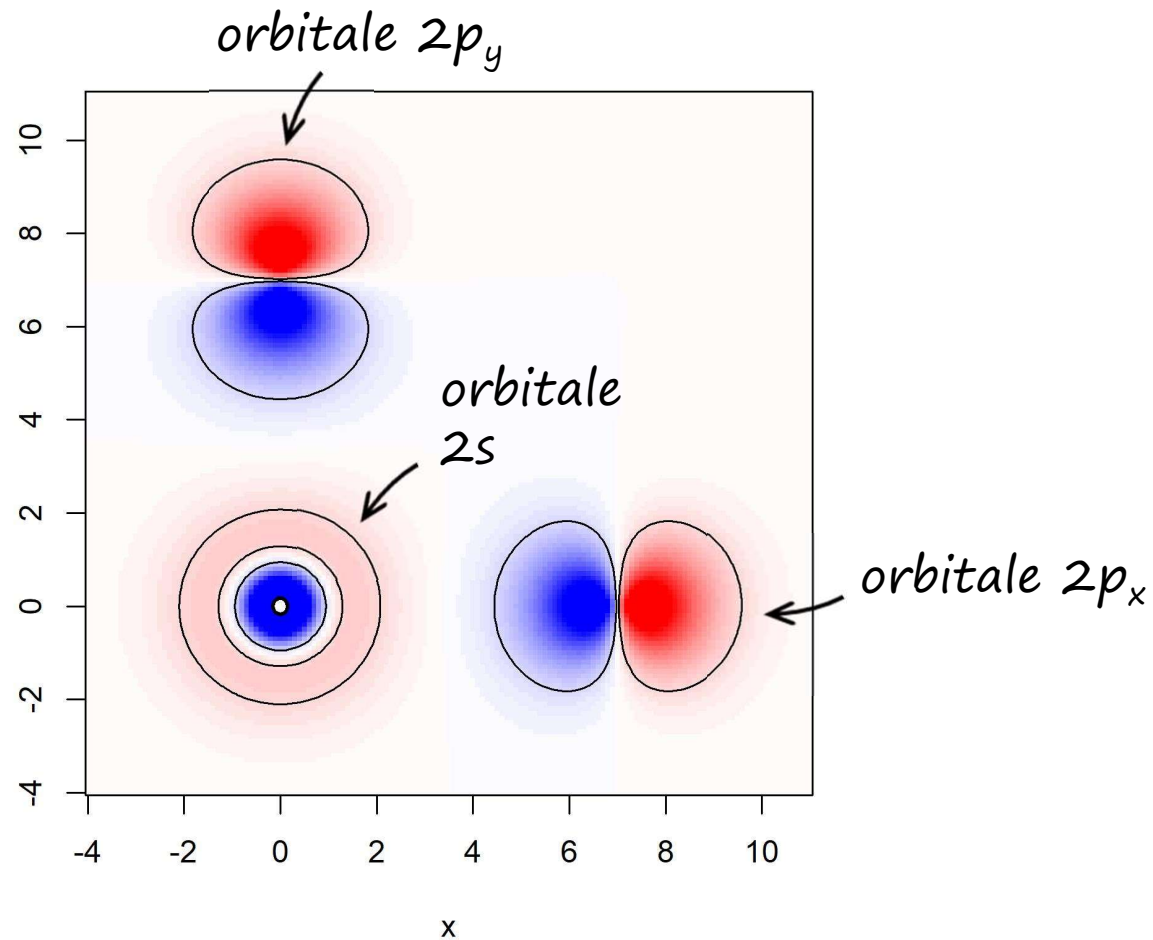
*cosa succede quando si “combinano”
orbitali s con orbitali p ?*



forma degli orbitali ibridi ($s + p$)



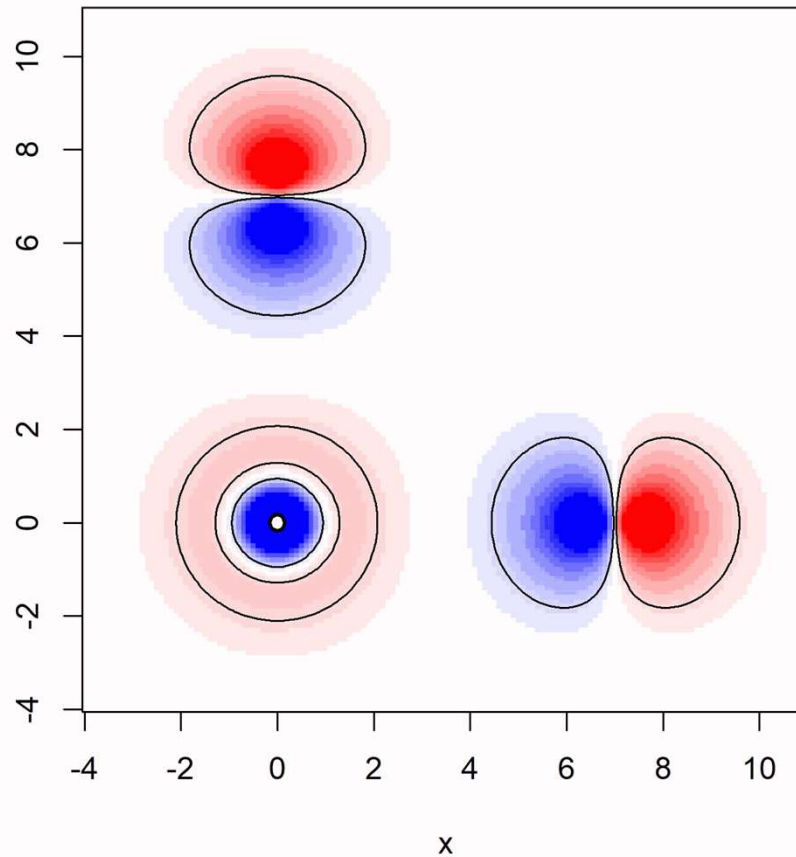
“mixer”
di orbitali



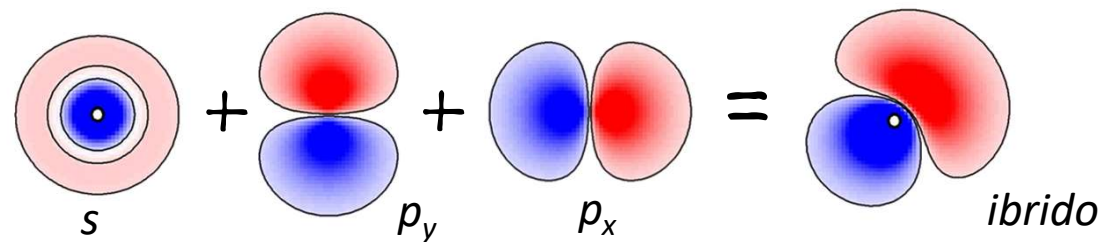
forma degli orbitali ibridi ($s + p$)



*“mixer”
di orbitali*

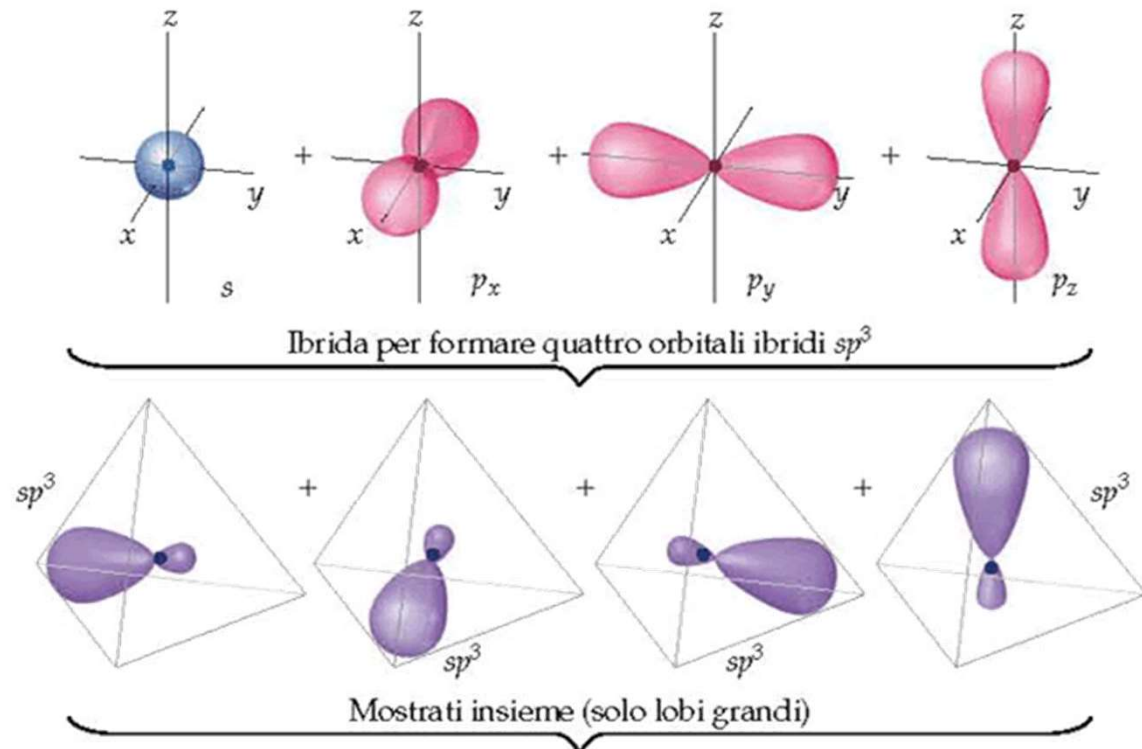


- *non importa l'ordine di combinazione*
- *gli orbitali p cambiano la “direzione” dell'orbitale ibrido*

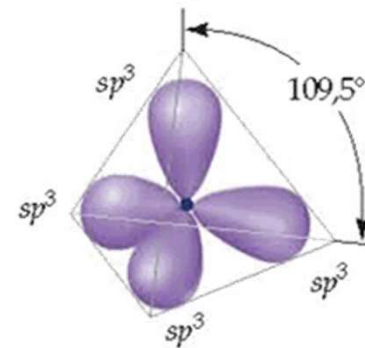
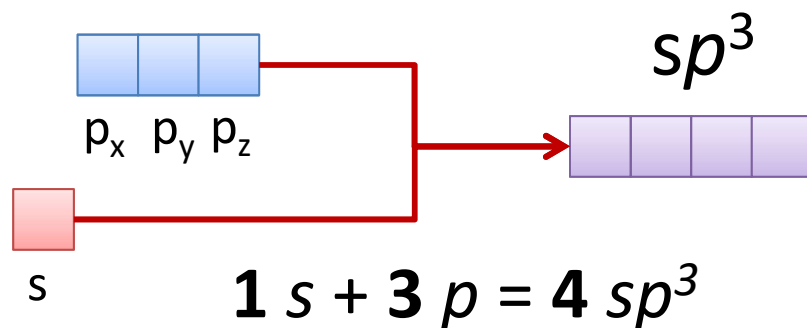


gli orbitali ibridi

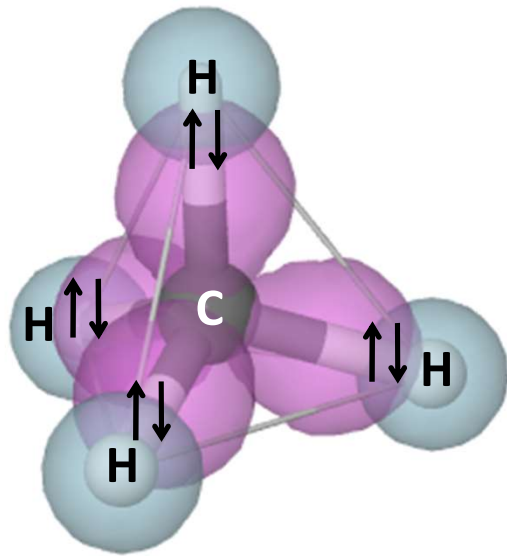
orbitali p ed s
aventi energie simili
si combinano tra
loro per formare
nuovi orbitali detti
“*orbitali ibridi*”



ibridizzazione sp^3

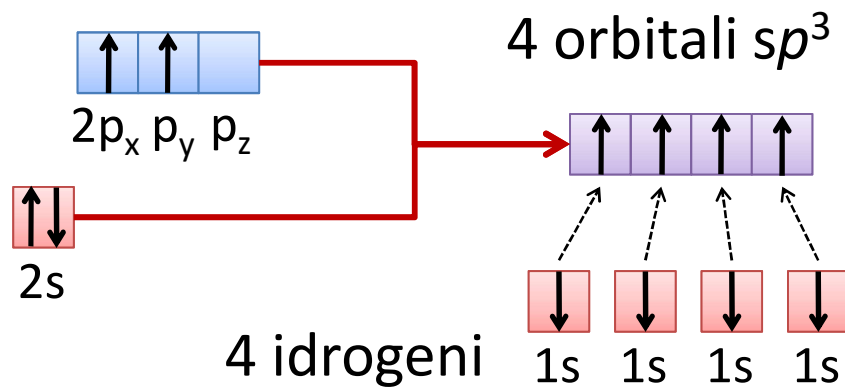


gli orbitali ibridi



carbonio

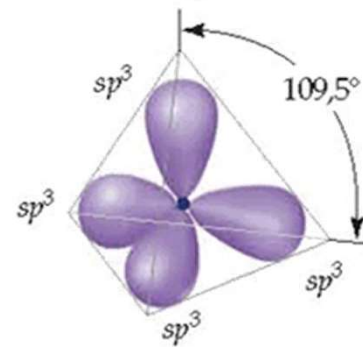
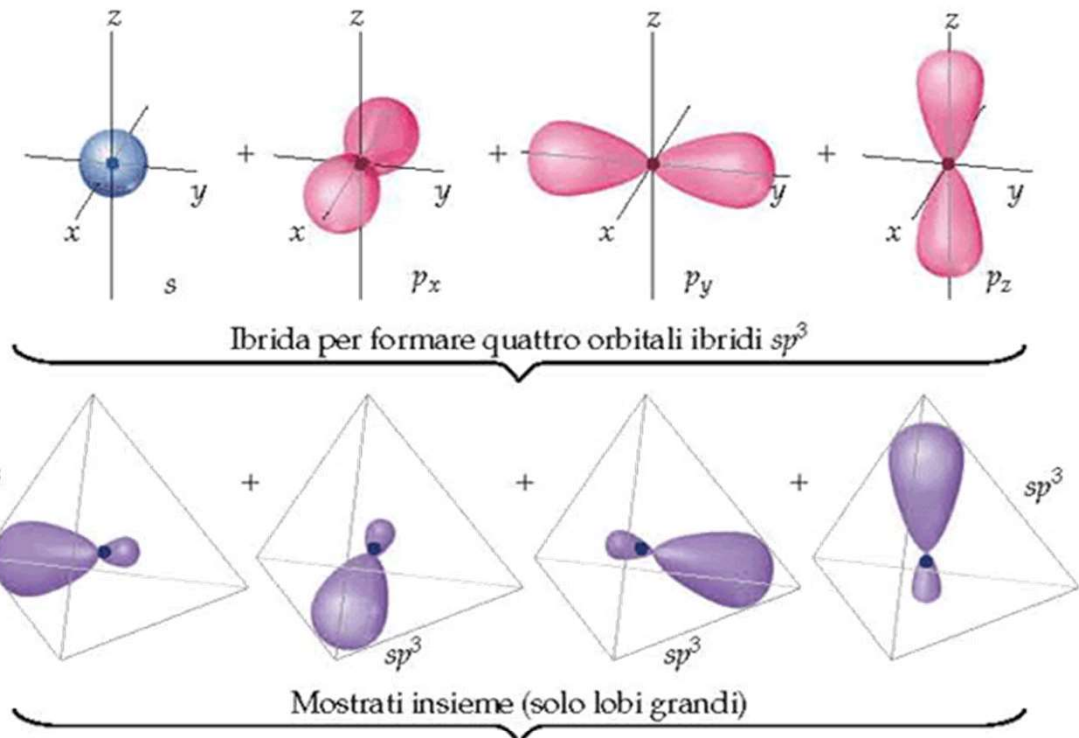
[He] $2s^2 2p^2$



4 orbitali sp^3

4 idrogeni

1s 1s 1s 1s



teoria e realtà

ATTENZIONE ALLA DIFFERENZA

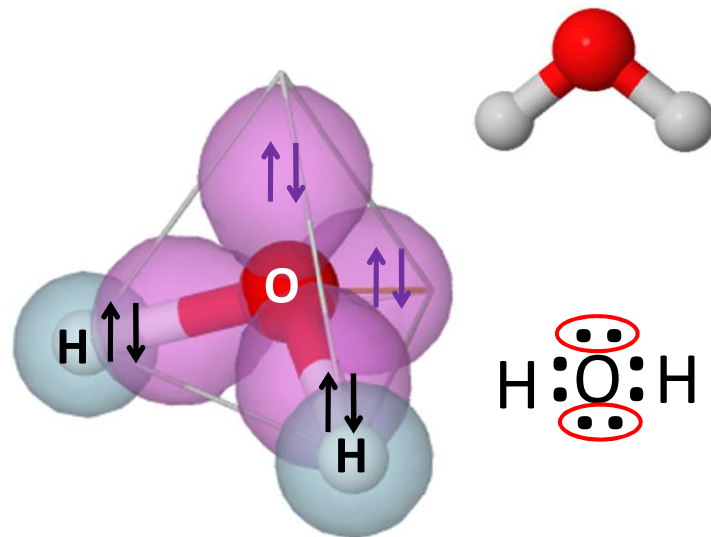
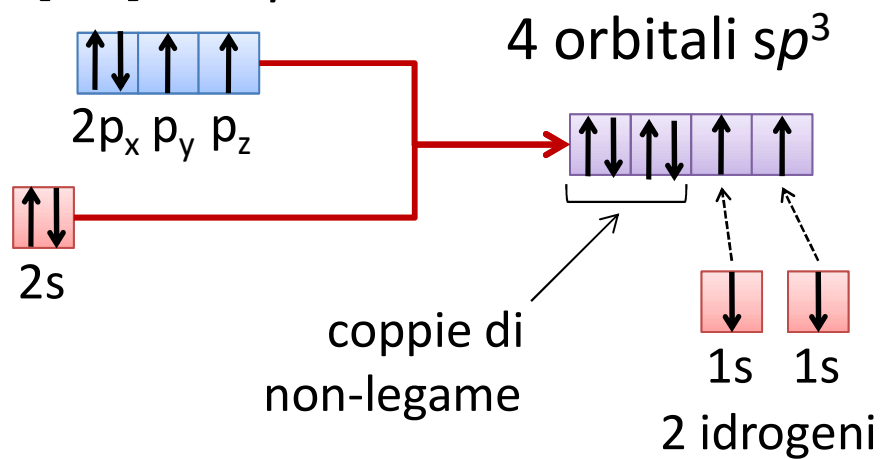
~~una molecola di metano è tetraedrica
perché il carbonio è ibridizzato sp^3~~

il carbonio può essere descritto come
ibridizzato sp^3 **perché** la molecola di
metano è tetraedrica

precedenza ai fatti sperimentali

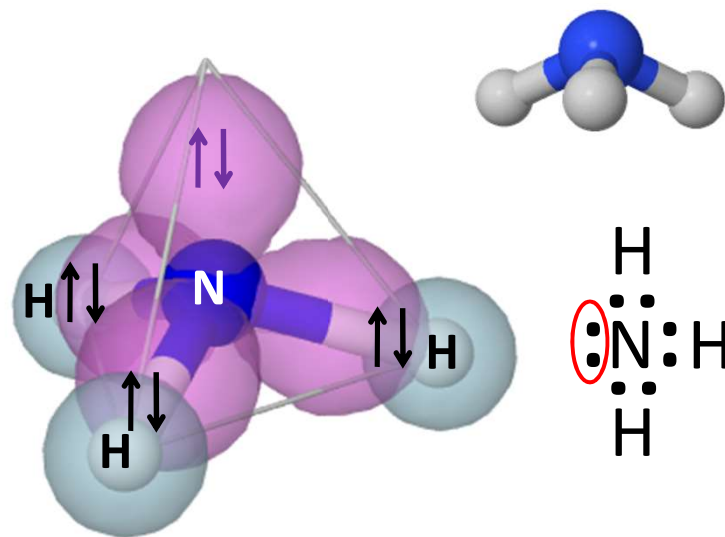
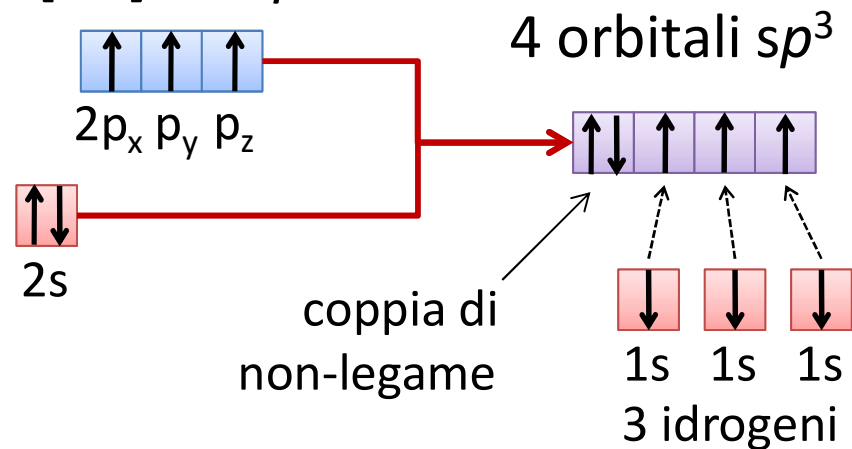
ossigeno

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

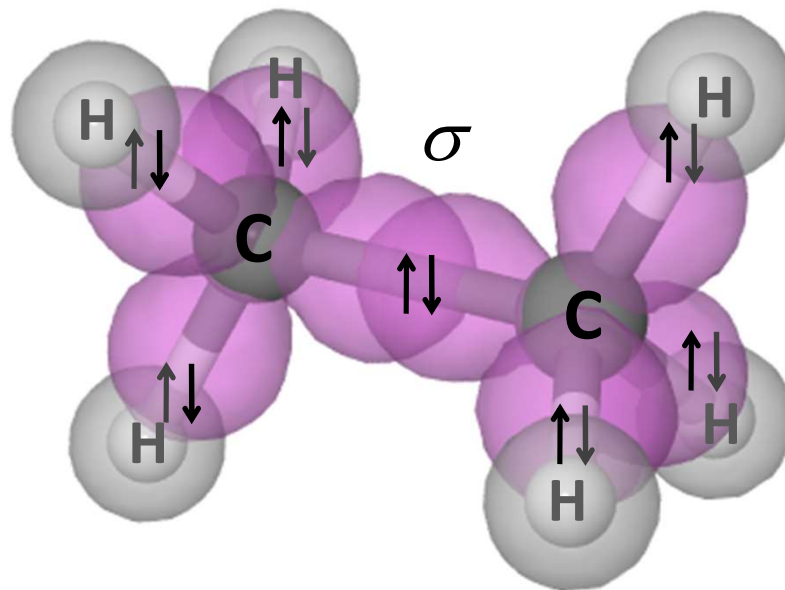
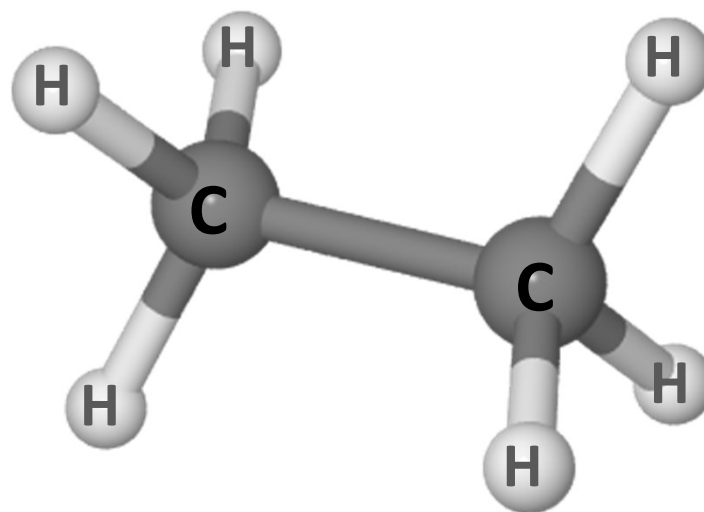
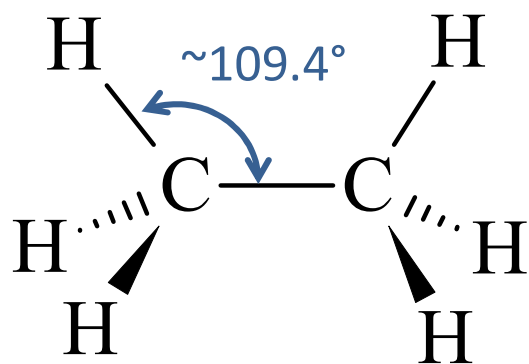
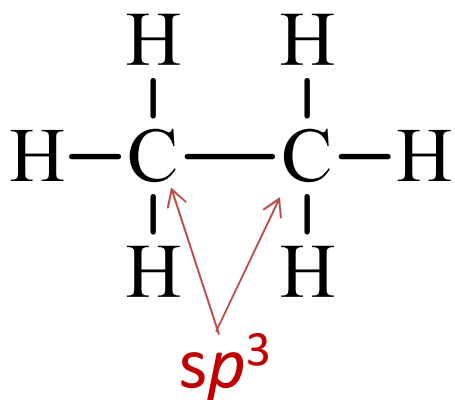


azoto

[He] $2s^2 2p^3$

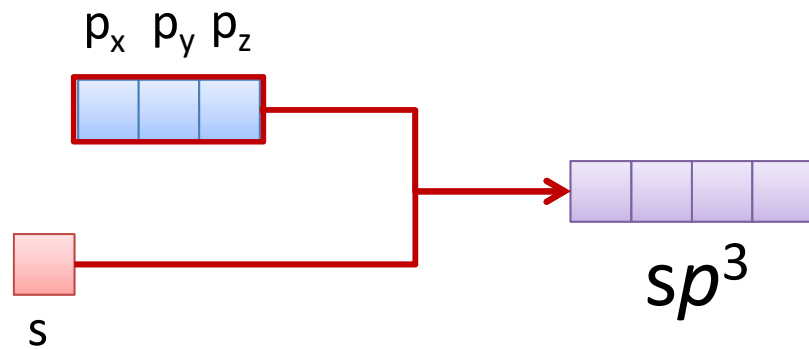


C_2H_6 etano

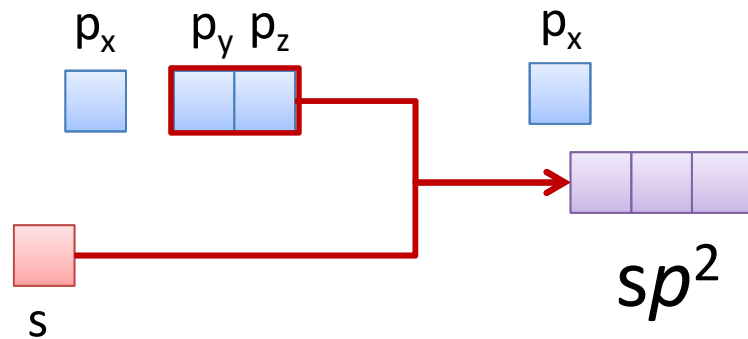


altri tipi di ibridazione:

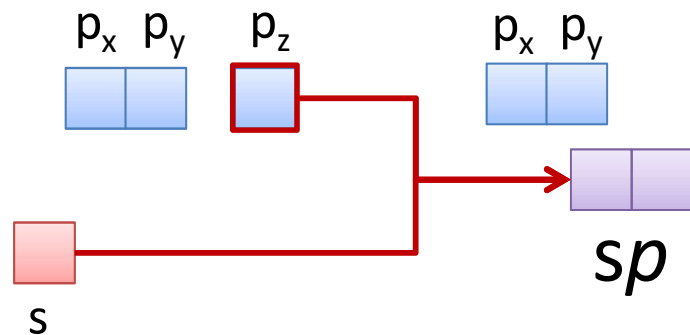
***n° di orbitali
ibridi = n° di orbitali
combinati***



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

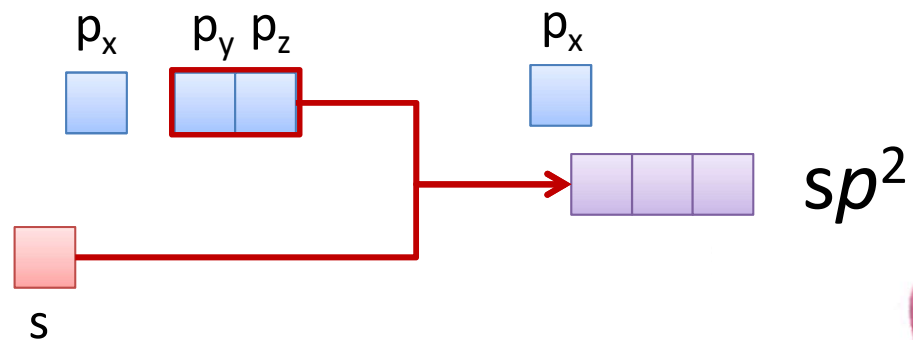


$$1 s + 2 p = 3 sp^2$$

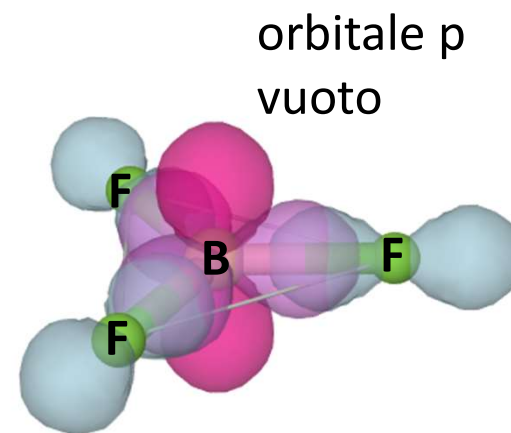
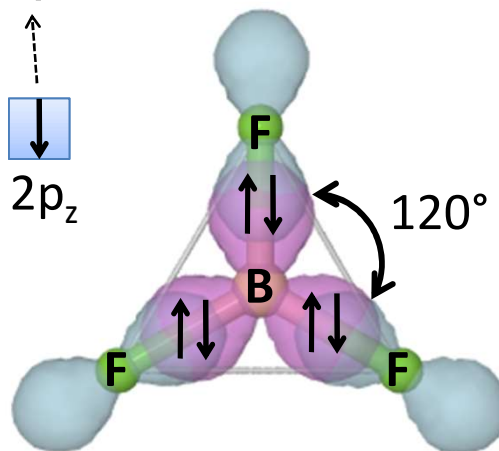
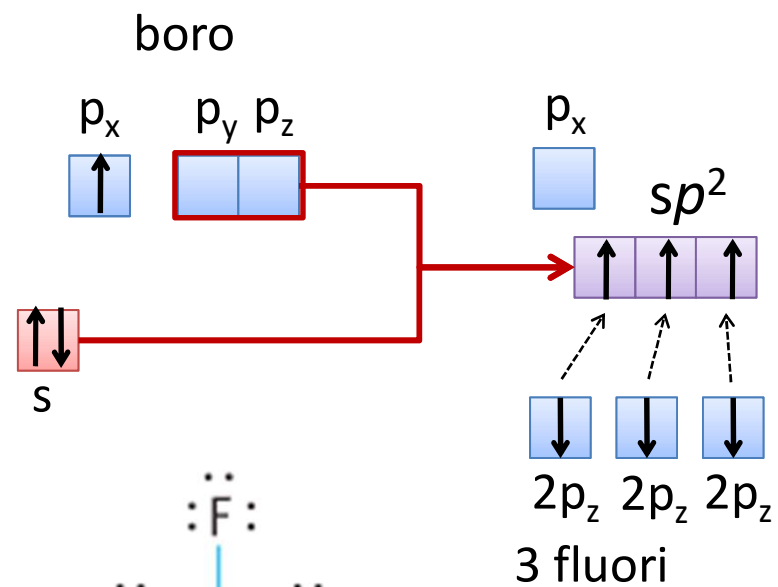
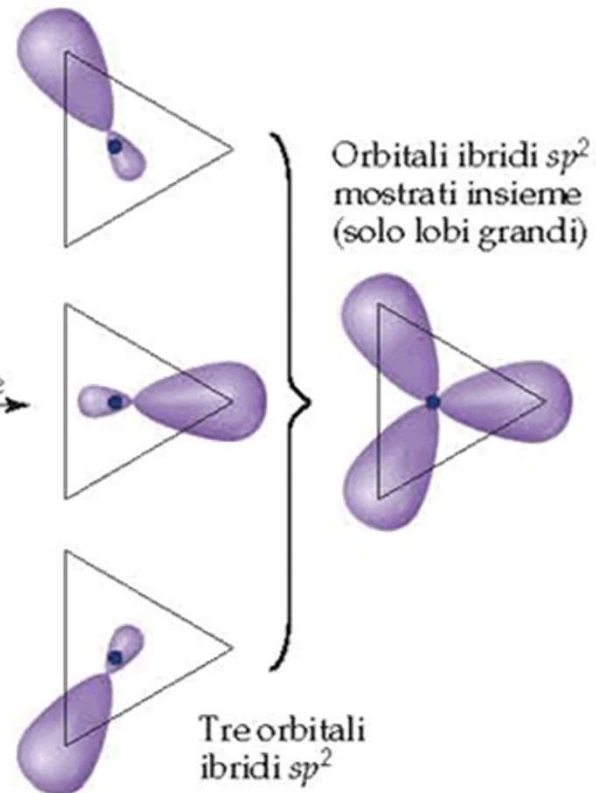


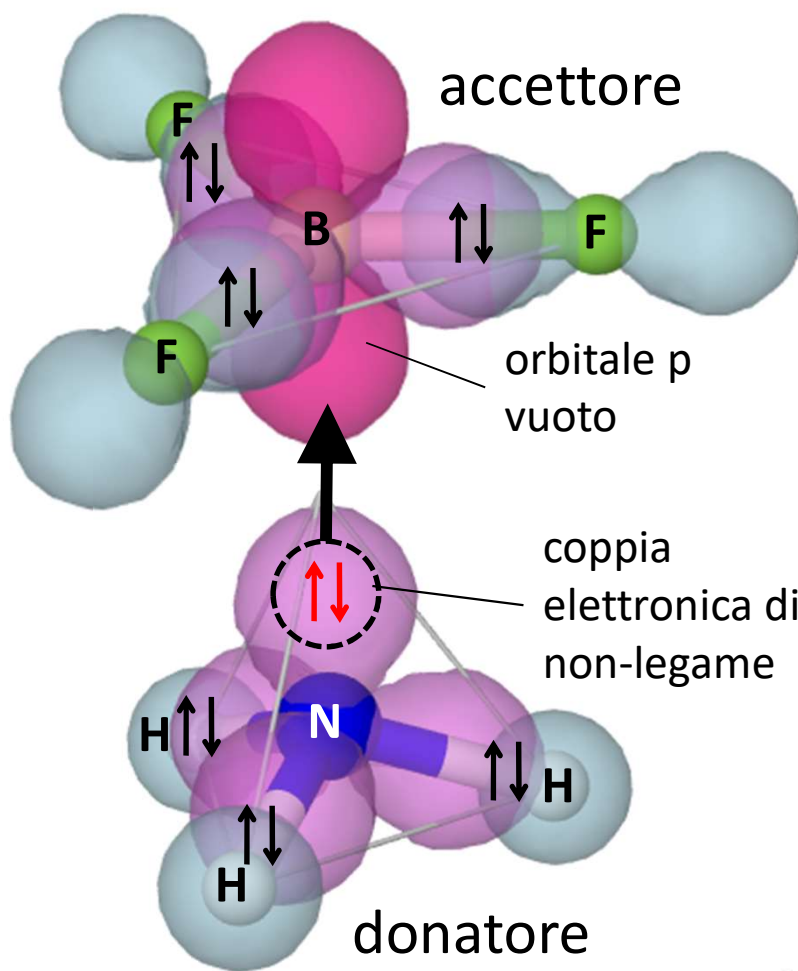
$$1 s + 1 p = 2 sp$$

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



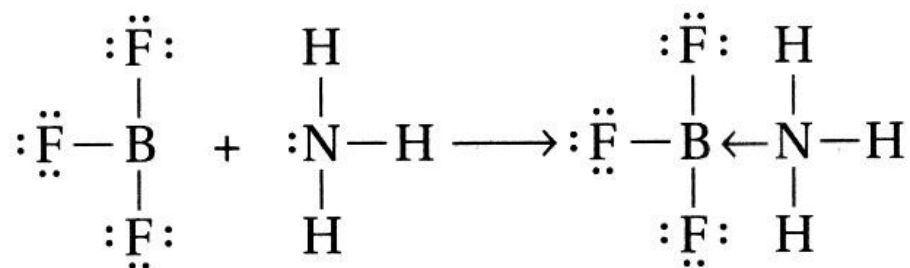
Ibridazione



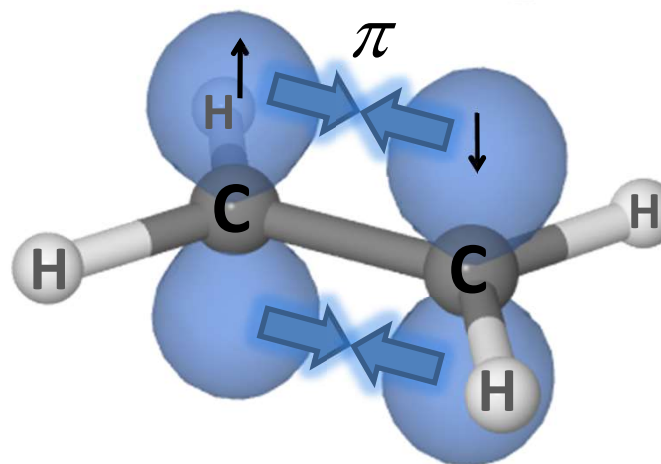
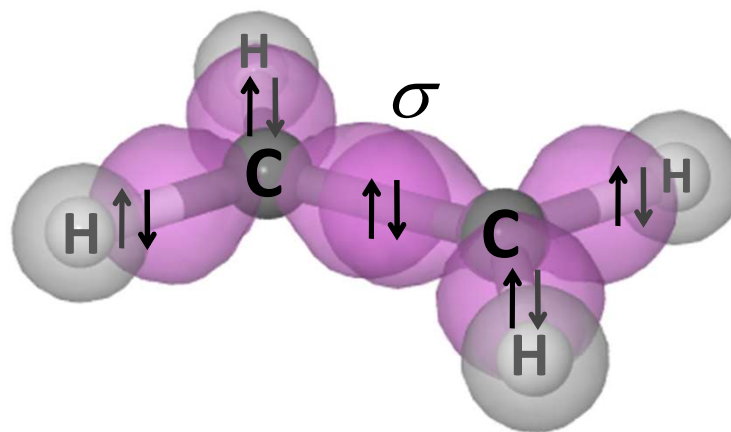
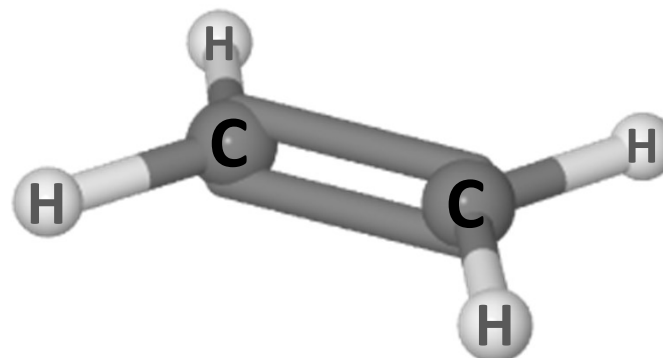
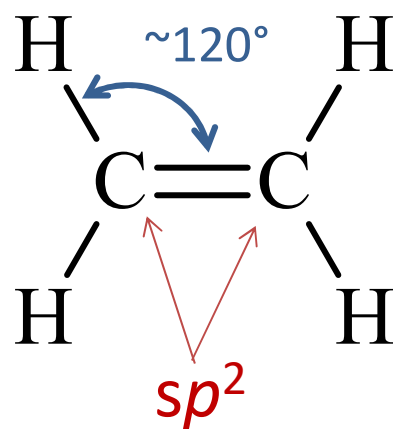


formazione legame
covalente coordinato
 ("di coordinazione" o "dativo")

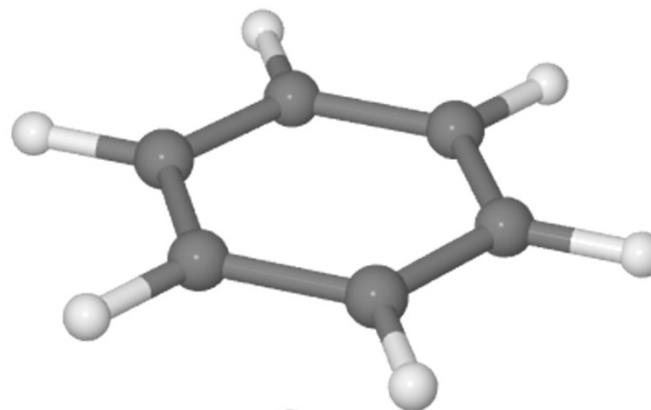
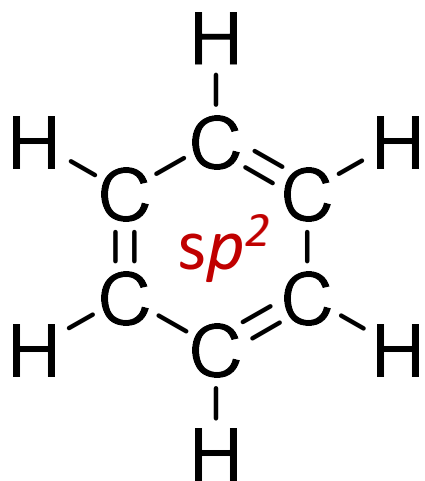
quando un atomo forma un
 legame "donando" una coppia
 solitaria originariamente di
 non legame



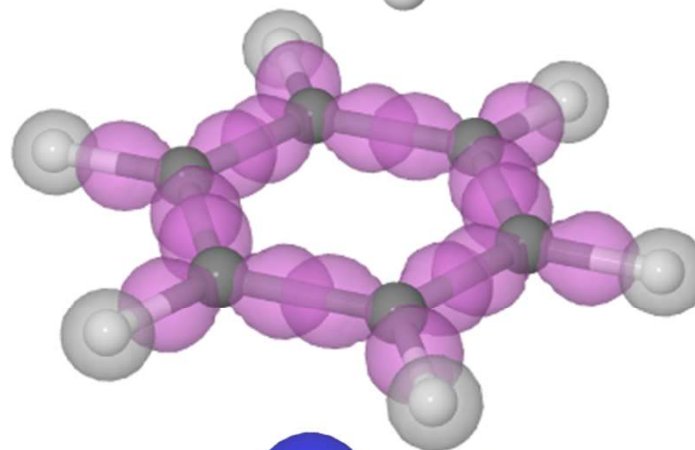
C_2H_4
etilene
(o etene)



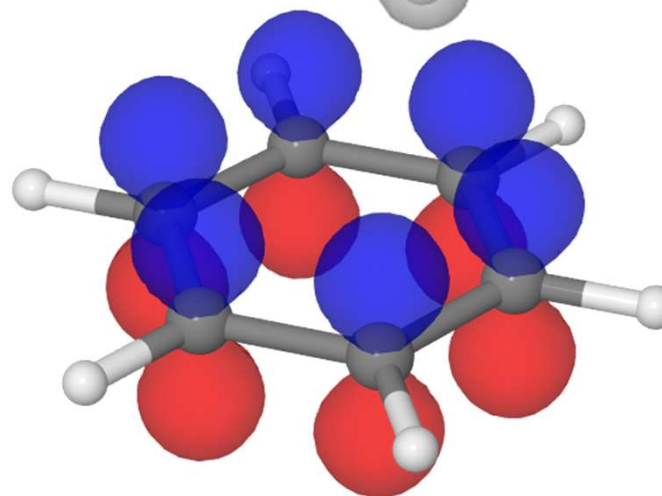
C_6H_6 benzene



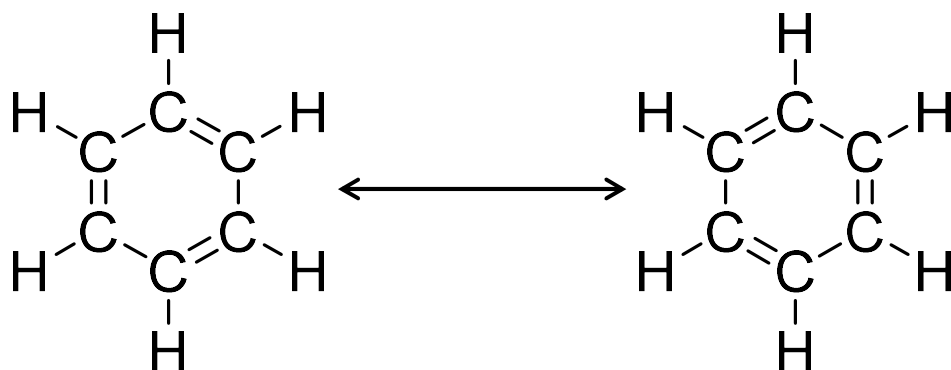
σ



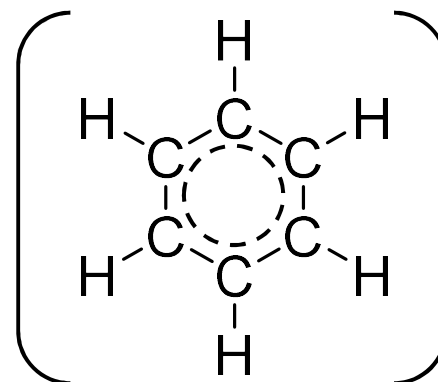
π



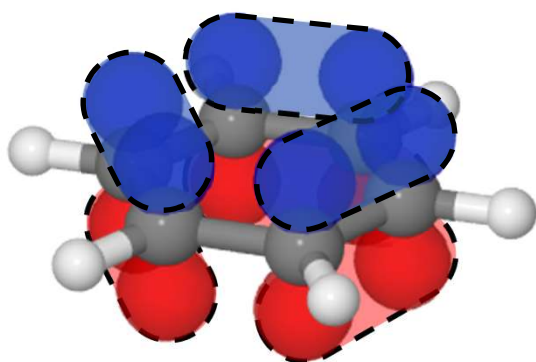
VBT e strutture di risonanza



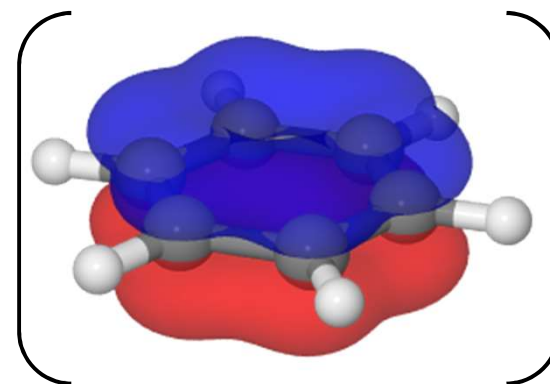
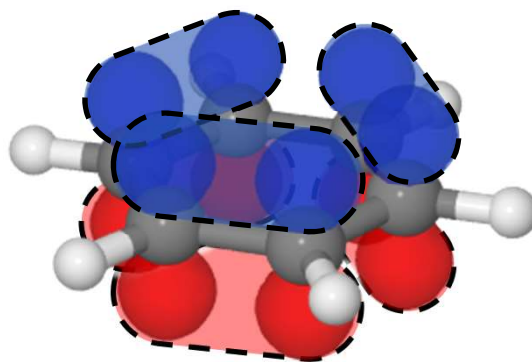
strutture limite



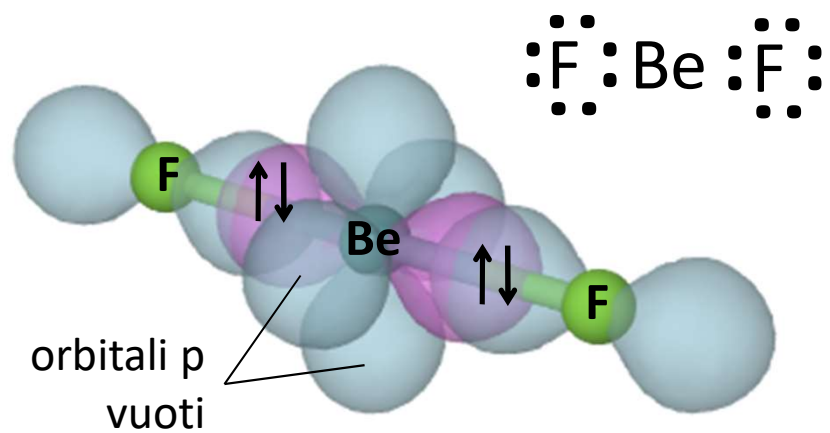
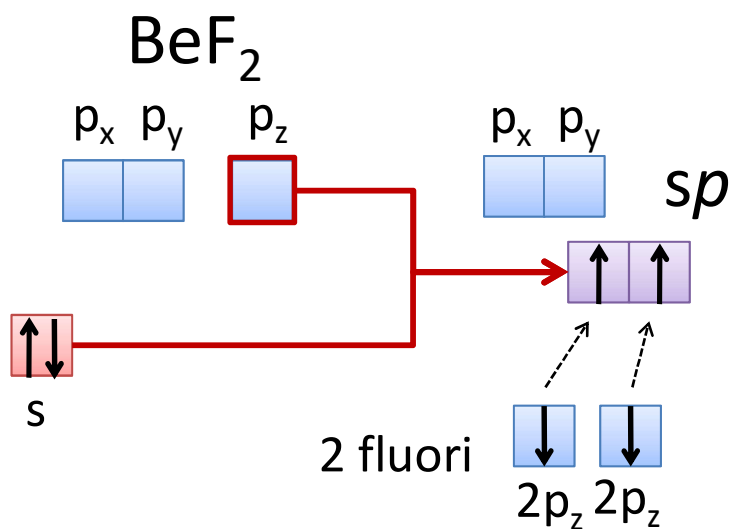
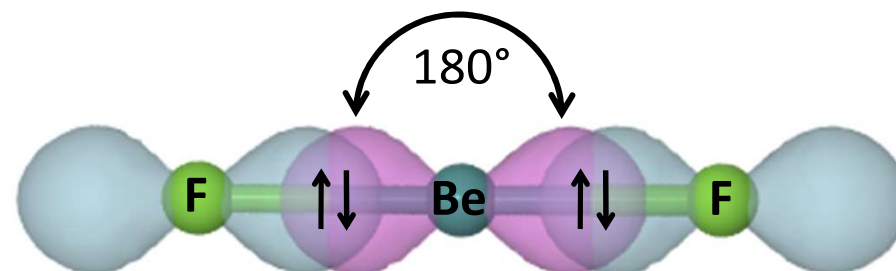
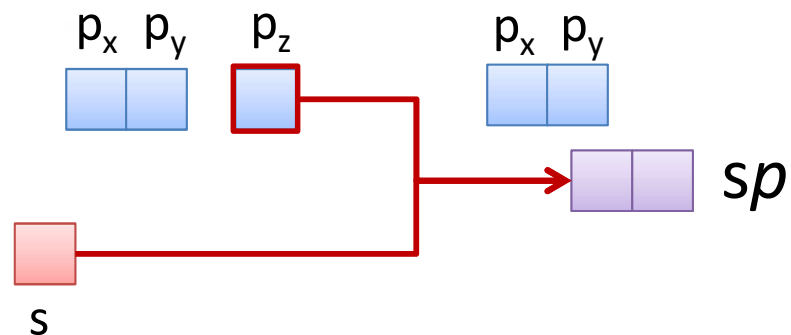
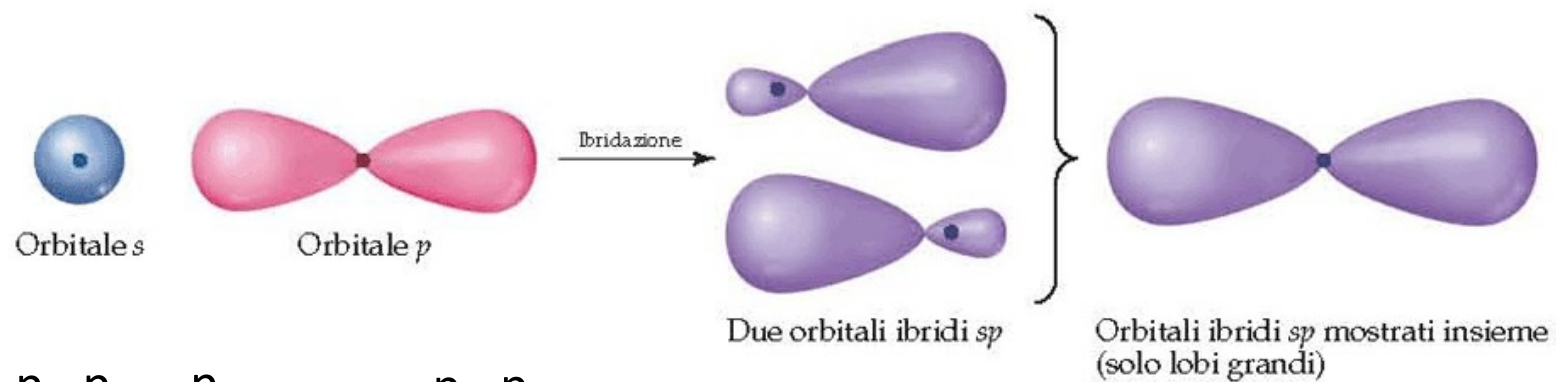
ibrido di risonanza

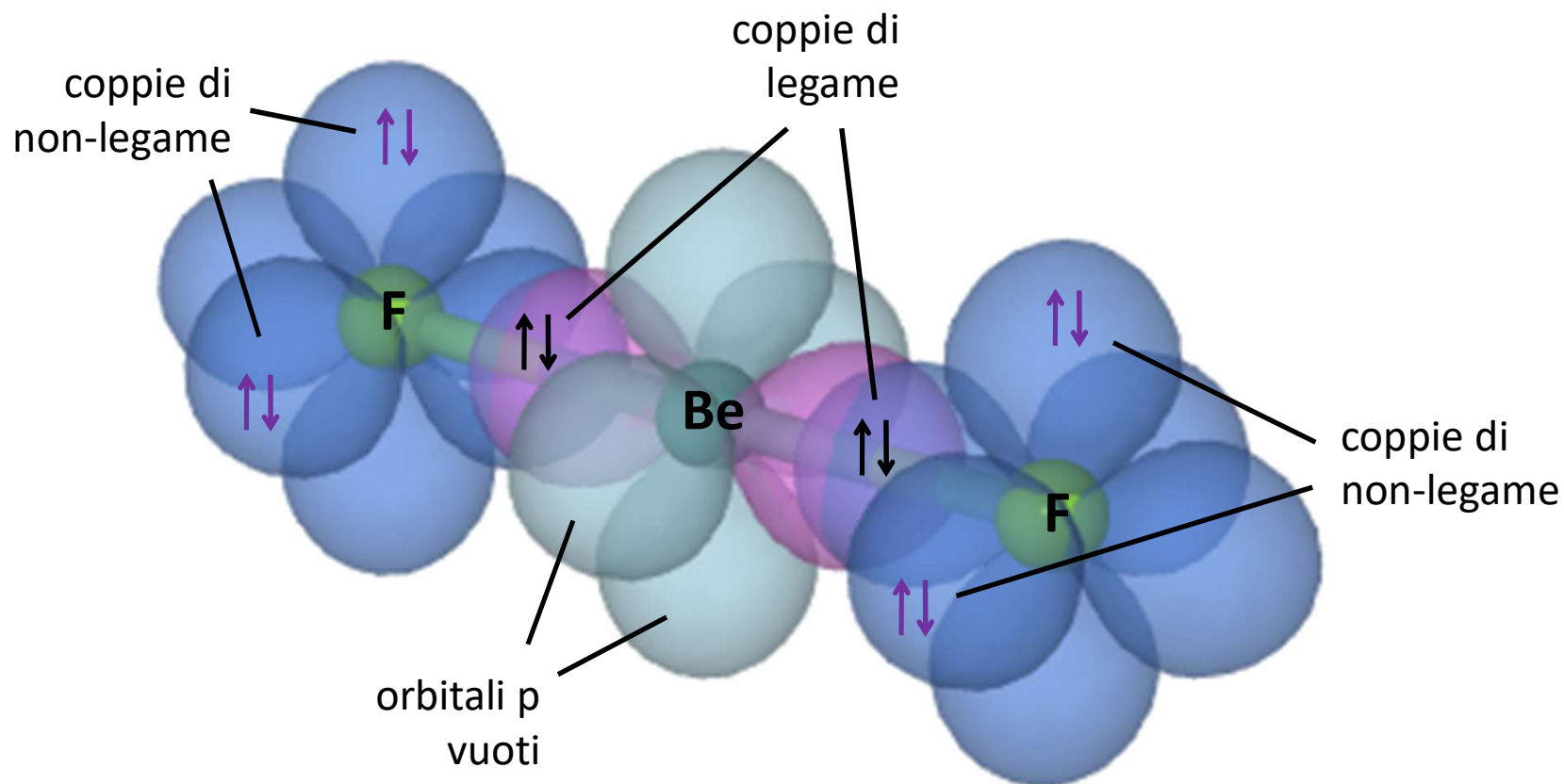
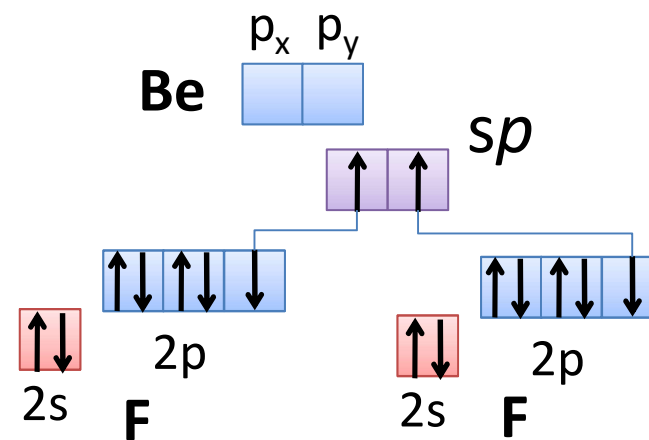
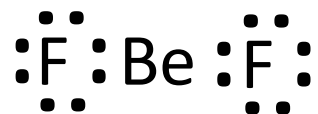


(corrispettivo VBT)

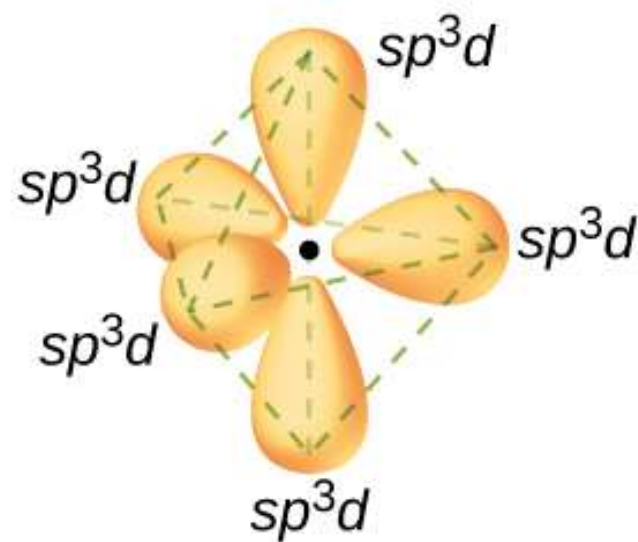
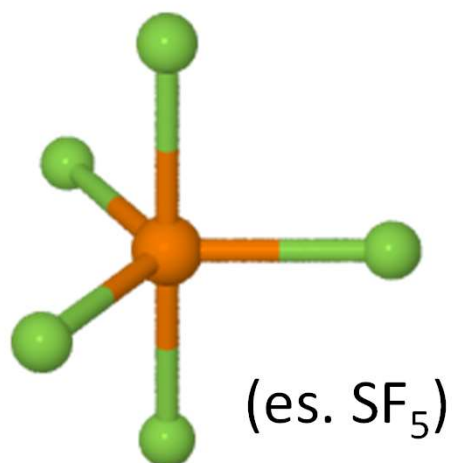
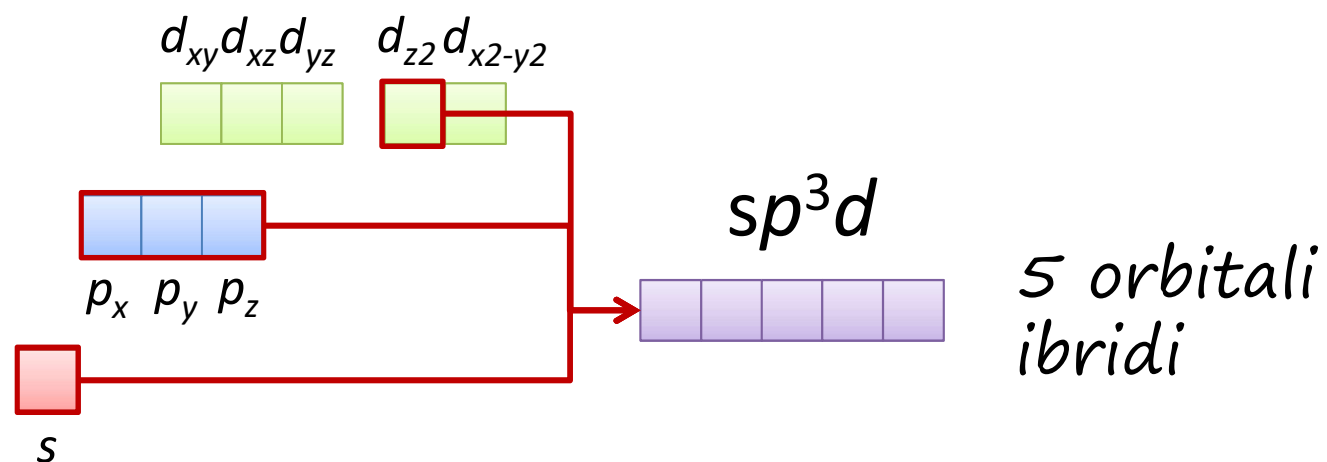


*non prevista da VBT
(solo legami localizzati)*

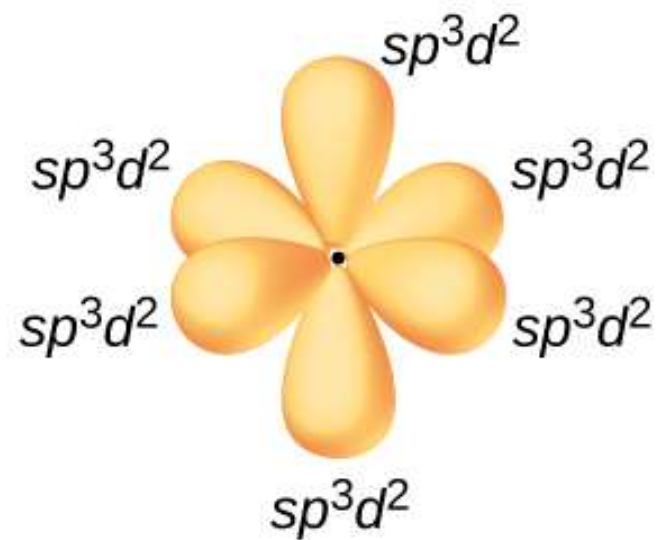
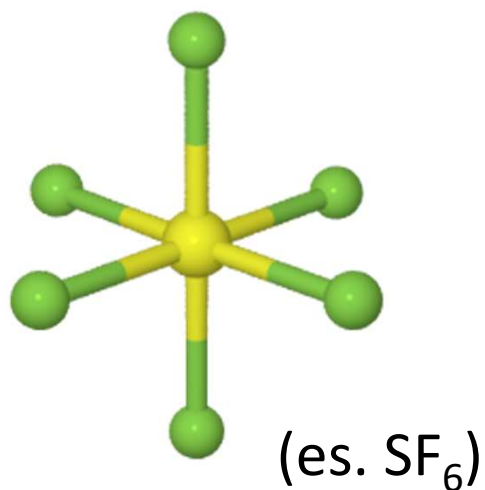
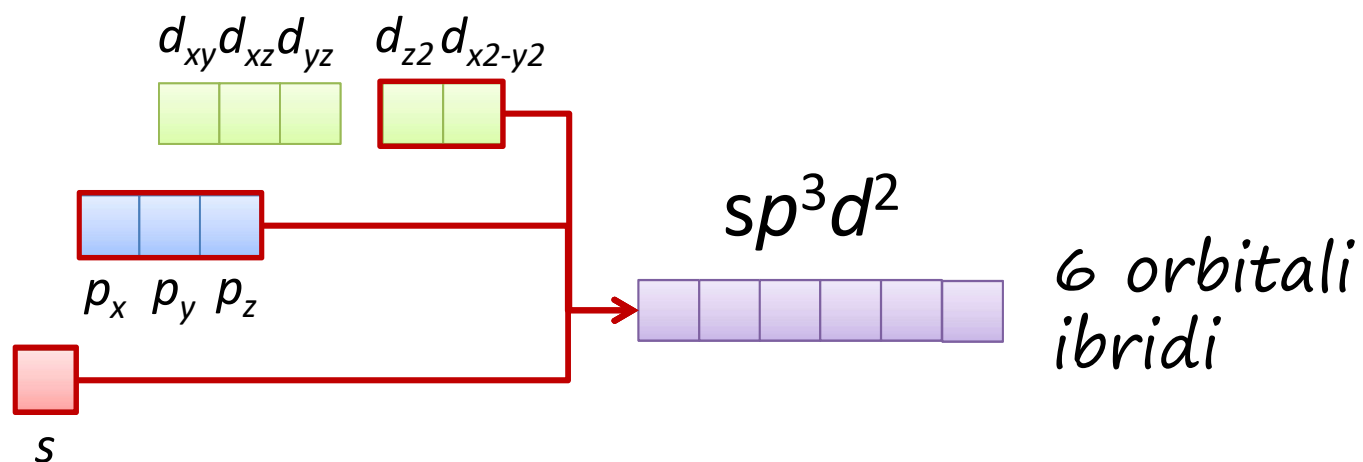




ibridi con orbitali di tipo d



ibridi con orbitali di tipo d



diamagnetismo e paramagnetismo

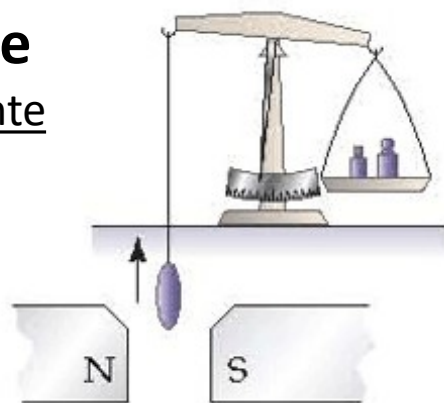
sostanze

diamagnetiche

debolmente respinte

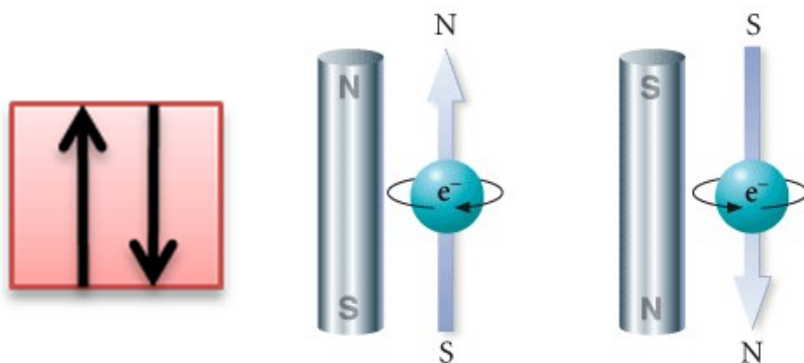
da un campo
magnetico

(effetto trascurabile)



presente in sostanze con tutti gli

elettroni accoppiati

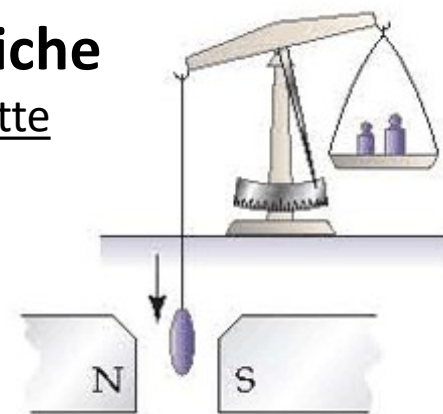


sostanze

paramagnetiche

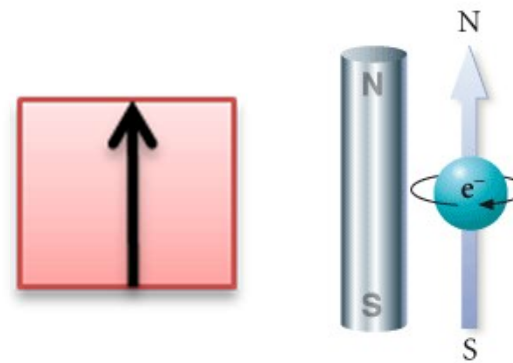
fortemente attratte

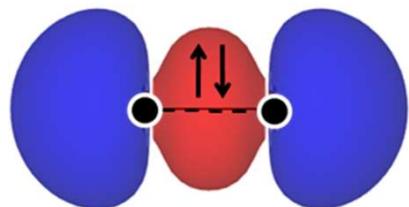
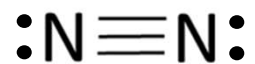
da un campo
magnetico



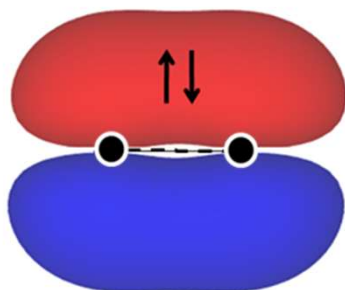
presente in sostanze con

elettroni spaiati

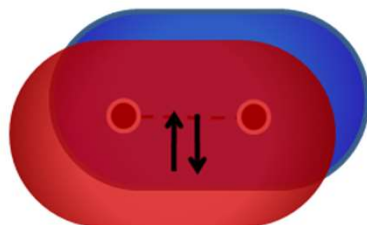




orbitale tipo σ



orbitale tipo π



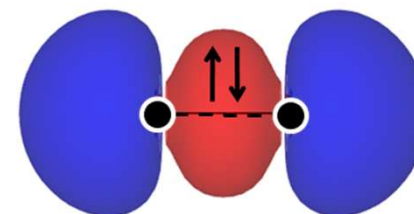
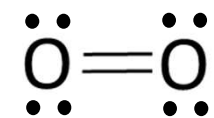
orbitale tipo π

secondo la VBT

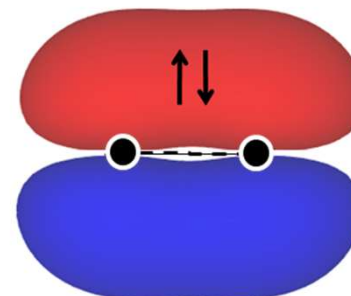


diamagnetici

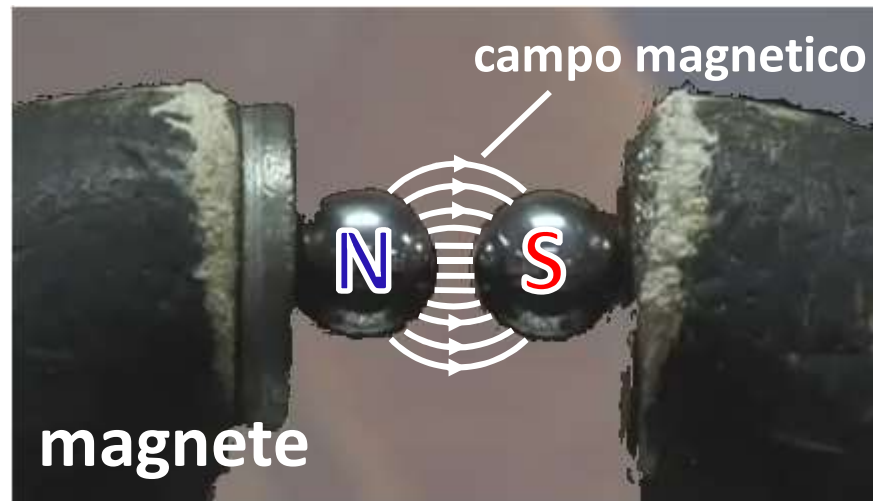
*NO elettroni
spaiati*



orbitale tipo σ



orbitale tipo π



azoto liquido N_2



ossigeno liquido O_2



teoria degli orbitali molecolari (MO-LCAO)

**Molecular
Orbital as
Linear
Combination of
Atomic
Orbitals**

*Orbitali
Molecolari come
Combinazione
Lineare di
Orbitali
Atomici*

1 elettrone

H

atomo di
idrogeno

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


orbitali
atomici

H₂⁺

ione molecolare
di-idrogeno

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


orbitali
molecolari

2 elettroni

H₂

molecola di
idrogeno

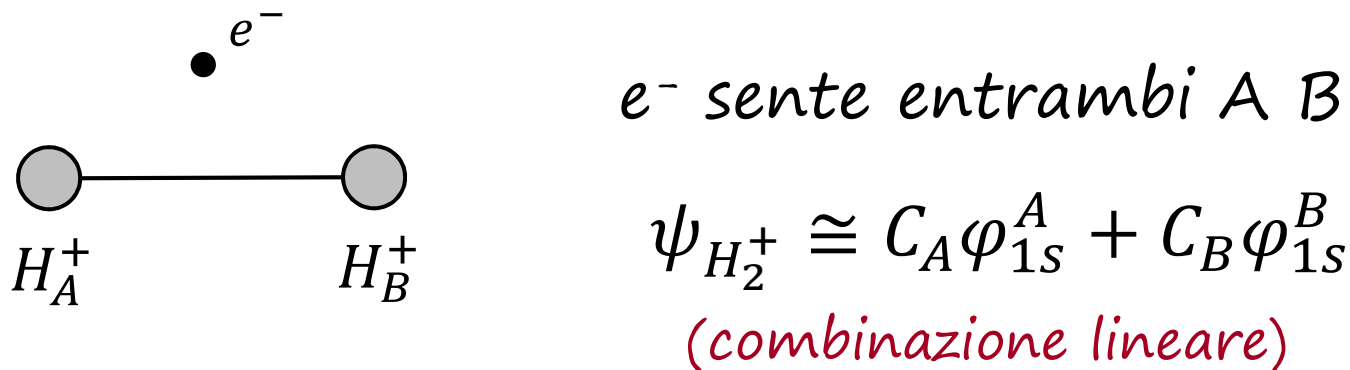
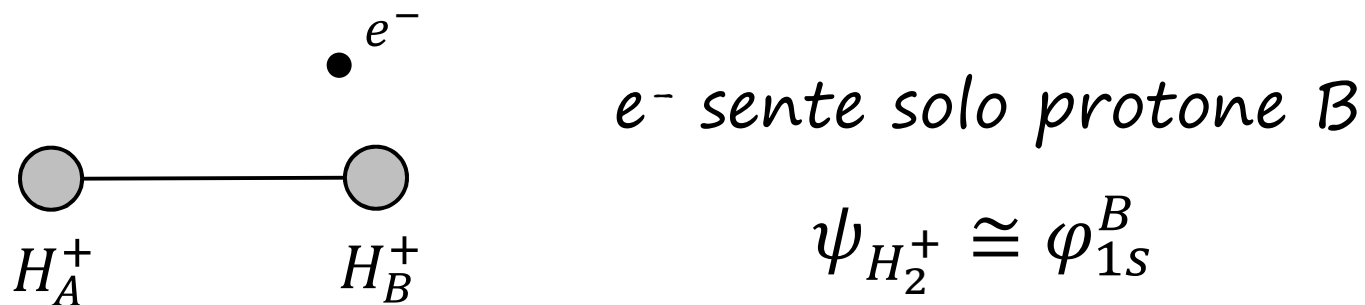
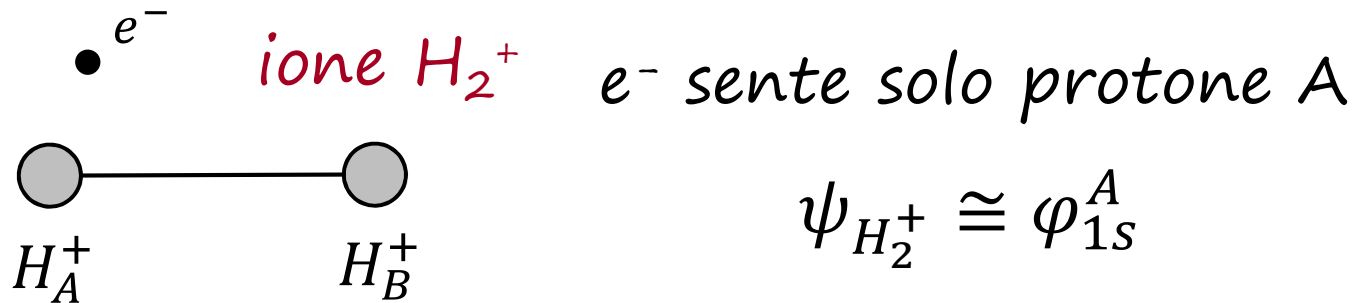
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$


*non
risolvibile*

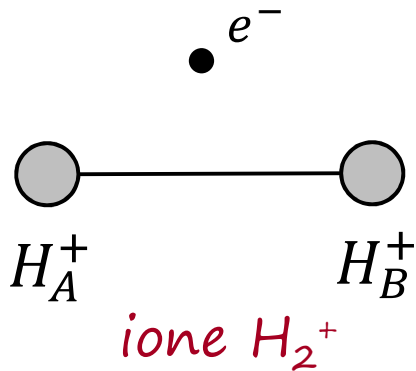


approssimazioni
(VBT, **MO-LCAO**)

teoria MO-LCAO - fondamentali



teoria MO-LCAO - fondamenti



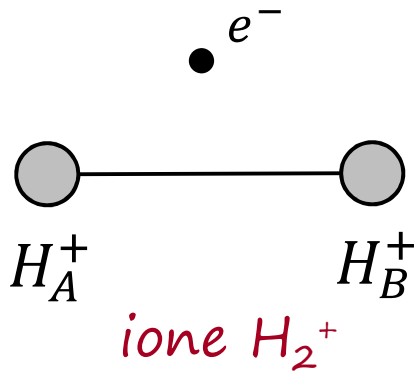
$$\psi_{H_2^+} = C_A \varphi_{1s}^A + C_B \varphi_{1s}^B$$

ipotesi centrale

*orbitale
molecolare*

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

teoria MO-LCAO - fondamentali



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



$$|C_A| = |C_B|$$

(orbitali su A e B identici)

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

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

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

teoria MO-LCAO - fondamentali

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

coefficienti si determinano imponendo la condizione di normalizzazione

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

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

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

teoria MO-LCAO - fondamentali

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

coefficienti si determinano imponendo la condizione di normalizzazione

integrale di sovrapposizione

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

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

teoria MO-LCAO - fondamentali

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

coefficienti si determinano imponendo la condizione di normalizzazione

integrale di sovrapposizione

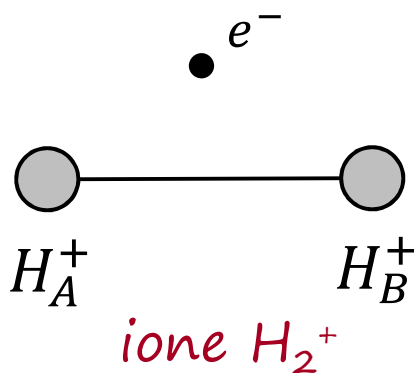
$$C^2 \overbrace{\int (\varphi_{1s}^A)^2 dV}^{=1} + C^2 \overbrace{\int (\varphi_{1s}^B)^2 dV}^{=1} + 2C^2 \overbrace{\int \varphi_{1s}^A \varphi_{1s}^B dV}^S = 1$$

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

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

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

teoria MO-LCAO - fondamentali



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

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

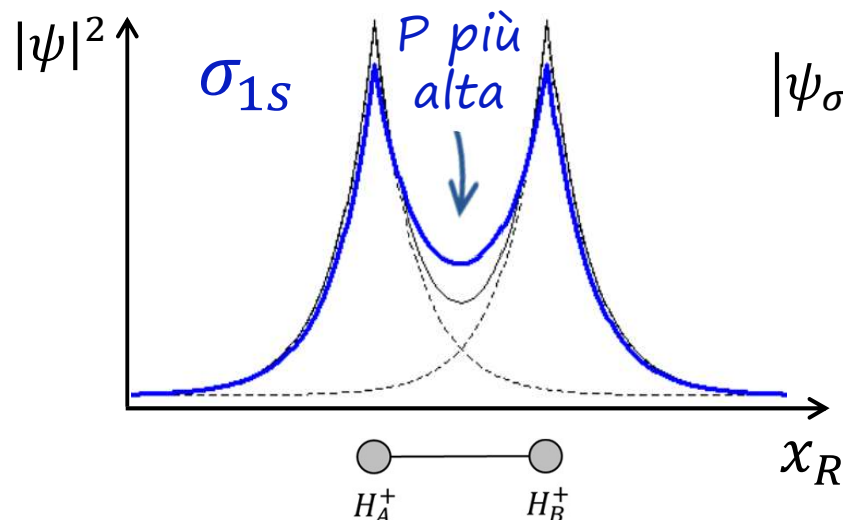
*densità di
probabilità*

*densità di
probabilità* ↓

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

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

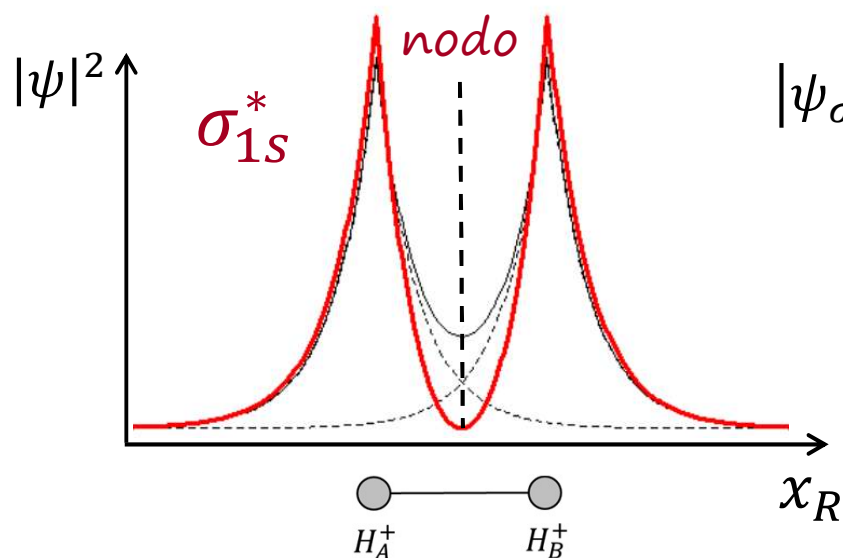
teoria MO-LCAO - fondamenti



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

maggiore probabilità di trovare e^- tra i 2 nuclei

ORBITALE LEGANTE



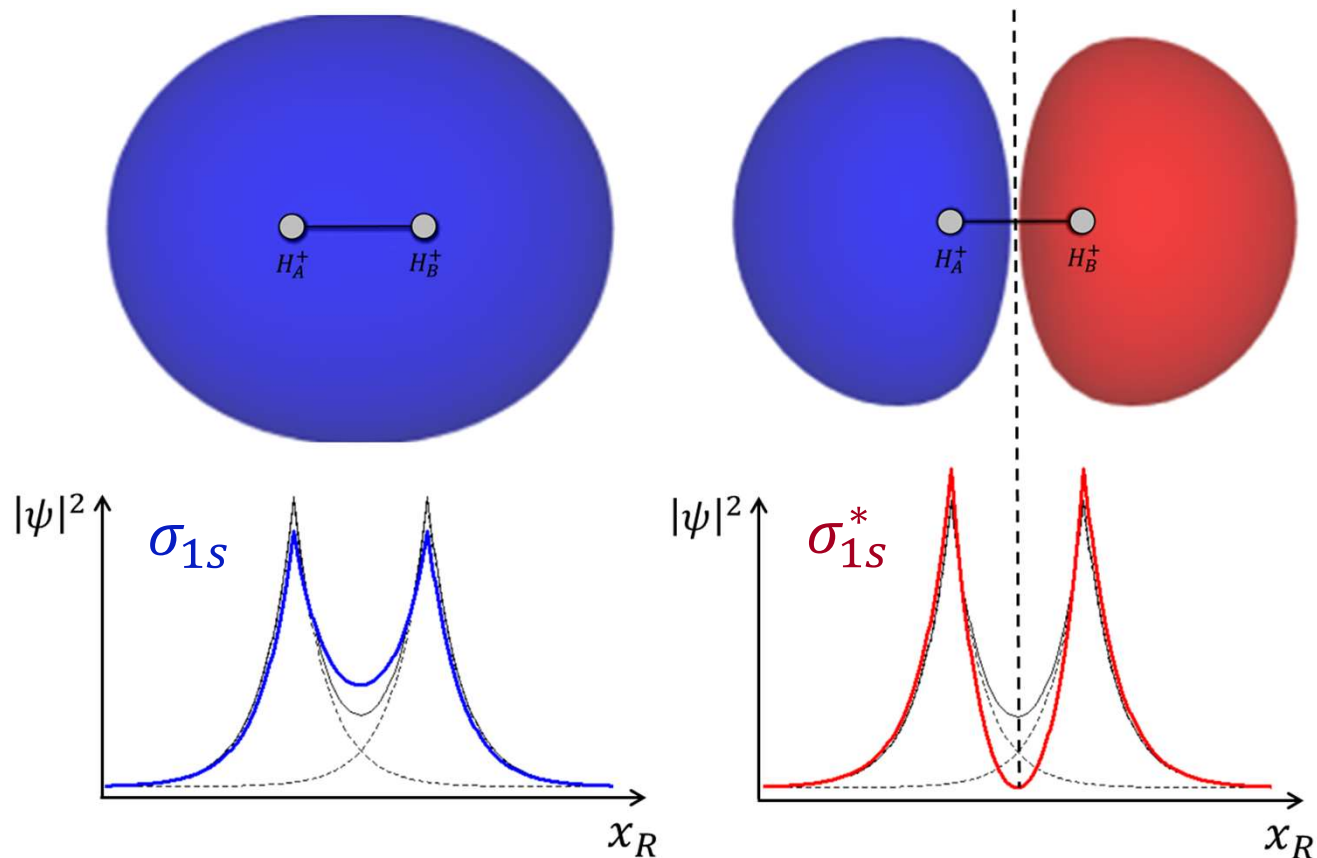
$$|\psi_{\sigma_{1s}^*}|^2 = \frac{1}{2} \left[(\varphi_{1s}^A)^2 + (\varphi_{1s}^B)^2 - 2\varphi_{1s}^A\varphi_{1s}^B \right]$$

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

ORBITALE ANTI-LEGANTE

teoria MO-LCAO - fondamenti

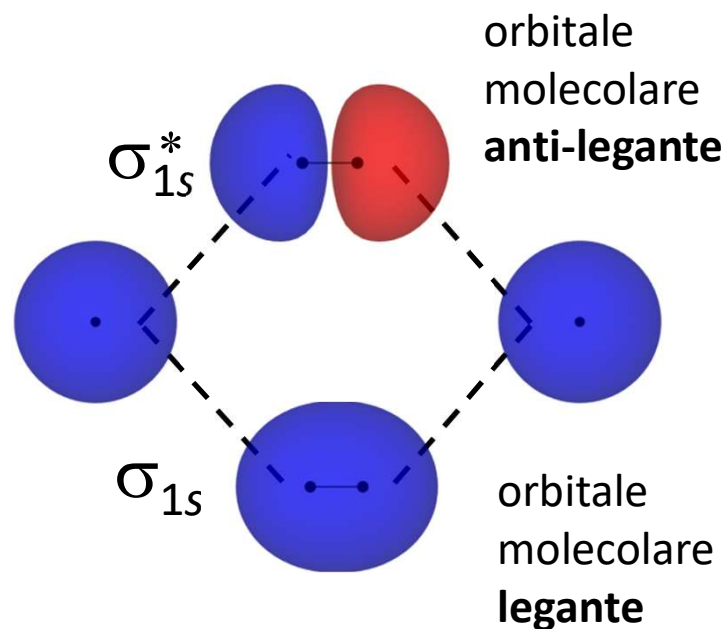
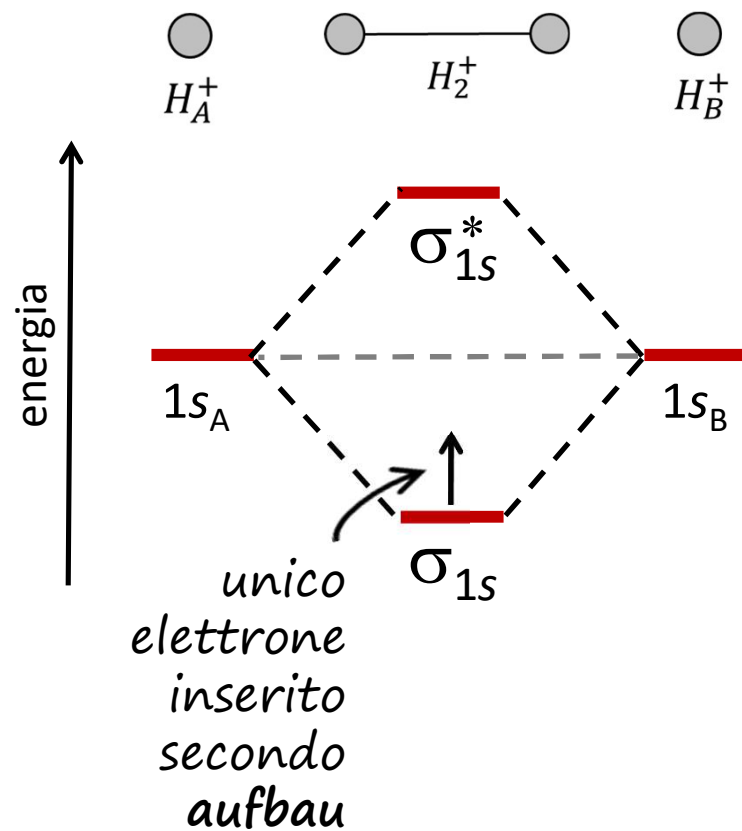
*risultati molto simili a quelli ottenuti per H_2^+
risolvendo esattamente l'equazione di Schrödinger*



teoria MO-LCAO - fondamenti

diagramma di
correlazione

*diagramma qualitativo delle
energie relative degli AO e MO*



teoria MO-LCAO - fondamenti

parallelismo

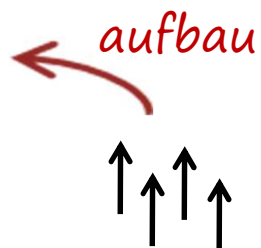
atomi

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

orbitali atomici

(funzioni d'onda mono-
elettroniche)

E



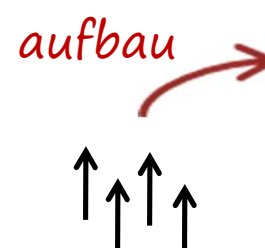
molecole

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

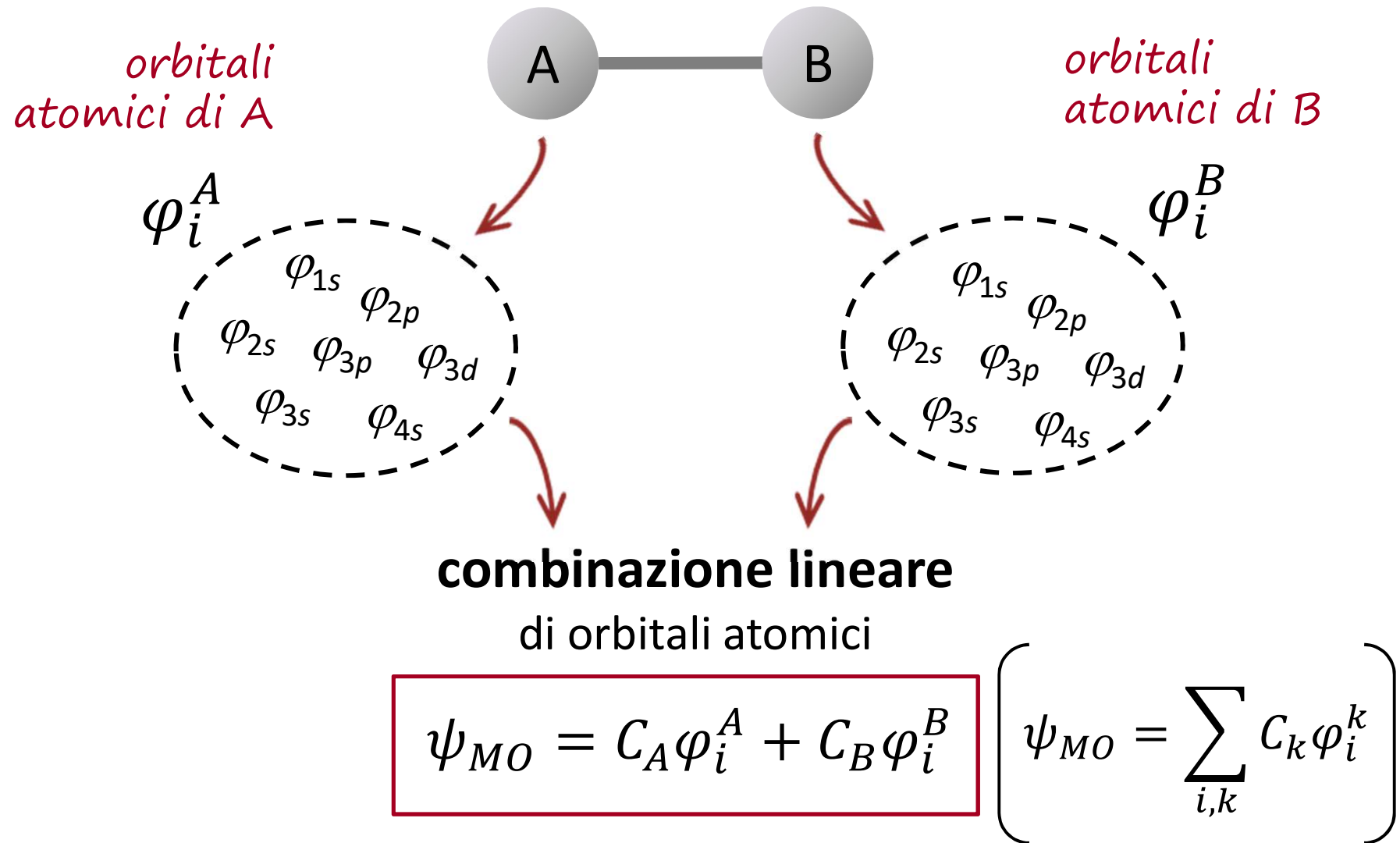
orbitali molecolari

(funzioni d'onda mono-
elettroniche)

E



teoria MO-LCAO – metodo generale



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*

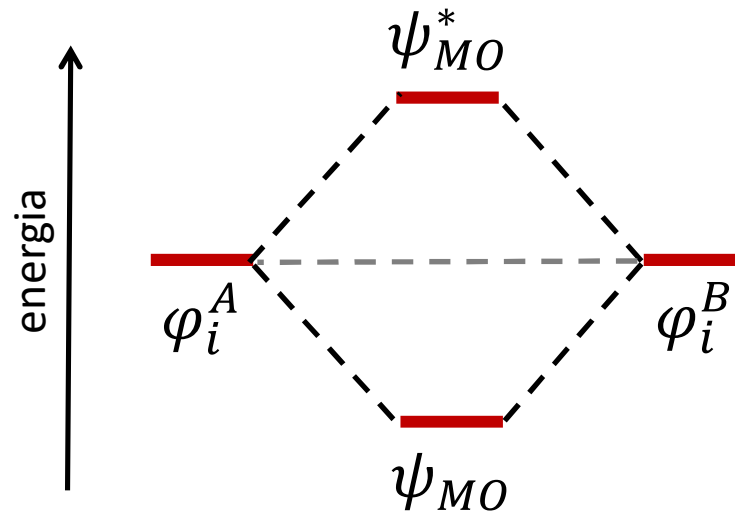
teoria MO-LCAO – metodo generale

combinazione lineare
di orbitali atomici

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

fatti importanti:

B. $E_{\text{orbitali leganti}} < E_{\text{orbitali antileganti}}$



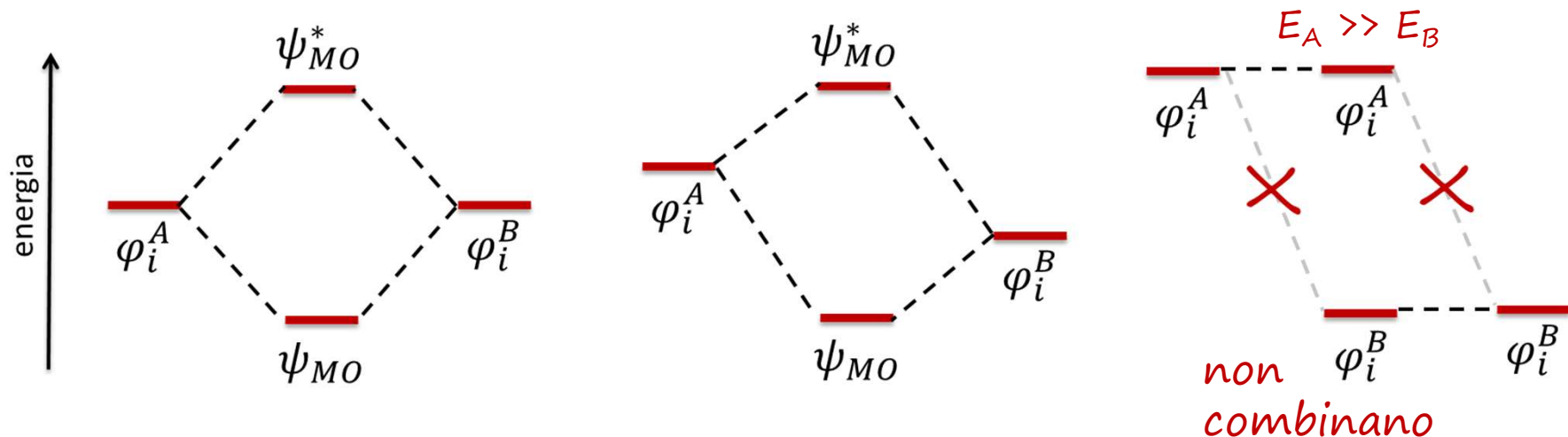
teoria MO-LCAO – metodo generale

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**



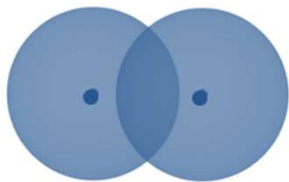
teoria MO-LCAO – metodo generale

combinazione lineare
di orbitali atomici

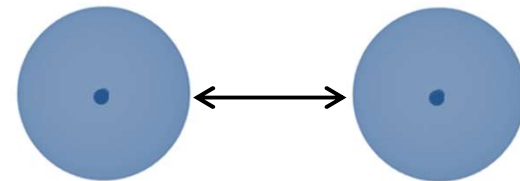
$$\psi_{MO} = C_A \varphi_i^A + C_B \varphi_i^B$$

*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

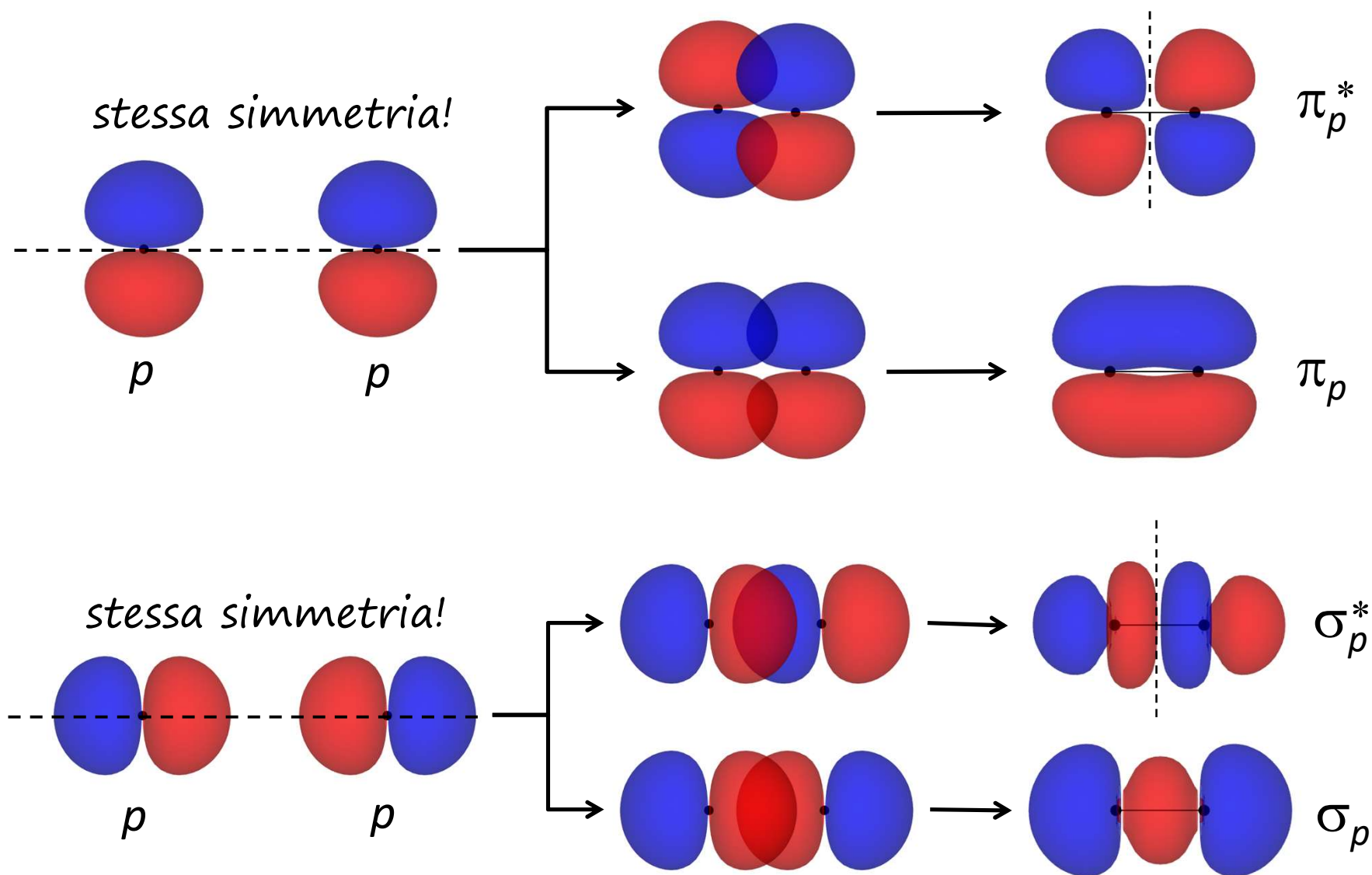
combinazione lineare
di orbitali atomici

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

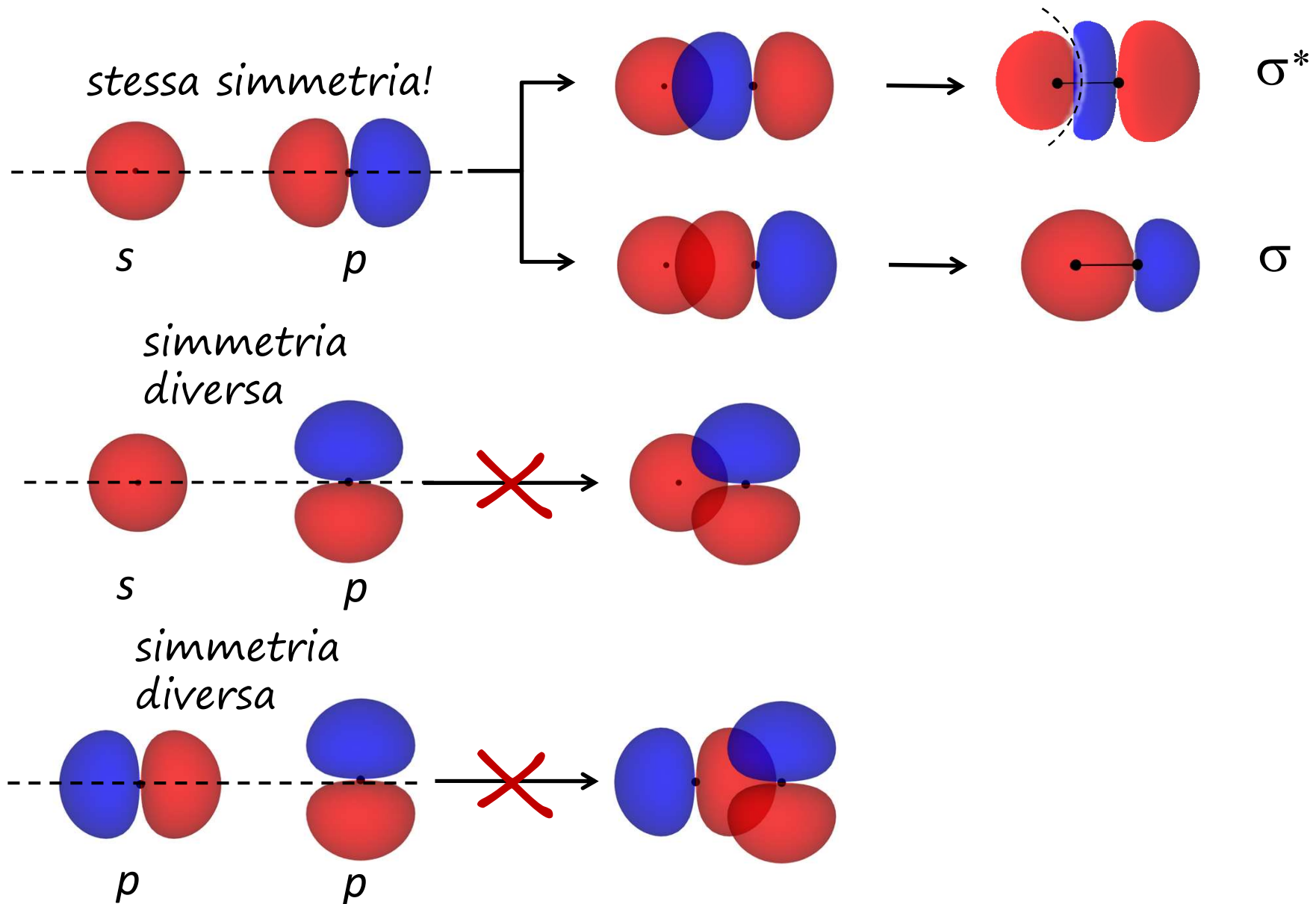
*combinazione possibile solo se
verificate alcune condizioni:*

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

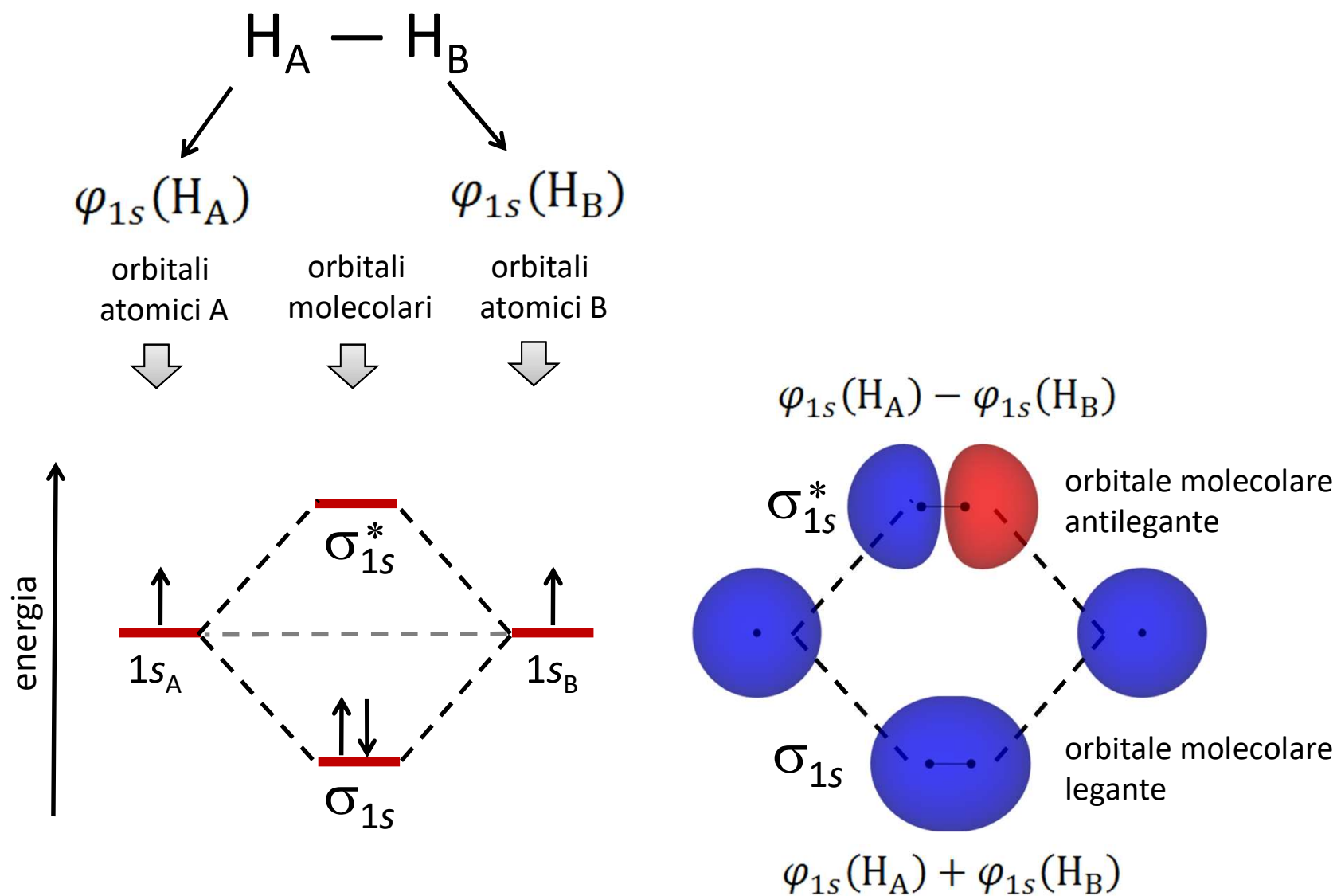
teoria MO-LCAO – metodo generale



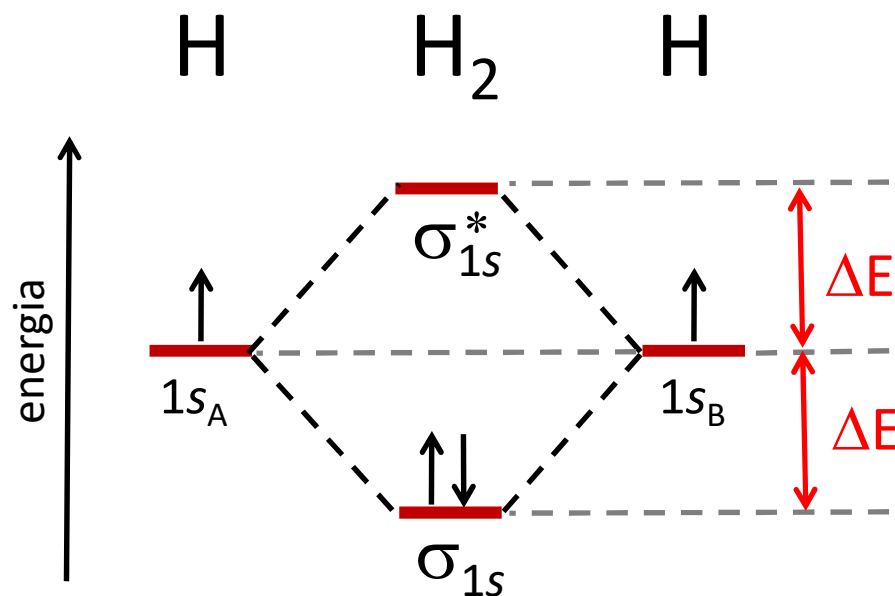
teoria MO-LCAO – metodo generale



MO-LCAO per molecola di di-idrogeno H₂



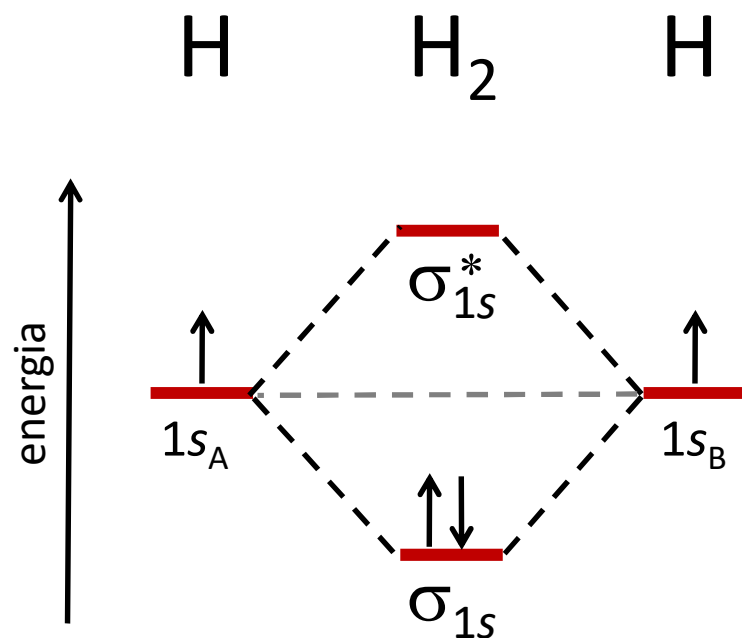
energia di legame



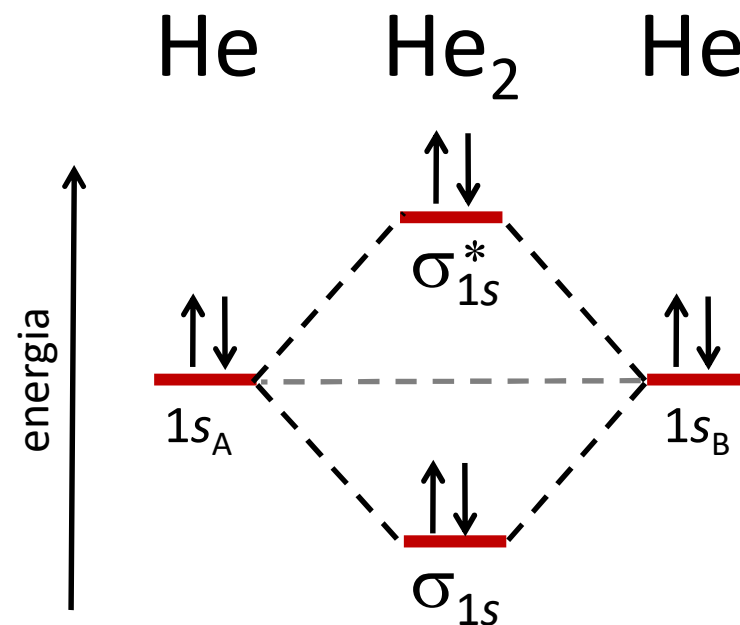
l'energia della molecola bi-atomica è più bassa di $2 \cdot \Delta E$ rispetto agli atomi isolati (i.e. la molecola è più stabile degli atomi isolati)

ordine di legame

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

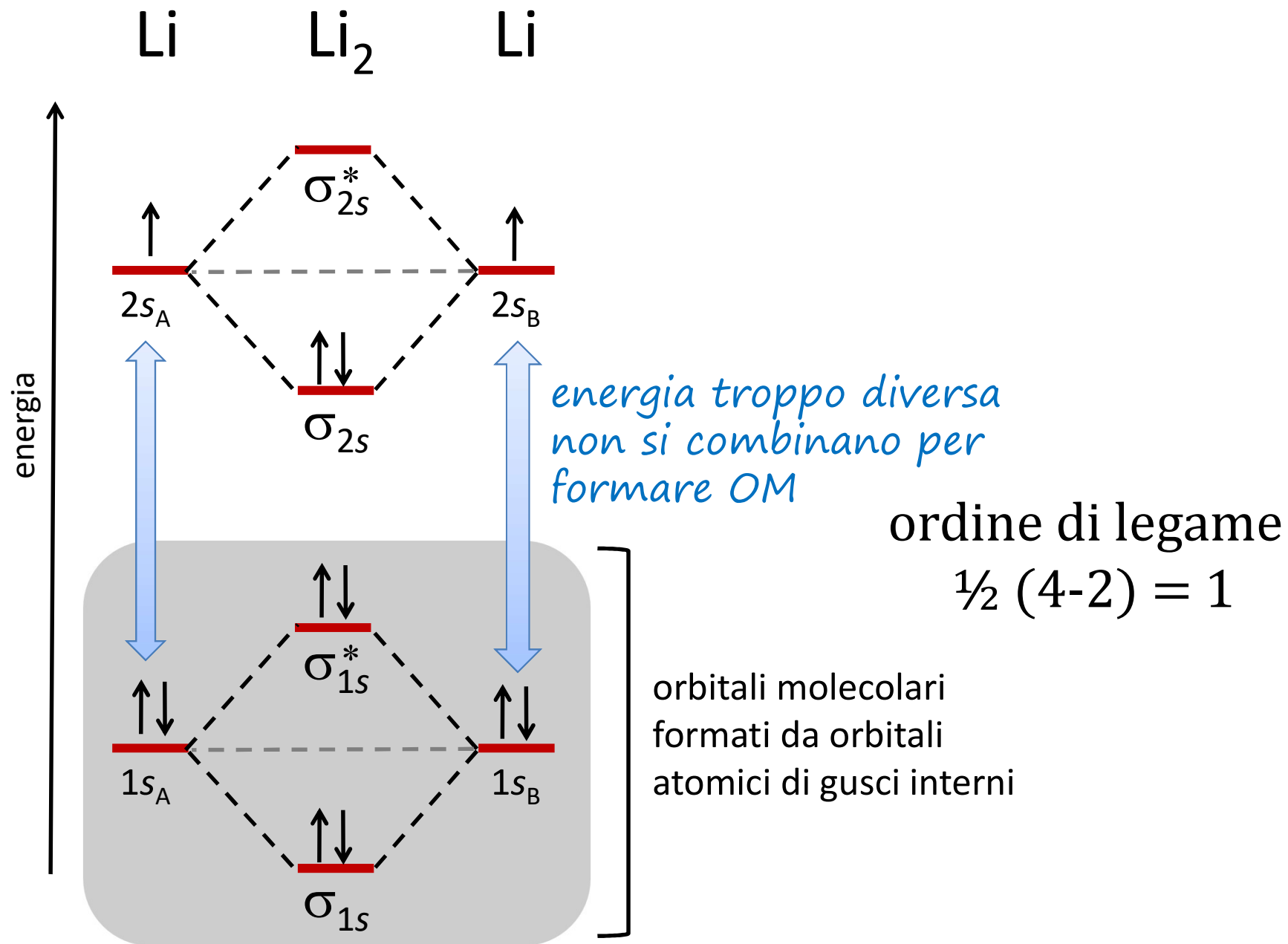


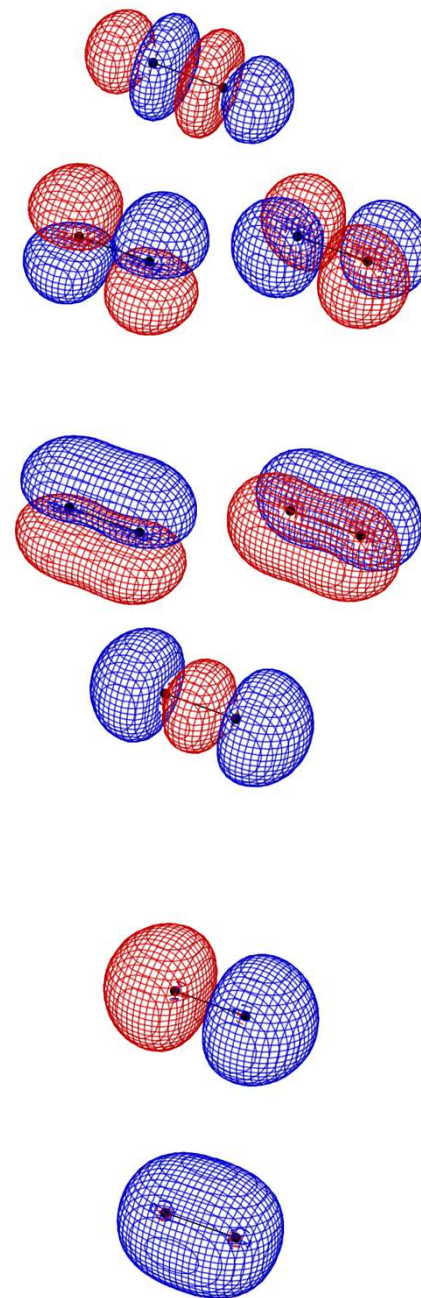
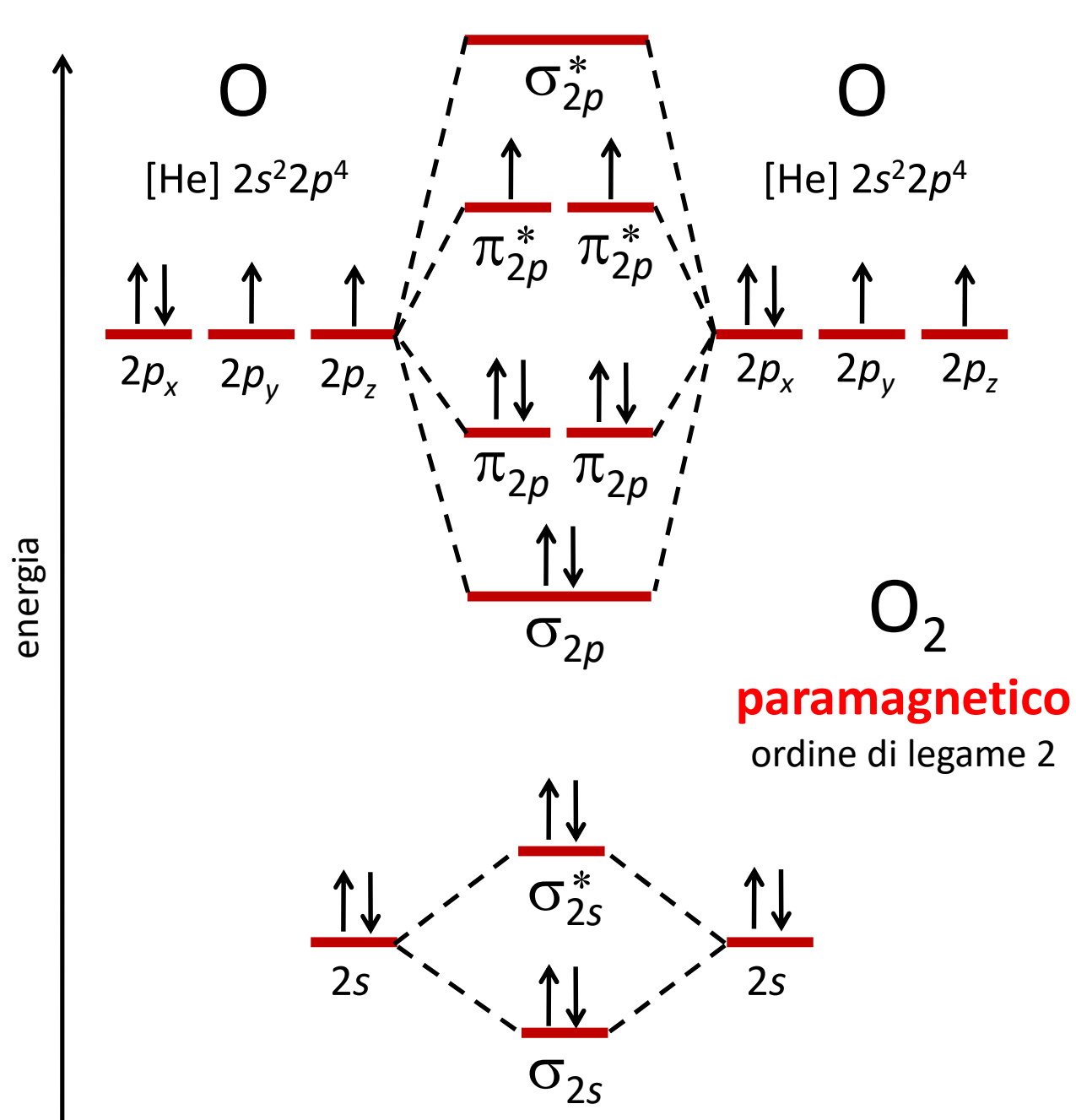
ordine di legame
 $\frac{1}{2} (2-0) = 1$



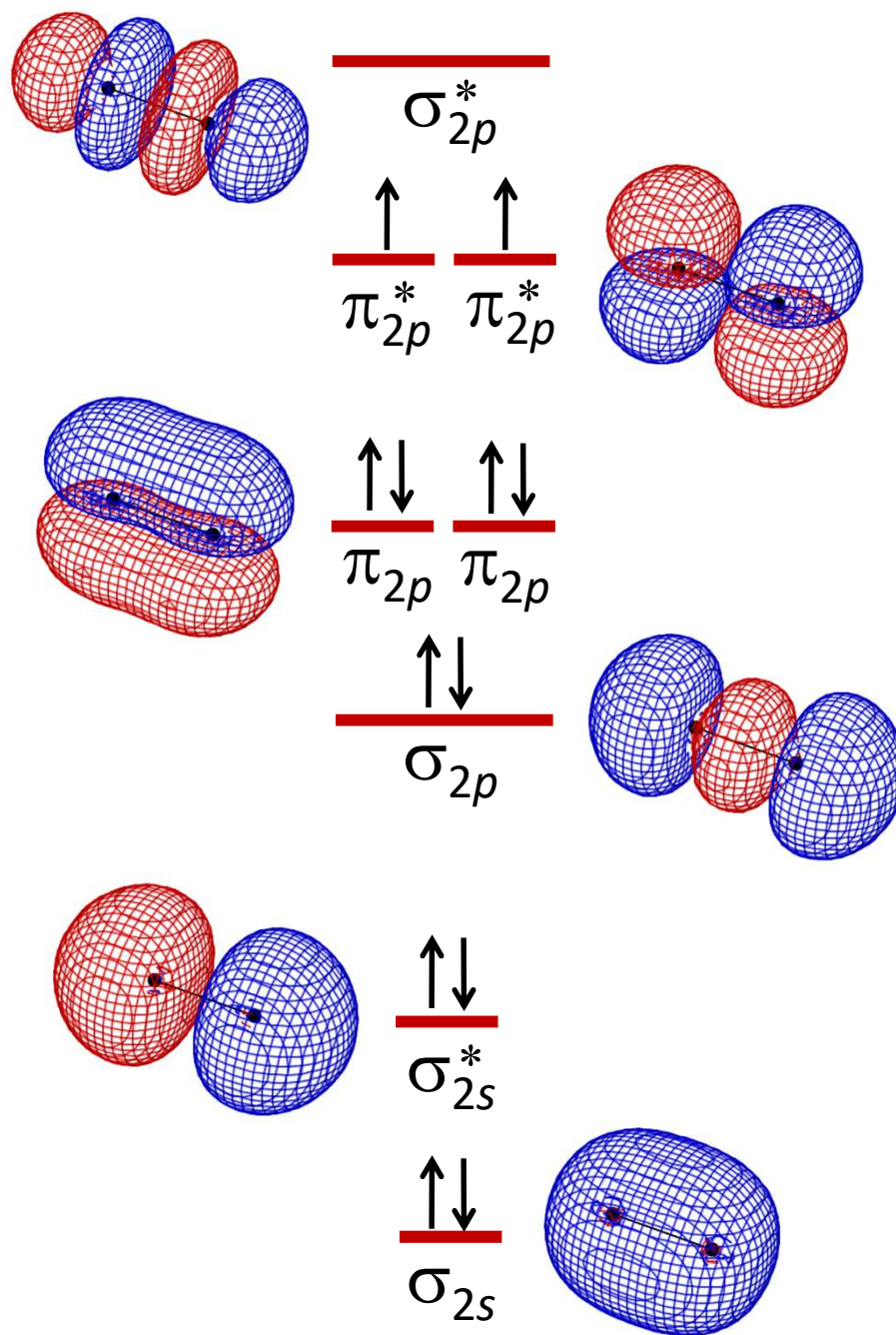
ordine di legame
 $\frac{1}{2} (2-2) = 0$

*non c'è legame,
He esiste in forma
monoatomica*

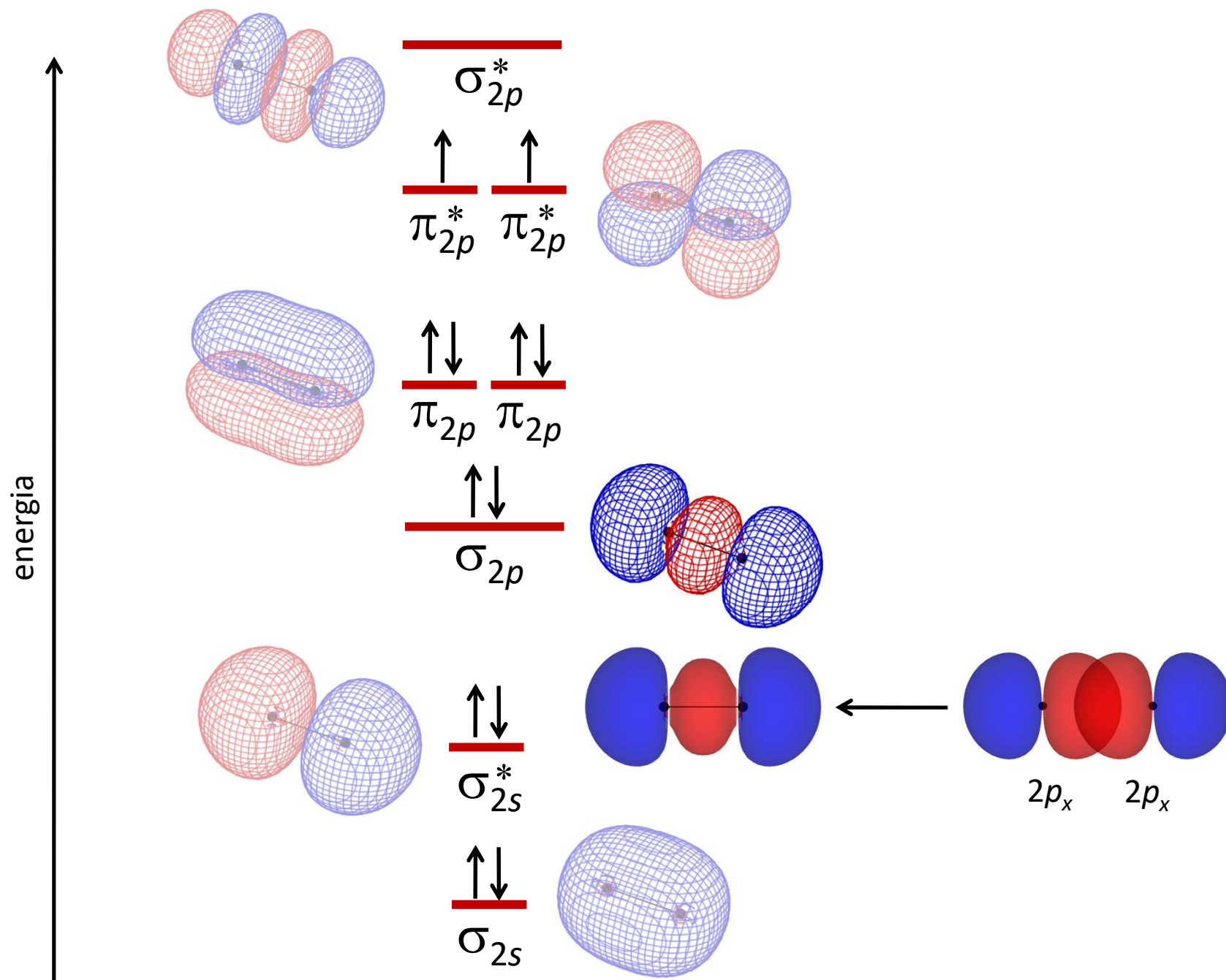


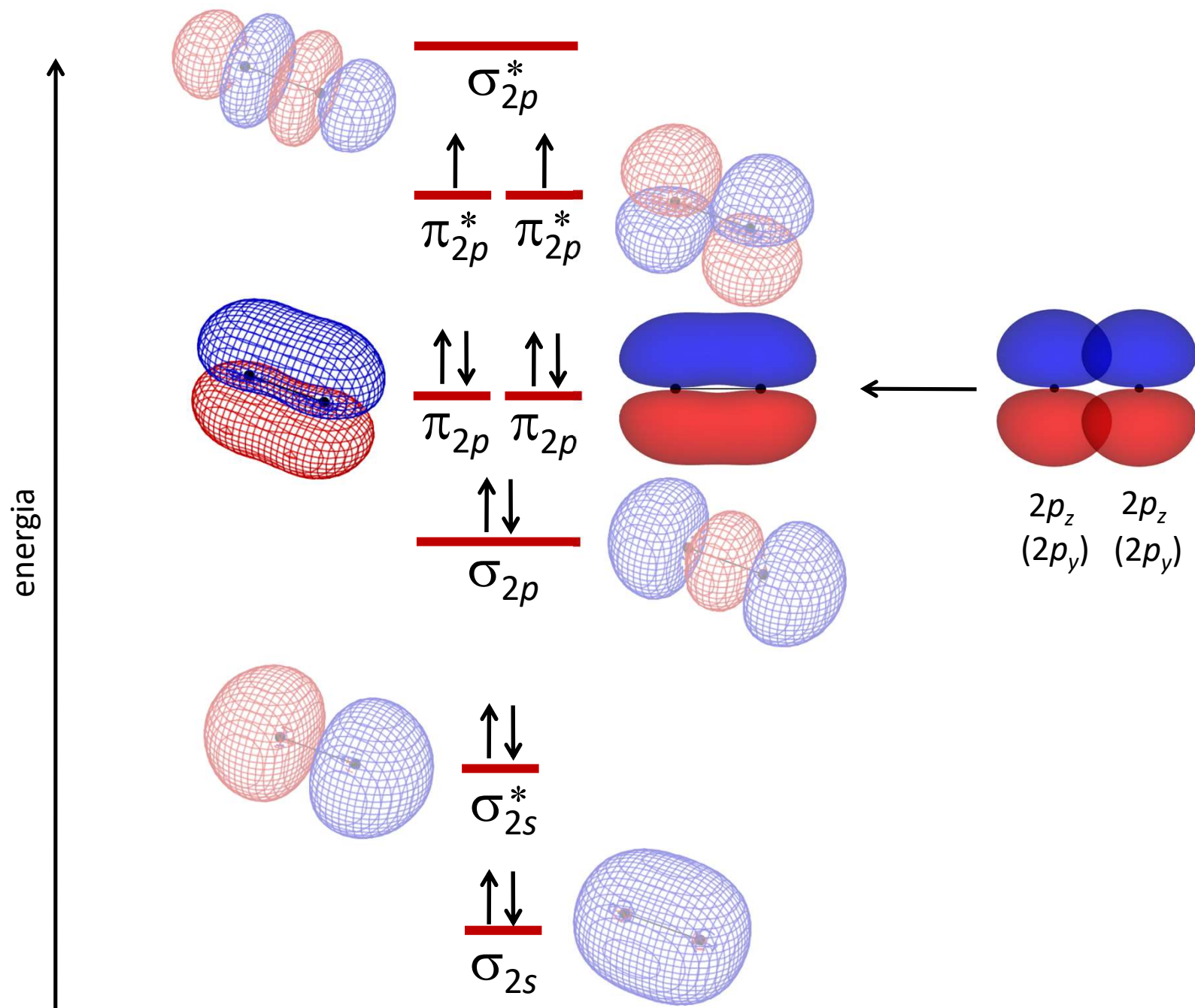


energia

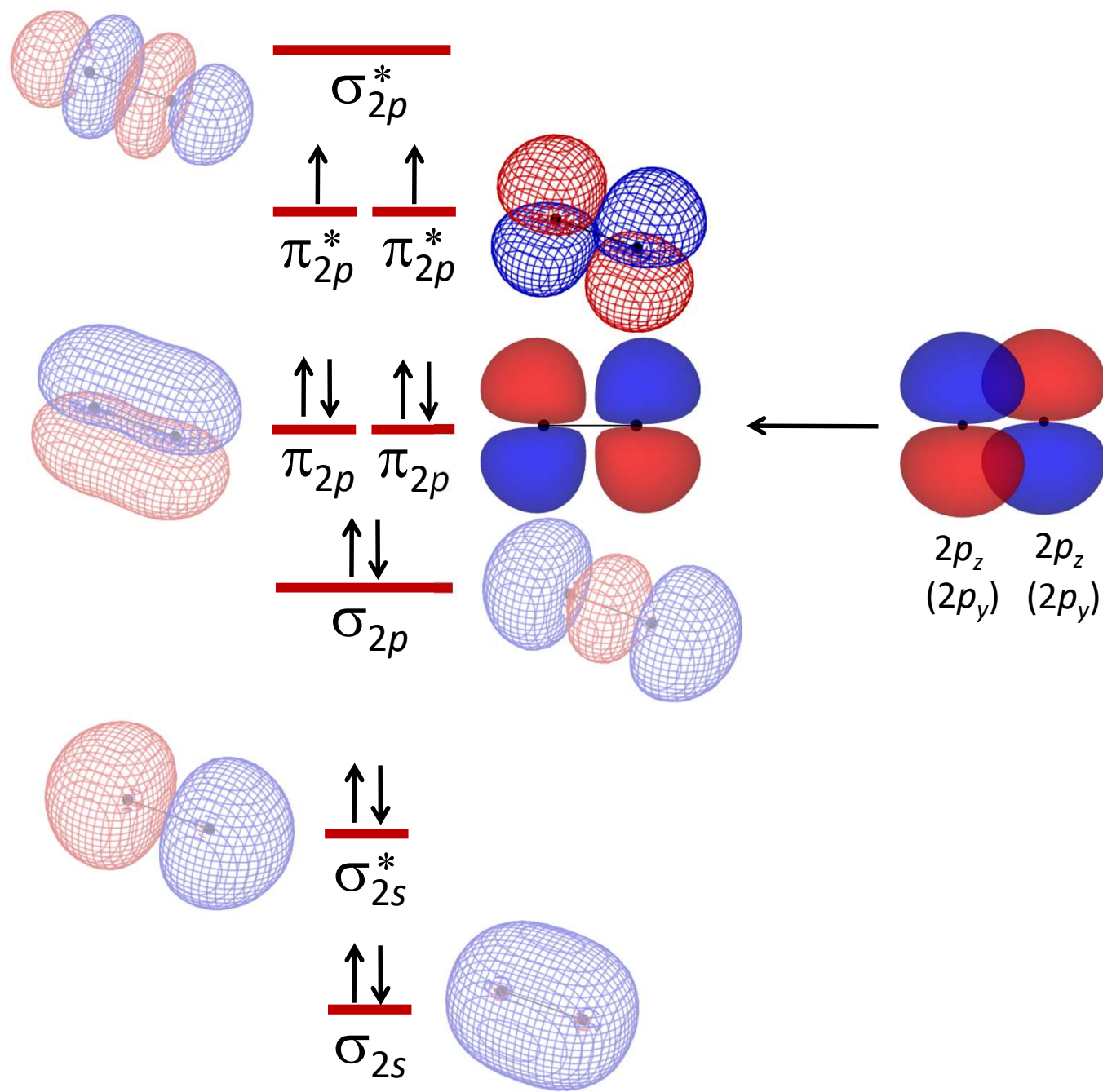


forme degli
orbitali
molecolari

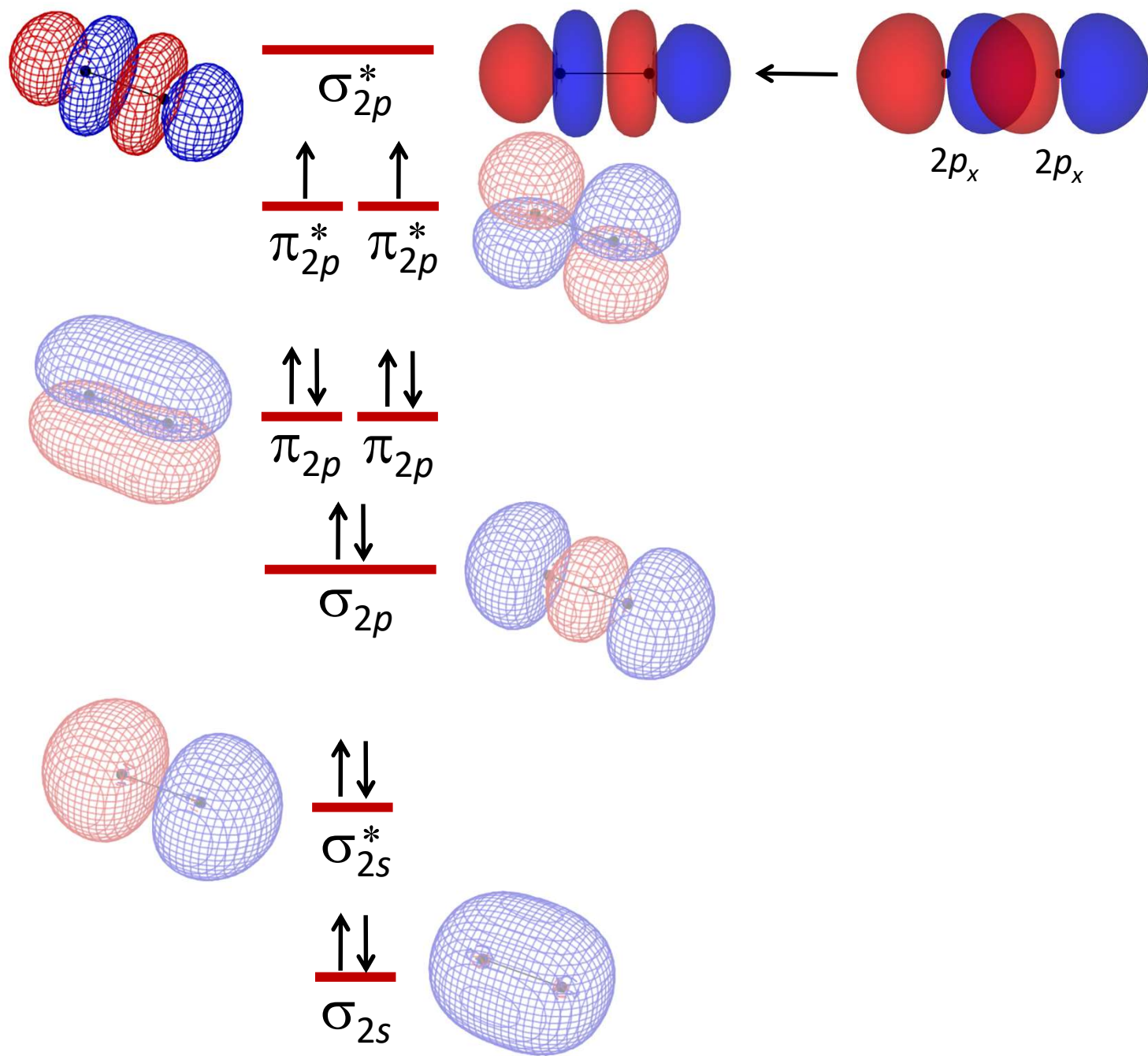




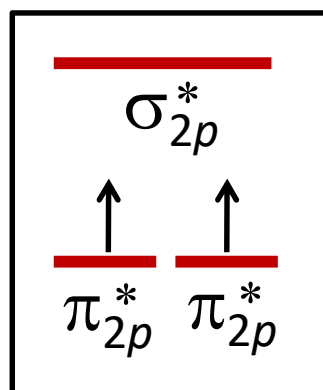
energia



energia

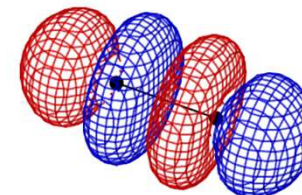


energia



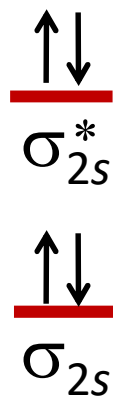
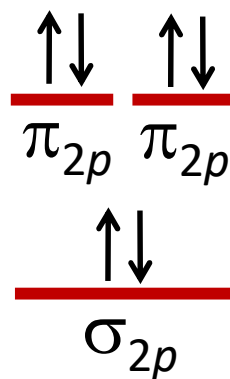
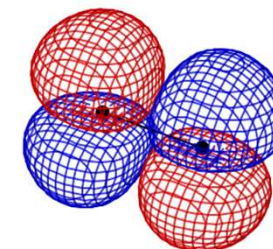
LUMO

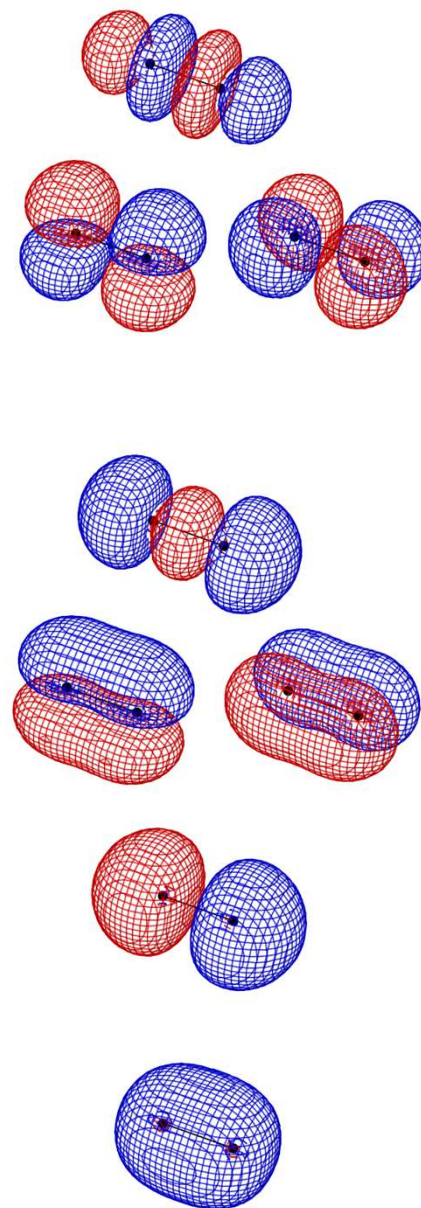
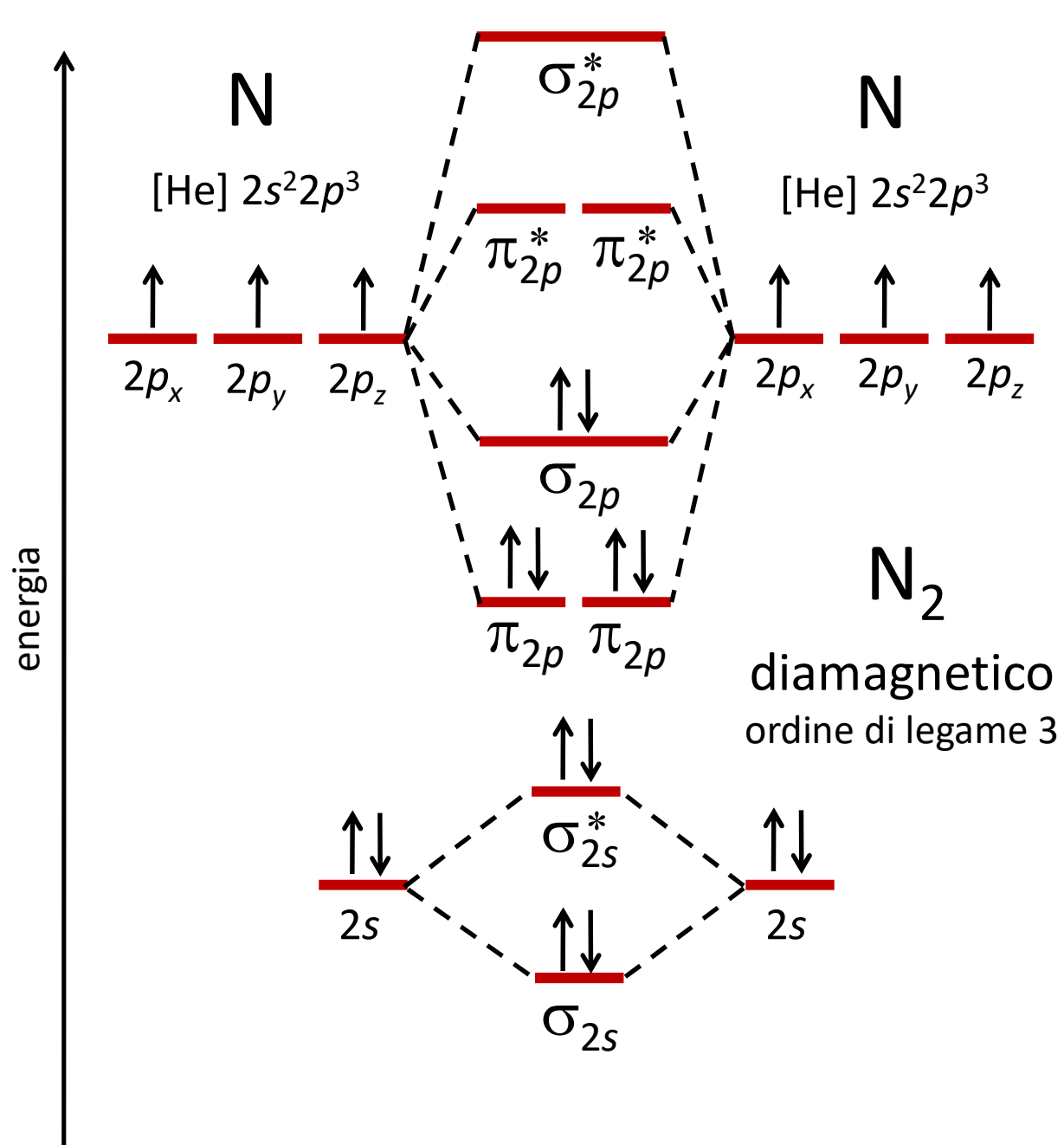
Lowest
Unoccupied
Molecular
Orbital

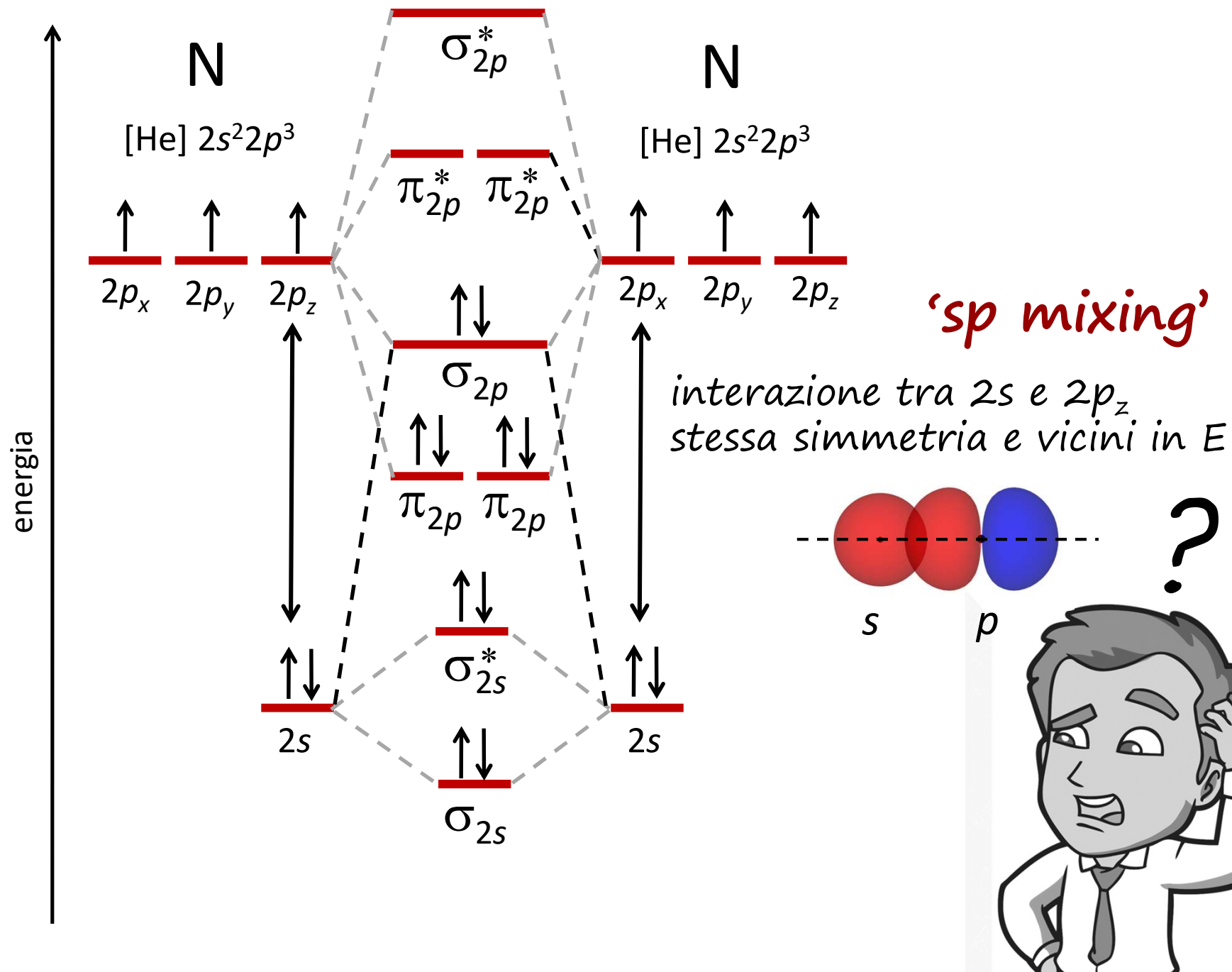


HOMO

Highest
Occupied
Molecular
Orbital







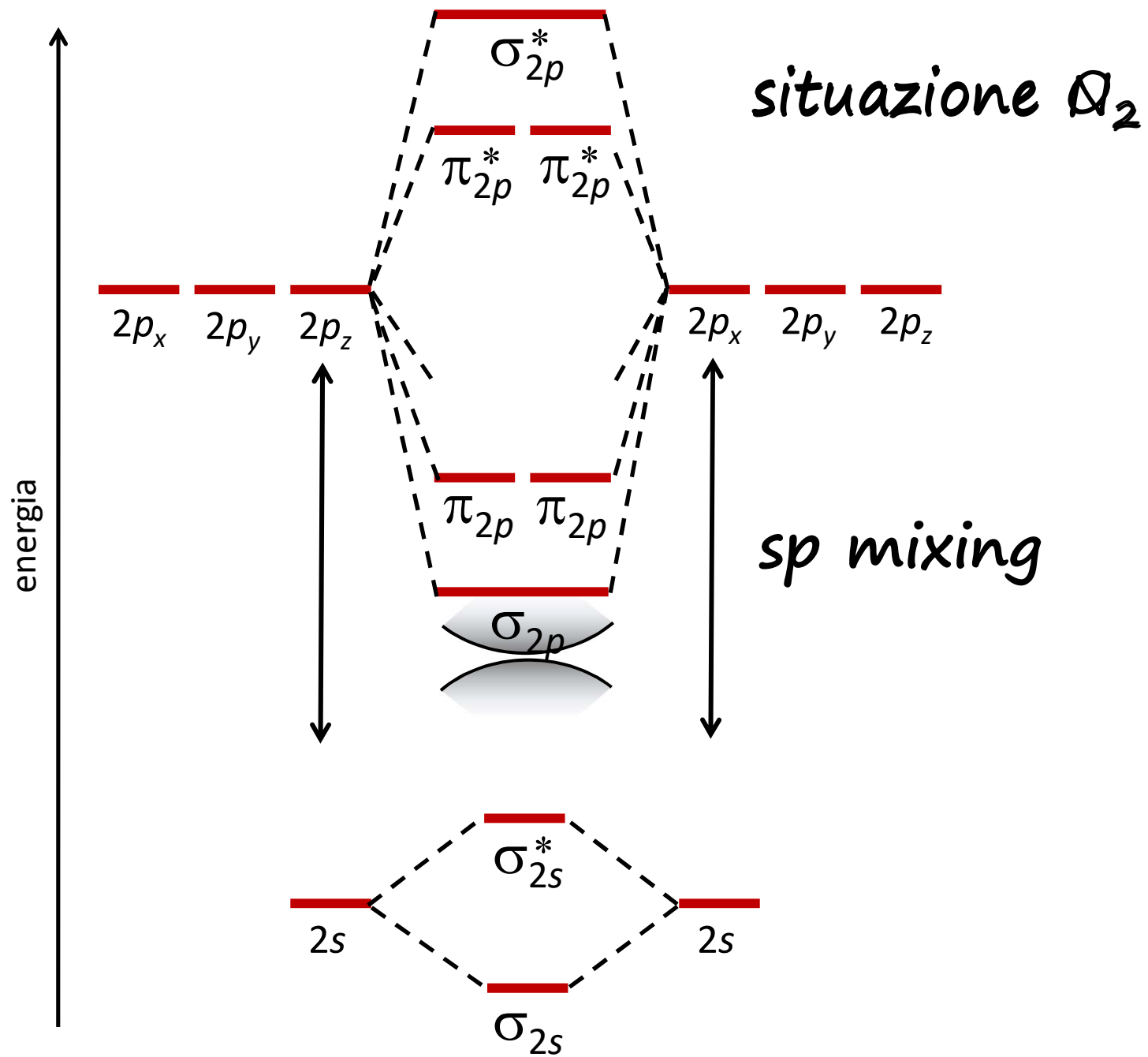
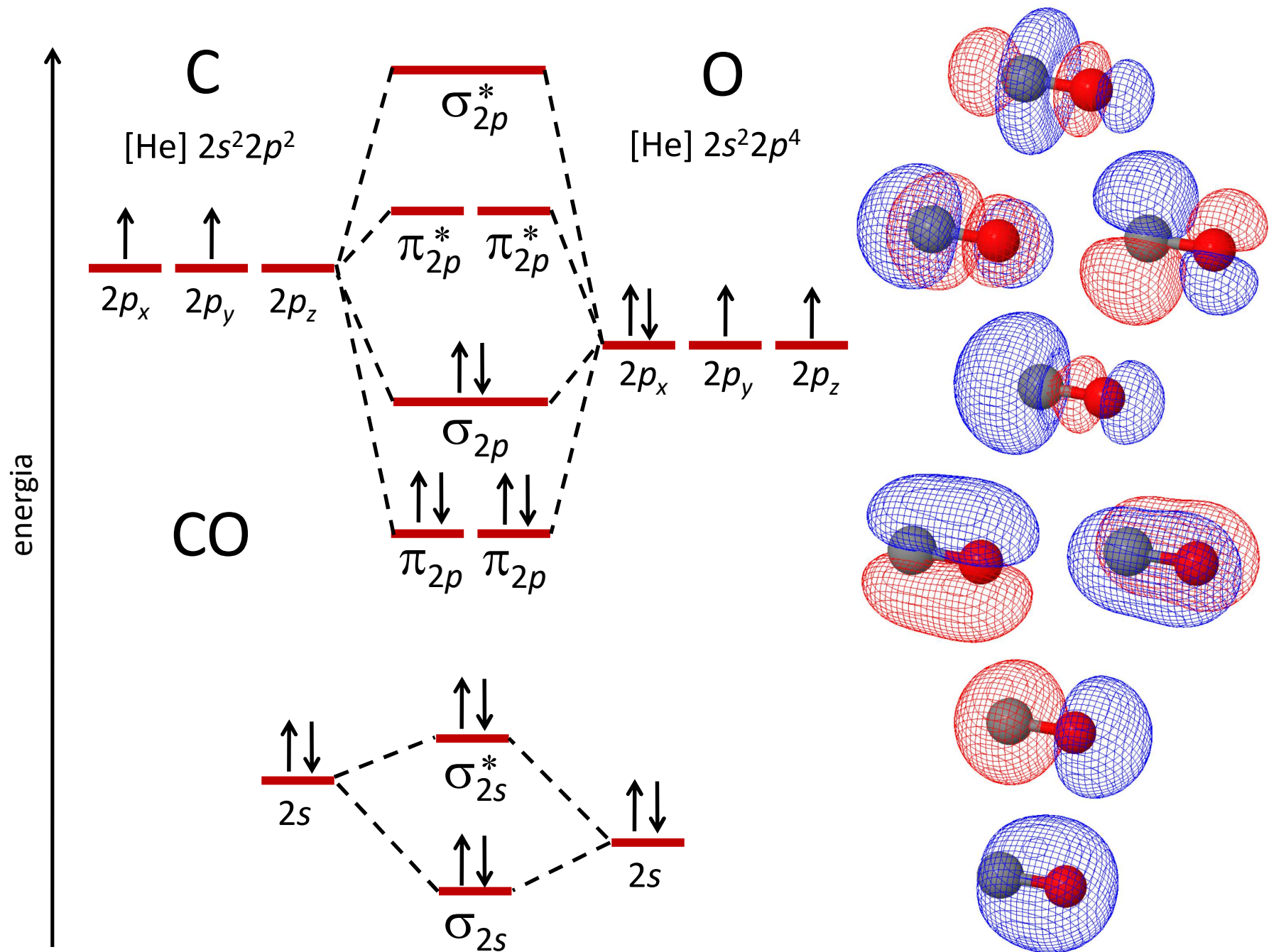
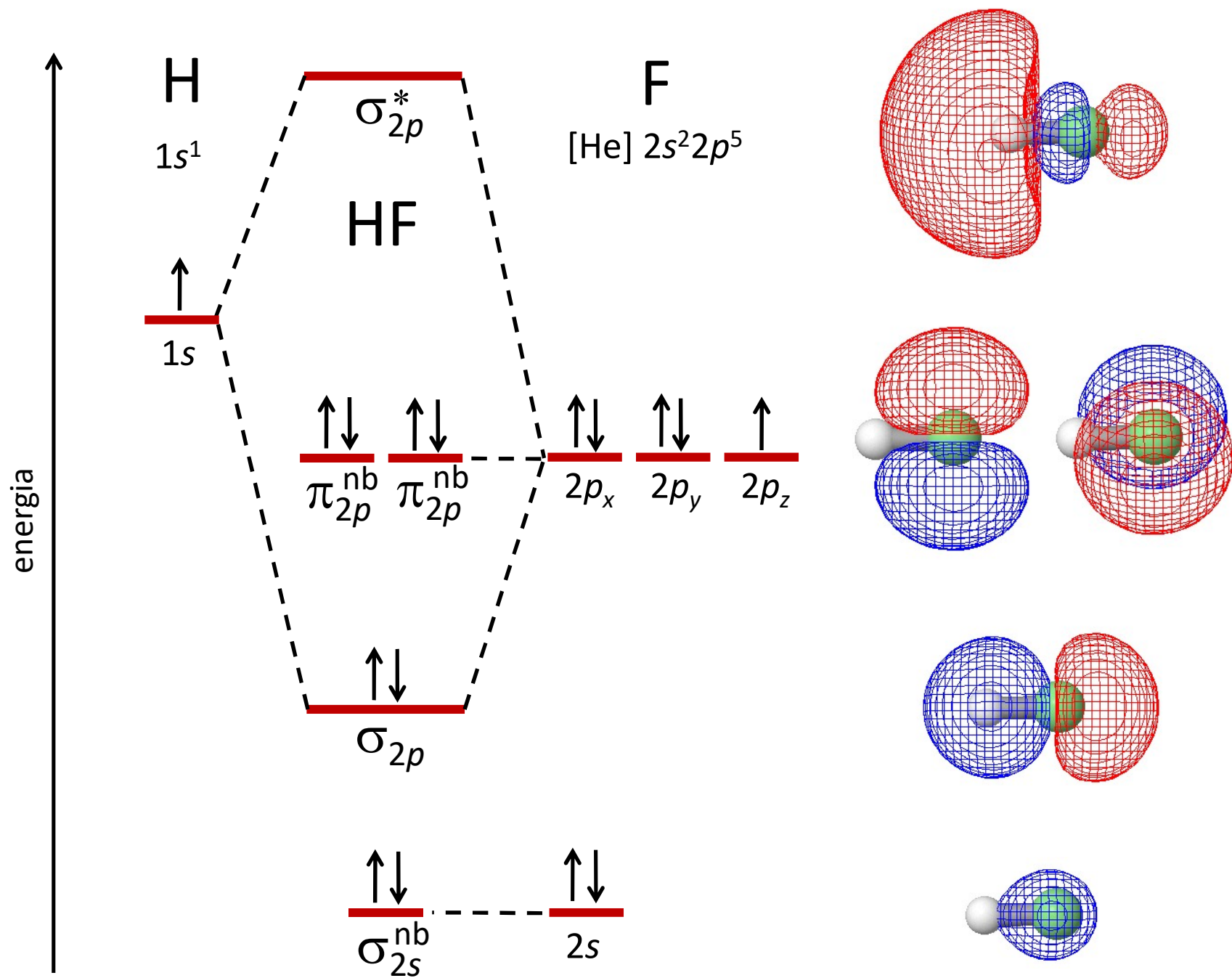


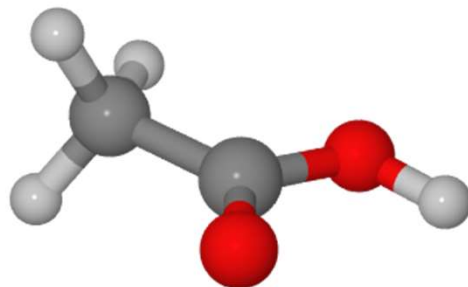
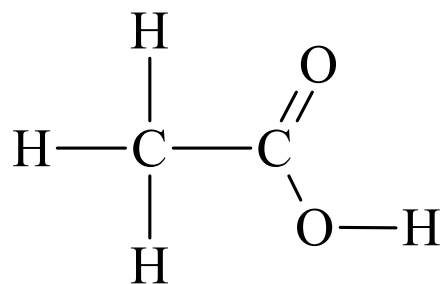
TABELLA 9.1 Configurazioni elettroniche e alcuni dati fisici per molecole biatomiche omonucleari di elementi del secondo periodo.

	B ₂	C ₂	N ₂		O ₂	F ₂
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}				interazione 2s-2p		
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
Ordine di legame	Uno	Due	Tre		Due	Uno
Energia di dissociazione del legame (kJ/mol)	290	620	945		498	155
Distanza di legame (pm)	159	131	110		121	143
Comportamento magnetico osservato (paramagnetico o diamagnetico)	Para	Dia	Dia		Para	Dia

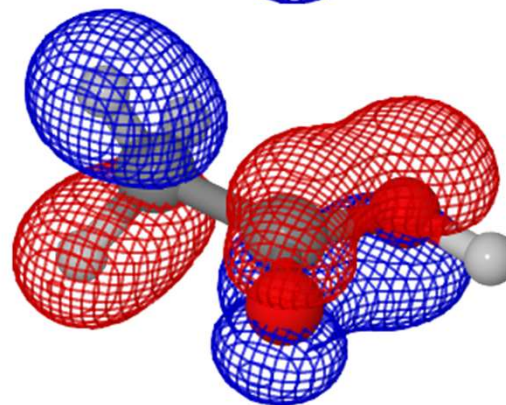
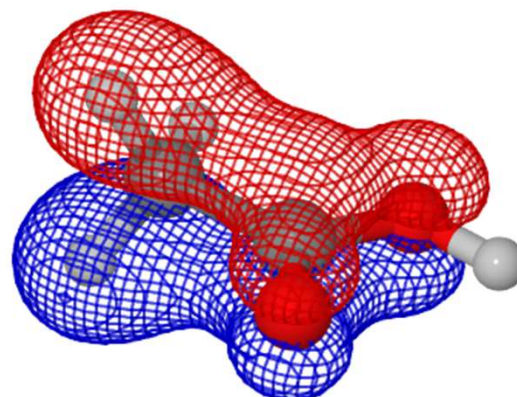
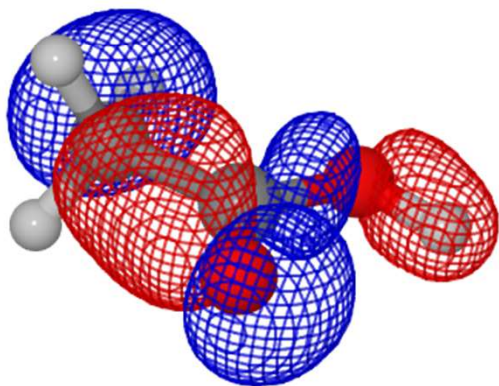
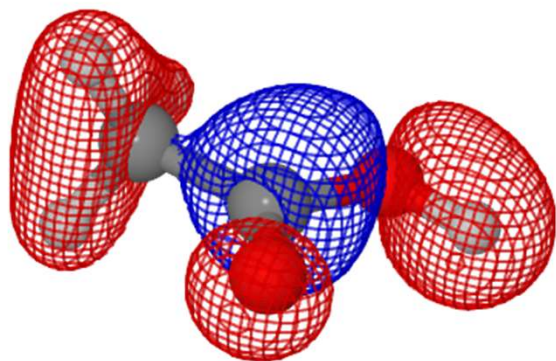




esempio orbitali molecolari molecola poliatomica



acido acetico
 CH_3COOH



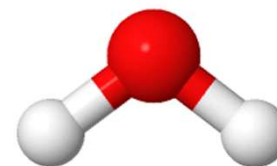
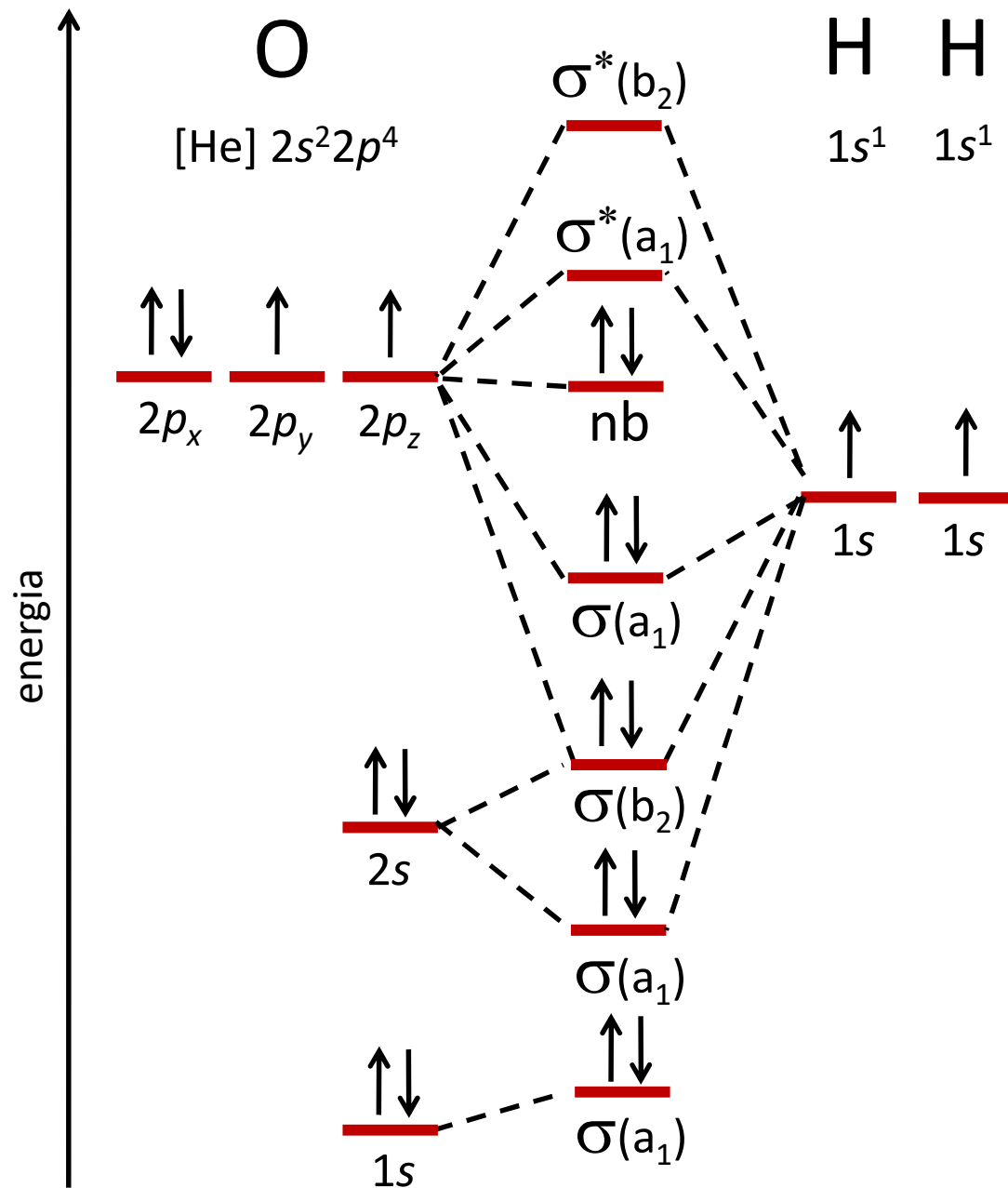
teorie quantistiche del legame chimico

teoria del
legame di valenza
VB



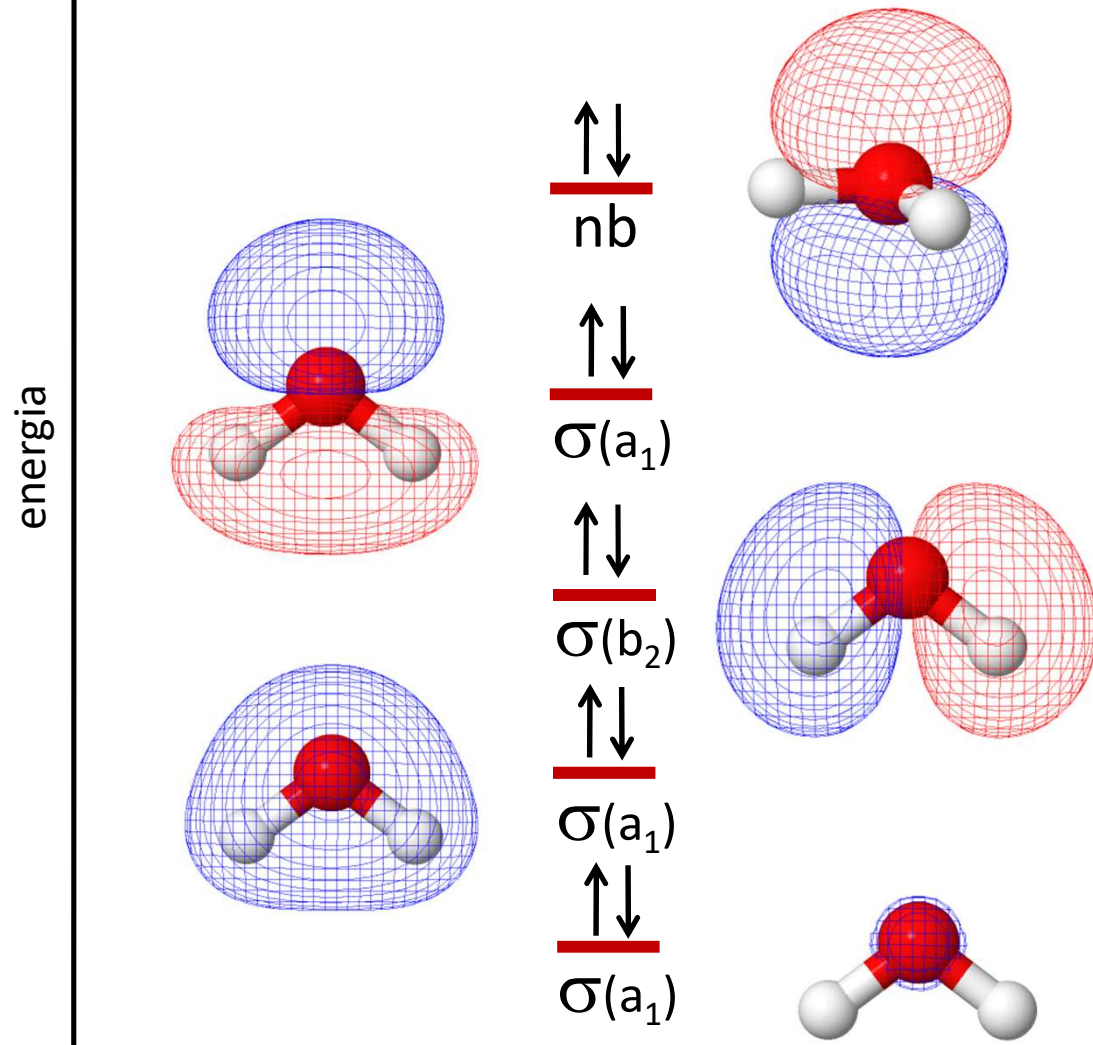
teoria degli
orbitali molecolari
MO-LCAO

differenze?



*descrizione
MO-LCAO
per l'acqua*

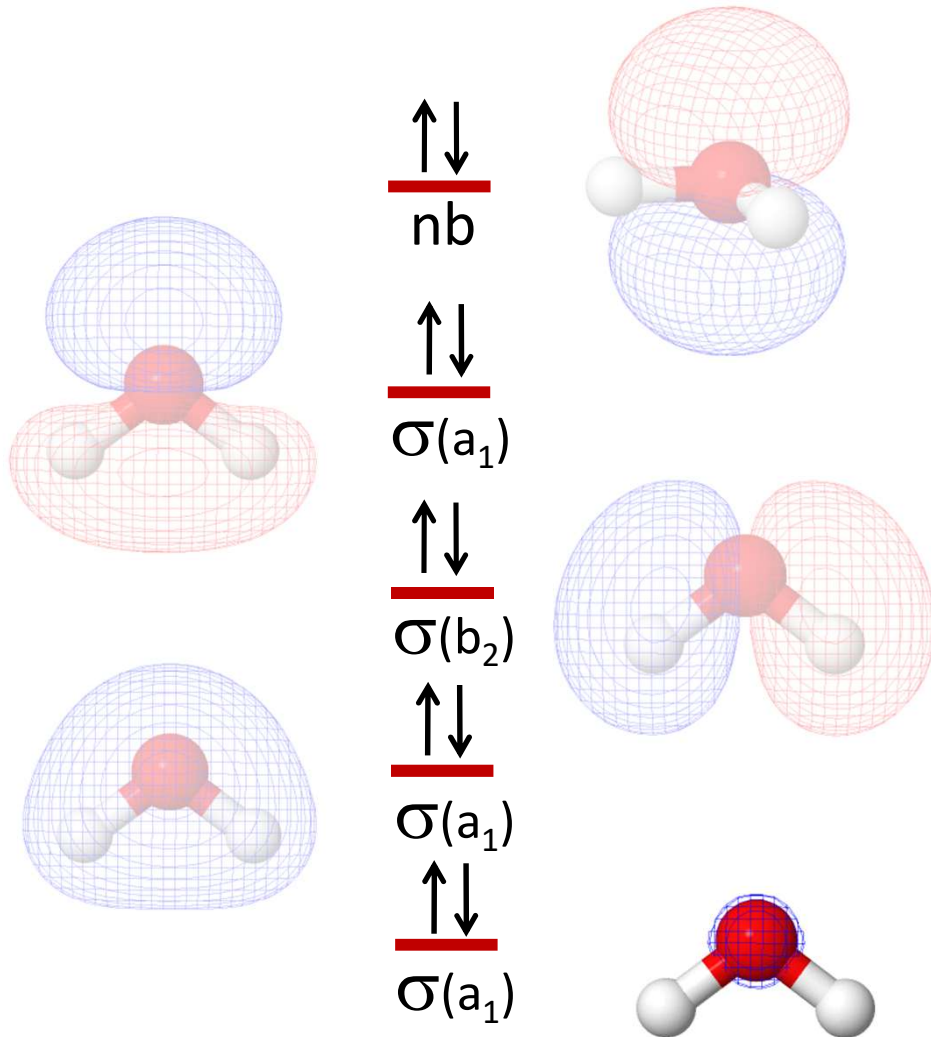
forma degli orbitali molecolari



orbitali
delocalizzati
su tutta la
molecola, non
solo tra due
nuclei

forma degli orbitali molecolari

energia

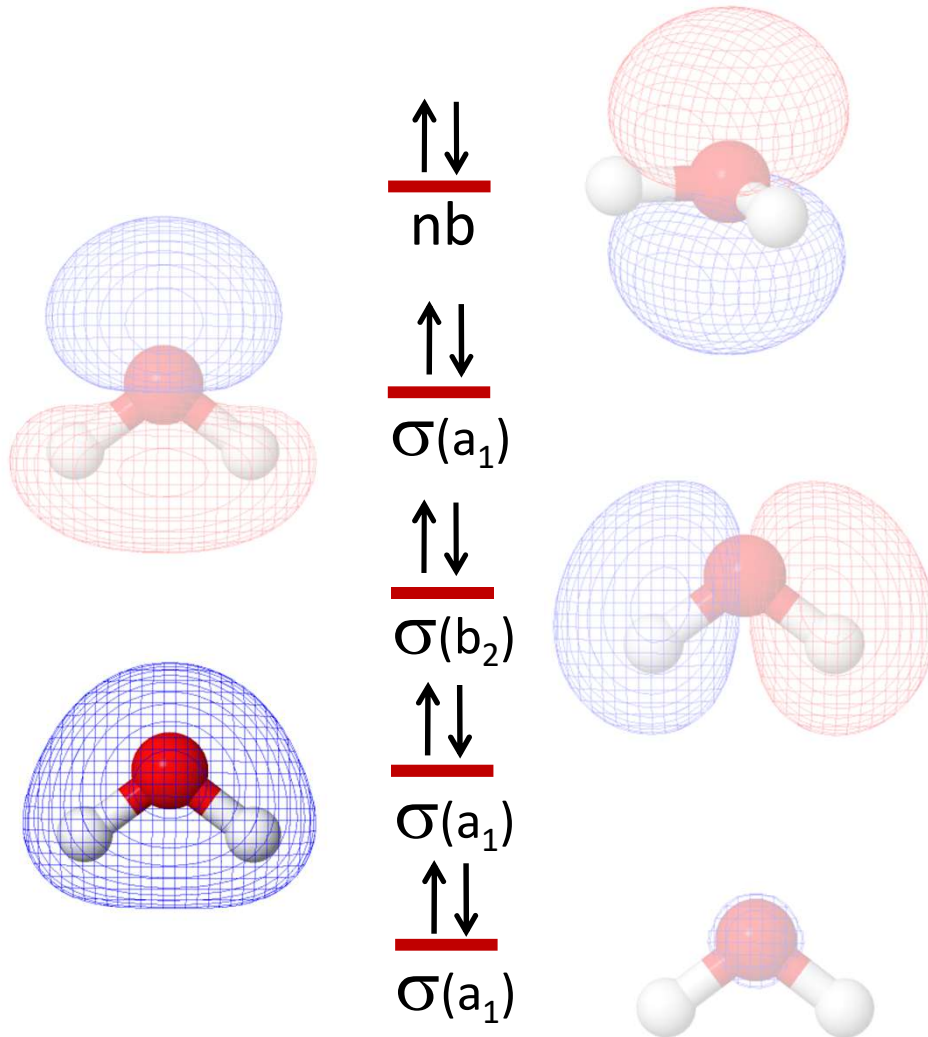


non combina
perché ha E
troppo diversa
dagli $1s$ (H)

$1s$ (O) puro

forma degli orbitali molecolari

energia

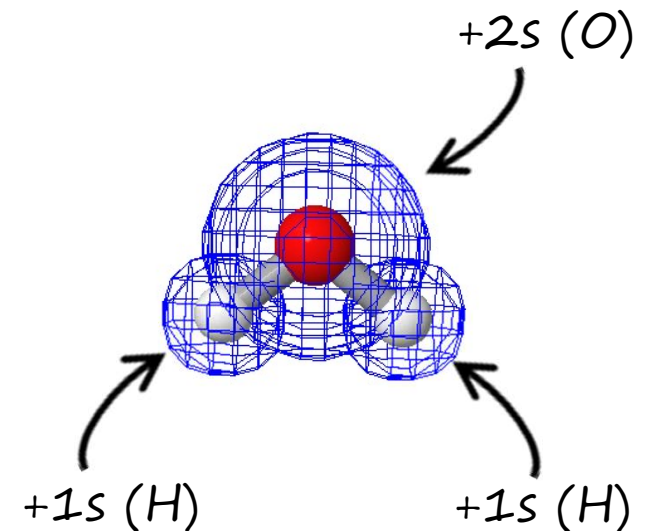


combinazione di

$+2s (O)$

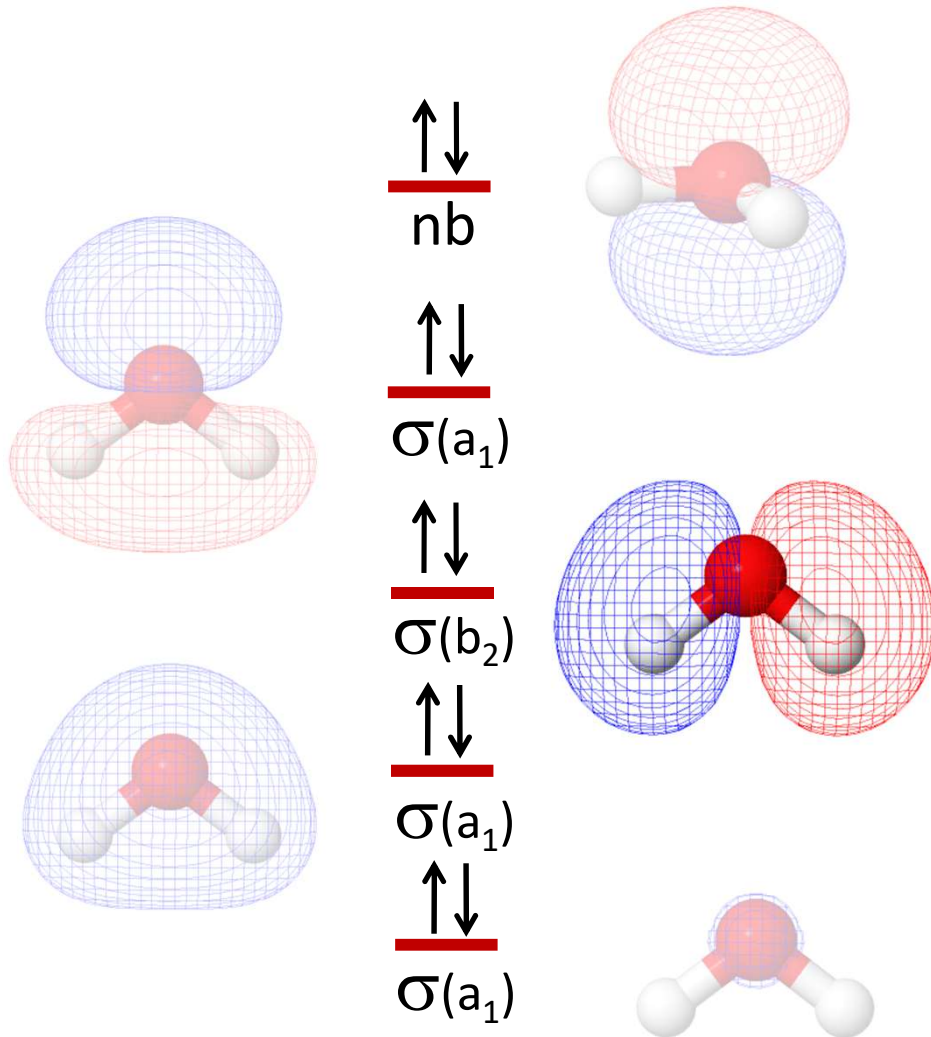
$+1s (H)$

$+1s (H)$

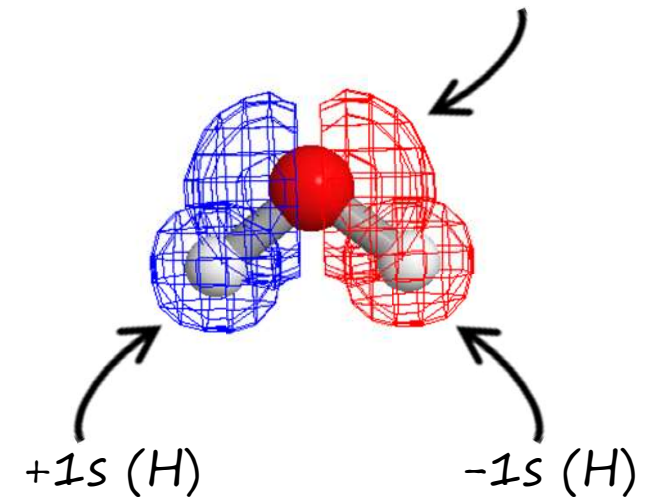


forma degli orbitali molecolari

energia

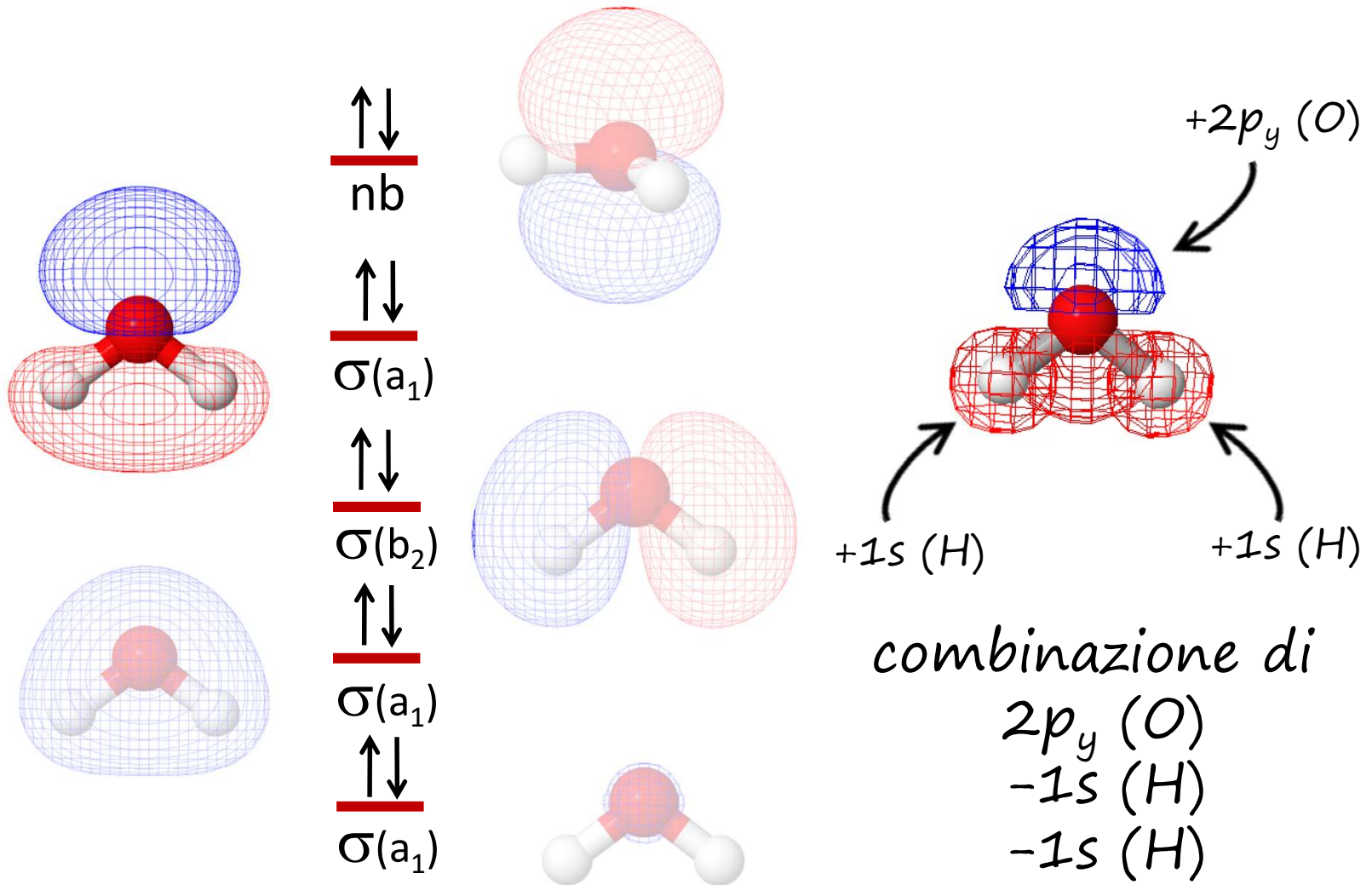


combinazione di
 $2p_x$ (O)
 $-1s$ (H)
 $+1s$ (H) $+2p_x$ (O)



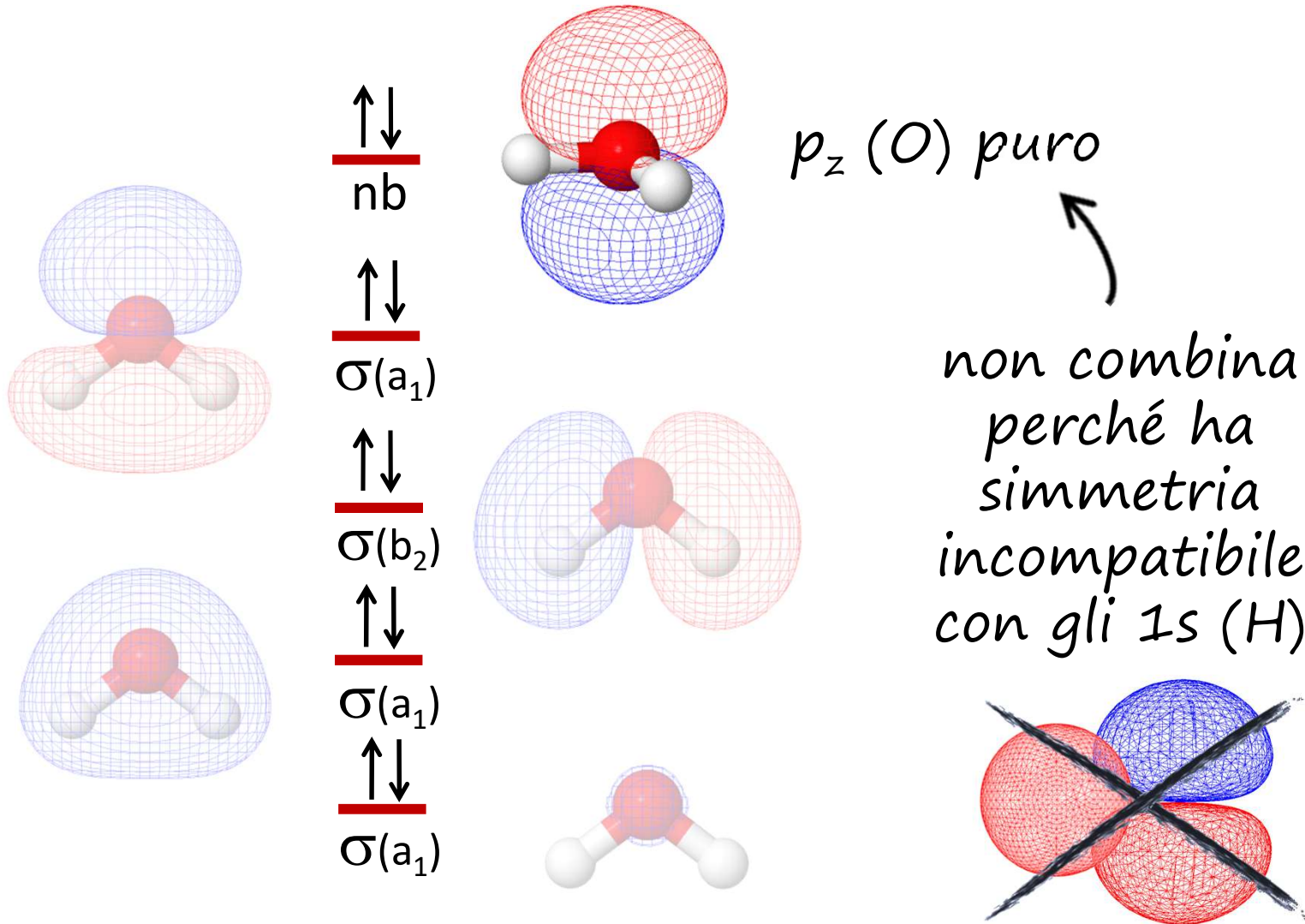
forma degli orbitali molecolari

energia

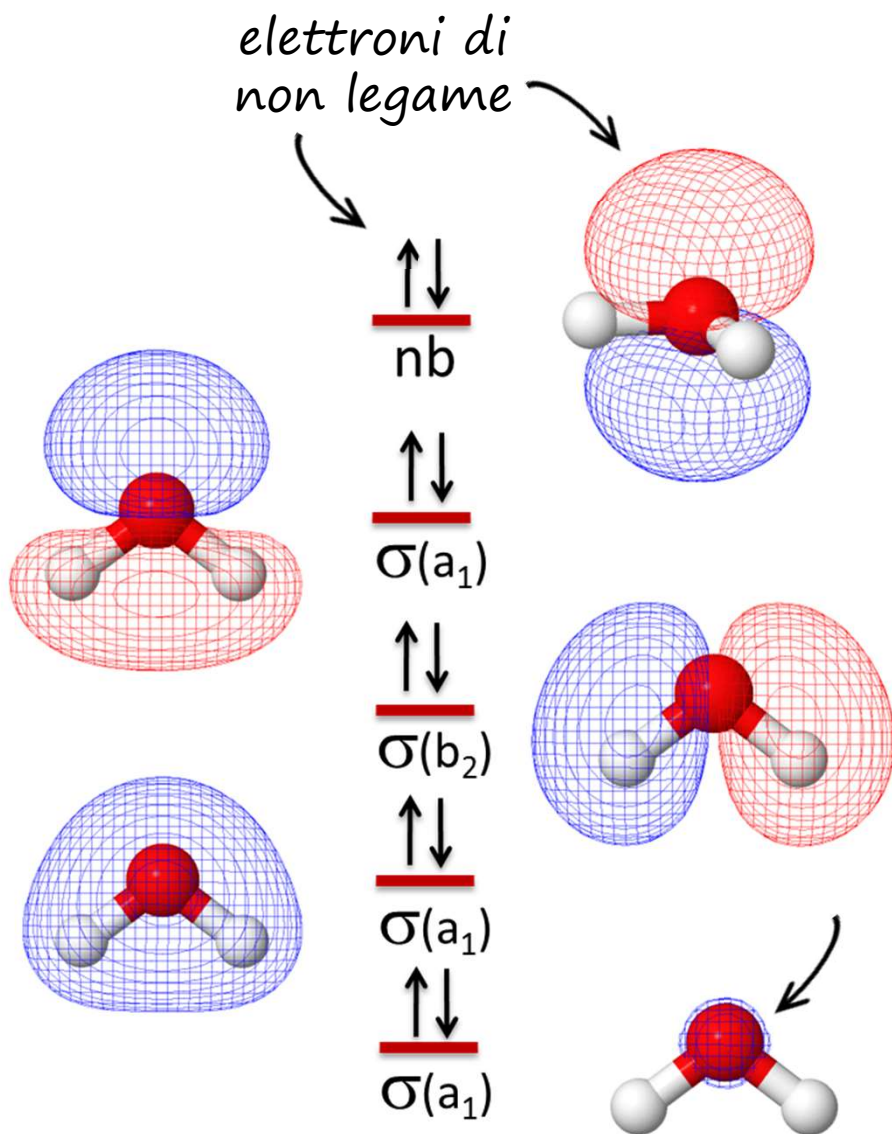


forma degli orbitali molecolari

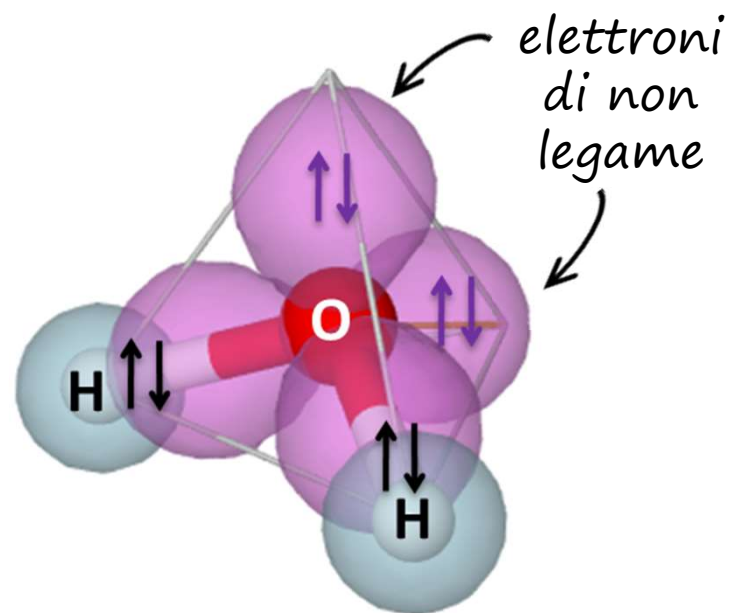
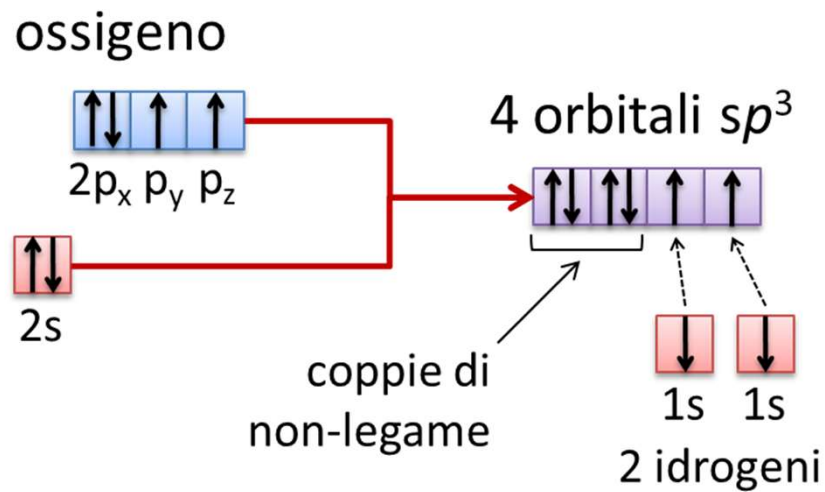
energia



MO-LCAO



VBT



le funzioni d'onda non sono osservabili...

$$\rho \sim \sum_{i=1}^n |\Psi_i|^2$$

... ma la **densità elettronica**
(calcolabile da funzioni d'onda) **SI!!!**

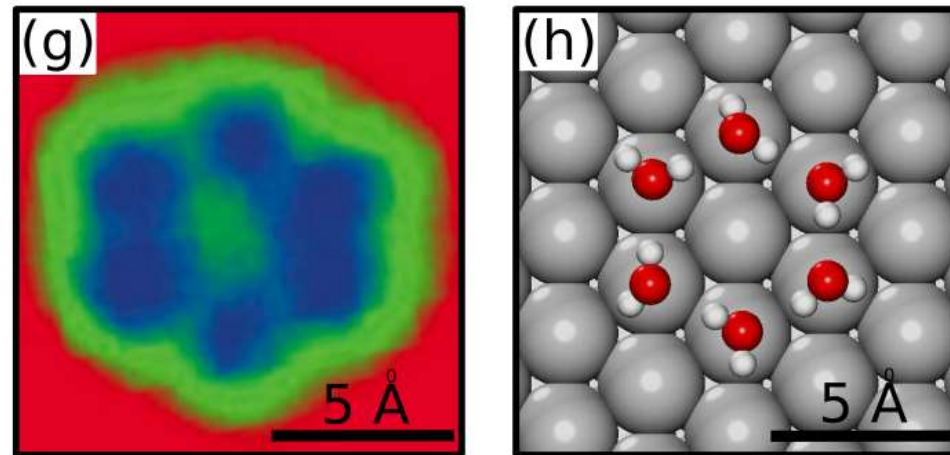


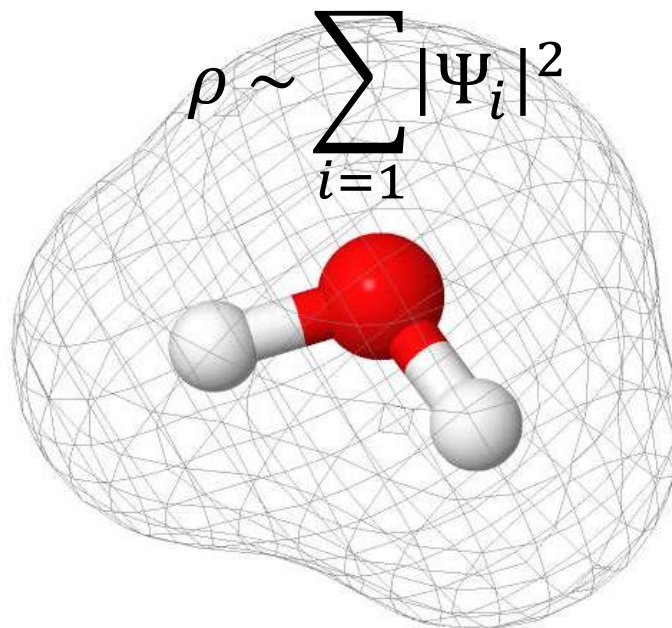
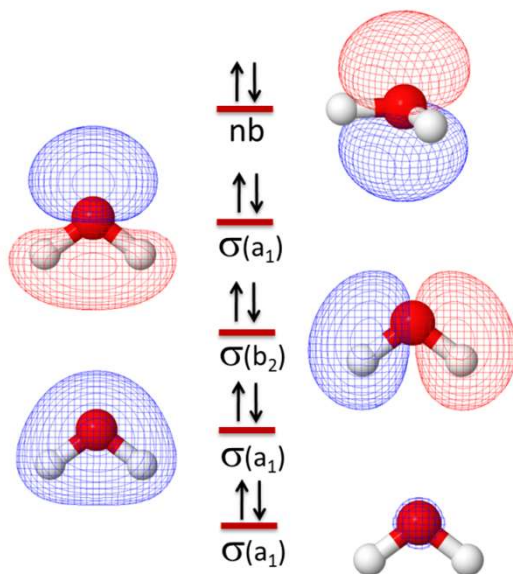
Immagine al Microscopio a Scansione ad effetto Tunnel (STM) di
un cluster di 6 molecole di H₂O su superficie di Cu

Michaelides and Morgerstern *Nature Materials* **6**, 597 - 601 (2007)

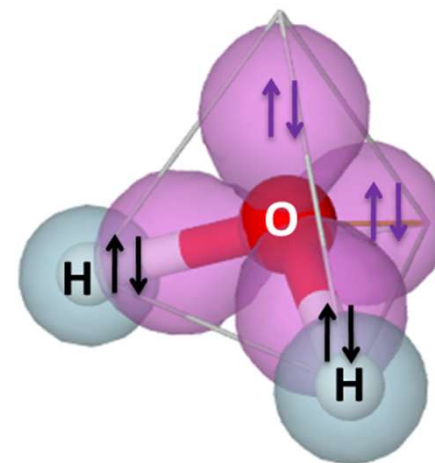
stessa densità elettronica!
(realtà misurabile)

$$\rho \sim \sum_{i=1}^n |\Psi_i|^2$$

MO-LCAO



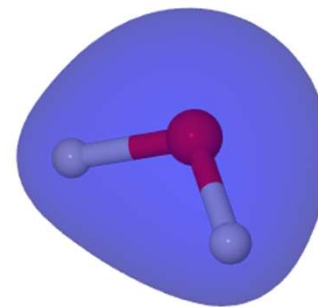
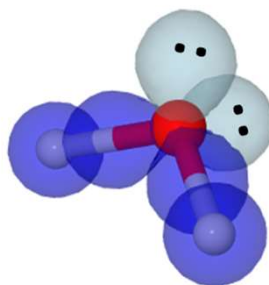
VBT



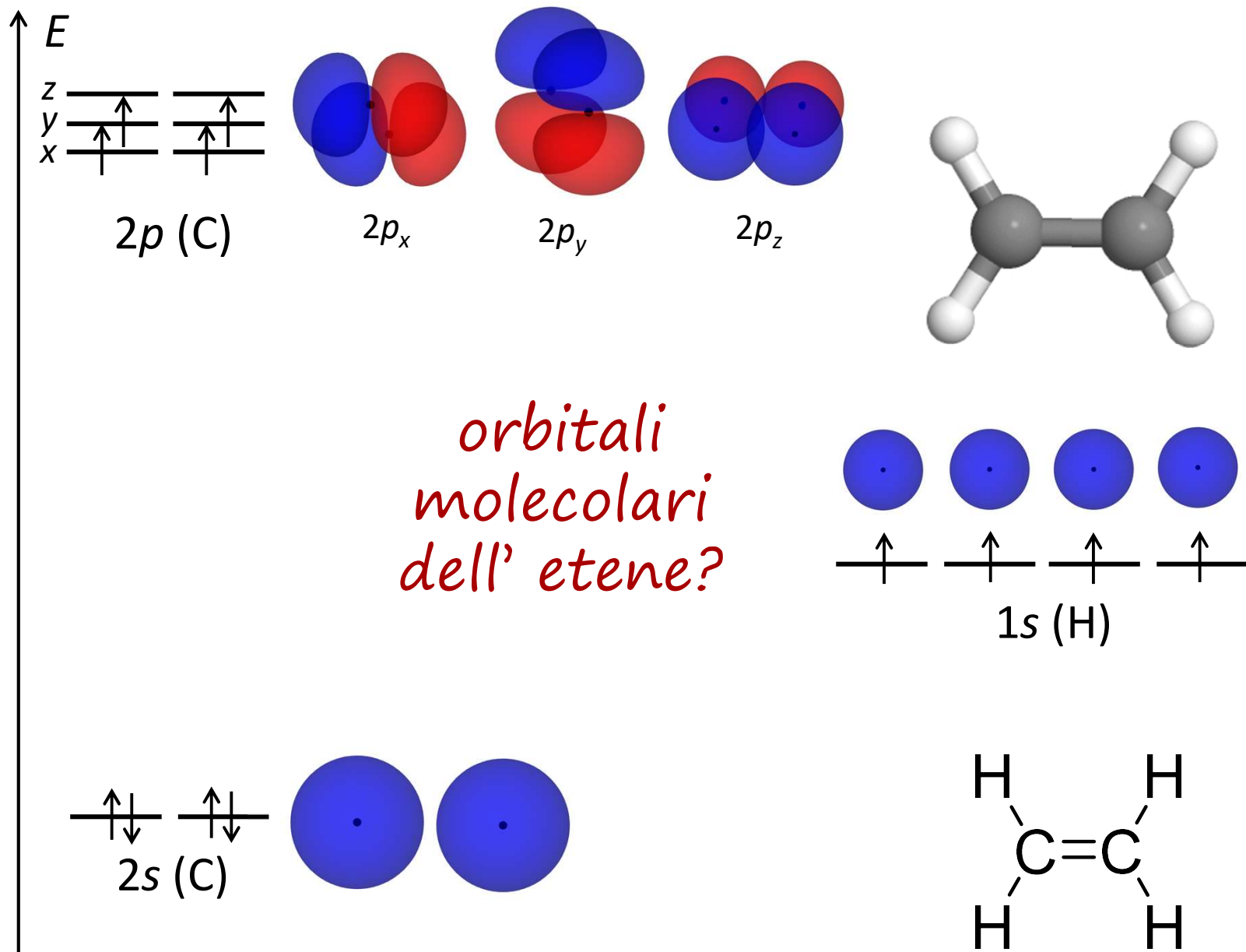
funzioni d'onda
(non misurabili)

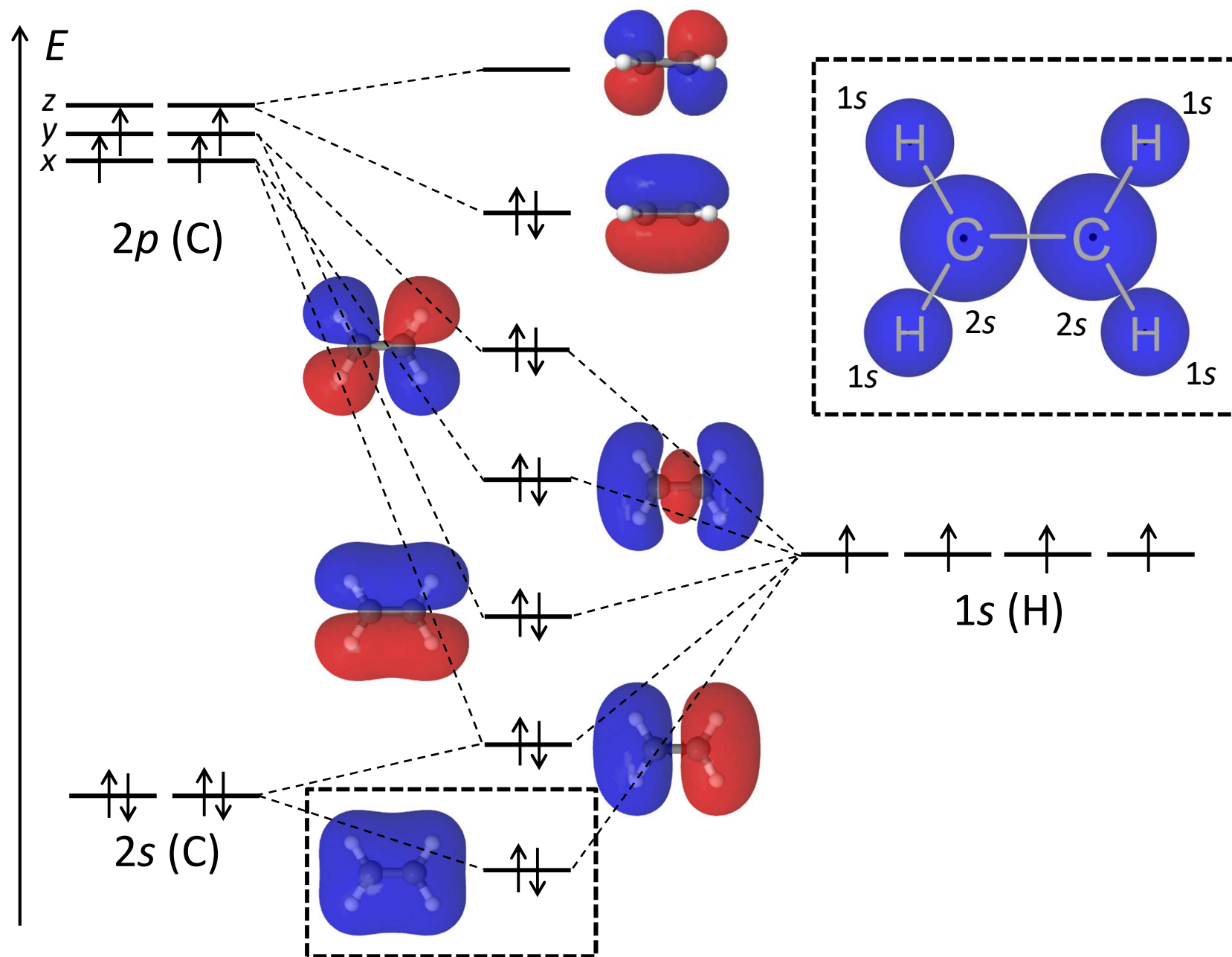
teorie quantistiche del legame chimico

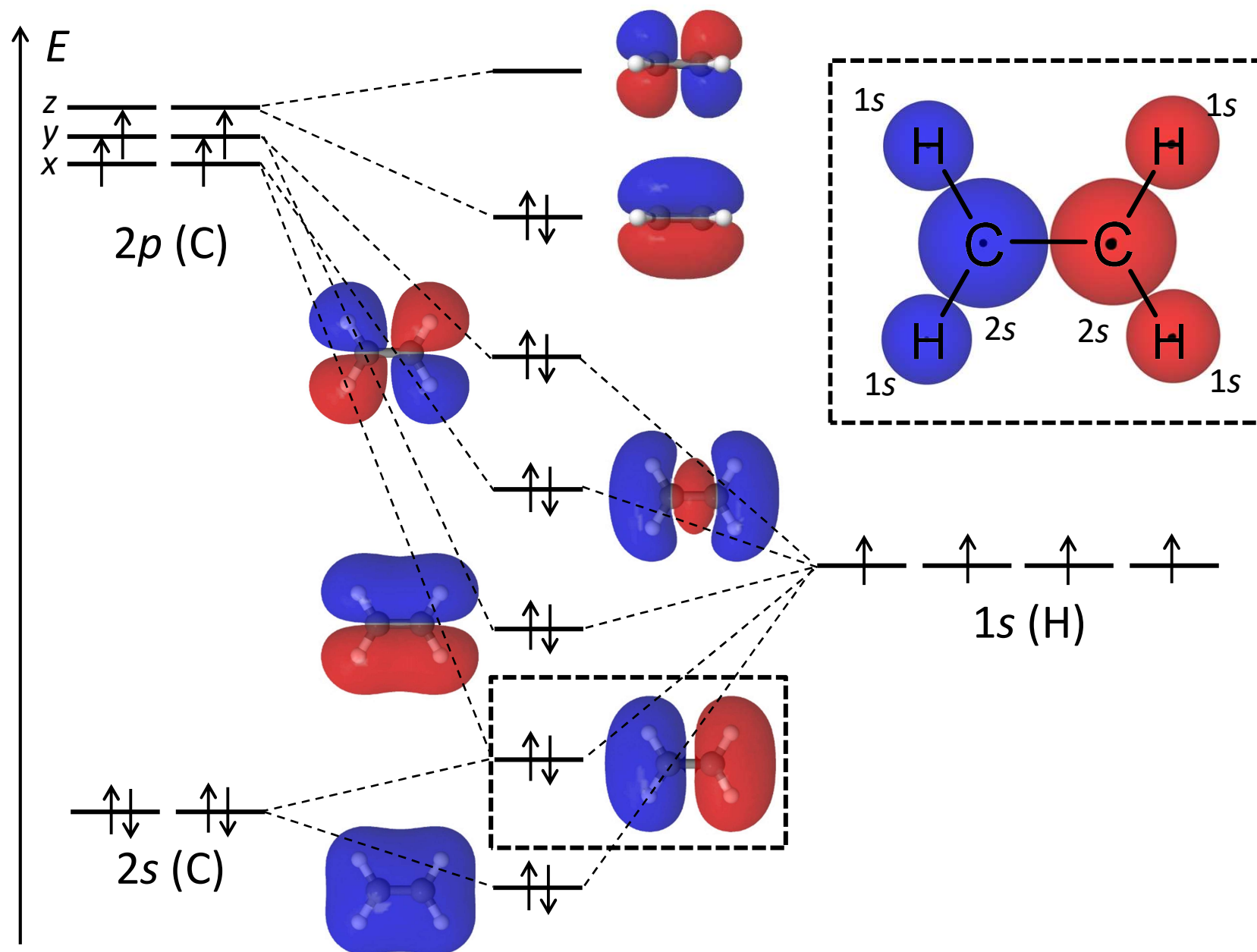
(sommario)

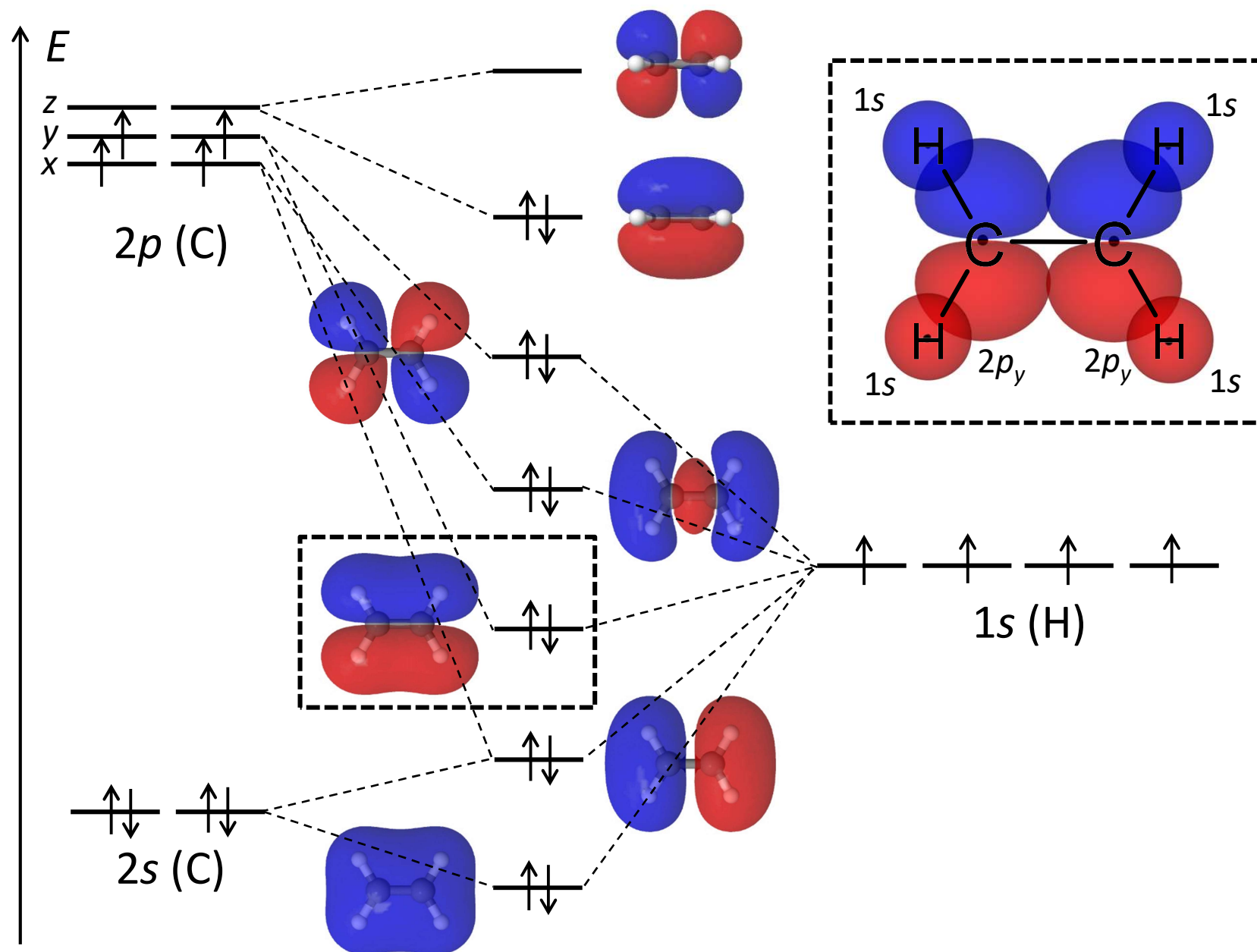


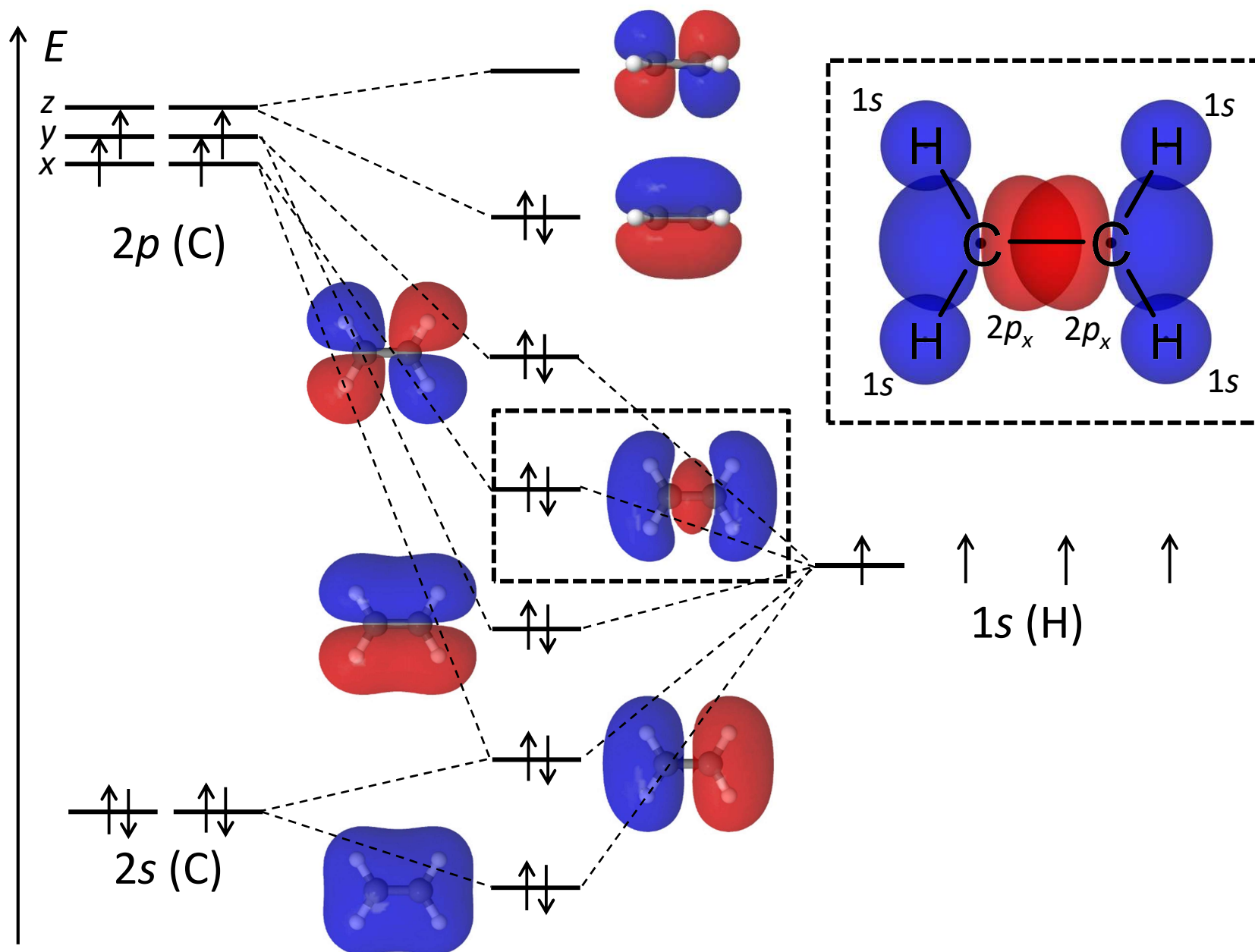
	VBT	MO-LCAO
descrizione legame	elettroni di legame localizzati tra due atomi	elettroni di legame delocalizzati su molecola
geometria	anche previsioni qualitative	solo previsioni quantitative computazionali
funzioni d'onda	bi-elettroniche	mono-elettroniche
contributo ionico	assente (sottostimato)	presente (sovrastimato)

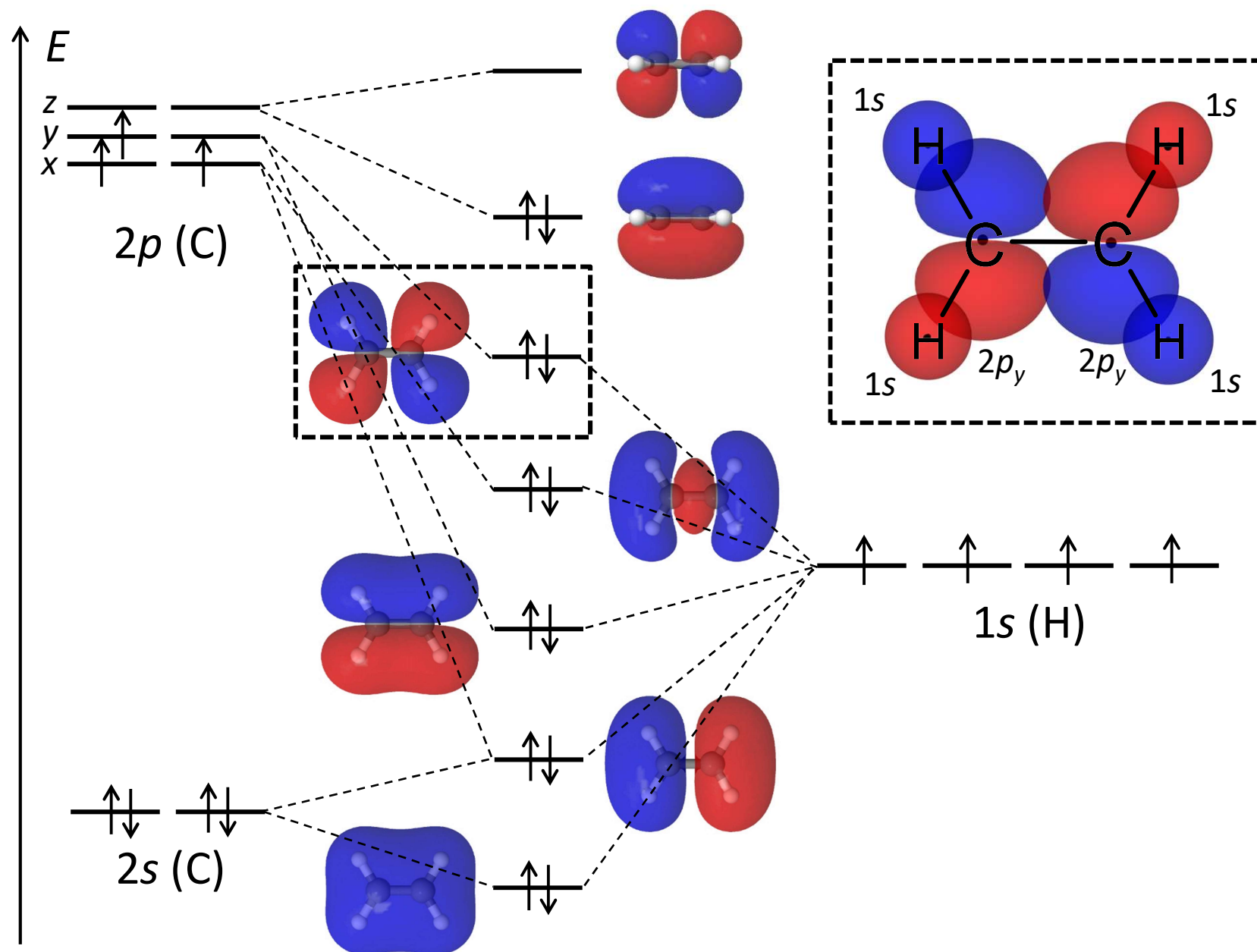


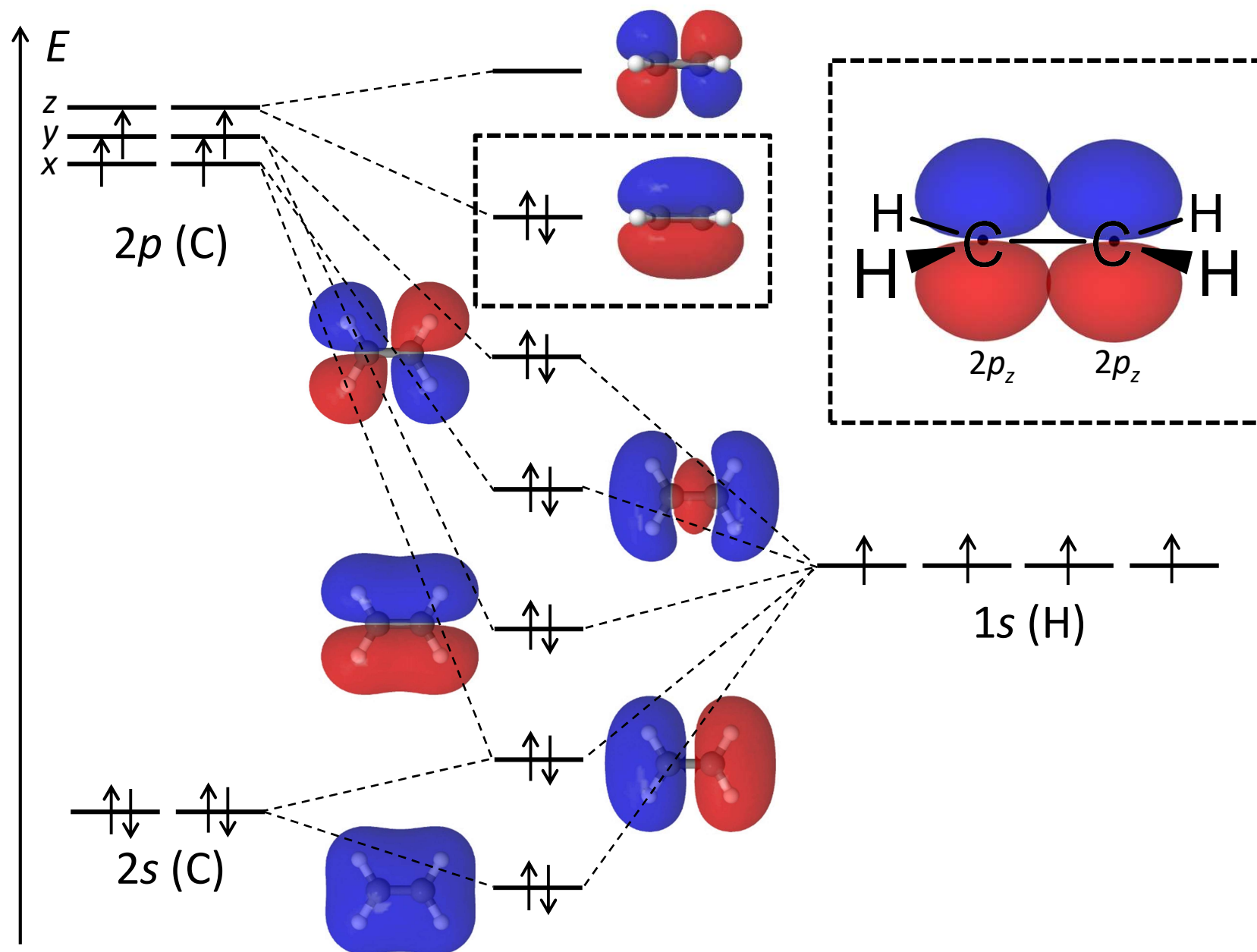


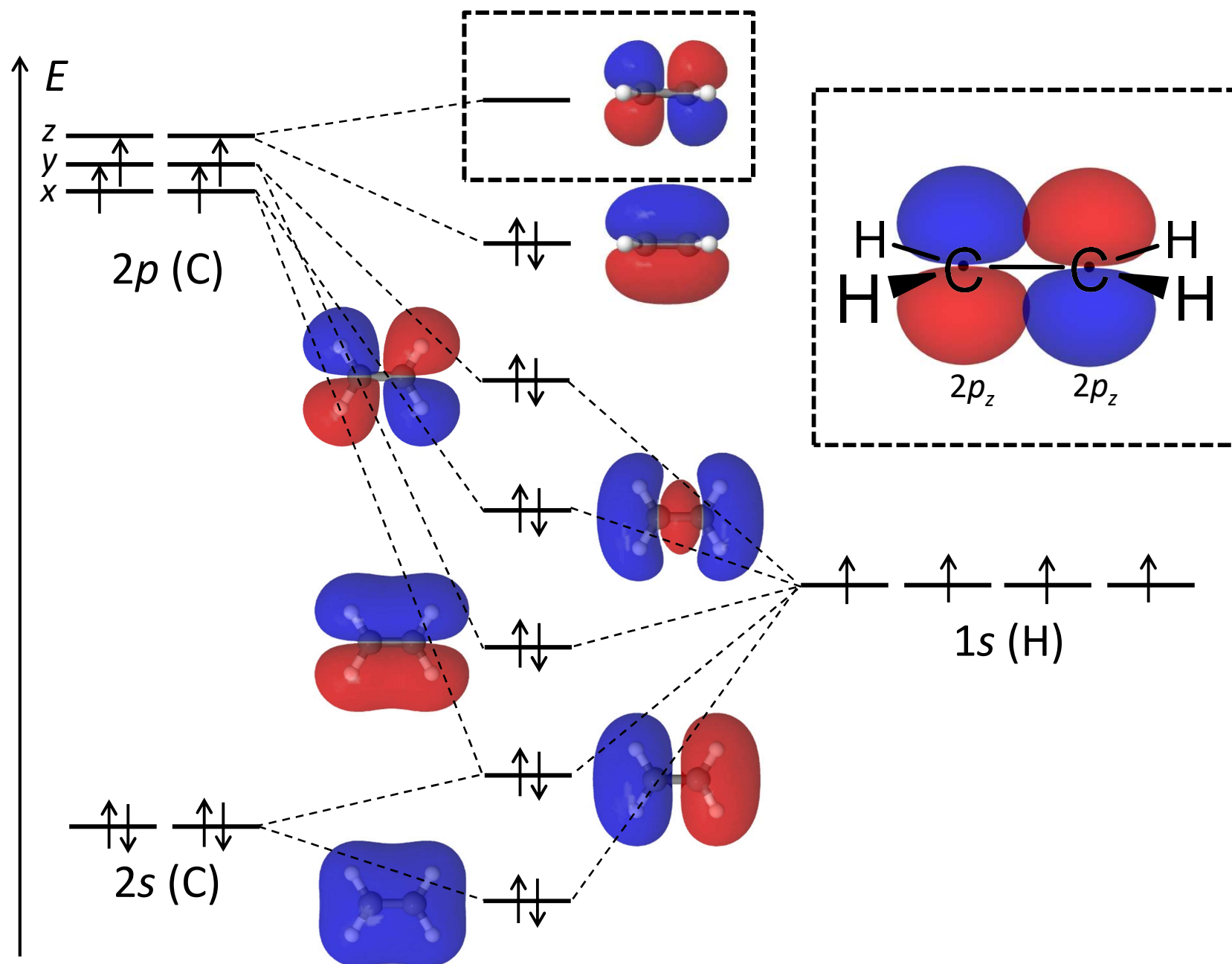


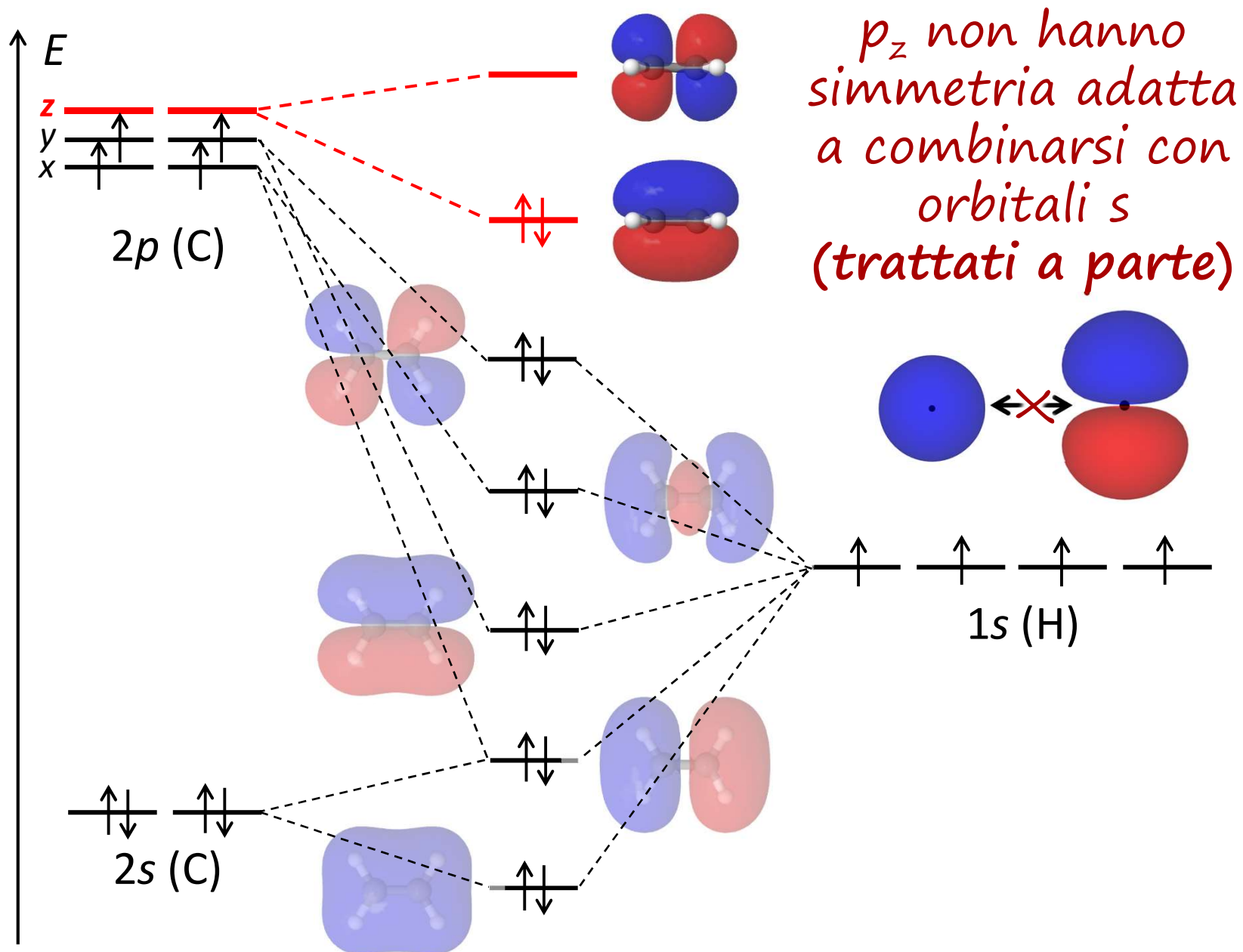


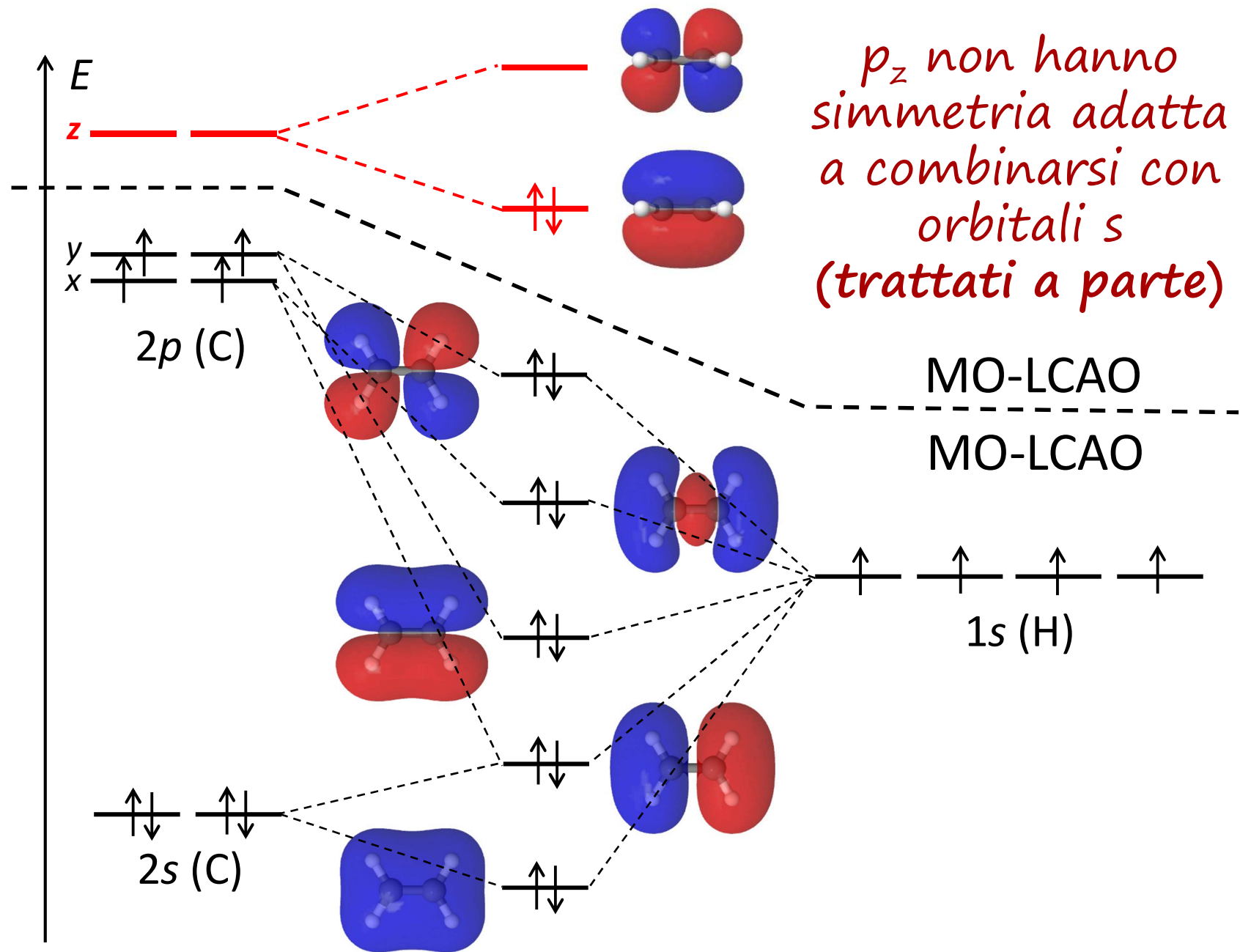


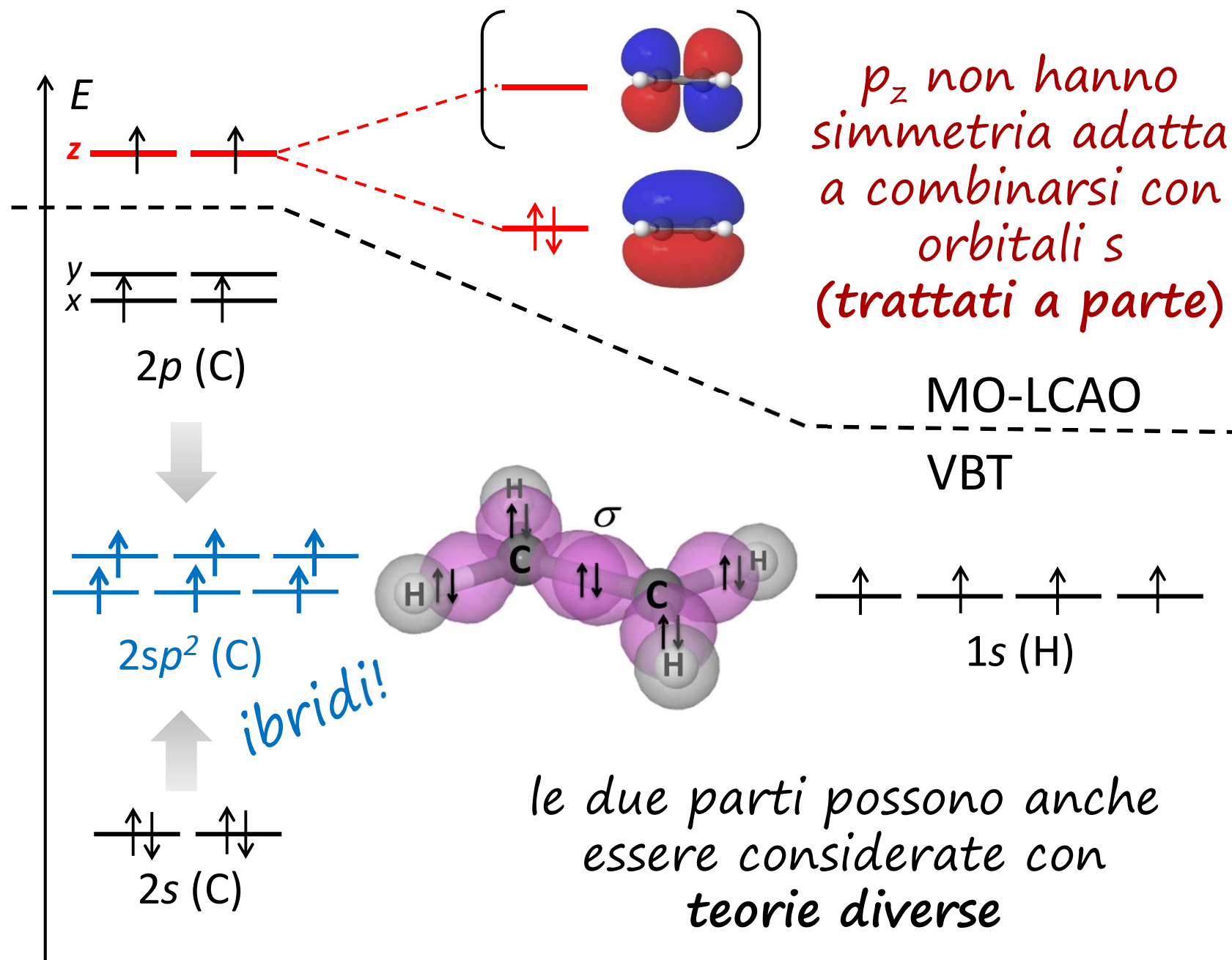




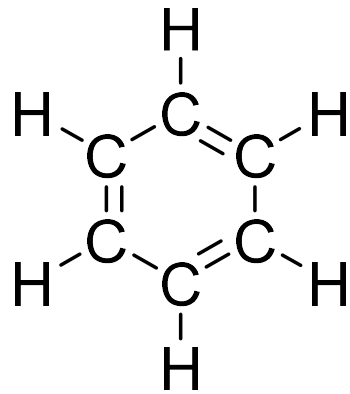




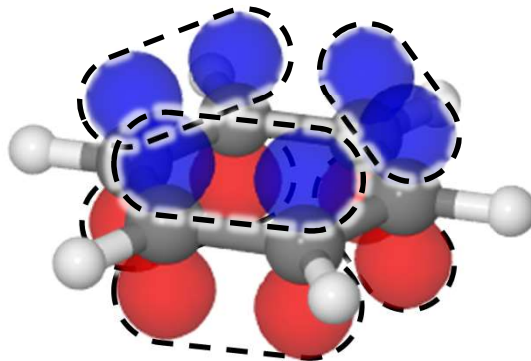




legami π nel benzene

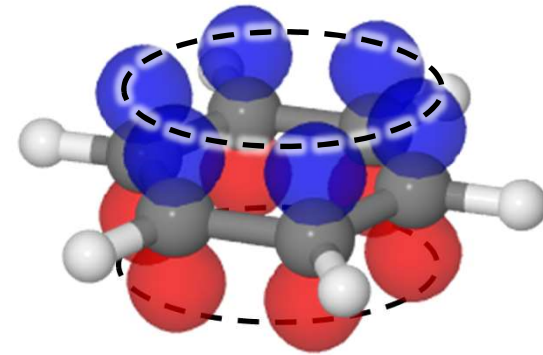


benzene



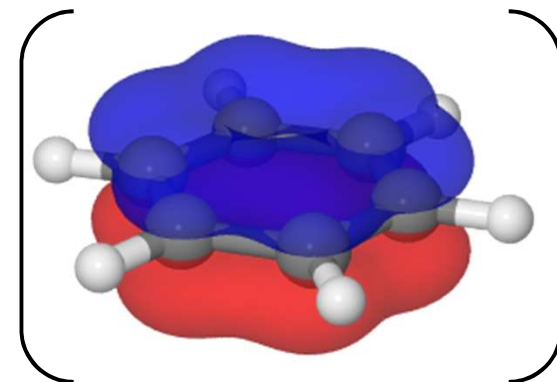
6 orbitali p
(*due a due*)

descrizione **VBT**

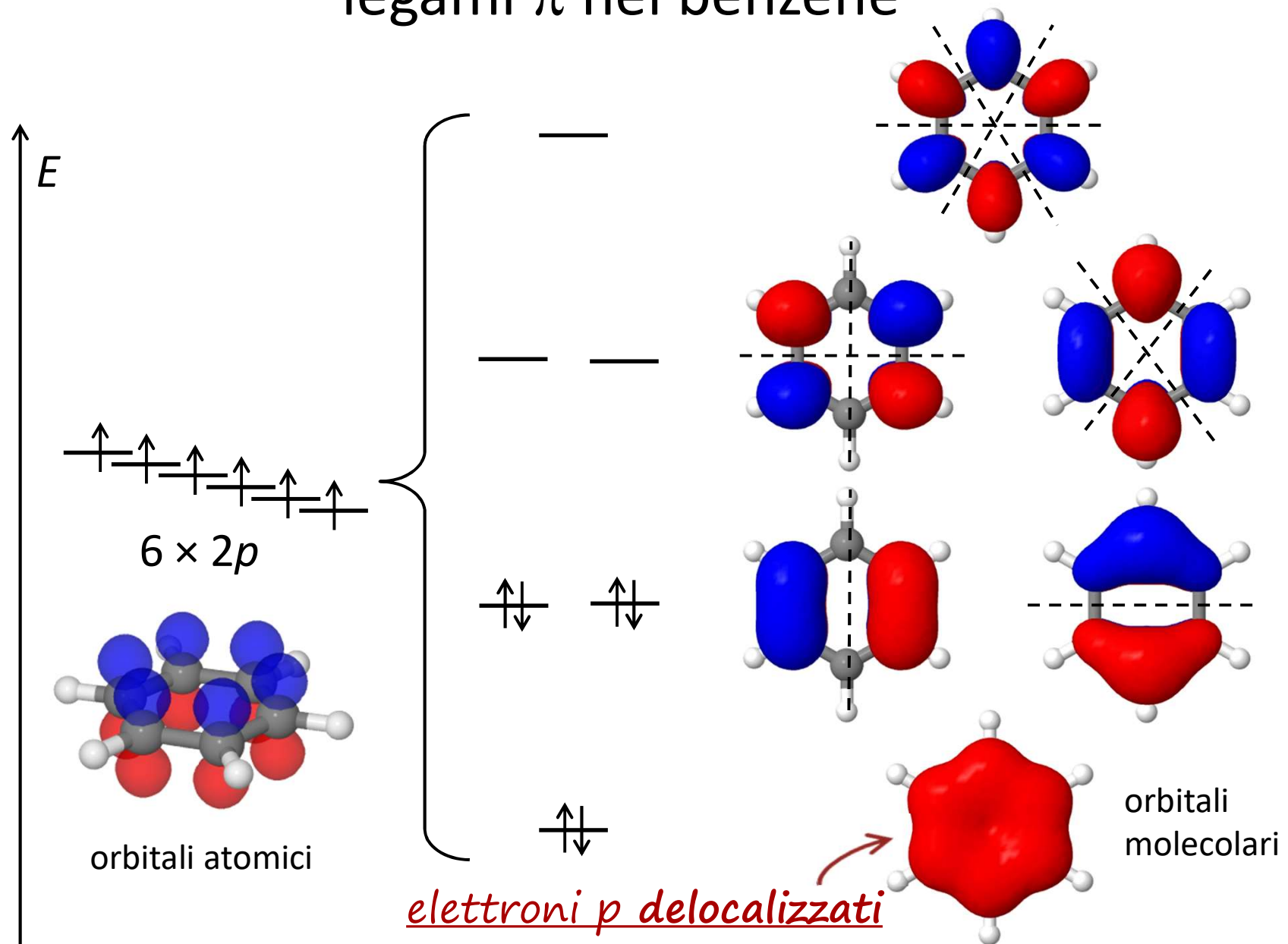


6 orbitali p
(*tutti insieme*)

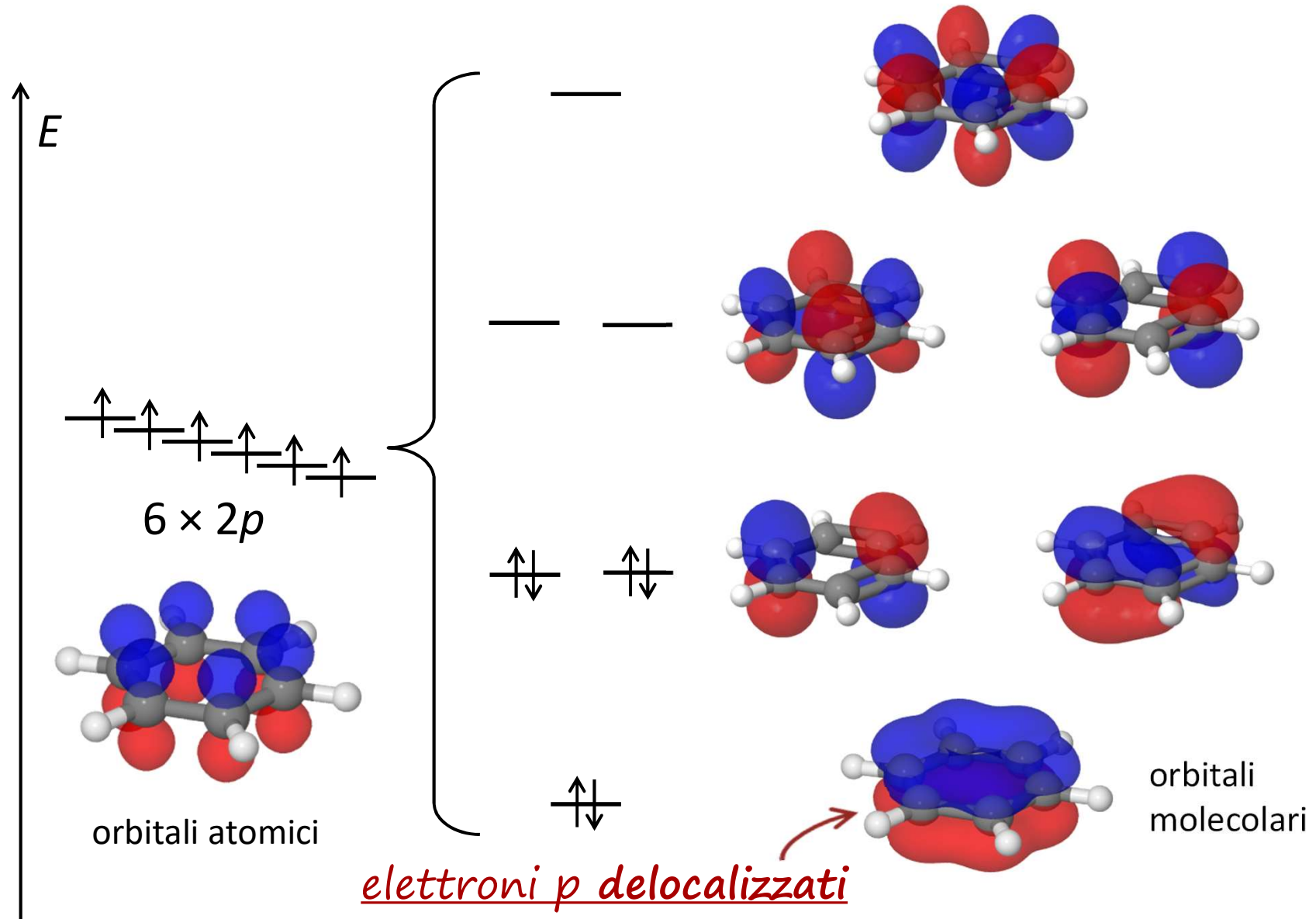
descrizione **MO-LCAO**



legami π nel benzene



legami π nel benzene



teoria del
legame di valenza
VB

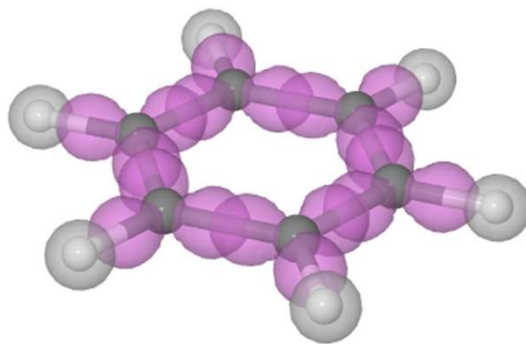
teoria degli
orbitali molecolari
MO-LCAO

d'uso comune una **combinazione** dei concetti dei due metodi

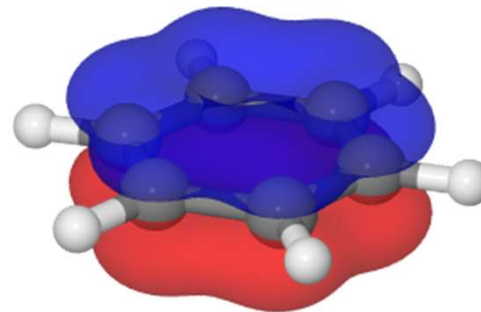
VB
per legami σ localizzati

+

MO-LCAO
per sistemi π delocalizzati



molto efficace per una
descrizione qualitativa
(soprattutto dei composti del C)



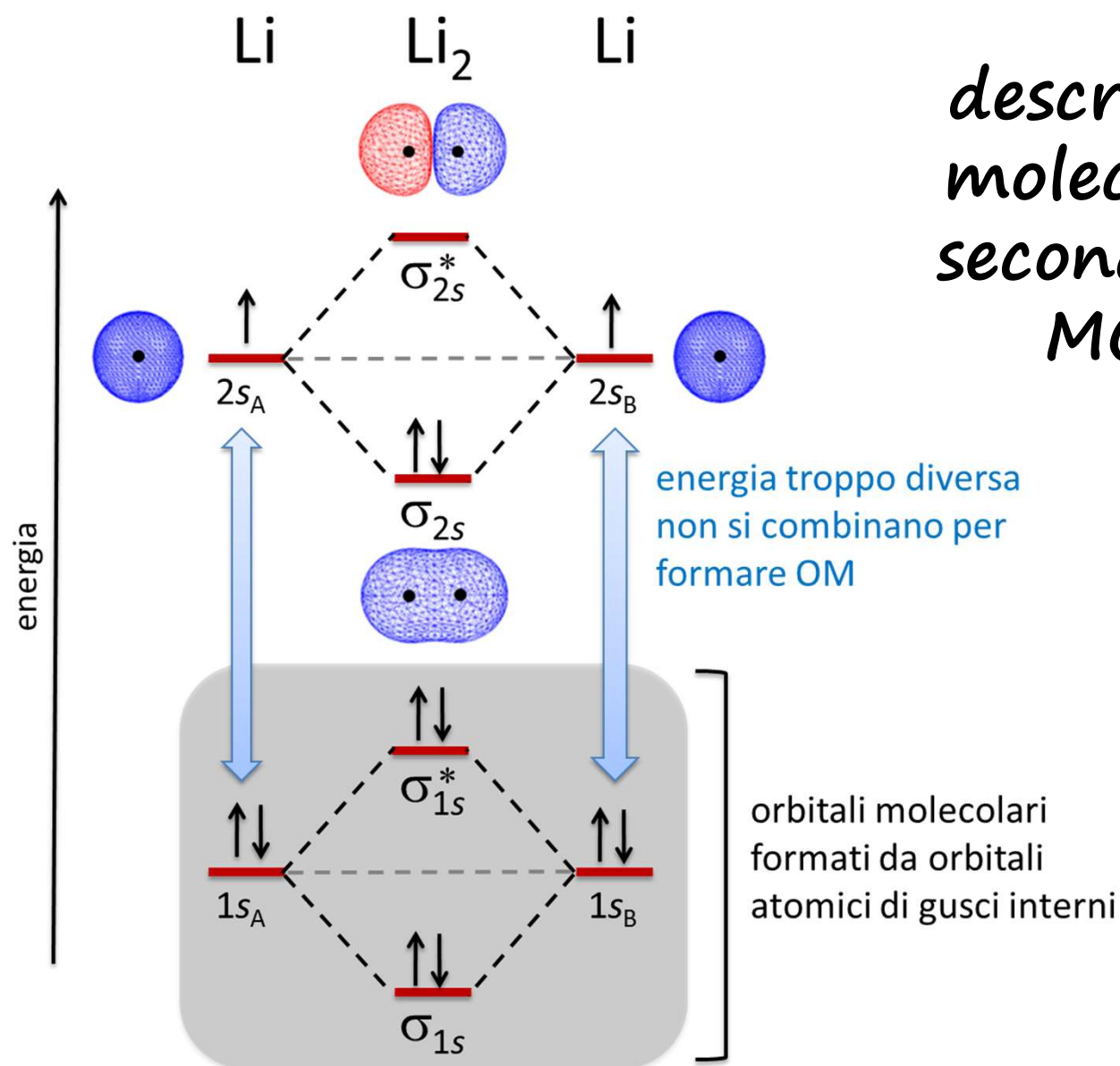
delocalizzazione elettroni p
AROMATICITA'

legame metallico – parte II

*E' possibile descrivere il legame
nei metalli usando una teoria
quantistica del legame?*

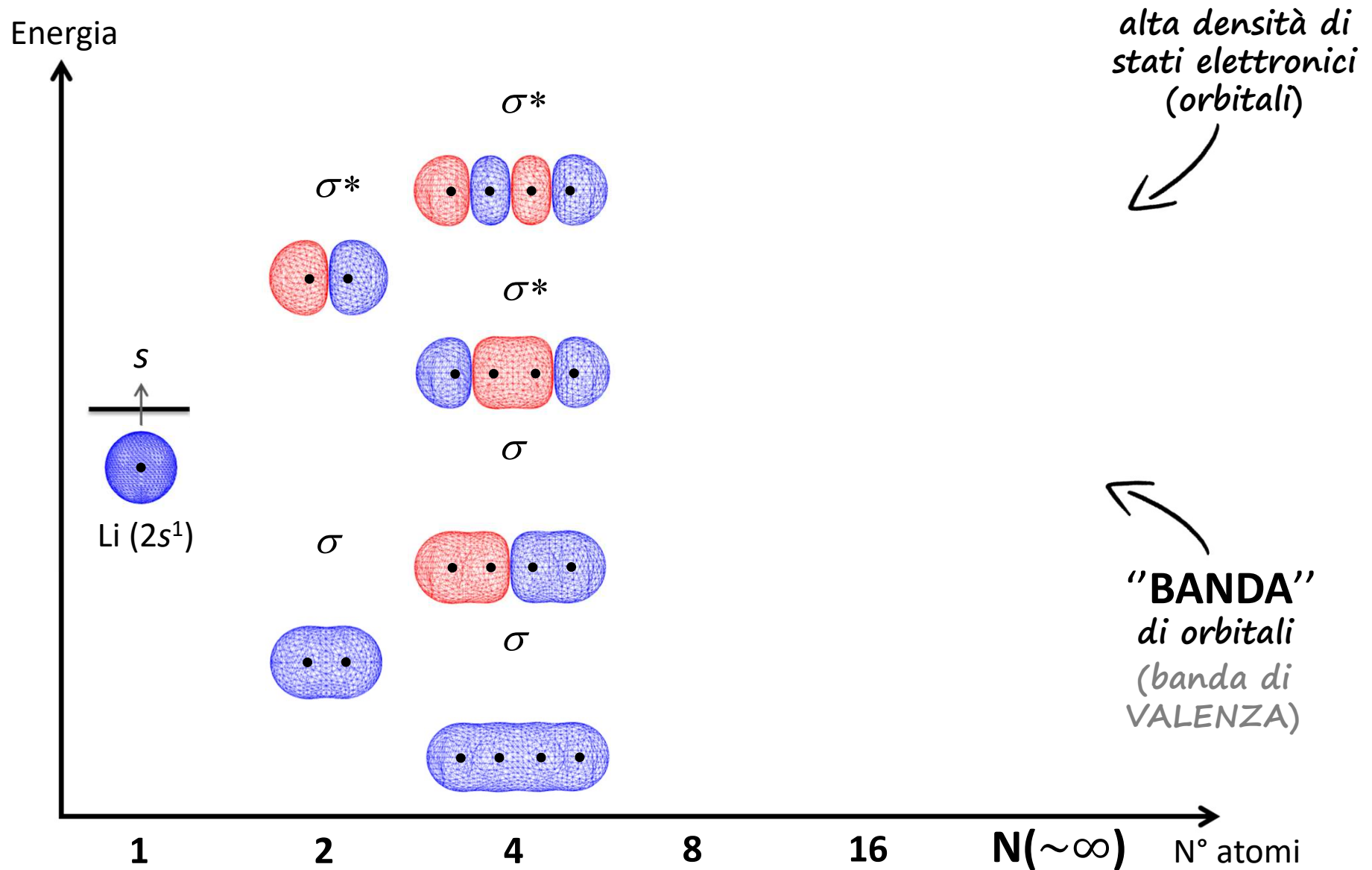
TEORIA DELLE BANDE
(BAND THEORY)

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

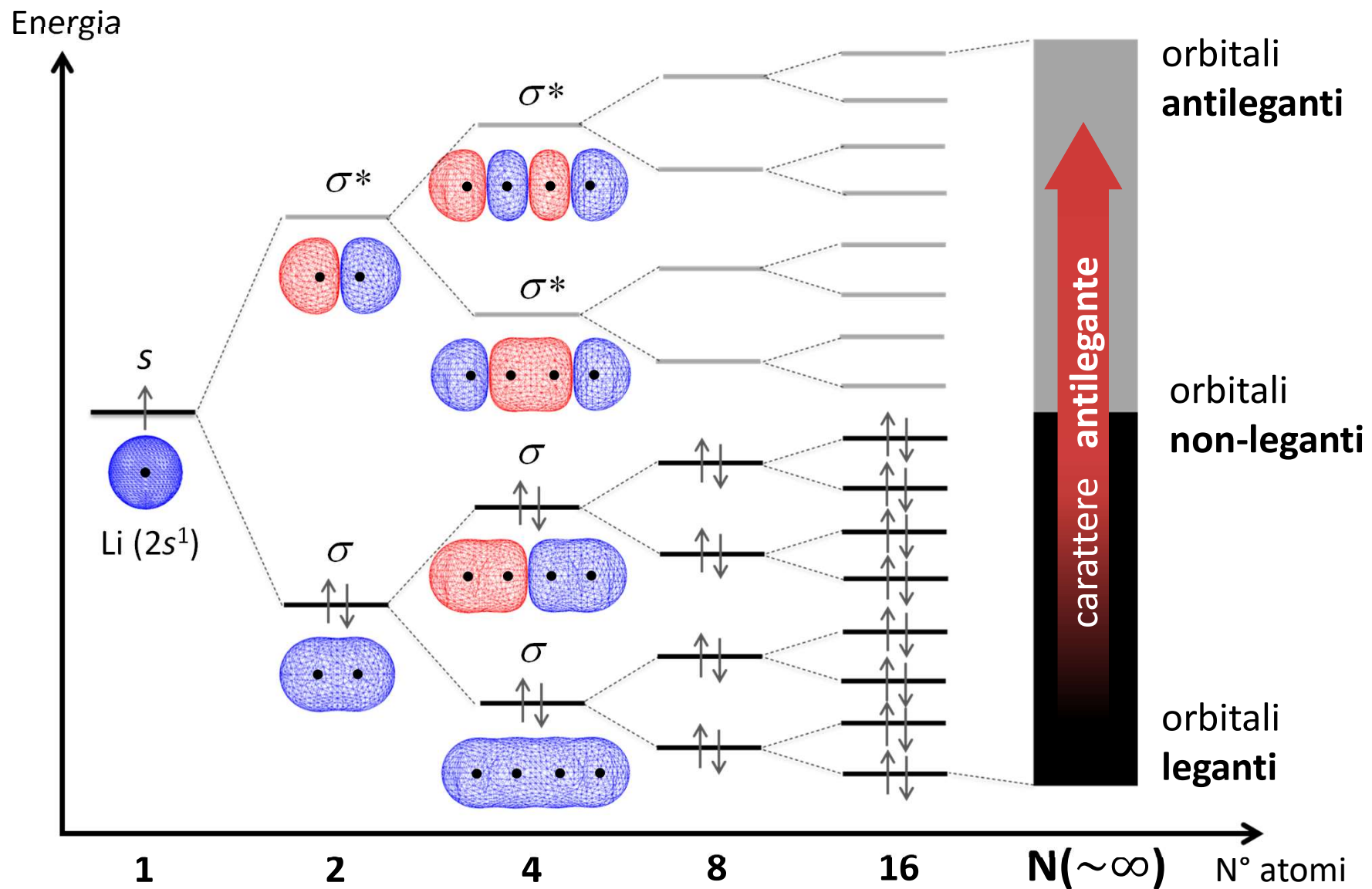


*descrizione della
molecola di Litio
secondo la teoria
MO-LCAO*

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

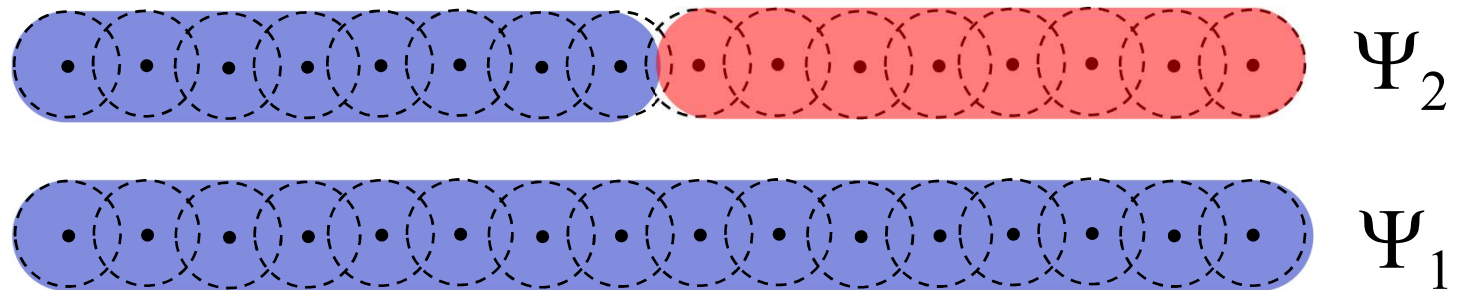


legame metallico – parte II (teoria delle bande)



legame metallico – parte II (teoria delle bande)

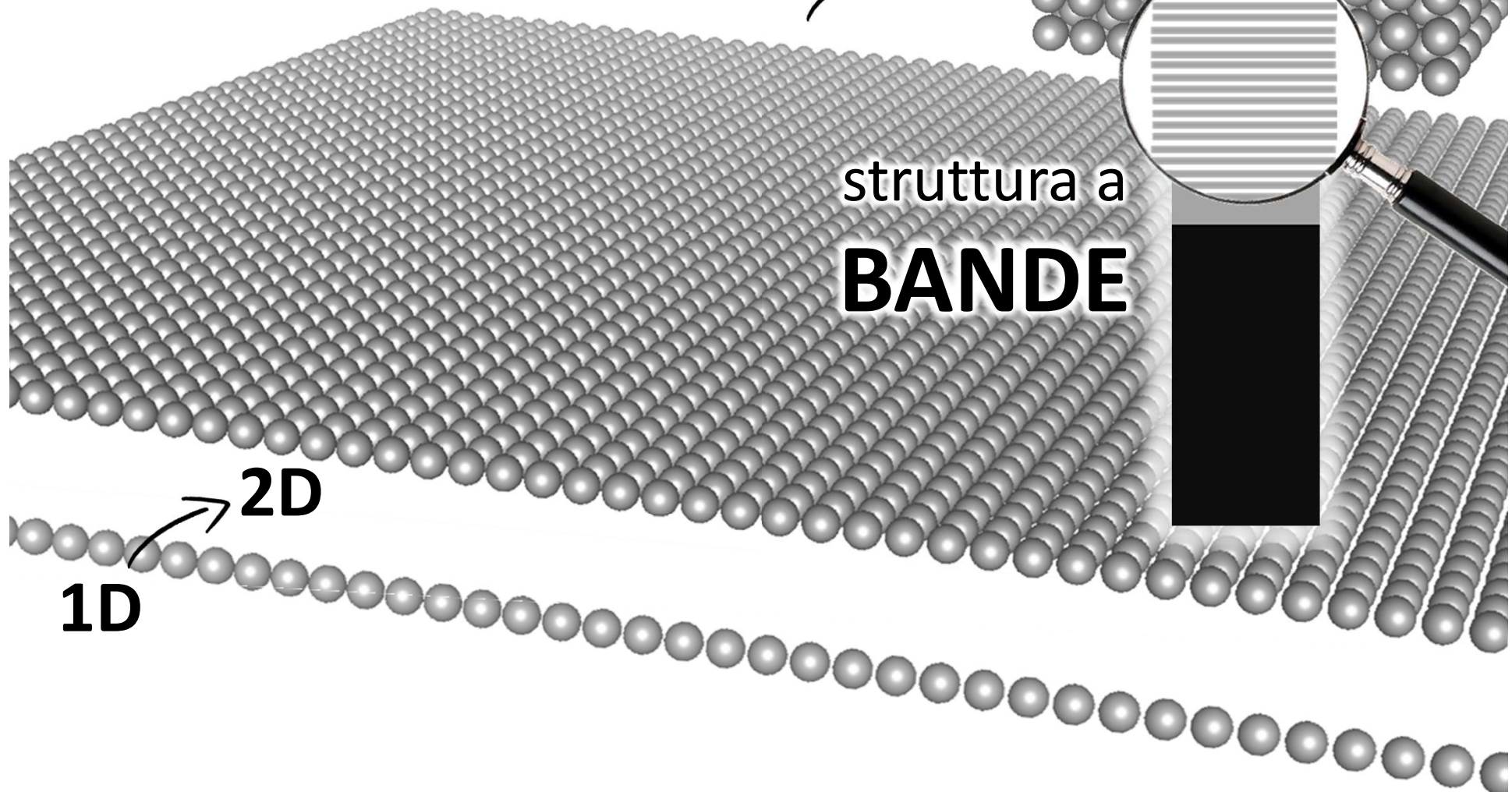
*sistema pensabile come una
unica grande molecola*



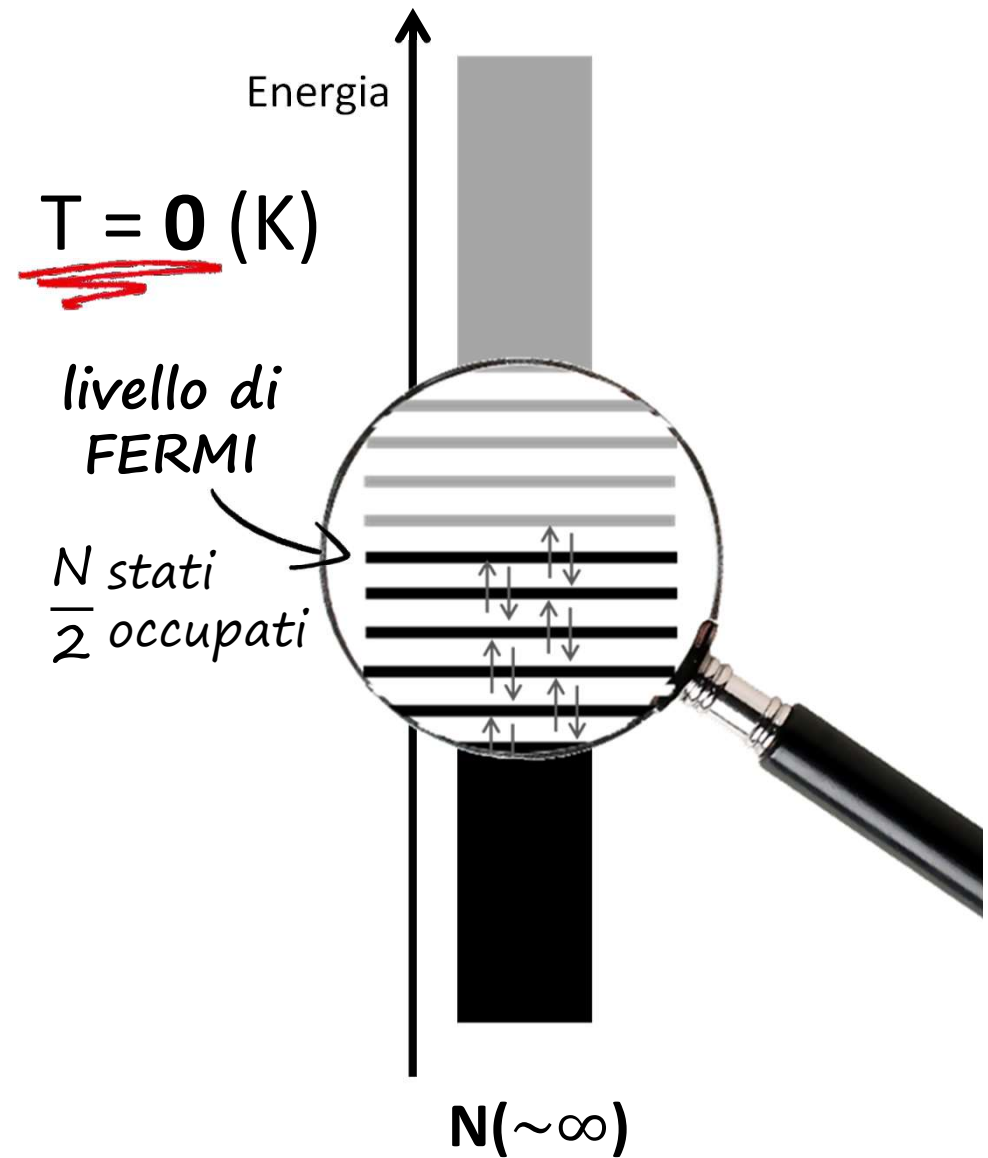
funzioni d'onda di **Bloch**
(*orbitali molecolari estesi*)

legame metallico – parte II (teoria delle bande)

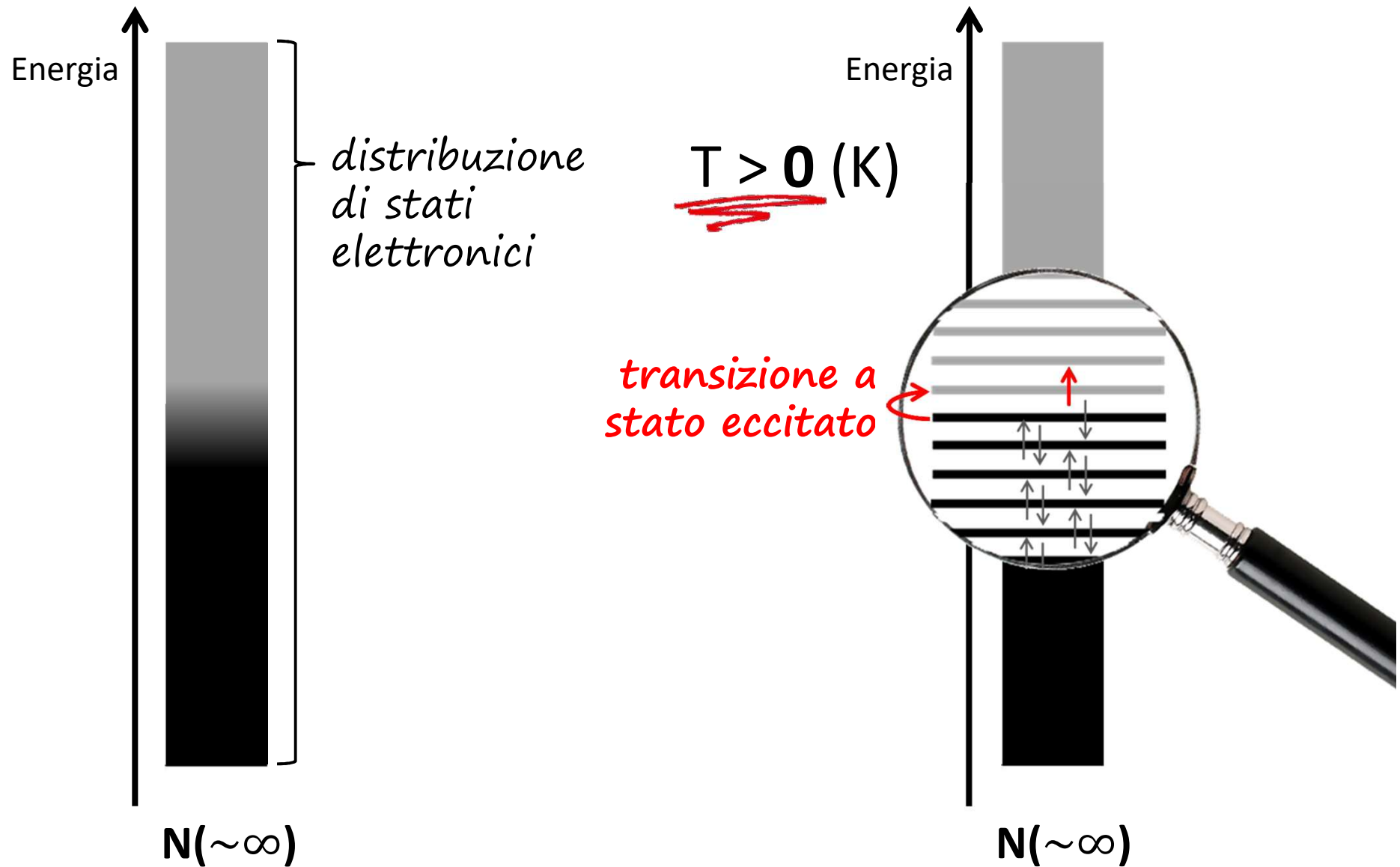
*stesso ragionamento vale
anche per disposizioni di
atomi in 2D e 3D*



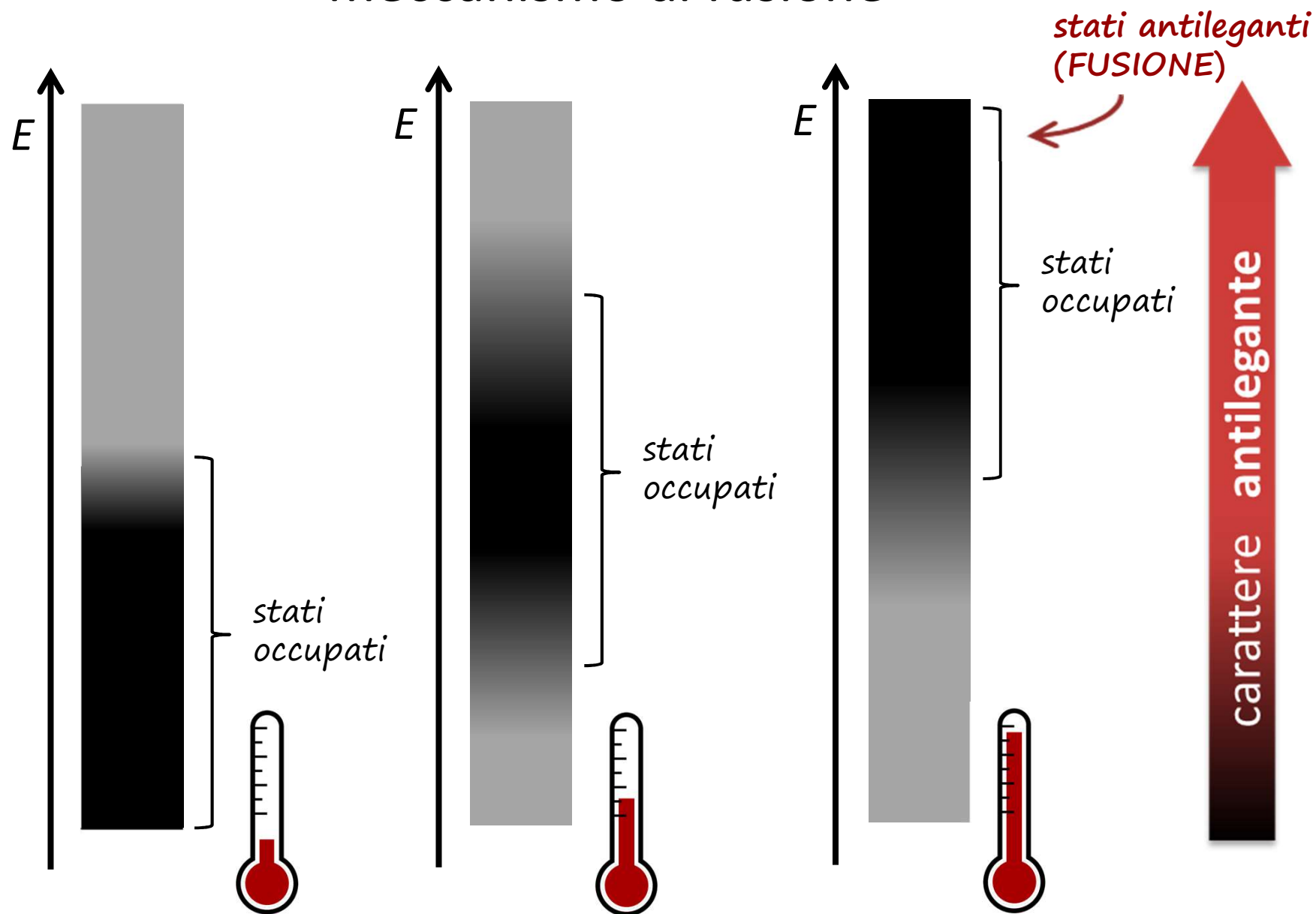
livello di Fermi



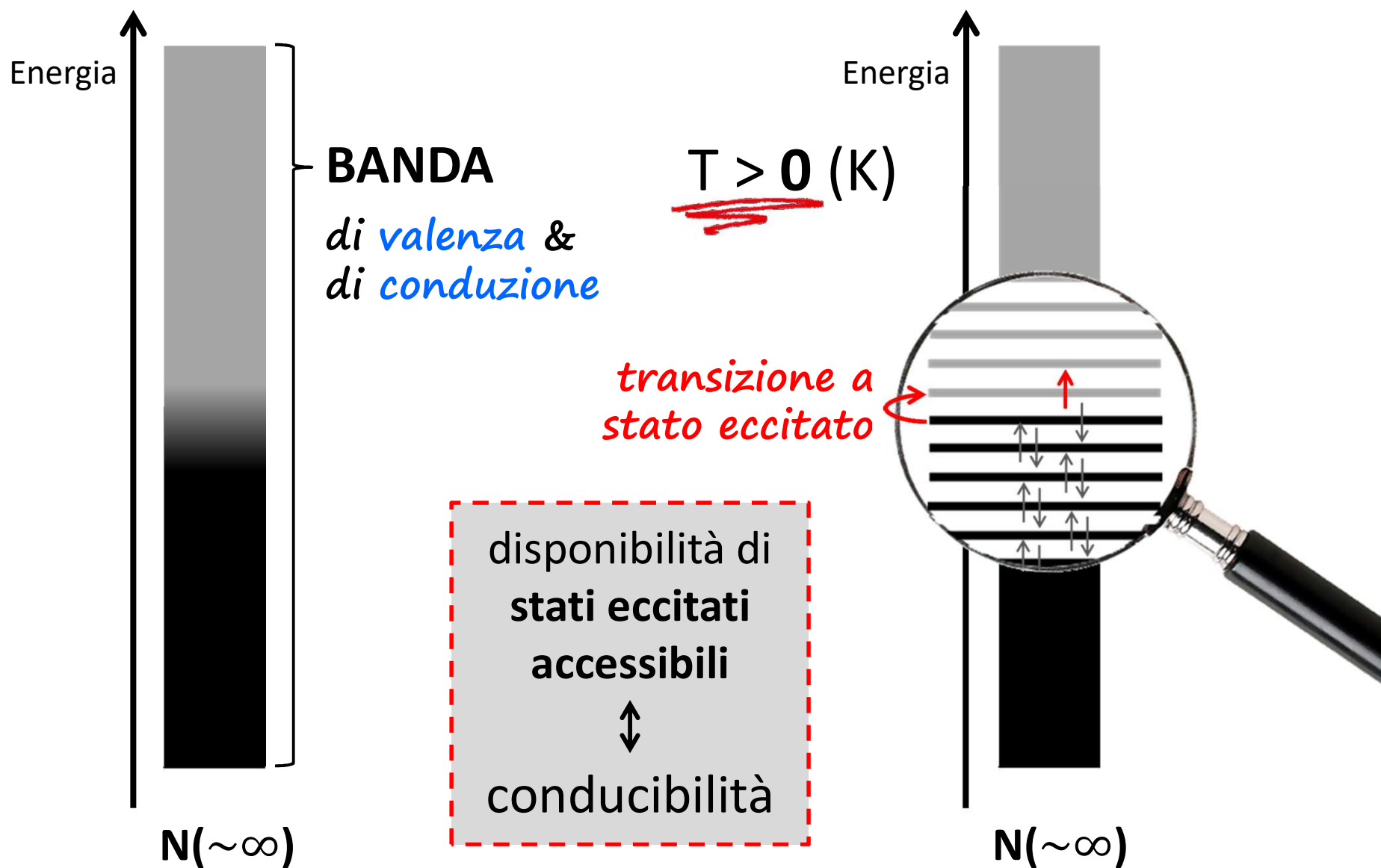
distribuzione di stati per $T > 0$ K



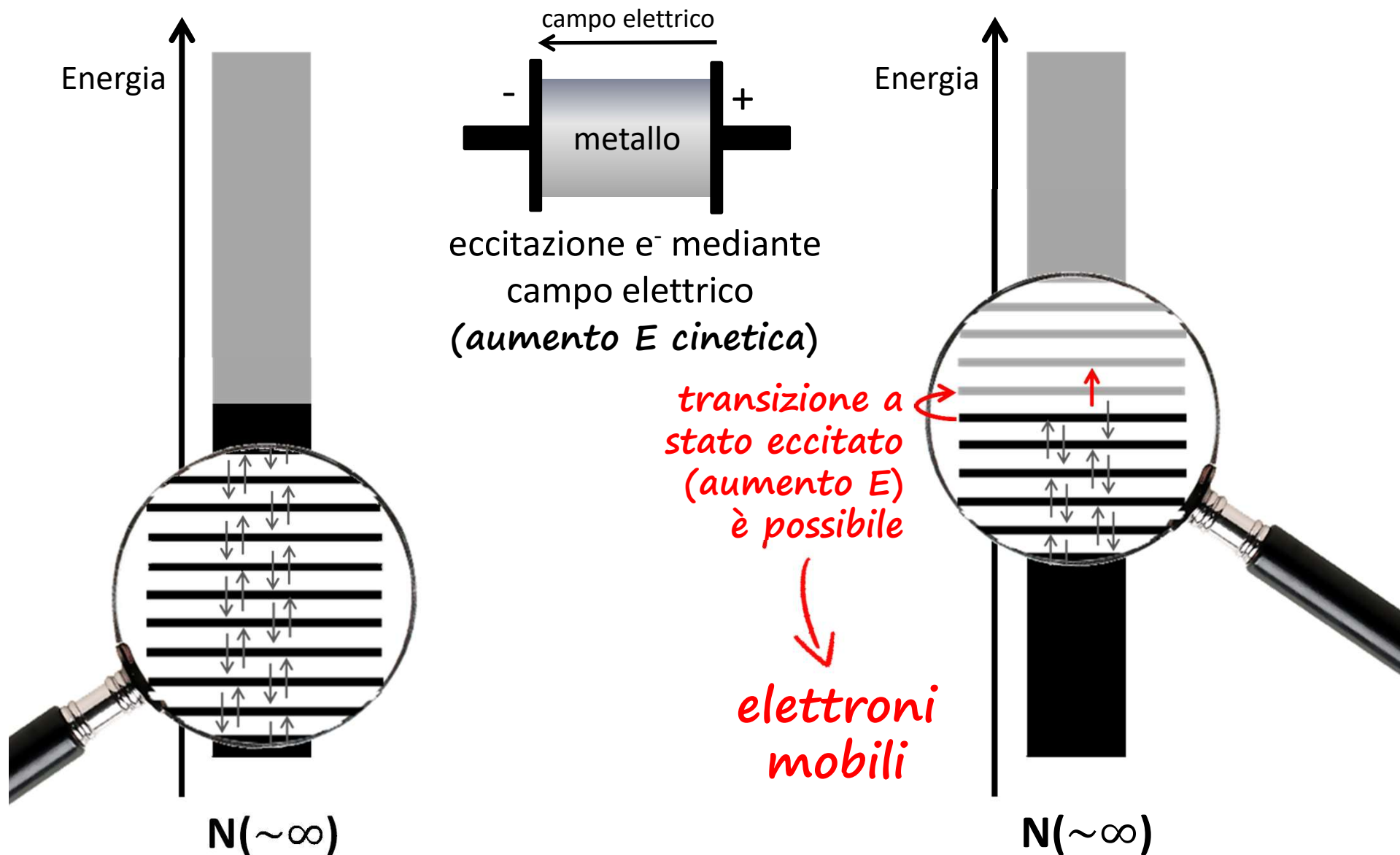
meccanismo di fusione



spiegazione conduzione elettrica



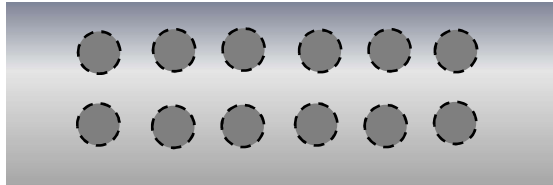
spiegazione conduzione elettrica



spiegazione conduzione elettrica

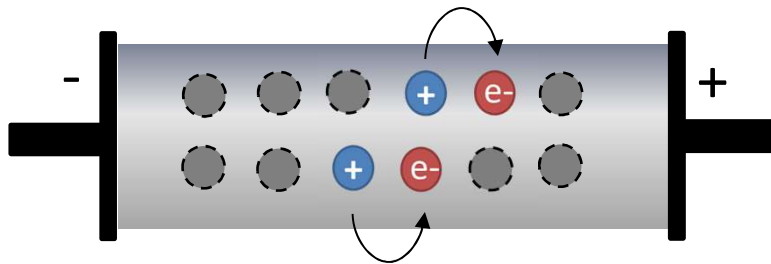
atomi neutri

1



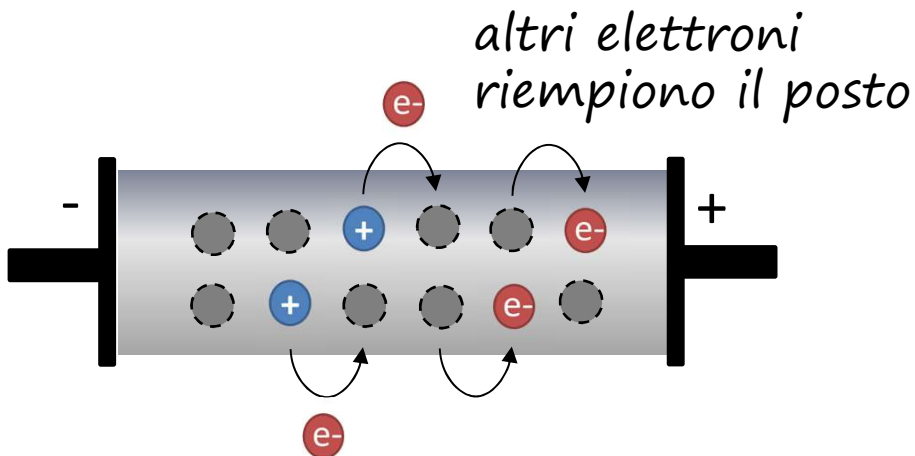
*è come se ci fossero
cariche positive che si
muovono (lacune),
oltre a quelle negative
(elettroni)*

2



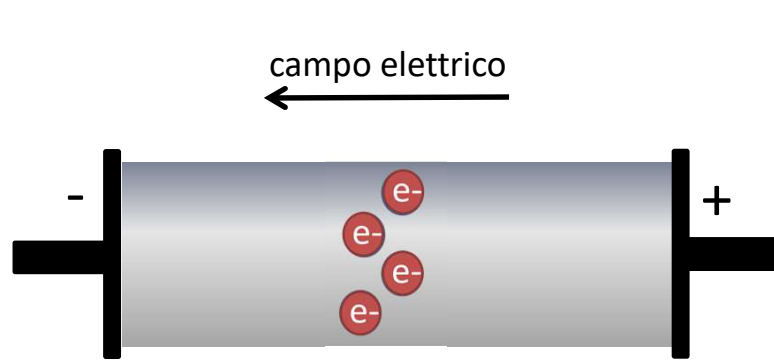
*elettrone si muove,
lasciando un posto (+)*

3



*altri elettroni
riempiono il posto*

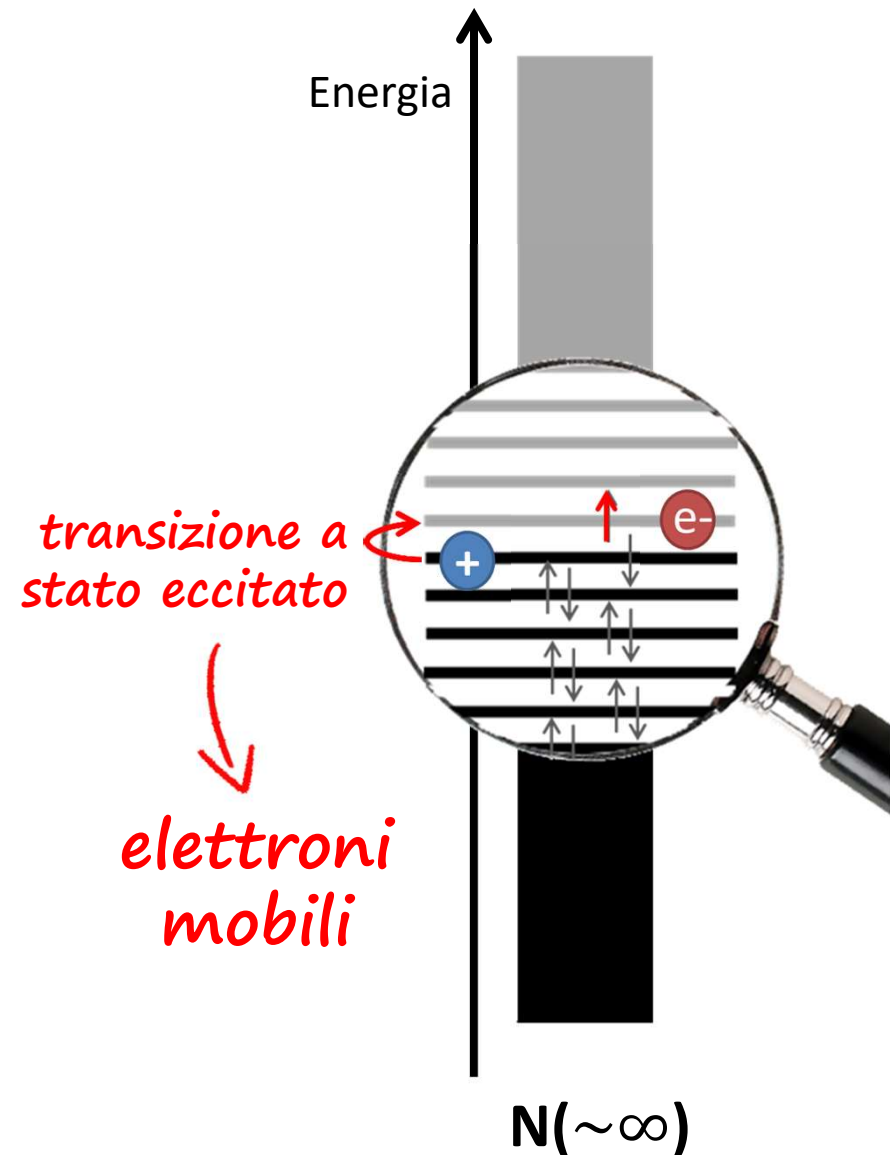
spiegazione conduzione elettrica



eccitazione e^- mediante
campo elettrico
(aumento E cinetica)

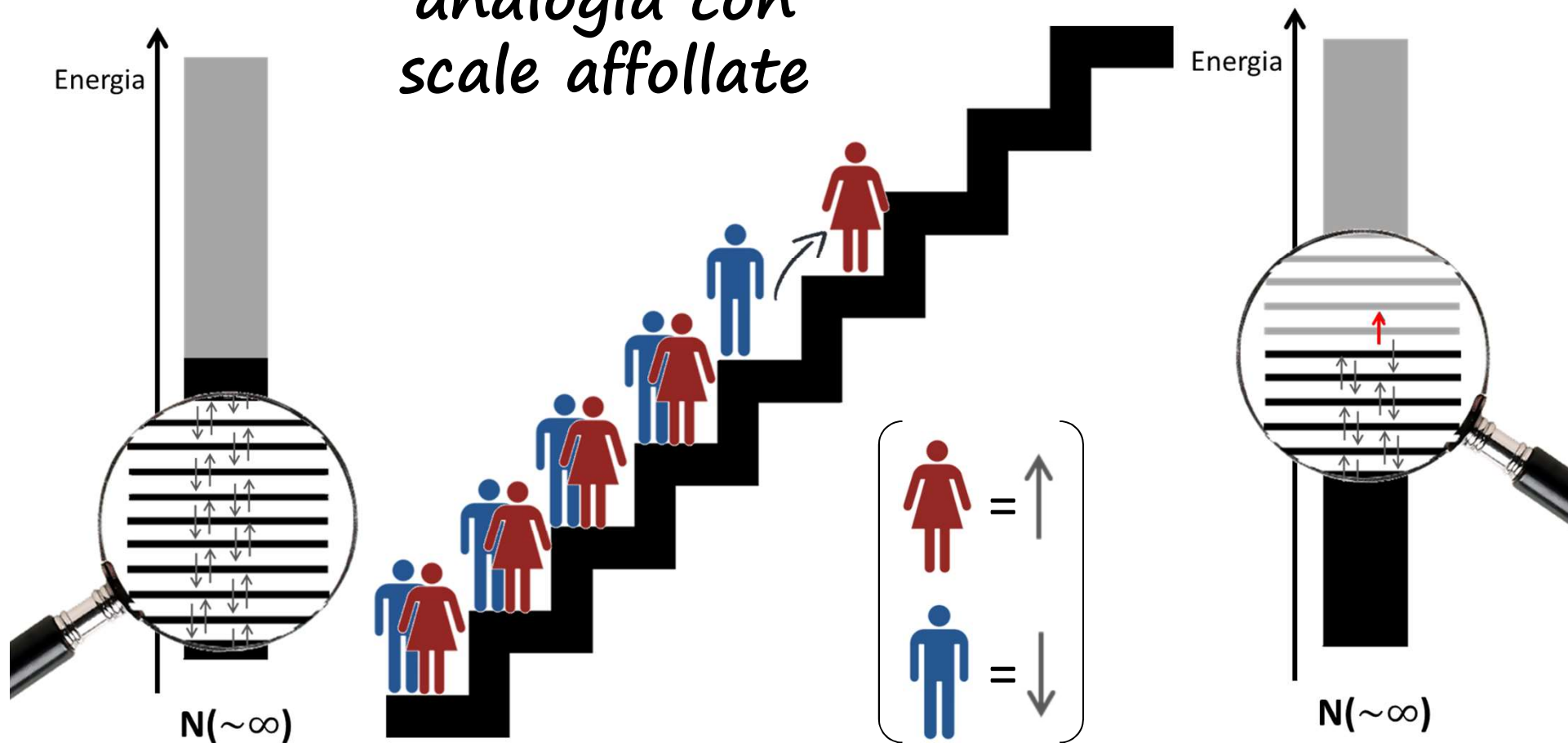
1. generazione elettroni mobili
2. creazione «**lacune**» **positive**
3. migrazione elettroni e lacune

lacune sotto livello di Fermi
elettroni sopra livello di Fermi



spiegazione conduzione elettrica

*analogia con
scale affollate*



spiegazione conduzione elettrica

*sala
completamente
affollata?*



*nessuno si può
muovere!!!*

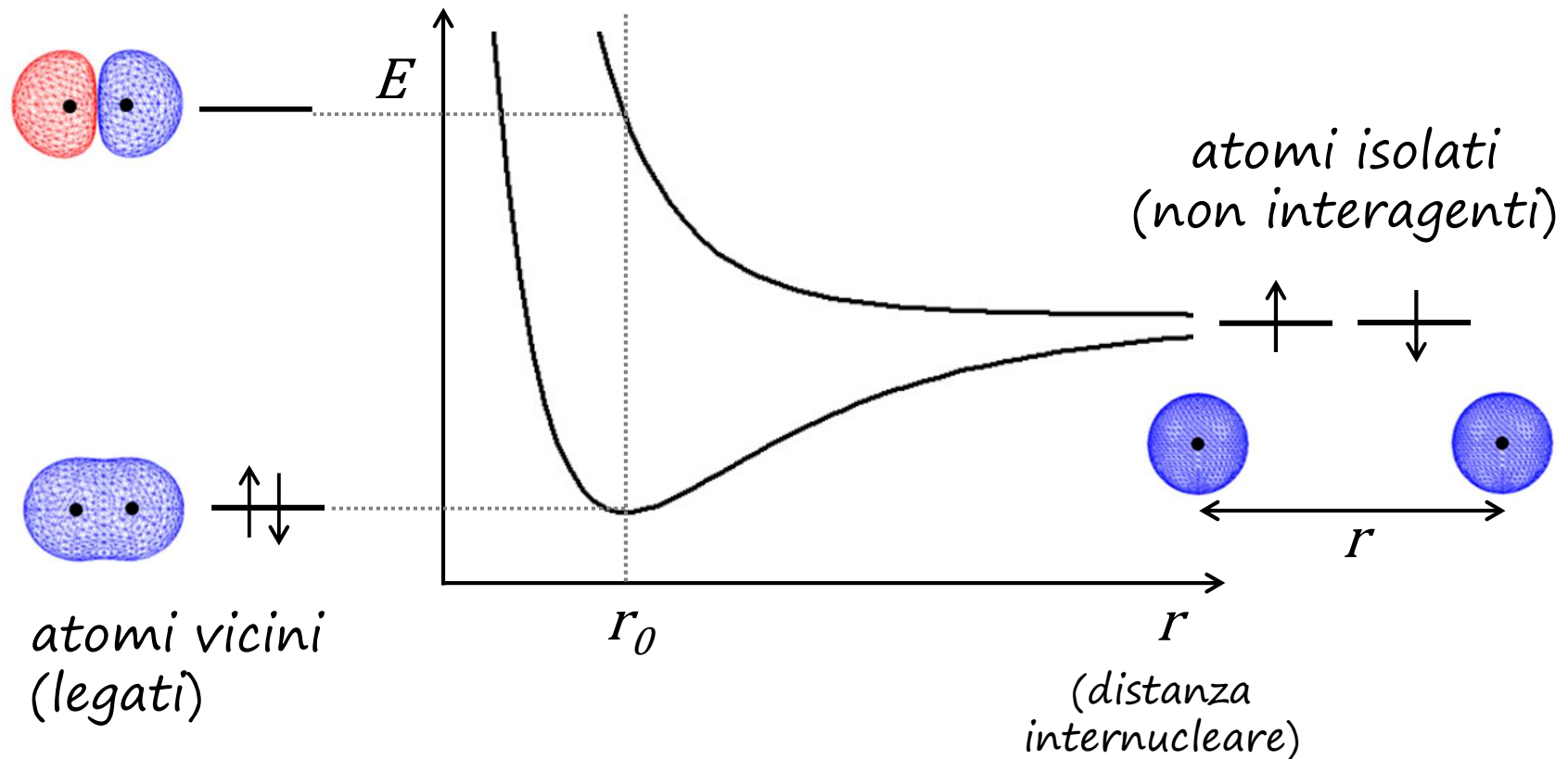
legame metallico – parte II (teoria delle bande)

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



legame metallico – parte II (teoria delle bande)

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



legame metallico – parte II (teoria delle bande)

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

