

# Il legame chimico

Descrive le *interazioni che si esercitano fra i vari atomi riuniti insieme a formare una particolare specie chimica.*

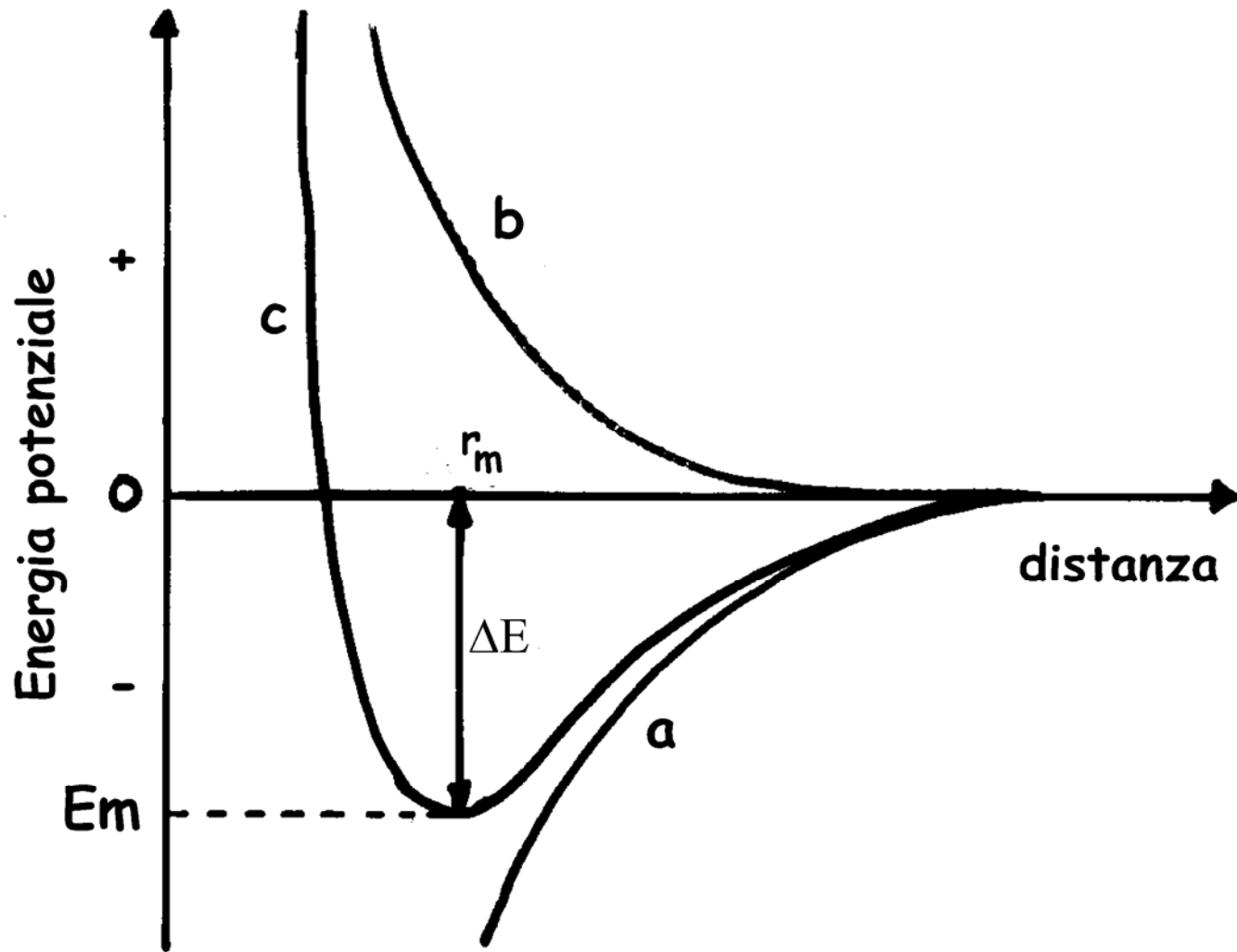
**Energia di legame:** energia che bisogna fornire ai due atomi legati per portarli a distanza infinita

**Energia potenziale:** è legata al punto dello spazio in cui si trova un corpo ed è il lavoro compiuto da un corpo sottoposto ad un campo di interazione per spostarsi secondo le linee di forza del campo

Un corpo si muove sfruttando la propria energia interna



una volta raggiunta la posizione di equilibrio, *l'energia interna del corpo è minore*



- quando i due atomi sono infinitamente distanti non si instaurano forze elettrostatiche tra loro, perciò *l'energia potenziale del sistema è nulla*
- se i due atomi vengono avvicinati, si originano dapprima delle *forze attrattive* tra il nucleo di un atomo e gli elettroni dell'altro atomo, forze che tendono a stabilizzare il sistema, ovvero *fanno diminuire l'energia potenziale* (curva a)
- a distanze inferiori si fanno sentire però anche le *forze repulsive* tra gli elettroni dei due atomi, le quali tendono a destabilizzare il sistema, facendo *aumentare l'energia potenziale* (curva b)

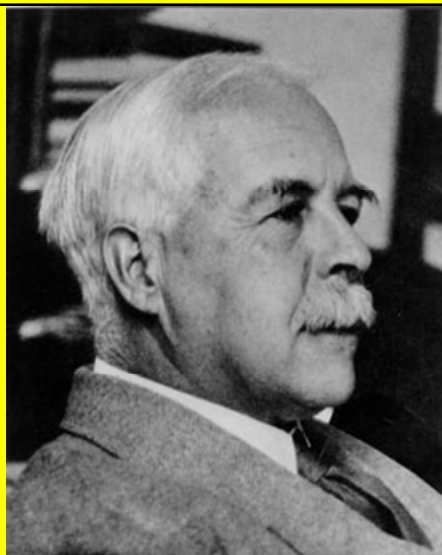
$$E_{\text{potenziale}} = E_{\text{attrazione}} + E_{\text{repulsione}} = -\frac{A}{r^x} + \frac{B}{r^y}$$

La curva dell'energia potenziale (curva c) presenta un *minimo* di energia ( $E_m$ ) per una determinata distanza  $r_m$ , dove il sistema si è stabilizzato a causa della diminuzione di energia pari alla quantità  $\Delta E$ .

Due casi possibili:

- a) quando  $\Delta E \geq 50$  kJ/mol si dice che *tra i due atomi si è formato un legame chimico*. In tal caso il valore di  $\Delta E$  rappresenta *l'energia di legame* e la distanza  $r_m$  rappresenta *la distanza o lunghezza di legame*. La nuova entità formata dai due atomi è una *molecola biatomica*
- b) se non si forma un legame chimico, tra i due atomi si instaurano soltanto delle interazioni attrattive che non sono in grado di dare origine a molecole e vengono dette *interazioni deboli o legami secondari*

# La regola dell'ottetto



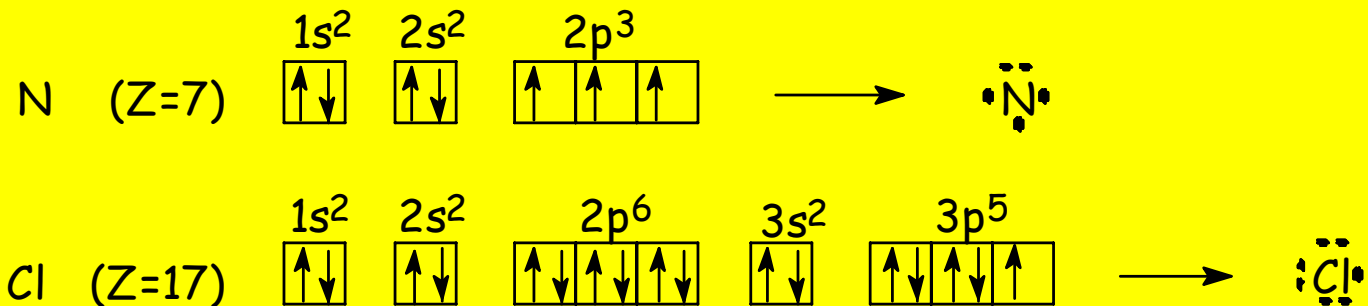
*Nella formazione di legami ogni atomo tende, attraverso la cessione, l'acquisto o la messa in comune di elettroni, a raggiungere la configurazione elettronica dei gas nobili, corrispondente alla presenza di 8 elettroni negli orbitali s e p dello strato più esterno (Lewis)*

Osservazioni:

- più stabile è la configurazione elettronica, minore è la reattività dell'atomo
- le strutture elettroniche contenenti 8 elettroni negli orbitali esterni (ottetto) sono particolarmente stabili e i corrispondenti atomi poco reattivi

## La rappresentazione degli elettroni di valenza

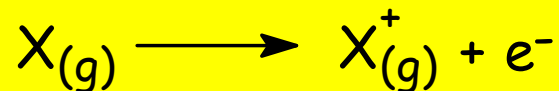
Si utilizza la notazione di Lewis: il simbolo dell'atomo viene circondato da tanti puntini quanti sono gli elettroni di valenza; due puntini affiancati indicano i due elettroni di uno stesso orbitale, un puntino isolato un elettrone spaiato.



*Nocciolo dell'atomo*: nucleo + elettroni non di valenza

# L'energia o potenziale di ionizzazione

*È l'energia necessaria per allontanare, portandolo a distanza infinita dal nucleo, l'elettrone più debolmente legato all'atomo isolato posto nel suo stato fondamentale (ovvero allo stato gassoso):*



1<sup>a</sup> ionizzazione ( $I_1$ ):



2<sup>a</sup> ionizzazione ( $I_2$ ):



3<sup>a</sup> ionizzazione ( $I_3$ ), 4<sup>a</sup> ionizzazione ( $I_4$ ) ...

Unità di misura:

- kcal /mol o kJ/mol
- elettronvolt (eV)

## Carica nucleare efficace ( $Z^*$ ):

rappresenta la carica effettiva del nucleo agente su di un elettrone e dipende sia dal tipo di orbitale su cui si trova l'elettrone sia dalla capacità degli elettroni sottostanti di schermarlo.

Effetto crescente schermante:

$$s > p > d > f$$

Andamento di  $Z^*$  nel sistema periodico:

- aumenta lungo il periodo (da sinistra verso destra)
- passando da un periodo al successivo diminuisce in maniera molto netta: infatti non solo l'elettrone aggiunto si dispone a maggiore distanza dal nucleo ma risulta anche meglio schermato dagli elettroni sottostanti



## Andamento di $I_1$ nel sistema periodico:

- aumenta nel periodo (da sinistra verso destra): l'aumento di  $Z^*$  causa una contrazione dell'orbitale e quindi determina una maggiore attrazione da parte del nucleo
- nei blocchi s e p generalmente diminuisce dall'alto verso il basso: all'aumentare di n diminuisce l'attrazione nucleo-elettrone a causa dell'aumento delle dimensioni degli orbitali (dovuto alla diminuzione di  $Z^*$ )
- nel blocco d (elementi di transizione) generalmente aumenta dall'alto verso il basso

## Osservazioni:

- per qualsiasi elemento si ha che  $I_3 > I_2 > I_1$
- generalmente la carica massima degli ioni metallici non supera il numero del gruppo cui l'elemento appartiene (cioè il numero di elettroni esterni)
- negli elementi di transizione gli elettroni di tipo *d* vanno considerati elettroni disponibili per la formazione di legami, in quanto hanno circa la stessa energia degli elettroni *s* dello strato superiore. Ad esempio lo scandio ( $\text{Sc} = [\text{Ar}] 4s^2 3d^1$ ) può dare origine a ioni  $\text{Sc}^{3+}$ .

# Energie di 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup>, 3<sup>a</sup> e 4<sup>a</sup> ionizzazione (kJ/mol)

| Z  | Elemento | I <sub>1</sub> | I <sub>2</sub> | I <sub>3</sub> | I <sub>4</sub> |
|----|----------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1  | H        | 1312           |                |                |                |
| 2  | He       | 2372           | 5250           |                |                |
| 3  | Li       | 520            | 7298           | 11814          |                |
| 4  | Be       | 899            | 1757           | 14848          | 21006          |
| 5  | B        | 800            | 2427           | 3650           | 25025          |
| 6  | C        | 1086           | 2352           | 4620           | 6220           |
| 7  | N        | 1402           | 2857           | 4580           | 7470           |
| 8  | O        | 1314           | 3388           | 5300           | 7469           |
| 9  | F        | 1681           | 3374           | 6050           | 8407           |
| 10 | Ne       | 2080           | 3952           | 6122           | 9370           |
| 11 | Na       | 496            | 4562           | 6912           | 9544           |
| 12 | Mg       | 738            | 1450           | 7733           | 10540          |
| 13 | Al       | 577            | 1816           | 2744           | 11578          |
| 14 | Si       | 786            | 1576           | 3230           | 4360           |
| 15 | P        | 1012           | 1896           | 2910           | 4950           |
| 16 | S        | 1000           | 2251           | 3361           | 4564           |
| 17 | Cl       | 1251           | 2297           | 3822           | 5158           |
| 18 | Ar       | 1520           | 2666           | 3931           | 5771           |
| 19 | K        | 419            | 3051           | 4411           | 5877           |
| 20 | Ca       | 590            | 1145           | 4912           | 6474           |
| 21 | Sc       | 631            | 1235           | 2389           | 7089           |
| 22 | Ti       | 658            | 1310           | 2652           | 4175           |
| 23 | V        | 650            | 1414           | 2828           | 4507           |
| 24 | Cr       | 653            | 1592           | 2987           | 4738           |
| 25 | Mn       | 717            | 1509           | 3248           | 4940           |
| 26 | Fe       | 759            | 1561           | 2957           | 5287           |
| 27 | Co       | 758            | 1646           | 3232           | 4950           |
| 28 | Ni       | 737            | 1753           | 3393           | 5297           |
| 29 | Cu       | 745            | 1960           | 3554           | 5326           |
| 30 | Zn       | 905            | 1733           | 3833           | 5731           |

## L'affinità elettronica

È l'energia che viene scambiata (generalmente ma non necessariamente è l'energia che si sviluppa) quando un elettrone si unisce ad un atomo neutro, supposto isolato e nello stato fondamentale:



- se assume valori  $> 0$ :  $\Rightarrow$  lo ione  $X_{(g)}^{-}$  è più stabile dell'atomo  $X_{(g)}$
- se assume valori  $< 0$ :  $\Rightarrow$  lo ione  $X_{(g)}^{-}$  è meno stabile dell'atomo  $X_{(g)}$

| <b>Elemento</b> | <b>Affinità elettronica</b> |
|-----------------|-----------------------------|
| Idrogeno        | 73                          |
| Litio           | 60                          |
| Sodio           | 53                          |
| Potassio        | 48                          |
| Rubidio         | 47                          |
| Cesio           | 45                          |
| Boro            | 23                          |
| Carbonio        | 123                         |
| Fluoro          | 322                         |
| Cloro           | 349                         |
| Bromo           | 324                         |
| Iodio           | 295                         |

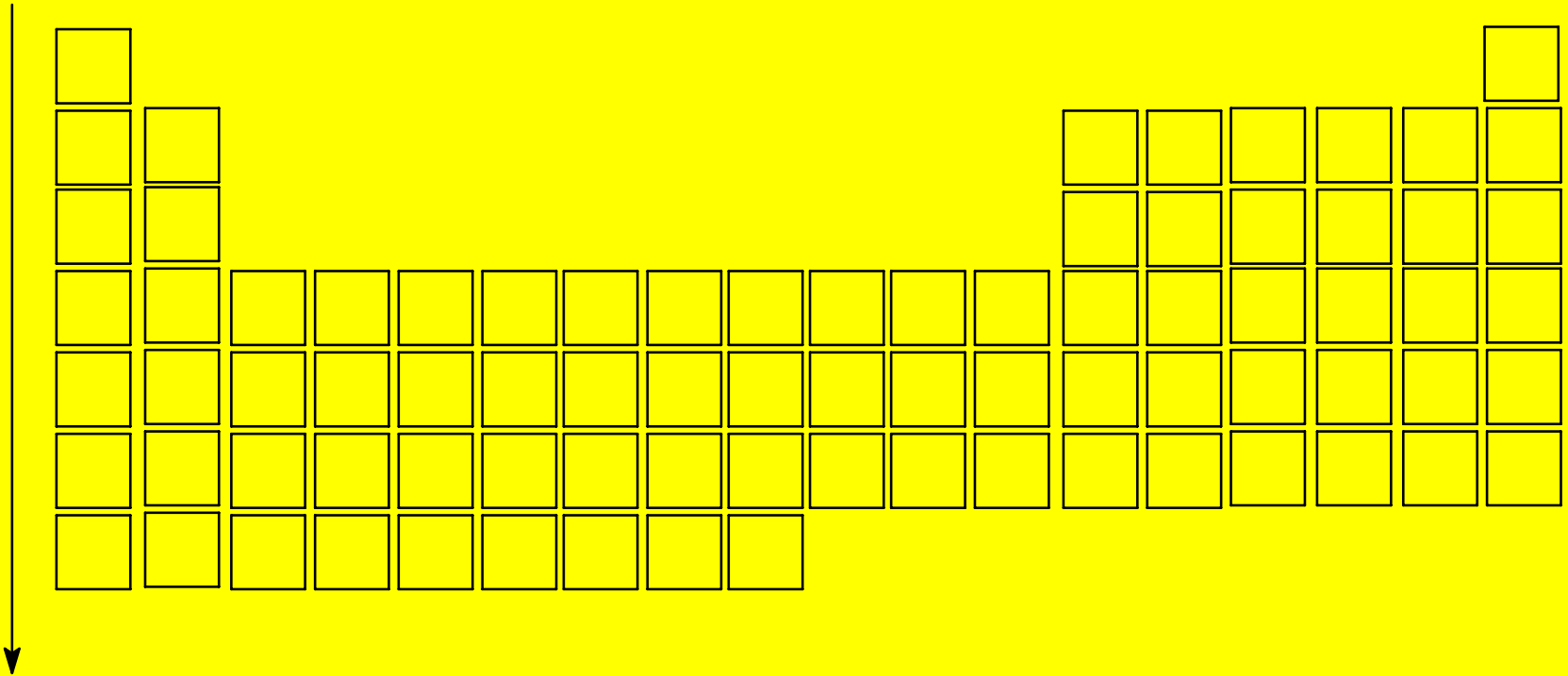
L'affinità elettronica aumenta procedendo lungo il periodo e diminuisce scendendo nei gruppi.

## Raggi atomici e raggi ionici

- i raggi atomici sono strettamente correlati con l'energia di ionizzazione:
  - a) in uno stesso periodo, procedendo da sinistra verso destra, i raggi atomici diminuiscono: infatti l'aumento di  $Z^*$  causa una contrazione degli orbitali
  - b) in uno stesso gruppo, procedendo verso il basso, i raggi atomici aumentano perchè aumenta il numero quantico principale

- i raggi ionici dipendono dalla configurazione elettronica e dalla carica elettrica dello ione:
  - a) gli ioni positivi (cationi) sono più piccoli dei loro corrispondenti atomi neutri: la contrazione è dovuta ad una maggiore attrazione degli elettroni da parte del nucleo
  - b) gli ioni negativi (anioni) sono più grandi dei loro corrispondenti atomi neutri: tale espansione è dovuta ad un aumento delle repulsioni interelettroniche;
  - c) a parità di carica, i raggi ionici variano nel sistema periodico con un andamento analogo a quello descritto per i raggi atomici

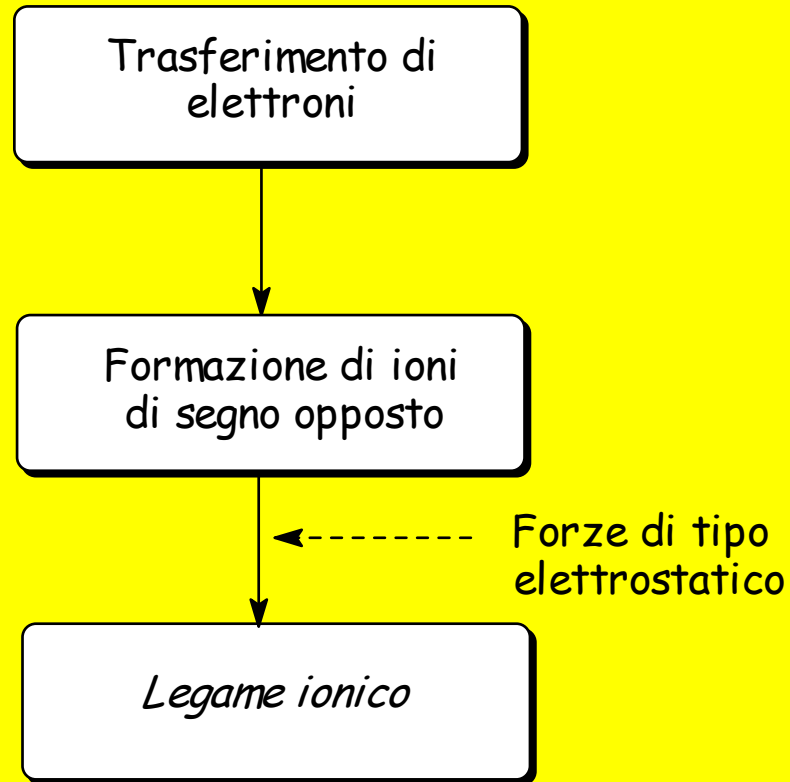
aumentano l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica  
diminuiscono le dimensioni degli atomi  
diminuisce il carattere metallico



aumenta il carattere metallico  
diminuiscono l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica  
aumentano le dimensioni degli atomi



# Il legame ionico

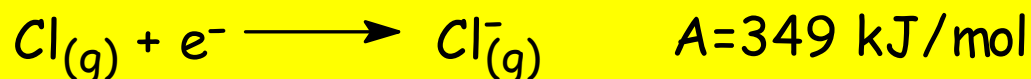
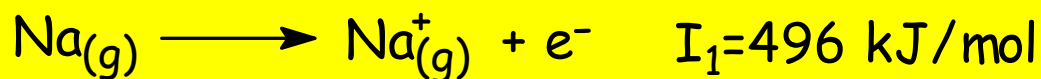
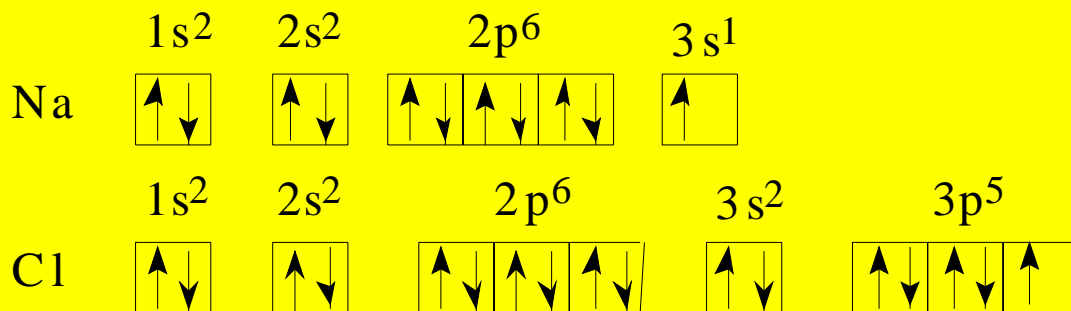


## Caratteristiche del legame ionico:

- ogni ione di un certo segno tende ad attrarre quanti più ioni del segno opposto è possibile, compatibilmente con la forza del legame che dipende, attraverso la energia potenziale, dall'inverso della distanza tra gli ioni di segno opposto. Il massimo numero di ioni di segno opposto che un certo ione può legare si chiama *numero di coordinazione*
- le specie cariche tenute insieme dal legame ionico danno origine a sostanze allo stato solido formate da un reticolo ordinato di ioni di segno opposto. Di conseguenza non esiste, nel caso del legame ionico, la singola molecola così come è stata definita precedentemente

*Energia reticolare* = energia potenziale dovuta al legame ionico relativo ad una mole di coppie ioniche

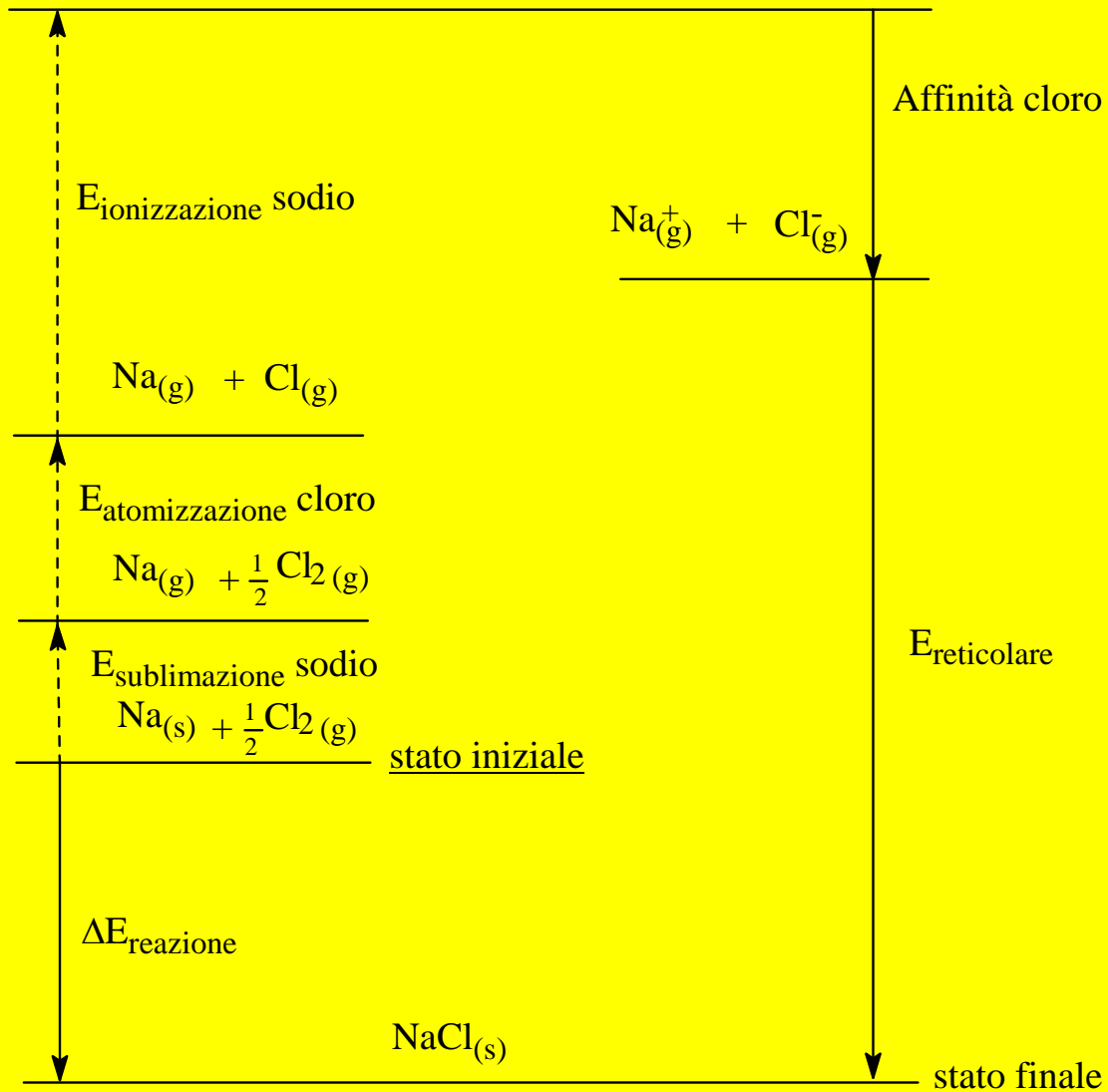
## Esempio: formazione dell'NaCl



Dal punto di vista energetico *il processo globale non sarebbe possibile se non fosse per l'energia elettrostatica che si libera a seguito dell'attrazione tra gli ioni di segno opposto (energia reticolare)*

| <b>Condizione</b>                          | <b>Energia</b>   |                        |
|--|--|------------------------|
| Na Cl non legati                           | 0  | Livello di riferimento |
| Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> non legati | 496 (E assorbita che si somma a quella del sistema) -349 (E emessa dal sistema che si sottrae a quella del sistema) = 147 kJ/mol | Sistema meno stabile   |
| Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> legati     | 147-765 (E emessa dal sistema che si sottrae a quella del sistema) = -618 kJ/mol   | Sistema più stabile    |

# Il ciclo di Born-Haber



## Caratteristiche del legame ionico

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

| <b>Sostanza</b> | <b>T<sub>fusione</sub> [°C]</b> | <b>Sostanza</b>                | <b>T<sub>fusione</sub> [°C]</b> |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| LiF             | 842                             | KCl                            | 776                             |
| LiCl            | 614                             | MgCl <sub>2</sub>              | 708                             |
| LiH             | 680                             | MgO                            | 2800                            |
| NaF             | 995                             | CaF <sub>2</sub>               | 1360                            |
| NaCl            | 801                             | CaCl <sub>2</sub>              | 782                             |
| NaBr            | 750                             | CaO                            | 2572                            |
| NaI             | 662                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2015                            |

- Il legame ionico è privo di carattere direzionale
- In condizioni ordinarie le sostanze ioniche si presentano sempre allo stato solido
- I metalli di transizione hanno una scarsa tendenza a formare composti ionici, in quanto hanno un'energia di sublimazione troppo elevata
- Il berillio, a differenza degli altri metalli alcalino-terrosi, non forma composti ionici a causa dell'elevata energia di ionizzazione e dell'elevata energia di sublimazione

## Condizioni per la formazione dei legami ionici:

- bassa energia di atomizzazione per il non metallo
- bassa energia di sublimazione per il metallo
- bassa energia di ionizzazione per il metallo
- elevata affinità elettronica per il non metallo
- elevata energia reticolare del cristallo che si forma

⇒ i legami ionici si possono formare prevalentemente tra i metalli alcalini e alcalino terrosi (escluso il Be) e l'alluminio e i non metalli dei gruppi VIIB (alogeni) e VIB (ossigeno, zolfo) cui vanno aggiunti azoto e idrogeno

*Valenza ionica* = carica elettrica assunta da cationi ed anioni  
(≡ con il numero di e<sup>-</sup> che un atomo perde o acquista trasformandosi in ione)



## Il legame covalente

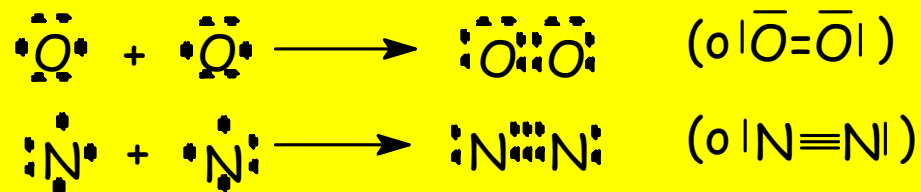


*Formazione di molecole biatomiche omonucleari (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ...)*

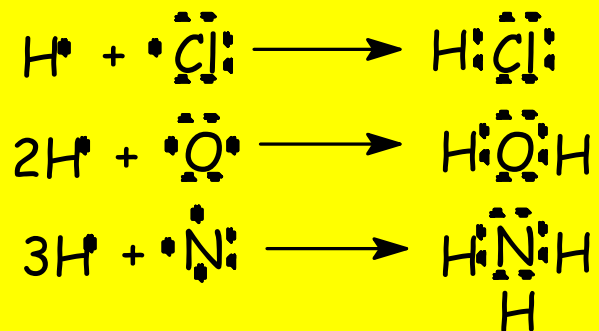
- formazione di legami semplici:



- formazione di legami multipli:

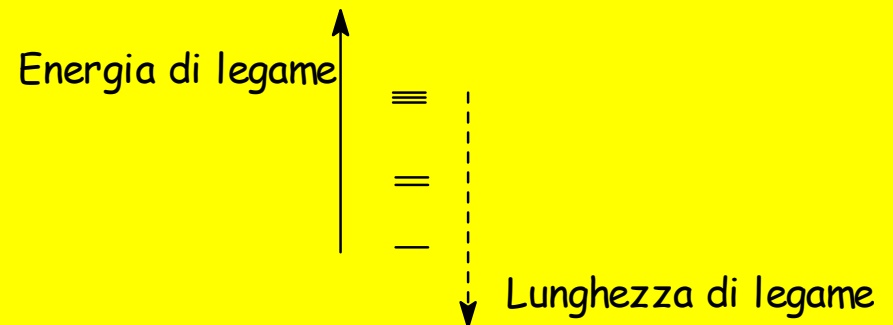


*Formazione di molecole eteronucleari (HCl, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, ...)*



*Energia di legame*: energia necessaria per scindere una mole della sostanza negli atomi che la costituiscono (kJ/mol)

| <b>Molecola</b> | <b>Energia di legame<br/>[kJ/mol]</b> | <b>Lunghezza di legame<br/>[pm]</b> |
|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| H <sub>2</sub>  | 435                                   | 75                                  |
| N <sub>2</sub>  | 941                                   | 110                                 |
| O <sub>2</sub>  | 498                                   | 121                                 |
| F <sub>2</sub>  | 150                                   | 142                                 |
| Cl <sub>2</sub> | 247                                   | 199                                 |
| Br <sub>2</sub> | 193                                   | 228                                 |
| I <sub>2</sub>  | 151                                   | 267                                 |
| HF              | 565                                   | 92                                  |
| HCl             | 431                                   | 127                                 |
| HBr             | 366                                   | 141                                 |
| HI              | 297                                   | 161                                 |

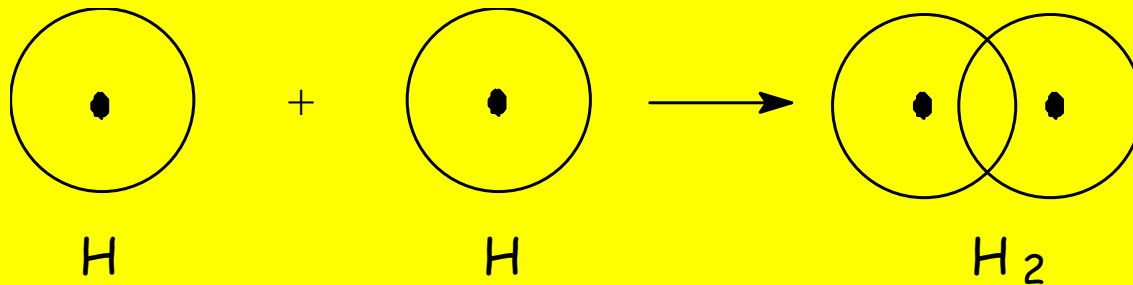


# Il legame covalente secondo le teorie moderne

1. metodo del legame di valenza (*valence bond*)
2. metodo degli orbitali molecolari (*molecular orbitals*)

## Valence bond

- Il legame covalente è dovuto alla compartecipazione da parte di ciascuno degli atomi legati, di un elettrone posto in un orbitale di valenza spaiato.
- Questi orbitali, affinché si formi il legame, devono avere le corrispondenti nuvole orbitaliche sovrapposte
- Gli elettroni, per il principio di esclusione di Pauli, devono avere gli spin antiparalleli.
- Le energie dei due orbitali coinvolti nel legame non devono essere troppo differenti tra loro



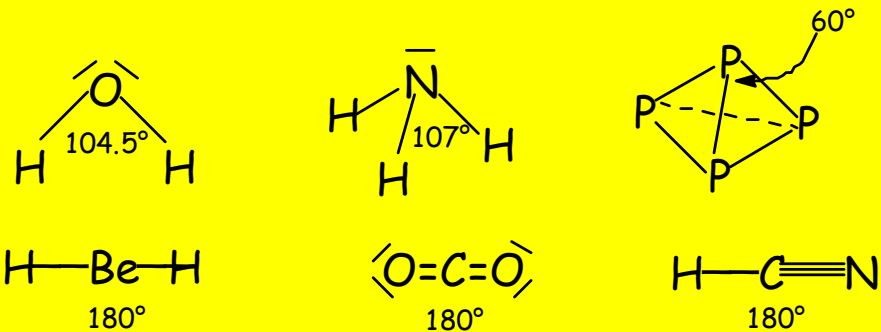
Nella zona di spazio in cui si ha la sovrapposizione delle funzioni orbitaliche, ovvero la zona internucleare, la densità di probabilità di avere l'elettrone è maggiore

⇒ **il legame covalente è dovuto ad una attrazione di tipo coulombiano tra questa zona ad alta densità elettronica e i nuclei dei due atomi**

## Caratteristiche del legame covalente:

- per ogni atomo, ogni legame implica solo un altro atomo al contrario di quanto osservato nel caso del legame ionico
- legame covalente = *legame direzionale (o direzionato)*

*angoli di legame atti a minimizzare le repulsioni tra le coppie elettroniche:*

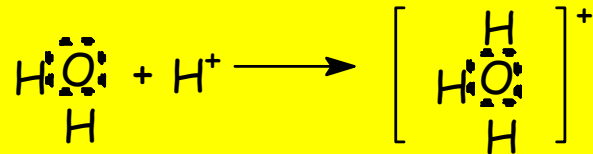
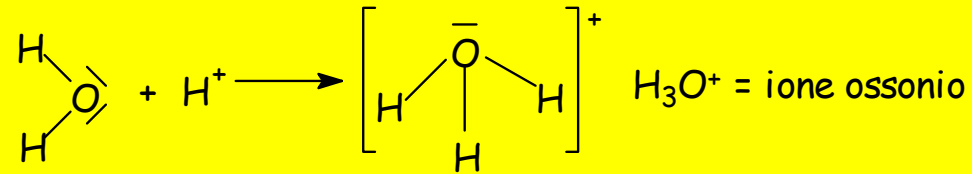


***il legame è tanto più stabile quanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali atomici***

# Il legame covalente dativo

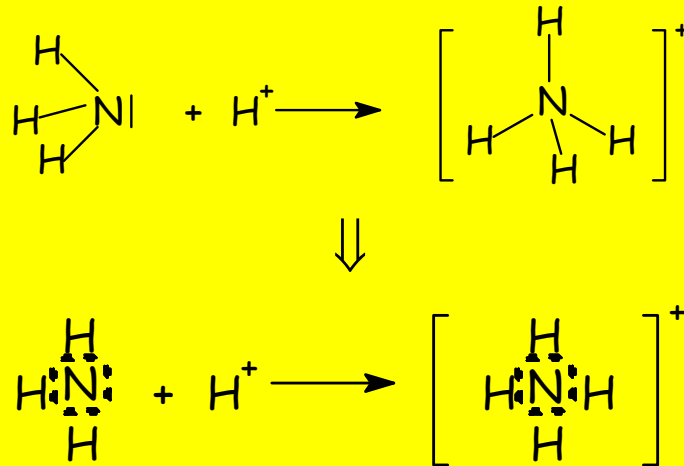
La coppia di elettroni condivisi è fornita da un solo atomo

- ione ossonio:





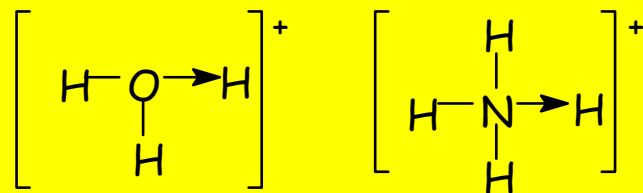
- ione ammonio:



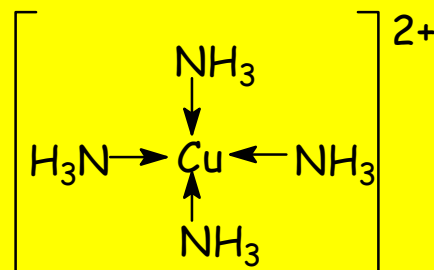
O e N: *donatori*  
H<sup>+</sup>: *accettore*

*Il legame dativo non si differenzia dal normale legame covalente: una volta formatosi risulta perfettamente equivalente agli altri legami covalenti presenti nella molecola*

Quando si vuole mettere in evidenza l'origine del legame:



*Composti di coordinazione*: composti caratterizzati dalla presenza di legami dativi:



*Donatori*: molecole o ioni con doppietti elettronici solitari (CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CN<sup>-</sup>, ...)

***Accettori: atomi o ioni metallici degli elementi di transizione***

# L'elettronegatività

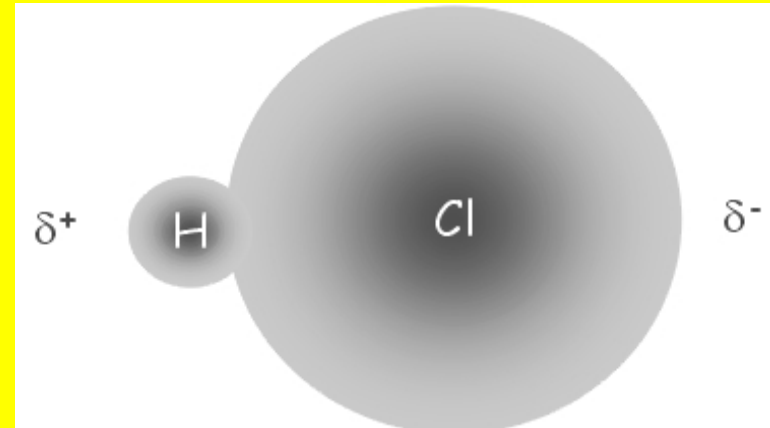
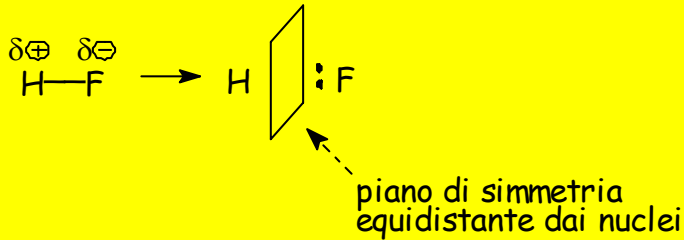
*simmetrica* nelle molecole biatomiche omonucleari ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , ...)

distribuzione degli elettroni di legame

*asimmetrica* nelle molecole eteronucleari ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...)



si creano cariche frazionarie  $\delta^+$  e  $\delta^-$  sugli atomi:



**Elettronegatività:** tendenza dell'atomo ad attrarre gli elettroni che partecipano ad un suo legame con un altro atomo

# Mulliken:

$$\text{elettronegatività} = \frac{I_1 + A_1}{2}$$

# Pauling:

$$X_A - X_B = 0.208 \cdot \sqrt{E_{AB} - \sqrt{E_{AA} \cdot E_{BB}}}$$

$X_A$  = elettronegatività di A

$X_B$  = elettronegatività di B

$E_{AB}$  = energia del legame A-B

$E_{AA}$  = energia del legame A-A

$E_{BB}$  = energia del legame B-B

## Andamento dell'elettronegatività nel sistema periodico

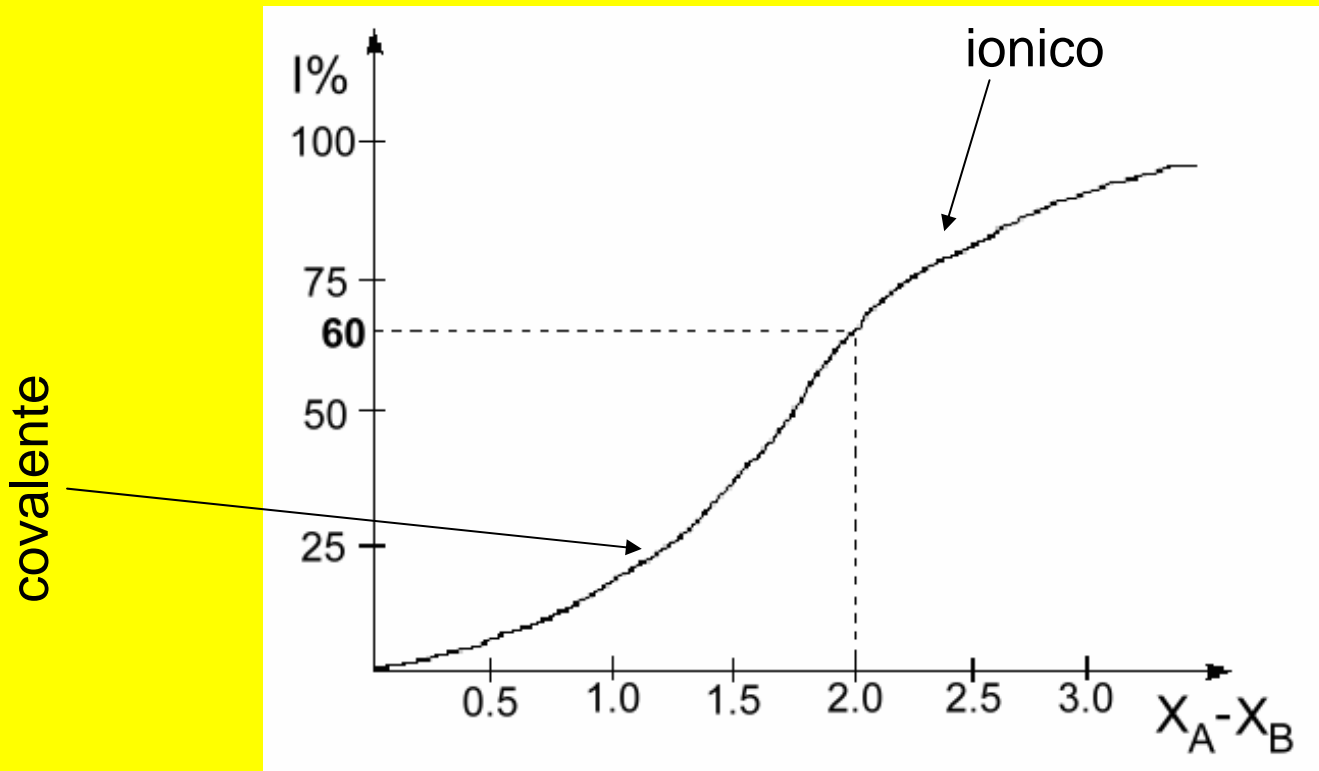
- *aumenta procedendo da sinistra verso destra in uno stesso periodo*
- *diminuisce in uno stesso gruppo dall'alto verso il basso (con alcune eccezioni tra i metalli di transizione)*
- *ai gas nobili, data la loro scarsa reattività, non è possibile assegnare alcun valore di elettronegatività*

*maggiore è la differenza di elettronegatività fra due elementi, più spiccato è il carattere polare del legame che si instaura tra essi*

# La percentuale di ionicità

$$I\% = 100 \cdot \left[ 1 - e^{-0.25 \cdot (X_A - X_B)^2} \right]$$

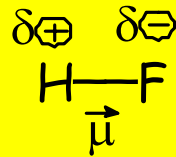
Quando I% supera il 60%, cioè quando  $X_A - X_B \geq 2$ , il legame è già da considerarsi tipicamente ionico



## Il momento dipolare $\mu$

$$\mu = |q| \cdot d \quad [\text{Coulomb} \cdot \text{metro}] \text{ o Debye } (3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$$

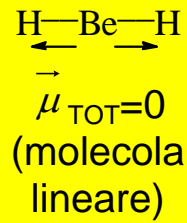
è una grandezza vettoriale



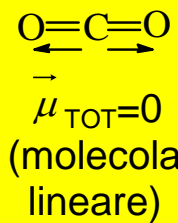
**Differenza di elettronegatività  $\Rightarrow$  momento dipolare di legame**

La presenza di un momento dipolare dipende:

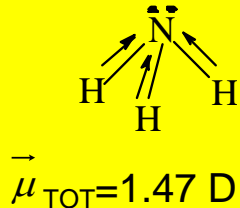
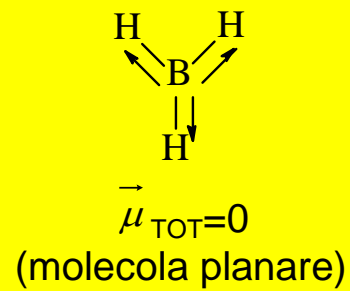
- dai *doppietti elettronici non di legame presenti*
- dalla *geometria della molecola*



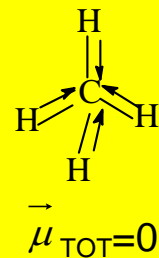
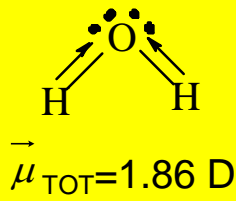
(molecola lineare)



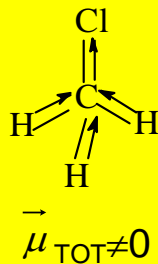
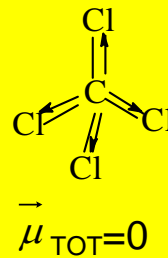
(molecola lineare)



(molecole tetraedriche con doppietti elettronici liberi)



(molecole tetraedriche)

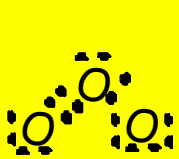




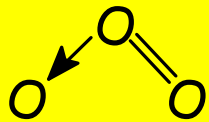
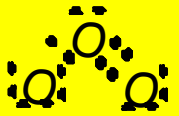
Maggiore differenza di elettronegatività  $\Rightarrow$  maggiore polarità

| <b><i>Molecola</i></b> | <b>Differenza di elettronegatività</b> | <b><math>\rightarrow</math><br/><math>\mu</math><br/>[D]</b> |
|------------------------|--|--|
| HF                     | 1.9                                    | 1.98   |
| HCl                    | 0.9                                    | 1.03   |
| HBr                    | 0.7                                    | 0.79   |
| HI                     | 0.4                                    | 0.38   |
| H <sub>2</sub> O       | 1.4                                    | 1.86   |
| H <sub>2</sub> S       | 0.1                                    | 0.20   |
| NH <sub>3</sub>        | 0.9                                    | 1.47   |
| PH <sub>3</sub>        | 0                                      | 0.55   |

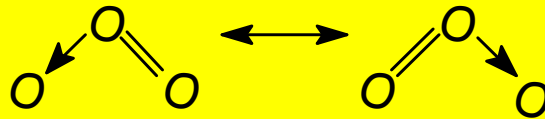
# Risonanza o mesomeria



Legame covalente vero e proprio tra il I° e il II° atomo di ossigeno; legame dativo tra il II° e il III°

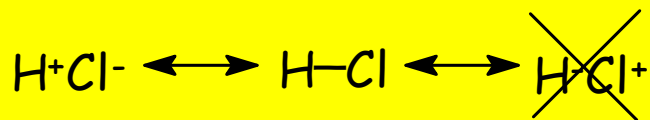


Legame dativo tra il I° e il II° atomo di ossigeno; legame covalente tra il II° e il III°



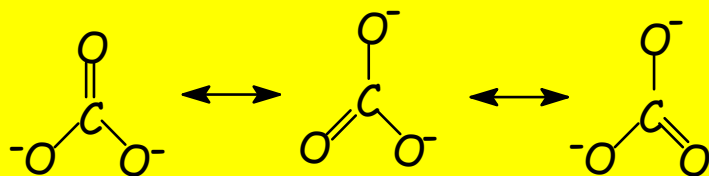
## Caratteristiche:

- la risonanza implica soltanto una diversa localizzazione degli elettroni, per cui nelle diverse formule limite *la disposizione degli atomi rimane immutata*
- le diverse formule limite in genere non hanno tutte la stessa importanza, per cui *la struttura reale è una loro media ponderata*
- la molecola reale *ha un'energia più bassa di qualsiasi formula limite*: si chiama *energia di risonanza* la differenza tra l'energia della formula limite più stabile e quella della molecola reale
- *maggiore è il numero delle formule limite di energia comparabile, tanto più elevata è l'energia di risonanza, ovvero più stabile risulta la molecola reale*
- *una formula limite può essere omessa se la sua energia è molto più alta delle altre*:

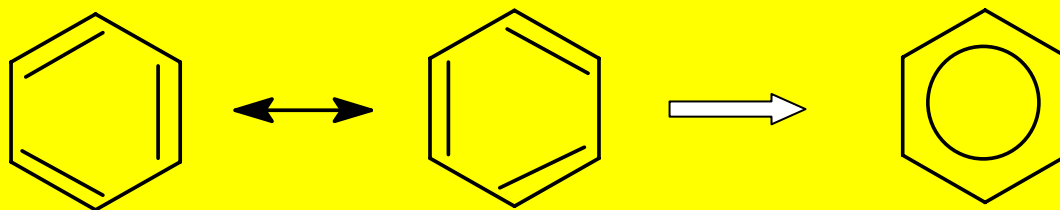


Esempi:

- Ione carbonato



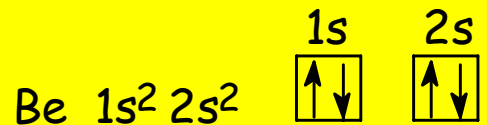
- Benzene



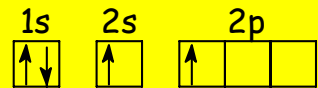
# Gli orbitali ibridi

Esistono molecole semplici che non possono essere spiegate come simmetria o numero di legami attraverso la teoria del legame di valenza.

## Molecola $\text{BeH}_2$ :

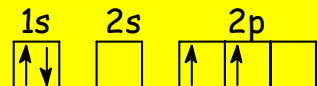


- la configurazione



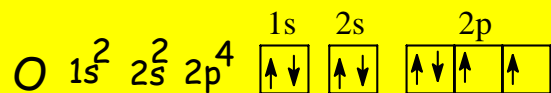
permetterebbe la formazione di 2 legami a  $180^\circ$ , ma con lunghezza diversa, essendo gli orbitali 2s e 2p differenti

- la configurazione



permetterebbe la formazione di 2 legami uguali, ma con angolo di  $90^\circ$ , essendo i due orbitali  $p_x$  e  $p_y$  perpendicolari tra loro

## Molecola H<sub>2</sub>O



occorre considerare gli orbitali atomici *ibridizzati* (o *ibridi*)

**Un atomo, invece di usare direttamente i suoi orbitali atomici di valenza per formare legami covalenti, utilizza le loro combinazioni lineari**

## Fasi del processo di ibridazione:

1. si ipotizza che l'atomo passi dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato corrispondente ad una nuova configurazione elettronica dove gli atomi da usare per i legami sono semipieni. In questo stadio il sistema è instabile
2. gli orbitali scelti per i legami vengono combinati linearmente; tra gli orbitali ottenuti, detti orbitali ibridi, vengono scelti quelli a più bassa energia in numero uguale al numero di legami da formare. Questo stadio dà origine al sistema legato più stabile del sistema iniziale e di quello ipotizzato dal modello del legame di valenza in assenza di ibridazione

## Caratteristiche:

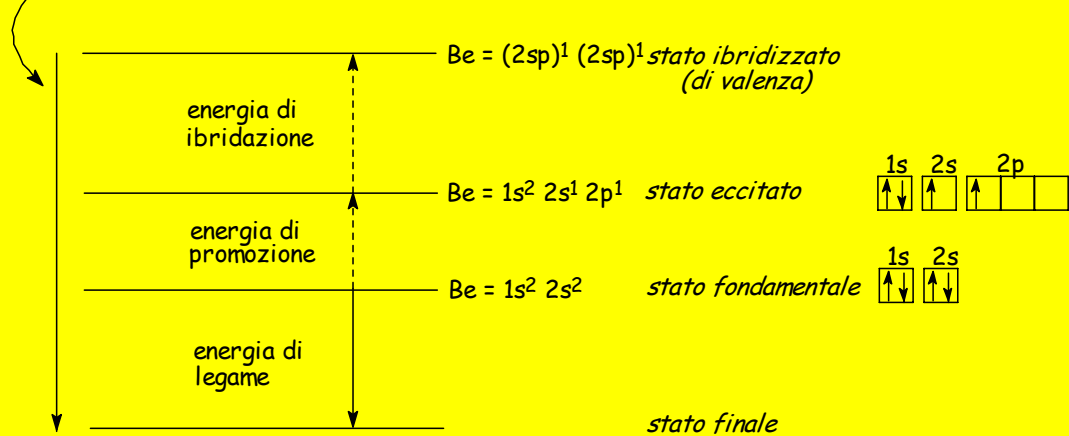
- 1) gli orbitali ibridi sono numericamente uguali agli orbitali atomici da cui sono ottenuti
- 2) la denominazione degli orbitali ibridi deriva dagli orbitali atomici originali:  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ,  $dsp^2$ ,  $dsp^3$ ,  $d^2sp^3$ . Gli esponenti indicano quanti orbitali del tipo specificato sono stati impiegati nell'ibridazione
- 3) ad eccezione degli orbitali atomici  $d$ , generalmente vengono ibridizzati orbitali atomici con lo stesso numero quantico principale
- 4) gli orbitali ibridi dello stesso tipo sono degeneri, cioè hanno lo stesso contenuto energetico, ad eccezione di alcuni orbitali ibridi ottenuti con gli orbitali  $d$
- 5) gli angoli di legame sono simili agli angoli degli orbitali ibridi: quanto migliore è questa approssimazione, tanto più stabili risultano i legami, perchè si realizza una maggiore sovrapposizione degli orbitali



# Esempi

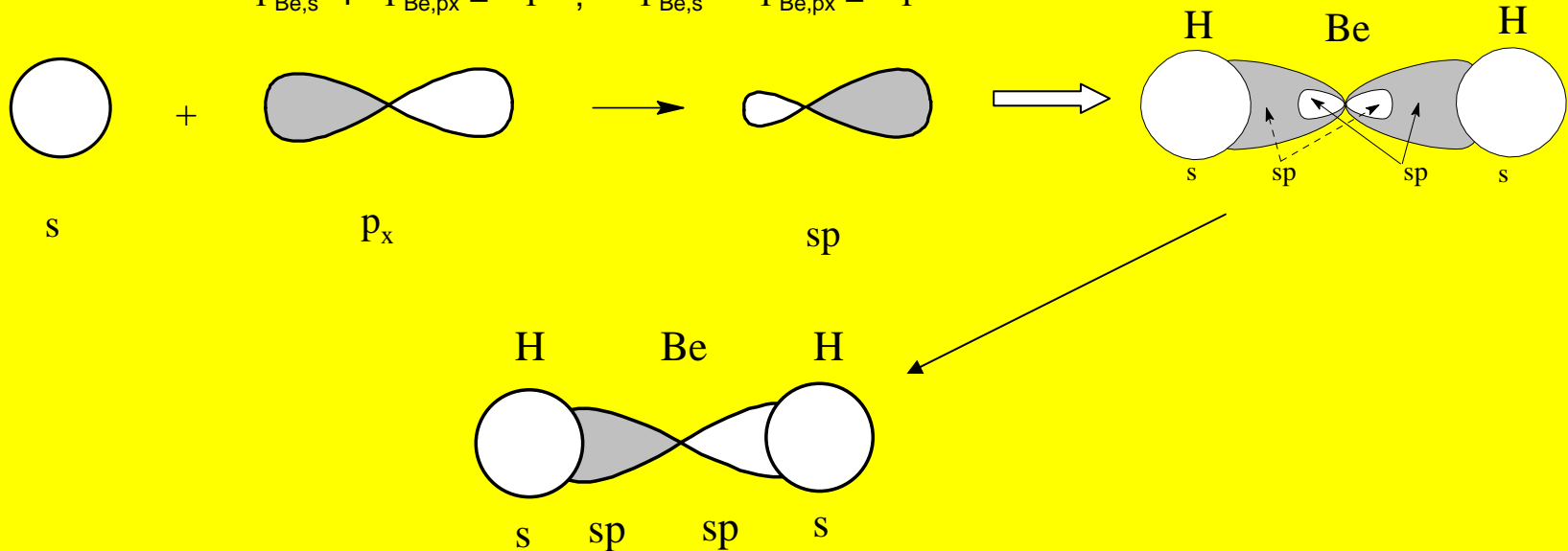
- idruro di berillio  $\text{BeH}_2$

energia di formazione dei legami

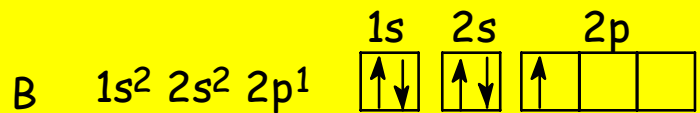


- orbitali  $sp$ : combinazione di 1 orbitale  $s$  e 1 orbitale  $p$

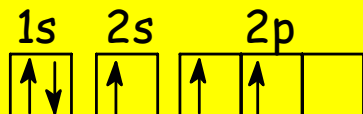
$$\Psi_{\text{Be},s} + \Psi_{\text{Be},p_x} = \Psi^{*1}; \quad \Psi_{\text{Be},s} - \Psi_{\text{Be},p_x} = \Psi^{*2}$$



- borano  $\text{BH}_3$



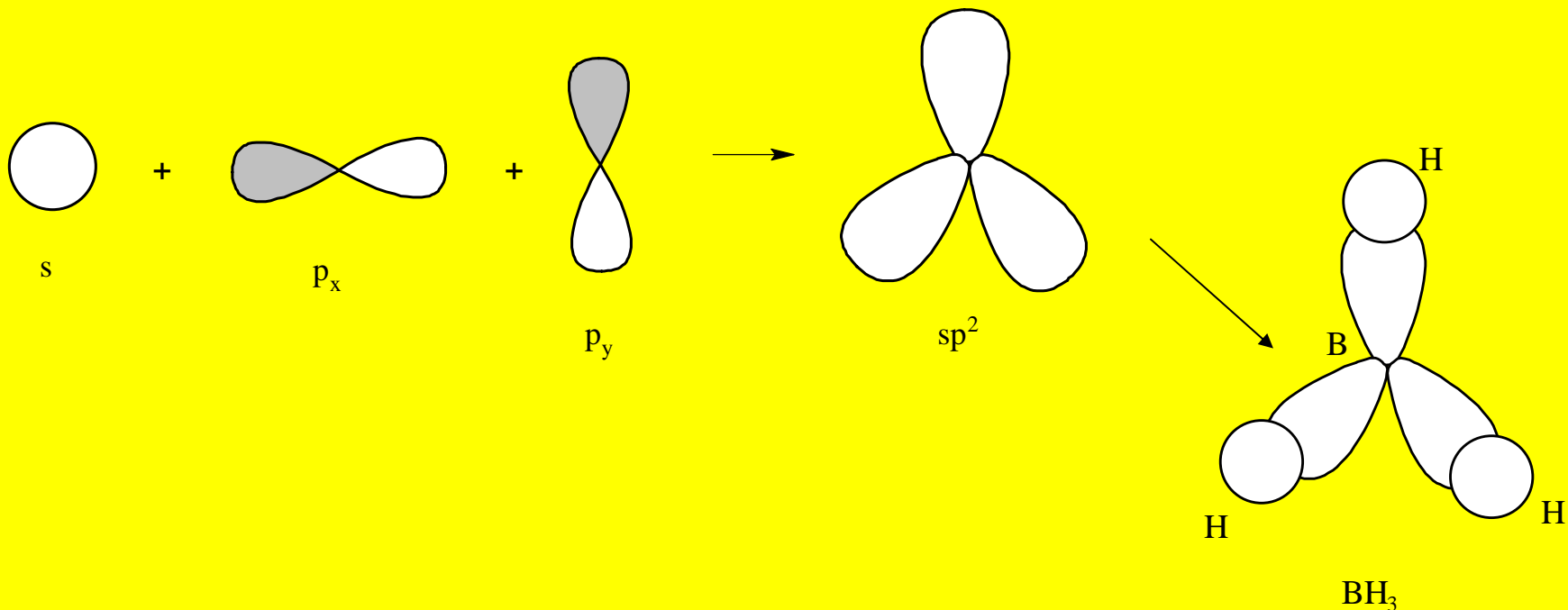
- promozione:



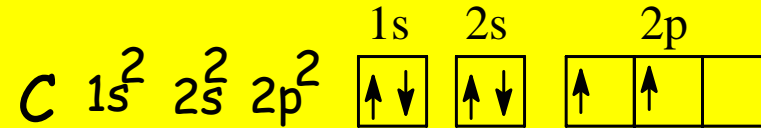
- ibridazione  $sp^2$ :

$$\Psi_{B,s} + \Psi_{B,p_x} + \Psi_{B,p_y} = \Psi^{*1}; \quad \Psi_{B,s} - \Psi_{B,p_x} - \Psi_{B,p_y} = \Psi^{*2}$$

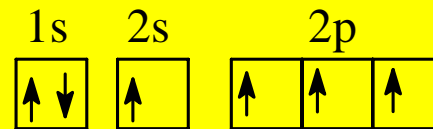
$$\Psi_{B,s} + \Psi_{B,p_x} - \Psi_{B,p_y} = \Psi^{*3}; \quad \Psi_{B,s} - \Psi_{B,p_x} + \Psi_{B,p_y} = \Psi^{*4}$$



- metano CH<sub>4</sub>



- promozione:

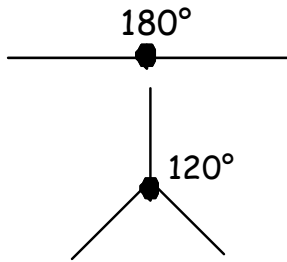


- ibridazione sp<sup>3</sup>:

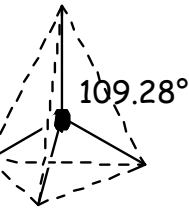
$$\begin{aligned} \Psi_{C,s} + \Psi_{C,p_y} + \Psi_{C,p_x} + \Psi_{C,p_z} &= \Psi^{*1}; & \Psi_{C,s} - \Psi_{C,p_x} - \Psi_{C,p_y} - \Psi_{C,p_z} &= \Psi^{*2} \\ \Psi_{C,s} + \Psi_{C,p_x} - \Psi_{C,p_y} + \Psi_{C,p_z} &= \Psi^{*3}; & \Psi_{C,s} - \Psi_{C,p_x} + \Psi_{C,p_y} - \Psi_{C,p_z} &= \Psi^{*4} \end{aligned}$$

...

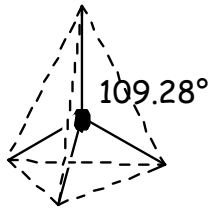
- Molecola o ione del tipo  $AB_n$ :



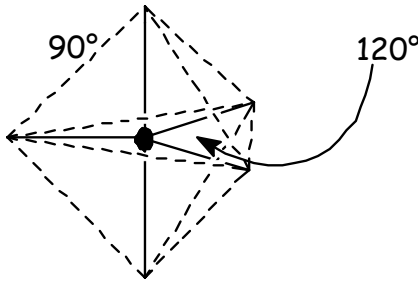
$AB_2$ : lineare, ibridazione  $sp$ , tipo  $BeH_2$



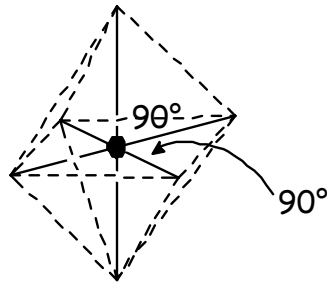
$AB_3$ : triangolare planare, ibridazione  $sp^2$ , tipo  $BH_3$



$AB_4$ : tetraedrica, ibridazione  $sp^3$ , tipo  $CH_4$ ,  $NH_4^+$



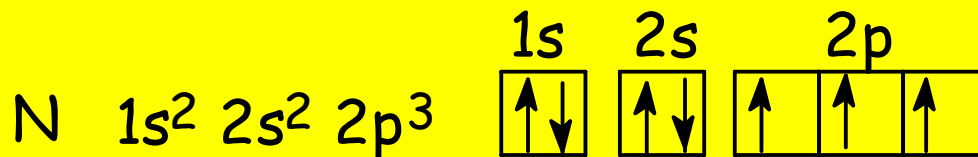
$AB_5$ : trigonale bipyramidale, ibridazione  $dsp^3$ , tipo  $PCl_5$



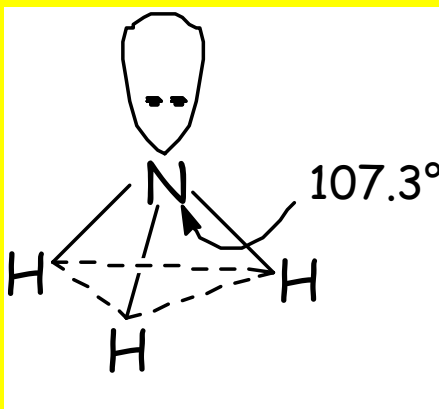
$AB_6$ : ottaedrica, ibridazione  $d^2sp^3$ , tipo  $SF_6$

## Ibridazione in presenza di doppietti elettronici non di legame

- Ammoniaca:

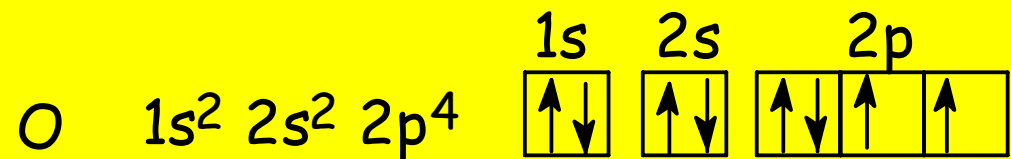


$\Rightarrow$  4 orbitali ibridi  $sp^3$ :

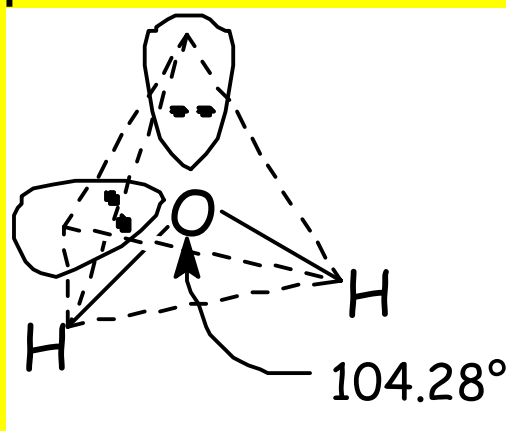


(struttura piramidale)

- Acqua:

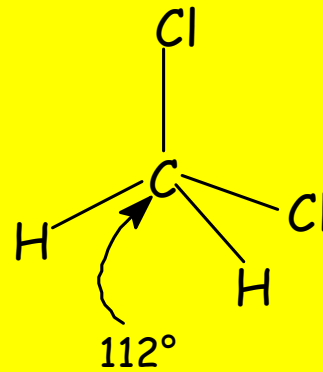
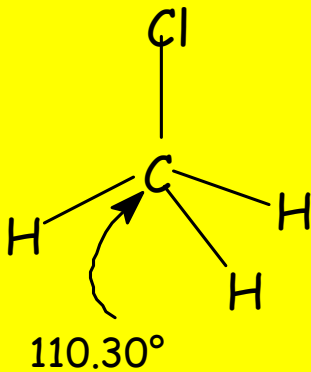
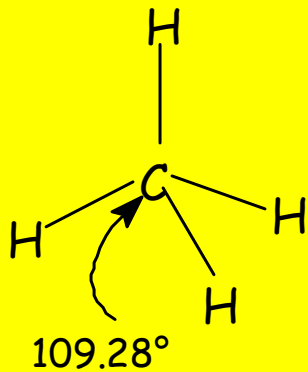


⇒ 4 orbitali ibridi  $sp^3$ :



(struttura angolare)

Atomo centrale a cui sono legati dei sostituenti diversi tra loro:

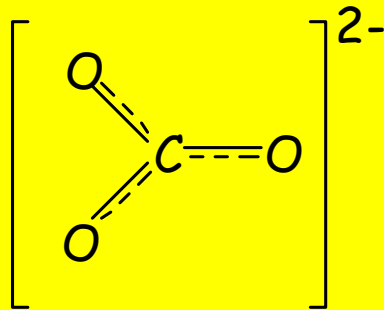


## *Ibridazione con formazione di legami multipli*

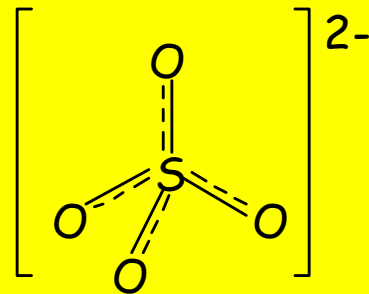
- strutture con *forma lineare* (ibridazione  $sp$ ):



- strutture con *forma planare triangolare* (ibridazione  $sp^2$ ):



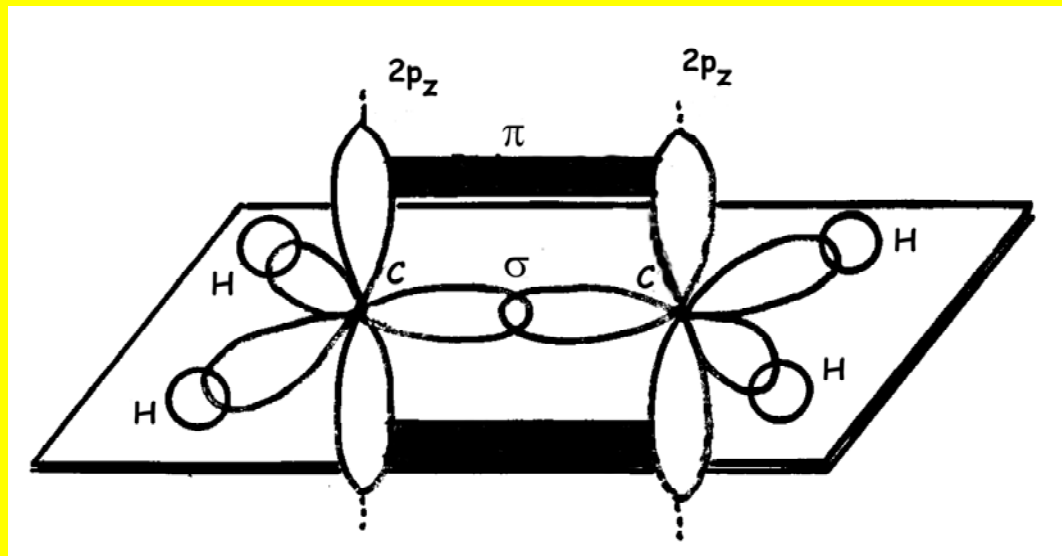
- strutture con *forma tetraedrica* (ibridazione  $sp^3$ ):





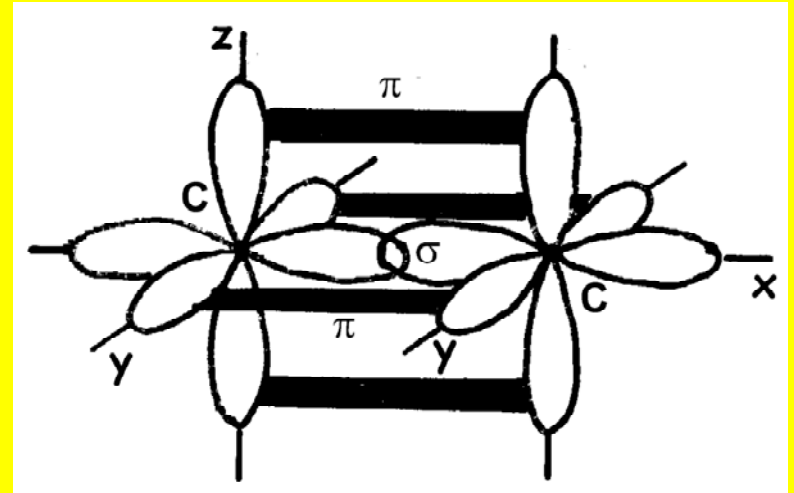
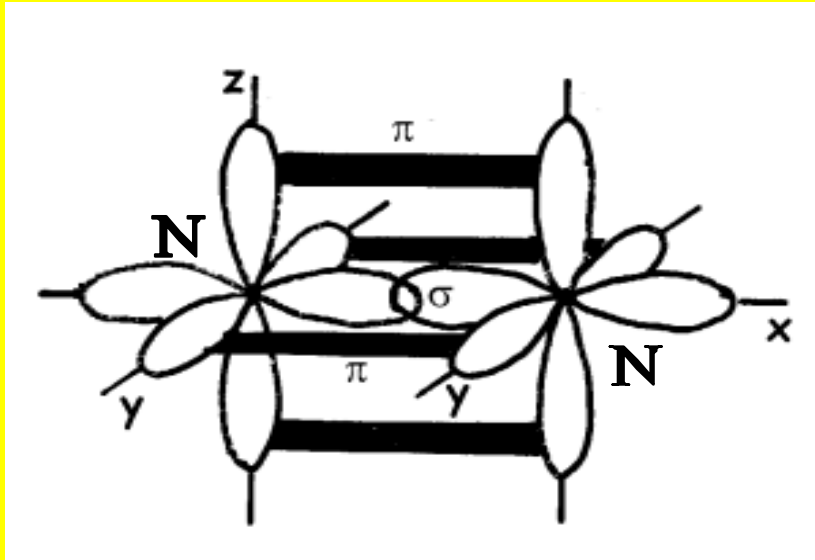
## Casi interessanti

a) legame doppio C=C (es. etilene  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ )



*ibridazione  $sp^2$  - 1 legame  $\sigma$  e 1 legame  $\pi$*

b) triplo legame (N≡N o C≡C)



*ibridazione sp - 1 legame  $\sigma$  e 2 legami  $\pi$*

## ***Il metodo degli orbitali molecolari*** (aspetti energetici e magnetici)

*Gli elettroni vengono sistemati in orbitali che si estendono e quindi appartengono a tutta la molecola, chiamati **orbitali molecolari**.*

*La molecola è vista come un unico atomo con un centro polinucleare*

### Osservazioni:

- complicazione dal punto di vista di calcolo
- si perde la cognizione di legame direzionale

Gli orbitali molecolari si ottengono come *combinazione lineare di orbitali atomici* (LCAO, Linear Combination of Atomic Orbitals)

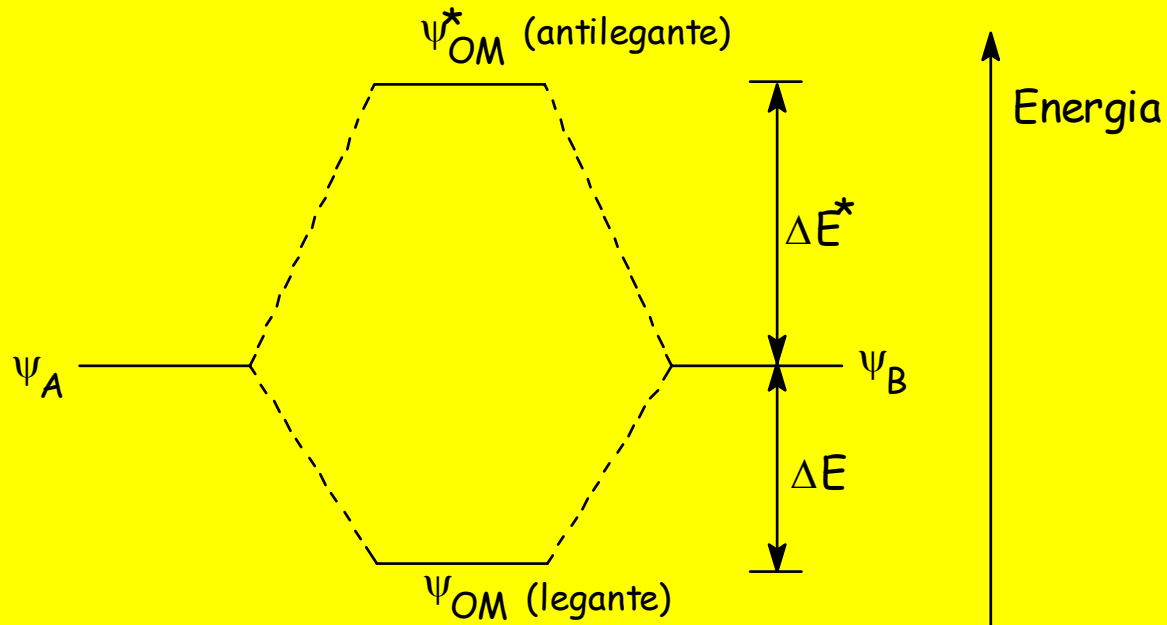
$$\psi = \psi_A \cdot C_A + \psi_B \cdot C_B$$

Da due orbitali atomici  $\psi_A$  e  $\psi_B$  si ottengono 2 combinazioni lineari:

- 1)  $\psi_{OM} = \psi_A + \psi_B$  (combinazione somma)
- 2)  $\psi_{OM}^* = \psi_A - \psi_B$  (combinazione differenza)

$\psi_{OM}$  : orbitale molecolare *legante* (o *di legame*): la sua energia è inferiore a quella degli orbitali atomici di partenza

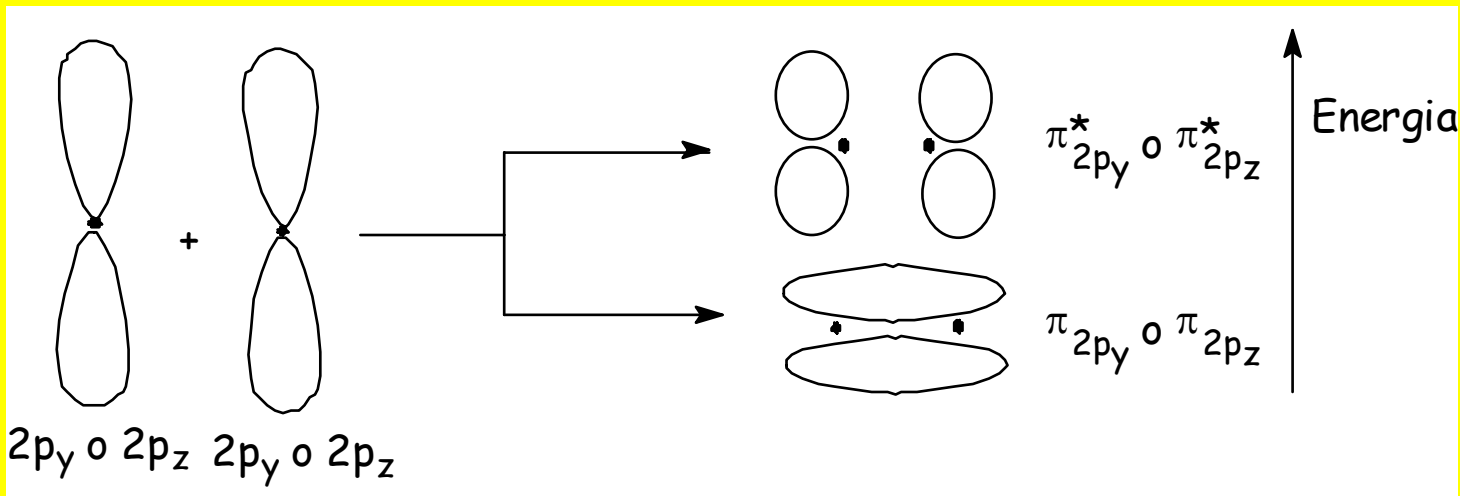
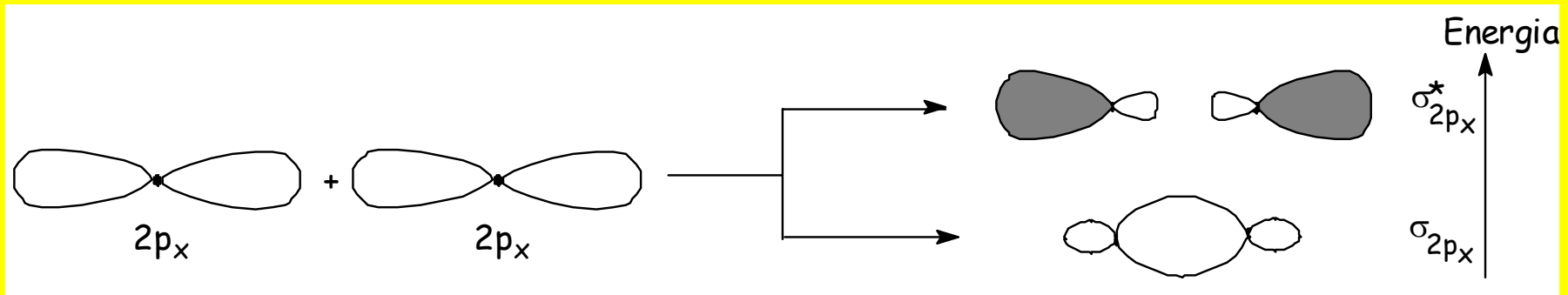
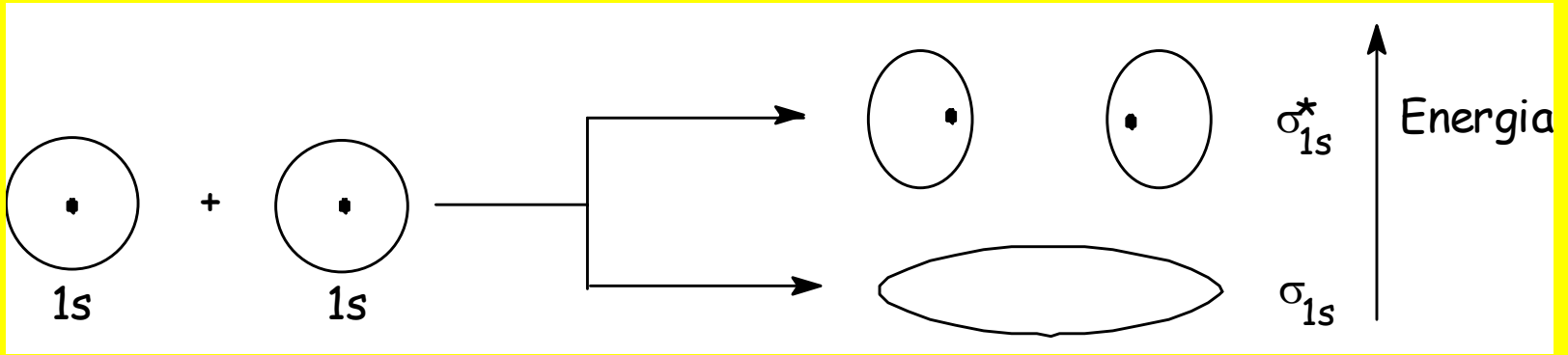
$\psi_{OM}^*$  rappresenta l'orbitale molecolare *antilegante* (o *di antilegame*) e ha un'energia superiore a quella degli orbitali atomici di partenza



La distribuzione elettronica delle specie poliatomiche può essere ottenuta mediante il *diagramma dei livelli energetici degli orbitali molecolari*

- si riempiono dapprima i livelli energetici a minore energia (i più stabili)
- in un orbitale molecolare possono essere sistemati al massimo 2 elettroni con spin antiparalleli (principio di esclusione di Pauli)
- quando esistono orbitali molecolari degeneri, gli elettroni tendono ad occuparli singolarmente (regola di Hund)
- gli orbitali molecolari possono essere ottenuti direttamente dagli orbitali atomici, oppure tramite gli orbitali ibridi
- gli orbitali molecolari formano legami  $\sigma$  e  $\sigma^*$ ,  $\pi$  e  $\pi^*$

# Possibili combinazioni:

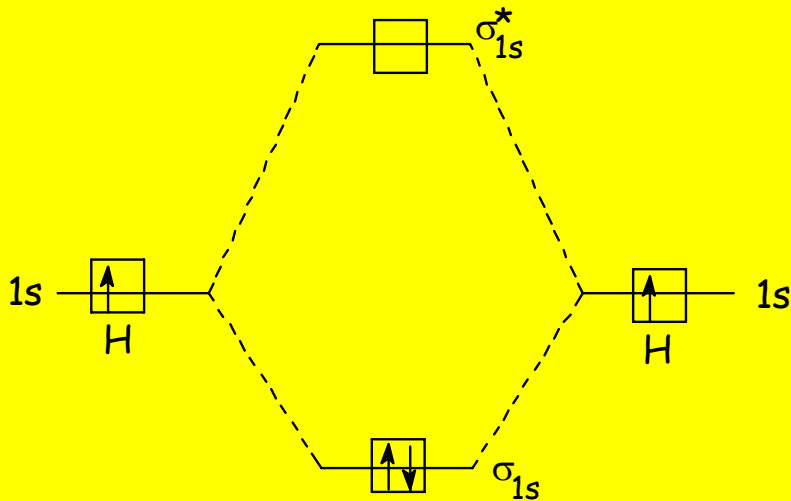


Una specie chimica poliatomico esiste se gli elettroni che occupano orbitali molecolari leganti sono in numero *maggiore* di quelli che occupano orbitali molecolari antileganti.

$$\text{ordine di legame (OL)} = \frac{\text{elettroni leganti} - \text{elettroni antileganti}}{2}$$

quando  $OL = 0$  non si ha alcuna specie chimica stabile

- configurazione dell'idrogeno H<sub>2</sub>:

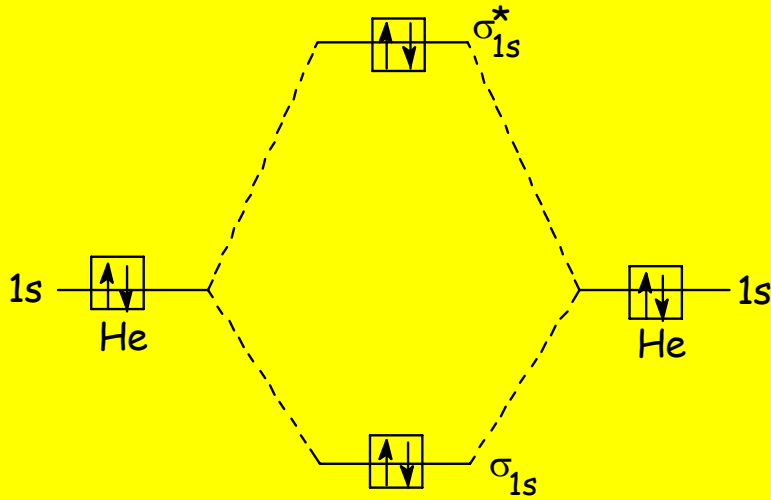


$$OL = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

⇒ la molecola H<sub>2</sub> è stabile



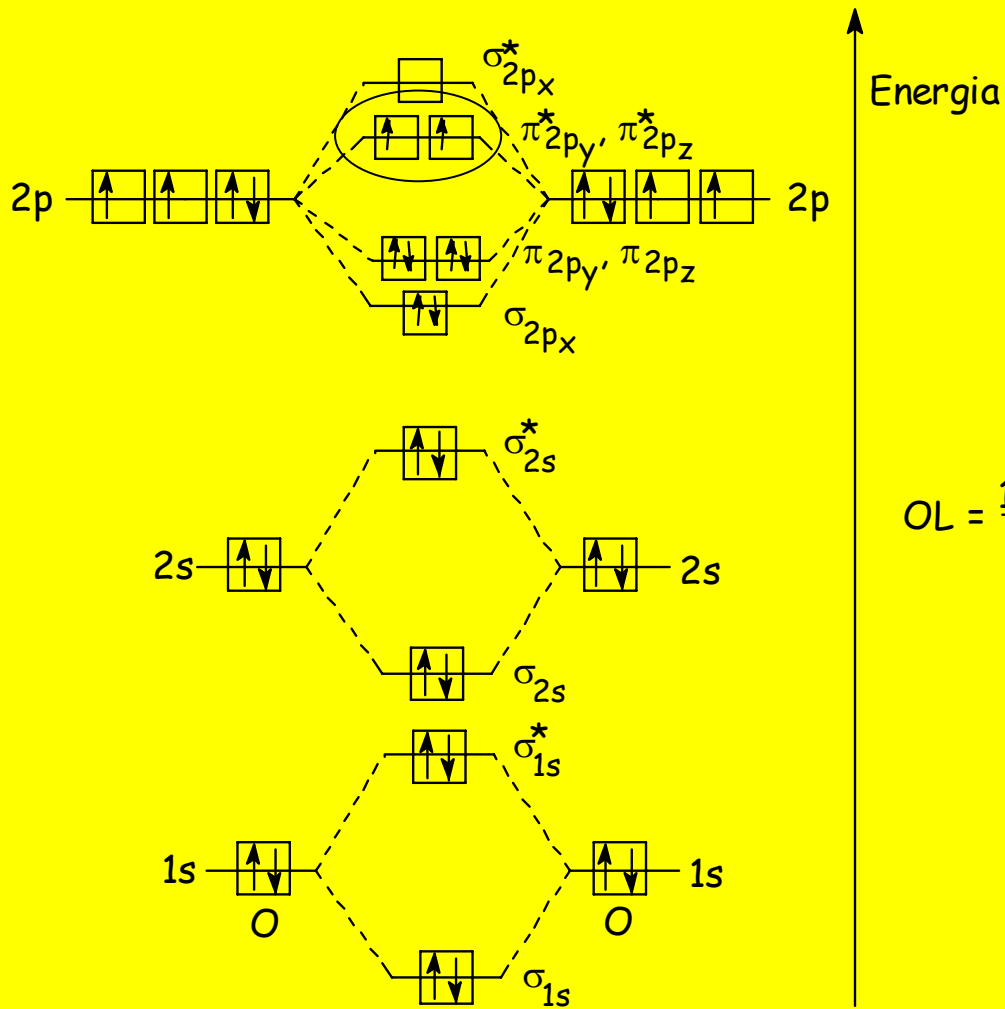
- configurazione dell'elio  $\text{He}_2$ :



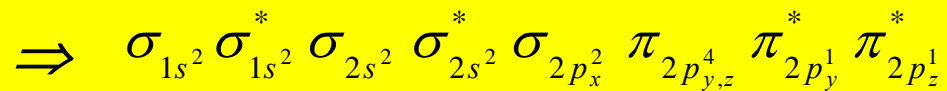
$$OL = \frac{2-2}{2} = 0$$

$\Rightarrow$  la molecola  $\text{He}_2$  non esiste

- configurazione dell'ossigeno O<sub>2</sub>:

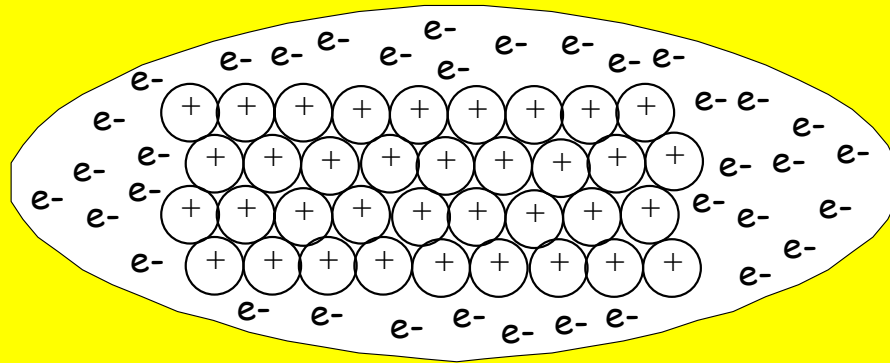


$$OL = \frac{10 - 6}{2} = 2$$



# Il legame metallico

- modello a *gas di elettroni*



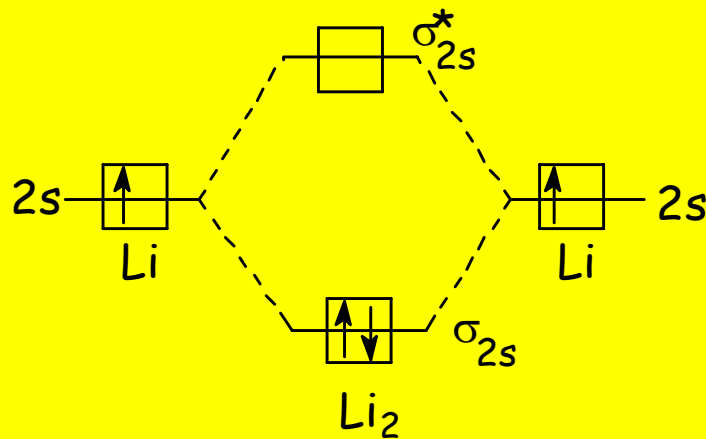
Il modello giustifica:

- a) l'elevata conducibilità elettrica
- b) la deformabilità

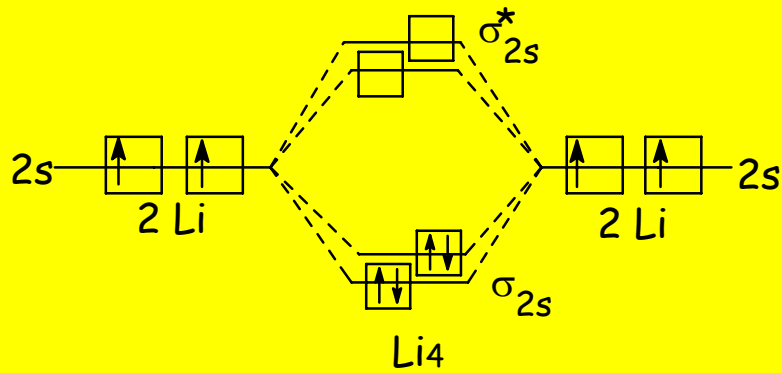
- modello a bande (Bloch - 1928)

*Estende la teoria dell'orbitale molecolare all'insieme degli atomi che costituiscono un reticolo cristallino*

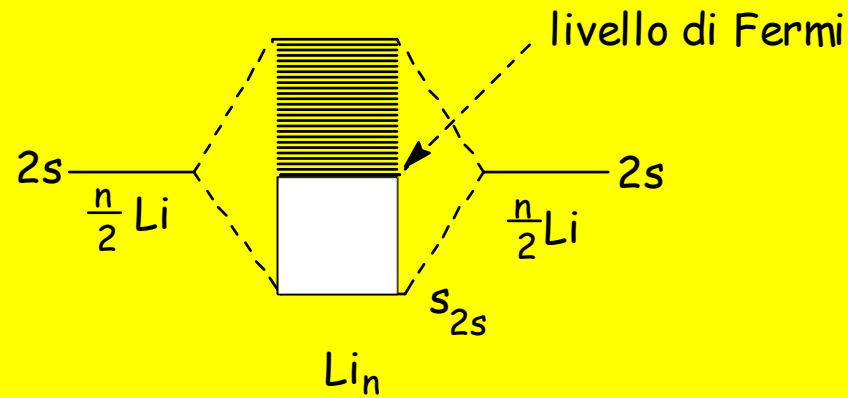
a) interazione tra due atomi di litio (orbitali 2s):



- interazione tra 4 orbitali di litio (orbitali 2s):



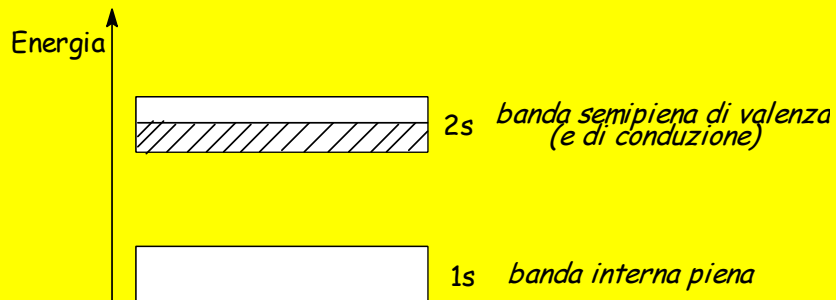
- interazione tra n orbitali atomici 2s:



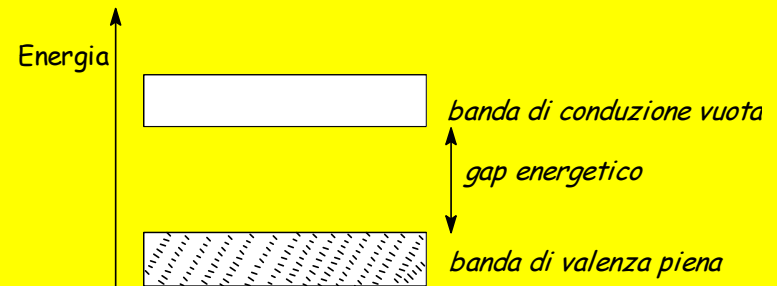
3 tipi di bande:

- a) *bande piene*, formate dagli orbitali atomici più interni, non di valenza
- b) *bande di valenza*, formate dagli orbitali di valenza
- c) *bande di conduzione*, immediatamente superiori a quella di valenza piena a più alto contenuto energetico

*Quando una banda di valenza non è piena, è anche banda di conduzione.*



Conduttori metallici



Semiconduttori e isolanti

materiali *isolanti*: il gap energetico è  $\geq 1\text{eV}$   
materiali *semiconduttori*:  $0.2 \leq \text{gap} < 1\text{ eV}$

# Proprietà dei metalli

a) *Lucentezza metallica e opacità*

b) *Densità*

- metalli leggeri:  $d < 5 \text{ g/cm}^3$  (Mg, Al, Ti)
  - metalli pesanti:  $d > 5 \text{ g/cm}^3$  (Fe, Cu, Pt)
- Litio:  $d = 0.5 \text{ g/cm}^3$   
Iridio:  $d = 22.6 \text{ g/cm}^3$

c) *conducibilità elettrica*: la resistività  $\rho$  è compresa tra  $10^{-8}$  e  $10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$

d) *Durezza*: si usa la scala di Mohs

|              |          |           |             |             |
|--------------|----------|-----------|-------------|-------------|
| 1 talco      | 2 gesso  | 3 calcite | 4 fluorite  | 5 apatite   |
| 6 ortoclasio | 7 quarzo | 8 topazio | 9 corindone | 10 diamante |

e) *Deformazione plastica*

